CO₂ 레이저 열분해법을 이용한 실리콘 나노입자 합성 시 H₂ 유량이 나노입자 특성에 미치는 영향

이재희*** · 김성범* · 김종복* · 황택성**† · 이정철*†

*한국에너지기술연구원 차세대전지원천기술센터, **충남대학교 화학공학과

Characteristics of Silicon Nanoparticles Depending on H₂ Gas Flow During Nanoparticle Synthesis via CO₂ Laser Pyrolysis

Jae Hee Lee***, Seongbeom Kim*, Jongbok Kim*,
Taekseong Hwang**† and Jeong Chul Lee*†

*KIER-UNIST Advanced Center for Energy, Korea Institute of Energy Research (KIER), Ulsan 689-798, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2013년 3월 19일 접수: 2013년 4월 15일 최종수정: 2013년 4월 16일 채택)

Abstract Silicon nanoparticle is a promising material for electronic devices, photovoltaics, and biological applications. Here, we synthesize silicon nanoparticles via CO₂ laser pyrolysis and study the hydrogen flow effects on the characteristics of silicon nanoparticles using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), and UV-Vis-NIR spectrophotometry. In CO₂ laser pyrolysis, used to synthesize the silicon nanoparticles, the wavelength of the CO₂ laser matches the absorption cross section of silane. Silane absorbs the CO₂ laser energy at a wavelength of 10.6 μ m. Therefore, the laser excites silane, dissociating it to Si radical. Finally, nucleation and growth of the Si radicals generates various silicon nanoparticle. In addition, researchers can introduce hydrogen gas into silane to control the characteristics of silicon nanoparticles. Changing the hydrogen flow rate affects the nanoparticle size and crystallinity of silicon nanoparticles. Specifically, a high hydrogen flow rate produces small silicon nanoparticles and induces low crystallinity. We attribute these characteristics to the low density of the Si precursor, high hydrogen passivation probability on the surface of the silicon nanoparticles, and low reaction temperature during the synthesis.

Key words silicon nanoparticle, hydrogen flow, laser pyrolysis.

1. 서 론

반도체 나노입자는 양자점 효과로 인하여 입자 크기에 따른 선택적 파장 흡수 및 발광 특성 제어가 가능하며,¹⁾ 용액공정 및 롤투롤(roll-to-roll) 공정 적용이 용이하여 학문뿐만 아니라 산업적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, 실리콘 나노입자는 실리콘 재료가 지구상에 매우 풍부하며 산업적으로 많은 선행 연구 및 응용이 이루어지고 있어 더욱 관심을 받고 있으며, 실리

콘 나노입자를 이용한 전자발광장치(electroluminescence device),²⁾ 태양전지(solar cells),³⁾ 바이오 이미징(bio imaging) 소자⁴⁾ 등이 구현된 바 있다. 이러한 실리콘 나노입자의 응용성을 보다 다양화하고 실리콘 나노입자 기반 소자의 성능을 향상시키기 위해서는 실리콘 나노입자 합성 기술에 대한 연구와 합성된 나노입자의 특성 분석에 대한 연구가 필수적이다.

실리콘 나노입자를 합성하는 방법으로는 벌크 실리콘을 이용한 Ball-milling법,⁵⁾ 액상의 실리콘 전구체를 혼

†Corresponding author

E-Mail : jclee@kier.re.kr(J. C. Lee, KIER)

tshwang@cnu.ac.kr (T. Hwang, Chungnam Nat'l Univ.)

합하여 입자를 합성하는 용액법,⁶⁾ 플라즈마,^{7,8)} 열선,⁹⁾ CO₂ 레이저^{10,11)}를 이용하여 에어로졸 및 가스 상태의 실리콘 전구체를 분해하고 이를 이용하여 실리콘 나노입자를 합성하는 열분해법 등이 많이 사용되고 있으며, 특히 CO₂ 레이저를 이용한 SiH₄ 가스 열분해법은 높은 생산성, 공정의 단순성 및 연속 공정의 용이성 등으로 인하여 실리콘 입자 대량생산 공정으로 많은 각광을 받고 있다. CO₂ 레이저를 이용한 SiH₄ 열분해법은 반응가스의 흡수단면적(absorption cross section)과 동일한 파장을 갖는 레이저를 이용하여 반응가스를 라디칼 형태로 분해시키고, 생성된 실리콘 라디칼의 핵생성(nucleation) 및 성장(growth)을 이용하여 나노입자를 합성하는 방법으로써 공정압력, 레이저 출력, SiH₄ 가스와 함께 주입되는 H₂ 가스유량 등에 의해 나노입자의 특성이 제어된다. 이러한 공정 변수 중 H₂ 가스는 나노입자의 성장을 억제한다고 알려져 있으며,¹²⁾ 그 유량에 따라 SiH₄ 가스의 상대밀도, 실리콘 라디칼 및 생성된 나노입자의 체류시간(residence time) 등이 변화되므로 실리콘 나노입자의 특성에 많은 영향을 줄 것으로 사료된다.

본 연구에서는 CO₂ 레이저 열분해법을 이용하여 실리콘 나노입자를 합성하였으며, H₂ 가스 유량에 따른 실리콘 나노입자 특성 변화를 관찰하였다. H₂ 가스 유량 증가 시 실리콘 나노입자의 크기는 점점 감소하였으며 이에 따라 광학적 밴드갭이 증가함을 관찰 할 수 있었다. 또한, 과량의 H₂ 가스는 실리콘 나노입자의 결정성을 감소시켰으며, 이는 H₂함량에 따른 반응 가스의 밀도 변화, 생성된 나노입자의 반응부 체류시간 변화 및 반응부 온도 변화에 기인한 것으로 사료된다. 합성된 실리콘

나노입자의 크기와 결정성 분석을 위해서 HRTEM (high resolution transmission electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)가 사용되었으며, UV-Vis-NIR 측정을 이용하여 광학적 밴드갭을 계산하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 실리콘 나노입자 합성을 위한 레이저 열분해 장치(laser pyrolysis system)를 나타낸다. 레이저 열분해 장치는 레이저와 반응가스가 만나 나노입자를 합성하는 반응부와 합성된 나노입자를 포집하는 포집부로 구성되며, 반응부 반응가스의 정밀한 주입 및 제어를 위하여 이중 구조를 갖는 노즐을 사용하였다. 즉, 반응가스 주입용 노즐은 반응가스가 나오는 내부 노즐과 과량의 불활성 가스를 배출하는 외부 노즐로 구성되어 있으며, 과량의 불활성 가스가 내부 반응 가스의 확산을 차단함으로써 본 실험의 정밀성을 향상시키고 합성된 나노입자를 포집부로 잘 이동할 수 있게 해준다. 또한, 레이저 열분해 반응을 위한 레이저 장치는 반응가스와 수직으로 교차되도록 설계되었으며, 높은 에너지 밀도의 레이저빔을 만들기 위하여 ZnSe 재료의 광학계를 구성하였다. 합성된 나노입자를 포집하기 위한 포집부는 진공펌프와 연결됨으로써 압력차에 의하여 나노입자가 자발적으로 이동·포집되도록 설계되었으며, 나노입자의 산화를 최소화하기 위하여 진공상태 이동이 가능한 휴대용 포집·이동장치를 그 말단에 설치하였다.

실리콘 나노입자 합성을 위한 반응가스로는 SiH₄를 사용하였으며, He를 외부 노즐용 쉬스(sheath) 가스로 사

Fig. 1. Schematic of the laser pyrolysis reactor to synthesize silicon nanoparticles.

용하였다. 또한 합성 시 실리콘 나노입자의 특성을 제어하기 위하여 H_2 가스를 반응가스에 첨가하였으며, 그 유량을 질량유량계(mass flow controller)를 사용하여 제어하였다. SiH_4 가스의 열분해를 위한 레이저로는 10.6 μm 의 파장을 갖는 지속파(continuous wave) CO_2 레이저를 사용하였다. CO_2 레이저의 파장은 SiH_4 가스의 흡수단면적과 일치함으로써 SiH_4 분자에 쉽게 흡수되어 SiH_4 분자를 여기 시키고 SiH_4 분자의 강렬한 진동에 의해 SiH_4 분자를 실리콘 라디칼 형태로 분해시킨다. 이와 같이 생성된 실리콘 라디칼은 균일핵형성(homogeneous nucleation)에 의하여 실리콘 나노입자 핵(nuclei)으로 발전하게 되고, 주변의 실리콘 라디칼과 결합함으로써 점점 성장(growth)해 나가게 된다. 따라서 실리콘 라디칼의 주변 환경, 실리콘 나노입자 핵이 반응부에 머물 수 있는 체류시간 등은 실리콘 나노입자의 크기 및 특성을 제어하는 중요한 요소가 된다. 본 실험에서는 H_2 효과 이외 다른 요인을 배제하고 H_2 유량이 실리콘 나노입자 특성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 SiH_4 유량과 챔버 압력을 25 sccm과 400 torr로 고정하였으며, H_2 유량을 0 sccm부터 100 sccm 까지 조절하였다. 또한, CO_2 레이저 파워는 57 W로 고정하였다. 합성된 실리콘 나노입자는 휴대용 포집·이동장치를 이용하여 N_2 분위기의 글로브박스(glove box) 내부에서 개봉되었으며, HRTEM, XRD(Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.1506$ nm, 40 kV, 40 mA)등을 이용

하여 분석하였다. 또한, 측정된 XRD 데이터와 MDI Jade 9 프로그램을 이용하여 실리콘 나노입자의 결정화 분율을 계산하였으며,¹³⁾ UV-Vis-NIR 분석을 통하여 광학적 밴드갭을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

CO_2 레이저 열분해법을 이용한 실리콘 나노입자 합성 시 H_2 가스 유량이 실리콘 나노입자 특성에 미치는 영향을 연구하기 위하여, SiH_4 가스 유량을 고정한 채 H_2 가스 유량을 점진적으로 증가시켰으며, 이렇게 합성된 실리콘 나노입자의 특성을 평가하기 위하여 TEM 분석을 진행하였다. Fig. 2는 H_2 가스 유량에 따른 실리콘 나노입자의 TEM(좌) 및 HRTEM(우) 사진을 나타낸다. Fig. 2(a)에서 보듯이 H_2 가스를 첨가하지 않은 상태에서 합성된 실리콘 나노입자는 그 모양이 구형을 나타내었으며 모양 균일성이 우수하였다. 그러나 H_2 가스 유량이 증가함에 따라 실리콘 나노입자의 형태가 불규칙해지고 다각형 형태를 나타냄을 관찰할 수 있었으며, 그 크기 또한 점진적으로 감소하였다. H_2 가스 없이 제조된 실리콘 나노입자의 경우에는 합성 시 레이저 열분해에 의해 생성된 실리콘 라디칼의 밀도가 높으며 이들의 응집을 통하여 나노입자가 쉽게 성장할 수 있고, 특히 레이저빔의 에너지를 충분히 받아 그 형태가 구형의 나노입자의 모

Fig. 2. HRTEM images of Si-nps depending on H_2 gas flow rate (left column: low magnification, right column: high magnification); (a) 0 sccm, (b) 20 sccm, (c) 40 sccm, (d) 60 sccm, (e) 100 sccm.

Fig. 3. Mean size of Si-nps depending on H₂ flow rate.

양으로 성장 할 수 있다.¹⁴⁾ 그러나, H₂ 가스를 SiH₄ 가스에 추가적으로 주입해 줄 경우 실리콘 라디컬의 밀도가 상대적으로 떨어지며 실리콘 라디컬 주변에 많은 H₂ 가 위치하게 된다. 따라서 실리콘 라디컬의 균일핵생성에 의하여 생성된 실리콘 나노입자 핵이 다른 실리콘 라디컬과 결합하여 성장해 나갈 확률이 떨어지며, 그 결과 H₂ 가스 유량에 따라 실리콘 나노입자의 크기가 점점 작아지는 것으로 사료된다. 또한, 실리콘 라디컬 주변에 위치하는 H₂ 가스는 그 방향으로 실리콘 나노입자 핵의 성장을 제한함으로써 나노입자가 구형이 아닌 불규칙한 형태로 성장되도록 만드는 것으로 판단된다. 이러한 영향을 보다 정량적으로 보여주기 위하여 H₂ 유량에 따른 나노입자 크기를 Fig. 3에 나타내었다. SiH₄ 가스에 H₂ 가스를 첨가하지 않았을 경우 26 nm의 실리콘 나노입자가 합성되었으나, H₂ 유량을 20, 40, 60, 100 sccm으로 증가시켰을 경우 그 평균 입자 크기가 각각 30 nm, 26 nm, 13 nm, 11 nm로 감소하는 경향을 나타내었다.

HRTEM 이미지에서 보듯이 H₂ 유량 변화는 실리콘 나노입자 크기에 더하여 결정화 분율에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이를 정량적으로 분석하기 위하여 서로 다른 H₂ 가스 유량 하에서 합성된 실리콘 나노입자에 대한 XRD 분석을 실시하였으며, 이를 Fig. 4(a)에 나타내었다. XRD 분석 결과 모든 실리콘 나노입자는 (111), (220), (311)의 결정방향을 나타내었으며, H₂ 가스 유량을 증가시키에 따라 피크 강도가 (111)의 경우 급격하게 감소하였고, (220)과 (311)은 그래프 확대 시 상대적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 즉, SiH₄ 가스에 다량의 H₂ 가스가 첨가되었을 경우 실리콘 나노입자의 결정성이 저하됨을 확인할 수 있었다. 이를 보다 정량적으로 판단하기 위하여 XRD 결과의 비정질 피크와 결정질 피크 분율을 바탕으로 결정화 분율을 계산하였으

Fig. 4. (a) XRD spectra and (b) crystalline fraction of Si-nps according to the H₂ flow rate.

며, 이를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 그 결과 H₂ 가스 유량이 0, 20, 40, 60, 100 sccm으로 증가함에 따라 결정화 분율은 각각 51, 47, 39, 24, 21 %로 감소됨을 명확히 확인할 수 있었으며, 이는 다음과 같은 두 가지 원인에 기인한 것으로 판단된다. 먼저, 압력을 고정한 후 H₂ 가스 유량을 증가시킬 경우 반응가스의 반응영역 체류시간이 감소하게 되어 형성된 실리콘 나노입자가 충분한 결정성장 또는 재결정화 반응을 할 수 없게 된다. 따라서 합성된 실리콘 나노입자는 결정성 영역뿐만 아니라 다량의 비정질 영역을 포함하게 되며, 그 결과 H 함량을 높일수록 결정화 분율이 낮아지는 것으로 사료된다. 다음으로, H₂ 가스가 없는 경우 반응영역에서 나노입자의 형성, 성장이 쉽게 일어나 뚜렷한 결정성을 가지는 실리콘 나노입자가 형성되는 것과는 달리, H₂ 가스를 주입해 주게 되면 충분한 성장이나 결정화 과정 없이 실리콘 입자 표면이 H로 패시베이션(passivation) 되고, 그 결과 실리콘 나노입자의 크기 및 결정화 분율이 낮아지는 것으로 판단된다. 그 외 XRD 분석 결과 실리콘 결정 피크에 더하여 SiO₂ 피크가 관찰됨을 확인할 수 있었는데,

Fig. 5. (a) Various Si-nps solution with different hydrogen flow rate during synthesis and (b) their absorption spectra.

이는 실리콘 나노입자 이동시 발생한 실리콘 표면 산화에 기인한 것으로 생각된다.

마지막으로, H_2 가스 유량에 따른 실리콘 나노입자 크기와 결정성 변화는 실리콘 나노입자의 광학적 밴드갭에 영향을 줄 것으로 예측된다. 이를 실험적으로 확인하기 위하여 실리콘 나노입자를 메탄올 용액에 분산시켰으며, UV-Vis-NIR을 이용하여 파장별 흡수정도를 측정하였다(Fig. 5). 먼저, 균일하게 분산된 실리콘 나노입자 용액을 만들기 위해 초음파 분산기를 이용하여 수 시간 분산하였으며, 그 결과 Fig. 5(a)와 같이 실리콘 나노입자 용액은 수십 시간 경과 후에도 가라앉지 않고 안정된 상태를 유지하였다. 이렇게 제조된 실리콘 나노입자 용액은 육안검사를 통해서도 쉽게 광학적 특성이 바뀌었음을 알 수 있었다. 즉, H_2 가스 유량이 0 sccm에서 100 sccm으로 증가함에 따라 실리콘 나노입자 용액의 색상이 황토색에서 진갈색으로 점차 변화됨을 알 수 있었으며, 이는 H_2 유량에 따라 실리콘 입자의 광학적 밴드갭이 순차적으로 변함을 의미한다. 이러한 광학적 밴드갭 변화를 보다 정확하게 확인하기 위하여 H_2 가스 유량에 따른 실리콘 나노입자 용액의 UV-Vis-NIR 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었으며, 흡수 그래프를 바탕으로 선형보간하여 실리콘 나노입자의 광학적 밴드갭을 계산하였다. 그

결과 H_2 가스 유량이 0, 20, 40, 60, 100 sccm으로 증가함에 따라 광학적 밴드갭이 각각 1.3, 2.2, 2.4, 2.3, 2.6 eV로 증가함을 확인하였다. 제조된 실리콘 나노입자는 주로 내부는 결정질로 이루어지고 외부에는 비정질 실리콘과 자연 산화막층이 형성되는데, 내부의 결정질 실리콘의 크기는 HRTEM 사진에서 관찰되는 바와 같이 실리콘 나노입자의 외부 지름 보다 더 작다. 실리콘 나노입자의 광학적 밴드갭 크기의 변화는 이러한 나노 결정질 실리콘의 양자제한효과에 의해 작을수록 커지는 효과와¹⁵⁾ 비정질 실리콘에 의한 영향으로 분석된다. 즉, 실리콘 나노입자의 경우 Bohr exciton radius는 4.9 nm로 이보다 작아질 경우 양자제한효과를 나타내며 밴드갭의 변화를 관찰할 수 있다. 단, 실리콘 나노입자의 산화 방지를 위해 최대한 대기 노출 시간을 줄였음에도 불구하고 측정을 위한 대기 노출과 나노입자를 분산한 용매 내의 산소의 영향으로 생긴 산화막이 광학적 밴드갭 변화의 인자로 작용한 것도 배제 할 수는 없을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO_2 레이저 열분해 방법을 이용하여 약 10 ~ 30 nm 크기의 실리콘 나노입자를 합성하였으며, H_2 가스의 유량변화에 따른 실리콘 나노입자의 특성 변화를 평가하였다. H_2 가스 유량이 증가함에 따라 제조된 실리콘 나노입자의 크기는 줄어들고 결정화 분율이 작아졌으며, 이에 따라 광학적 밴드갭이 증가함을 관찰할 수 있었다. 이는 H_2 유량에 따른 SiH_4 반응 가스의 상대밀도 및 반응영역 체류시간 변화, H_2 유량에 따른 실리콘 나노입자 패시베이션 가능성 등에 기인한 것으로 생각되며, 이러한 결과는 CO_2 레이저 열분해 방법을 이용한 실리콘 나노입자 합성 시 H_2 가스 유량이 매우 중요한 공정변수임을 나타낸다. 즉, H_2 가스 유량 조절을 통하여 원하는 크기와 광학적 밴드갭을 지니는 실리콘 나노입자를 생산할 수 있으며, 결정화 분율을 제어할 수 있게 된다. 또한, CO_2 레이저 열분해법은 비교적 단순한 공정으로 인해 장치의 스케일 업(scale-up)이 가능하여 산업적으로 매우 유리할 뿐 아니라, 공정변수 제어가 용이하여 다양한 응용성을 갖는 나노입자를 쉽게 합성할 수 있을 것으로 예상된다. 이렇게 제조된 실리콘 나노입자는 태양전지, 이차전지, 바이오, 조명, 디스플레이, 레이저, 바이오 등의 분야에 폭넓게 응용이 가능할 것으로 기대된다.

References

1. A. Gupta, M. T. Swihart, Adv. Funct. Mater., **19**, 696

- (2009).
2. K. Y. Cheng, R. Anthony, U. R. Kortshagen and R. J. Holmes, *Nano Lett.*, **11**, 1952 (2011).
 3. C. Y. Liu, Z. C. Holman and U. R. Kortshagen, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2157 (2010).
 4. J. H. Park, L. Gu, G. V. Maltzahn, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia and M. J. Sailor, *Nat. Mater.*, **8**, 331 (2009).
 5. E. Gaffet and M. Harmelin, *J. Less-Common Met.*, **157**, 201 (1990).
 6. R. A. Bley and S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12461 (1996).
 7. Z. C. Holman and U. R. Kortshagen, *Nanotechnology*, **21**, 335302 (2010).
 8. L. Mangolini, E. Thimsen and U. Kortshagen, *Nano Lett.*, **5**, 655 (2005).
 9. M. R. Scriba, D. T. Britton, C. Arendse, M. J. van Staden and M. Härting, *Thin Solid Films*, **517**, 3484 (2009).
 10. X. Li, Y. He and M. T. Swihart, *Langmuir*, **20**, 4720 (2004).
 11. F. Huisken, G. Ledoux, O. Guillois and C. Reynaud, *Adv. Mater.*, **14**, 1861 (2002).
 12. X. Li, Y. He, S. S. Talukdar and M. T. Swihart, *Langmuir*, **19**, 8490 (2003).
 13. P. H. Hermans and A. Weidinger, *Macromol. Chem. Phys.*, **44**, 24 (1961).
 14. J. Flint and J. Haggerty, *Aerosol Sci. Tech.*, **13**, 72 (1990).
 15. S. Ögüt, J. R. Chelikowsky and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1770 (1997).