



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098184
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0043542

(22) 출원일자 2007년05월04일

심사청구일자 2007년05월07일

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

노창호

경기 수원시 영통구 영통동 살구골7단지아파트
702-1904

김태성

경기 수원시 영통구 영통동 살구골7단지아파트
702-1904

김광수

서울 강동구 둔촌동 주공아파트 234동 405호

(74) 대리인

김학제, 문혜정

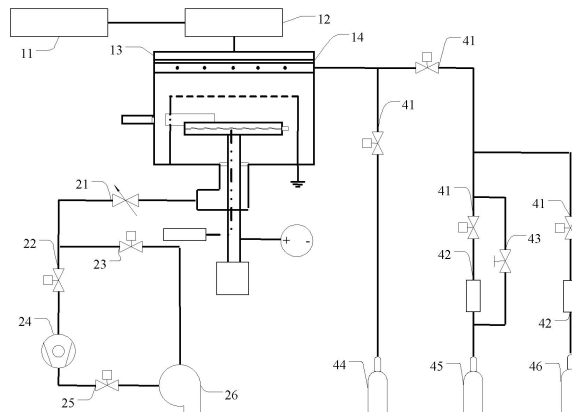
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 저온 펄스 플라스마를 이용한 나노입자 제조장치 및 방법

(57) 요약

본 발명은 저온 펄스 플라스마를 이용한 나노입자 제조장치 및 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 나노입자 제조장치는 반응챔버를 나노입자 형성영역 및 수용영역으로 분리하여 수용영역에 박막형성을 방지할 수 있으므로 입자 균일성 및 포집효율이 우수한 나노입자를 제조할 수 있으며, 또한 나노입자 수용영역에서 나노입자 포집 이외에도 증착을 동시에 수행할 수 있으므로 소자, 2차 전지 및 센서 등의 다양한 분야에 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

가스유입구, 수용장치 및 접지된 분리수단을 구비하고, 상기 분리수단에 의해 나노입자 형성영역 및 수용영역으로 분리되는 반응챔버,

상기 반응챔버 내에 상기 가스유입구를 통해 공정가스 및 분위기 가스를 이송하는 가스공급부,

상기 반응챔버 내에 플라즈마를 발생시키는 전원부, 및

상기 반응챔버 내의 진공 형성 및 가스유동을 제어하는 유동제어부를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 반응챔버 내의 나노입자 형성영역은 가스가 인입되는 가스유입구 및 상기 분리수단 사이에서 형성되는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 나노입자 수용영역은 포집장치 및 증착장치로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수용장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 분리수단이 상기 나노입자를 상기 나노입자 형성영역에서 상기 나노입자 수용영역으로 이동할 수 있도록 타공된 금속물질인 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 분리수단이 그리드인 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 분리수단이 반응챔버를 나노입자 형성영역과 수용영역으로 분리하도록 상기 포집장치를 둘러싸거나 또는 상기 가스유입구 및 수용장치 사이에서 이들과 평행하게 설치된 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 7

제 3항에 있어서, 상기 포집장치는 나노입자를 담을 수 있는 장치로서 기판, 웨이퍼, 플레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 8

제 3항에 있어서, 상기 포집장치가 높이 조절수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 9

제 3항에 있어서, 상기 포집장치는 형성된 상기 나노입자를 어닐링(annealing)하여 결정질로 재가공하는 히터를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 10

제 3항에 있어서, 상기 장치가 DC 전원을 상기 포집장치에 인가하여 나노입자를 전기적 인력으로 포집하는 DC 바이어스 전원장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 전원부가 플라즈마를 저장하는 플라즈마 소스 및 상기 플라즈마를 펄스형태로 인가하는 펄스 RF 발생장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 전원부가 상기 펄스 RF발생장치에서 발생된 RF파워를 상기 플라즈마 소스에 전달하는 매칭시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 반응챔버의 측벽에 뷰 포트(view port), 및 상기 분리수단 상에 투명 커버를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 공정가스는 실란계 가스로서 SiH_4 , SiCl_4 , Si_2H_6 , SiH_2Cl_2 및 SiF_4 로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 및 상기 분위기 가스는 Ar, N_2 , 및 CO_2 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 유동 제어부는 반응챔버 내의 압력을 진공으로 만드는 진공형성 수단 및 상기 진공형성 후 공급되는 상기 공정가스 및 분위기 가스의 압력을 고정하는 유량제어장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 장치를 이용하여 나노입자를 제조함에 있어서,

반응챔버 내에 진공을 형성하는 단계 ;

진공상태인 상기 반응챔버로 공정가스 및 분위기 가스를 주입하는 가스 공급 단계 ;

상기 공급된 가스가 반응챔버 내에서 정상상태를 유지하도록 제어하는 압력 고정 단계 ; 및

상기 반응챔버의 나노입자 형성영역에 플라즈마를 인가하여 나노입자를 제조하고 상기 플라즈마가 인가되지 않으면 제조된 나노입자를 수송하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 플라즈마 인가는 전원부에 의해 상기 플라즈마를 펄스형태로 인가 하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법.

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 펄스형태의 플라즈마 주파수를 0~500 Hz로 하고, 및 플라즈마에 전원을 0~600 W로 가하여 나노입자의 크기를 제어하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법

청구항 19

제 16항에 있어서, 상기 펄스형태의 플라즈마 주기 및 인가 시간(On시간)을 조절하여 상기 나노입자의 크기를 제어하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법.

청구항 20

제 16항에 있어서, 상기 나노입자의 제조단계는 펄스 형태의 플라즈마를 인가하여 상기 공급된 가스와 반응시켜 나노입자의 핵을 형성하고 및 상기 나노입자의 핵을 나노입자 형성영역에 고정시켜 성장시키는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법.

청구항 21

제 16항에 있어서, 상기 나노입자의 수용단계는 플라즈마가 인가를 중단하여 상기 형성된 나노입자를 관성력에 의해 상기 나노입자 수용영역으로 이동시키는 단계임을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

청구항 22

제 16항에 있어서, 상기 나노입자의 수용단계가 나노입자를 포집하는 단계 및 나노입자를 기판에 증착하는 단계 중 하나 이상을 수행하는 단계인 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 나노입자의 포집단계는 상기 포집장치에 DC 전원을 인가하여 나노입자를 전기적 인력으로 포집하는 단계임을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법.

청구항 24

제 22항에 있어서, 상기 나노입자의 포집단계는 상기 포집장치의 높이를 조절하여 상기 나노입자의 포집효율을 향상시키는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법.

청구항 25

제 22항에 있어서, 상기 나노입자의 포집단계는 상기 나노입자를 상기 포집장치에 설치된 히터로 어닐링(annealing)하여 결정질로 재가공하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법.

청구항 26

제 16항에 있어서, 상기 압력고정 단계는 상기 공정가스 및 분위기 가스가 진공상태의 반응챔버 내로 유입되면 반응챔버의 압력을 1 mTorr ~ 대기압으로 고정하는 것을 특징으로 하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <31> 본 발명은 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자 제조장치 및 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 반응챔버가 나노입자 형성영역 및 수용영역으로 분리된 저온 플라즈마를 이용한 나노입자 제조장치 및 방법에 관한 것이다.
- <32> 나노입자는 나노미터(10억분의 1미터) 수준의 극미세입자로서 수백 개의 원자 혹은 분자 크기를 갖는 입자를 말한다. 이러한 나노크기를 갖는 입자는 입자크기가 감소함에 따라 생기는 표면적 증가 효과와 모세관 효과를 갖는다. 표면적 증가효과는 표면 현상과 연관성이 큰 화학 반응 및 촉매 반응, 이종성분의 흡/탈착 거동에 큰 영향을 미친다. 반면에 모세관 효과는 입자의 근본적인 물성을 변화시킴으로써 새로운 현상들이 나타나게 되므로, 나노입자는 여러 분야에서 활용될 수 있다.
- <33> 일반적으로 입자의 제조방법에는 원료(precursor)에 따라 Gas-to-Particle, Liquid(aerosol)-to-Particle 그리고 Solid-to-Particle로 나뉘거나 공정 방법에 따라 물리적 또는 화학적 방법으로 구분된다. 이중 Solid-to-Particle은 분쇄, 스프레이 및 밀링 등의 방법으로 벌크물질을 잘게 쪼개는 것을 의미하며 일반적으로 3 마이크로론 이하로 입자 제조가 어렵다. Liquid-to-Particle은 유동화(fluidization) 및 원자화(atomization)를 이용하여 액적을 발생시키거나 화학적 표면 반응을 이용하여 입자를 제조하는 방법으로 Sol-Gel 법 및 수열법, 분무열분해법등이 있다. 이 방법을 통해서 만들어진 입자는 전구체(precursor)가 가진 크기 분포에 따라 발생 입자의 크기가 결정되며 상당히 균일(monodisperse)한 입자 제조가 가능하나, 화학적인 부산물 발생, 응용 제품으로

의 적용, 입자의 포집 및 이동 등이 어려워 실제 응용이 어려운 실정이다. 이에 반해 Gas-to-Particle은 전구체 기체의 화학반응을 이용하여 입자를 제조하기 때문에 build-up 방식으로 입자 제조가 가능하여 다양한 사이즈의 입자를 제조할 수 있다.

- <34> 한편 화학적 메커니즘을 이용하는 방법에는 화염 발생법, 레이저 열분해법(Laser pyrolysis) 등이 있으며 고온에서 입자를 제조하므로 제조되는 입자의 양 대비 에너지가 많이 소모되게 된다. 물리적 메커니즘을 이용하는 방법에는 기체 상의 분자, 원자들이 충돌하여 입자가 제조되는 방법으로 기체 응축법, 레이저 박리법(laser ablation) 등이 있다.
- <35> 최근 플라즈마를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법과 장치가 제시되고 있는데, 플라즈마를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법은 Gas-to-Particle에 속하며, Liquid-to-Particle에 비하여 부산물이 적고, 순도가 높으며, 운반기체로부터의 분리가 용이하고 연속 공정이 가능하다는 장점이 있어 산업화에 용이하다는 장점이 있다.
- <36> 이러한 나노입자 제조 공정에서 가장 중요한 것은 공정 제어의 용이성, 재현성, 경제성 등이 가장 중요하며, 입자 분포가 균일하고 안정되게 제조된 후 나노입자의 포집을 효율적으로 하는 것이다.
- <37> 그러나 종래의 플라즈마를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법 및 장치는 입자포집 영역에서 박막이 형성되어 입자 분포가 균일하고 안정되게 제조되지 못하므로 입자의 포집 효율이 급격히 떨어진다는 문제점을 갖고, 또한 나노입자 제조와 동시에 이를 이용한 다른 공정이 불가능하다는 한계가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <38> 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 극복하기 위한 것으로, 나노입자의 박막형성이 방지되어 입자 균일성 및 포집 효율이 우수한 나노입자를 제조할 수 있는 나노입자의 제조장치 및 방법을 제공하는 것이다.
- <39> 본 발명의 다른 목적은 나노입자 제조와 동시에 이를 이용한 다른 공정을 실시할 수 있는 나노입자의 제조장치 및 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <40> 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은
- <41> 가스유입구, 수용장치 및 접지된 분리수단을 구비하고, 상기 분리수단에 의해 나노입자 형성영역 및 수용영역으로 분리되는 반응챔버
- <42> 상기 반응챔버 내에 상기 가스유입구를 통해 공정가스 및 분위기 가스를 이송하는 가스공급부,
- <43> 상기 반응챔버 내에 플라즈마를 발생시키는 전원부, 및
- <44> 상기 반응챔버 내의 진공 형성 및 가스유동을 제어하는 유동제어부를 포함하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치에 관계한다.
- <45> 다른 양상에서 본 발명은
- <46> 상기 장치를 이용하여 나노입자를 제조함에 있어서,
- <47> 반응챔버 내에 진공을 형성하는 단계 :
- <48> 진공상태인 상기 반응챔버로 공정가스 및 분위기 가스를 주입하는 가스 공급 단계 ;
- <49> 상기 공급된 가스가 반응챔버 내에서 정상상태를 유지하도록 제어하는 압력 고정 단계 ; 및
- <50> 상기 반응챔버의 나노입자 형성영역에 플라즈마를 인가하여 나노입자를 제조하고 및 상기 플라즈마가 제거되면 제조된 나노입자를 수용하는 단계를 포함하는 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조방법에 관계한다.
- <51> 이하에서 첨부도면을 참고하여 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- <52> 도 1은 본 발명의 일구현예에 의한 나노입자 제조장치를 나타낸 개략도이고, 도 2는 도 1의 장치중 반응챔버의 확대 개략도이다.
- <53> 본 발명의 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자의 제조장치는 가스유입구, 수용장치 및 접지된 분리수단을 구비하고, 상기 분리수단에 의해 나노입자 형성영역 및 수용영역으로 분리되는 반응챔버,

- <54> 상기 반응챔버 내에 상기 가스유입구를 통해 공정가스 및 분위기 가스를 이송하는 가스공급부,
- <55> 상기 반응챔버 내에 플라즈마를 발생시키는 전원부, 및
- <56> 상기 반응챔버 내의 진공 형성 및 가스유동을 제어하는 유동제어부를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <57> 본원발명에 의한 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자 제조장치는 반응 챔버(300), 가스 공급부(400), 전원부(100) 및 유동 제어부(200)를 포함한다.
- <58> 상기 반응챔버(300)는 가스가 인입되는 가스유입구(31), 제조된 나노입자를 수용하는 수용장치 및 반응챔버를 나노입자 형성영역(A) 및 수용영역(B)으로 분리하는 접지된 분리수단(39)을 포함할 수 있다.
- <59> 상기 반응챔버 내의 나노입자 형성영역(A)은 가스가 인입되는 가스유입구(31) 및 상기 분리수단(39) 사이에서 형성될 수 있다.
- <60> 상기 분리수단(39)이 나노입자가 나노입자 형성영역(A)에서 수용영역(B)으로 이동할 수 있도록 타공된 금속물 질일 수 있다.
- <61> 상기 분리수단(39)으로는 접지된 금속성 그리드가 바람직하지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- <62> 상기 그리드의 재질은 금속성이면 특별한 제한이 있는 것은 아니지만, 반응챔버(300)와 동일한 금속을 사용하는 것이 바람직하다.
- <63> 상기 분리수단(39)이 반응챔버(300)를 나노입자 형성영역(A)과 수용영역(B)으로 분리하면 되고, 이에 어떠한 제한이 있는 것은 아니다. 상기 분리수단(39)이 수용장치를 둘러싸거나 또는 상기 가스유입구(31) 및 수용장치 사이에서 이들과 평행하게 반응챔버를 나노입자 형성영역(A)과 수용영역(B)으로 분리하는 것이 바람직하다.
- <64> 상기 분리수단(39)인 그리드가 사각형 메쉬, 원형메쉬의 형태를 가지거나, 또는 여러 개의 층으로 이루어질 수 있다.
- <65> 상기 나노입자가 상기 나노입자 형성영역(A)에서 상기 나노입자 수용영역(B)으로 이동할 수 있도록 상기 분리수단(39)을 타공, 멤브레인 등으로 이루어지는 군으로부터 선택하여 제조할 수 있다.
- <66> 상기 나노입자 수용영역(B)은 포집장치(34) 및 증착장치으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수용장치를 포함할 수 있다.
- <67> 상기 포집장치(34)는 나노입자를 담을 수 있는 장치로서 기관, 웨이퍼, 플레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- <68> 상기 도1 및 2에 구현된 일실시예에서는 수용장치로 포집장치(34)의 하나인 기관을 사용하였다.
- <69> 상기 나노입자 수용영역(B)에서 나노입자 포집 내지 증착공정을 실시할 수 있다. 예를 들면, 나노입자 수용영역(B)에서 다른 박막 공정을 마치고 챔버 내로 들어온 웨이퍼 표면에 입자의 증착 및 패터닝이 가능하다. 특히 표면 특성화된 웨이퍼에 전기적 인력을 이용하여 입자를 증착, 패터닝 할 수 있다. 이를 통해 나노입자를 사용한 차세대 메모리, 센서 등 소자 제조 공정에 그대로 적용할 수 있다.
- <70> 상기 포집장치(34)에 입자 포집 효율을 높이기 위한 DC 바이어스전원 장치(36), 결정질 입자를 제조하기 위한 히터(37) 및 이를 조절하기 위한 히터 제어장치(38)를 추가로 설치할 수 있다.
- <71> 상기 DC바이어스 전원장치(36)는 DC 전원을 상기 포집장치에 인가하여 음전하를 띄는 나노입자에 전기적 인력을 작용하므로 포집효율을 높일 수 있다.
- <72> 나노입자의 원활한 입자의 포집을 위해 DC 바이어스전원 장치(36)는 0~10 KV까지 운용하는 것이 바람직하다. 전원부(100)의 펄스RF 장치(11)가 AC에 의해 구동되므로, 플라즈마의 AC와 DC-bias와 상호작용하여 아크가 발생할 여지가 있으므로, 0 ~ 200 V의 범위 내에서 DC-bias를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- <73> 또한 상기 포집장치(34)는 다양한 크기의 입자 관성 운동에 따른 충돌(impaction)에 의한 포집 효과를 부가적으로 얻을 수 있도록 높이 조절장치(35)를 추가로 포함할 수 있다.
- <74> 상기 반응 챔버(30)는 플라즈마의 상태 및 각종 측정장비등을 설치할 수 있도록 제작된 뷰 포트(32)를 반응챔버(300)의 측벽에 추가로 설치할 수 있고, 나노입자 수용영역(B) 내부를 관찰할 수 있도록 분리수단(39) 상에 투명 커버(33)를 구비할 수 있다.

- <75> 상기 뷰 포트(32)와 투명 커버(33)를 통해 공정간 플라즈마의 상태를 관찰할 수 있고, 각종 장비(Langmuir probe 등)를 상기 뷰 포트(32)를 통해 측정할 수 있다.
- <76> 상기 뷰 포트(32)와 상기 투명 커버(33)을 연결하여 챔버 외부로 공정을 수행하면서 입자를 이동시킬 수 있다. 외부로 이동된 입자는 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer) 또는 PBMS (Particle Beam Mass Spectrometer)를 통해 입자 크기 분포를 확인하거나 다른 챔버로 이동하여 공정을 수행할 수 있다.
- <77> 상기 포집장치(34)는 형성된 상기 나노입자를 어닐링(annealing)하여 결정질로 재가공하는 히터(37) 및 온도조절장치(38)를 포함할 수 있다. 본원발명에서 기본적으로 제조되는 입자는 비결정 상태이지만, 상기 히터(37)에 의해 결정 구조로 제조 가능하여 입자 구조를 임의로 선택할 수 있다. 상기 히터(37)의 온도를 온도조절장치(38)에서 조절하여 어닐링할 수 있고, 어닐링 시간은 나노입자의 크기 및 히터의 열량에 따라 다양하다.
- <78> 상기 가스공급부(400)는 공정가스(45), 분위기 가스(46), 퍼지가스(44), 이를 이송하는 배관 및 유량을 조절하는 각종 밸브(41~43)를 포함할 수 있다.
- <79> 상기 공정가스(45)는 SiH_4 , SiCl_4 , Si_2H_6 , SiH_2Cl_2 및 SiF_4 를 포함하는 실란계 가스와 플라즈마 내에서 반응이 가능하며 제조하고자 하는 입자의 원소를 포함하는 가스이고, 및 상기 분위기 가스는 Ar, N_2 , CO_2 등 입자 제조시 입자의 구성 성분에 따라 화학적 반응을 고려하여 다양하게 결정될 수 있다. 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되지 않는다.
- <80> 상기 도 1 및 도 2에 구현된 일실시예에서는 공정가스로 Si, 분위기 가스로 Ar을 사용하였다.
- <81> 상기 퍼지가스는 반응챔버(300) 내부를 대기압 상태로 만들기 위해 내부에 잔존하는 공정가스 및 분위기 가스를 퍼지시키는 가스로서 질소, 이산화탄소 등의 공지된 퍼지가스를 사용할 수 있다.
- <82> 상기 전원부(100)가 플라즈마를 저장하는 플라즈마 소스(13) 및 상기 플라즈마를 펄스형태로 인가하는 펄스 RF 발생장치(11)를 포함할 수 있다.
- <83> 상기 전원부(100)가 상기 펄스 RF발생장치(11)에서 발생된 RF파워를 상기 플라즈마 소스(13)에 전달하는 매칭시스템(12)을 포함할 수 있다.
- <84> 상기 도1 및 도 2에 구현된 일실시예에서는 상기 전원부(100)가 펄스 RF 발생장치(11), 플라즈마 소스(13), 매칭시스템(12) 및 세라믹 판(14)으로 구성되었다.
- <85> 상기 전원부(100)는 상기 펄스형태의 플라즈마 주파수를 0~500 Hz로 하고, 및 플라즈마에 전원을 0~600 W로 가하여 나노입자의 크기를 제어할 수 있으나, 상기 범위는 가스의 종류 및 유량, 반응챔버의 크기, 및 원하는 나노입자의 크기에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- <86> 상기 전원부(100)는 상기 펄스형태의 플라즈마 주기 및 인가 시간(On시간)을 조절하여 상기 나노입자의 크기를 제어할 수 있으며, 상기 주기 및 인가 시간은 가스의 종류 및 유량, 반응챔버의 크기, 및 원하는 나노입자의 크기에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- <87> 상기 유동제어부(200)는 반응챔버 내의 진공형성 및 가스 공급 후 가스의 유동을 제어하고 정상상태를 만들기 위해 진공형성 수단 및 유량제어장치를 포함할 수 있다.
- <88> 진공형성 수단으로 진공펌프(24) 단독 또는 진공펌프(24) 및 로터리 펌프(26)를 조합하여 사용할 수 있으나, 이에 반드시 한정되는 것은 아니다.
- <89> 상기 유량제어장치는 챔버내 유동을 정상 상태로 유지하기 위하여 트로틀밸브(21)를 설치하여 챔버 내 압력계와 연동되어 자동 조절되도록 할 수 있다.
- <90> 상기 도 1 및 도 2에 구현된 일실시예에서는 상기 유량제어장치로 상기 트로틀밸브(21)외에도 메인 앵글밸브(22), 러핑밸브(23) 및 포어링 밸브(25)를 사용하였다.
- <91> 상기 유량제어장치를 이용하여 반응챔버의 압력을 1 ~ 수백 mTorr 내지 대기압 정도로 일정하게 고정하여 반응챔버 내의 가스흐름을 정상상태로 유지하면 입자 제조에 미치는 가변적인 영향을 최소화하여 균일한 크기를 가지는 입자를 만들 수 있다.
- <92> 상기 유량제어장치로는 수동타입, 컴퓨터기반 시스템(Computer-based system) 또는 PLC 타입의 제어장치를 사용할 수 있으나, 수 나노 미터의 크기, 다양한 분포 및 밀도를 가지는 나노입자를 선택적으로 제어하기 위해서

는 수동타입 보다는 컴퓨터기반 시스템(Computer-based system) 또는 PLC 타입의 제어장치가 바람직하다.

- <93> 본원발명에 의한 나노입자의 제조장치의 반응챔버(300)는 나노입자 형성영역 및 수용영역으로 분리되어 나노입자 제조 및 수용을 각각 분리하여 실시할 수 있다.
- <94> 상기 반응챔버(300)의 분리수단(39)은 접지되고, 접지에 의해 플라스마는 세라믹 판(14)과 분리수단(39) 사이에 서만 발생한다.
- <95> 상기 전원부(100)에 의해 플라스마가 반응챔버의 나노입자 형성영역(A)에서 인가될 경우, 상기 가스공급부(400)에 의해 반응챔버(300) 내로 이송된 상기 공정가스(45) 및 분위기 가스(46)와 반응하여 나노입자를 형성하고, 및 상기 플라스마가 인가되지 않으면 상기 형성된 나노입자가 관성력 및 전기력에 의해 상기 나노입자 수용영역(B)으로 이동하게 된다.
- <96> 상기 나노입자 수용영역(B)은 플라스마가 인가되지 않으므로, 나노입자가 유동을 따라 이동하는 관성 영역이 된다. 따라서 수용장치 표면에서 나노입자가 계속 이동하여 수용되므로 박막이 생기는 것을 방지할 수 있다.
- <97> 상기 공정가스(45)로서 사용되는 실란은 Si와 수소로 분리되고, 수소에서 발생한 전자와 분위기 가스(46)로 사용된 Ar에서 발생한 전자가 Si 입자와 반응하여 제조되는 나노입자는 모두 음전하를 띠게 되므로 상기 나노입자 사이의 전기적 반발력을 유발하여 입자가 응집되지 않으므로 박막형성이 방지될 수 있다.
- <98> 본 발명에 의한 나노입자의 제조방법은 상기 나노입자 제조장치를 이용하여 나노입자를 제조함에 있어서,
- <99> 반응챔버 내에 진공을 형성하는 단계 :
- <100> 진공상태인 상기 반응챔버로 공정가스 및 분위기 가스를 주입하는 가스 공급 단계 ;
- <101> 상기 공급된 가스가 반응챔버 내에서 정상상태를 유지하도록 제어하는 압력 고정 단계 ; 및
- <102> 상기 반응챔버의 나노입자 형성영역(A)에 플라스마를 인가하여 나노입자를 제조하고 및 상기 플라스마가 제거되면 제조된 나노입자를 수용하는 단계를 포함한다.
- <103> 도 3은 본 발명에 따른 나노입자 제조방법의 전체 순서도이고, 도 4는 인가된 펄스 플라스마의 파형을 나타내는 개략도이다.
- <104> 이하에서 각 단계별로 본 발명에 따른 나노입자를 제조하는 방법을 상술한다.
- <105> 반응챔버 내 진공을 형성하는 단계(S100)
- <106> 본 발명에 의한 나노입자를 제조하기 위해 먼저, 상기 진공형성 수단을 이용하여 반응챔버 내를 진공으로 만들어준다. 상기 진공 압력에 특별한 제한이 있는 것은 아니지만, 반응챔버 내 각종 불순물과 더불어 수분 등이 입자 형성에 영향을 미치기 때문에 이를 제거하고 나아가 플라스마가 형성될 수 있는 압력에 도달하기 위해서 10^{-6} mTorr 수준까지 진공을 잡아주는 것이 바람직하다.
- <107> 공정가스 및 분위기 가스 공급 단계(S200)
- <108> 상기 가스공급단계는 가스공급부(400)을 이용하여 진공상태인 상기 반응챔버(300)로 공정가스(45) 및 분위기 가스(46)를 공급하는 단계이다.
- <109> 가스공급수단으로서 압축가스의 자체압력 또는 액화가스의 경우 기화기를 추가로 사용할 수 있다.
- <110> 반응챔버 내 압력 고정단계(S300)
- <111> 상기 유동제어단계는 공급된 가스가 반응챔버(300) 내에서 정상상태를 유지하도록 제어하는 단계로서, 상기 단계는 가스가 진공상태의 반응챔버 내로 유입되면 상기 유량제어장치를 이용하여 챔버 내 가스 압력을 고정시키도록 하는 것이 바람직하다. 반응챔버 내 압력을 고정시키는 것은 입자의 크기 및 밀도가 가스 유동의 영향을 받기 때문에 상기 가스 유동을 정상상태로 하여 입자제조에 미치는 영향을 최소화하기 위한 것이다.
- <112> 반응챔버 내 압력을 입자의 특성을 고려하여 1 또는 수 mTorr 이상 수백 mTorr 또는 대기압까지 형성할 수 있으나, 가스 유량 및 반응챔버 체적을 고려하여 결정하는 것이 좋다. 압력이 너무 낮은 경우 입자가 전혀 생성되지 않으며, 압력과 공정가스 및 분위기 가스 유량에 따라 입자 형성이 달라지므로 제조하고자 하는 입자의 특성에 맞추어 적절히 조절해야 한다.

- <113> 나노입자 형성 및 수용단계
- <114> 상기 나노입자 형성 및 수용단계는 상기 유동제어 단계 후 전원부에 의해 반응챔버의 나노입자 형성영역(A)에 플라즈마가 인가되어 나노입자가 형성되고 및 상기 플라즈마가 인가되지 않으면 상기 제조된 나노입자가 나노입자 수용영역(B)으로 이동하여 수용되는 단계이다.
- <115> 본원발명에 의한 나노입자의 제조방법은 나노입자 형성 및 수용을 각각 분리된 영역에서 실시하여 나노입자 형성 및 수용단계를 분리할 수 있다.
- <116> 상기 전원부(100)가 상기 플라즈마를 펄스형태로 인가하여 나노입자의 성장을 조절할 수 있다.
- <117> 상기 전원부(100)는 상기 펄스형태의 플라즈마 주파수를 0~500 Hz로 하고, 및 플라즈마에 전원을 0~600 W로 하여 나노입자의 크기를 제어할 수 있으나, 상기 범위는 가스의 종류 및 유량, 반응챔버의 크기, 및 원하는 나노입자의 크기에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- <118> 상기 전원부(100)는 상기 인가되는 펄스형태의 플라즈마 주기 및 인가 시간(On시간)을 조절하여 상기 나노입자의 크기를 제어할 수 있으며, 상기 주기 및 인가 시간은 가스의 종류 및 유량, 반응챔버의 크기, 및 원하는 나노입자의 크기에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- <119> 도 4에 의하면 펄스 플라즈마가 인가되었을 경우 펄스 파형을 나타낸 것으로 펄스가 ON 상태(S410)가 되면 유입된 가스(45, 46)가 인가된 플라즈마와 반응하여 입자의 핵이 형성되고, 상기 핵이 플라즈마에 의해 나노입자 형성영역에 고정되어 일정크기의 나노입자로 성장할 수 있다. 한편, 펄스 플라즈마의 상태가 OFF(S420)가 되면, 플라즈마가 인가되지 않기 때문에 제조된 입자가 관성력에 의해 플라즈마에서 벗어나 입자 수용 영역으로 이동할 수 있다.
- <120> 상기 플라즈마의 ON 시간은 입자 성장 시간을 제어하며, OFF 시간은 제조된 입자가 수용 영역으로 이동할 수 있는 시간임을 알 수 있다.
- <121> 도 5는 펄스 주기가 3초 이상인 조건에서 플라즈마 ON 시간과 나노입자의 평균크기의 변화를 보여준다.
- <122> 상기 나노입자의 수용단계가 나노입자를 포집하는 단계 및 나노입자를 기판에 증착하는 단계중 하나 이상을 수행하는 단계일수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다.
- <123> 상기 나노입자의 포집단계는 DC 바이어스 전원을 상기 포집장치(34)에 인가하여 나노입자를 전기적 인력으로 포집할 수 있다.
- <124> 상기 나노입자의 포집단계는 상기 포집장치(34)의 높이를 조절하여 상기 나노입자의 포집효율을 향상시킬 수 있다.
- <125> 상기 나노입자의 포집단계는 상기 나노입자를 상기 포집장치(34)에 설치된 히터(37)로 어닐링(annealing)하여 결정질로 재가공하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- <126> 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면과 더불어 상세히 설명한다.
- <127> 본원발명에 의한 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자 제조장치는 전원부(100), 가스 공급부(400), 유동 제어부(200), 및 반응 챔버(300)로 구성하였다.
- <128> 상기 전원부는 펄스용 RF 발생장치(11), 매칭 시스템(12), 플라즈마 소스(13)를 구비한다. 상기 RF 발생장치(11)에서 발생하는 전원은 플라즈마 소스(13)에 전력 0~600W를 가변 공급할 수 있도록 조절되며 펄스를 위한 주파수는 다양한 형태로 사용될 수 있으나 입자의 형성에 플라즈마의 상태가 결정적인 역할을 하므로 0~50 Hz 범위 내의 펄스 주파수를 사용하였다.
- <129> 상기 가스공급부(41~46)는 공정가스(실란, 45), 분위기 가스(아르곤, 46) 및 유량계를 구비하고, 공정가스(실란, 45) 및 분위기 가스(아르곤, 46)를 가스유입구로 동시에 공급하였으며, 유량은 MFC(42)에 의해 조절하였다.
- <130> 상기 가스공급부(41~46)는 공정 후 반응챔버를 대기압 상태로 복원시키는 퍼지 가스인 N₂(44)를 분리하여 설치하였다. 나사 조임식 밸브(43)는 장비의 유지 관리를 위하여 유해 가스인 실란 가스를 배관에서 제거하기 위해 설치하였다.
- <131> 상기 반응챔버(300)는 가스가 인입되는 가스유입구(31), 나노입자가 포집되는 포집장치(34) 및 분리수단(39)을

구비하고, 상기 분리수단으로 접지된 그리드(39)를 사용하였다. 상기 그리드(39)의 재질에 특별한 제한이 있는 것은 아니지만, 반응챔버(300)와 동일한 스테인레스를 사용하였다.

- <132> 본 발명의 실시예에서는 그리드(39)가 포집장치(34)를 둘러싼 형태를 취하도록 제작하였다. 상기 포집장치(34)를 기관으로 하였으며, 기관에 DC 바이어스전원 장치(36), 히터(37) 및 히터 제어장치(38)를 추가로 설치하였고, 및 높이 조절장치를 추가로 구비하였다.
- <133> 원활한 입자의 포집을 위해 DC 바이어스전원 장치(36)는 0 ~ 200 V의 범위 내에서 DC 바이어스를 사용하였다.
- <134> 상기 반응 챔버(30)는 뷰 포트(32), 그리드(39) 상에 투명 커버(33)를 구비하고, 상기 유동제어부(21~26)로 진공 펌프(24), 로터리 펌프(26) 및 유량제어장치(21, 23)를 설치하여 본 발명의 나노입자 제조장치를 완성하였다.
- <135> 이하에서 상기 장치를 사용하여 나노입자를 제조하는 방법에 관해 상술한다.
- <136> 나노입자를 제조하기 위해서는 챔버(30)내에 진공을 형성하여야 한다.
- <137> 진공을 형성하기 위해서는 먼저 로터리 펌프(26)를 가동하고 밸브들(23, 21)을 순차적으로 열어줌으로써 플라즈마가 형성될 수 있는 압력에 도달할 수 있다. 먼저 챔버 내 압력이 약 10^{-2} Torr 수준에 도달하였을 때 밸브(23)을 닫고 진공 펌프(24)를 가동시킨 후 밸브(22, 25)를 열어 챔버 내 진공을 10^{-6} mTorr 수준까지 유지하였다.
- <138> 챔버 내 압력이 10^{-6} mTorr 수준에 도달한 후 가스 공급부(41~46)을 이용하여 반응챔버 내로 가스를 공급하였다. 실란(100%)(45)과 Ar(46)을 동시에 공급하였으며, 유량은 MFC(42)에 의해 각각 0.08 sccm, 10 sccm으로 설정하였다. 가스가 공급되기 시작하면 챔버(30) 내 압력 게이지와 연결된 트로틀 밸브(21)를 이용하여 챔버 내 압력을 300 mTorr정도 유지하였다.
- <139> 포집장치(34)의 높이를 결정한 후 포집장치 높이 조절 상자(35)를 이용하여 포집장치의 높이(110)를 조절하였다. 이는 챔버 내 진공을 잡기 전에 수행하는 것이 더 바람직하다.
- <140> 챔버 내 유동이 정상상태가 된 후 제조하고자 하는 입자의 크기에 맞추어 펄스 주파수를 50Hz로 조절하였고, 펄스 플라즈마에 가해진 전원은 200W로, 펄스 주기는 3초 (On 20 ms, Off 2980 ms)로 하였다. 사용된 플라즈마 소스(13)는 ICP(Inductively Coupled Plasma)용이다. 포집할 입자의 크기에 따라 입자의 전기이동도(electrical mobility)를 계산하여 필요한 DC 전압을 DC 바이어스전원 공급장치(36)를 이용하여 0~+200 VDC를 포집장치(34)에 인가하여 나노입자를 제조하고 포집장치에 의해 나노입자를 포집하였다. 이 후, 유동 제어부(21~26)를 차단하고, 질소 가스(44)를 주입하여 챔버(30) 내부를 대기압 상태로 만들어 나노입자를 수득하였다.
- <141> 어닐링 단계
- <142> 상기에서 얻어진 비결정질 나노입자를 결정질화하기 위해 먼저 플라즈마 전원(11)을 끈 후, 실란가스(45) 라인의 밸브를 닫아 실란 가스(45)만을 차단하고, Ar 가스(46) 라인에 있는 MFC(42)를 이용하여 어닐링에 필요한 Ar 가스(46) 양을 조절하였다. 또한, 트로틀 밸브(21)를 이용하여 챔버(30) 내부가 입자 제조시 진공압력과 동일하게 300 mTorr가 유지되도록 하였다. 이 후, 포집장치(34) 내부에 설치된 히터(37)의 온도를 온도조절장치(38)로 조절하여 5 nm 이하의 입자 크기에서는 500° C에서 1시간 30분 정도로 가열하였다. 어닐링이 끝나 후 유동 제어부(21~26)를 차단하고, 질소 가스(44)를 주입하여 챔버(30) 내부를 대기압 상태로 만들어 나노입자를 수득하였다.
- <143> 도 6(a)는 어닐링 전의 비결정질 구조의 사진이고, 도 6(b)는 어닐링 후 입자의 결정 구조가 결정질로 변화된 것을 보여주는 사진으로서, 상기 6(a) 및 6(b)에 의하면, 어닐링에 의해 입자의 결정구조가 결정질로 바뀐 것을 알 수 있다.
- <144> 도 7(a)는 도 6(b)의 결정질 입자의 구조의 TEM X-ray 회절패턴(TEM X-ray Diffraction pattern)을 나타내고, 도 7(b)는 도 6(b)의 결정질 입자의 X-ray 회절분석 그래프로서, 도7(a) 및 도7(b)에 의하면, 어닐링된 입자가 단결정(single crystal)이며 체심(body centered) 형태의 구조를 가진다는 것을 보여 주고 있다. 도 7은 결정질 구조에서만 나타나는 특징으로 도 7(a)에서 빛나고 있는 부분은 결정면을 나타내어 거리를 구하여 구조를 알 수 있으며, 도 7(b)은 기존 물질과 그래프를 비교하여 가장 유사한 물질과 그 구조를 알아내는 것으로 본 실시예를 통해 제조된 입자가 Si 및 체심 형태를 가진 물질과 가장 유사하다는 것을 보여준다.
- <145> 이상에서 본 발명의 바람직한 구현예에 대해서 상세히 설명하였으나, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한

변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

발명의 효과

- <146> 본 발명의 저온 펄스 플라즈마를 이용한 나노입자 제조장치 및 방법은 나노입자 형성영역 및 수용영역이 분리되어 있어, 수용영역에서 나노입자를 포집하는 경우 박막이 형성되지 않아 입자 균일성 및 포집효율이 우수한 나노입자를 제조할 수 있으며, 또한 나노입자 수용영역에서 나노입자 포집 이외에도 증착을 동시에 수행할 수 있으므로 소자, 2차 전지 및 센서등의 다양한 분야에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명의 일구현예에 의한 나노입자 제조장치를 나타낸 개략도이고,
 <2> 도 2는 도 1의 장치중 반응챔버의 확대 개략도이며,
 <3> 도 3은 본 발명에 따른 나노입자 제조방법의 전체 순서도이고,
 <4> 도 4는 인가된 펄스 플라즈마의 파형을 나타내는 개략도이며,
 <5> 도 5는 펄스 On 시간 조절에 따른 입자 크기의 변화를 나타내는 그래프이고,
 <6> 도 6(a)는 어닐링 전의 비결정질 구조의 사진이며,
 <7> 도 6(b)는 어닐링 후 입자의 결정 구조가 결정질로 변화된 것을 보여주는 사진이고,
 <8> 도 7(a)는 도 6(b)의 결정질 입자의 구조의 TEM X-ray 회절패턴(TEM X-ray Diffraction pattern)을 나타내며,
 <9> 도 7(b)는 도 6(b)의 결정질 입자의 X-ray 회절분석 그래프이다.

<10> 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- <11> A : 나노입자 형성영역 B : 나노입자 수용영역
 <12> 100 : 전원부
 <13> 11: 펄스 RF 발생장치 12 : 매칭 시스템
 <14> 13: 플라즈마 소스(Plasma Source)
 <15> 14: 세라믹 플레이트(Ceramic Plate)
 <16> 200 : 유동제어부
 <17> 21: 트로틀 밸브 22:메인앵글 밸브(Main angle Valve)
 <18> 23: 러핑 밸브(Rouging Valve) 24:진공펌프(Turbo Molecular Pump)
 <19> 25: 포어링 밸브(Foreling Valve) 26: 로터리 펌프(Rotary Pump)
 <20> 300 : 반응챔버
 <21> 31: 가스 유입구 32 : 뷰 포트(View port)
 <22> 33: 투명 커버 34 : 포집장치
 <23> 35: 높이 조절장치 36 : DC-바이어스 전원
 <24> 37: 히터 38 : 히터 제어기
 <25> 39: 분리수단
 <26> 400 : 가스공급부
 <27> 41: D/V 밸브 42 : 유량계(Mass Flow Controller)
 <28> 43: 나사 조임식 밸브 44 : N₂ 가스

<29> 45: SiH₄ 가스

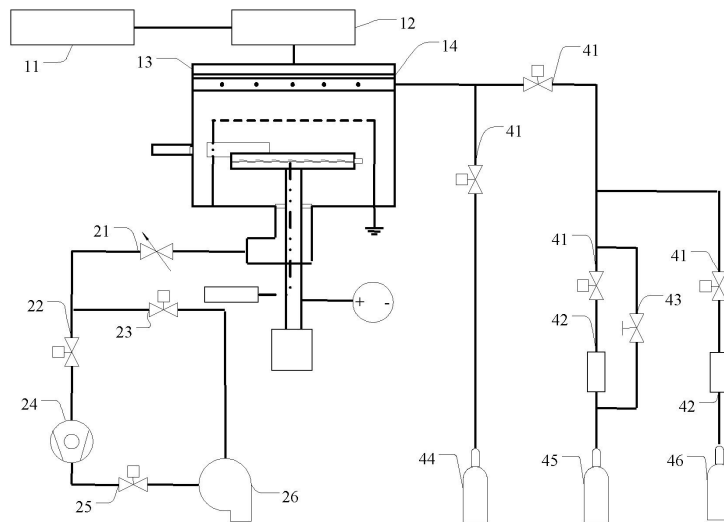
46 : Ar 가스

<30> S410: 펄스 플라즈마 On 상태

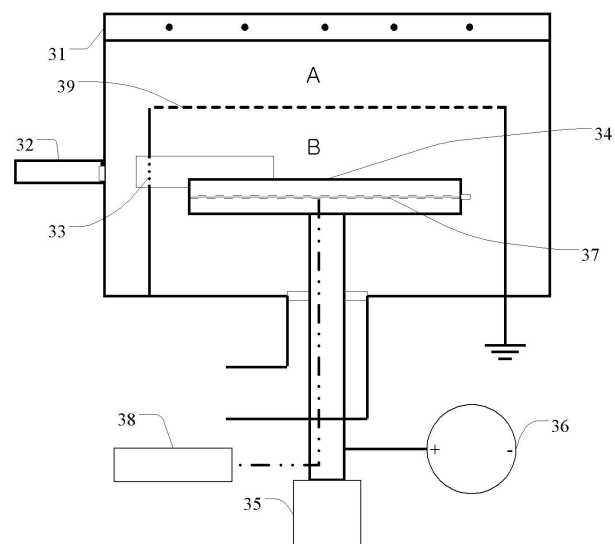
S420: 펄스 플라즈마 off 상태

도면

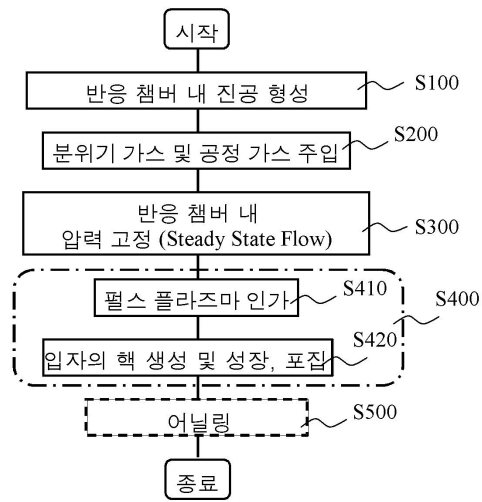
도면1



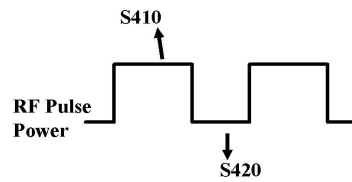
도면2



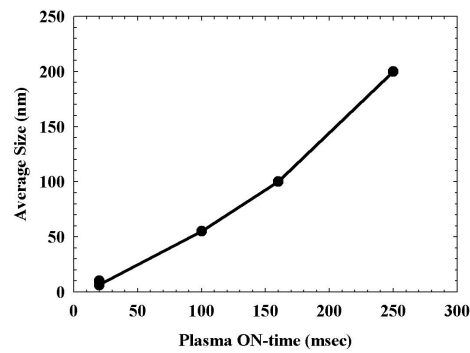
도면3



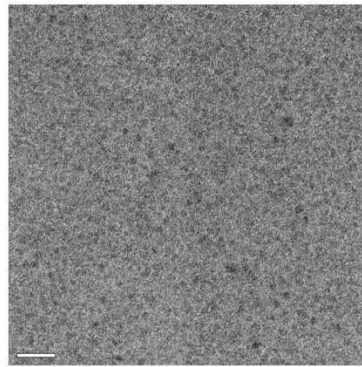
도면4



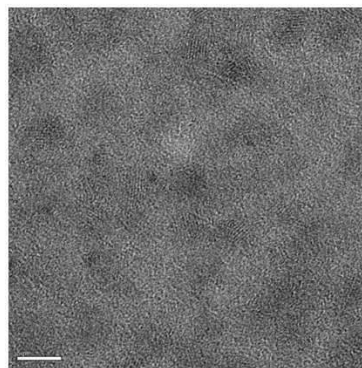
도면5



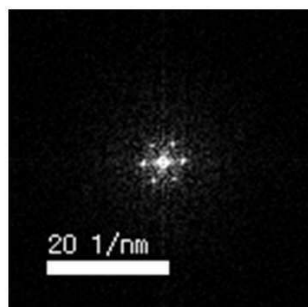
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

