

## 유도결합 플라즈마와 이중관 반응기를 이용하여 제조한 보론-도핑된 결정질 실리콘 나노입자의 합성

정천영<sup>1,2</sup>, 구정분<sup>1,2</sup>, 장보윤<sup>1,a</sup>, 이진석<sup>1</sup>, 김준수<sup>1</sup>, 한문희<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup> 한국에너지기술연구원 창의소재연구실

<sup>2</sup> 충남대학교 에너지과학기술대학원 신에너지소재공학과

## Synthesis of Boron-doped Crystalline Si Nanoparticles Synthesized by Using Inductive Coupled Plasma and Double Tube Reactor

Chun-young Jung<sup>1,2</sup>, Jeong-boon Koo<sup>1,2</sup>, Bo-yun Jang<sup>1,a</sup>, Jin-seok Lee<sup>1</sup>, Joon-soo Kim<sup>1</sup>, and Moon-hee Han<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup> Korea Institute of Energy Research, Deajeon 304-343, Korea

<sup>2</sup> Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 4, 2014; Revised August 28, 2014; Accepted September 22, 2014)

**Abstract:** B-doped Si nanoparticles were synthesized by using inductive coupled plasma and specially designed double tube reactor, and their microstructures were investigated. 0~10 sccm of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gas was injected during the synthesis of Si nanoparticles from SiH<sub>4</sub> gas. Highly crystalline Si nanoparticles were synthesized, and their crystallinity did not change with increase of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flow rates. From SEM measurement, their particle sizes were approximately 30 nm regardless of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flow rates. From SIMS analysis, almost saturation of B in Si nanoparticles was detected only when 1 sccm of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> was injected. When B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flow rate exceeded 5 sccm, higher concentration of B than solubility limit was detected even if any secondary phase was not detected in XRD or HR-TEM results. Due to their high electronic conductivity, those heavily B-doped Si nanoparticles can be a potential candidate for an active material in Li-ion battery anode.

**Keywords:** Si, Nanoparticles, Boron, Doping

### 1. 서론

반도체 나노입자는 벌크형태의 입자와 달리 물리,

화학적 특성 차이로 인해 태양전지, 데이터 저장 및 광전자와 같은 전자 분야에서 다양한 가능성을 가지고 있기 때문에 많은 관심을 받고 있다 [1-3]. 반도체 나노입자 중 실리콘 나노입자는 환경 친화적 특성을 가지고 지구에 널리 존재하며, 실리콘 기반의 광범위한 인프라가 활용될 수 있어, 나노입자의 특성에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다 [4-7].

플라즈마는 일반적으로 고순도의 나노입자 제조에

a, b. Corresponding author; byjang@kier.re.kr, mhhan@cnu.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

매우 효과적인 방법으로 알려져 있다. 특히, 저온 플라즈마는 입자 응집이 적고 입도 분산성이 좋기 때문에 고품질 실리콘 나노입자 제조에 적합하다 [8,9]. 나노입자 제조를 위한 다양한 저온 플라즈마 중에, 축전 결합 플라즈마 (capacitively coupled plasma, CCP), 유도 결합 플라즈마 (inductive coupled plasma, ICP)가 가장 많이 사용된다 [9]. Kortshagen 그룹은 루미네센스 소스 (luminescence source)에 적용하기 위해 CCP 플라즈마를 이용하여 10 nm 이하의 크기를 갖는 실리콘 나노입자를 합성한 연구를 보고하였다 [8]. Jang 그룹은 다양한 크기의 결정질 실리콘 나노입자를 얻기 위해서 효율적인 플라즈마 제어 기술인 ICP합성 방법을 제안하였다 [10].

실리콘 나노입자에 인 (P) 또는 보론 (B)을 도핑시키면 외곽전자가 남거나 부족하게 되어 실리콘 나노입자의 전기적 성질을 변화시킨다. 널리 사용되는 트랜지스터는 이러한 전기적 특성을 이용함으로써 구동 가능하게 된다 [11,12].

P 또는 B 도핑된 실리콘 나노입자 제조 공정 및 분석방법은 다양한 그룹에서 발표 및 보고되었다. Song 그룹에서는 플라즈마 화학 기상증착 (CVD)법을 통해 P 또는 B 도핑된 실리콘 나노입자를 제조하여, 입자의 전기전도도 특성 등을 보고하였다 [13]. Gupta 등은 저압 마이크로파 플라즈마를 이용하여 P 도핑된 실리콘 나노입자를 제조해 광학 특성을 분석하였고 [14], Murakami는 파동레이저 어블레이션 (pulsed laser ablation)을 통해 합성된 나노입자의 P 도핑 효과를 조사하였다 [15]. Scriba 등은 열선 열촉매 열분해 (hot wire thermal catalytic pyrolysis, HWTCP)를 이용하여 B 도핑된 실리콘 나노입자를 제조하였고 [16], Ling Pan 그룹에서는 Au를 촉매로 사용하여 기체, 액체, 고체 상에서 B 도핑된 실리콘 나노와이어를 제조하였다 [17]. 우리의 선행 연구에서는, 이중관 반응기 (double tube reactor) 형식의 ICP 시스템을 이용하여 결정질과 비정질의 실리콘 나노입자를 제조하여 발표된 바 있다 [10,18].

본 연구에서는 선행 연구에 이어 B이 도핑된 결정질 실리콘 나노입자를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 실리콘 나노입자 제조 시, B 전구체 가스인 다이보레인 ( $B_2H_6$ )가스를 모노실란 ( $SiH_4$ ), 아르곤 (Ar)가스와 동시에 주입하여 다양한 농도의 B 도핑된 실리콘 나노입자를 제조하였다. 제조된 실리콘 나노입자의 특성 평가를 위하여 결정구조, 미세구조 및 B 도핑 양을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

B 도핑된 결정질 실리콘 나노입자 제조용 이중관 반응기 및 ICP 시스템의 개략도를 그림 1에 도시화하였다.

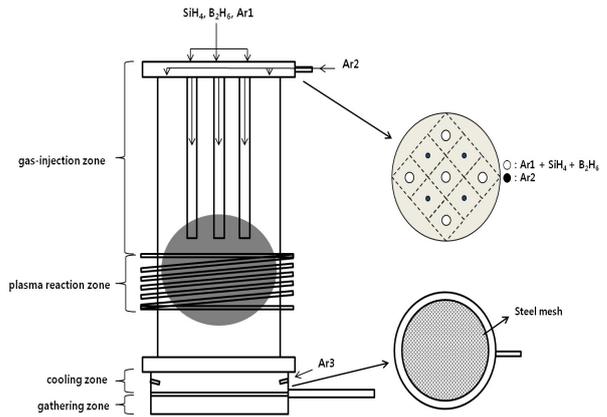
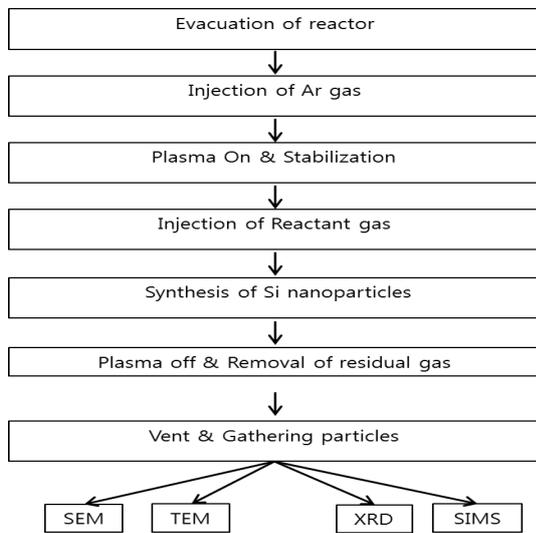


Fig. 1. Schematic diagram of double tube reactor with inductive coupled plasma antenna.

ICP 시스템은 가스 주입부, 플라즈마 반응부, 냉각부 및 포집부로 구성된다. 가스 주입부는 그림 1과 같이 반응기 내 상부의 5개 내부관 (inner tube)과 4개의 가스 분사구멍으로 이루어져 있다. 내부관은 플라즈마를 모아주는 역할을 한다. 자세한 공정 절차는 선행 연구에 제시하였다 [10].  $SiH_4$ ,  $B_2H_6$ , Ar1의 혼합가스는 5개의 내부관을 통해 주입되고, Ar2는 생성된 실리콘 나노입자가 반응기 내벽에 증착되는 것을 줄이기 위해 4개의 가스 분사구멍을 통해 주입된다. 플라즈마 반응부는 ICP 코일이 감긴 석영관 부분으로 구성되며, 플라즈마는 5개의 내부관 끝단부터 반응기 하부에 걸쳐 형성된다. Ar3 가스는 세라믹 노즐을 통해 측면 관을 따라 냉각부로 주입된다. 이 가스는 입자의 응집을 방지하기 위해 합성된 나노입자를 냉각시킨다. 모든 가스의 유량은 질량 유량계 (mass flow controller, MFC)에 의해 제어되고, 합성된 나노입자는 반응기 하부의 금속망을 사용하여 포집하였다. 포집부는 포집 및 무게 측정하는 동안 실리콘 나노입자의 산화 및 오염을 방지하기 위해 바로 글러브 박스에 연결되어 있다.

그림 2는 실리콘 나노입자 제조공정 순서를 나타낸 것이다. 실리콘 나노입자 내 B를 도핑시키기 위하여  $B_2H_6$ 를 제외한 모든 조건은 동일하게 하여 시편을 준비하였다.



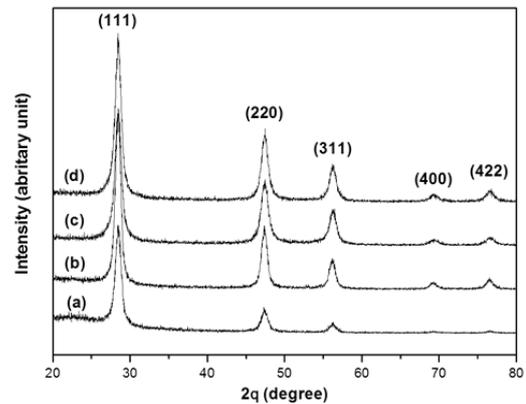
**Fig. 2.** Process flow chart for a synthesis of Si nanoparticles.

반응기 내부가 0.01 Torr 미만의 고진공 상태가 되었을 때, Ar<sub>1</sub> 500 sccm, Ar<sub>2</sub> 300 sccm 및 Ar<sub>3</sub> 300 sccm을 각각 내부관, 외부관 그리고 냉각부에 주입하였다. 일반적인 공정 압력은 1.0 Torr이고, 이것은 자동 스톱 밸브에 의해 정밀하게 제어하였다. 13.56 MHz의 무선 주파수 (radio frequency, RF)와 인가전력 300 W를 갖는 교류가 ICP 코일을 통해 반응영역에 인가되었다. Ar 가스의 플라즈마 상태가 안정화되면, 20 sccm의 SiH<sub>4</sub>가스와 0~10 sccm의 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 상기 Ar<sub>1</sub>와 함께 내부관으로 주입하였다. 2시간 동안 합성한 후, 플라즈마 전원을 끄고 잔류가스는 ICP 반응기 내부에서 제거한다. 아르곤 벤트 (vent) 후에 반응기가 대기압 상태가 되면, 시료가 포집된 금속망을 글러브박스로 옮겨서 모았다.

합성된 실리콘 나노입자의 결정성, 결정구조 및 미세구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 (XRD, Rigaku사, HPC-2500) 분석을 통해 실리콘의 결정성을 확인하였고, 투과전자현미경 (TEM, FEI사 Tecnai G<sup>2</sup> F30S-Twin, 300 kV)과 주사전자현미경 (SEM, Hitachi사, S-4700)을 이용하여 합성된 나노입자의 결정구조 및 미세구조를 조사하였다. 합성된 실리콘 나노입자 내에 B 도핑 양을 확인하기 위하여 실리콘 내 B의 양은 이온 질량분석 장치 (SIMS, Cameca사, IMS 6F)와 에너지 분산 스펙트럼 (EDS, Horiba사, EMAX-7200 H)으로 분석하였다.

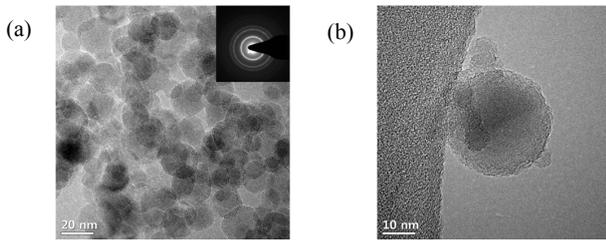
### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 주입량에 따른 합성한 실리콘 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.



**Fig. 3.** XRD patterns of Si nanoparticles synthesized with (a) 0, (b) 1, (c) 5, and (d) 10 sccm of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flow rates

실험 방법에서 언급한 바와 같이, 본 연구에서는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 주입량을 제외한 모든 공정조건을 동일하게 하여 제조하였다. 네 시료 모두에서, 높은 결정상이 관찰되었고, 28.2°, 48.2°, 56.3°, 68.5°, 그리고 76.5°의 모든 피크들은 입방구조의 실리콘 (JCPDS #75-0589)의 피크들과 일치하였다. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 주입됐을 경우, 결정성이 상대적으로 향상된 것처럼 보이나, XRD 측정조건이 동일하지 않아 결정성의 향상으로 판단할 수는 없다. 또한, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 주입량 증가에 따라 어떠한 이차상도 나타나지 않았다. 우리의 선행 연구에서, 실리콘의 결정성은 제조할 때 형성된 플라즈마 밀도에 의해 결정되며, 플라즈마 밀도는 인가된 전력 및 가스농도의 함수임을 알 수 있었다 [18]. 다시 말해, 인가된 전력이 높을수록, 그리고 플라즈마 반응가스의 농도가 높을수록 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있다 [18]. 인가 전력이 300 W인 본 연구의 경우, 선행 연구와 동일한 결정성을 갖는 실리콘 나노입자를 제조할 수 있었다. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스를 주입한 경우에는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스 농도 외에는 일정하므로 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스 주입량이 플라즈마 영역의 가스 농도에 영향을 줄 수 있을 것이다. 그러나, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스 주입량 변화가 B이 도핑된 실리콘 나노입자의 결정성에는 크게 영향을 미치지 못하는 것을

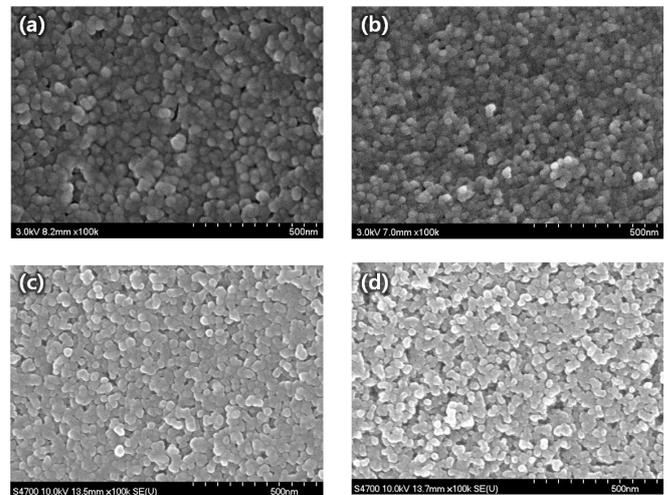


**Fig. 4.** (a) TEM and (b) HRTEM images of Si nanoparticles synthesized with 10 sccm of  $B_2H_6$ . Inset in (a) indicates its electron diffraction pattern.

알 수 있다. 결과적으로, 높은 결정성을 갖는 실리콘 나노입자에 B를 도핑하기 위하여  $B_2H_6$ 가스를 주입한 경우 높은 결정성을 갖는 실리콘 나노입자에 결정성의 큰 변화 없이 B를 도핑할 수 있었다.

그림 4는 제조된 실리콘의 결정구조를 보다 자세히 확인하기 위한 나노입자의 TEM 이미지이고, (b)는 입자 하나의 HR-TEM 이미지를 나타낸다. (a)의 경우 나노입자의 전자회절 패턴을 포함한다. 그림 4(a)에서 보이는 바와 같이, 구형의 동일한 입자들로 이루어져 있고, 그 입자의 크기는 대략 20~30 nm 정도를 나타내고 있다. 그리고 뚜렷한 링구조 형태를 확인할 수 있었으며, 이는 매우 높은 결정성을 의미한다. 그림 4(b)에서 보이는 바와 같이, 실리콘 단일 입자 외부의 약 2~3 nm의 비정질 막이 관찰되었으며, 이는 분석을 준비할 때 실리콘 나노입자가 공기 중에 노출되어 실리콘 표면에 형성된 자연 산화막 (native oxide)이다. 또한, 입자 내부에서는 매우 뚜렷한 결정 격자를 확인할 수 있었고, 측정 결과 실리콘의 (111) 결정면인 것을 알 수 있었다. 앞서 언급했던 바와 같이, 실리콘 입자의 결정성은 제조 시 플라즈마의 밀도에 의해 결정되며, 동일하게 인가된 300 W의 전력에서 제조된 입자들은 0~10 sccm의  $B_2H_6$  주입량과 무관하게 높은 결정성을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 또한 제조된 나노입자들은 모두 단일결정 (single crystal)인 것을 알 수 있었다.

그림 5는 동일 공정 조건에서  $B_2H_6$ 의 유량을 변화시켜 합성한 실리콘 나노입자의 SEM 이미지이다. 각각의 시료는 거의 균일한 형상을 나타내며, 평균 크기는 (a) 31.28 nm, (b) 32.44 nm, (c) 31.57 nm, (d) 30.64 nm로,  $B_2H_6$ 가스 유량이 증가한다 할지라도 큰 차이는 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 유도결합 플라즈마와 이중관 반응기를 이용하여 제조



**Fig. 5.** SEM images of Si nanoparticles synthesized with (a) 0, (b) 1, (c) 5, and (d) 10 sccm of  $B_2H_6$  flow rates.

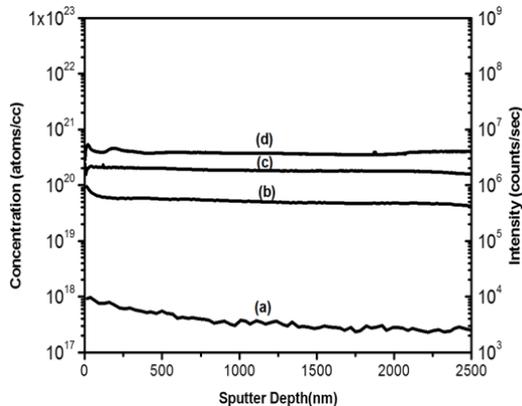
**Table 1.** Atomic ratios in Si nanoparticles synthesized (a) 0, (b) 1, (c) 5, and (d) 10 sccm of  $B_2H_6$  flow rates.

Unit: Atomic %

Sample Element	(a)	(b)	(c)	(d)
Si	46.93	49.81	73.64	67.32
O	53.07	50.19	25.06	29.60
B	-	-	1.30	3.08

된 실리콘 나노입자의 크기는 인가 전력이 동일한 경우, 반응기체의 플라즈마 내 체류시간 및 플라즈마 영역에서의  $SiH_4$ 분자의 분압에 의존한다. B 도핑된 실리콘 나노입자의 경우에도, 유입된  $B_2H_6$ 의 유량이 많지 않아 체류 시간 및  $SiH_4$ 분자의 분압 변화에 큰 영향을 주지는 못해 유량에 상관 없이 비슷한 입도를 갖는 B이 도핑된 실리콘 나노입자가 제조되었다고 판단된다. 상기 결과로부터,  $B_2H_6$ 가스 유량의 증가는 입자 크기에 영향을 미치는 체류시간 및 분압에는 큰 영향을 주지는 않아 플라즈마 내부에서 해리된  $H^+$ 이온이 형성되어 플라즈마 밀도를 부분적으로 감소시킨다고 할지라도 큰 요인으로 작용하고 있지 않음을 알 수 있었다.

결정구조의 관찰을 통해서도 실리콘 나노입자 내 B의 존재여부를 확인할 수 없었다. 따라서 미세구조 분석과 함께 성분 분석을 통해 B의 존재 여부를 확인하였다.



**Fig. 6.** Depth profiles of atomic concentrations of Si nanoparticles synthesized with (a) 0, (b) 1, (c) 5, and (d) 10 sccm of  $B_2H_6$  flow rates.

표 1은 각 시료의 EDS 분석을 통해, 나노입자의 성분을 분석한 것이다. 실리콘은 모든 시료에서 관찰되었는데, 함량의 뚜렷한 경향성은 보이지 않았다. B는  $B_2H_6$ 가스의 주입량을 5 sccm 이상 넣었을 때부터 1.30~3.08 at.%를 확인할 수 있었고, 산소(O) 역시 25.06~53.07 at.%로 확인되었는데, 이것은 포집 및 분석 과정에서 공기 중에 노출된 나노입자의 자연산화막에 기인한 것이다. 단,  $B_2H_6$ 가스 유량이 점차 증가함에 따라 B의 양이 순차적으로 증가되었으므로, 주입된  $B_2H_6$ 가스양에 의존적이라고 볼 수 있다. 도핑된 B의 정량 분석을 위해 SIMS 분석을 수행하였다. SIMS 분석을 위하여, 합성한 실리콘 나노입자를 알코올에 충분히 분산시킨 후, 60°C의 실리콘 웨이퍼 위에 반복하여 떨어뜨려 각각의 시편을 준비하였다.

그림 6은  $B_2H_6$ 가스 주입량을 변화시키면서 합성한 실리콘 나노입자로 증착한 막의 두께에 따른 성분 분석 결과이다. (a)의 경우  $B_2H_6$ 가스가 주입되지 않았으므로 순수한 실리콘에 해당하는  $10^{16}$  이하의 값을 확인할 수 있었고, (b-d)의 경우  $B_2H_6$ 가 1~10 sccm 주입됨에 따라  $10^{19-21}$ 까지 순차적으로 증가하였다. 단, (d)의 경우 실리콘 내 B의 도핑 최대 용해도인  $2.0 \times 10^{20}$  atoms/cc 이상이었던 [19]. 하지만, XRD, HR-TEM 분석 결과에서 최대 용해도 이상의 보론(B)이 2차상 또는 다른 형태로의 존재 여부는 확인되지 않았다. 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다. 위의 분석을 통해 B이 도핑된 실리콘 나노입자를 제조함에 있어  $B_2H_6$ 가스가 1~10 sccm 주입됨

에 따라 실리콘에 B이 도핑되었음을 확인하였고, 실리콘 시료 내에 최대 용해도 정도의 고농도 함유도 가능하다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

이중관 반응기의 ICP 시스템을 이용하여  $B_2H_6$ 가스의 유량을 다양하게 변화시켜, B 도핑 실리콘 나노입자를 합성하고, 합성한 나노입자의 결정구조, 미세구조 및 B의 도핑양을 조사하였다.  $B_2H_6$ 가스의 유량을 제외한 모든 공정조건이 동일 할 때, 입자의 결정성은 플라즈마의 밀도에 의해 결정된다. 플라즈마 밀도는 인가된 전력과 가스 농도에 의해 결정되는데, 전력이 300 W로 같고  $B_2H_6$ 가스의 유량이 변화되었음에도 결정성이 유지되었음을 XRD와 TEM을 통해 확인할 수 있었고, 이 결과를 통해  $B_2H_6$ 가스의 유량변화가 실리콘 나노입자의 결정성에 큰 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다. SEM 분석을 통해 각 입자의 형태에 큰 차이가 없음을 확인하였으며,  $B_2H_6$ 가스의 유량이 증가한다 할지라도 입도에 있어 큰 차이는 보이지 않았다. 이를 통해,  $B_2H_6$ 가스 유량의 증가는 입자 크기에 영향을 미치는 체류시간 및 분압에는 큰 영향을 미치지 못하고 있음을 알 수 있었다. EDS 결과로 B의 유무를 확인하였고, 정량 분석을 위해 SIMS 분석을 수행하였으며 도핑 용해도가  $B_2H_6$ 가스의 유량이 증가함에 따라 순차적으로 증가되었고, 최대 고용한계 이상까지 확인되었다. 고용한계 이상에 따른 B의 2차상 또는 다른 형태로의 존재 여부에 대한 추가적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요 사업으로 수행한 결과입니다. (B4-2443-02).

#### REFERENCES

- [1] T. Trindade, *Chem. Mater.*, **13**, 3843 (2001).
- [2] H. Weller, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **3**, 194 (1998).
- [3] J. R. Heath and J. J. Shiang, *Chemical Society*

- Reviews*, **27**, 65 (1998).
- [4] S. Oda, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **31**, 71 (1997).
- [5] D. K. Ferry, H. L. Grubin, C. Jacoboni, and A. P. Jauho, *Quantum Transport in Ultrasmall Devices*, (Plenum Press, New York, 1995).
- [6] R. W. Collins, C. C. Tsai, M. Hirose, F. Koch, and L. Brus, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **358** (1995).
- [7] M. J. Kelly, *Low-Dimensional Semiconductors*, (Clarendon Press, Oxford, 1995).
- [8] L. Mangolini, D. Jurbergs, E. Rogojina, and U. Kortshagen, *J. Lumin.*, **121**, 327 (2006).
- [9] A. Gupta, C. Schulz, and H. Wiggers, *J. Opt. Adv. Materials*, **12**, 518 (2010).
- [10] B. Y. Jang, J. C. Lee, and C. H. Ko, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1029 (2010).
- [11] J. P. Conde, P. Alpuim, and V. Chu, in *Mater. Res. Soc. Symp., Proc.* **715** (eds. J. R. Abelson, J. B. Boyce, J. D. Cohen, H. Matsumura, and J. Robertson) (*Materials Research Society* (Pittsburgh, Pennsylvania, 2002), p. A3.1.1-A3.1.6).
- [12] F. S. Feng, C. W. Liang, and D. Tseng, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1040 (1994).
- [13] C. Song, J. Xu, G. Chen, H. Sun, Y. Liu, W. Li, L. Xu, Z. Ma, and K. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 1337 (2010).
- [14] A. Gupta, C. Schulz, and H. Wiggers, *J. Opt. Adv. Materials*, **12**, 518 (2010).
- [15] K. Murakami, *International Symposium on Manipulation of Atoms and Molecules by Electronic Excitations* (ISMAMEE, 2002).
- [16] M. R. Scriba, D. T. Britton, and M. Harting, *Thin Solid Films*, **519**, 4491 (2011).
- [17] P. Ling, L. Kok-Keong, J. M. Redwing, and C. D. Elizabeth, *J. Crystal Growth*, **277**, 428 (2005).
- [18] H. K. Lee, B. Y. Jang, C. H. Ko, J. C. Lee, and Y. K. Park, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, 1 (2011).
- [19] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, *INSPEC, EMIS*, **20**, 620 (University of Virginia, USA, 1999).