

M102KO010029-04K1501-02910

나노소재기술개발사업

박막 내에 분산된 반도체 양자점 제조 공정
Fabrication of Semiconductor quantum particles
dispersed in a polymer film

한양대학교

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “나노소재기술개발사업에 관한 연구” 과제 (세부과제 “박막내에 분산된 반도체 양자점 제조 공정에 관한 연구”) 의 보고서로 제출합니다.

2005 . 5

주관연구기관명	: 한양대학교
주관연구책임자	: 김 영 호
공 동 연 구 자	: 윤종승, 신동욱
연 구 원	: 송문섭, 이승현 안경수, 김배용 정승민, 노형구 김수열, 임성근 송명곤

보고서 초록

과제관리번호	M102KO010029-04K1501-02910	해당단계 연구기간	2002.10.08-2005.03.31	단계 구분	(제1단계) / (총3단계)
연구사업명	중 사업명	21세기 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	나노소재기술개발사업			
연구과제명	중 과제명	중과제가 있을 경우에는 기재 (단위과제일 경우에는 아래 기재)			
	세부(단위)과제명	박막 내에 분산된 반도체 양자점 제조공정			
연구책임자	김영호	해당단계 참여연구원수	총 : 32 명 내부 : 4 명 외부 : 28 명	해당단계 연구비	정부: 219,500천원 기업: 천원 계: 219,500천원
연구기관명 및 소속부서명	한양대학교 박막재료 및 전자패키징		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :	상대국연구기관명 :			
위탁연구	연구기관명 :	연구책임자 :			
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
<p>1. 1단계 개발목표</p> <p>분자 단위의 공정 제어 기술을 이용하여 신개념의 반도체 나노 입자가 분산된 박막재료와 이런 Quantum dot을 용이하게 형성할 수 있는 공정을 개발하고 이를 이용한 차세대 첨단 소자를 제조하는 기반을 마련하고 이를 바탕으로 새로운 첨단 시스템 제품 개발을 유도한다.</p> <p>2. 연차별 개발내용 및 결과</p> <p>1차년도(2002. 10. 08 ~ 2003. 06. 30)</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ 박막 matrix 내에 분산된 Cu, Zn, Fe, Sn 등의 산화물 반도체 Quantum dot 제조 기술 구현 및 검증 <ul style="list-style-type: none"> - 현재 개발된 다양한 Polymer의 특성 검토를 통한 최적 재료 선택 - Polyimide 이외의 유기 박막 재료 검토 - TEM을 통한 나노 입자 분석 - 나노 입자의 광학 특성 연구 - 공정 조건에 따른 나노 입자 크기 및 밀도 변화 연구 <p>2차년도(2003. 07. 01 ~ 2004. 03. 31)</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ 다양한 특성을 가지는 나노 반도체 Quantum dot이 분산된 유전체 박막제조 기술 확보 및 특성 향상 <ul style="list-style-type: none"> - 입자의 크기, 밀도와 광학적 특성 사이의 상관관계 규명 - 합금 박막의 응용 가능성 타진 - 재료, 공정 제어를 통한 특성 향상 - 다층 구조를 이용한 박막 제조 연구 					

3차년도(2004. 04. 01 ~ 2005. 03. 31)

- ▶ 반도체 나노 입자가 분산된 유전체 박막을 이용한 소자 개념 확립 및 제조 기술 개발
 - 소자의 기본 개념 도입
 - 소자에 적합한 재료와 공정의 선택 또는 개선된 공정에 대한 연구
 - 공정을 변화시켜 새로운 개념의 나노반도체 Quantum dot 재료 연구

3. 기대효과

가. 기술적 측면

- 기존 방법에 비해 밀도, 크기의 조절이 단순한 나노 입자 형성 기술 확보
- 대면적, 또는 원하는 부분에만 제조 가능
- 여러 종류의 산화물 및 금속 나노 입자가 포함된 절연체 박막 개발
- 전자소자, 자기 기록, 광응용 분야 등 다양한 분야로의 활용이 가능

나. 경제적 측면

- 기존 공정에 비해 가격 경쟁력이 뛰어남
- 복잡한 고가 장비 없이 나노 소자 제조가 가능한 방법임
- IT와 BT 등과의 융합에 의한 신산업 창출
- 원천 기술 확보로 기술 선진국으로 도약가능하며 기술 수출 효과도 기대
- 나노 소재 관련 전문가의 배출을 통한 산업계, 연구계로의 기여

4. 연구개발결과의 활용계획

1단계에서 개발된 원천기술을 이용하여 전자소자, 자성 응용 분야, 광전자 소자, 광부품, 센서 등으로 활용하기 위한 연구를 계속 수행할 예정이다. 아울러 여러 종류의 고분자 전구체와 합금 박막을 이용한 다 성분계 나노 입자가 함유된 고분자 박막을 제조하고 기술을 확보하여 이의 응용 가능성을 타진할 것이다. 몇 가지 구체적인 응용 분야를 정하고 이런 응용 분야에 적합하도록 나노 입자의 특성을 개선하여 소자를 제조하는 기술을 개발하고자 하며 또한 선진국의 전문가와 공동으로 본 소재의 특성향상, 응용분야 개척 등의 실용화 연구를 하고자 한다. 구체적인 응용분야에 대한 가능성이 타진되면 관련 기업체에 기술을 이전하도록 한다.

색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	폴리이미드, 박막, 양자점, 나노입자, 전구체, 반도체
	영 어	Polyimide, Thin film, Quantum dot, Nanoparticle, Precursor, Semiconductor

요 약 문

I. 제 목

박막 내에 분산된 반도체 양자점 제조공정

II. 연구개발의 목적 및 필요성

나노기술 중 양자점 제조 및 응용분야는 균일한 나노 입자(구조)를 형성할 수 있는 기술과 제조한 나노 입자의 크기에 따라 에너지 준위가 변화·조절이 가능하고 이런 양자효과를 이용하면 넓은 파장대의 광소자를 구현가능하며 양자점의 위치를 정렬해 양자점에 구속된 전자의 파동 함수들의 상호작용을 이용한 신개념의 소자 제작이 가능하다는 등 그 응용 분야가 무한히 많을 것으로 기대 된다. 그러므로 이런 기술의 개발과 상품화는 그 동안 등장한 기능성 소재의 효율성을 더욱 극대화시키며 신개념의 새로운 제품의 등장을 가져올 것이다. 구체적으로 기존의 광전자 소자의 기능성 향상, 나노 광집적소자 등의 새로운 소자의 출현, 그리고 차세대 고효율 평판 디스플레이 장치의 등장을 들 수 있다. 따라서 양자점 형성에 관한 연구과제는 새로운 형태, 조성을 가진 나노 물질을 제조하는 연구가 핵심이며 이와 아울러 나노 물질 특유의 새로운 기능성을 발견하는 연구도 필요할 것이다. 새로운 기능성을 발견하여야만 앞으로 이러한 특성을 이용한 나노 소자나 장치의 개발이 가능하기 때문이다.

기술 산업적 측면에서 국내의 화합물 반도체 뿐 아니라 산화물 관련 양자점 형성 기술은 연구 분야의 수준을 보면 아직 초보적인 연구단계에 있지만 본 연구를 통하여 균일한 나노 구조의 형성과 이를 토대로 우수한 특성을 갖는 소자가 개발된다면 국내 반도체 산업의 경쟁력을 바탕으로 향후 나노 소재 응용 분야에서 고부가가치 창출이 가능할 것으로 기대된다. 또한 본 연구 과제를 통해서 얻어진 기술은 나노 입자의 제조와 관련된 전자소자의 개발 기술에도 활용 가능하리라 예상하며 그 기술력 제고에 큰 기여를 하게 되리라 기대한다. 그러므로 본 연구의 결과는 균일한 나노 입자의 제조기술과 현재까지 국내의 비교적 취약한 분야이었던 다기능의 반도체 소자 분야로 기술 개발 및 사업화를 추진해 나갈 수 있는 기반을 제공할 수 있을 것이며, 더 나아가서는 우리나라 반도체 산업의 취약점으로 지적되는 메모리 중심에서 탈피하여 메모리와 함께 비메모리 반도체 산업

의 균형을 달성하고 기존의 기술을 기반으로 차세대 신개념의 광 관련 소자 개발에도 크게 기여하게 될 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- ▶ 박막 matrix 내에 분산된 산화물 반도체 Quantum dot 제조 기술 구현 및 검증
 - 현재 개발된 다양한 Polymer의 특성 검토를 통한 최적 재료 선택
 - Polyimide 이외의 유기 박막 재료 검토
 - TEM을 통한 나노 입자 분석
 - 나노 입자의 광학 특성 연구
 - 공정 조건에 따른 나노 입자 크기 및 밀도 변화 연구

- ▶ 다양한 특성을 가진 Quantum dot이 분산된 유전체 박막제조 기술 확보 및 특성향상
 - 입자의 크기, 밀도와 광학적 특성 사이의 상관관계 규명
 - 합금 박막의 응용 가능성 타진
 - 재료, 공정 제어를 통한 특성 향상
 - 다층 구조를 이용한 박막 제조 연구

- ▶ 반도체 나노 입자가 분산된 유전체 박막을 이용한 소자 개념 확립 및 제조 기술 개발
 - 소자의 기본 개념 도입
 - 소자에 적합한 재료와 공정의 선택 또는 개선된 공정에 대한 연구
 - 공정을 변화시켜 새로운 개념의 나노반도체 Quantum dot 재료 연구

IV. 연구개발결과

본 연구에서는 금속 박막의 증착, 폴리아믹산 도포, 큐어링 과정을 통해 폴리이미드내에 분산된 나노입자의 형성을 연구하였다. 먼저 기판상의 Cu, Zn, Fe 및 금속 및 NiFe 합금 박막을 증착하고 박막위에 BPDA-PDA계의 폴리아믹산을 스핀 코팅 방법으로 도포한 후 큐어링 온도와 시간을 변화시켜 가면서 나노입자의 크기, 밀도, 분포도를 제어 하였다.

(1) Cu 및 Zn 박막과 폴리아믹산의 반응에서는 폴리아믹산과 반응성이 큰 Cu 및 Zn가 폴리아믹산내에 용해되고 폴리아믹산이 폴리이미드로의 이미드화 공정을 거치면서 반응에서 제외된 Cu 및 Zn 원자가 이미드화 반응 부산물인 H₂O와 반응하여 Cu 산화물 및 Zn 산화물이 형성되었다. 큐어링 온도가 높을수록, 큐어링 시간이 증가할수록 이미드화 반응이 더 많이 진행되므로 Cu 및 Zn 산화물이 더 많이 형성되었다. 반면 큐어링 온도가 높을수록, 큐어링 시간이 길수록 확산이 용이하여 계의 표면에너지를 낮추기 위해 산화물 입자의 크기가 증가하였다. 본 실험 결과에서 산화물입자의 크기가 4 nm정도의 작은 입자가 $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 의 매우 큰 밀도로 형성되는 구조를 제조할 수 있어 다양한 용도로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

(2) Sn 및 Fe의 경우 폴리아믹산과 상대적으로 반응성이 떨어져 폴리아믹산과 반응하여 Sn, Fe 금속이 폴리아믹산내에 완전히 용해되는 것이 아니라 에너지가 높은 결정입계 같은 곳과 우선적으로 반응하여 박막이 입자 형태로 분리된다. 폴리아믹산이 폴리이미드로 이미드화되는 과정에서 생성된 H₂O가 금속을 산화시켜 초기 단계에서는 입자표면만 산화시키고 큐어링이 진행됨에 따라 서서히 입자 내부로 산화를 진행시켜 결국에는 대부분 산화물로 구성된 입자가 폴리이미드내에 생성된다. 이런 경우 입자는 폴리이미드내에 골고루 분산되어 존재하지 않고 단일층으로 형성되므로 고밀도 기록매체, 센서 등에 응용이 가능하다.

(3) Ni₈₀Fe₂₀ 합금 박막과 폴리아믹산의 반응에서는 상대적으로 반응성이 큰 Fe가 먼저 반응하고 Ni은 반응을 하지 않아 큐어링후 폴리이미드내에 Ni 나노입자가 단일층으로 형성되었다. 이 경우 Ni 입자의 크기는 5 nm정도이며 밀도는 $1.3 \times 10^{13}/\text{in}^2$ 였다. 이런 Ni입자를 이용하면 10T bit 이상의 밀도를 가지는 고밀도 자기 기록 매체, 또는 나노 입자를 이용한 소자제조에 응용될 수 있을 것이다. 이 결과는 폴리아믹산과의 반응성을 고려하여 원소를 잘 조합하면 여러 종류의 나노 입자 형성을 제조할 수 있다는 것을 기대할 수 있다.

(4) 본 연구에서 개발된 나노 입자의 제조 방법은 분자 수준에서 공정을 제어하므로 나노 입자의 크기, 밀도조절이 용이하며 금속박막증착, 폴리머 전구체 도포 및 열처리 공정만 필요하므로 값비싼 장비를 사용하지 않아 경제적이며 제조공정도 단순하여 공정제어가 용이하며 재현성이

뛰어나다. 또한 산화물, 금속 등 다양한 시스템의 나노 입자의 제조가 가능하며 대면적에도 용이하게 제조할 수 있다. 형성된 입자의 크기도 금속의 종류에 따라 4-5 nm에서 10 nm 정도로 매우 작은 입자의 형성이 가능하며 $10^{12}/\text{cm}^2$ 이상의 고밀도 입자의 제조도 가능하다. 이렇게 고분자 절연체내에 분산된 금속 또는 반도체 산화물 나노 입자는 나노 플로팅 플래시메모리, 단전자 소자 등의 전자소자, 자성입자를 이용한 고밀도 자기 기록매체, 센서, 광자기 소자 등에 그 응용이 기대된다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1단계에서 개발된 원천기술을 이용하여 전자소자, 자성 응용 분야, 광전자 소자, 광부품, 센서 등으로 활용하기 위한 연구를 계속 수행할 예정이다. 아울러 여러 종류의 고분자 전구체와 합금 박막을 이용한 다 성분계 나노 입자가 함유된 고분자 박막을 제조하는 기술을 확보하여 이의 응용 가능성을 타진할 것이다. 몇 가지 구체적인 응용 분야를 정하고 이런 응용 분야에 적합하도록 나노 입자의 특성을 개선하여 소자를 제조하는 기술을 개발하고자 하며 또한 선진국의 전문가와 공동으로 본 소재의 특성 향상, 응용 분야 개척 등의 실용화 연구를 하고자 한다. 구체적인 응용분야에 대한 가능성이 타진되면 관련 기업체에 기술을 이전하도록 한다.

S U M M A R Y

Nanotechnology based on materials on a nanometer scale is believed to play a large part of future technology in the 21st century together with biotechnology and information technology. In order to apply this nanotechnology, a functional material must be fabricated on a nanometer scale.

This research describes a new technique of fabrication nano-sized particles in an insulating medium utilizing the reaction between polyamic acid (PAA) and metals during imidization of the polyamic acid. Although there are many existence methods of forming nano-sized particles in insulators, they have disadvantages, involving complex and costly manufacturing processes. In addition, the processes are often difficult to control the particle size or result in low uniformity of particle size and density and unstable structure. This research is focused on development of a new process that forms fine particles with are uniform and dense using simple and commonplace equipment.

There to thirty-nm thick Cu, Zn, Sn or Ni₈₀Fe₂₀ thin films were sputter-deposited on the substrates. Then the metal films, were coated with PAA, a precursor material for polyimide (PI). After the PAA coating, the thin film stacks were thermally cured to form a PI layer. Through observations with transmission electron microscopy, fine particles were formed inside the PI film. Distribution and formation mechanism of nano-sized particles were different depending on the type of thin metal films used. In case of Cu and Zn, these thin films reacted with PAA and were completely dissolved in PAA. During imidization of PAA into PI by thermal curing, oxide particles of respective metal film precipitated uniformly within the PI layer. By controlling the curing temperature and holding time, fine particles, whose average size was 4–5 nm and density was $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ could be formed. however, in case of Sn and Fe thin films, during reaction with PAA, interfaces and grain boundaries were preferentially attacked by the acid so that the metal film was partially oxidized and separated into individual particles during heat treatment. In this case, oxidized metal particles were distributed in a single layer. In case of the reaction between Ni₈₀Fe₂₀ thin films and PAA, because Fe, which is more susceptible to reaction, selectively reacted with PAA while Ni remained metallic phase during curing, metallic Ni particles were formed in PI in a single layer.

In conclusion, uniformly distributed nano-sized particles with high density, embedded in PI, were fabricated by reacting PAA with different metal or alloy thin films. It was also demonstrated that the particles size, distribution, and morphology can be easily controlled by changing the thickness of the thin film and curing conditions, It is expected that these particles can be applied to many different future applications including single-electron-transistor, flash memory, high density recording media, and optical devices.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction

Chapter 2. Development of technology

Chapter 3. Experimental procedure and results

Chapter 4. Research achievement

Chapter 5. Practical using plan

Chapter 6. Reference

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 나노기술의 발전과 특징

제 2 절 연구의 필요성

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 나노 기술 개발 정책과 연구동향

제 2 절 지금까지의 연구결과의 문제점 및 본 연구의 접근 방법

1. 지금까지의 연구결과 및 문제점

2. 본 연구의 접근 방법

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 이론적 배경

1. 양자현상과 양자점

2. 양자점 형성공정

제 2 절 실험방법

1. 기판 준비

2. 금속 박막 형성

3. 폴리아믹산 도포 및 큐어링

4. 광학특성 측정

5. 투과 전자현미경 관찰용 시편 제작

제 3 절 연구내용

1. Cu 박막을 이용한 나노 입자 형성

2. Zn 박막을 이용한 나노 입자 형성

3. Sn 박막을 이용한 나노 입자 형성

4. Fe 박막을 이용한 나노 입자 형성

5. NiFe 박막을 이용한 나노 입자 형성

제 4 절 연구결과

제 4 장 목표달성도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1절 나노기술의 발전과 특징

나노기술이란 1-100나노미터 크기에서 원자, 분자, 거대 분자를 사용하여 개발하는 기술로, 이 영역에서 현상과 소재를 연구하여, 작은 길이의 특성에서 파생되는 성질과 기능을 이용하여 새로운 구조, 소자, 시스템을 만드는 과학 기술 영역을 말한다 (Research and technology development at the atomic, molecular or macro-molecular levels, in the length scale of approximately 1-100 nanometer range, to provide a fundamental understanding of phenomena and materials at the nanoscale and to create and use structures, devices and systems that have novel properties and functions because of their small and/or intermediate size, CMP Scientifica Opportunity Report). 나노기술은 물리학자이며 노벨상 수상자인 Richard P. Feynman이 1959년 ‘There is Plenty of Room at the Bottom’ 이라는 제목의 강연에서, 원자 한개 한개의 수준에서 물질, 소자 및 기계를 조립하는 것이 머지않아 가능하게 될 것이라고 시사한 역사적인 예언이 효시가 되었다. 그가 전 세계의 모든 정보가 2백 분의 1인치 크기의 정육면체에 기록할 수 있는 날이 올 것이라고 예언한 것이 이미 40 여년전의 일이다. 또한 K. Eric Drexler는 1986년 창조하는 기계 : 다가오는 나노기술 시대(Engines of Creation : The Coming Era of Nanotechnology) 라는 책에서 분자기계(Molecular Assembler)의 개념을 제시하고 나노기술의 미래상을 묘사하고 있다. 여기서 분자기계라는 것은 살아 있는 세포보다도 훨씬 작은 조립기계를 의미한다.

1981년 IBM의 Binnig와 Rohler에 의해 주사터널링현미경(Scanning Tunneling Microscopy: STM)이 개발되어 원자 한개 한개 수준에서의 관찰, 조작이 가능하게 되었다. 그 영향은 매우 커서 지금까지 가상의 세계에 가까웠던 나노미터의 세계가 단숨에 현실의 세계로 나타나게 되었을 뿐만 아니라 결국 나노기술 연구에 기폭제가 되었다. 이어서 1986년 Gerd Binnig는 스탠포드대학과 공동으로 도전체뿐 아니라 절연체표면도 관찰할 수 있는 방법인 AFM(Atomic Force Microscope, 원자력간 현미경)을 개발하였다. 이것은 Cantilever의 끝에 붙인 탐침과 시료와의 사이에 작용하는 原子사이의 힘을 응용하여 시료 표면의 요철을 원자레벨에서 측정하는 것이다. 1990년에는 IBM의 Eigler 박사가 STM의 눈과 손 역할을 하는 금속 탐침을 응용하여 극저온에서 원자 하나하나를 움직여 원하는 위치에 배열하는데 성공하였다. 따라서 언젠가는 상온에서도 원자 및 분자를 마음대로 떼었다 부쳤다 할 수 있고, 어느 물질이든지 원하는 구조 및 화합물을 만들 수도 있다는 것을 예시한 것

이다. 예를 들면, 솟으로부터 다이아몬드를 만들 수 있음을 의미한다. 그러나 상온에서 레고 블록을 조립하는 것처럼 원자 하나, 분자 하나를 끼워 맞추는 것은 원자의 요동 때문에 불가능하다. 즉 한 개 한 개가 아닌 적어도 10개 이상의 원자를 동시에 움직이는 조립이 되어야 화학적으로 안정된 물질 제작이 가능하다.

한편 나노소재분야에서 중요한 발견으로 풀러렌과 탄소나노튜브가 있다. 풀러렌(Fullerene)은 1985년 영국 Sussex대학의 Kroto와 미국 Rice대학의 Curl과 Smalley가 발견하여 1996년 노벨화학상을 공동 수상한 물질로서, 탄소원자가 속이 빈 축구공 모양으로 결합하고 있는 분자구조를 하고 있다. 풀러렌이라는 말은 건축가 B. Fuller의 이름에 연유하며, 탄소수에 따라 C60, C70, C76, C78 등이 알려져 있다. 각종 새로운 물성이 풀러렌을 통해 기대되기 때문에 풀러렌의 합성과 응용에 대한 연구가 현재 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 탄소나노튜브(Carbon Nanotube)는 1991년 NEC 시스템 디바이스 기초연구본부의 스미오 이이지마 주석연구원(名城大學 이공학부 교수)이 발견한 것으로 탄소원자가 직경 0.5-10 nm의 실린더상으로 배열된 물질이다. 나노튜브의 강도는 철강재료 보다 100배 이상 크지만 무게는 6분의1정도이며, 지금까지 발견된 반도체 물질 중 반도체 특성이 가장 좋은 것으로 알려져 있다. 또한 전자방출특성, 수소가스의 흡수/저장 등 많은 기능을 갖고 있어 에너지, 정보통신, 생체, 의약 등 광범위한 분야에서 응용이 기대되며, 가장실용화 가능성이 큰 나노소재로서 그 합성과 응용이 다양하게 연구되고 있다.

나노기술의 특징은 기존 물질의 화학성분을 변화시키지 않고 눈에 보이지 않는 나노수준에서 조작하면 기존의 눈에 보이는 μm 크기에서 나타나지 않는 전혀 새로운 특성들의 구현이 가능하고, 이를 통해 물리적/화학적/전기적/기계적 특성 향상을 이룰 수 있다는 것이다. 이는 물질을 나노구조로 하면 뉴턴 역학보다 양자역학 법칙을 따르게 되며, 이 같은 특징으로 인해 전자운동이 연속이 아닌 불연속적으로 작용하게 되기 때문이다. 또한 물질의 크기가 작아질수록 부피대비 표면적이 점점 커지게 된다. 표면적이 크게 된다는 사실은 그만큼 반응할 수 있는 면적이 크게 된다는 것이다. 이를 응용하여 각종 촉매, 환경정화 용 필터 등 무궁무진한 응용이 가능하다. 또한 나노기술은 극미세 영역에서 새로운 과학기술 창출과 기존 제품의 성능 향상 및 부가가치 증대를 추구하고 있어, IT (Information Technology), BT (Biotechnology), ET (Environmental Technology) 와 함께 21세기의 신산업혁명을 주도할 핵심 기술로 등장하고 있다 [1-3].

Table1. 나노기술의 주요이정표.

연도	연구성과
1928	근접장 광학현미경 (SNOM) 의 원리 제안
1932	투과형 전자현미경 (TEM) 개발
1938	주사형 전자현미경 (SEM) 개발
1959	원자레벨에서 물질/소자/기계 조립가능성 시사 (Richard P. Feynman)
1972	근접장 광학현미경 (SNOM)이 실험적으로 확인
1975	양자세션, 양자점 제창
1981	주사형 터널 현미경 (STM) 개발 (Gerd Binnig/Heinrich Rohrer)
1981	HEMT (고전자 이동도 트랜지스터) 개발
1985	풀러렌 발견 (Robert F. Curl/Harold W. Kroto/Richard E. Smalley)
1986	분자기계 개념 도입 (K. Eric Drexler)
1986	원자간력 현미경 (AFM) 개발
1991	탄소나노튜브 발견 (Sumio Iijima)
1998	128 메가비트 단일전자 메모리 실온 동작실험 성공
2000	미국 국가나노기술발전전략 (NNI) 발

제 2절 연구의 필요성

나노기술 중 양자점 제조 및 응용분야는 균일한 나노 입자(구조)를 형성할 수 있는 기술과 제조한 나노 입자의 크기에 따라 에너지 준위가 변화·조절이 가능하고 이런 양자 효과를 이용하면 넓은 파장대의 광소자를 구현가능하며 양자점의 위치를 정렬해 양자점에 구속된 전자의 파동 함수들의 상호작용을 이용한 신개념의 소자 제작이 가능하다는 등 그 응용 분야가 무한히 많을 것으로 기대 된다. 그러므로 이런 기술의 개발과 상품화는 그 동안 등장한 기능성 소재의 효율성을 더욱 극대화시키며 신개념의 새로운 제품의 등장을 가져올 것이다. 구체적으로 기존의 광전자 소자의 기능성 향상, 나노 광집적소자 등의 새로운 소자의 출현, 그리고 차세대 고효율 평판 디스플레이 장치의 등장을 들 수 있다. 따라서 양자점 형성에 관한 연구과제는 새로운 형태, 조성을 가진 나노 물질을 제조하는 연구가 핵심이며 이와 아울러 나노 물질 특유의 새로운 기능성을 발견하는 연구도 필요할 것이다. 새로운 기능성을 발견하여 야만 앞으로 이러한 특성을 이용한 나노 소자나 장치의 개발이 가능하기 때문이다.

기술 산업적 측면에서 국내의 화합물 반도체 뿐 아니라 산화물 관련 양자점 형성 기술은 연구분야의 수준을 보면 아직 초보적인 연구단계에 있지만 본 연구를 통하여 균일한 나노 구조의 형성과 이를 토대로 우수한 특성을 갖는 소자가 개발된다면 국내 반도체 산업의 경쟁력을 바탕으로 향후 나노 소재 응용 분야에서 고부가가치 창출이 가능할 것으로 기대된다. 또한 본 연구과제를 통해서 얻어진 기술은 나노 입자의 제조와 관련된 전자소자의 개발 기술에도 활용 가능하리라 예상하며 그 기술력 제고에 큰 기여를 하게 되리라 기대한다. 그러므로 본 연구의 결과는 균일한 나노 입자의 제조기술과 현재까지 국내의 비교적 취약한 분야이었던 다기능의 반도체 소자 분야로 기술 개발 및 사업화를 추진해 나갈 수 있는 기반을 제공할 수 있을 것이며, 더 나아가서는 우리나라 반도체 산업의 취약점으로 지적되는 메모리 중심에서 탈피하여 메모리와 함께 비메모리 반도체 산업의 균형을 달성하고 기존의 기술을 기반으로 차세대 신개념의 광 관련 소자 개발에도 크게 기여하게 될 것이다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1절 국내외 나노 기술 개발 정책과 연구동향

나노 기술은 그 기술 특성상 전 산업 범위, 전 기술영역에 영향을 미치게 되므로 나노기술에 대해서는 각국별로 국가차원에서 장기 개발전략을 수립하여 지원하고 있다. 미국은 이미 1996년부터 나노기술의 연구 및 개발과 관련된 세계적 동향의 종합조사를 수행한 이후 이를 바탕으로 1998년에 국가 나노기술 개발 전략(National Nanotechnology Initiative: NNI)에 착수하여 5개 부분: 구성된 기초연구, 원대한 도전, 우수 센터 및 네트워크, 연구 인프라 구축, 사회적 연계 및 인력으로 나누어 지원하고 있다. 미국은 2002년에는 6억7천9백만 달러를 투자하였고 2003년에 7억 7400만불, 그리고 2004년도에는 8억 4900만불로 증가시켰다. 또한 2003년 12월, 부시 미 대통령은 ‘나노연구법안’에 서명함으로써 인하여 향후 4년간 미 행정부가 약 4조원(37억 달러)에 달하는 연구비를 NT 분야에 집중 투입하게 된다. 일본은 1980년대부터 나노기술의 실용적인 잠재력을 높이 평가하고 나노기술 개발에 주력하여 왔으며 이의 종합적인 지원 및 전략 수립을 위해 2001년 미국의 NNI와 유사한 나노기술개발 프로그램을 국가차원에서 수행하기 위해 종합계획을 수립하여 추진 중에 있다. 또한 일본은 NT분야에 2003년에는 8억 7300만불을 투자하였으며 지난 2002년부터 ‘經團連’이 주축이 돼 기존 ‘N플랜21’을 확대한 ‘N-플랜2002’란 NT 개발프로젝트를 가동하고 있으며 투자규모도 매년 10억 달러에 이를 정도로 미국보다 더욱 적극적으로 NT 분야에 투자하고 있다.

유럽에서의 나노기술 개발노력은 국가 프로그램, 유럽연합(EU)의 공동프로젝트 및 네트워크 그리고 대형기업 등의 조합으로 이루어지고 있다. 유럽위원회는 제6차 Framework Program (2003~2006)의 중점분야로 NT를 선정하고 총13억 유로(1조 4천억원)를 투자하고 있으며 나노 전자공학보다는 에너지환경, 생명과학 및 유전공학에 집중하고 있다. 또한 영국의 상무부 (DTI: Department of Trade and Industry)는 영국의 유망기술 분야를 강화하기 위한 프로그램의 일환으로 나노기술 프로젝트를 지원하기 위하여 2003년 12월부터 4,000만 파운드(6,400만 달러)를 투자하고 있다. 우리나라는 2002년에는 제1차 나노기술 전문위원회를 개최하여 2002년도 나노기술발전시행계획을 심의, 확정하였으며 과학기술부는 나노기술개발촉진법을 발표 하였다. 이 나노기술개발촉진법의 후속조치로 나노기술전문위원회, 융합기술 개발, 전문연구소 설립·지정, 인프라 확충 등 법 시행에 필요한 구체적 시책 및 사업 등을 반영한 ‘나노기술개발촉진법’ 시행령 제정 추진 (시행일 : ’03. 6) 하였다. 나노기술개발촉진법 제정에 따른 후속조치로 나노기술전문연구소 지정(필요시 전문연구소 설립 검토), 나노기술에 대한 측정표준체계의 확립, 나노기술에 대한 윤리적·법적·사회적

영향평가 (ELSD) 등이 추진 중이다.

또한 나노기술이 새로운 과학기술 영역을 창조하고 기존산업의 고성능화를 가져옴으로써 21세기의 새로운 산업혁명을 주도할 핵심 기술로 등장함에 따라 정부에서는 이러한 나노기술이 미래산업기술의 핵심기술이라고 판단하여 종합발전계획을 수립하여 시행하고 있다. 그 핵심이라 할 수 있는 나노종합팹센터는 2004년 1월 9일 기공식으로 시작하여 오는 2010년까지 총 2,900억원이 투자되자는 이 사업은 3단계에 걸쳐 나노 소자 제작 및 시험, 분석, 측정, 가공에 필요한 나노 관련 고가의 장비가 일괄 확보된다. 나노종합팹센터는 산학연 연구주체가 공동으로 활용할 수 있는 종합연구시설로 국내외 나노기술개발의 중심역할을 담당하게 된다.

우리나라는 나노 소자, 나노 소재, 나노 공정장비 분야를 중점적으로 연구하고 있으며, 특히, 프론티어 사업단 중 테라급 나노 소자 사업단에서는 Tera급 나노 소자 개발을 목표로 하고 있으며, 최근 30 nm SONOS(Silicon-Oxide-Nitride-Oxide-Silicon) 메모리소자를 세계 최초로 제작하였으며, 40 nm급 InGaAs 고전자 이동도 트랜지스터 제작을 하였다. 나노 소재기술개발사업단에서는 고강도 나노 소재와 환경에너지 소재, 광학 나노 소재 등 개발을 목표로 최근 200 nm이하의 등축결정 조직 안정화 기술 및 고강도, 고속형성 벌크 Al 소재를 이용한 고정밀 부품 제조기술을 개발하고 있으며 동합금의 강소성 가공에 의한 결정립을 100 nm이하로 제어하는 기술에 근접하고 있다 [4]. 나노메카트로닉스기술개발 사업단에서는 나노 공정기술 및 공정장비 개발을 목표로, 100 nm에 근접한 나노 구조물 공정과 임프린팅 방식의 연구개발용 공정장비 제작에 성공하였고, 나노 측정 instrument 개발을 추진하고 있고, 헤모글로빈 및 콜레스테롤 측정 바이오 센서 개발의 개가를 이루고 있다 [5].

또한, 창의적 연구진흥사업 등의 사업으로 국내 대학에는 FePtC, CoCrPt 합금박막 및 자기조립 방법에 의해 제작된 나노점 배열 등 테라급 초고밀도 자기기록 물질을 개발, 세계 최고 수준의 구동정도 (12.3 nm)를 구현한 생체모사 디지털 실리콘 근육칩 개발 등의 성과를 나타냈고, 탄소 나노 튜브, 분자선을 이용한 1차원 형태의 능동소자의 작동원리와 새로운 소자 개념을 창출하였으며, 균일한 자성체 나노 입자의 크기를 10 nm 전후로 정밀 조절 합성하는 방법을 개발하여 테라비트급 하드드라이브 출현의 가능성을 보여주고 있다. 또한, 나노 요소 기술개발에 관련해서는 고속 AFM 리소그래피 이용 패널 제작 및 정밀제어와 단원자층 증착에 관한 연구를 진행하고 있다 [6].

미국의 경우, 해군연구소 (Navel Research Laboratory)는 주로 고밀도 비휘발성 메모리, 생물학적 및 화학적 센서, 생물-전자 계면에 관한 연구 등을 하고 있으며, 통합 나노기술 센터 (CINT)는 나노구조를 마이크로 및 매크로 세계와의 통합을 모색하고 있다. 또한, 우주항공국 (NASA)에서는 내장센서, 로봇, 인체 건강 모니터링 및 자기 수리 기능을 갖추고 현재의 재료중량 보다 절반이하이며 10 배 강한 재료로 만들어진 우주차량 및 우주선을 계획하고

있다. 더불어 연구자들에게 장비활용을 지원하기 위하여 코넬대학에서 구축하고 있는 NNUN(National Nanofabrication Users Network)의 임무는 미국 내 연구진에게 고등 나노랩 장비와 전문기술지식에 접근할 수 있도록 하고 있다.

콜롬비아 대학 나노센터에서는 “분자우회를 위한 절연체 설계”, “트랜지스터 기능을 지닌 분자구조 설계” 등을 수행하고 있다. 산업체에서는 IBM은 나노튜브 트랜지스터, 100 nm 이하의 미세식각공정, 그리고 분자전자소자 등에, HP는 분자 전자 소자 (Molecular Electronic)에 집중하고 있다.

일본의 대표적 나노테크놀러지 연구기관으로서는 ETL (Electro-technical Laboratory), Institute of Molecular Science, JRCAT (Joint Research Center for Atom Technology), Kyoto University, NAIR (National Interdisciplinary Research), NEC, NRIM (National Research Institute for Metals), RIKEN (Institute of Physical and chemical Research), Tohoku University 등이고, 반도체 관련 표면기술 등에서는 미국 및 유럽을 앞서 가고 있다. 금속재료기술연구소에서는 석영 (SiO_2)에 파장 1-2 나노미터의 전자빔으로 결정 구조를 바꾸는 기술을 개발하고 있으며, NEC 연구개발 그룹의 이시마 스미오 수석 연구원이 발견한 탄소분자 『탄소나노튜브』를 얇은 평판 디스플레이에 이용하는 연구가 진전되고 있다. AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)는 금속 클러스터를 이용한 에칭으로 실리콘 나노 원주를 가공하는 방법과 포토닉 결정방법으로 패널을 제조하는 기술을 개발하였으며 금 나노 클러스터 Aerogel Incorporating, 나노 입자의 입자제어기술, 기능성 세라믹 초미세 입자의 합성기술과 에너지 변환에 응용 등에 관한 연구를 추진 중이다. NIMS (National Institute for materials Science)에서는 이차원 배열 금속 나노 입자 재료에 대한 연구를 추진하여 고속 광스위칭 재료를 개발하였으며, 탄소나노튜브가 온도계로 작용하는 것을 세계 최초로 발견하여 카본 나노 온도계를 개발하였다. 또한 실리콘 기관상의 자기조직 패턴 제작기술인 산화아연 나노 패턴기술 및 나노 다이아몬드 박막 기술에 대한 연구를 추진 중이다.

독일은 에너지, 환경, 정보 및 건강 4대 분야에 연구개발 초점을 맞추고 있으며, 특히 나노기술을 이용한 장비나 장치 개발에 주력하고 있다. 이중 CAESAR (Centre of Advanced European Studies and Research)는 박막적응필름, 스마트재료, 단백질응집 등의 분야와 자동차에 적용하기 위한 박막필름 센서 개발에 주력하고 있다. 프랑스는 CNRS를 중심으로 약 40개의 연구소와 약 20 여개의 화학 관련 연구소에서 나노 입자 및 나노 구조화 소재에 관한 연구사업을 진행하면서, 집중 연구 분야로는 분자전자공학, 반도체 및 나노 자성, 촉매, 나노 필터 등이며, 특히 지금까지 구축한 생명공학 분야에 나노기술을 접목한 연구 분야에 집중하고 있다. 스위스의 경우는 핵심 주력인 정밀가공과 의약산업에 바탕을 둔 나노과학기술에 주력하고 있다. 반면, 영국 국립 물리연구소 (NPL)는 세계적인 수준의 나노계측센터로서

기초과학 분야를 포함한 다양한 나노기술분야의 연구를 촉진하고 있고, 특히 최근에는 나노 바이오 분야의 물리적인 특징과 이의 응용을 집중 연구하고 있다.

중국은 나노소재 기술 중 나노 마이크로결정 제작, 탄소나노 튜브, 나노세라믹스 등의 분야는 세계적인 수준에 도달한 것으로 알려지고 있다. 또한, SCI에 게재된 중국 과학자의 나노 과학기술 전체 논문 수가 미국, 일본에 이어 3위를 기록하였다. 1996-2000 년 동안 SCI에 수록된 전체 나노관련 논문수 증가율에서 중국은 평균 성장률 24.8%를 기록하였으며, 전세계 나노관련 논문의 9.0%인 1,707 편을 수록하여 세계 3위를 차지하였다. 중국과학원(CAS)은 과학원의 11개 기관이 공동으로 나노기술에 관한 프로젝트를 통해서 나노 구조물의 합성기술, 나노 디바이스 제작을 중점적으로 연구하고 있다 [7].

제 2절 지금까지의 연구결과의 문제점 및 본 연구의 접근 방법

1. 지금까지의 연구결과 및 문제점

양자점을 형성시키는 방법(Synthetic for Quantum Dot)에는 현재 여러 가지가 제시되어 지고 있는데 생성된 양자점 들의 위치에 따라, 기판(substrate) 위에 양자점을 형성, 성장시키는 것과 기판 또는 절연체 박막 내에 형성하거나, 기판 위에 양자점을 선택된 영역에만 형성시킨 후 그 위에 다층의 박막을 입히는 많은 방법들이 시도되어 왔는데, 이러한 기술들은 얇은 박막이나 기판 위에 형성시키는 일종의 “Embedded Quantum Particle” 에 목적을 두고 그 제조 방법과 접근 개념에 다양성을 보여 왔다. 그 동안 시도되었던 방법들은 그 생성 방법에 있어서 기존의 스퍼터링법과 증발 증착법 [13-16], CVD, 에피택시 방법을 그대로 사용하면서 입자의 크기와 분포상태 그리고 응집이 일어나는 효과를 최소화하려는 노력을 하고 있으며 공정 중에 생기는 문제점들을 해결, 응용하면서 점차 발전해 나가고 있다. 그 외에 precursor를 기상화 시켜 열 증발을 이용한 불활성 기체응축 [17,18], Microwave Plasma, Laser Ablation [19-21]을 이용하는 기상합성 방법, 금속 유기물을 연소화염이나 Hot-Wall Reactor를 이용하여 분해 합성하는 화학기상응축공정 등이 널리 이용되고 있으며 고전적인 에어 졸 분사 방법 (그림 1의 (b) 참조) [22]을 응용하여 상압 혹은 낮은 진공도 에서 금속/합금, 세라믹 나노 분말, 도핑형태의 나노 복합분말을 포함하는 재료를 제조하거나 또는 기판에 직접 분사 시켜 다량의 나노 입자를 포함하는 재료를 제조하는 방법 [22,23]도 있다. 하지만, 이런 방법들은 입자의 정확한 분포 상태 제어, 분사된 막의 정확한 두께 조절이 힘든 단점이 있었다.

수용액 상에서의 공정 [24-32]을 살펴보면, 형광체 입자 사이의 응집을 방지하고 precursor를 제조하여 핵 성장에 의하여 조립, 성장시키는 방법이 일반적인데 여기에는 형

광체 원료 물질의 수용액과 발광 효과를 갖는 금속을 포함하는 화합물의 수용액을 혼합하여 석출 시킨 후 이를 기상의 형광체 원료 물질과 열처리하여 반응시켜 발광 중심을 첨가한 나노 입자 형광체를 제조하여 기판에 부착시키는 화학적인 방법이 있다 [28].

최근에는 이온주입공정을 응용하여 가속 전압과 기판의 온도를 조절하여 기판 내에 원하는 금속 입자를 형성, 그 분포까지 정확하게 조절하는 등 그 제조방법들에 다양성을 보이고 있다. [33-36]. 하지만, 그 동안 시도되어 왔던 기술들은 제조 시 나노 입자의 응결, 소결 및 열처리에 따른 bulk화, 다양한 촉매 및 첨가제의 필요, 생성되는 입자의 throughput의 문제점이 있으며, 제조 방법에 있어서 다소 복잡하며 많은 시간과 비용을 들여야 하는 많은 난제를 포함하고 있다.

그 밖에도 기존의 진공 박막 증착 방법을 이용한 방법들이 시도되고 있는데 그 중 가장 대표적인 방법으로 Molecular Beam Epitaxy(MBE)와 Metal-organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)이 있다. MOCVD는 양자점을 구성하는 원료가스를 반응기에 집어넣고 기판에서 화학반응을 일으키게 하여 생성된 물질을 기판에 입히는 방법이다. 현재까지는 조성, 계면 제어 등이 용이한 MBE를 이용한 양자점 성장이 주류를 이루고 있지만 초고진공 유지에 대한 부담이 없고 대량생산이 용이한 MOCVD를 이용한 양자점 성장 연구가 꾸준히 증가하고 있다. 그 중 GaAs계 양자점의 성장에 주로 많이 사용되고 있는 화합물 반도체 양자점 성장에서는 MOCVD가 주종을 이루고 있는데 Si기판 위에 SiGe 또는 순수한 Ge을 얇게 입혀서 양자점을 만드는 방법이 있다 (그림 1의 (d) 참조) [37]. 이러한 진공 증착시스템에서의 박막 성장을 이용한 방법 중 현재 가장 활발히 연구되고 있는 것이 박막의 성장 모드를 이용한 자발형성 양자점 형성이다 [38]. 일반적으로 양자 우물 형성에 대한 연구가 이미 오랫동안 진행되어 왔는데 처음 양자점이 제안 되었을 때에는 당시의 기술로 얻을 수 있었던 양자우물 구조를 사진식각 방법에 의하여 수백 Å크기로 잘게 나누는 방법이 사용되었다. 그러나 이러한 사진식각 방법은 반응성 이온을 이용한 비등방성 식각을 이용한 것이므로 수백 Å크기의 양자점을 만들 수는 있었으나 이온 충돌에 의한 결함이 양자점 내에 많이 분포하게 되었다. 또한 양자점 내에 결함이 분포하지 않는다고 하더라도 형성된 양자점을 소자로 이용하기 위해서는 양자점 위에 양자점 보다 밴드 갭이 큰 물질로 덮여야 한다. 이 경우 양자점 형성 후 대기 중에 노출됨으로 형성된 양자점 표면의 계면 상태를 제거하면서 재 성장하는 것이 매우 어려운 일이었으므로 이런 방법으로 전기 광학적 성질이 우수한 양자점을 형성하는 것은 크게 성공하지 못하였다. 그러나 격자 상수가 큰 물질을 그것보다 격자상수가 조금 작은 기판 위에 형성될 때에 적절한 성장 조건을 만들어 주면 격자상수 차이에 의한 응력 효과로 저절로 양자점이 형성된다는 것을 발견하였다. 이 경우에는 양자 구조를 위하여 기판을 대기 중으로 빼내는 일이 없이 전체 소자구조를 한꺼번에 성장할 수 있어 재성장에 의한 결함형성 문제를 근본적으로 제거할 수 있는 장점이 있으며 기존의 양자우물 구조의 소자 구조 성장

대신 양자점 성장만을 대체하면 되므로 기존의 소자구조 성장 기술을 그대로 사용할 수 있는 장점이 있다. 이러한 자발형성 양자점 형성기구에 대한 이론적인 내용으로 박막 성장모드에 서부터 시작된다. 일반적으로 박막이 성장되는 모드를 세가지로 분류하는데 첫 번째 모드는 단결정 기판 위에 격자상수가 다른 물질을 성장할 때 격자상수의 차이에도 불구하고 박막이 기판의 격자상수를 따라가면서 층상으로 자라는 경우이다. 이러한 성장 방법을 층상성장 (layer-by-layer)이라 하고 이러한 성장 방법에 대한 이론을 제공한 사람의 따서 Frank-van der Merwe 성장모드라고 한다. 또 다른 방법으로 박막이 형성될 경우 박막의 표면 에너지가 기판의 표면 에너지보다 큰 경우로서 박막이 고전적인 핵 성장 및 성장의 양상으로 자라게 되는데 이 경우에는 박막 형성 초기에 불연속적인 막이 형성되고 섬 (island) 을 하게 되며 이를 Volmer-Webber 성장 모드(V-W 모드)라고 한다. 거의 대부분의 박막 성장이 V-W 성장 모드를 따르는 것으로 알려져 있다. 그러나 이 둘을 결합한 성장 모드가 자연계에서 발견되는데, 초기에는 Frank-van der Merwe 성장모드를 따르다가 박막의 두께가 어느 정도 이상이 되면 평탄했던 박막의 표면이 불안정해져서 표면이 거칠어지게 되어 수백 Å의 섬으로 자발적으로 형성되는 모드이다. 이러한 방법으로 형성된 양자점을 자발 형성 양자점이라고 하며 이러한 모드를 Stranski-Krastanow 성장 모드 (S-K 모드)라고 한다.

상기에서 열거한 종래의 양자점 형성기술과 그 응용에 대한 내용은 다음과 같이 정리 할 수 있다.

기존의 CVD 방법 및 PVD 방법, 가스 상에서의 증발 (Gas-Phase Evaporation) 방법을 응용에 의한 나노 입자 형성

- 기존의 물리적, 화학적 증착 방법의 응용 및 개선 효과에 따른 입자 형성
- 기존의 진공 시스템과 상호 연계가 가능하여 바로 제조가 가능
- 공정 시 반응 가스와의 한계성으로 인해 다중 성분의 증착이 불가능
- 공정 중 작업자에게 많은 위험성이 내재

Polymer/Metal 계 나노 입자를 기판 위에 형성 반응 기상 내에서 액체 분사 방법에 의한 기판 위의 나노 입자의 형성

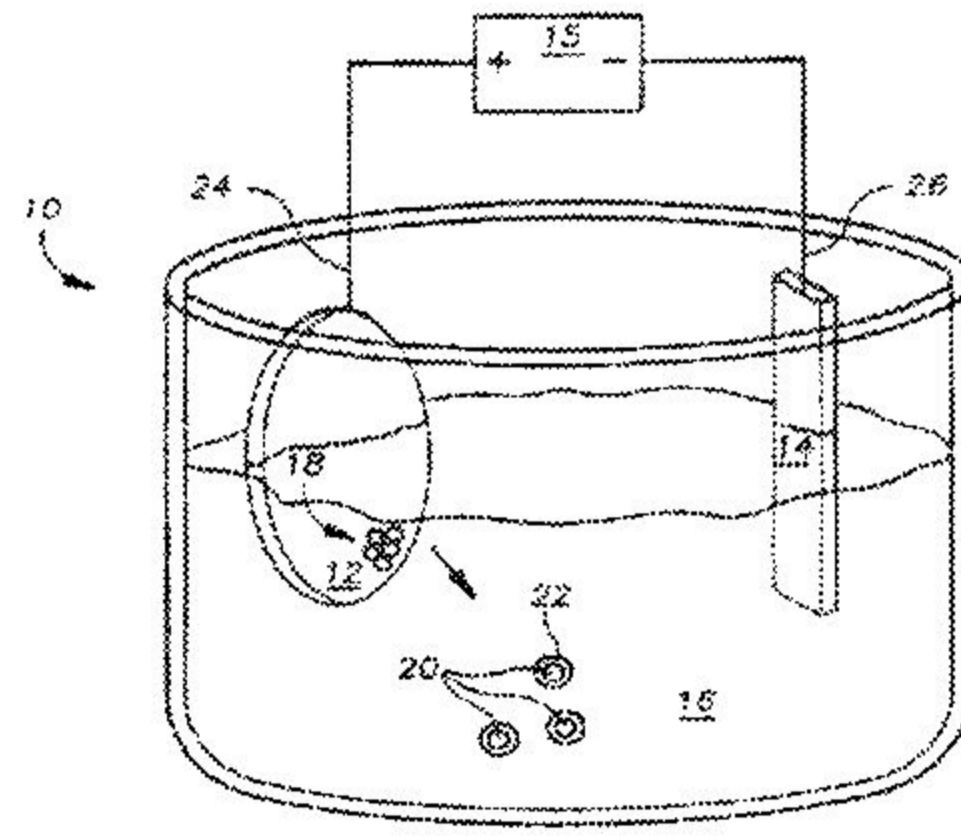
- 분사된 기판 위 좁은 밀도 및 분포도를 갖는 고 순도 나노 입자의 형성
- 10nm 이하 크기를 갖는 Polymer/Metal계 나노 입자 형성
- 분사된 기판에서의 국부적인 분포도의 차이를 극복하는 것이 큰 과제임

수용액 상에서 합성 후 기판에 나노 크기의 입자 형성

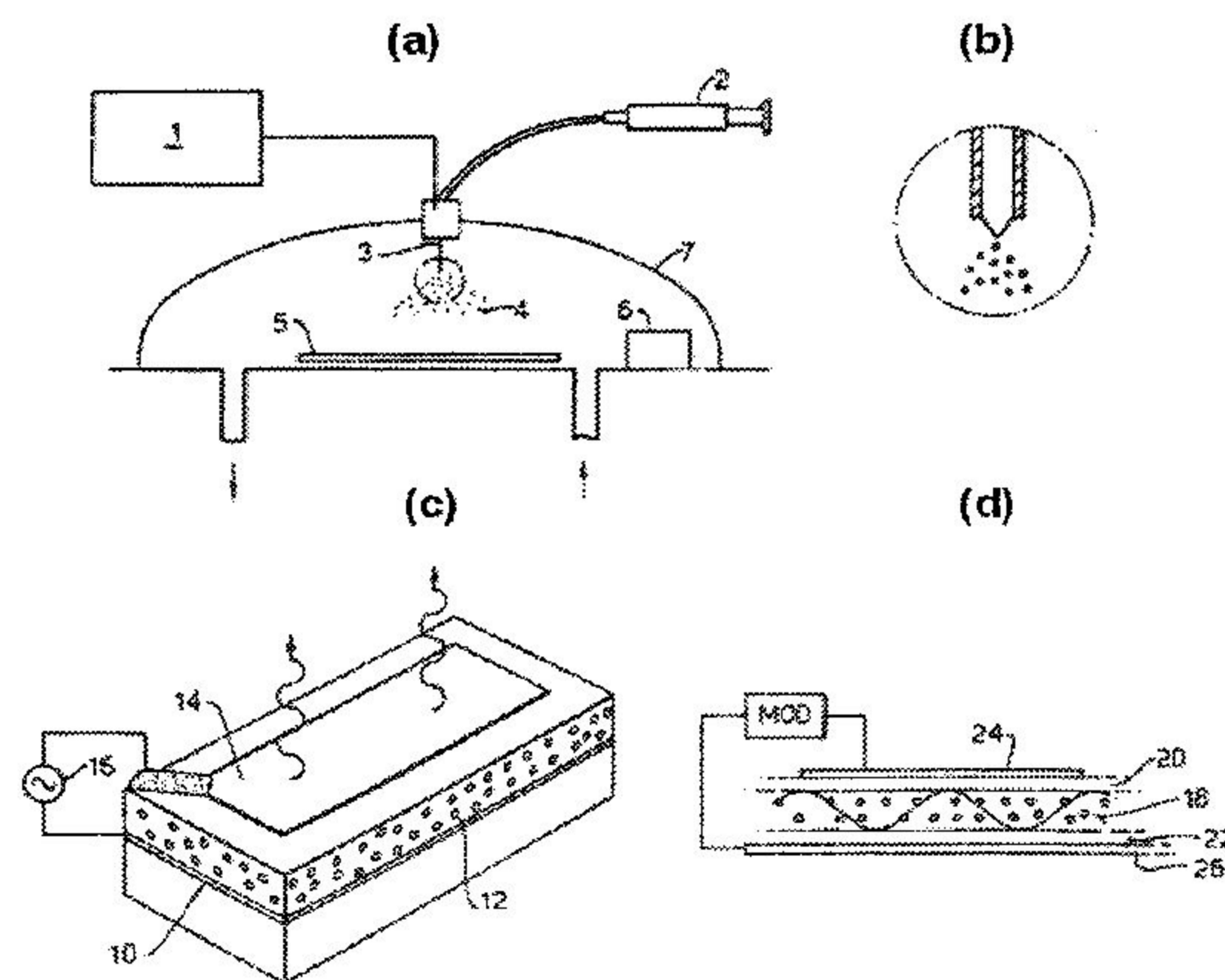
- Bottom-Up의 접근 방법에 의한 대표적인 방법
- 수용액 상에서 precursor를 생성 반응 조립
- 고 순도, 초 미립 크기의 입자 조립에 의한 형성
- 생성된 초 미립 입자의 응집현상 극복이 요구됨

이온 주입 방법에 의한 기판 내에 나노 입자 분산

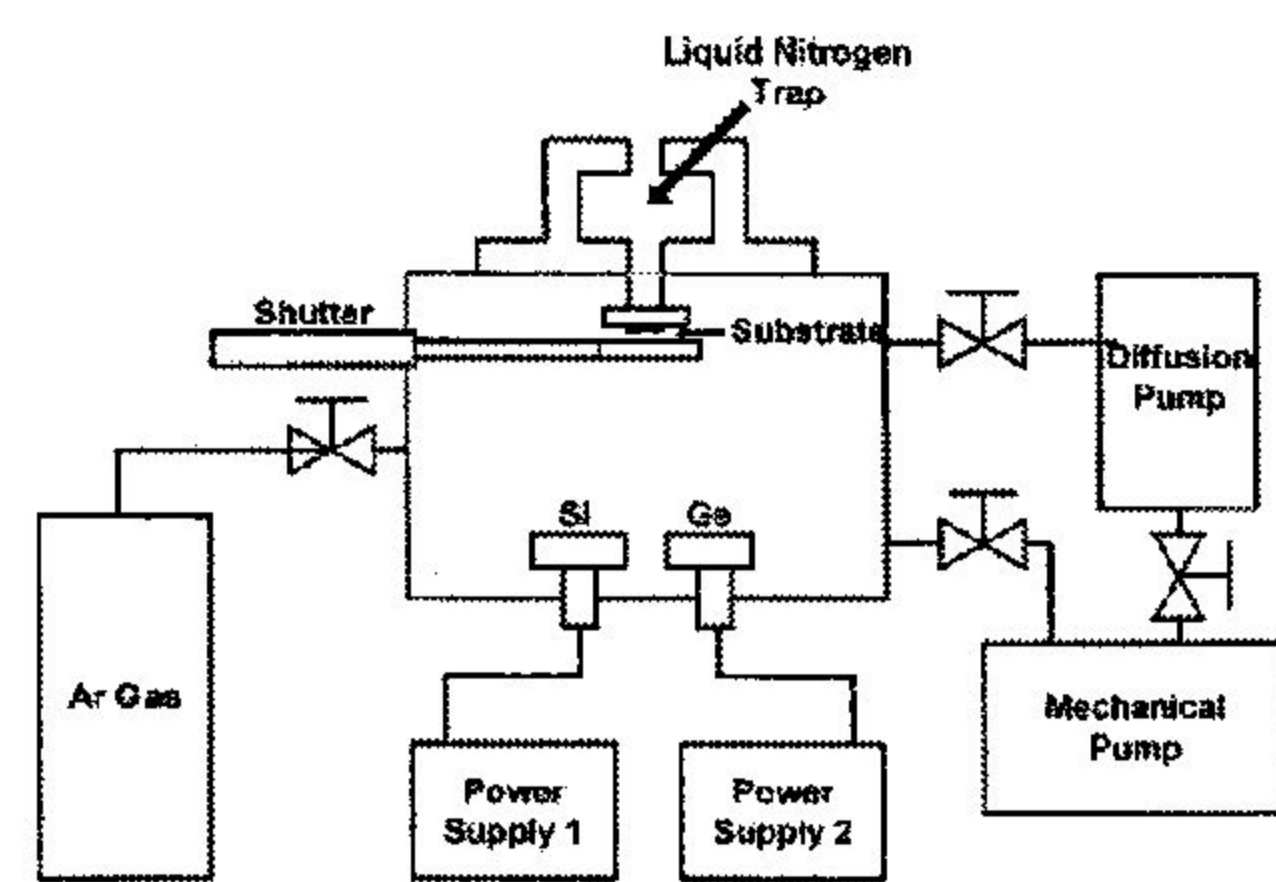
- 기존의 이온 주입 방법을 응용하여 기판 내에 나노 크기를 갖는 입자 형성
- 이온 주입만의 장점을 이용한 나노 입자의 정확한 프로파일 작성 가능
- 이온 단위의 크기 영역을 갖는 나노 입자 형성이 가능
- 공정상 사용 장비의 비용 및 가격이 가장 큰 단점



(a) An Electro-chemical method



(a) and (b) The spraying method, (c) LED (Light Emitting Diode), (d) Modulator



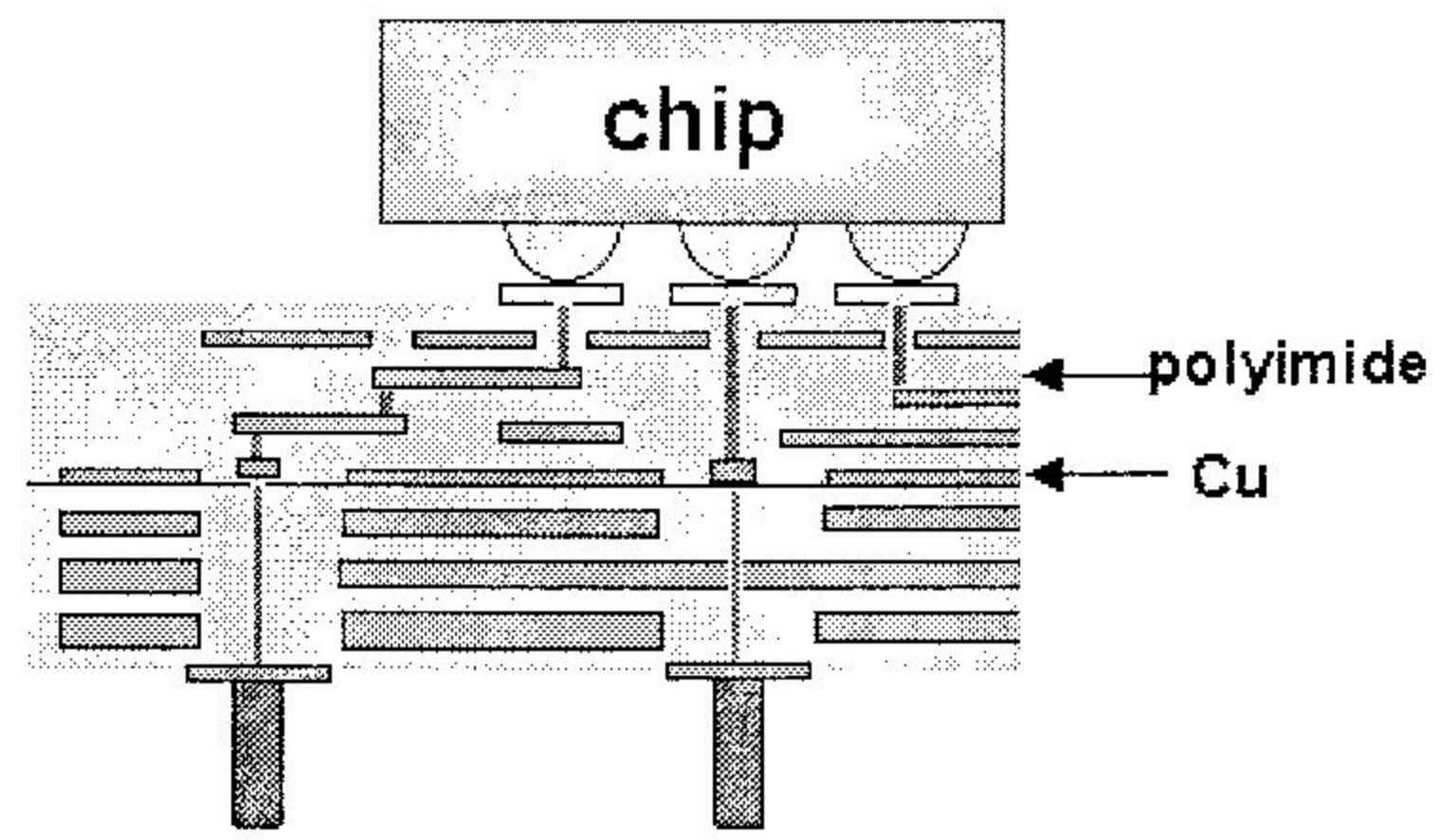
(c) The Co-deposition method of Si and Ge using the MBE (Molecular Beam Evaporation)

Fig. 1. Reported methods for fabricating the embedded nanoparticles using different routes.

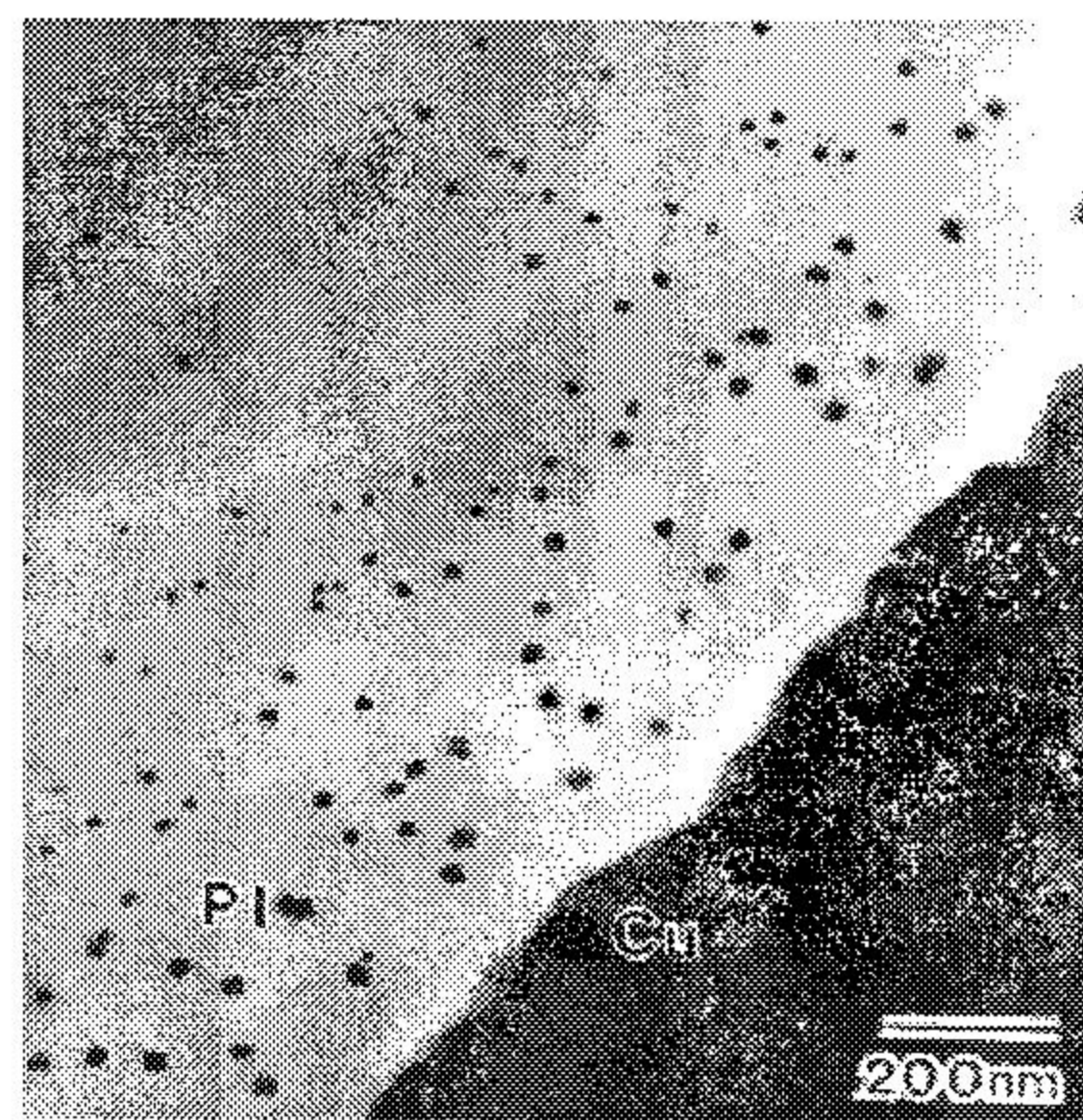
2. 본 연구의 접근 방법

나노 입자 (quantum dot)을 제조함에 있어서 중요한 것은 형성된 입자의 크기 조절이 가능해야 하며, 균일하게 입자들을 분포시키고 입자의 모양을 조절 할 수 있어야 한다. 하지만 현재까지 제조된 입자들은 국부적으로 분포도의 차이를 보이거나, 형성된 입자들 간의 응집 현상이 발생되며, 형성된 입자의 크기나 모양을 조절하는데 있어서 쉽지 않았다. 또한, 고가의 장비를 필요로 하며, 복잡한 화학적 반응과정을 통하여 형성되므로, 새로운 제조 공정의 개발이 필요하게 되었다.

1980년대 박막 다중칩 기판의 제조 과정에서 PI와 Cu계면 근처의 PI내에 나노 크기의 구리 산화물이 생성되는 현상이 발견되었다 [38-41]. 그림 1에서 보듯이 박막 다중칩 기판구조는 금속 전도선과 PI 절연층이 적층된 구조로 금속 박막을 먼저 증착하고 패터닝하여 미세회로를 형성하고 그 위에 PAA를 피복한 후 큐어링하는 과정을 반복적으로 거쳐 제조된다. 이때 PAA와 구리 사이의 반응에 의해 PI내에 미세한 구리 산화물이 형성된다. 이런 PAA와 금속 사이의 반응을 이용하면 나노 입자의 형성이 가능할 것이다. 본 연구에서는 PAA와 금속의 반응과 큐어링 조건을 변화시켜 미세한 나노 입자의 형성을 연구하여 나노 입자의 크기, 밀도 및 분포도를 조절하고자 하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. The images of (a) Multichipmodule (MCM) and (b) Cross-sectional TEM of Interface of a polyimide film on copper.

제 3장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1절 이론적 배경

1. 양자현상과 양자점

양자 현상(quantum effect)과 관련하여, 앞에서 기술한 나노기술의 특성(물질의 나노구조)으로서 원자나 분자와 같은 미시세계(microscopic world)에서는 우리의 일상생활에서 자주 접하는 거시세계(macroscopic world)에서와는 다른 자연 현상들이 나타난다. 이러한 미시세계에서 일어나는 현상을 설명하기 위하여 20세기 초부터 양자역학(quantum mechanics)이 개발되었으며, 양자역학은 원자 및 분자에서 일어나는 다양한 현상을 설명함으로써 현대물리학은 물론, 현대화학, 분자생물학을 포함한 현대 과학의 시발점이 되었다. 20세기 초기 DeBroglie에 의하여 밝혀진 바와 같이, 자연계의 모든 물질들은 파동의 특성을 가지고 있다. 물질파(matter wave)라고 불리워지는 이러한 파동의 파장 λ 는 다음 식으로 표시된다.

$$\lambda = h/mv \quad (1)$$

여기서 h : Planck 상수 = 6.626×10^{-34} Joule \cdot sec인데 h 의 크기가 너무 작기 때문에, 거시세계에서 흔히 접하는 물체들에는 λ 가 작으며, 이에 따라 물질파 등에 기인된 양자역학적 효과 (또는 양자 효과: quantum effect)는 잘 관측되지 않는다. 그러나 빛의 속도의 1/100의 속도로 움직이는 전자와 경우에는, $m_e = 9.10953 \times 10^{-31}$ kg, $v = 3 \times 10^6$ m/sec이기 때문에 $\lambda = 0.24 \times 10^{-9}$ m = 0.24 nm를 갖게 되며, 이는 원자나 분자와 같은 미시세계에서의 전형적인 거리와 비슷한 크기를 가지게 된다. 따라서 미시세계에서는 양자역학적 효과가 대단히 중요하게 된다.

양자 효과 가운데 가장 대표적인 것의 하나가 양자속박 현상(quantum confinement effect)이다. 따라서 질량 m 을 가지고 있는 물체가 길이 a 를 갖는 1차원 공간 안에서 속박되어 v 라는 속도로 움직인다고 가정하자.

그 공간의 양면에서 물체는 완전탄성충돌을 한다고 가정하게 되면, 그 물체는 $-a/2 \leq x \leq a/2$ 로 정해진 공간 안에만 속박되어 존재할 수 있다. 그런데 물체를 나타내는 물질파가 상쇄간섭을 하지 않고 존재할 수 있는 유일한 방법은, 경계면 튀어나온 물체의 물질파가 원래의 물질파와 보강간섭을 통하여 정상파를 형성하는 것이다. 이러한 정상파가 형성되기 위해서는

$$\lambda = 2a/n \quad (2)$$

(n : 양의 정수로서 양자수 (quantum number)라고 불림)라는 조건을 만족해야 한다.

(1)과 (2)식에 따라, 이 물체의 에너지는

$$E_n = mv^2/2 = (h^2/2ma^2) n^2 \quad (3)$$

으로 나타나게 된다. 식 (3)에서 보는 바와 같이, 에너지 준위 E_n 는 discrete한 값만을 가지게 되며, h 라는 양자역학적인 상수를 지니게 된다. 또한 에너지준위 사이의 에너지 차이는

$$(E_{n+1}-E_n) = (h^2/2ma^2) (2n+1) \quad (4)$$

로 표시된다. 즉 물체의 에너지가 E_{n+1} 라는 에너지 준위서 E_n 라는 에너지 준위로 전이하게 되면, $(h^2/2ma^2) (2n+1)$ 의 에너지를 가진 광자 (photon)가 발생하게 된다. 이와 같이 양자 구속현상은 물체가 가질 수 있는 에너지를 불연속적으로 (discrete하게) 만든다.

사실 거시세계에서는 불연속적인 에너지 준위 E_n 는 별로 문제가 되지 않는다. 예를 들자면, 1 g의 물질을 1cm 사이에 속박시키는 경우 에너지준위 사이의 차이는 $2.1 \times 10^{-56} (2n+1)$ Joule = $1.3 \times 10^{-37} (2n+1)$ eV로 표현되어 우리가 측정할 수 있는 능력보다 너무나도 작게 된다. 따라서 이러한 물질의 에너지들은 불연속적이라고 볼 것이 아니라, 연속적이라고 간주해도 무관하다. 그러나, 미시세계에서는 문제가 달라지게 된다. 만일 전자가 0.3 nm (일반적인 원자의 크기)에 속박되어 있다면, $n=1$ 인 바닥상태의 에너지는 약 16 eV로 표시되며, 이 때에는 불연속적인 에너지 준위가 중요한 영향을 미치게 된다. (참고로 녹색의 빛에 포함된 광자 하나는 약 2.5 eV의 에너지를 가지고 있다.) 이미 언급한 바와 같이, 일상생활에서 많이 접하는 고체 결정의 경우에는, 3차원의 모든 방향에서 결정면 사이의 거리가 원자들보다 매우 크게 되어 양자속박 효과는 무시할 수 있을 정도로 작게 된다. 그러나 두께가 원자의 크기에 수-수십배 정도의 매우 얇은 막을 만들게 되면, 최소한 한 방향으로 양자속박 효과를 구현할 수 있게 된다. 이처럼 2차원에서는 자유로우면서 한쪽 방향으로만 양자속박을 구현한 물질 구조를 양자우물 (quantum well)이라고 하며, 이는 1950년부터 활발히 연구되기 시작하여 1980년대에 이르러 물리적 현상에 대한 이해가 거의 완벽히 완성되었으며, 최근에는 III-V족 반도체 등으로 이루어진 반도체레이저에 널리 사용되고 있다. 또한, 1차원에서는 자유로우면서 다른 2차원으로 양자속박이 이루어지는 양자선 (quantum wire)은 1980년대 후반부터 활발한 연구가 진행되고 있다 [8, 9].

양자점 (quantum dot)은 인위적으로 합성된 나노구조 중의 하나로써, 전형적으로 100 nm 이내 크기의 반도체 재료에 정의되는 전자를 담을 수 있는 미세공간을 뜻한다. 원자의 전자들이 원자핵의 포텐셜에 의해 구속되어 있는 것과 마찬가지로 양자점도 외부 전압이나 자장 등 인공적으로 설계된 포텐셜에 의해 전자들이 구속되기 때문에 양자점을 흔히 인공원자라 부르기도 한다. 양자점은 양자우물이나 양자선과는 달리, 3차원의 모든 방향에서 양자 속박현상이 일어나는 고체결정으로 볼 수 있다. 따라서 양자우물과 양자속박에 따른 양자효과가 매

우 크게 나타날 수 있다. 그림 2는 CdS와 같은 반도체 양자점이 빛과의 상호작용에 따라 용해되어 있는 용액들의 사진을 보여주고 있다. CdS 양자점의 크기가 작아질수록, 용액의 색깔은 빨간색에서 푸른색으로 blue shift를 보여주고 있다. 양자점이 빛과 어떻게 상호작용을 하느냐는 앞에서 이야기한 양자속박 효과를 보면 쉽게 이해할 수 있다.

양자 역학적으로 보면, 빛은 hc/λ_{ph} 라는 에너지를 지닌 광자들로 이루어져 있다. (참고로 빨간색의 광자는 약 1.8 eV, 녹색의 광자는 약 2.5 eV, 파란색의 광자는 약 3.2 eV 정도의 에너지를 가지고 있다.) λ_{ph} 라는 크기의 파장을 가진 광자의 에너지가 양자점이 가지고 있는 에너지준위 사이의 에너지 차이와 같게 되는 경우, 즉

$$(E_{n+1}-E_n) = hc/\lambda_{ph} \quad (c: \text{빛의 속도}) \quad (5)$$

를 만족하면 해당되는 파장의 빛을 흡수하게 된다. 또한 양자점이 E_{n+1} 라는 에너지를 갖는 상태에서 E_n 라는 에너지를 갖는 상태로 전이하게 되면, 식(5)에 해당되는 파장의 빛을 방출하게 된다. 이미 식(4)에서 보여준 바와 같이, 양자점에서의 에너지준위 사이의 에너지 차이 ($E_{n+1}-E_n$)는 양자점의 크기가 작아질수록 커지게 된다. 따라서 양자점의 크기가 작아질수록 양자점과 상호 작용하는 빛의 에너지는 커지게 되고, 이러한 현상을 "Blue shift"라고 일컫는다.

양자점에 대한 연구개발 역사를 살펴보면, 이에는 많은 장애와 우회과정이 있었다. 양자점을 처음 구현한 것은 1932년 Rocksby가 개발한 유리 안에 성장시킨 작은 CdSe 반도체 알갱이들로 볼 수 있으며, 이는 지난 수 십년 동안 사진기 등의 Color필터로 널리 사용되고 있다. 위와 같은 시스템에서 일어나는 양자속박 효과는 1984년 Ekimov와 Onushenko에 의하여 설명되었다. 최근에 들어서는 Strain이 가해진 반도체에서 이중박막을 성장시킬 때에 흔히 나타나는 Self-organization 효과에 의하여 양자점들을 만드는 연구 등이 널리 진행되고 있다. 세 방향으로 모두 양자속박을 일으키기 위해서는 결정크기가 모든 방향으로 작을 수밖에 없으나, 아직도 그 안에는 많은 원자들을 포함하게 된다. 즉, 약 10 nm로 이루어진 양자점의 경우, 10^4 또는 그 이상의 원자들로 구성되어 있어, 그 물리적 특성을 기존의 양자역학으로는 쉽게 설명할 수 없다. 따라서 양자점에 대한 연구는 물리학 및 관련 분야의 새로운 학문분야로 자리를 잡았으며, 최근 각광을 받고 있는 NT분야에서도 매우 중심적인 역할을 하고 있다. 또한 단전자트랜지스터 (Single Electron Transistor), 양자점을 이용한 레이저, 양자점을 이용한 양자컴퓨터 (Quantum Computer) 등을 포함하여 양자점을 이용한 많은 소자가 제안되어, 현재 많은 연구들이 활발히 진행되고 있다.

2. 양자점 형성공정

양자점 형성 공정 기술은 Top-down 과 Bottom-up 으로 나눌 수 있다. Bottom-up 방법으로는 기존의 CVD 또는 PVD 방법을 기반으로 하면서 가스 상에서의 증발(Gas-Phase Evaporation) 방법을 응용하여 나노 입자 제조를 통한 양자점 형성 방법과 Polymer / Metal계 나노 입자를 기판 위에 형성 반응하여 기상 내에서 액체 분사 방법에 의한 기판 위에 양자점 형성하는 방법과 수용액상에서 합성한 후 기판에 양자점을 형성시키는 방법 그리고 이온 주입에 의한 기판 내에 양자점 형성하는 방법들이 연구되고 있다. 이와 같은 방법들은 핵생성 단계에서 일어나는 제반 물리적 현상을 충분히 이해하지 못하여, 양자점의 크기나 밀도의 분포를 조절할 수 없으며 아울러 그 위치를 제어 할 수 없다. Top-down에 의한 방법으로는 AFM (Atomic Force Microscopy), STM (Scanning Tunneling Microscopy), 그리고 E-beam을 응용하여 patterning에 의해 single 또는 수개의 양자점을 형성하는 방법이다. 그러나 Top-down 역시 크기와 위치 제어가 어려울 뿐만 아니라 대량 생산 가능성이 희박하다. 이러한 기술적 난제를 대량 생산의 단계로 접목시킬 수 있기 위해서는 wafer level에서 균일하며 제어된 양자점을 형성할 수 있는 공정의 개발에 필수적인 요건이 된다. 이러한 대면적 양자점 형성공정의 개발은 기존의 MOS 소자의 한계를 극복하기 위한 대안으로서의 단일전자소자의 구현과 이를 이용한 차세대 Tera-bit 급 메모리 소자 및 THz 급 소자의 개발을 가능케 할 것으로 기대된다. 이와 더불어, 정보통신망의 초고속 광통신 모듈 및 초고속 전자소자 등 정보통신 분야에서 요구되는 기반기술을 제공해 줌으로써 정보사회의 기술력을 확보한다는 중요한 의미를 지닌다. 양자점의 형성은 단일전자소자 및 광통신용 소자의 제작뿐만 아니라, 기타 자기소자 및 광소자에의 응용에도 절대적으로 요구되는 기술이 된다 [11,12].

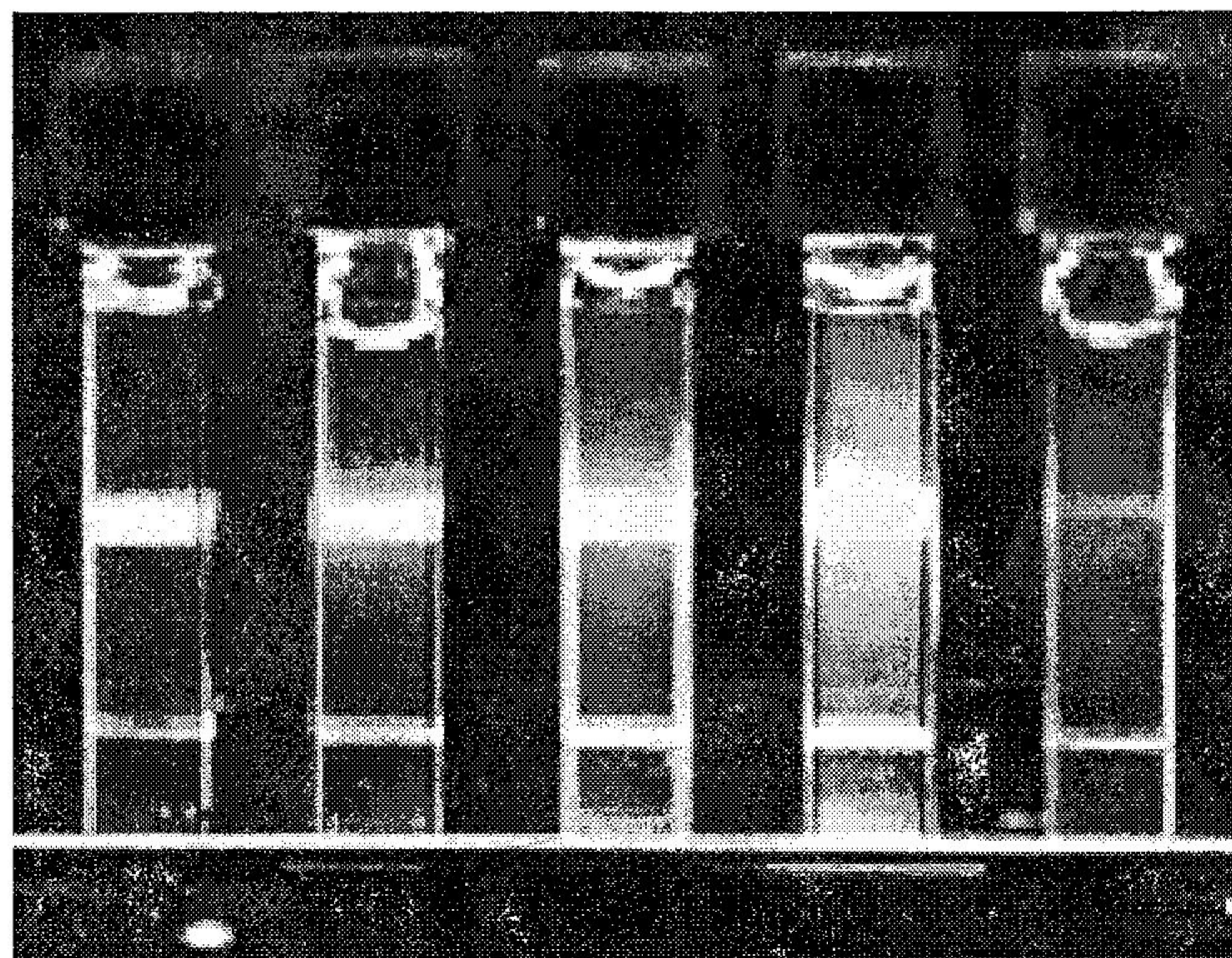


Fig. 3. Solute containing CdS quantum particles. Depending on the size of CdS particles, the color of the solution changes as the band gap blue-shifts due to quantum confinement effect.

제 2절 실험방법

1. 기판 준비

TEM (Transmission Electron Microscopy) 관찰을 위한 시편과 광학 특성을 조사하기 위한 시편으로 나누어 제작하였다. TEM 시편의 경우 실리콘 웨이퍼(SiO₂/Si, Si wafer)나 NaCl을 이용하였으며 광학 특성 측정용 시편의 경우는 2×2 cm 규격의 유리기판 또는 Quartz를 사용하였다. 최초 금속 박막을 증착하기 전에 시편을 Trichloroethylene (TCE), Acetone, Methanol로 각각 5분씩 초음파 세척하여 시편의 표면에 존재하는 유기물 및 이 물질을 화학적으로 제거하였으며 세척 시에는 각각의 기판의 표면이 서로 달라붙지 않도록 충분한 거리를 두었다. 초음파 세척 과정이 끝나면 DI (Deionized) water를 이용하여 마지막으로 세척하고 질소 가스를 이용하여 시편의 표면에 있는 물기를 완전히 제거하였다.

2. 금속박막 형성

금속박막은 Thermal Evaporator 또는 DC Magnetron Sputter를 이용하여 제조하였다. 아연, 구리 또는 주석 금속 박막은 evaporator로 증착하였는데 5×10^{-6} Torr 이하로 진공을 만든 후 5-30 nm의 두께로 증착하였다. Fe 및 FeNi 합금의 금속 박막의 경우는 DC Magnetron Sputter를 사용하여 5×10^{-6} Torr 이하의 진공에서 3.5-16 nm의 두께로 증착하였다.

3. 폴리아믹산 도포 및 큐어링

본 실험에서 사용된 폴리이미드는 저 유전상수 물질로 Dupont사에서 제조된 BPDA (Biphenyl dianhydride)-PDA (Paraphenylene diamine) 계열의 PI-2610D를 사용하였다. 증착된 금속 박막층위에 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid)과 용매인 NMP(N-methyl-2pyrrolidone)를 질량 비1:3으로 혼합한 용액을 스핀 코팅 (spin-coating)방법을 이용하여 금속 박막이 증착된 표면 위에 도포하였다. 스핀코팅장비는 MIKASA사의 1H-D2 모델을 사용하였다. 스핀 코팅은 두 단계로 나누어 실시하였다. 500 rpm에서 10 초, 두번째 단계는 3000 rpm에서 30 초로 스핀 코팅하여 전체적으로 시편 전 부분에 걸쳐 균일하게 입히도록 하였다. 표면에 기포가 생기지 않도록 주의하였다. 금속 박막 위에 폴리아믹산을 피복한 시편은 폴리아믹산과 금속 박막과의 충분한 반응을 도모하기

위하여 상온에서 24시간 동안 유지시켜 폴리아믹산과 금속 박막과의 충분한 반응을 이루어 지도록 하였다. 24시간 동안 상온에서 유지 시킨 시편을 드라이 오븐(oven)에서 Soft baking하였다. Soft baking을 하기 위해 오븐내의 전체 온도가 135℃가 충분히 유지 될 수 있도록 미리 준비하였다. Soft baking과정은 최초 폴리아믹산과 혼합하는 과정에서 사용된 용매를 제거하기 위한 것으로 본 실험에서는 135℃에서 시편을 30분 동안 유지시켜 용매인 NMP를 충분히 제거하였다. Soft baking 과정을 마친 시편을 마지막으로 관상로 (furnace)에서 질소 분위기 조건 하에서 Hard baking을 마지막으로 실시하였다. 열처리시 최고 온도까지의 승온 속도는 각각의 열처리 조건에서 모두 같게 하였다. 승온 속도는 분당 6.66℃로 유지하였으며 실험 조건에 따라 각각 200℃, 300℃, 350℃, 400℃또는 그 이상의 온도에서 각각 1시간 동안 유지 시켜 열처리 하였고 또한 경우에 따라 350℃ 온도에서는 유지시간을 1, 2 및 4시간으로 변화시켜 열처리하였다. 최종 열처리 후에는 관상로에서 상온까지 그대로 유지시켜 자연 냉각하였다.

4. 광학특성 측정

가. 흡수도 및 투과도

시편의 흡수도(absorbance)를 측정하여 특성 파장에서의 산화물 나노 입자의 존재 여부 및 입자 크기에 따른 파장 값의 변화여부를 측정하였다. 흡수도를 측정하기 위하여 먼저 각각 아연 산화물(ZnO), 구리 산화물(Cu₂O)와 주석 산화물(SnO₂)의 이론적인 밴드 갭(Band Gap) 에너지 값을 조사하였다. 아연산화물의 경우 3.3 eV, 구리 산화물의 경우 2.1 eV 그리고 주석 산화물(SnO₂)의 경우 bulk 시편에서 3.54 eV의 밴드 갭(Band Gap)에너지 값을 갖는다. 이러한 밴드 갭(Band Gap) 에너지를 파장 값으로 환산하면 아연 산화물의 경우 약 370 nm, 구리 산화물의 경우 약 590.5 nm 그리고 주석 산화물의 경우 350.5 nm가 되며 이 파장에서 흡수도의 변화가 생긴다. 이러한 이론적인 파장값을 기준으로 생성된 입자의 파장 범위를 측정 장비 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 각각 구리 또는 주석 산화물의 입자 크기에 따른 파장의 변화와 금속 박막의 두께 변화에 따른 흡수도의 영향을 조사하였다. 사용한 장비는 Schinco사의 S-2030 모델이다.

나. FTIR

폴리이미드의 이미드화 정도를 확인하기 위해서 Si wafer를 기판으로 그 위에 BPDA-PDA type의 폴리이미드를 도포하여 시편을 제작하였으며 350℃에서 유지시간을 달리하여 열처리하여 FTIR 장비를 이용하여 흡수도를 측정하였다.

5. 투과 전자현미경 관찰용 시편 제작

TEM (Transmission Electron Microscopy) 관찰용 시편은 주로 NaCl 또는 실리콘 웨이퍼를 이용하여 제조하였으며 평면 시편과 단면 시편을 각각 제조하여 생성된 입자의 분포 상태 및 생성 메커니즘에 대한 분석을 시도하였다. NaCl을 사용하여 시편을 준비하는 방법은 비교적 간단하여 빠른 시간 내에 결과를 확인할 수 있는 장점이 있으나 최초 NaCl 표면의 거칠기(Roughness) 때문에 결과적으로 TEM 관찰 시에는 사진의 이미지가 깨끗하지 못하거나 시편을 제조하는 과정(Mesh Grid에 Film을 뜰 때)에서 관찰하고자 하는 Film이 겹치거나 찢어지는 경우가 있어서 NaCl을 이용한 TEM시편의 경우는 입자 생성을 타진하는 경우에만 사용하여야 할 뿐이지 발표용 사진을 얻기에 힘들다. 그러나 실리콘 웨이퍼(SiO₂/Si 또는 Si wafer)를 사용하는 경우 단면 시편 제조가 가능하며 평면 관찰 시에는 입자의 형상과 분포를 정확하게 관찰 할 수 있다. 그러나 시편을 제조 할 때는 시편을 가능한 얇게 갈아야(Grinding)하며 이를 위해서는 많은 시간이 필요할 뿐만 아니라 시편 제조에 대한 개인적인 감각이 필요하다. 또한 최종 전자현미경을 촬영하기 전에 시편에 구멍을 뚫는 PIPS(precision ion polishing system)작업 시, 시편에 무리가 가지 않도록 미리 시편을 최대한 얇게 갈아야 하며 따라서 가능한 짧은 시간동안 PIPS작업이 이루어지도록 하여야 한다.

제 3 절 연구내용

1. Cu 박막을 이용한 나노 입자 형성

가. Cu 두께의 영향

금속 박막의 두께를 5-30 nm 까지 변화 시키면서 입자 형성의 변화를 평면 TEM을 통하여 관찰하였다. 그림 4의 (a)-(d)는 구리 금속 박막의 두께를 5-30 nm까지 변화시키면서 생성된 구리 산화물의 평면 TEM 사진이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 금속 박막의 두께가 증가함에 따라 생성된 평균 입자 크기가 조금씩 증가하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 먼저 5 nm와 10 nm의 결과를 보면 생성된 구리 산화물 입자는 모두 균일한 크기를 가지며 10 nm 정도의 크기를 가지고 있음을 확인할 수가 있으며 10 nm 구리 박막일 경우에 5 nm의 구리 박막일 경우에 비하여 분포도 면에서 약간 밀집하게 생성되었음을 알 수 있다. 구리 금속 박막의 두께가 20 nm로 증가 하였을 경우 (그림 4의 (c))에는 전체적으로 입자의 크기가 조금씩 증가하고 있으며 10 nm 크기의 작은 입자와 30 nm 크기를 갖는 조대한 입자들이 동시에 생성됨을 확인하였다. 30 nm 일 때의 시편에서는 구리 산화물로 여겨지는 10 nm 크기를 갖는 구형의 작은 입자들이 발견되었으며 반응에 참여 하지 못한 구리가 일부 그대로 남아있었다.

투과 전자 현미경(TEM)에서 제한 시야 회절패턴(SAD: Selected Area Diffraction) 분석 방법을 통해 구리 금속 박막의 두께에 따라 생성된 구리 산화물의 결정 구조를 분석하였다. 그림 5는 구리 금속 박막의 두께가 각각 10 nm, 20 nm, 그리고 30 nm 일 경우에 생성된 결정상을 분석한 결과를 나타내고 있다. 분석결과 Cubic의 결정 구조를 갖는 Cu_2O 를 생성됨을 확인하였으며 금속 박막의 두께가 증가함에 따라 Cu의 Ring Pattern도 발견되어 폴리아믹산과의 반응에 참여하지 못한 구리가 남아있음을 알 수 있다. 10 nm의 구리가 증착된 경우의 회절 패턴 분석 결과를 보면 Cubic 구조를 갖는 구리 산화물(Cu_2O)의 회절 패턴만을 확인할 수 있으며 이는 10 nm의 구리 금속 박막이 폴리아믹산과의 반응에 대부분 참여하게 되어 대부분이 구리 산화물(Cu_2O)이 형성하였을 것이다. 그러나 앞의 단면 TEM 결과에서 부분적으로 아주 미량의 구리가 기판에 남아 있는 것으로 보아 10 nm의 구리 금속 박막에서는 시편 전체적으로 대부분 반응이 이루어지나 국부적이거나 아주 조금의 구리가 남아 있는 것으로 판단된다. 구리 금속 박막의 두께가 20 nm로 증가함에 따라 회절 패턴 상에서 Cu_2O 의 회절 패턴이 발견이 되었으며 동시에 구리의 존재가 발견되기 시작하였으며 마찬가지로 구리 금속 박막의 두께가 30 nm일 경우에는 더욱 많은 구리의 회절 패턴이 확인되었다. 이 결

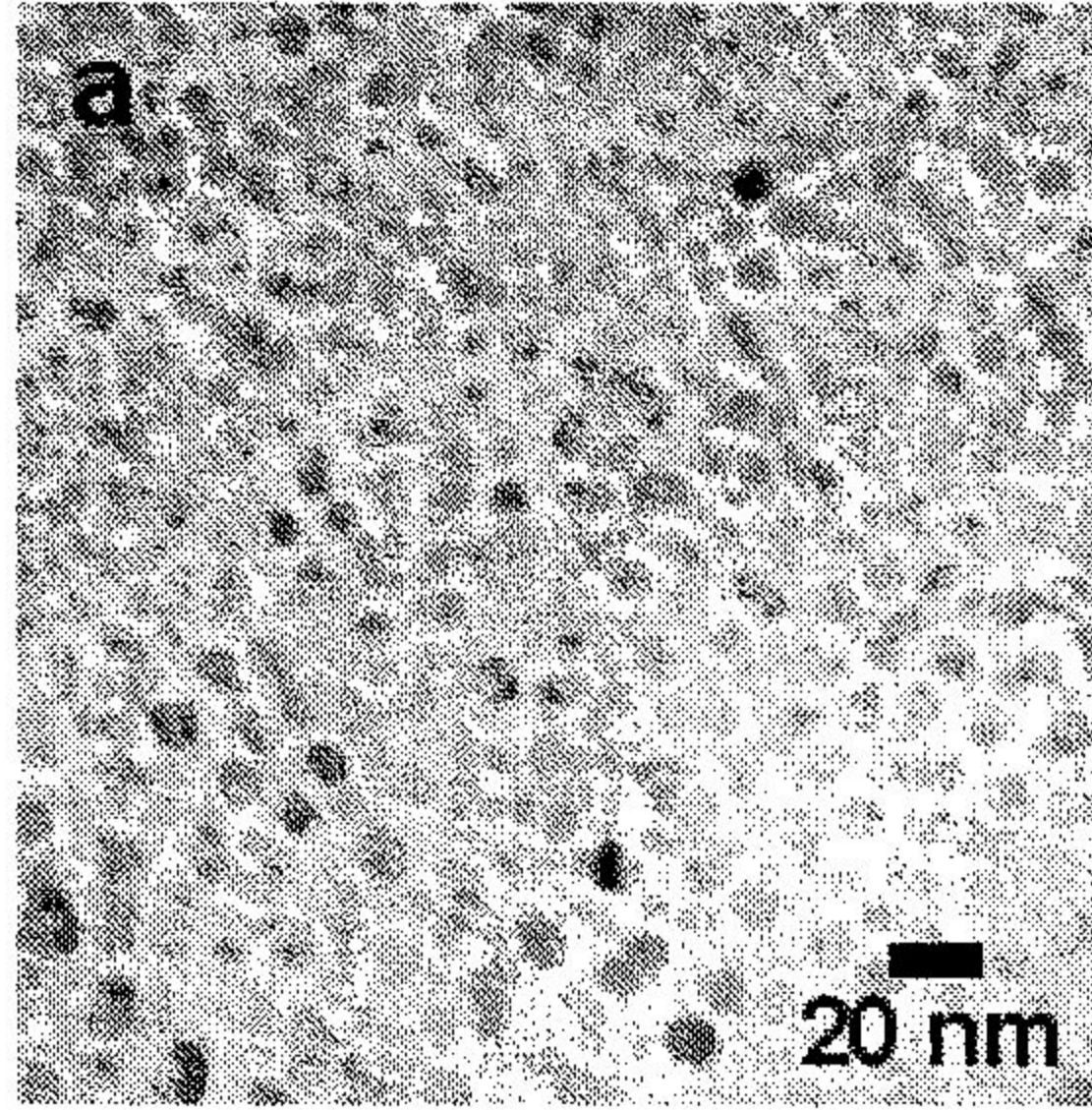
과를 토대로 하여 폴리아믹산이 구리 금속 박막과 반응하여 모두 구리 산화물(Cu_2O) 나노 입자를 생성할 수 있는 최적의 정확한 금속 박막의 두께가 존재 할 것이라 여겨지며 본 실험 조건에서는 구리 금속 박막 모두가 도포된 폴리아믹산과 반응하기 위한 최적의 구리 금속 박막의 두께는 10 nm 이하일 것이라 판단된다. 즉, 구리의 경우 금속 박막의 두께가 증가할수록 증착된 금속 박막이 모두 반응에 참여하는 것이 아니라 도포된 폴리아믹산의 양에 비례하여 일부만 반응에 참여하고 반응에 참여하지 못한 구리 금속 박막은 시편 하부에 남은 상태로 있는 것을 알 수 있었다.

또한 구리 금속 박막이 30 nm일 경우 단면 TEM 결과를 보면 금속 박막이 두꺼운 경우에도 최초 구리 금속 박막 위에 도포된 폴리아믹산에 구리 금속 박막의 표면에서 우선적으로 반응을 하며 30 nm의 구리 금속 박막의 대부분이 부분적으로 반응이 이루어져 매우 밀집한 분포를 갖는 구리 산화물 입자가 생성됨을 확인하였다. 이러한 결과는 폴리아믹산과의 반응에 참여하지 못하고 남은 구리가 판상으로 남아 있는 결과와 부분적으로 반응이 이루어져 구리 산화물 입자가 생성되어 있다는 것을 의미한다.

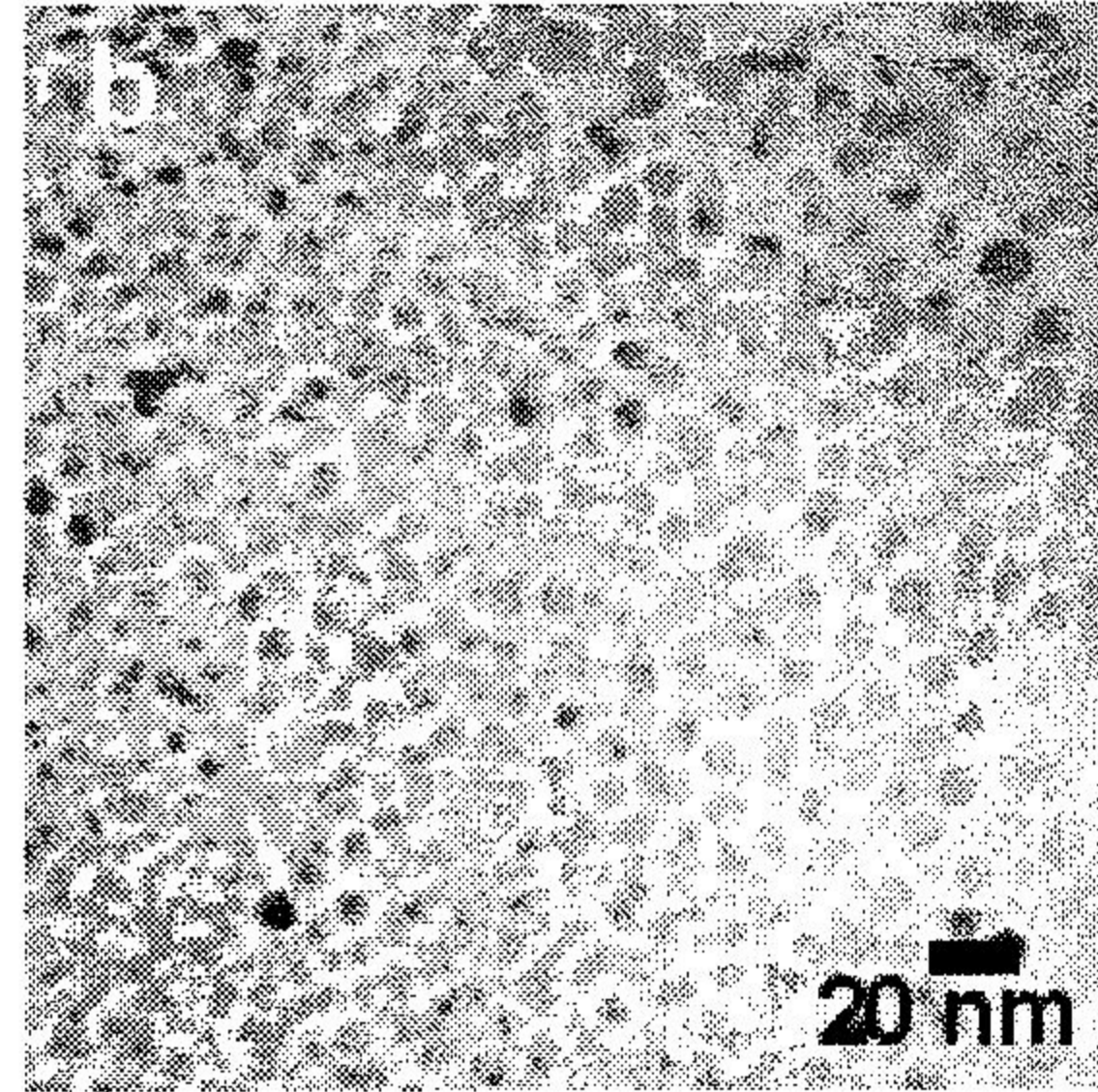
그림 6의 (a)와 (b)는 각각 5 nm 와 10 nm의 구리를 증착하고 폴리아믹산을 피복한 뒤 400°C에서 생성된 구리 산화물 입자가 분산된 단면 TEM 결과를 보여주고 있다. 먼저 5 nm의 구리 박막에서의 결과를 보면 생성된 입자의 대부분이 10 nm이하의 크기를 가지며 매우 밀집하게 분포하고 있었다. 이때 구리 산화물을 포함하는 폴리이미드의 최종 두께는 약 60 nm정도가 되었다. 그러나 10 nm의 경우는 5 nm의 경우와는 다른 경향성을 보이고 있음을 알 수 있다. 5 nm의 구리 박막의 경우와 마찬가지로 미세하고 매우 밀집한 분포를 가지는 구리 산화물 입자가 폴리이미드 박막내에 매우 밀집하며 분산되어 있었으나 국부적으로 반응에 참여하지 못하고 남아있는 구리 박막이 하부에 남아있었다. 또한 5 nm의 시편에서는 최초 증착된 구리 박막이 폴리아믹산과 초기에 모두 충분히 반응하였으며 열처리 과정 동안 모두 구리산화물로 생성되었을 것이다. 10 nm에서는 5 nm의 구리 박막에 비하여 2배의 두께를 가지나 구리와 반응하는 폴리아믹산의 양은 일정하므로 폴리아믹산과 반응하지 않은 일부 구리 금속이 남아있다. 이는 그림 4의 평면 TEM 결과와 일치한다.

구리 금속의 박막의 두께를 30 nm 하였을 경우의 시편에서 단면 TEM을 이용하여 계면을 관찰하였다. 구리 금속 박막의 두께를 두껍게 한 이유는 구리 금속 박막이 5, 10 nm인 경우 최초 증착된 구리 금속 박막이 폴리아믹산과 반응하여 모두 구리 산화물을 형성하기 위한 임계 금속 박막의 두께를 타진하는데 목적을 두었지만 이번에는 반대로 구리 금속 박막이 두껍게 형성 되었을 때 입자 생성에 대한 경향성 및 반응하지 못한 구리 금속층의 분포를 관찰하는 것을 목적으로 하였다. 그림 7은 구리 금속 박막의 두께를 30 nm로 하고 앞의 경우와 마찬가지로 구리 박막 위에 폴리아믹산을 피복하고 400°C에서 1시간 동안 반응시킨 시편의 단면 TEM 결과를 나타내고 있다. 미리 예상한 바와 같이 앞의 경우와 마찬가지로 구리 산화물

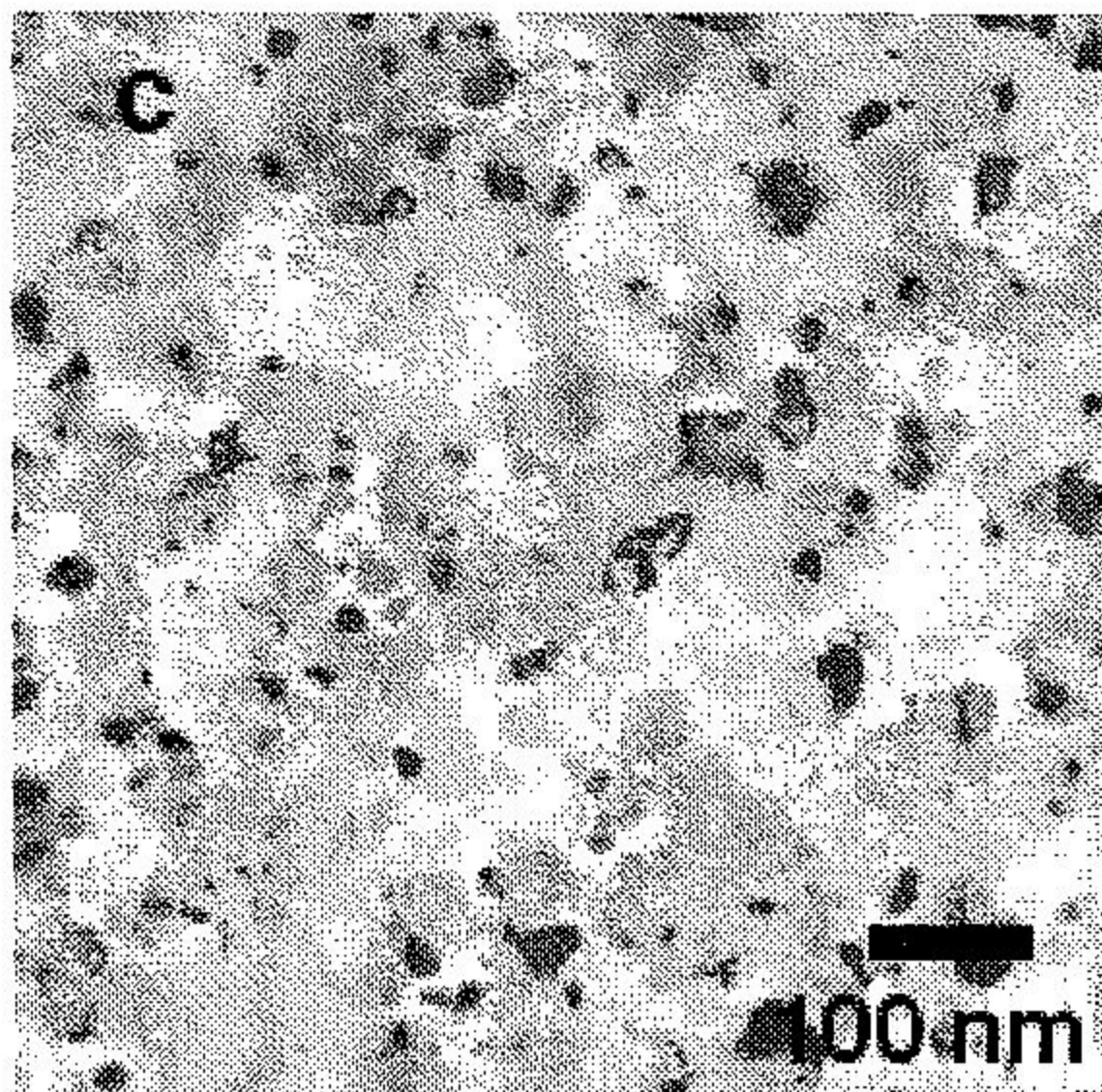
입자가 생성되었으며 동시에 반응하지 못한 구리 금속 박막 층이 존재함을 확인하였다. 그러나 국부적으로 최초 증착된 30 nm의 구리 금속 박막이 폴리아믹산과 전체적으로 반응하여 구리 산화물 입자가 생성된 것이 아니라 국부적으로는 반응하였으며 특정부분에서는 증착된 금속 박막표면만 반응하였음을 알 수 있다. 이것은 구리 금속박막의 결정 입계 같이 에너지가 높은 부분이 먼저 폴리아믹산과 반응하는 것으로 보인다.



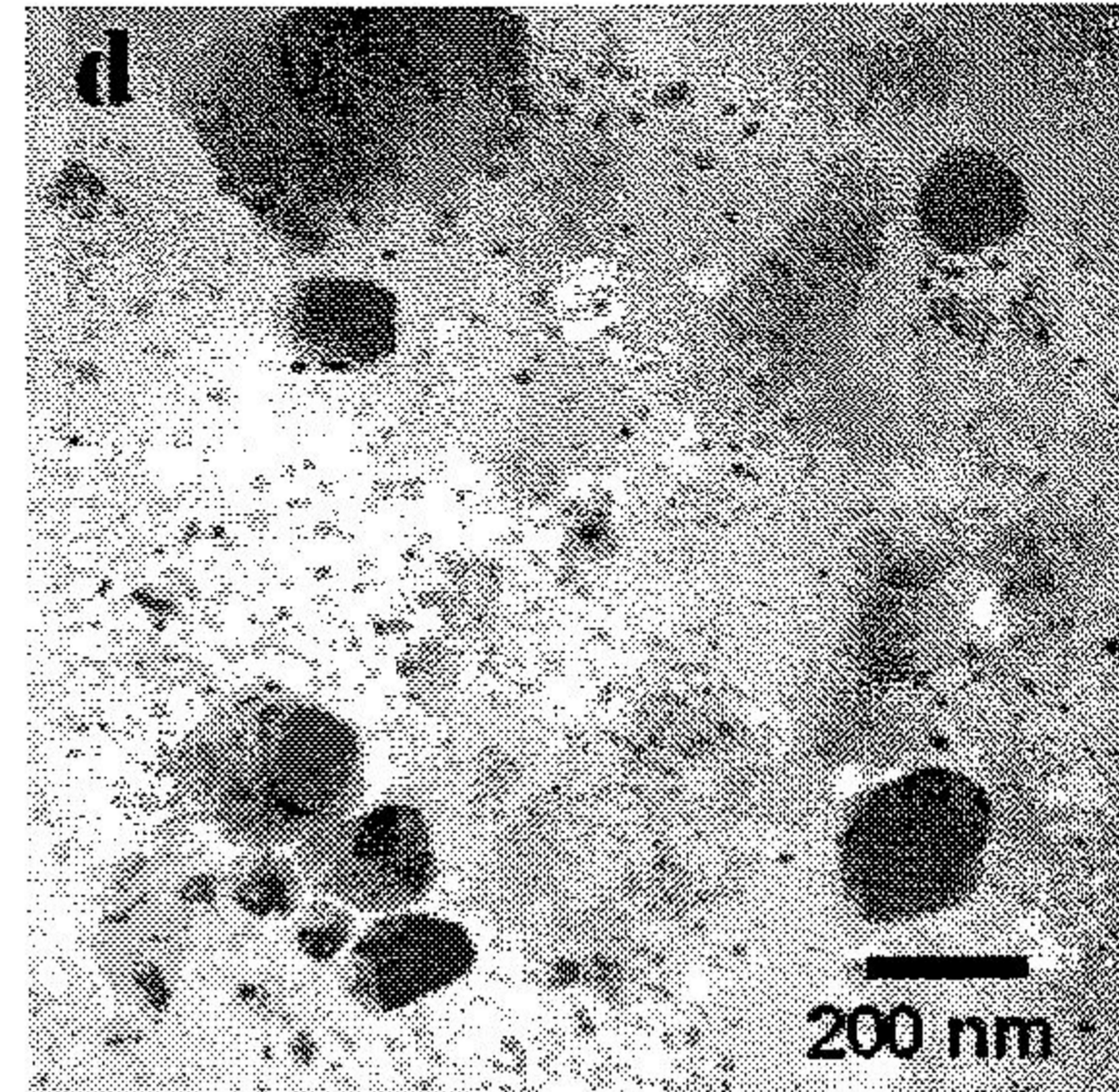
(a) PAA/Cu5nm



(b) PAA/Cu10nm

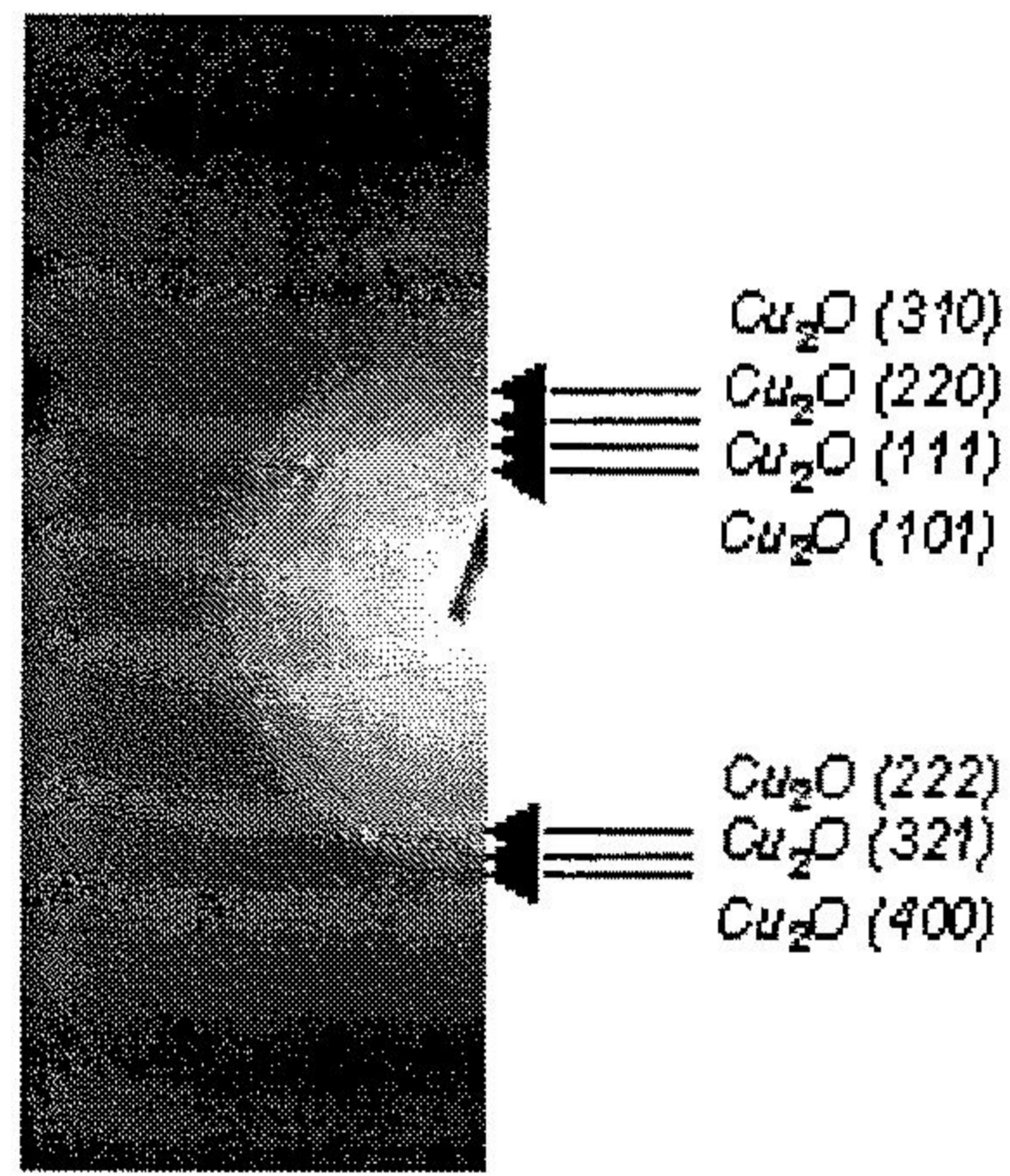


(c) PAA/Cu20nm

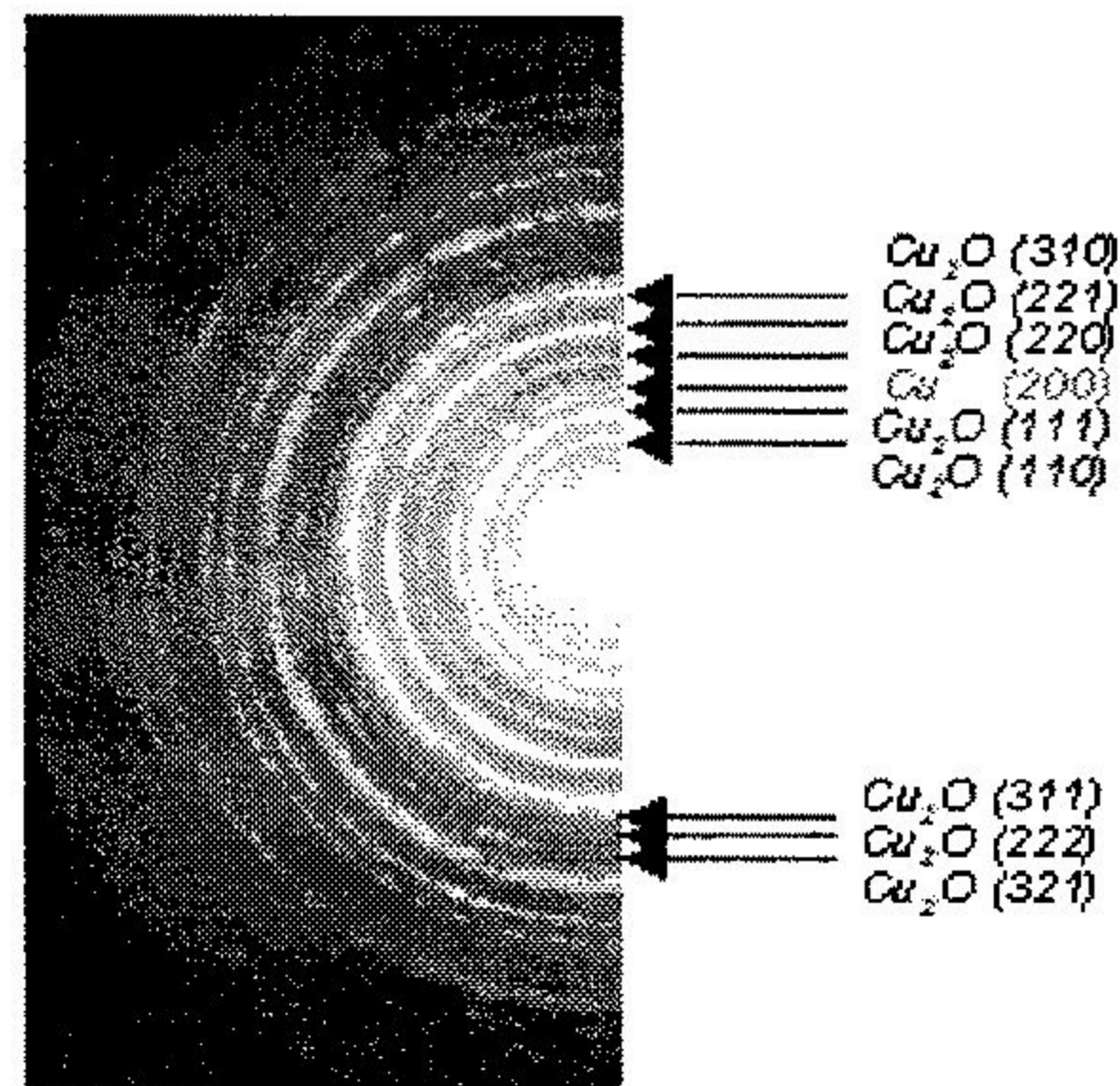


(d) PAA/Cu30nm

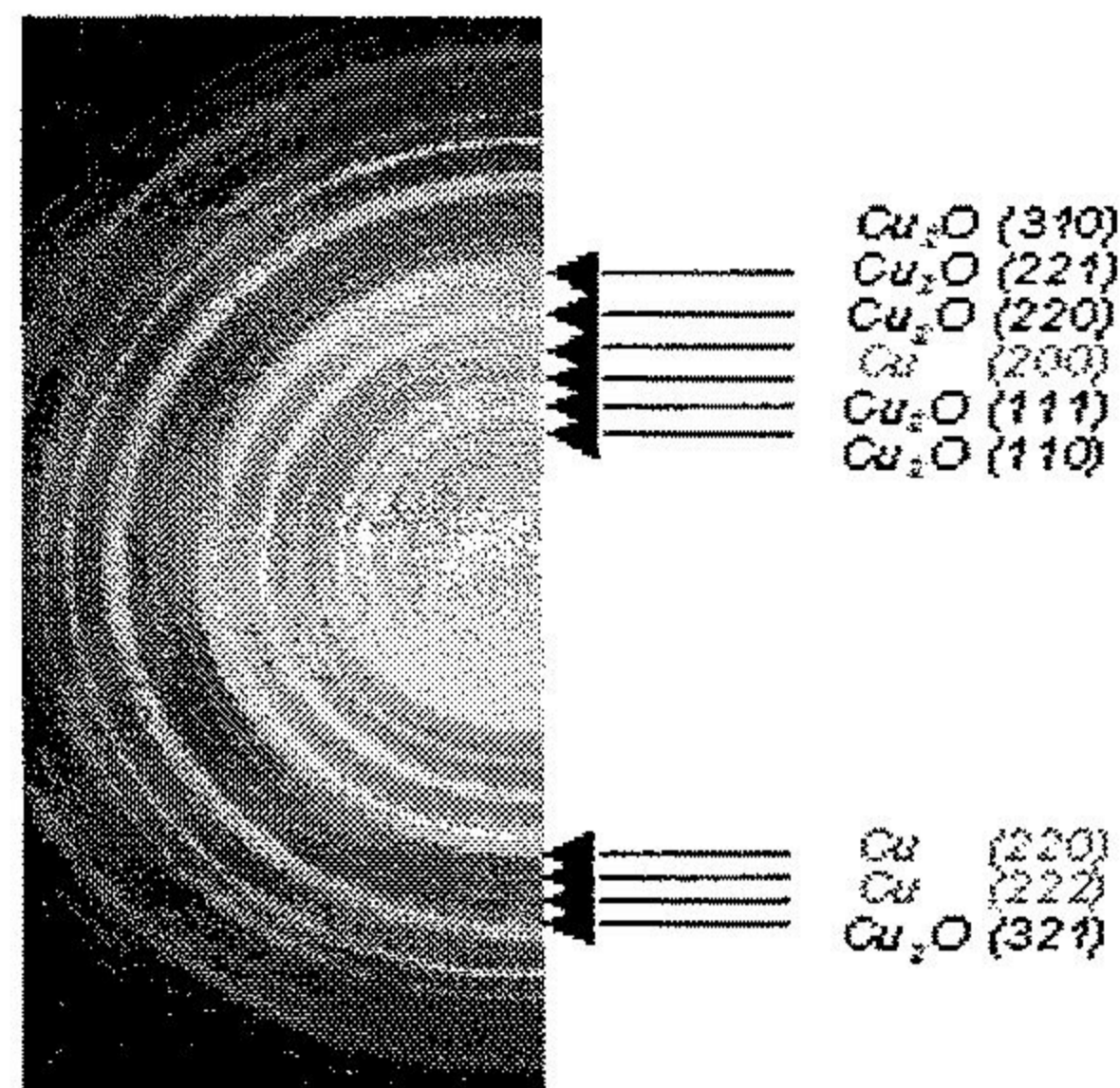
Fig. 4. Bright field TEM images of Cu_2O particles prepared with the 5 – 20 nm thick Cu thin films.



(a)PAA/Cu10nm

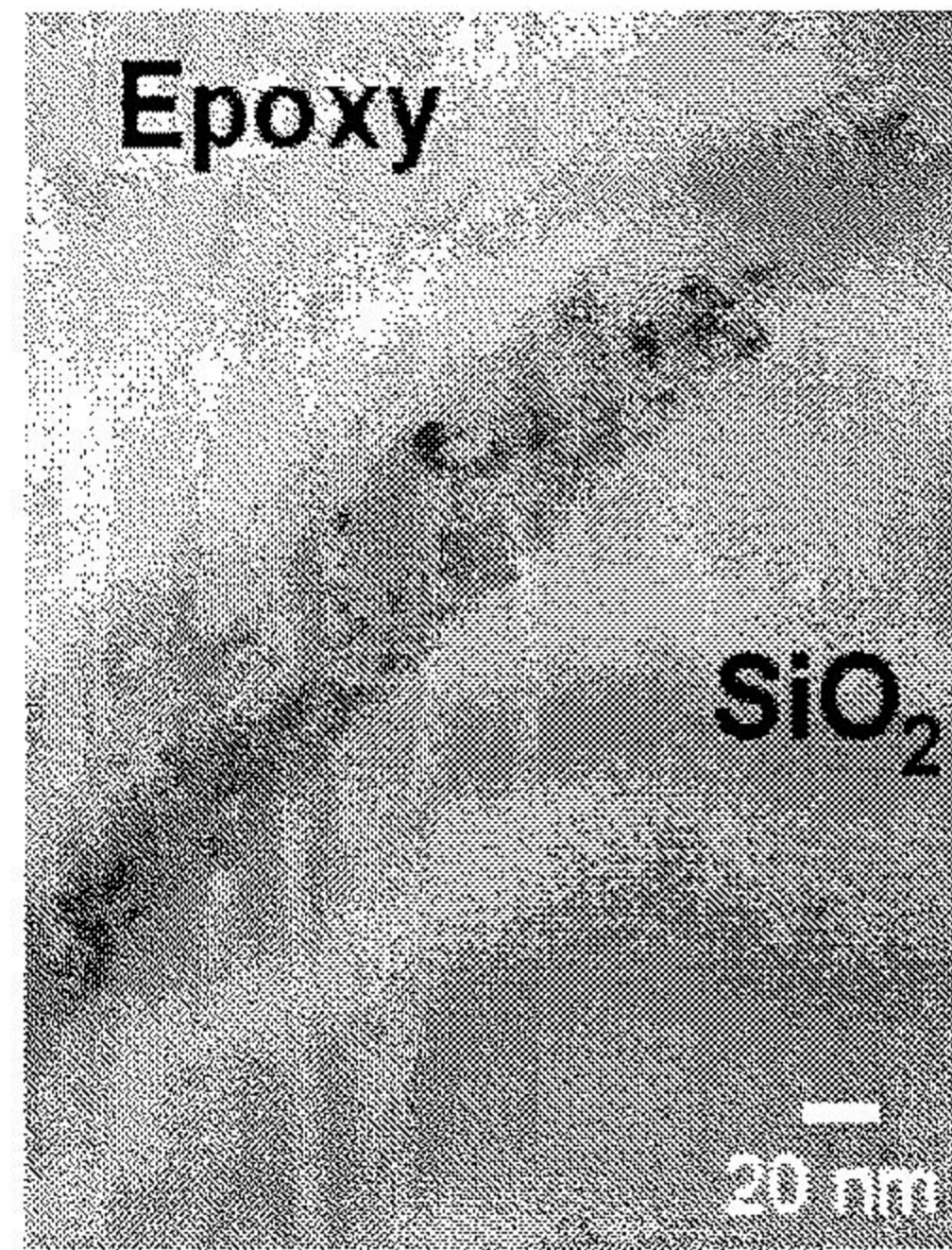


(b)PAA/Cu20nm

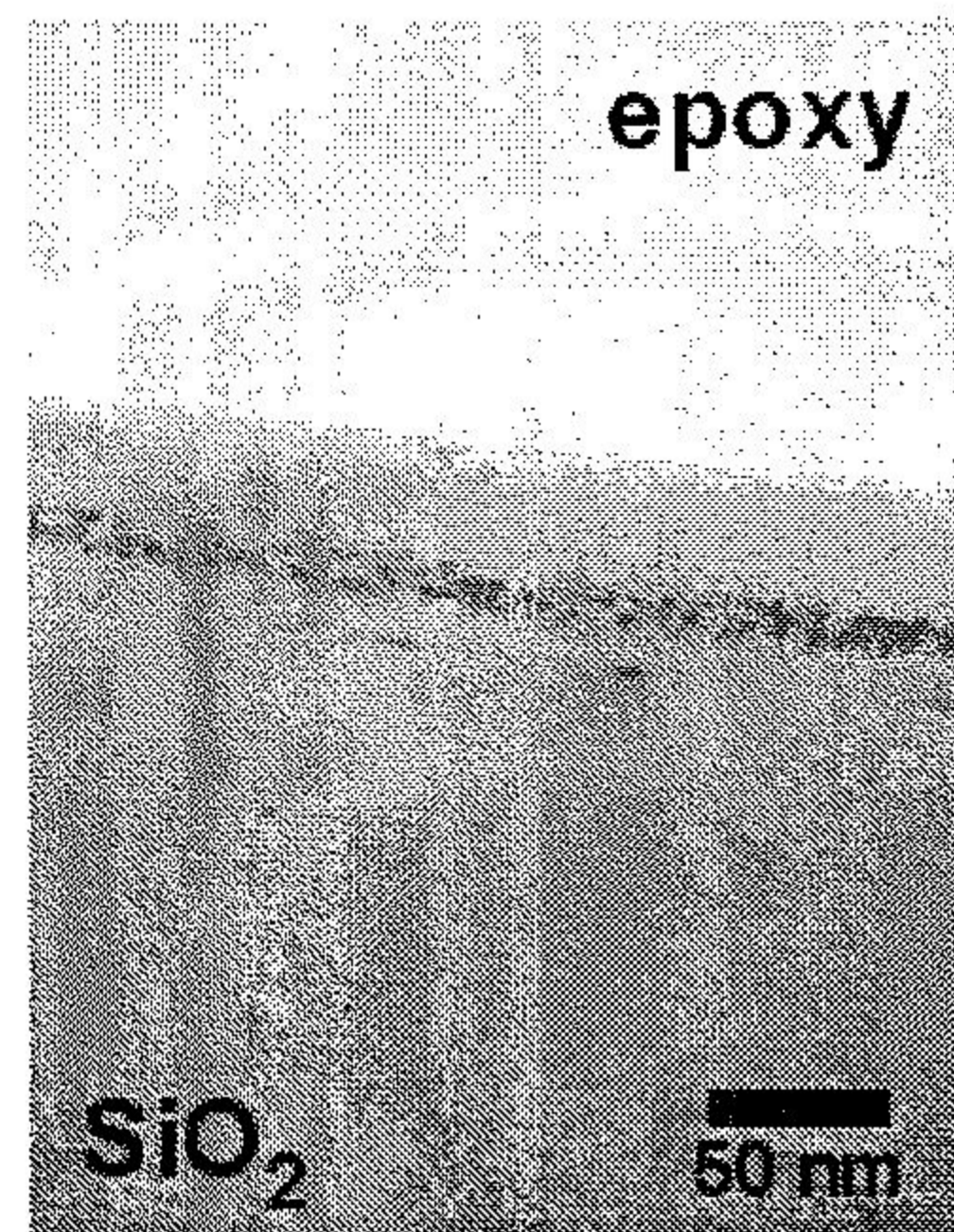


(c)PAA/Cu30nm

Fig. 5. The selected area electron diffraction patterns of Cu_2O particles according to the different Cu film thickness (10–30 nm).



(a) PAA/Cu5nm



(b) PAA/Cu10nm

Fig. 6. The cross-sectional TEM images of Cu₂O particles in polyimide film prepared with the 5 nm and 10 nm thick Cu films.

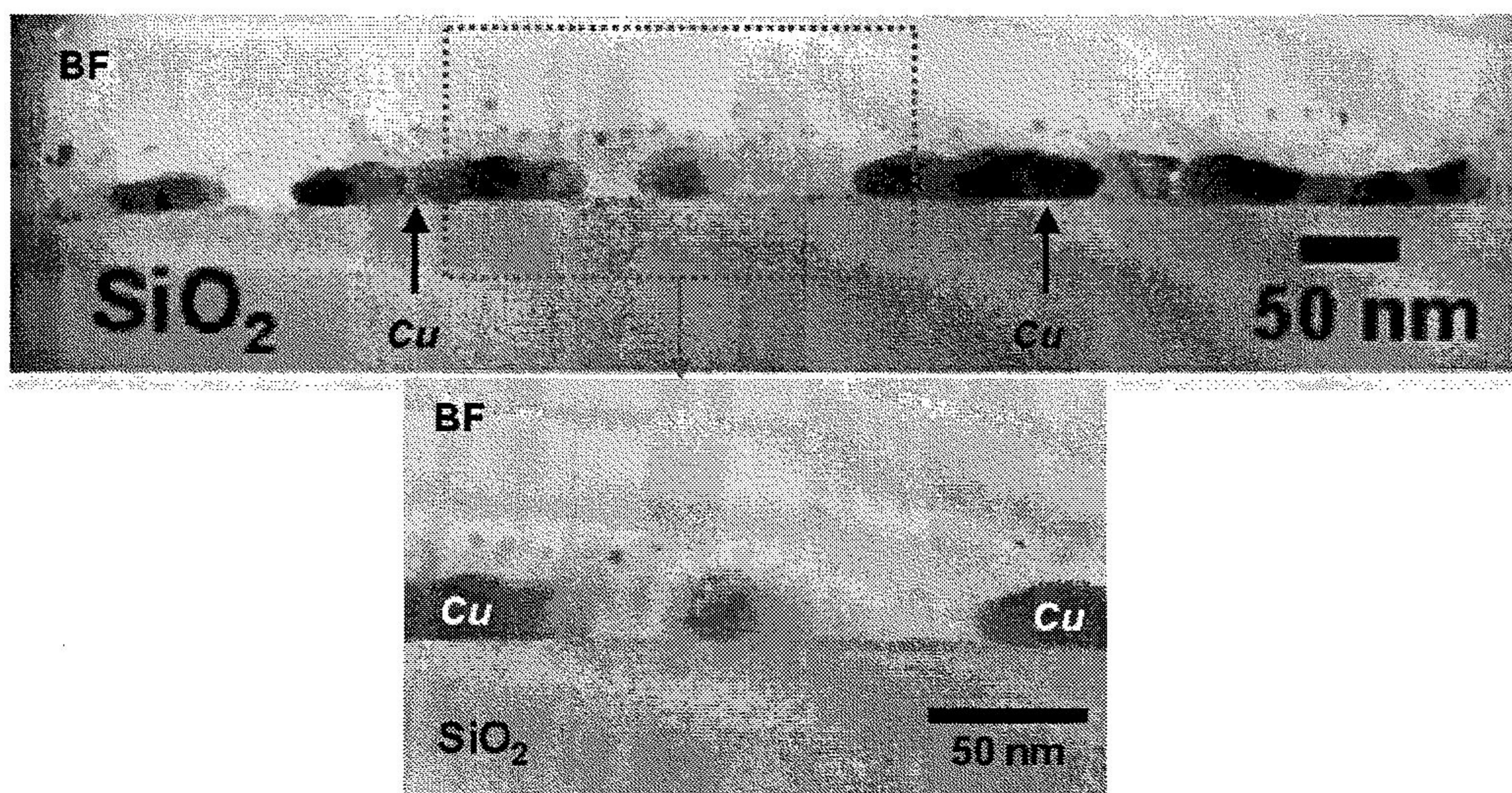


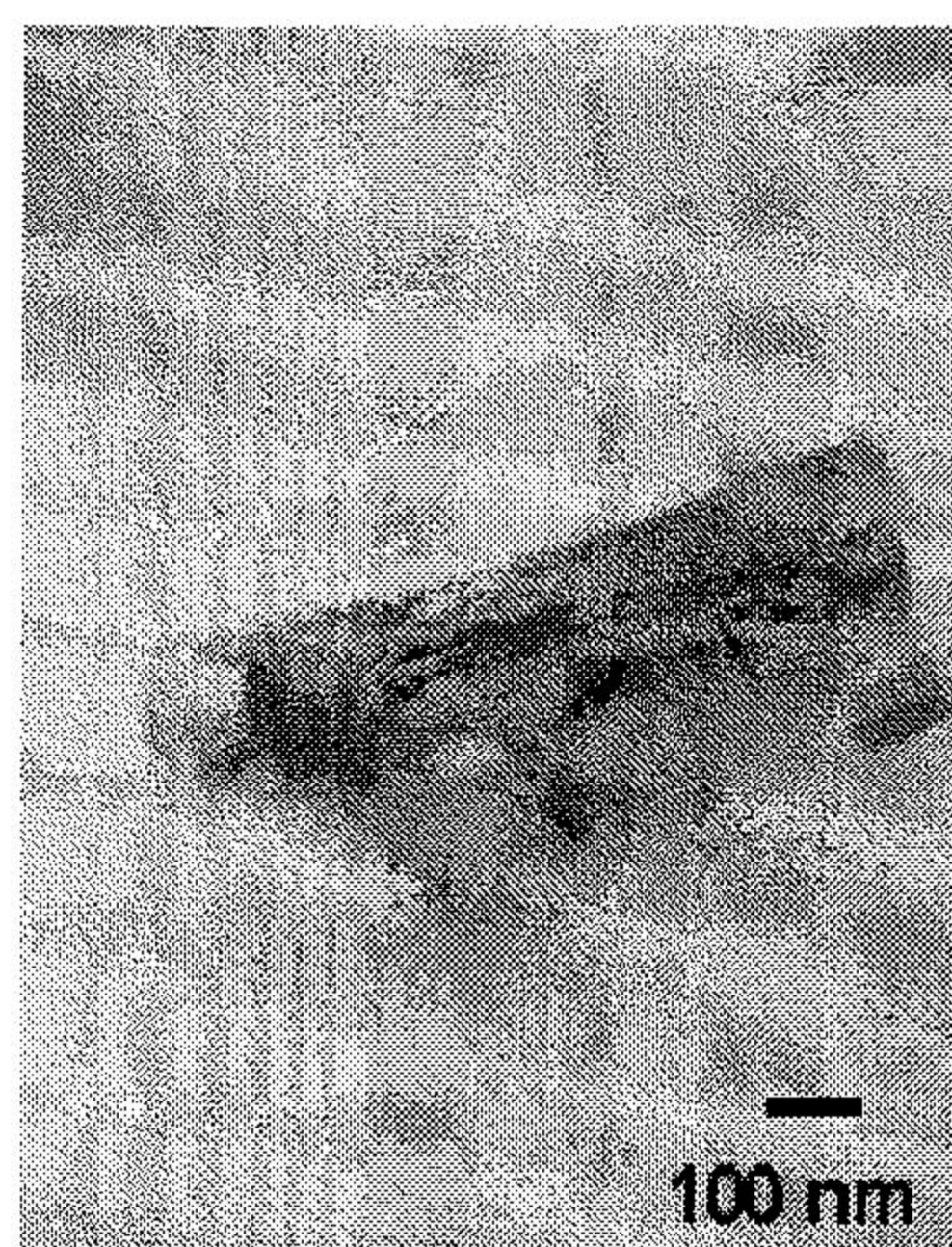
Fig. 7. The Cross-Sectional TEM images of the unreacted Cu layers and Cu₂O nanoparticles in a polyimide film prepared with the 30 nm thick Cu films.

나. 큐어링 온도의 영향

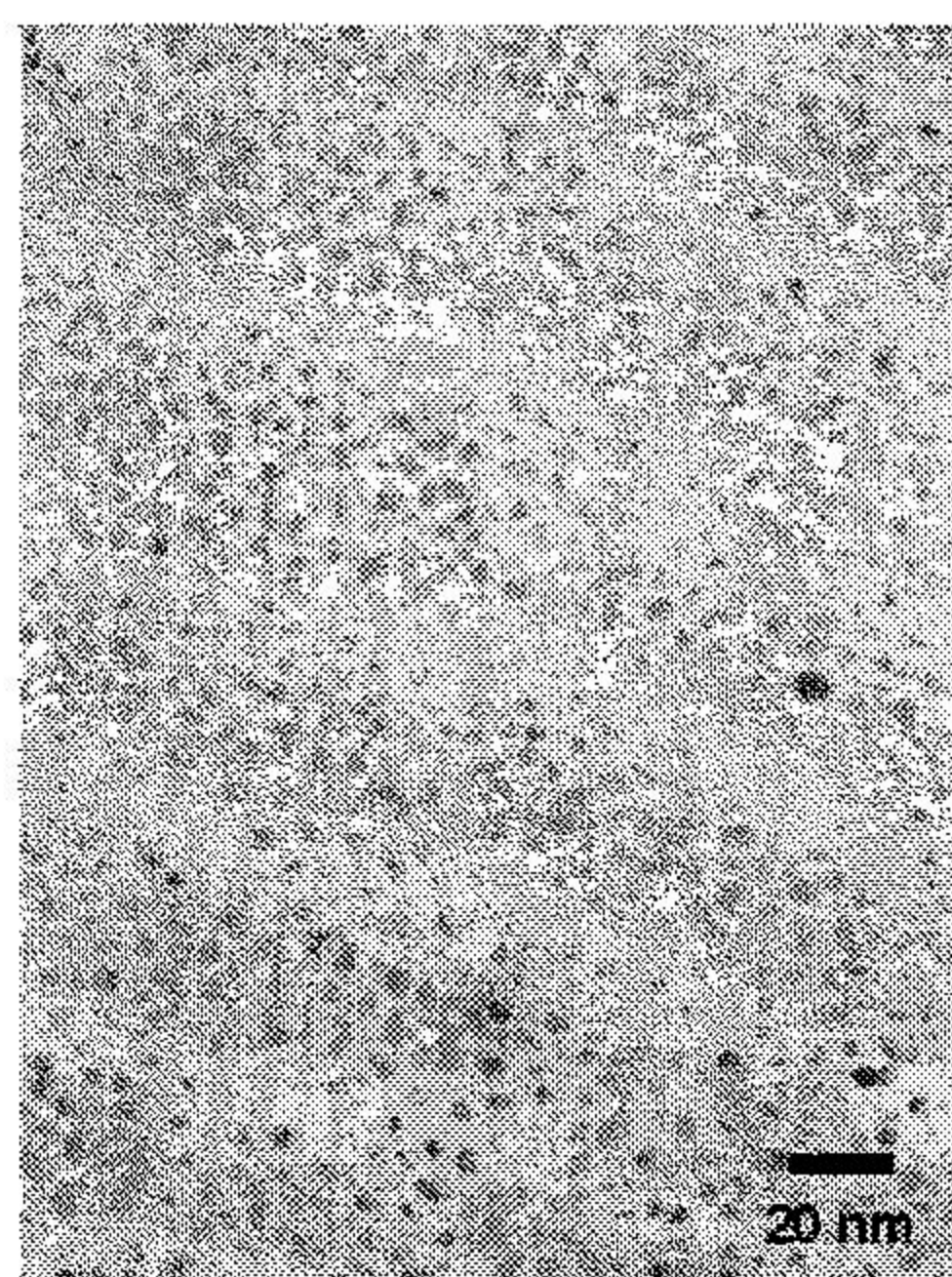
PAA/Cu (10 nm) 구조를 갖는 시편의 200°C, 300°C, 400°C에서 각각 1시간 동안 열처리 한 후의 입자 생성 여부, 입자의 분포도를 관찰하여 열처리 온도의 영향을 연구하였다.

그림 8은 10 nm의 금속 박막을 증착하고 폴리아믹산을 도포한 후, 최종 열처리 온도 200°C, 300°C, 그리고, 400°C에서 각각 1시간 동안 큐어링한 시편에서 얻은 평면 TEM 결과이다. 200°C, 300°C, 400°C에서 각각 1시간 동안 열처리한 결과에서 모두 입자가 생성되었으며 200°C에서는 국부적으로 일부만 입자가 생성되었으나 300°C, 400°C에서는 비교적 균일하게 입자가 형성되었으며 그 밀도도 매우 높았다. 생성된 입자의 크기는 300°C 결과의 경우 5-7 nm 이며 400°C에서는 10-14 nm 정도였다. 200°C의 시편에서는 국부적으로 반응하지 못한 금속 구리층이 일부 그대로 남아 있음을 관찰하였다.

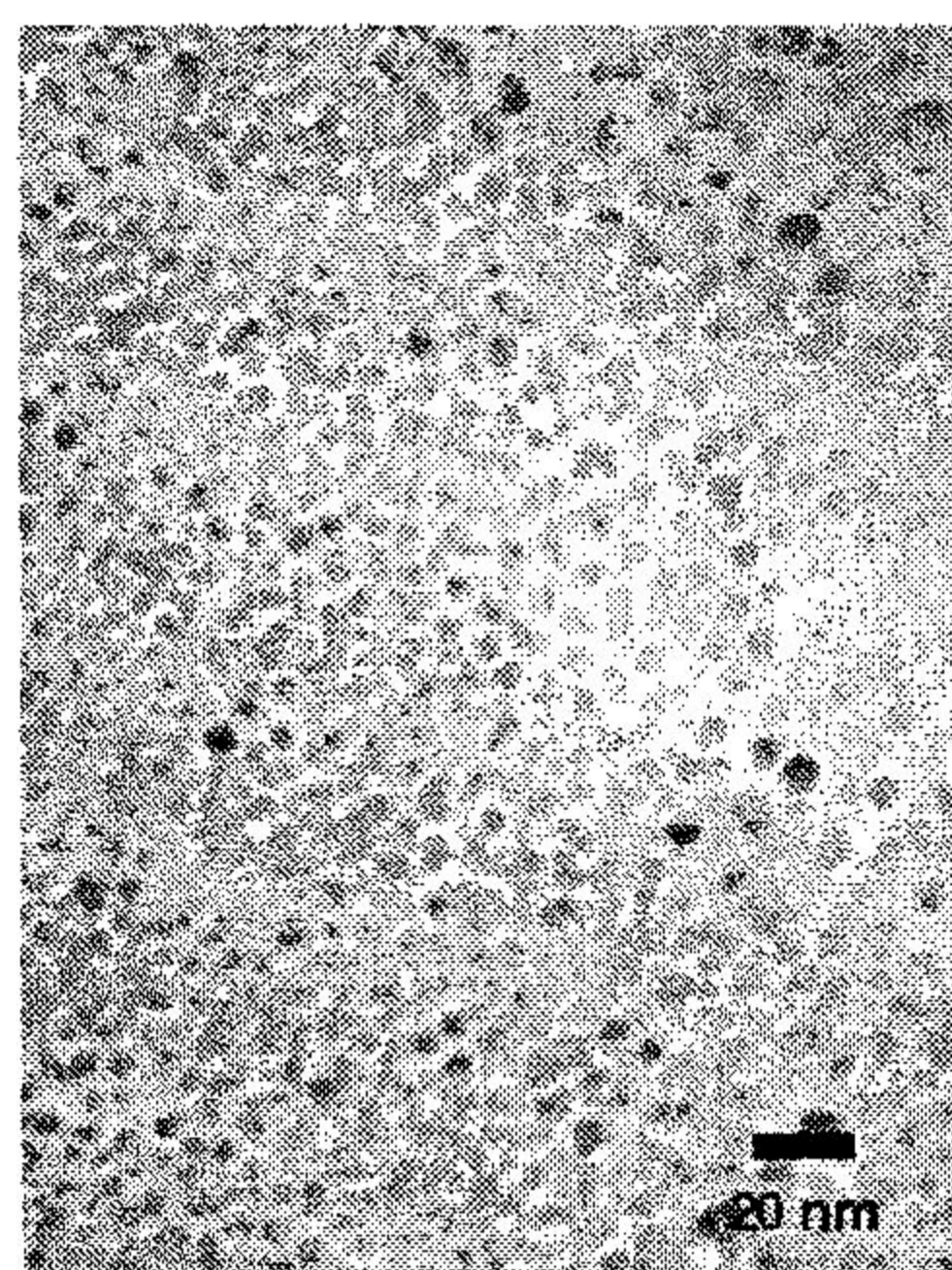
200°C 열처리 반응에서 입자가 거의 생성되지 못한 것은 열처리 온도가 상대적으로 낮아 열처리 동안 NMP가 완전히 제거되는 효과만이 이루어지고 충분한 이미드화 반응이 이루어지기 힘들었기 때문일 것이다. 또한 구리가 발견되었던 이유는 초기에 폴리아믹산과 구리 금속 박막과의 반응은 금속박막과 도포된 폴리아믹산 사이에서 표면 반응이 주로 이루어졌으며 국부적으로 증착된 구리금속 박막의 결정 입계를 따라 반응이 추가적으로 이루어지지만 경우에 따라 반응하지 못한 구리가 남아있기 때문이다. 이러한 폴리아믹산과 구리 금속 박막과의 반응에서 최종 열처리 온도는 입자가 생성되는 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 구리 금속 박막이 반응에 참여하는 양에도 영향을 미친다.



(a) 200 °C



(b) 300 °C



(d) 400 °C

Fig. 8. Bright field TEM images Cu₂O particles dispersed in polyimide prepared with 10 nm Cu films and the effect of the respective curing temperatures

다. 큐어링 시간의 영향

(1) PAA/Cu/Si 시편의 평면 이미지 관찰

금속 박막의 두께 변화에 대한 실험을 통해 5 nm 두께의 Cu층과 폴리아믹산 반응에서 Cu층이 남아있지 않았음을 알았다. 따라서 폴리이미드층 내에 전체적으로 Cu를 완전히 반응시키기 위해서 금속층의 두께를 10 nm 대신 5 nm를 사용하여 실험을 하였다. 그림 9는 PAA/Cu (5 nm)시편을 350°C에서 유지시간의 변화에 따라 열처리한 시편의 평면 image이다. 모든 시편에서 미세한 구리산화물이 생성되었음을 관찰할 수 있었다. 투과 전자 현미경으로 유지시간이 1시간, 2시간, 4시간인 경우의 SAD pattern을 촬영한 결과를 그림 10에 나타내었다. 그림 10에서 나타나는 것처럼 SAD pattern 분석을 통해 전체적으로 cubic구조의 Cu_2O 입자가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그림 9에서 (a)시편의 경우 입자들의 평균 크기는 3.4 nm이고 (b)의 경우는 4.1 nm 그리고 (c)의 경우는 입자 평균 크기가 9 nm로 유지시간이 길어짐에 따라 입자 크기가 증가 하는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 시간이 지남에 따라서 입자들의 밀도가 점점 증가하다 4시간에서는 감소하는 것을 알 수 있었다. 입자의 크기를 고려할 때 시간이 길어짐에 따라 형성되는 산화물 입자의 양은 점점 증가하는 것으로 보여진다. 시간이 길어짐에 따라 이미드화가 더 진행되기 때문에 형성되는 산화물 입자의 양이 점점 증가하는 것으로 보여진다.

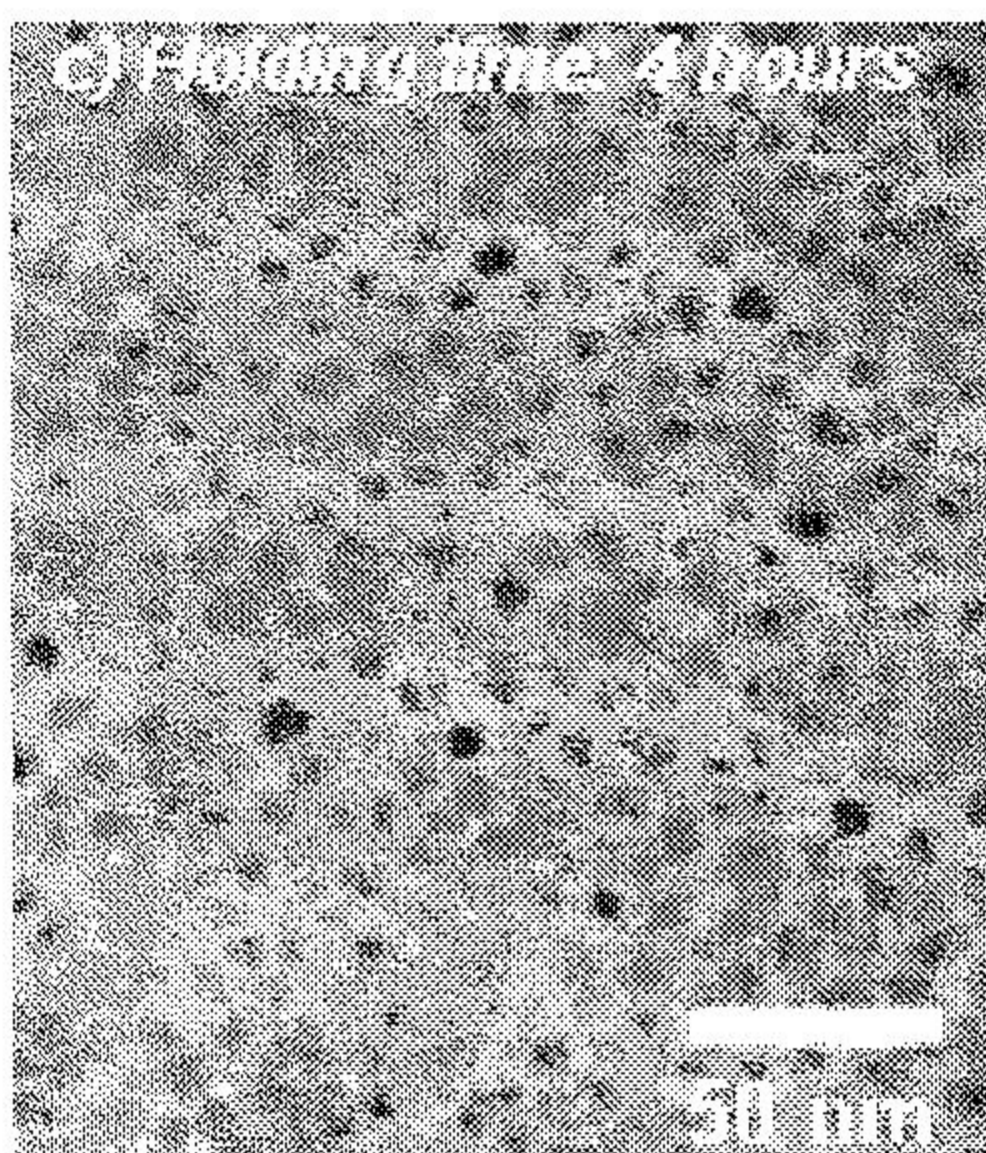
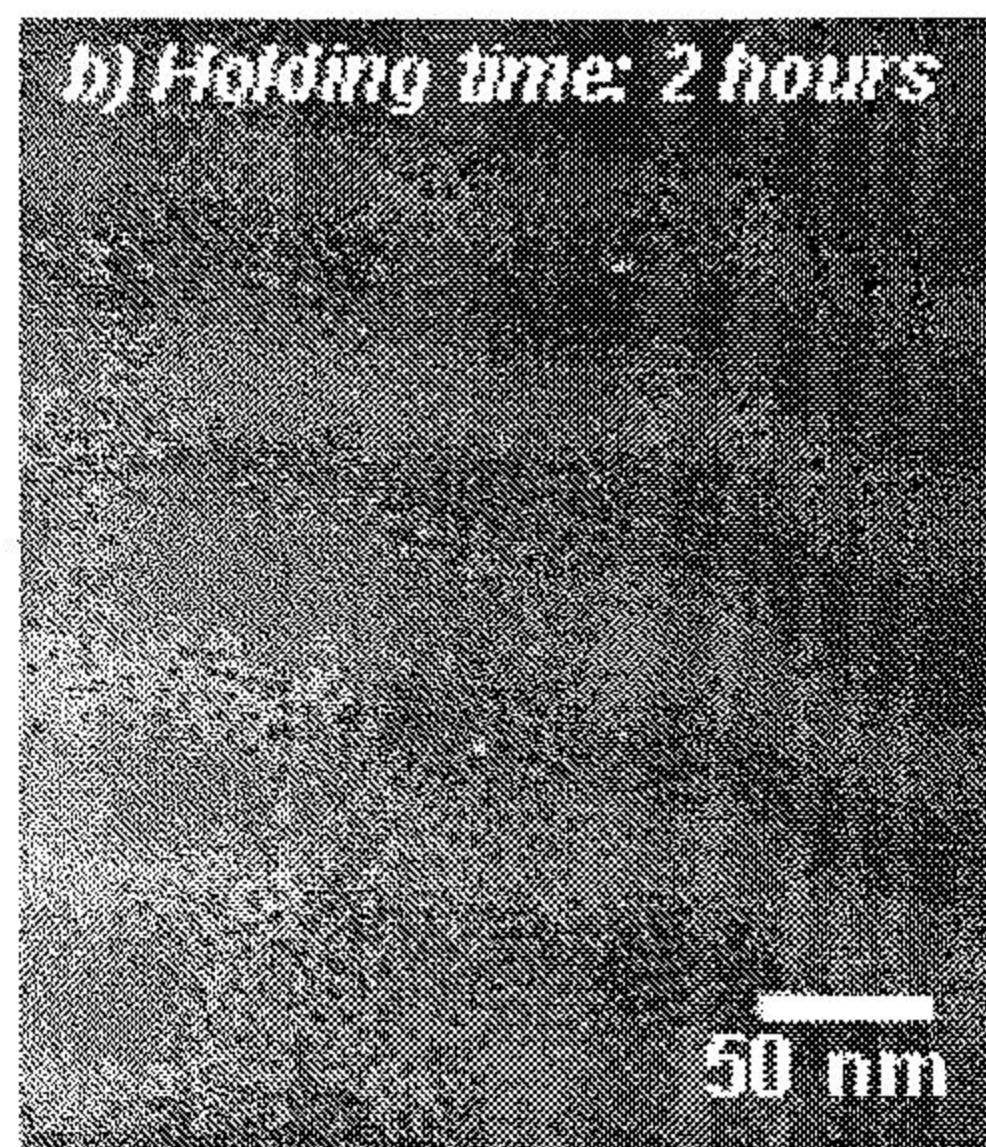
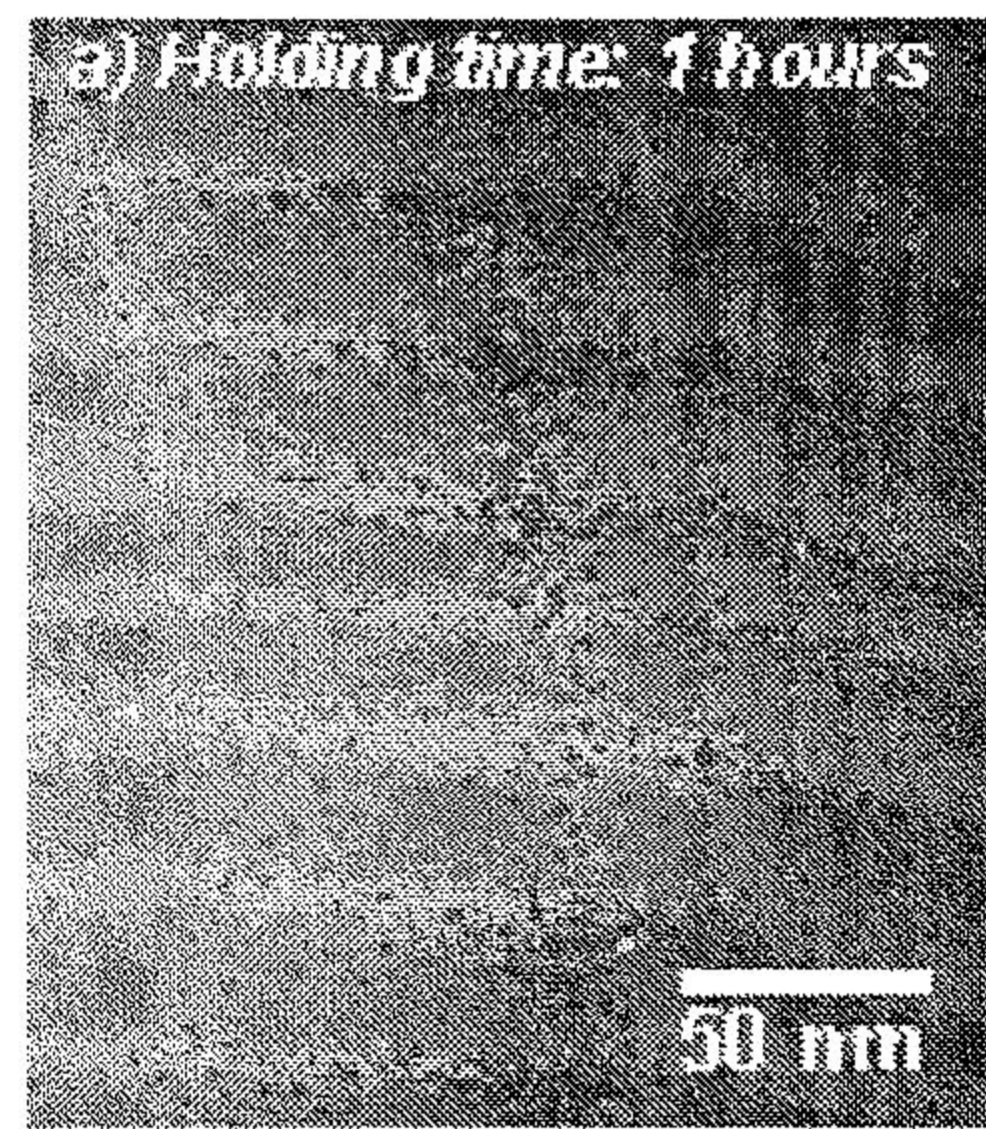
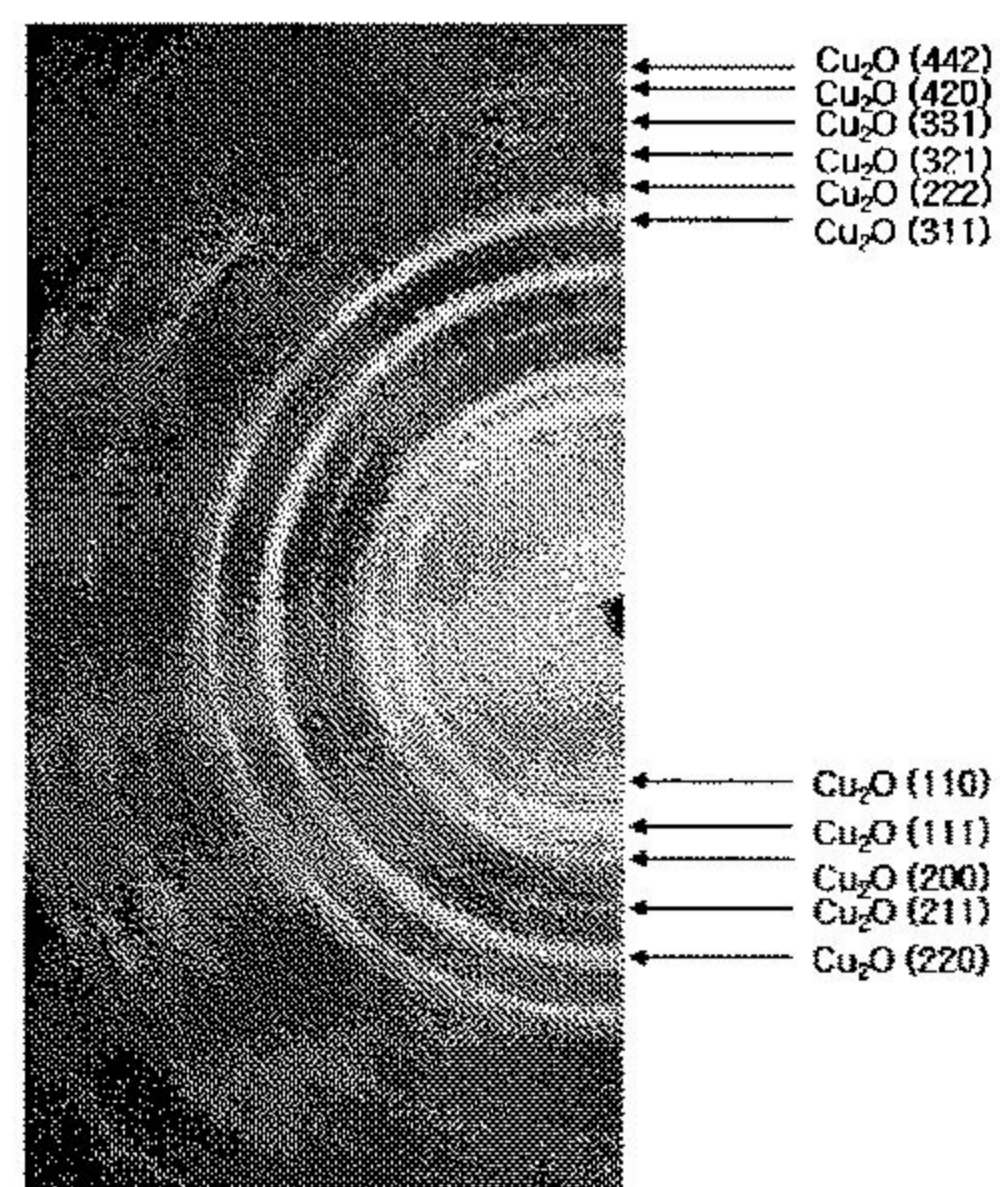
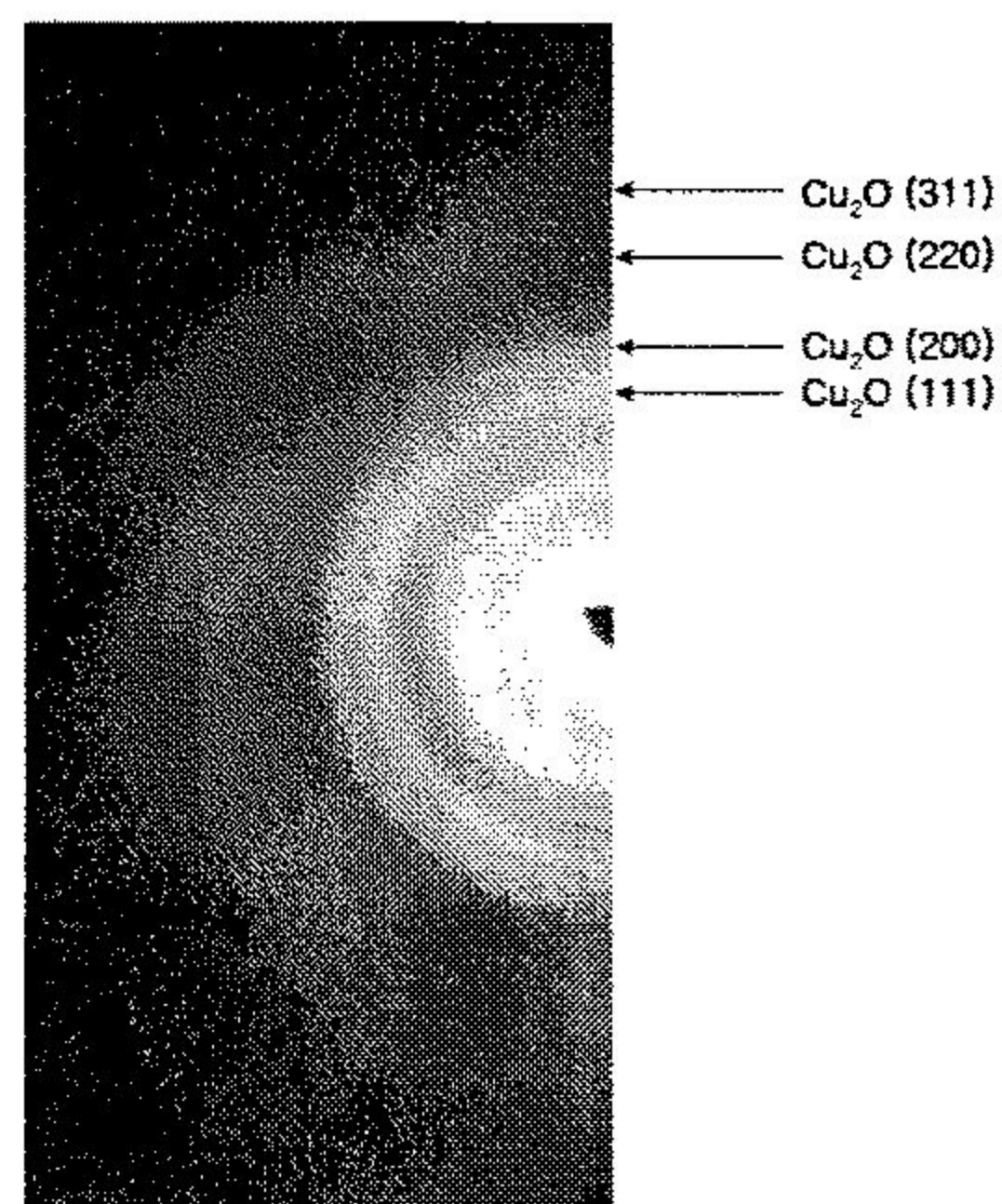


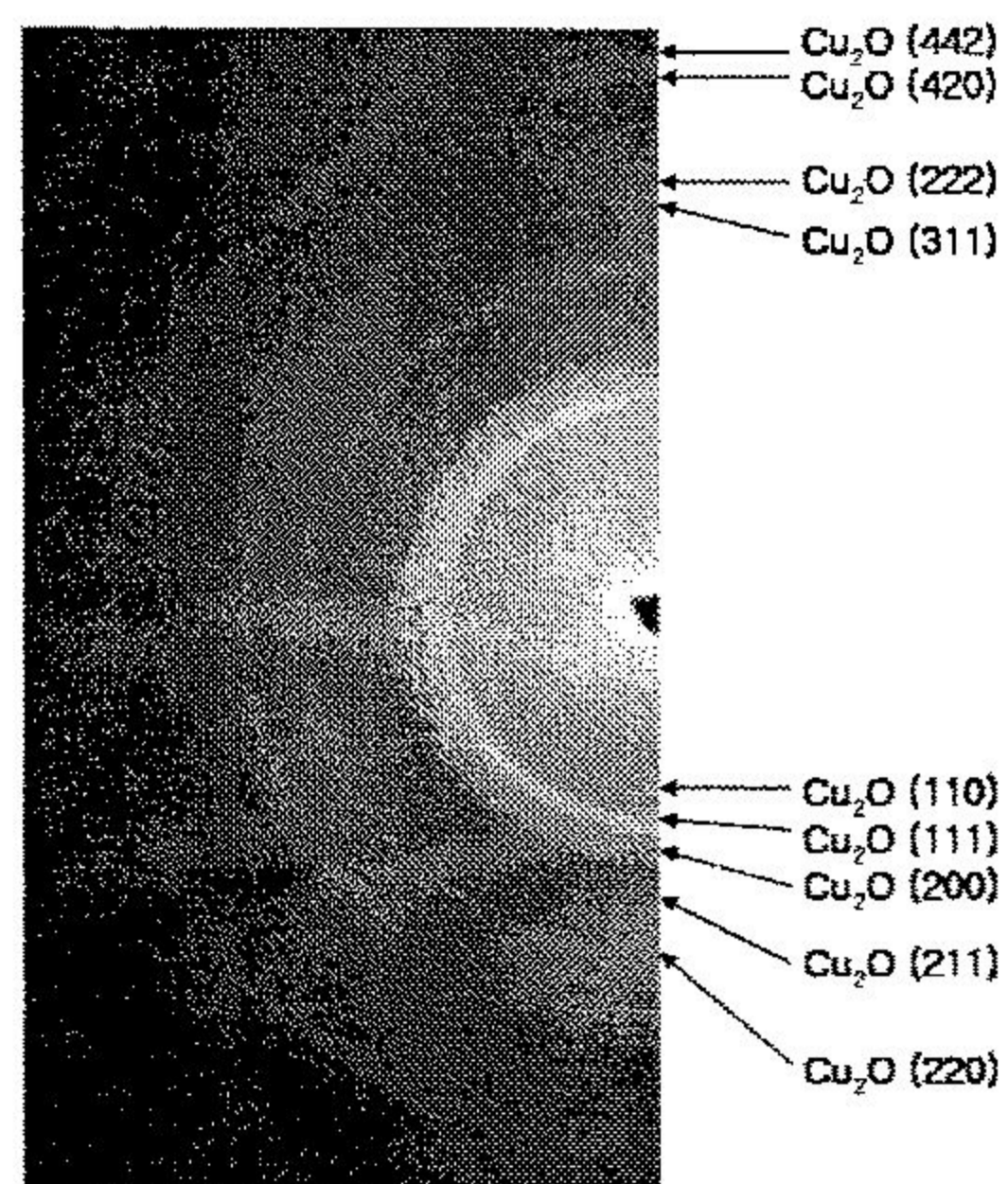
Fig. 9. Bright field TEM images of Cu_2O particles dispersed in polyimide prepared with 5 nm thick Cu films at different curing times and particle size and particle density as a function of curing time.



(a) 1 hour



(b) 2 hours



(c) 4 hours

Fig. 10. Selected area electron (SAD) diffraction patterns of Cu_2O particles at different curing time.

(1) PAA/Cu/Si₃N₄ window 시편의 평면 이미지 관찰

실험 방법에서 언급했던 것처럼 Si 기판을 사용할 경우 PIPS 과정으로 인해서 일정한 두께에서의 입자 밀도를 측정하기 어렵다. 따라서 기판위에 구리 산화물이 형성된 폴리이미드 박막을 형성시키고 관찰할 수 있는 Si₃N₄ window 기판을 이용하여 TEM 관찰을 하였다.

그림 11은 큐어링 시간을 1/2 - 5시간으로 달리하여 제조한 시편의 TEM 명시야상 이미지를 보여주고 있으며 유지 시간이 증가함에 따라 형성된 나노 입자의 크기와 입자의 수가 증가하는 것을 보여준다. 각 유지 시간에 따라 형성된 나노 입자의 크기, 면밀도 및 밀도 (Vol. %)를 표 2에 나타내었다. 표 2에서 면밀도 값은 2시간일 때까지 증가하다가 감소하는 것을 확인할 수 있었으나 밀도값을 보면 밀도값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 입자 크기가 커짐에 따라서 정해진 면적에 상대적으로 존재하는 입자의 수가 적게 나타났기 때문이며 큐어링 시간이 길어짐에 따라 이미드화의 진행이 더 이루어지기 때문에 박막의 두께가 감소함에 기인한다.

그림 12는 PAA/Cu (5 nm)/Si₃N₄ 시편에서 각 시간에 따라 형성된 입자의 크기의 분포도를 나타낸 것이다. 각 그림에서 평균 입자와 비슷한 크기를 가진 입자의 비율이 40% 이상을 나타내고 있음을 볼 수 있다.

그림 13은 각 시간에 따라 형성된 입자의 SAD pattern을 분석한 것이며 각 시편에서 형성된 나노 입자는 Cu₂O임을 확인할 수 있었다.

Si₃N₄ window 기판을 이용한 경우와 Si wafer 기판을 이용한 경우를 비교해 보면 같은 열처리 조건이더라도 입자의 크기나 밀도가 다른 것을 확인할 수 있었고 기판에 따라서 형성된 입자의 크기나 밀도가 변화할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 큐어링 시간이 증가함에 따라 형성된 입자의 크기나 밀도는 증가하는 것을 알 수 있다. 우선 그림 13에서 보는 것처럼 350°C에서 curing 시간이 증가함에 따라 폴리이미드 박막 내에 분산된 구리 금속 산화물 나노 입자의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 후에 FTIR study에서 이미드화의 진행에 대해서 언급되었지만, 큐어링 시간이 길어질수록 폴리이미드로의 이미드화가 더 진행됨에 따라 더 많은 입자가 형성되고 따라서 입자의 밀도가 증가하게 된다. 이것은 그림 14에 나타난 것처럼 큐어링 초기 단계에서 확인할 수 있다. 그러나 큐어링 시간이 더 증가함에 따라 더 이상 이미드화가 진행되지 않는다. 반면 확산이 더 진행되며 입자들은 표면에너지를 줄이기 위해서 서로 뭉쳐진다. 결국 입자 크기는 증가하게 되며 동시에 입자 면밀도는 감소하게 된다.

Table 2. Change of particle size and density with different curing time.

Curing time	30 min	1 hour	2 hours	3 hours	4 hours	5 hours
Particle size (nm)	4.2	4.5	4.6	8.3	8.8	11.6
Particle density	0.35	0.38	1.25	0.23	0.21	0.19
Volume percent	1.12	1.5	5.92	6.9	8.2	22.6

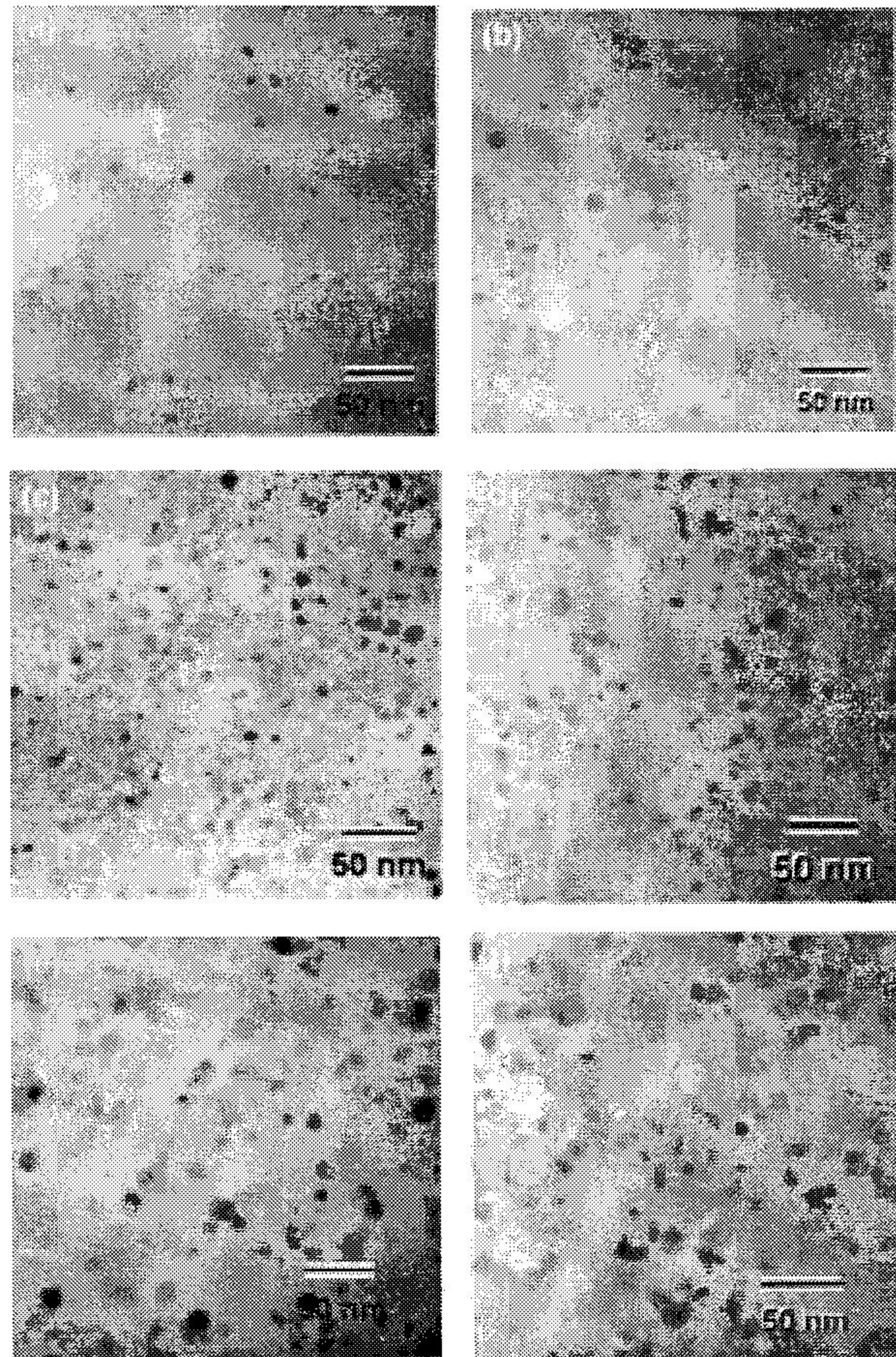


Fig. 11. Bright field images of PAA/Cu (5 nm)/Si₃N₄ (a) curing time; 30 minutes (b) curing time; 1 hour (c) curing time; 2 hours (d) curing time; 3 hours (e) curing time; 4 hours (f) curing time; 5 hours.

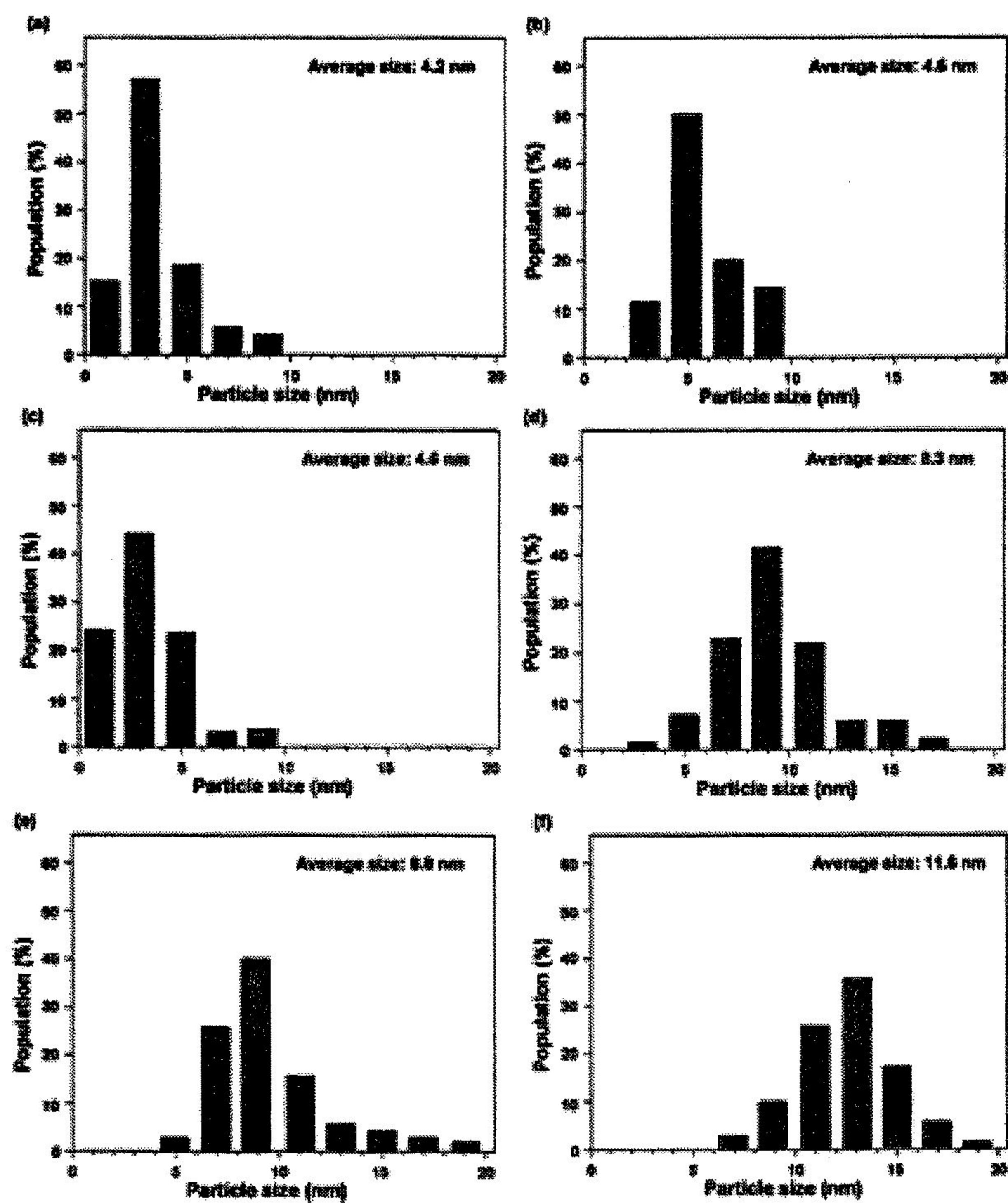


Fig. 12. Population of Cu₂O nanoparticles (a) curing time; 30 minutes (b) curing time; 1 hour (c) curing time; 2 hours (d) curing time; 3 hours (e) curing time; 4 hours (f) curing time; 5 hours.

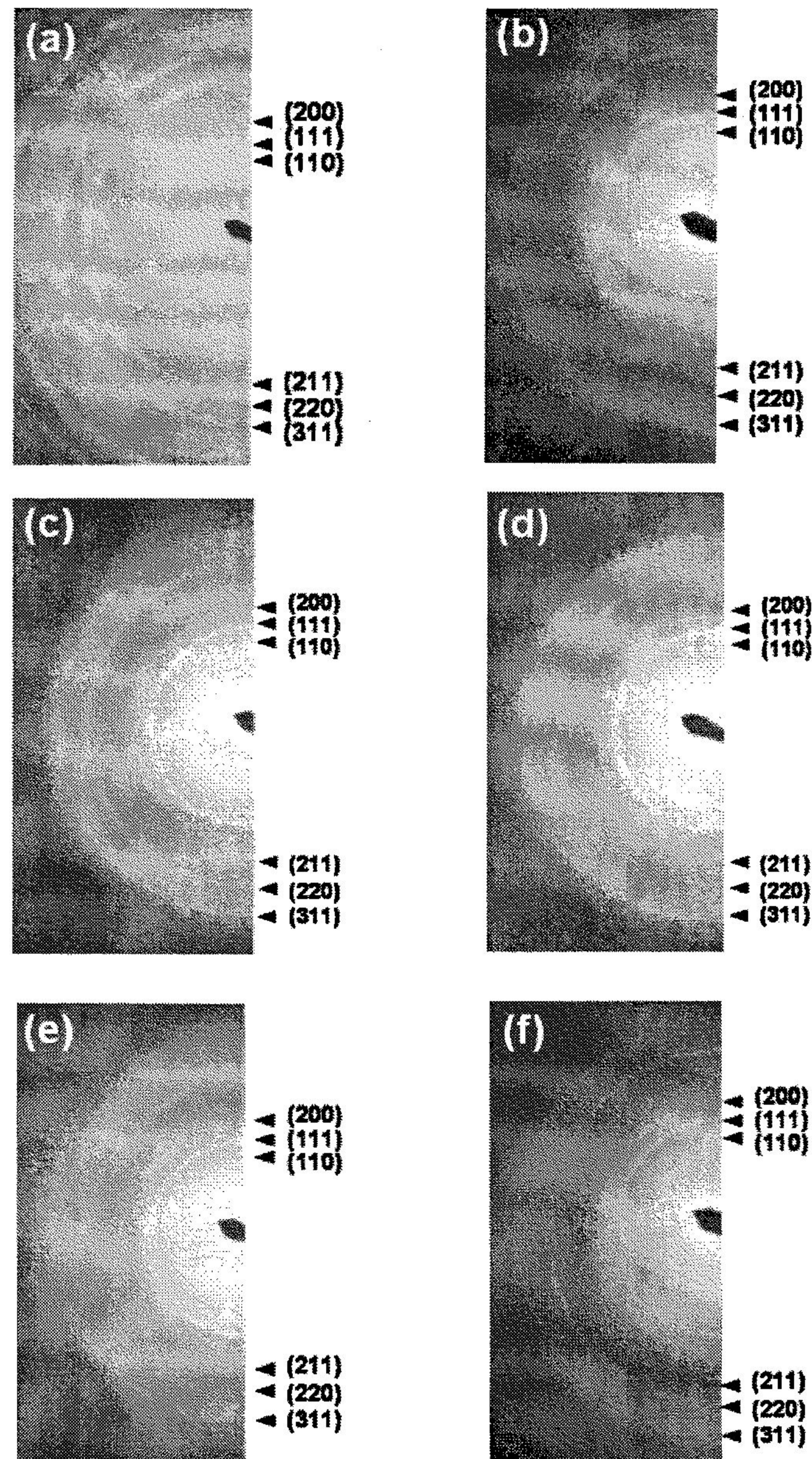


Fig. 13. SAD patterns for PAA/Cu (5 nm)/Si₃N₄ specimens (a) curing time; 30 minutes (b) curing time; 1 hour (c) curing time; 2 hours (d) curing time; 3 hours (e) curing time; 4 hours (f) curing time; 5 hours.

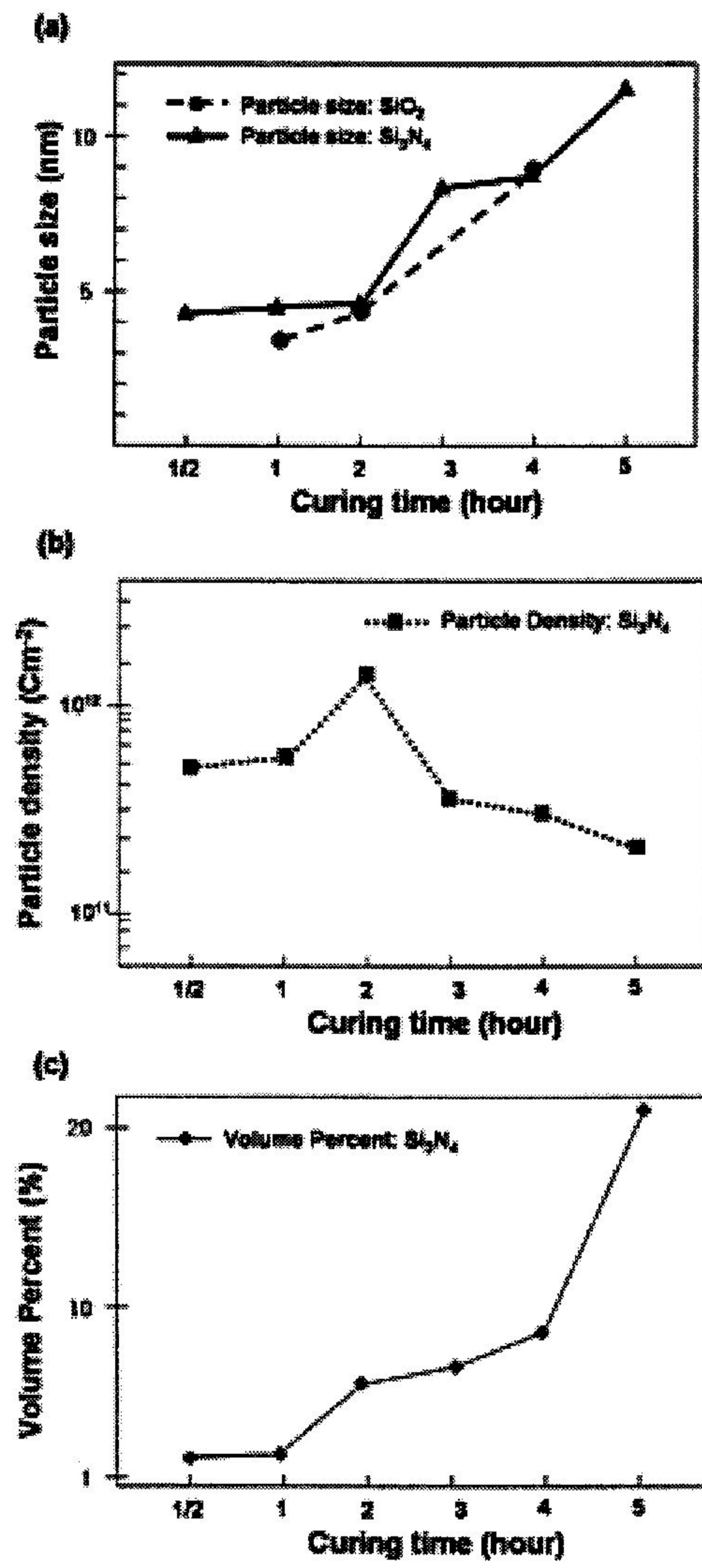


Fig. 14. Particle size and density with different substrates

라. ODPA 계열의 폴리이미드를 이용한 구리 산화물 나노 입자 형성 관찰

(1) ODPA-APB type의 폴리이미드의 사용

형성된 나노 입자를 광소자로 적용하기 위해서는 활성층으로 사용되는 폴리이미드 박막이 투명해야한다. 따라서 투명한 폴리이미드인 ODPA-APB와 ODPA-3SDA의 폴리이미드를 사용하여 구리 박막과 반응시키고 형성된 나노 입자에 대해 관찰하였다.

그림 15(a), (b)는 ODPA-APB type의 폴리이미드를 사용하여 구리 박막과 반응 시켰을 때의 명시야상 이미지를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 ODPA-APB type의 폴리이미드를 사용할 경우에도 구리 금속이 폴리이미드와 반응하여 구리 금속 산화물을 형성시킴을 확인할 수 있었다. 이 때 열처리 조건은 300℃까지 승온 속도를 6.66℃/min 으로 하여 30분 동안 300℃에서 유지한 후 자연 냉각시켰다. 그림 15(c)에서 볼 수 있는 것처럼 SAD pattern 분석을 실시한 결과 형성된 나노 입자도 Cu₂O 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

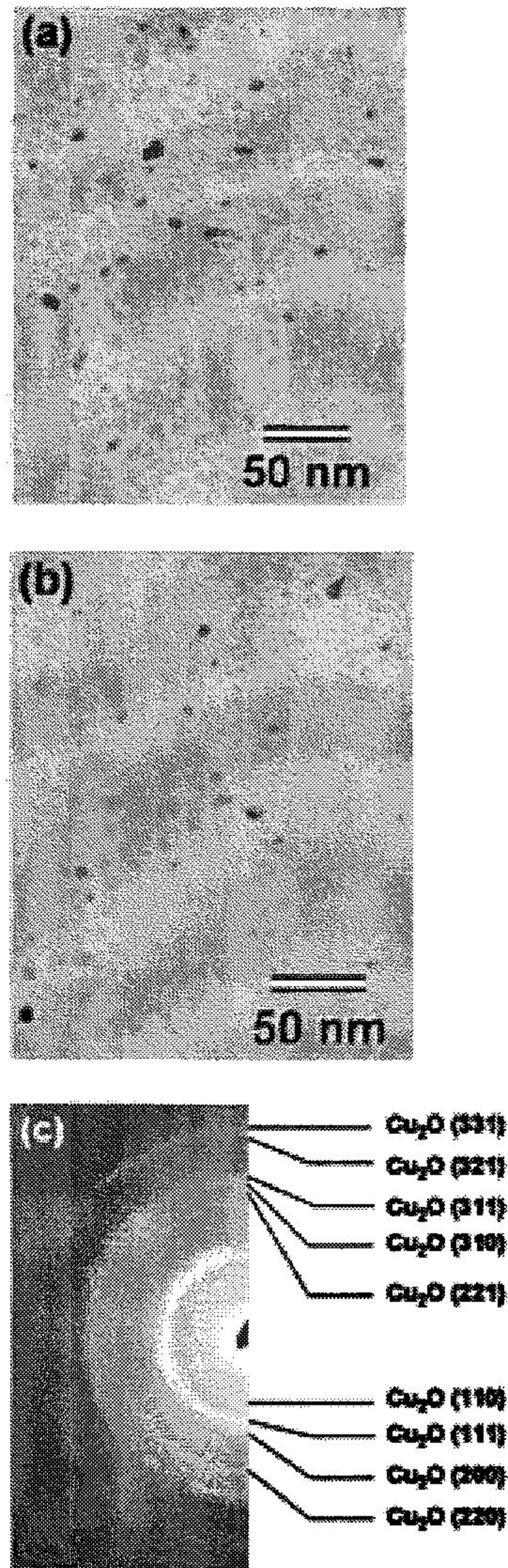


Fig. 15. Bright field TEM images and SAD pattern of PAA/Cu (10 nm)/Si specimen using ODPA-APB polyimide.

(2) ODPA-3SDA type의 폴리이미드의 사용

ODPA-APB type의 폴리이미드와 마찬가지로 ODPA-3SDA type의 폴리이미드 역시 무색의 폴리이미드이다. 이 폴리이미드를 사용했을 경우에도 ODPA-APB의 폴리이미드를 사용한 경우와 같은 열처리 조건으로 큐어링을 실시하였다. 그림 16(a), (b)는 ODPA-3SDA type의 폴리이미드와 구리 금속의 반응에 의해 형성된 나노 입자의 이미지를 TEM을 통해 얻은 평면 이미지를 보여주고 있고 (c)는 형성된 나노 입자가 Cu_2O 구조를 가지고 있음을 보여주는 회절 도형을 나타낸다. (b)에서 스케일 바 (scale bar)를 표시하지 못한 이유는 TEM 촬영 후 현상된 필름에 스케일 바 표시가 되어있지 않은 관계로 표시하지 못하였다. 그러나 그림 16을 통하여 ODPA-3SDA type의 폴리이미드를 사용하더라도 구리와 반응에 의해서 Cu_2O 구조를 갖는 나노 입자를 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

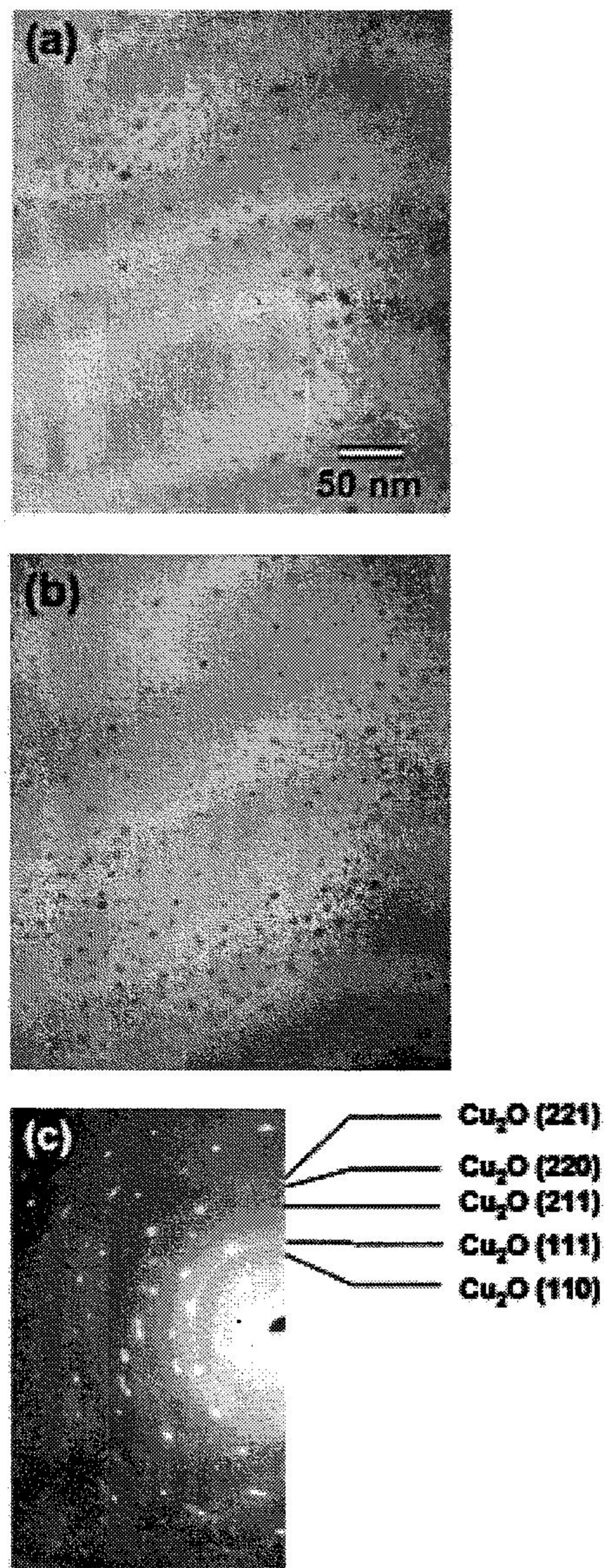


Fig. 16. Bright field TEM images and SAD pattern of PAA/Cu (10 nm)/Si specimen using ODPA-3SDA polyimide.

바. 큐어링 시간의 변화에 따른 FTIR study

(1) 폴리이미드 (BPDA-PDA)의 이미드화 관찰

큐어링 시간의 변화에 따른 BPDA-PDA type 폴리이미드의 이미드화 정도를 확인하기 위해서 FTIR 측정을 실시하였다. 그림 17은 BPDA-PDA type의 폴리이미드가 폴리아믹산에서 큐어링 과정에 의해 폴리이미드로 이미드화 되는 과정을 보여주고 있다. 큐어링 과정동안 탈수반응 (Dehydrization)이 일어나고 분자들의 결합에 의해 chain이 형성되면서 폴리이미드로 변하게 된다. 그림 18은 큐어링 후의 IR spectrum을 보여주고 있다. 그림 18(a)의 경우 본 실험에 의해 얻은 IR spectrum이며 그림 18(b)는 다른 논문에서 인용한 그림으로 본 실험의 결과와 같은 위치에서 peak이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 그림 19은 큐어링 시간의 변화를 달리하여 제작한 시편의 IR spectra를 보여주고 있다. 350°C에서 큐어링을 하지 않은 경우 폴리이미드에서 형성되는 peak을 확인하기 어려웠다. 1/2 - 5시간 동안 큐어링한 시편의 spectra를 보면 peak의 변화를 거의 볼 수 없으며 이는 1시간 정도의 차이에 의해 실험을 진행했기 때문에 많은 차이가 보이지는 않았다. 큐어링 과정을 마친 BPDA-PDA type의 폴리이미드의 IR spectrum에서 나타나는 주요 peak은 1775 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} , 737 cm^{-1} 와 aromatic ring의 형성에 의한 1516 cm^{-1} 부근의 peak이 있다. 그림 17에서 보면 큐어링 후 chain 닫히면서 형성되는 peak에 대한 결합을 볼 수 있다. 1775 cm^{-1} 과 737 cm^{-1} 부근의 peak은 카르보닐기의 결합에 의한 peak으로 five membered ring과 카르보닐기의 반응과 imide 카르보닐기의 형성에 의해 형성된다. 1359 cm^{-1} 부근의 peak은 이미드 형성에 의해 C-N이 결합하면서 형성되는 peak으로 볼 수 있다. 여기서는 이미드화 정도를 측정하기 위해서 큐어링 후에도 peak의 변화가 없는 1516 cm^{-1} 의 peak을 기준으로 하여 $I_{\text{imide}}/I_{1516\text{ cm}^{-1}}$ 값을 구하였다. 각 peak에 대해 가장 큰 $I_{\text{imide}}/I_{1516\text{ cm}^{-1}}$ 의 비례값을 기준으로 각 시간에 대해 peak의 상대적 강도비를 구하였고 표 4와 그림 20에 나타내었다. 그림 20은 유지 시간이 증가할수록 일정 시간동안 이미드화의 진행이 계속되어지지만 유지 시간이 더욱 길어짐에 따라 폴리이미드가 특정 시간에서 이미드화 진행의 완료가 이루어짐을 보여주고 있고 이후 폴리이미드의 감성 (degradation) 으로 인해 5시간 유지한 경우에 비례값이 감소함을 나타내고 있다.

Table 3. Wavenumber of each bonding.

Peak position (wave number)	Probable assignments
737 cm^{-1}	Deformation of the imide ring or to the imide carbonyl group
1359 cm^{-1}	C-N stretch
1516 cm^{-1}	Internal standard (the ring breathing modes of the aromatic moieties)
1775 cm^{-1}	Stretch of the carbonyl group coupled through the five ring

Table 4. The constant of relative intensity ratio for three bands in BPDA–PDA type polyimide cured for different curing time.

PAA/Si wafer	$I_{737 \text{ cm}^{-1}}/I_{1516 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1359 \text{ cm}^{-1}}/I_{1516 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1775 \text{ cm}^{-1}}/I_{1516 \text{ cm}^{-1}}$
30 minutes	0.3529	1.6835	0.8116
1 hour	0.3610	1.7141	0.8329
2 hours	0.3615	1.7149	0.8472
3 hours	0.3663	1.7165	0.8470
4 hours	0.3654	1.7367	0.8366
5 hours	0.3523	1.6581	0.7909

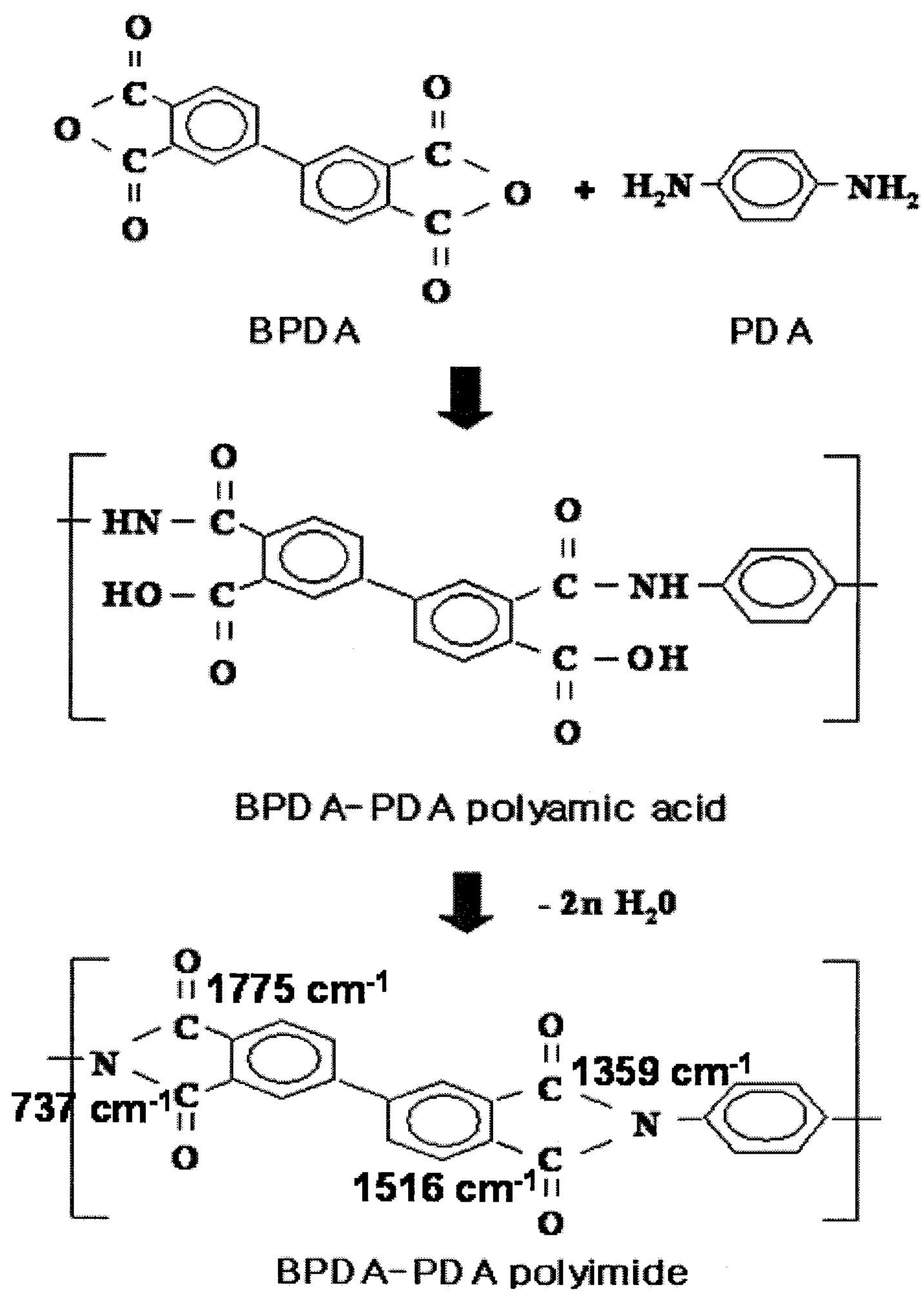


Fig. 17. Schematic of polyimide reaction.

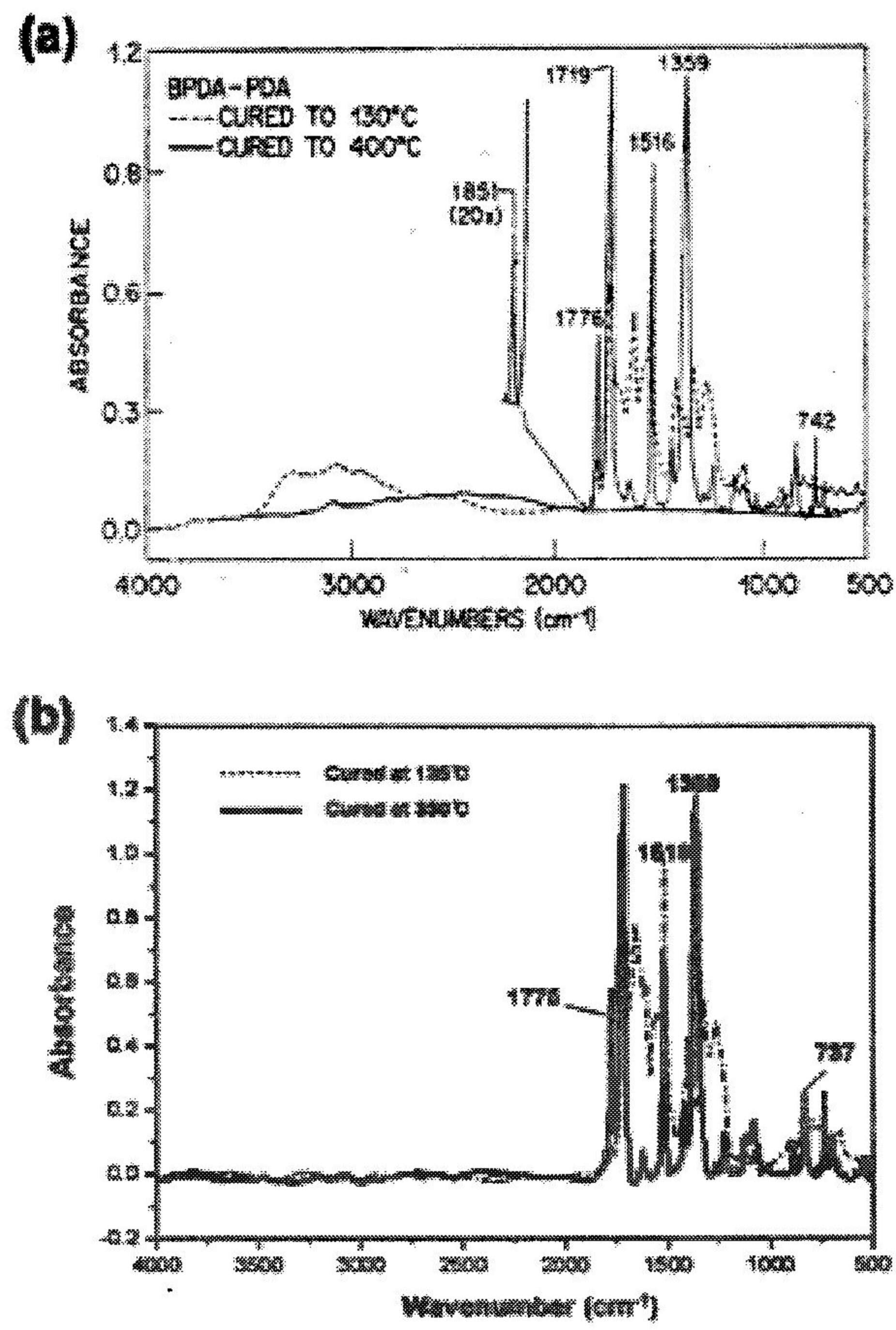


Fig. 18. FTIR spectra of the polyimide film after curing

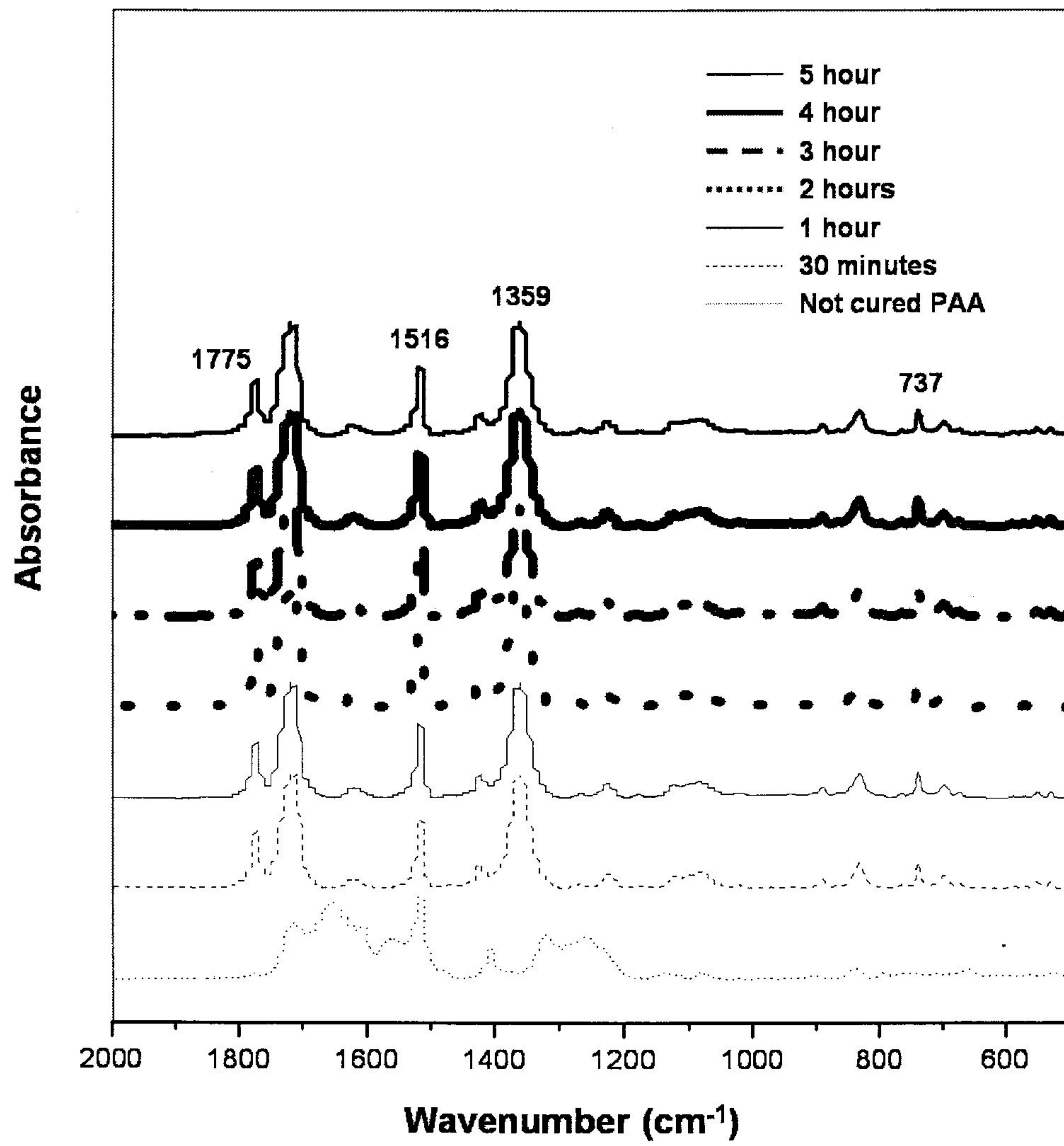


Fig. 19. FTIR spectra of PAA with different curing time.

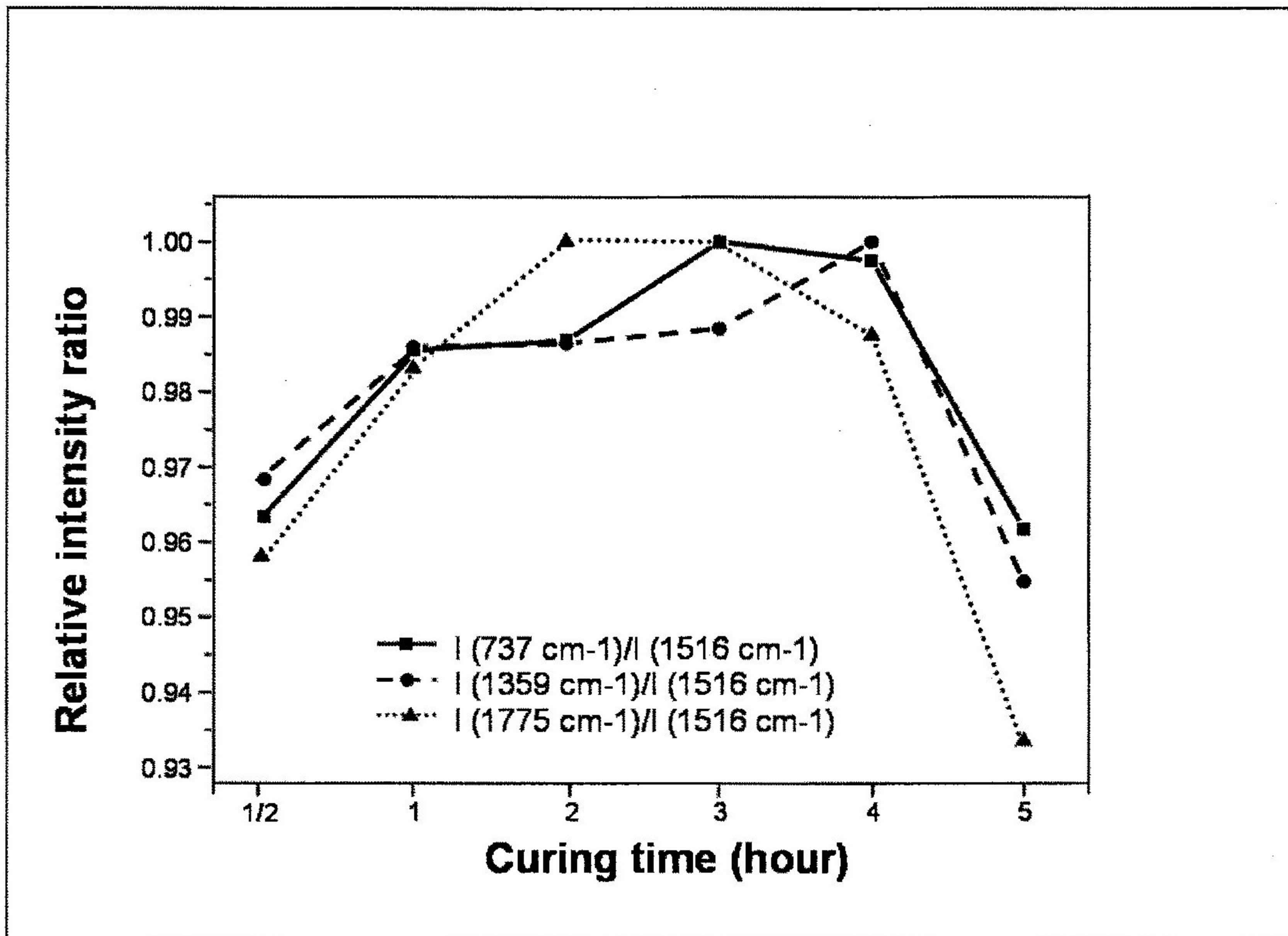


Fig. 20. Relative intensity ratio of BPDA-PDA type polyimide cured for different curing time.

(2) 폴리이미드 (BPDA-PDA)+ Cu powder의 이미드화 관찰

폴리이미드와 구리 금속이 반응할 때 이미드화 정도를 관찰하기 위해서 FTIR 측정을 실시하였다. 박막의 두께를 두껍게 하기 위해서 Cu powder와 NMP를 혼합하지 않은 폴리아미산을 섞어서 스핀 코팅 방식으로 기판위에 막을 형성시켰고 큐어링 시간을 1/2 - 5시간으로 하여 시편을 제작하였다.

그림 21은 350°C에서 유지 시간의 변화에 따라 큐어링한 Cu powder+PAA 박막의 IR spectra를 보여주고 있다. 큐어링 과정을 거치게 되면 구리 금속과 PAA의 반응에 의해서 1683, 1318 및 1250 cm^{-1} 부근에 새로운 peak이 형성된다. 또 1775, 1718 및 1621 cm^{-1} 에서의 peak의 intensity 감소는 C=O carbonyl stretch같은 Cu carboxylate의 형성에 기인한다. Cu carboxylate는 1621 cm^{-1} 부근 peak의 형태를 변화시킬 가능성이 있다. 폴리아미산과 구리 금속과의 반응에 의해 1775, 1718, 1621 및 1359 cm^{-1} 부근 peak의 intensity 감소가 있다. 또 aromatic ring인 1516 cm^{-1} 부근의 peak에서도 intensity 감소를 볼 수 있는데 이것은 Cu와 aromatic ring의 반응에 기인한다.

그림 22는 상대적 강도비를 보여주고 있으며 폴리이미드만의 이미드화 정도에서 확인한 것처럼 이 경우에서도 일정 시간 동안 이미드화 정도가 증가하다가 5 시간 후에는 현저하게 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Table 5. The constant of relative intensity ratio for three bands in Cu powder+PAA specimens cured for different curing time.

PAA + Cu powder/Si wafer	$I_{737 \text{ cm}^{-1}}/I_{1516 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1359 \text{ cm}^{-1}}/I_{1516 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1775 \text{ cm}^{-1}}/I_{1516 \text{ cm}^{-1}}$
30 minutes	0.349964	1.359984	0.599041
1 hour	0.358633	1.371663	0.630153
2 hours	0.37272	1.413164	0.661297
3 hours	0.390977	1.343932	0.668077
4 hours	0.393255	1.333064	0.689226
5 hours	0.356711	1.332841	0.608445

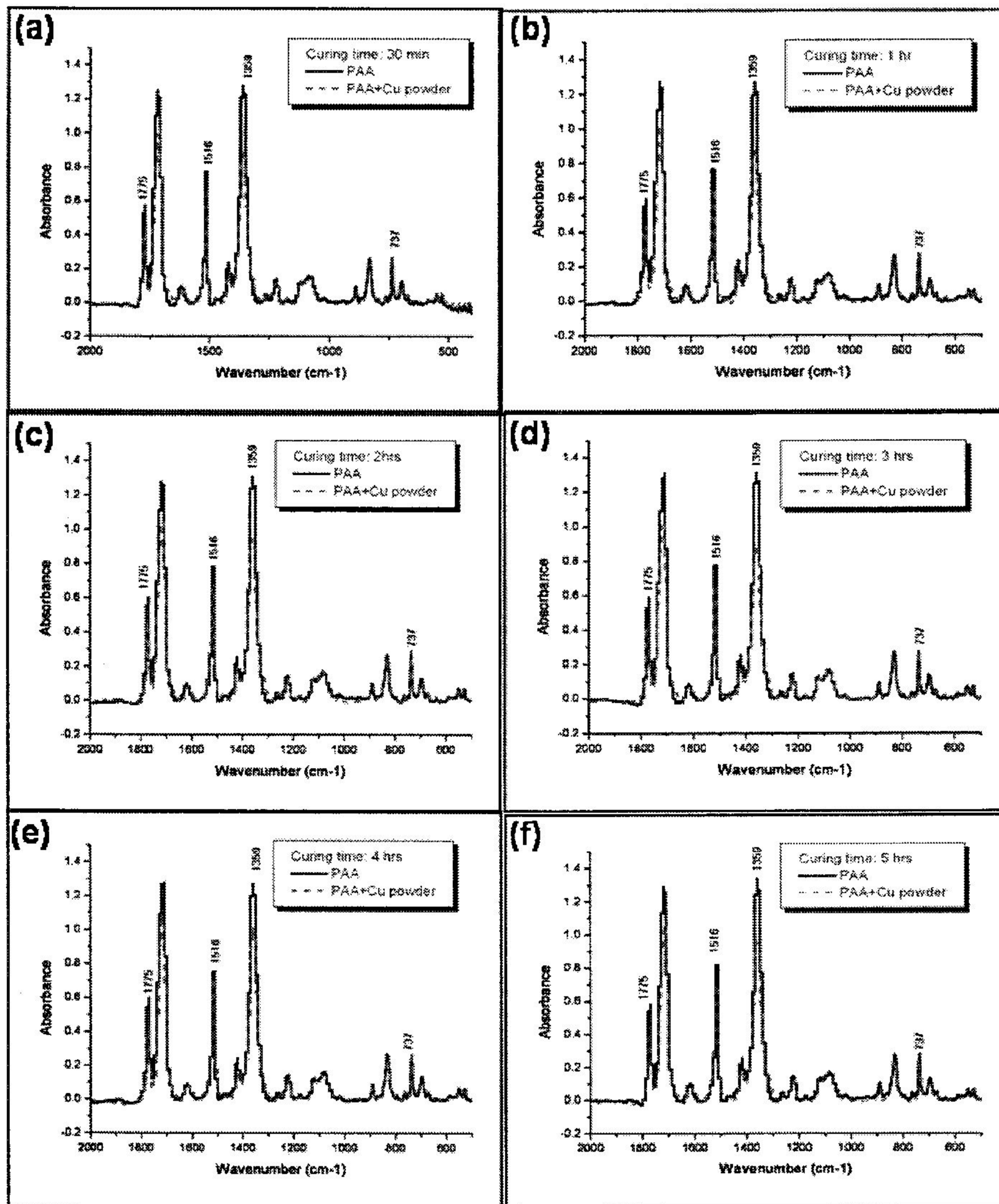


Fig. 21. FTIR spectra of Cu powder+PAA specimens cured for different curing time.

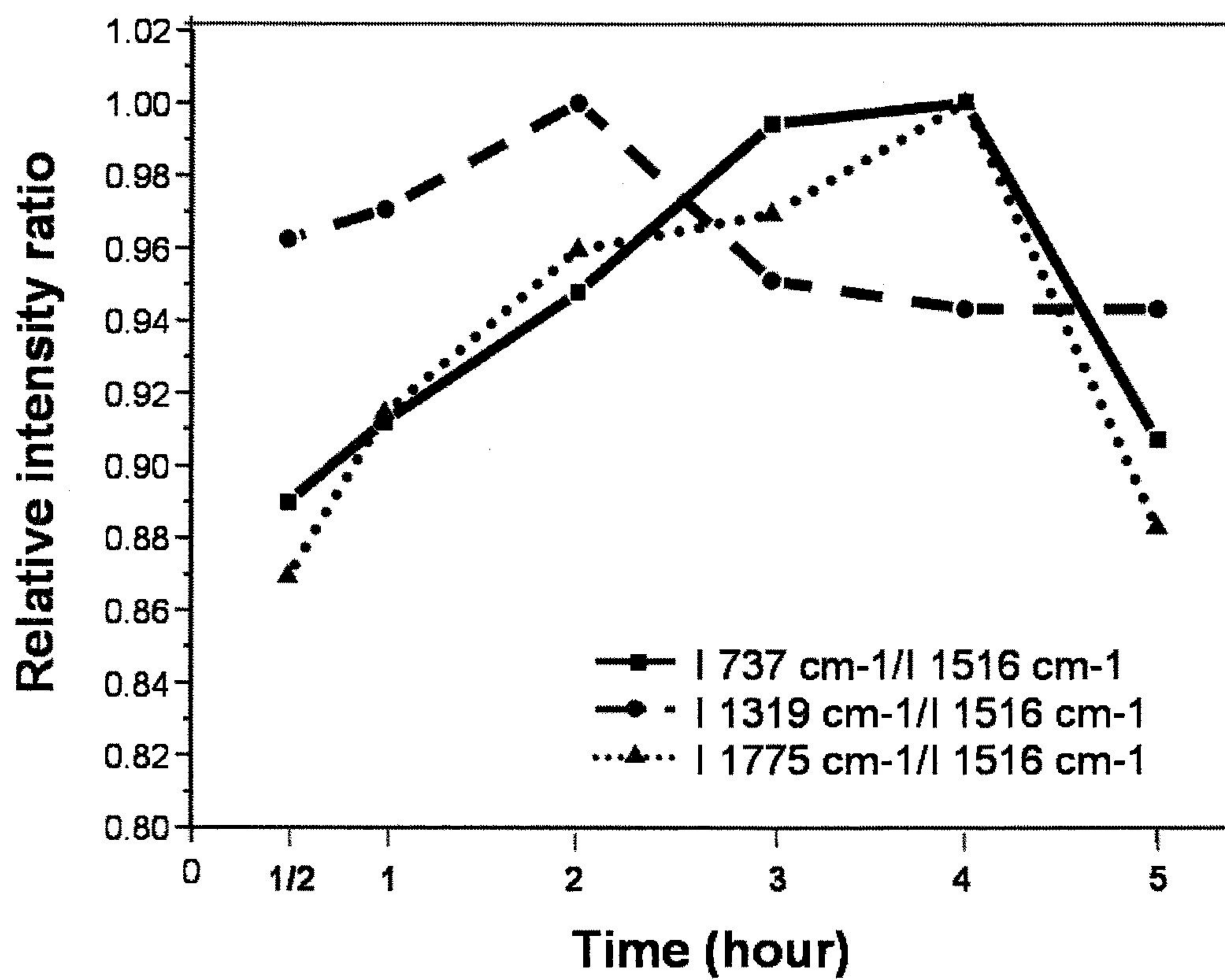


Fig. 22. Relative intensity ratio of Cu powder+PAA specimens cured for different curing time.

사. PAA/Cu 박막의 광학특성 측정 결과

(1) 분광광도계를 이용한 광학 특성 결과

분광광도계를 사용하여 Cu_2O 나노 입자의 흡수도를 측정하였다. 그림 23(a)는 air를 기준으로 quartz 기판을 측정한 결과를 보여주고 있으며 거의 흡수가 일어나지 않음을 보여준다. (b)의 경우는 quartz 기판위에 폴리아믹산만을 도포하여 soft-baking 과정만 거치고 큐어링은 실시하지 않은 시편에서의 흡수도를 보여주고 있으며 이 경우 아무런 흡수도 peak이 형성되지 않았다. (c)그림의 경우 폴리아믹산을 도포한 후 soft-baking 과정과 큐어링 과정을 모두 실시한 경우이며 이 경우 358 nm 부근에서 흡수도 peak이 형성된 것을 볼 수 있었다. (d)의 경우에는 5 nm 두께의 Cu 박막을 quartz 기판위에 증착한 후 폴리아믹산을 도포하고 soft-baking 과정만 실시한 경우이며 이 경우 역시 흡수도 peak의 형성은 되지 않았다. 그림 24는 큐어링 시간의 변화에 따라 관찰된 PAA/Cu (5 nm) 박막의 흡수도를 나타내고 있다. 큐어링 과정 후 350 nm 와 450 nm 부근의 파장 영역에서 두 개의 peak이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며 그림 24(c)에서 보는 것처럼 350 nm 부근의 형성된 peak은 폴리아미드에 의한 peak으로 간주된다. 따라서 450 nm 부근의 peak이 Cu_2O 입자의 형성에 의한 peak으로 여겨지며 1/2 - 5시간으로 큐어링 시간을 증가시켰을 때의 흡수도peak의 변화를 관찰하였다. 450 nm 부근에서 형성된 peak의 파장을 측정한 결과 30분 큐어링 했을 경우 447 nm 부근에서 peak이 형성된 것을 볼 수 있었다. 나머지 1 - 5시간동안 큐어링 한 시편의 peak들도 측정한 결과 큐어링 시간의 증가에 따라 나노 입자의 크기가 증가하기 때문에 이에 따라 나노 입자의 흡수도 peak이 형성되는 위치의 파장이 447 nm 에서 460 nm 까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 25는 형성된 Cu_2O 나노 입자에 따른 에너지 밴드갭 (E_g)과 파장의 변화를 나타내고 있다. 입자 크기의 증가에 따라서 에너지 밴드갭은 반비례적으로 감소하게 되며 $E_g = hc/\lambda$ 식에 의해서 에너지 밴드갭과 흡수 파장은 반비례 관계가 된다.

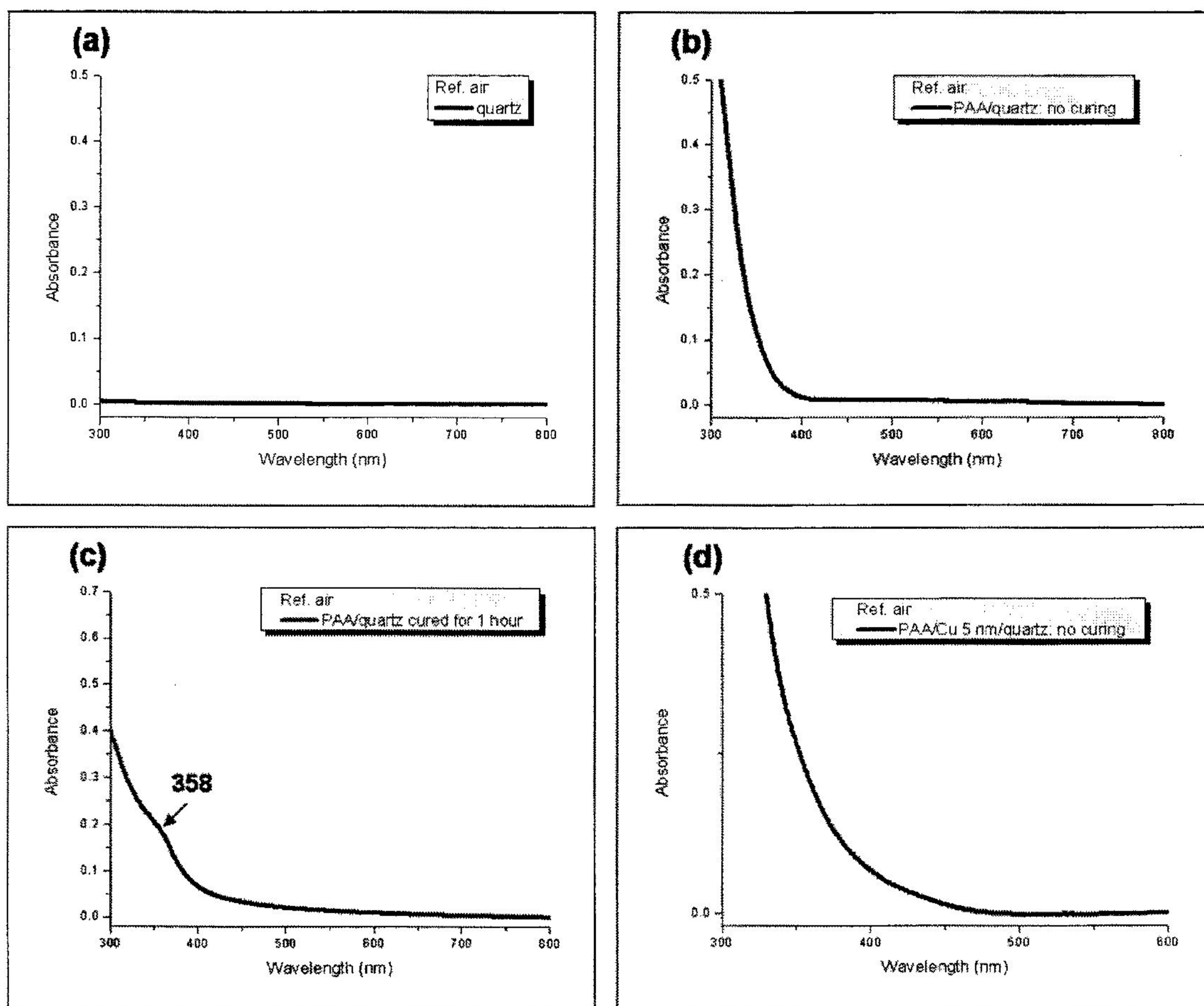


Fig. 23. Absorbance spectra of each sample (a) Quartz (b) PAA not cured (c) PAA cured (d) PAA/Cu 5 nm.

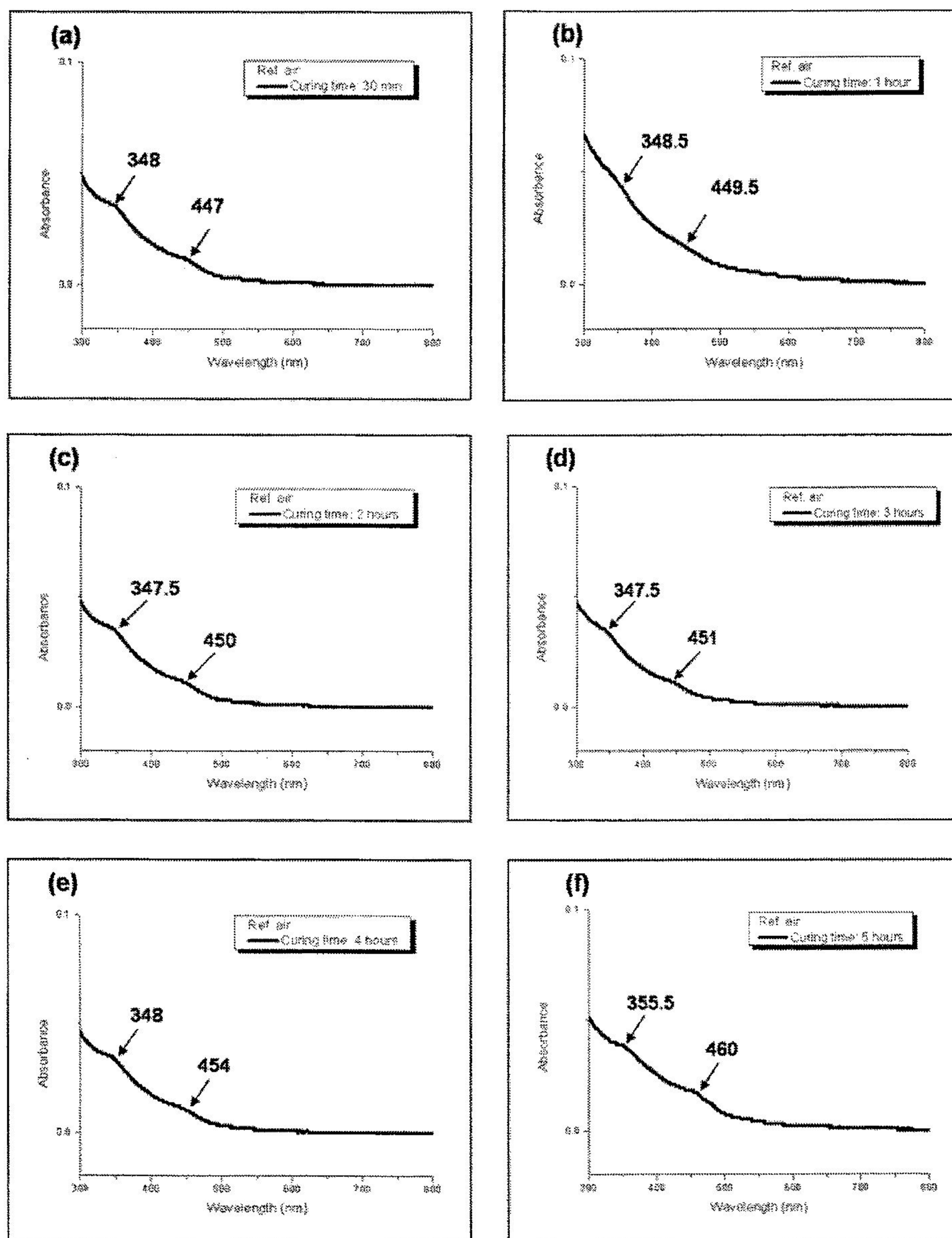


Fig. 24. Absorbance spectra of the samples cured with different time

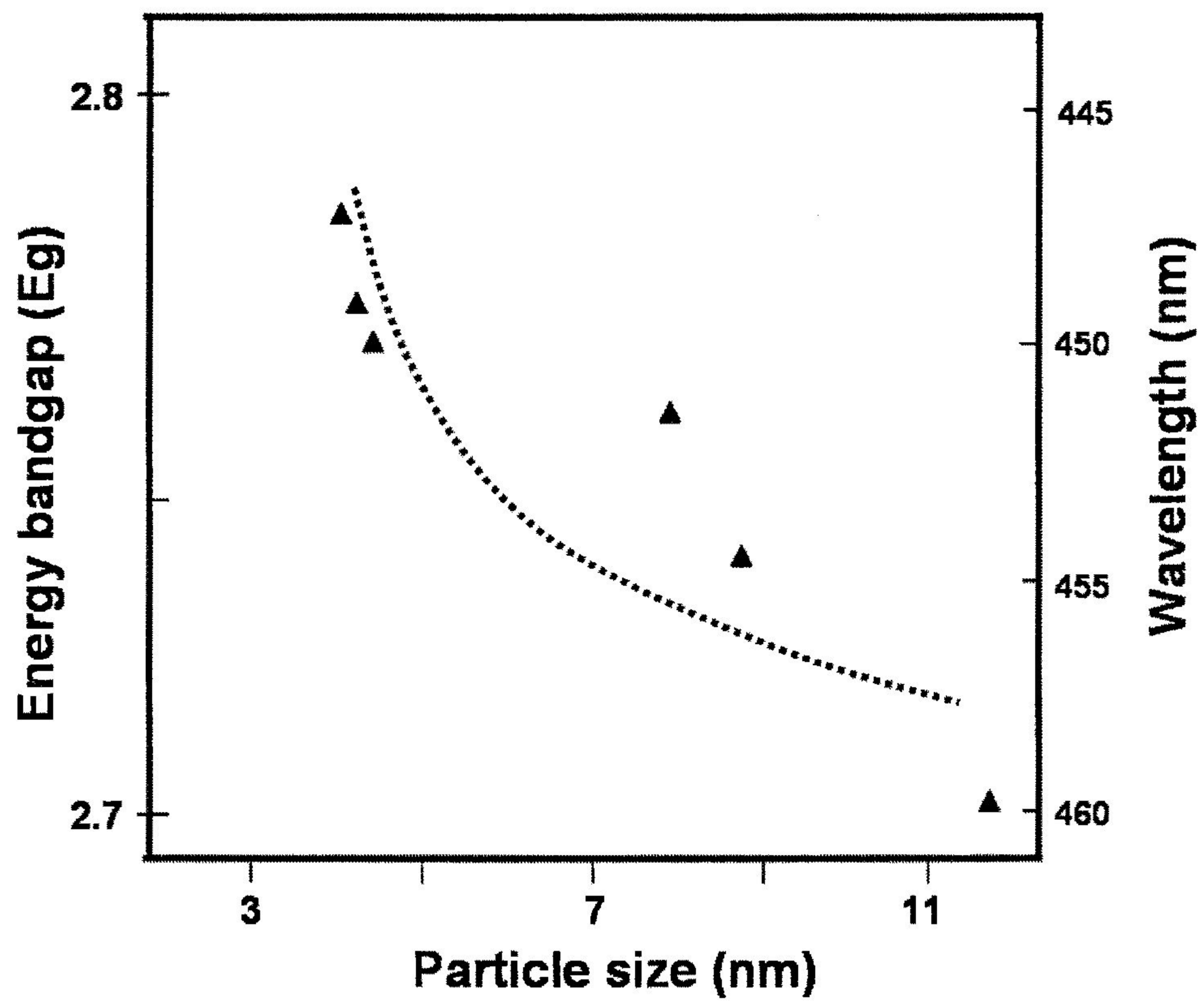


Fig. 25. Variation of the band gap and Wavelength as a function of the radius of Cu_2O nanoparticle.

(2) PL 측정 결과

그림 26은 PL (Photoluminescence) 측정 결과를 나타내고 있다. 각 온도에 따라 측정된 데이터를 보면 300K 즉, 상온일 때 약 2.7 eV 부근에서 PL peak이 형성된 것을 확인할 수 있었으며 분광광도계의 흡수도 측정에서 Cu_2O 의 흡수 peak이 450 nm (약 2.7 eV)일 경우와 비슷한 결과를 나타내주고 있다.

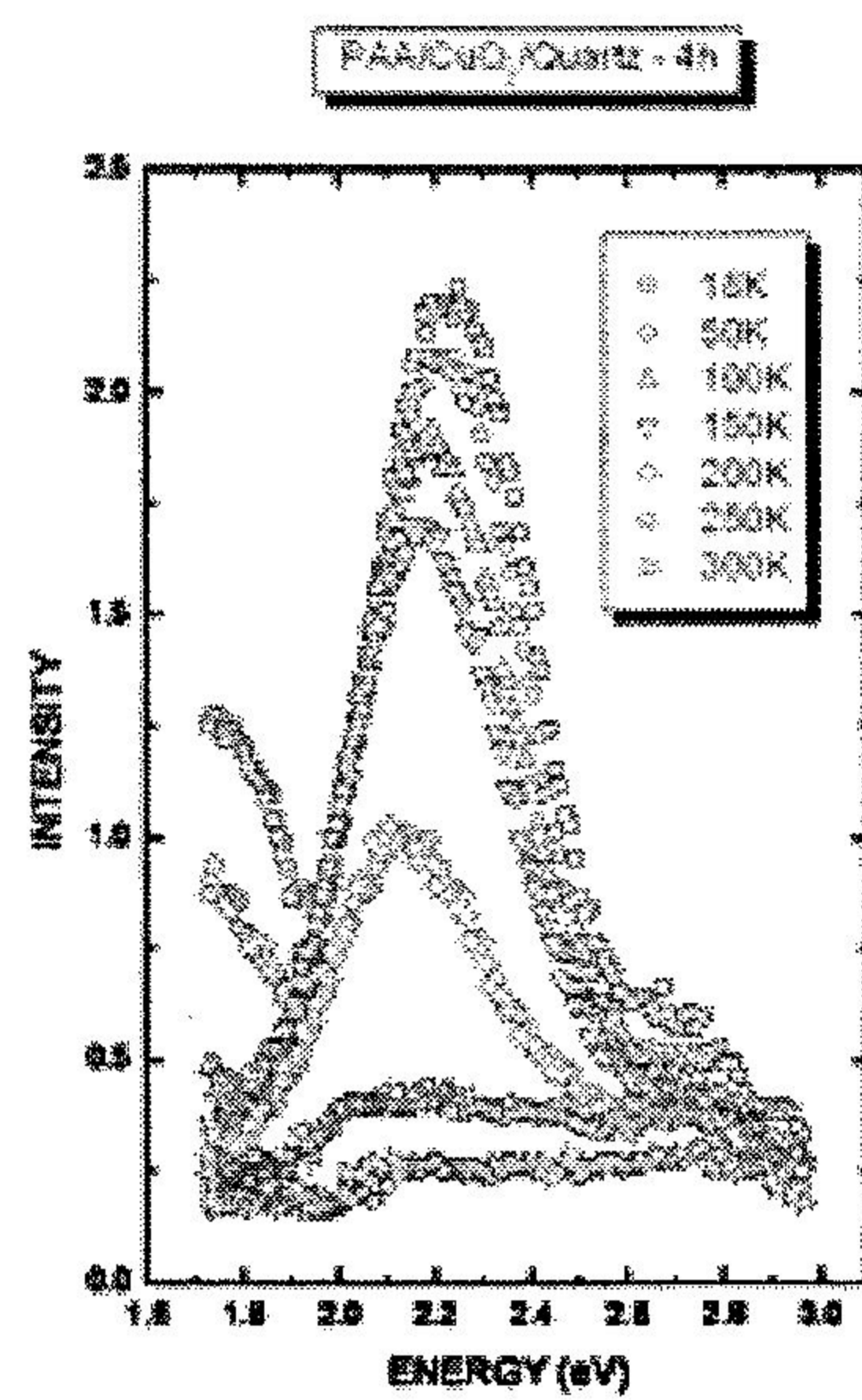
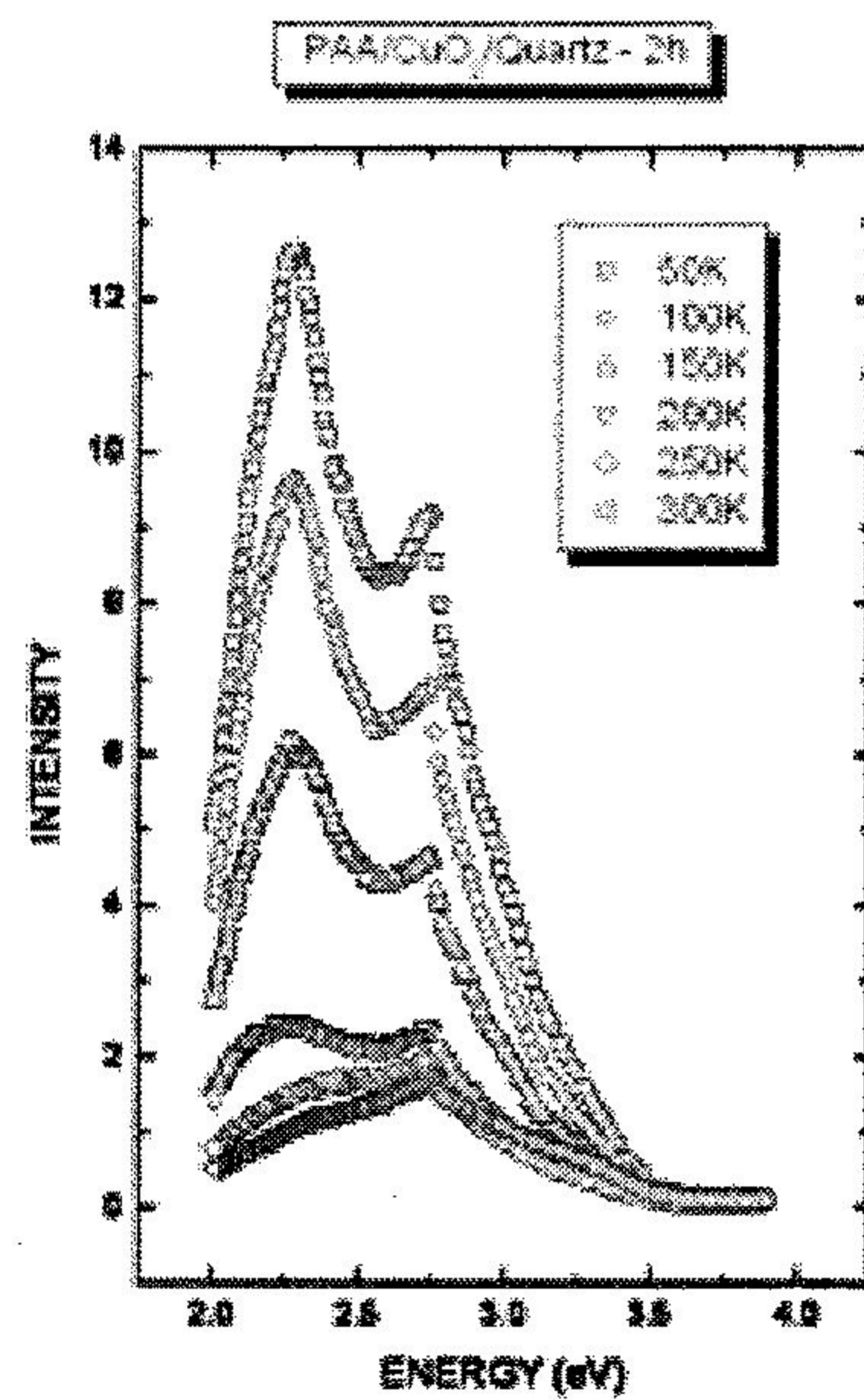


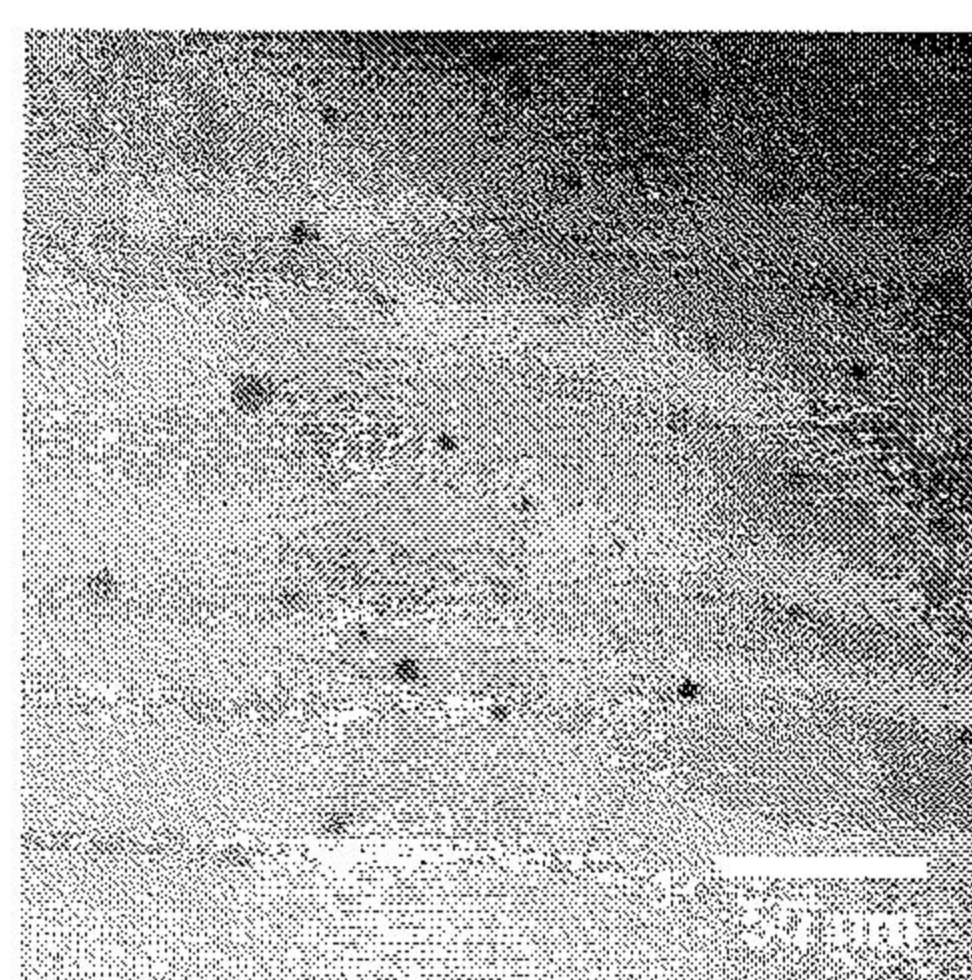
Fig. 26. PL spectra (a) cured for 2 hours (b) cured for 4 hours

2. Zn 박막을 이용한 나노 입자 형성

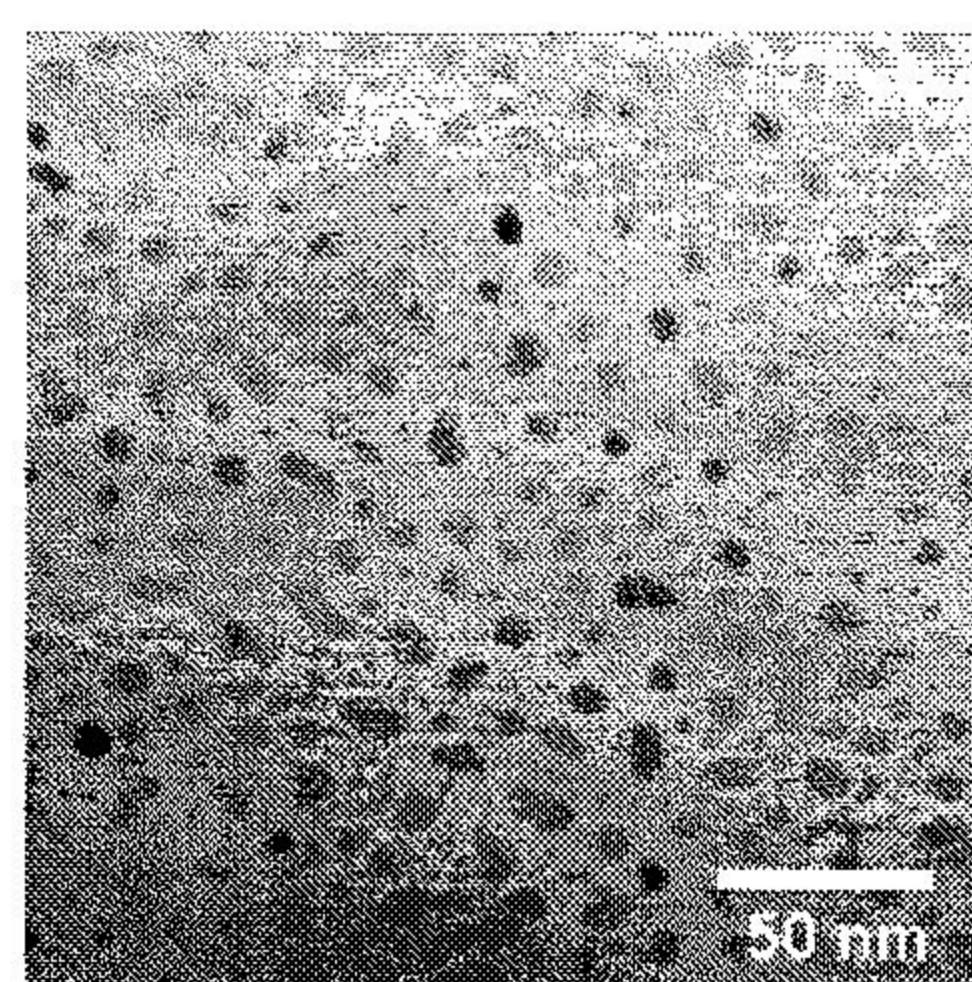
가. 큐어링 온도의 영향

그림 27은 PAA/Zn (10 nm) 시편을 200°C, 300°C, 400°C로 각각 1시간 큐어링한 후 관찰한 TEM 사진으로 나노 입자가 폴리이미드 내에 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 28(a)–(c)는 200°C, 300°C 및 400°C에서 Curing한 시편의 SAD 패턴이다. 제한 시야 회절패턴 상분석을 통하여 폴리이미드 내에 형성된 입자들은 Hexagonal 구조의 ZnO임을 확인하였다. 그림 28의 회절링 주위에 있는 회절점은 폴리이미드층 밑의 기판에서 나온 것으로 보인다. 그림 27 (a)의 200°C 시편의 경우 5 nm 크기의 입자들이 비교적 낮은 밀도로 분포하였다. 그림 27 (b)의 300°C에서 큐어링한 시편에서는 비교적 큰 입자와 그 주위에 작은 입자들이 분포하였으며 입자의 모양이 구형에서 약간 벗어난 입자들도 관찰되었다. 입자의 크기는 큰 입자의 경우 8 nm이며 작은 입자들의 경우 3–4 nm 크기였다. 그림 27 (c)에서와 같이 400°C에서 큐어링한 시편의 경우 입자들이 비교적 균일하게 10 nm의 크기로 분포하였다. 300°C에서 많이 관찰되었던 큰 입자 주위의 작은 3–4 nm 크기의 입자들이 400°C 시편에서는 거의 관찰되지 않았다. 또한 Curing 온도 조건은 폴리이미드 내에 형성된 입자들의 크기뿐만 아니라 밀도에도 영향을 주었다.

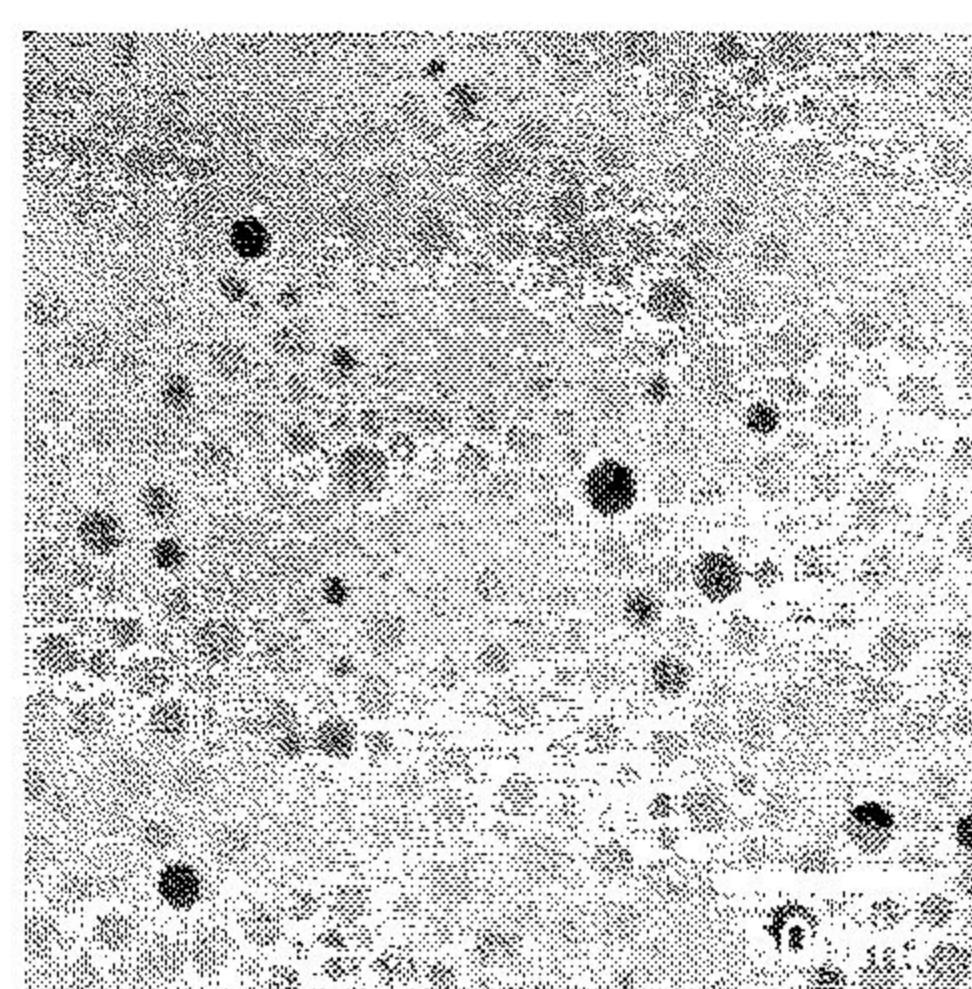
Table 6은 각각의 큐어링 온도 조건에 대하여 curing 후에 Alpha-step profiler를 이용하여 film의 두께를 측정한 결과이다. Zinc를 증착하지 않고 폴리아믹산을 유리 기판에 증착하고 각각의 큐어링 조건에 대하여 최종 Alpha-step profiler를 이용하여 폴리이미드의 두께를 측정한 결과 200°C 큐어링에서는 62 nm, 300°C 큐어링에서는 50 nm, 400°C 큐어링에서는 48 nm 였다. 또한 Zn을 10 nm 증착하고 각각의 큐어링 조건에 대하여 최종 폴리이미드 두께를 측정한 결과 200°C 큐어링에서는 150 nm, 300°C 큐어링에서는 100 nm, 400°C 큐어링에서는 80 nm 였다. 폴리아믹산이 큐어링 도중에 폴리이미드로 되면서 이미드화 반응의 by-product인 용매나 물의 제거가 중요하다. 위의 결과에서처럼 각각 다른 온도 조건의 큐어링 후 최종 박막의 두께가 다른 것은 높은 온도에서 큐어링 하는 것이 by-product의 제거가 더 효과적으로 이루어졌을 것이라 생각된다. 그림 29는 PI/Zn (10 nm)/ oxidized wafer의 Cross-sectional TEM image이다. 최종 PI의 두께는 80 nm로 Alpha-step profiler를 이용하여 측정한 두께와 일치하였다. 그림 29의 cross-sectional TEM 결과에서 폴리이미드 내에 ZnO 입자들이 random하게 분포하고 있었으며, 폴리이미드 내에 형성된 ZnO 입자의 크기는 10 nm 였다. Zinc 금속 박막의 두께를 10 nm로 하였을 때에 반응하지 못한 Zinc가 발견되지 않았으므로, Zinc 금속 박막의 경우 10 nm 이하의 두께에서는 PAA와 10 nm의 Zinc가 완전히 반응이 일어난 것으로 사료된다.



(a) 200°C curing



(b) 300°C curing



(c) 400°C curing

Fig. 27. TEM images of Zn oxide nanoparticles in Polyimide film at different curing temperatures for 1hour: (a) at 200°C, (b) at 300°C, (c) at 400°C.

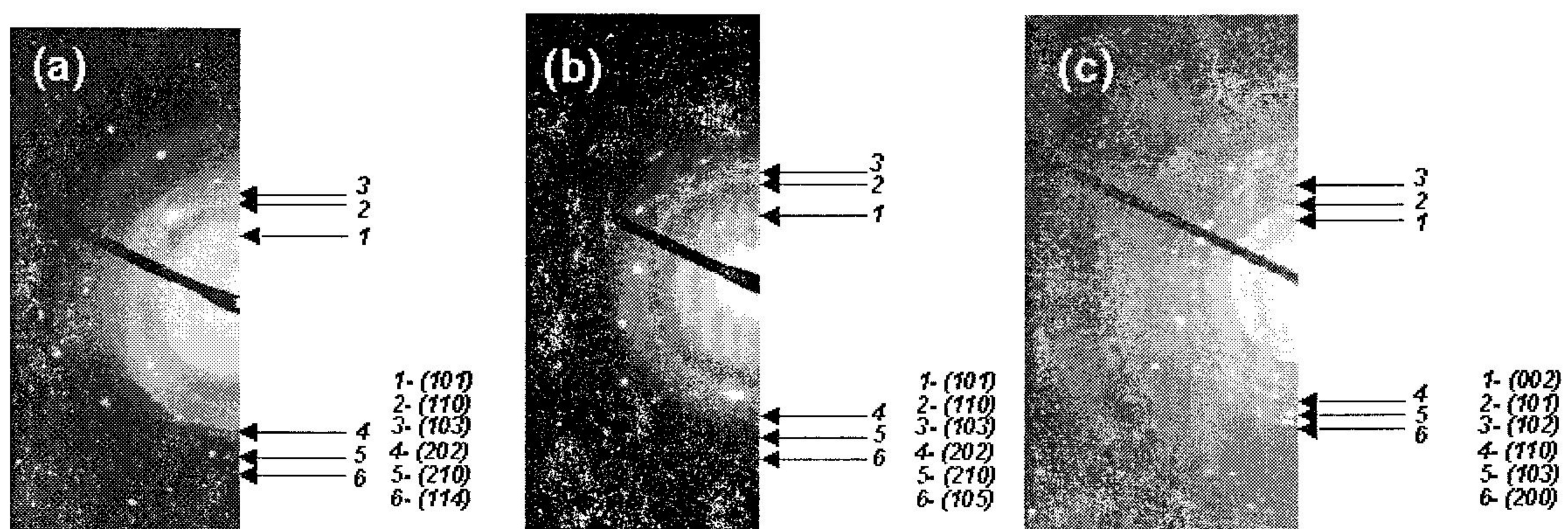


Fig. 28. Selected area diffraction pattern of PAA/Zn stacks : (a) cured at 200°C for 1 hour (b) at 300°C for 1 hour (c) at 400°C for 1 hour.

Table 6. Thickness change of final pure PI film and PI films reacted with Zn at different curing temperature.

	200°C curing	300°C curing	400°C curing
Pure PI film	62 nm	50 nm	48 nm
PI films reacted with Zn	150 nm	100 nm	80 nm

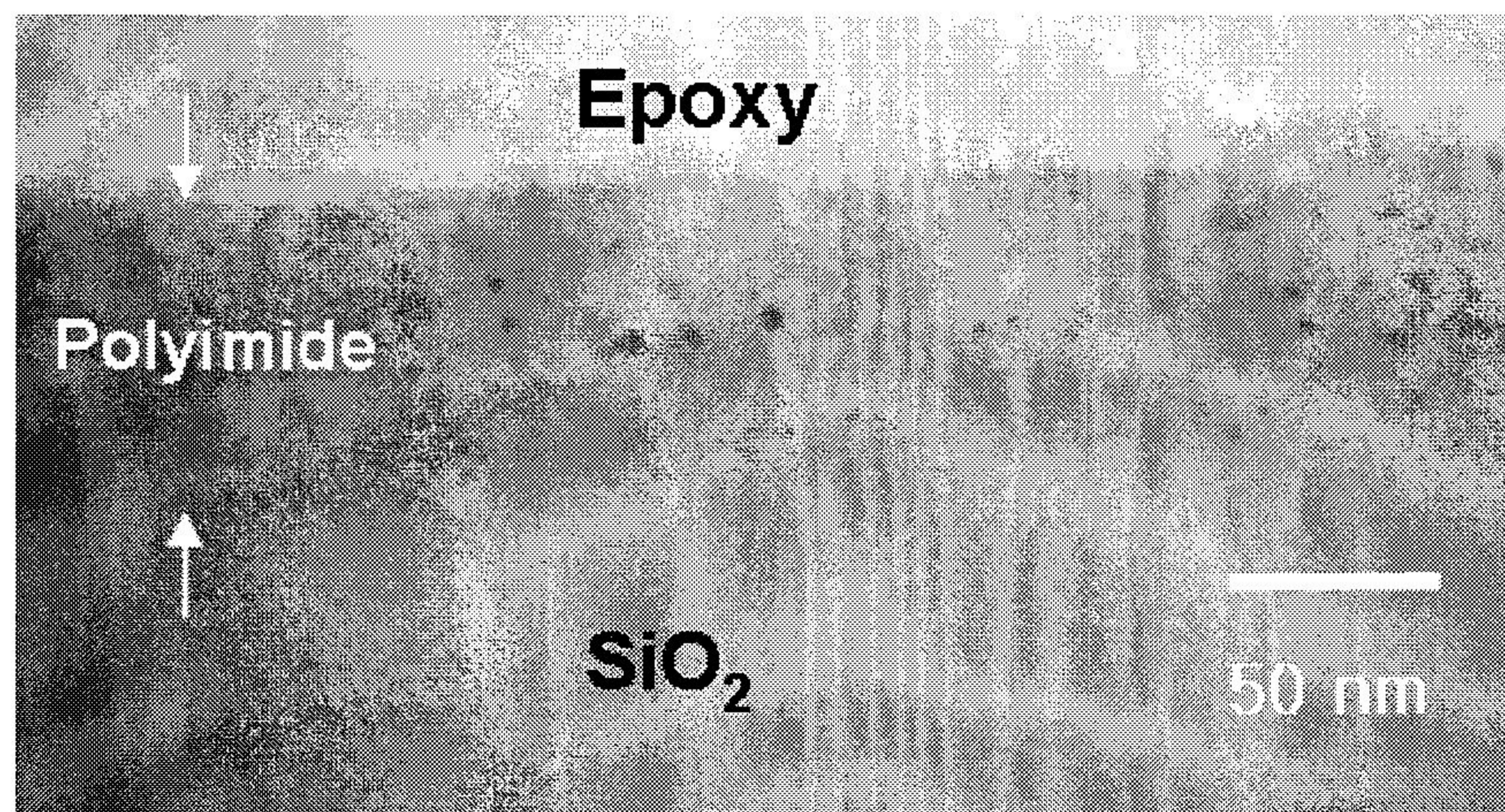


Fig. 29. Cross-sectional TEM image of ZnO in the PI after curing at 400°C for 1 hour.

나. 금속층의 두께에 따른 흡수도 측정

폴리이미드 내에 형성 되는 입자와 입자들의 분포 정도를 알기 위하여 흡수도 측정을 하였다. PI/Cu 구조의 시편에서 폴리이미드와 금속 계면 근처에서 구리 산화물이 형성됨은 이미 보고된 바가 있다. 이에 다른 금속을 증착 하였을 경우에도 금속과 폴리아믹산과의 반응에 의해 금속 산화물이 형성되는지 알아보하고자 PAA/metal 구조의 시편을 제작하여 흡수도를 측정하였다. 각각의 금속산화물의 경우 에너지 갭(E_g)을 가지고 있으며 E_g 값을 이용하여 각각의 금속산화물에 대하여 특성 파장값을 구하였다. 특성 파장값은 아래와 같이 구하였다.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (h = \text{Plank's constant}, \nu = \text{frequency})$$

$$\lambda = hc/E = (6.62610^{-34} \text{ J sec})(3108 \text{ m/sec}) / (1.610^{-19} \text{ eV})$$

$$(\mu\text{m}) = 1.24/E(\text{eV})$$

흡수도를 측정함으로써 특성 파장값과 비교하여 폴리이미드 내에 금속 산화물 형성 유무 및 분포 상태를 확인 할 수 있었다. 또한 시편의 재현성 확인을 위하여 같은 시편 또는 다시 제작한 시편에 대하여 시편의 위치, 경로를 변경하여 흡수도 측정을 하였다.

(1) 금속 박막의 두께에 따른 흡수도 측정(reference: air)

같은 시편에 대하여 국부적으로 흡수도의 차이가 있는지 또는 재현성이 있는지 여부를 판단 하기 위하여 10-30 nm의 Zinc 박막의 두께에 대하여 흡수도를 측정하였다. 그림 30(a)는 PI/Zn (10 nm) 시편에 대하여 reference를 air로 하여 측정 위치를 5번 변경하여 흡광도를 측정한 것이며, 마찬가지로 그림 30(b)는 PI/Zn (20 nm) 시편에 대하여 그림 30(c)는 PI/Zn (30 nm) 시편에 대하여 reference를 air로 하여 흡수도를 각각 측정 위치를 바꾸어 가며 측정한 결과이다. 그림 30(d)는 각각의 금속 두께에 대하여 흡수도 측정 결과를 plotting한 결과이다. Zinc금속 박막을 10, 20 nm를 증착 하였을 경우에는 같은 위치에서 shoulder가 생기고 있으며, 특성 파장의 위치는 372 nm였다. Zinc 금속 박막을 10, 20 nm로 하였을 경우에는 intensity의 차이가 거의 없었다. 하지만, Zinc를 30 nm 증착 하였을 경우에는 흡수도의 intensity에 있어서 약간의 차이가 있었으며 PI/Zn (30 nm) 시편의 경우 국부적으로 PAA와 반응하여 생긴 입자들의 분포에 있어 차이가 있음으로 각각의 다른 위치에서 흡수도의 intensity 차이가 있는 것으로 생각된다.

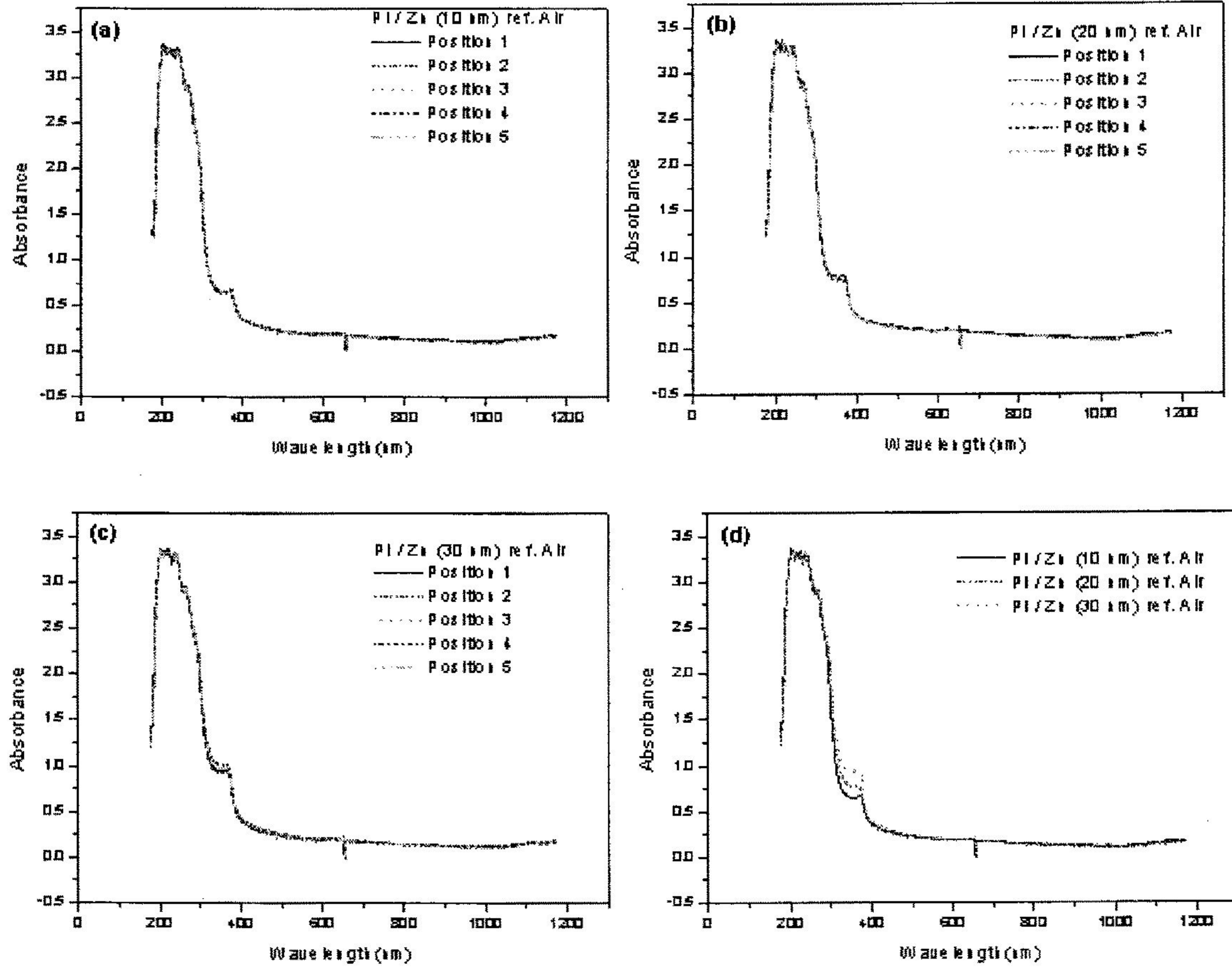


Fig. 30. Absorption spectra of (a) PI/Zn (10 nm), (b) PI/Zn (20 nm), (c) PI/Zn (30 nm), and (d) change with metal thickness (Ref. Air).

(2) 금속 박막의 두께에 따른 흡수도 측정(reference: glass)

그림 31은 그림 30에서 측정한 같은 시편을 reference를 기판인 glass로 하여 측정한 흡수도 측정 결과이다. 이 경우에는 Zinc를 10 nm 증착하였을 경우에는 흡수도의 intensity에 있어서 큰 차이는 없었지만, 금속층의 두께가 증가함에 따라 흡수도의 intensity에 있어서 약간의 차이가 있는 것으로 관찰 되었으며, 폴리이미드 박막 내에 분포하는 입자들의 분포의 차이가 있을 것으로 생각된다. 금속 박막의 두께가 증가함에 따라 폴리이미드 내에 분산된 금속산화물 입자의 uniformity가 떨어지는 것으로 생각된다. 또한 유리기판을 reference로 하여 측정하였을 경우에는 double peak가 생겼으며 300 nm에서 생기는 peak은 폴리이미드 박막 자체의 peak이며 370 nm 파장에서의 peak는 앞서 ZnO의 밴드 갭으로부터 계산된 특성 파장값과 거의 일치하였으며, 이 peak이 폴리이미드 내에 형성된 ZnO 입자에 의한 peak으로 생각된다. 실제 폴리이미드 내에 형성된 입자가 Zinc oxide phase인지는 뒤에 TEM SAD pattern을 이용하여 분석하였다. ZnO의 peak의 파장값은 Zinc를 10 nm 증착하였을 경우에는 372 nm, 20 nm를 증착하였을 경우에는 363 nm, 30 nm를 증착하였을 때에는 366 nm로 10 nm를 증착하였을 경우에는 Air를 reference로 하였을 때의 결과와 일치하였지만 금속층의 두께가 20, 30 nm일 경우에 대해서는 입자의 분포의 uniformity가 달라서 bulk의 파장값 보다 약 10 nm 정도 blue shift된 것으로 관찰 되었다.

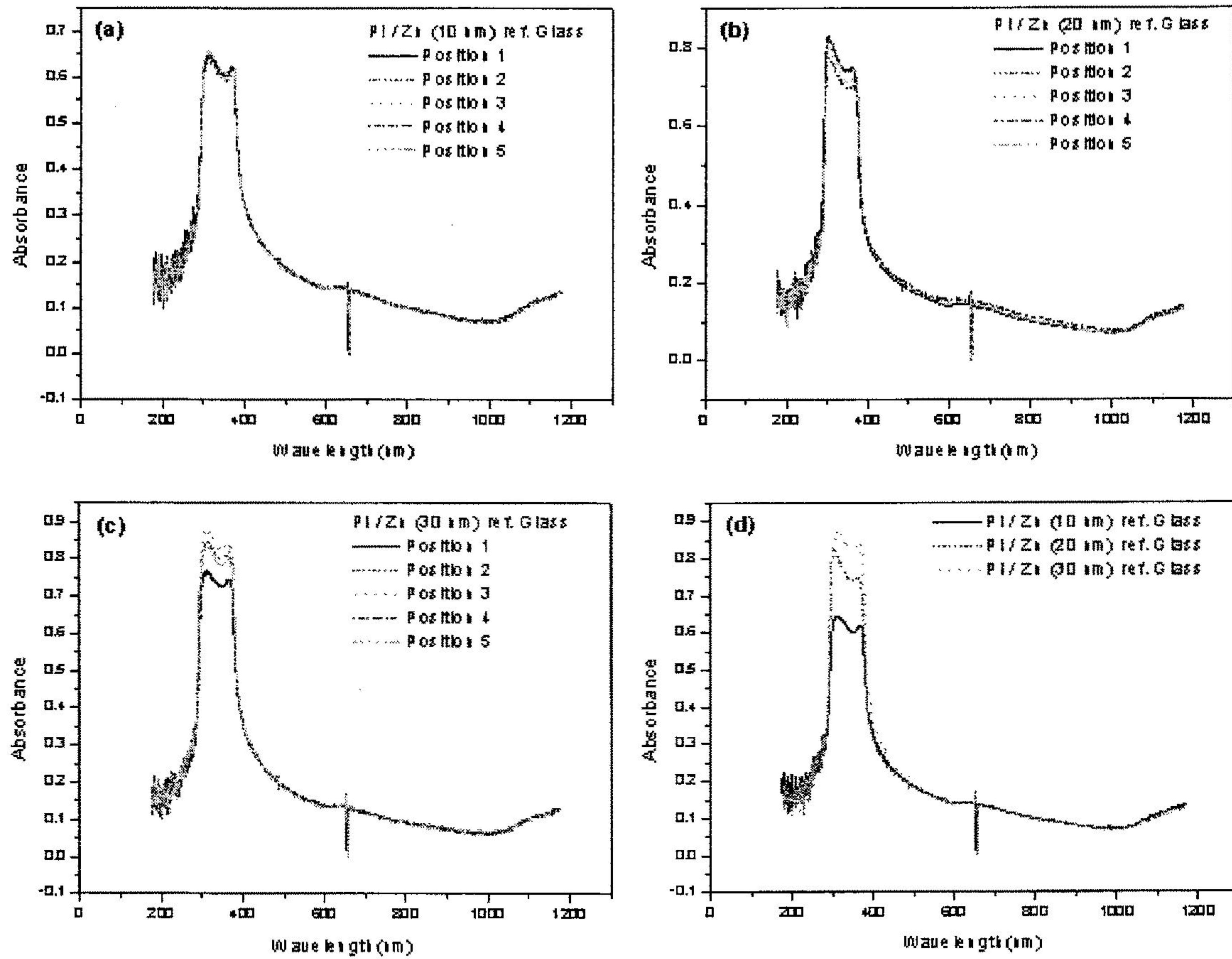


Fig. 31. Absorption spectra of (a) PI/Zn (10 nm), (b) PI/Zn (20 nm), (c) PI/Zn (30 nm), and (d) change with metal thickness (Ref. Glass).

3. Sn 박막을 이용한 나노 입자 형성

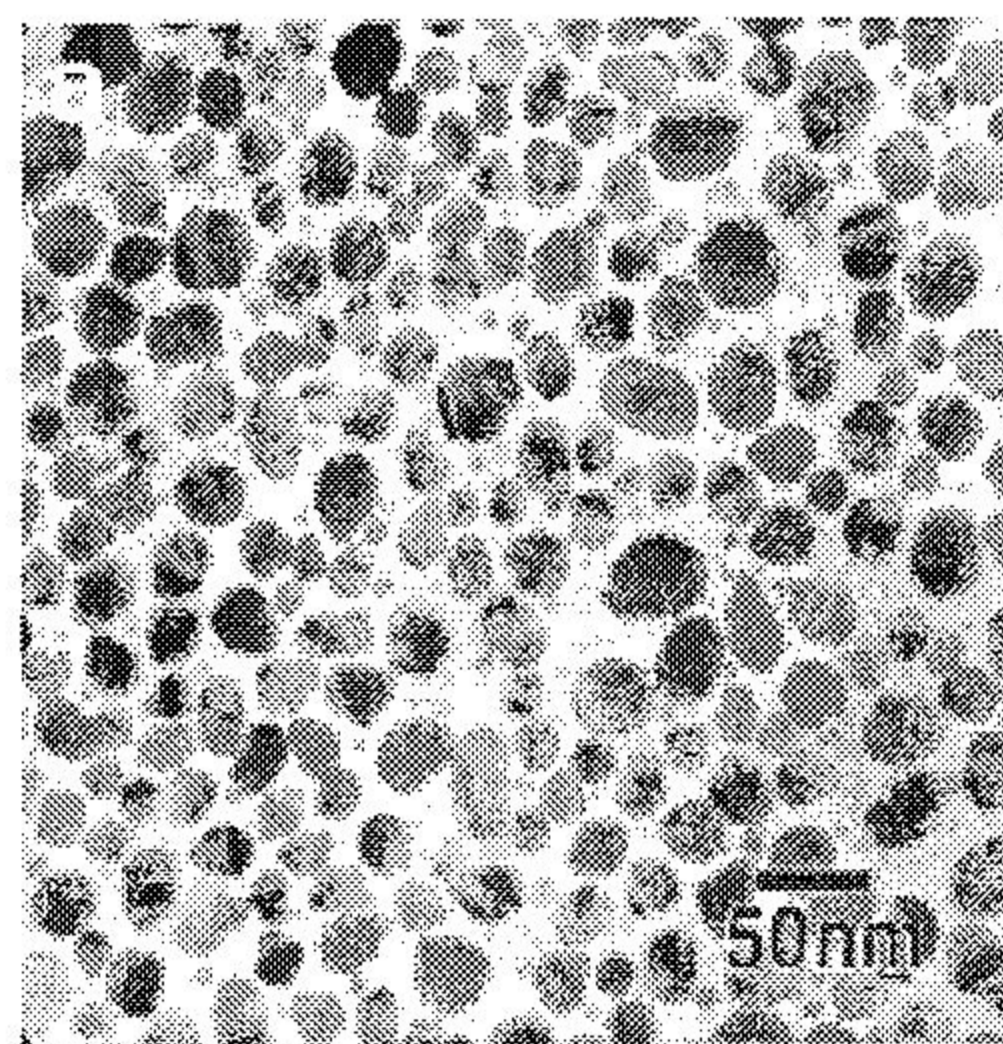
가. Sn 두께의 영향

주석 박막의 두께를 10-30 nm인 경우의 주석 산화물 형성에 대한 결과를 평면 TEM을 통하여 분석하였다. 주석 금속 박막의 두께는 구리의 경우와 마찬가지로 thickness monitor를 사용하여 정확한 두께 조건으로 하였으며 단면 TEM을 통하여 주석층의 두께를 확인하였다. 그림 32는 주석 금속 박막의 두께를 10-30 nm로 변경하면서 생성된 주석 산화물 입자에 대한 평면 TEM 결과를 나타내고 있다. 주석 금속 박막의 두께가 10 nm일 경우에 생성된 입자는 약 10 nm 크기를 갖는 작은 입자와 30 nm 크기를 갖는 비교적 큰 입자들이 동시에 생성 되었으며 매우 밀집하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 10 nm의 비교적 작은 입자의 모양은 거의 완전한 구형이며 약 30 nm의 크기를 갖는 입자의 경우는 약간 구형에서 벗어나 있으며 작은 입자들에 비하여 더욱 많이 생성되어 있다. 이러한 생성된 주석 산화물 입자의 입자들의 평균 반경은 17 nm로 앞의 구리의 경우 보다 입자 크기 면에서 크며 주석 금속 박막의 두께가 증가한 20 nm와 30 nm에서의 결과를 살펴보면 생성된 입자의 크기가 증가하고 있으며 조대한 입자들 사이에 부분적으로 작은 입자들이 분포 하고 있으나 30 nm일 경우에는 이러한 비교적 큰 입자가 형성되었다. 또한 생성된 입자의 모양이 구형에서 매우 벗어나고 있으며 주석 산화물로 여겨지기 보다는 최초 증착된 주석이 그대로 남아 있는 듯 보이는 넓은 판상의 금속 주석 박막이 관찰되었다.

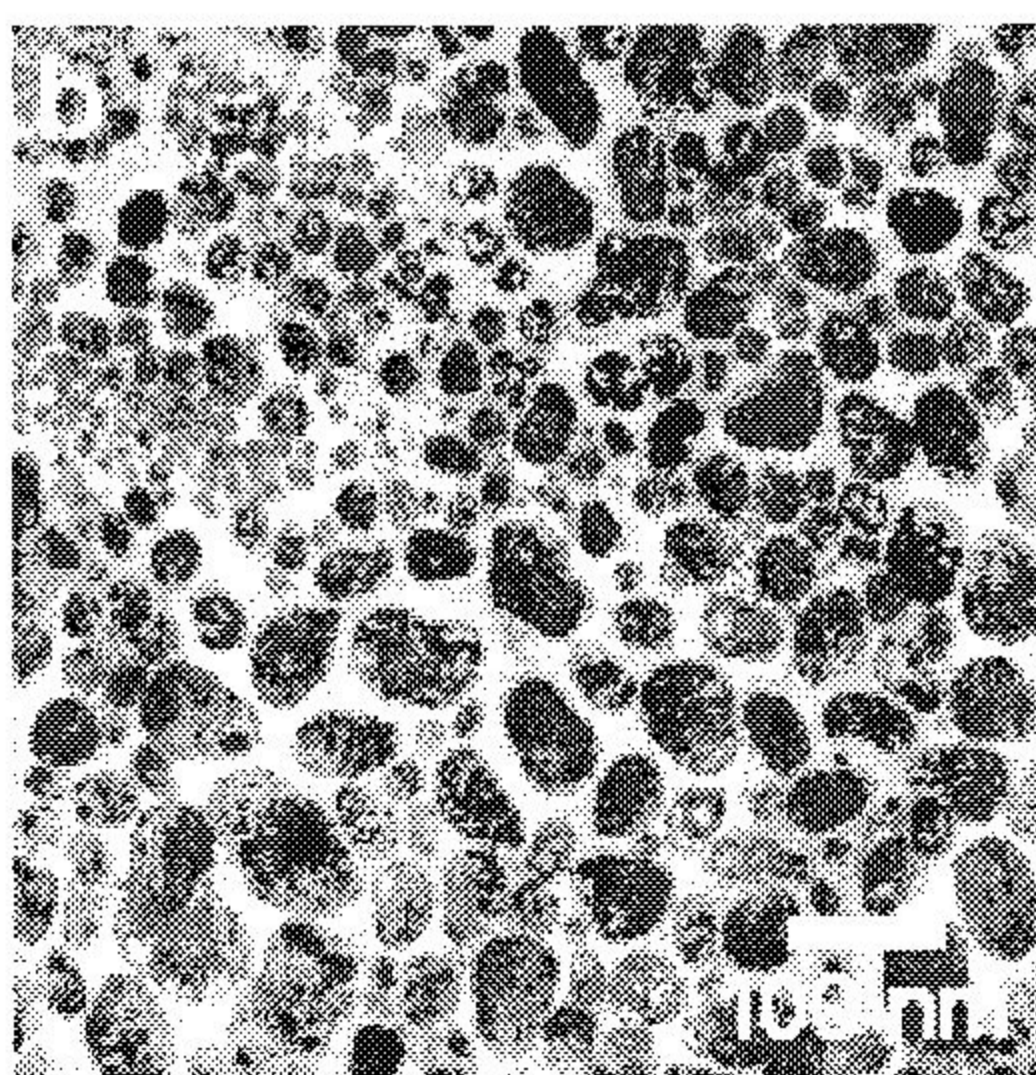
제한 시야 회절(SAD: selected area diffraction) 패턴 분석을 통해 주석 금속 박막의 두께에 따라 생성된 주석 산화물 입자의 결정 구조 및 잔류 주석의 존재 등을 파악하였다. 그림 33의 회절 패턴 분석 결과에서 볼 수 있듯이, 10 nm의 주석 박막의 경우 대부분이 tetragonal 구조로 분석되는 SnO₂ 입자와 동시에 금속 주석의 패턴 결과도 확인 할 수가 있었다. 그러나 주석 박막의 두께가 증가하면서 마찬가지로 SnO₂ 입자가 생성이 되나 반응에 참여하지 못하고 남은 주석의 존재가 더욱 많이 관찰이 되는 결과를 얻었다. 또한, 같은 10 nm의 금속 박막의 두께에서 생성된 구리 또는 주석 산화물의 입자 크기 및 입자 생성 밀도를 비교해 보면 주석 산화물의 경우가 더욱 크게 생성 되었으며 회절 패턴 분석 결과에서는 구리의 경우 구리 금속 박막이 폴리아믹산과 반응하여 구리 산화물을 형성하였으나 주석의 경우에는 증착된 주석이 남아있음을 확인하였다. 따라서 최종 생성되는 산화물의 종류에 따라 입자의 서로 다른 생성 밀도를 확인 할 수 있었으며 물질에 따른 반응 양상의 차이점을 확인 하였다.

단면 TEM 결과를 볼 때 구리 또는 아연 금속 박막의 경우와 달리 주석 금속 박막일 경우에는 다른 입자 생성 양상을 보이고 있다. 구리의 경우 구리 산화물(Cu₂O) 입자가 폴리이미드

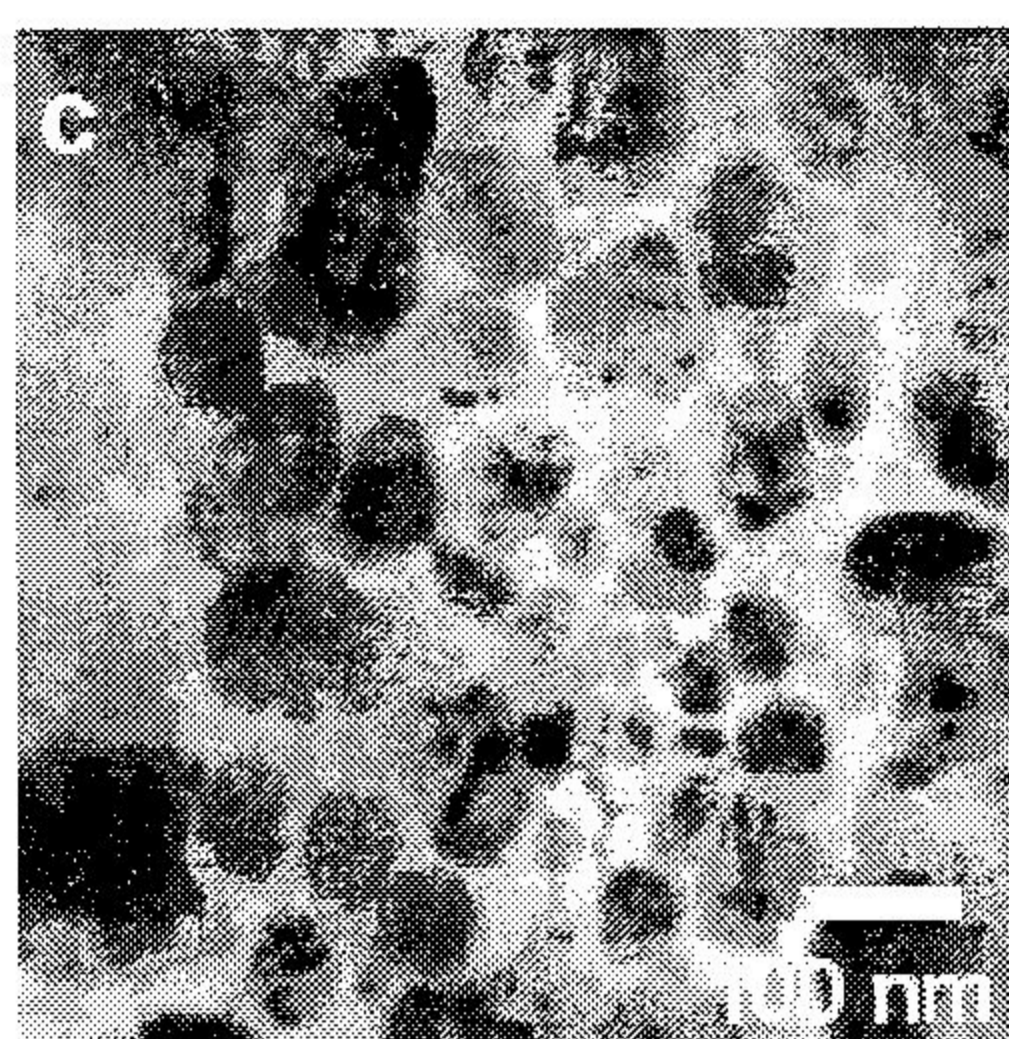
박막 내에 매우 균일하게 밀집한 분포를 갖으며 폴리이미드 박막 내에 분산되어 있음을 확인하였다. 그러나 주석의 경우는 구리와 다른 양상으로 생성되고 있음을 알 수 있다. 즉, 최초 주석 금속 박막이 증착된 기판의 표면에서 생성되고 있음을 확인하였다. 그림 34는 10 nm의 주석 금속 박막이 증착된 경우의 단면 사진을 보여주고 있는데 구형으로 여겨지는 입자들이 최초 증착된 시편의 표면 위에 일련의 layer 형태로 형성되어있음을 확인 할 수 있다. 또한, 10 nm의 주석 금속 박막에서 400°C에서 1시간 동안 반응시킨 후의 최종 폴리이미드의 두께는 60 nm 였으며 구리의 경우와 마찬가지로 주석 금속 박막의 두께를 더욱 증가 시킨 경우에서의 폴리아믹산과의 반응성 및 주석 금속 박막의 두께에 따른 경향성을 확인하였다. 그림 35는 주석 금속 박막의 두께를 두껍게 하였을 경우의 단면 TEM 결과이다. 앞의 평면 TEM 결과에서 확인하였듯이 주석 금속 박막의 두께가 증가한 경우에 생성된 주석 산화물 입자는 10 nm일 때의 결과와 마찬가지로 계면 위에서 연속된 주석 박막이 끊어지면서 layer 형태로 주석 산화물이 계면 위에서 성장해 나가고 있음을 확인 할 수 있었으며 확대한 부분의 이미지(그림 35의 b)에서는 두꺼운 주석 금속 박막이라도 최초 증착된 주석 금속 박막이 부분적으로는 완전히 분리되어 반응이 이루어지고 있음을 확인하였다. 또한 400°C는 주석의 용점보다 높으므로 폴리아믹산과 반응하지 않은 주석금속은 400°C에서 큐어링할 때 녹아서 구형으로 변해 그림과 같은 형상을 가지는 것으로 보인다.



(a) PAA/Sn 10 nm

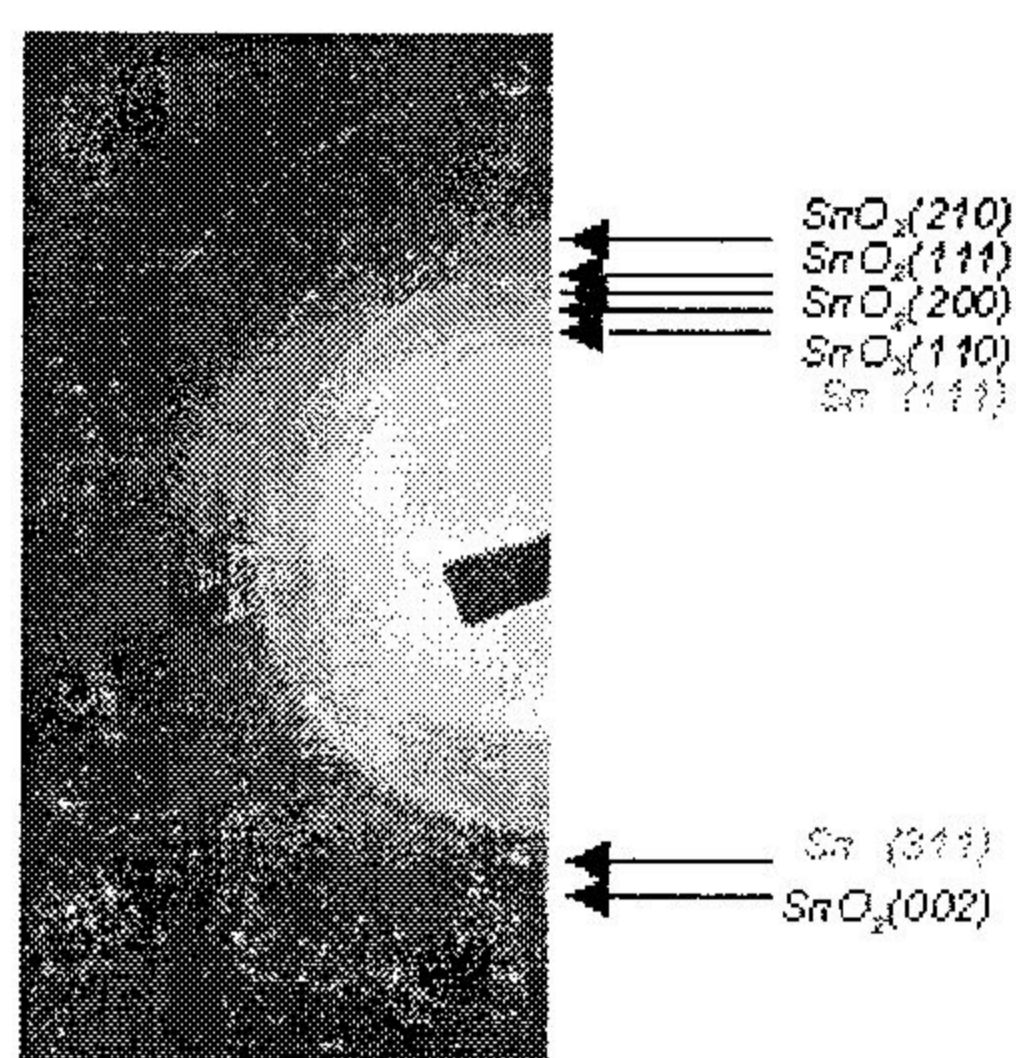


(b) PAA/Sn 20 nm

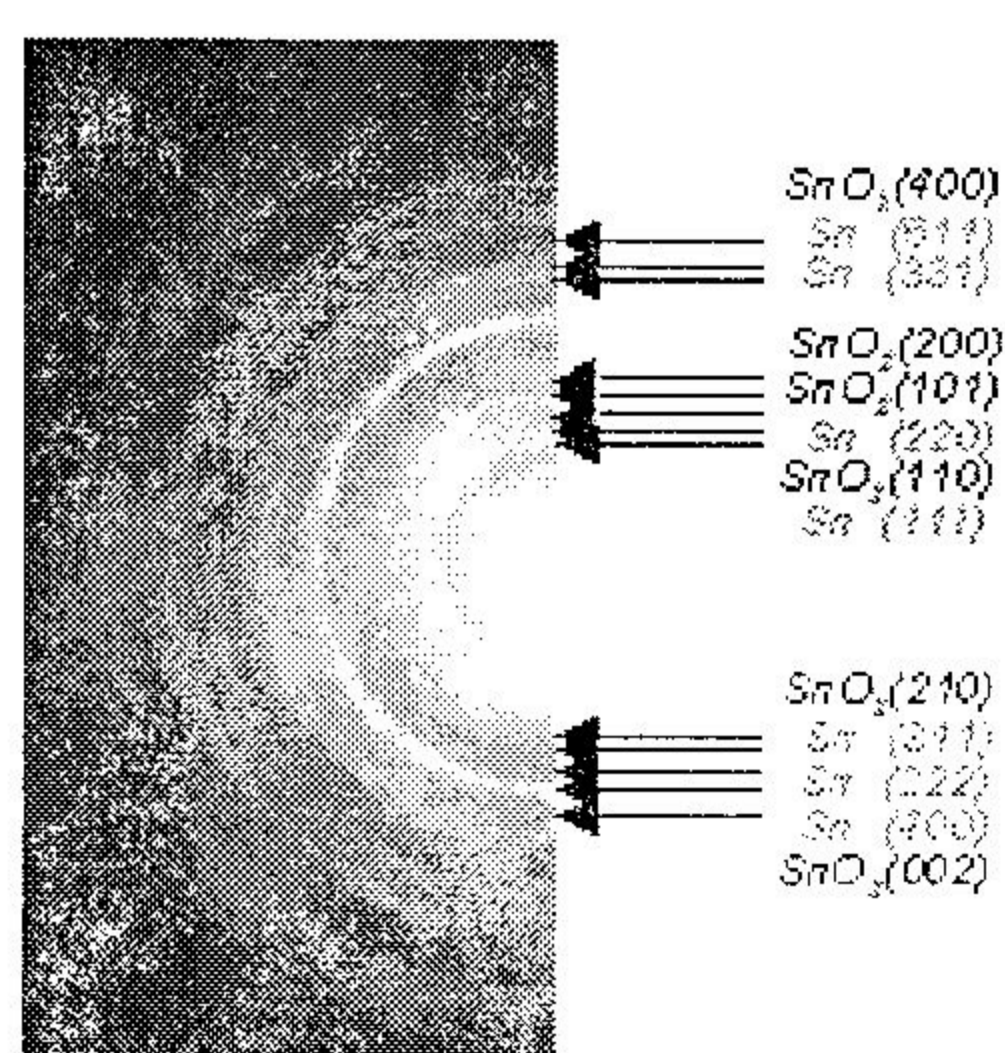


(c) PAA/Sn 30 nm

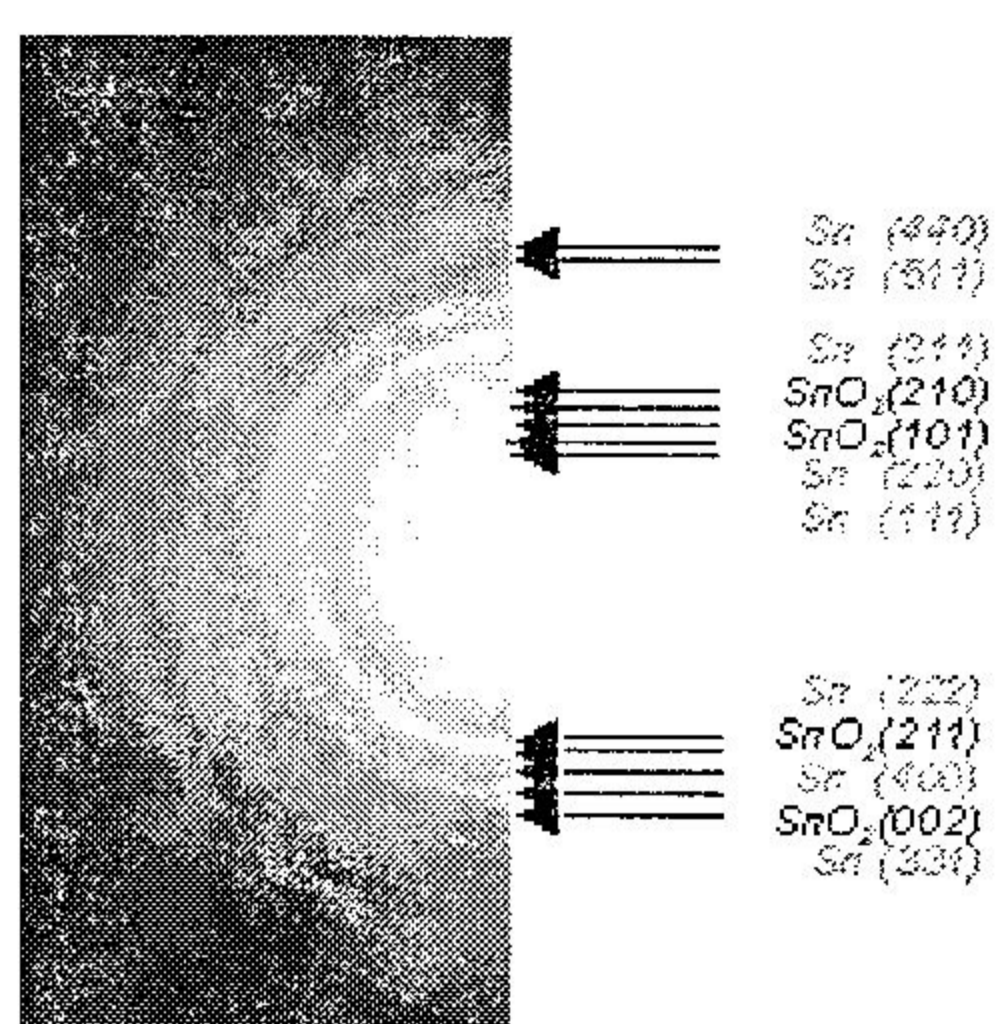
Fig. 32. Bright field TEM images of SnO_2 particles formed by Sn metal films with different thickness.



(a) PAA/Sn 10 nm

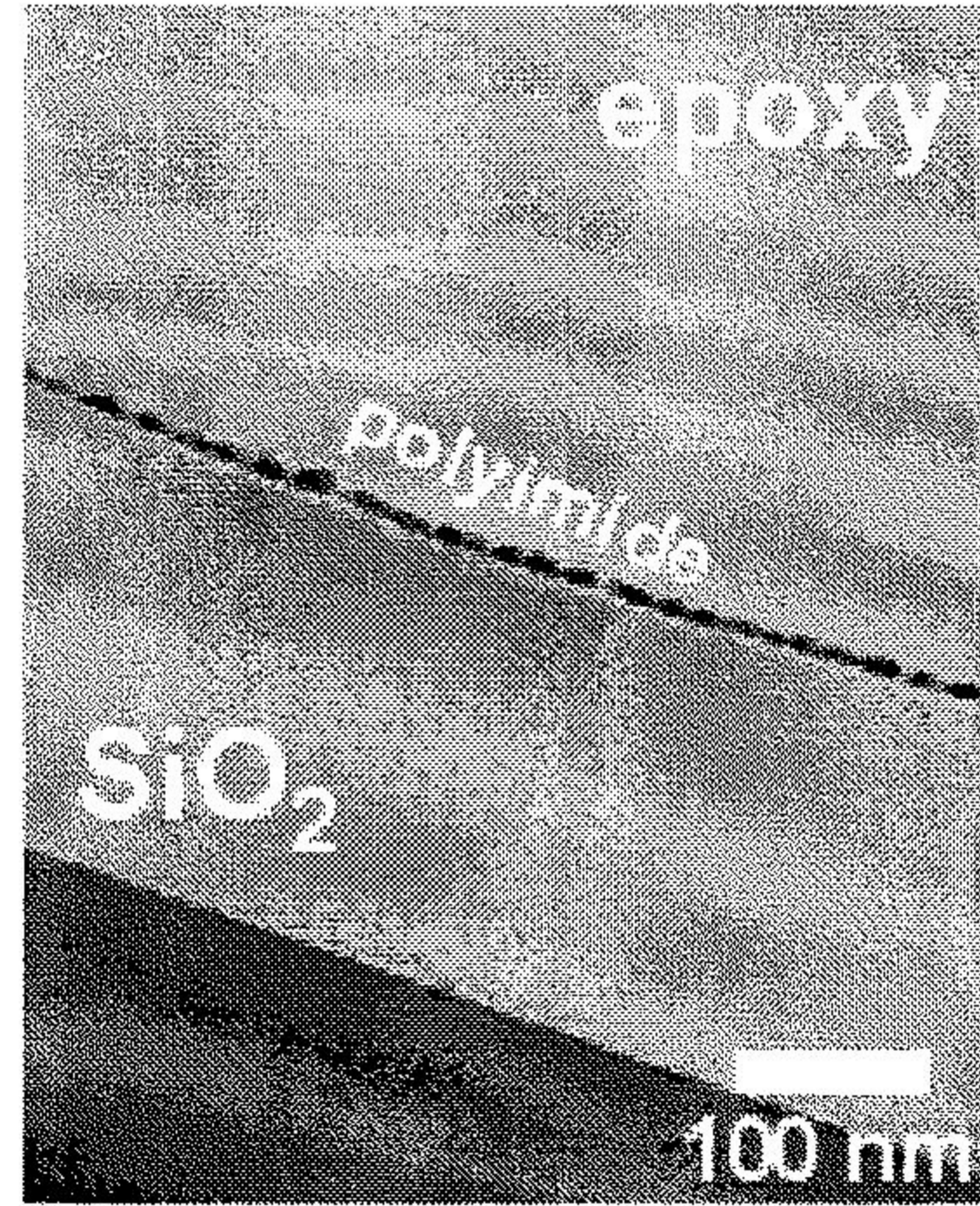


(b) PAA/Sn 20 nm



(c) PAA/Sn 30 nm

Fig. 33. Selected area diffraction patterns of SnO₂ particles prepared with the 10–30 nm thick Sn thin films.



PI/Sn 10 nm

Fig. 34. Cross-section TEM image of SnO₂ particles prepared with 10 nm Sn film

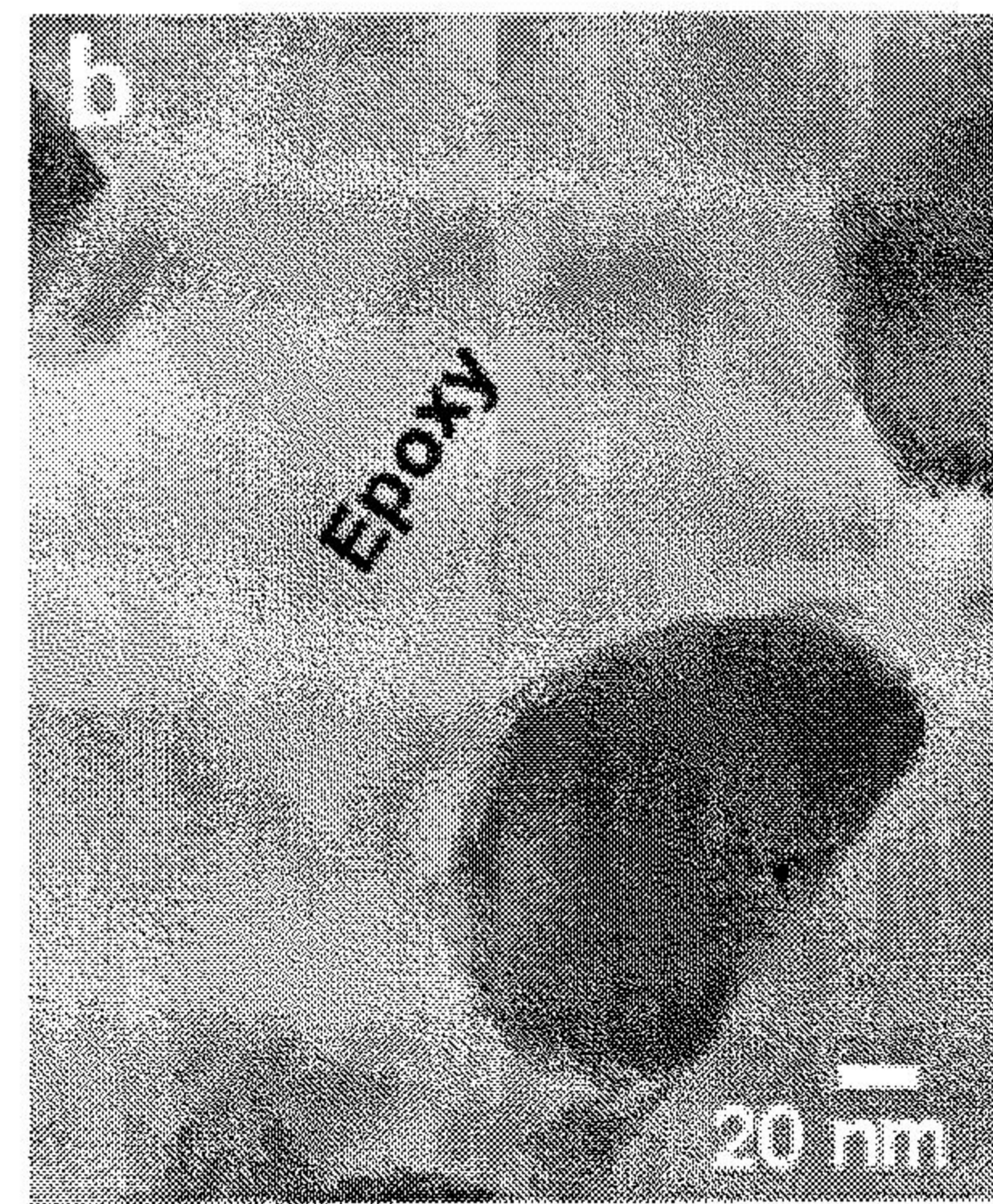
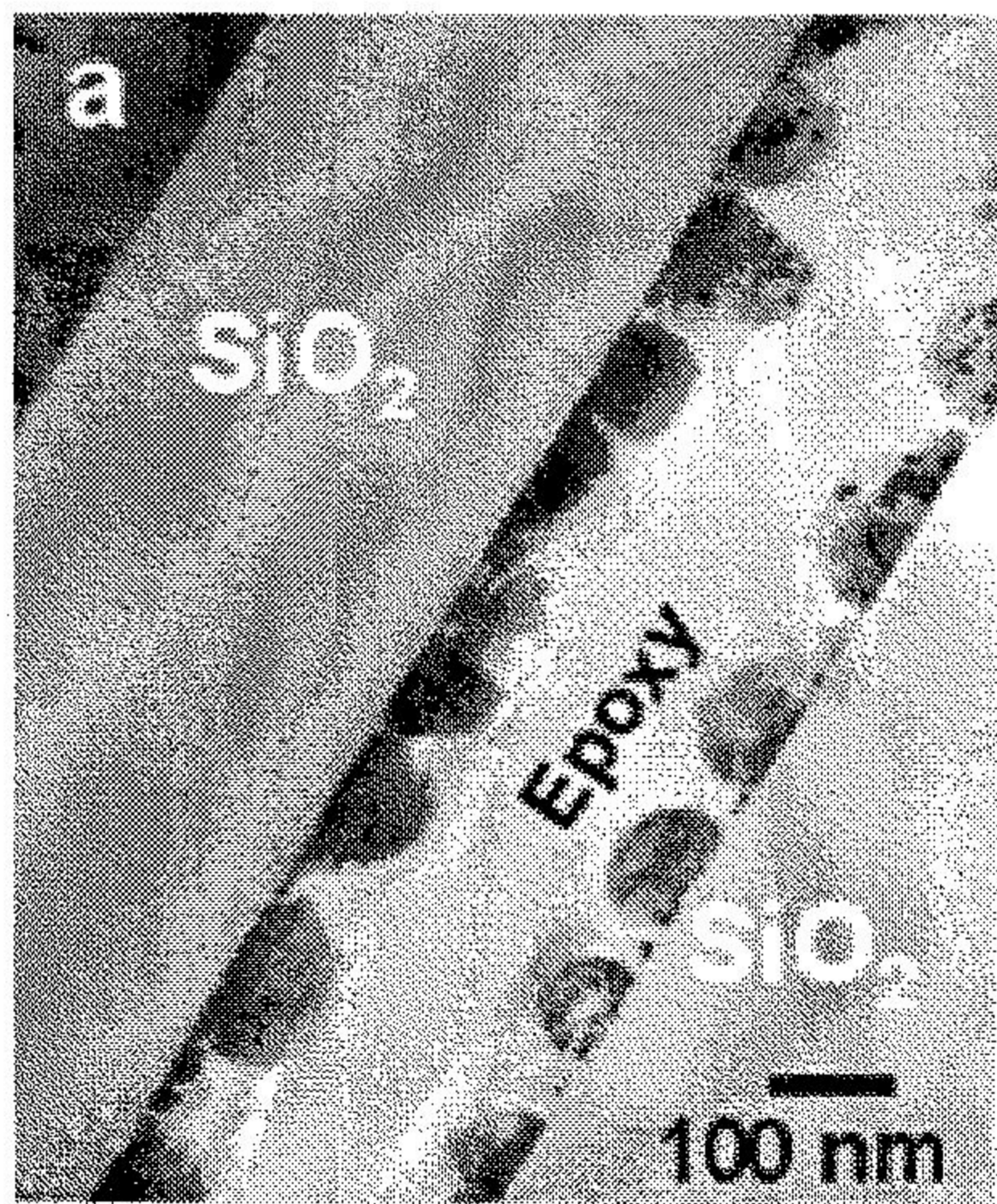
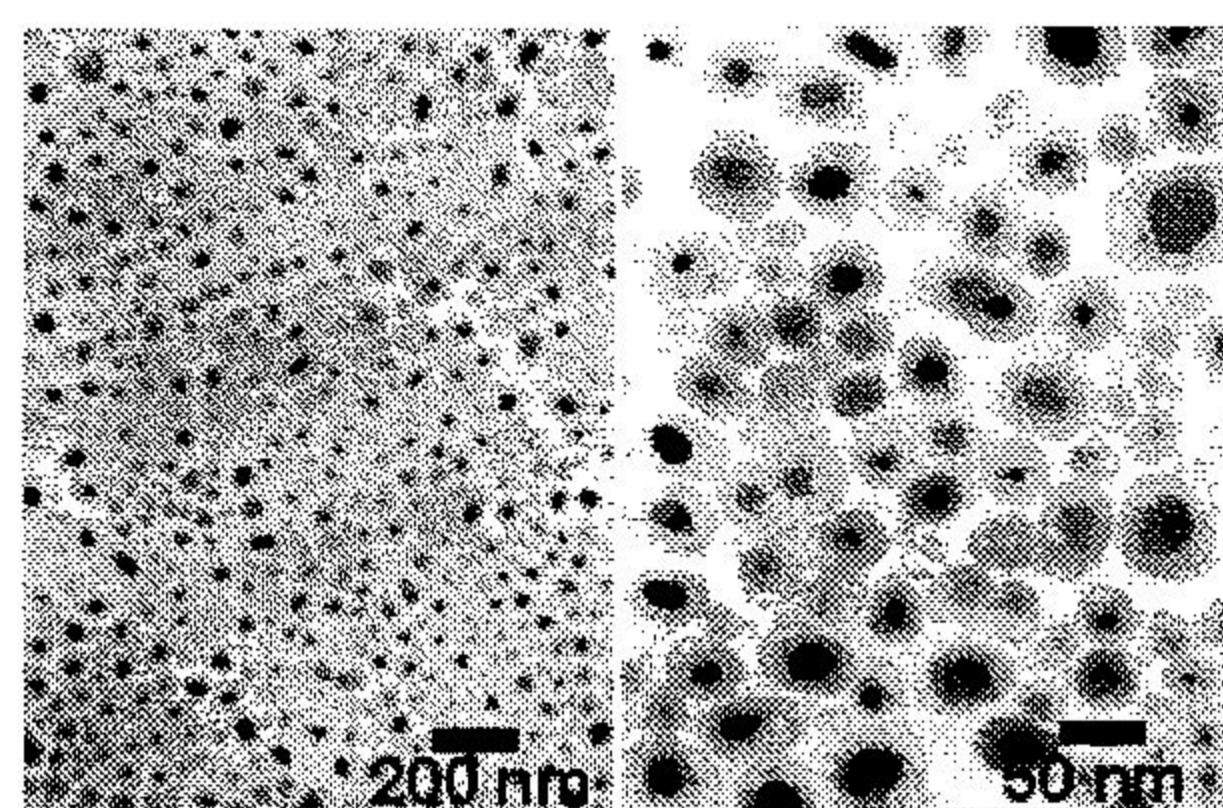


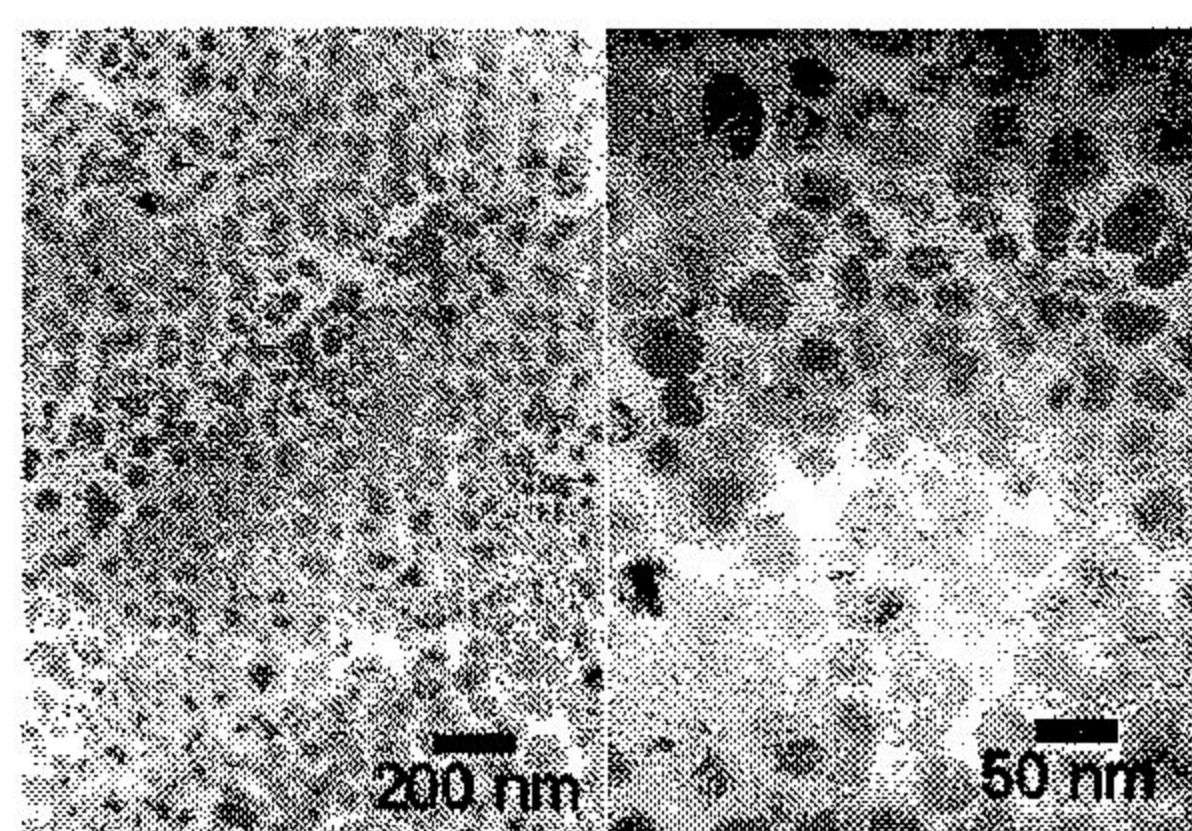
Fig. 35. Cross-section TEM images of SnO₂ particles prepared with the thick Sn films.

나. 큐어링 온도의 영향의 영향

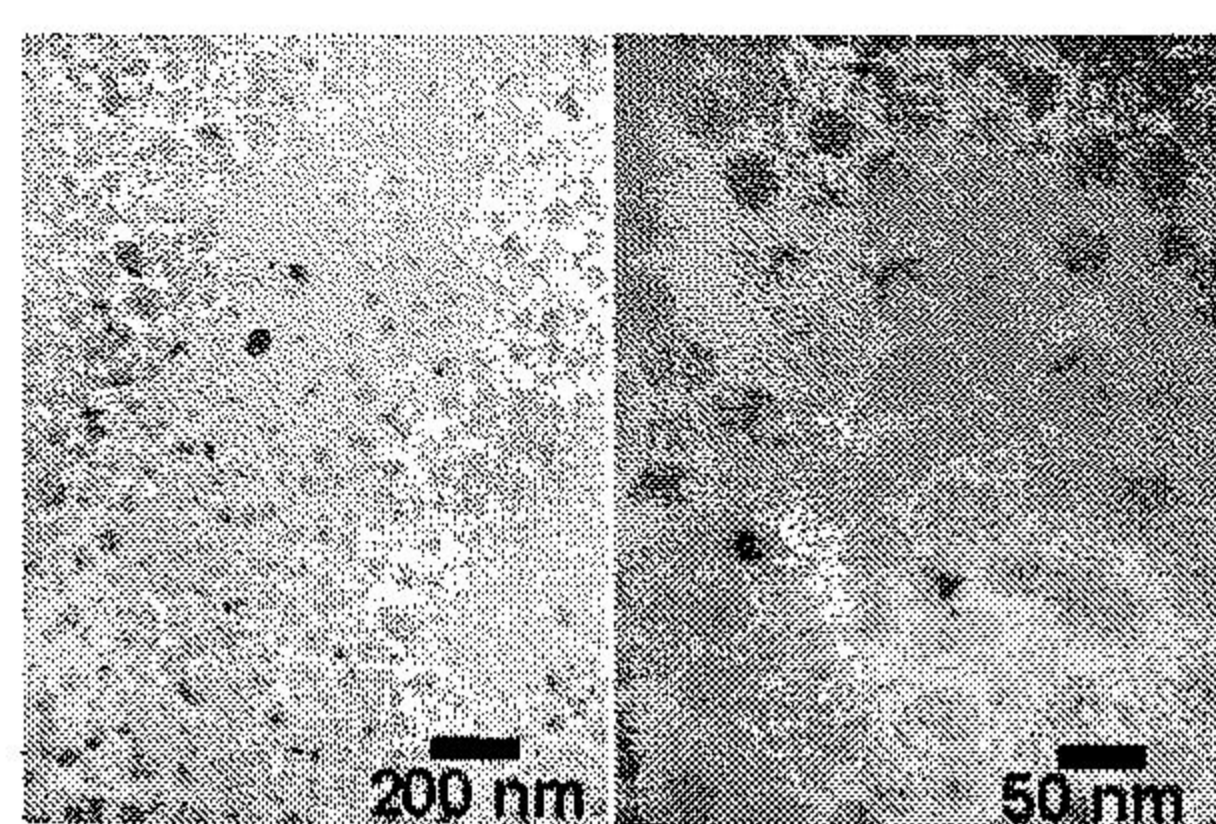
큐어링 온도를 변화시켜 생성되는 주석 산화물 입자의 크기 및 분포를 관찰하였다. 그림 36은 각각 10 nm의 Sn 금속 박막을 증착하고 폴리아믹산을 도포하고 200°C, 300°C, 400°C에서 열처리한 후에 생성된 주석 산화물 입자의 평면 TEM 사진이다. 아래의 그림에서 보는 바와 같이 큐어링 온도에 상관없이 생성된 입자는 입자의 크기 및 분포면에서 비교적 비슷한 결과를 나타내었다. 다만 200°C 반응 시킨 시편의 경우는 구형의 입자의 안쪽과 바깥쪽에 contrast 차이가 있음을 확인 할 수 있다. 즉 내부가 진한색, 바깥쪽이 옅은 색으로 조도의 차이를 보인다. 금속보다 산화물의 밀도가 낮으므로 TEM상에서 전자가 쉽게 통과하여 상대적으로 더 밝게 보인다. 따라서 Sn 금속이 내부에 존재하며 외부는 Sn 산화물 형태로 되어있다는 것을 의미한다. 또한 큐어링 온도가 증가할수록 입자의 내부와 외부의 조도 차이가 작게 나타나는데 이는 산화물이 더 많이 생성되었음을 의미한다.



(a) 200°C



(b) 300°C



(c) 400°C

Fig. 36. Bright field TEM images SnO₂ particles dispersed in polyimide prepared with 10 nm thick Sn film at different curing temperatures.

다. 광학측정

(1) 금속박막의 두께에 따른 흡수도 측정(reference: air)

Sn 10 nm/glass 구조를 갖는 시편의 흡광도(absorbance)를 측정하여 특성 파장에서의 산화물 나노 입자의 존재 여부 및 입자 크기에 따른 파장 값의 이동 가능성을 타진하였다. 흡광도를 측정하기 위하여 주석 산화물(SnO_2)의 이론적인 밴드 갭(band gap) 에너지 값을 조사하였다. 주석 산화물(SnO_2)의 경우 3.54 eV의 밴드 갭(band gap)에너지 값을 갖는다. 이러한 밴드 갭(Band gap) 에너지를 파장 값으로 환산하면 350.5 nm 파장 범위에서 흡수도를 갖는다. 이러한 이론적인 파장값을 기준으로 생성된 입자의 파장 범위를 측정 장비 Uv-Vis spectrometer를 이용하여 주석 산화물의 입자 크기에 따른 파장의 변화와 금속 박막의 두께 변화에 따른 흡수도의 영향을 조사하였다. 사용한 장비는 Schinco사의 S-2030 모델을 사용하였다. 그림 37은 주석 박막의 경우 주석 산화물(SnO_2)의 특성 파장에서의 흡광도 측정 결과를 나타내고 있다. 측정한 시편은 PI/Sn 10-20 nm/glass이며 흡광도 측정 시 air를 기준으로 하여 측정하였다. Air를 기준으로 하여 측정하는 경우 제조한 시편의 모든 정보를 확인 할 수 있어서 최초 측정 시에는 항상 air를 기준(reference)으로 하여 측정하고 다시 glass를 기준으로 측정하여 사용한 시편의 모든 정보를 파악해야 한다. 주석의 경우는 그림에서 보는 바와 같이 이론적인 파장 범위인 350.5 nm 파장에서 약간 이동된 348.7 nm 파장 범위에서 특성 파장을 확인하였으며 구리의 경우와 마찬가지로 주석 금속 박막의 두께가 20 nm일 경우 10 nm의 결과에 비하여 흡광도의 세기가 높게 나타났다. 또한, 구리의 경우와 다르게 특성 파장범위에서의 세기에만 차이가 있고 전체적인 흡광도가 거의 비슷하게 나타나는 것은 주석의 경우 구리의 경우와 다르게 폴리이미드 박막 내에 전체적으로 생성된 것이 아니라 계면에만 주석 산화물 입자가 한정된 형태로 생성되었기 때문일 것이라 생각되어 전체적인 흡광도의 차이가 나타나지 않았을 것이며 또한, 이러한 경우에 생성된 주석 산화물 입자를 포함한 폴리이미드 박막의 두께는 변화가 없었기 때문일 것이라 생각한다. 주석 산화물에 대한 흡광도 측정 결과에서 이론적인 bulk상의 밴드 갭 에너지를 조사하여 파장값을 확인하는 실험은 주석 산화물 입자의 입자 크기에 따른 입자 크기 효과를 확인 하고자 함이 목적이었으며 이론적인 bulk상의 파장 범위에서 모두 약간의 shift가 이루어짐을 확인하였다.

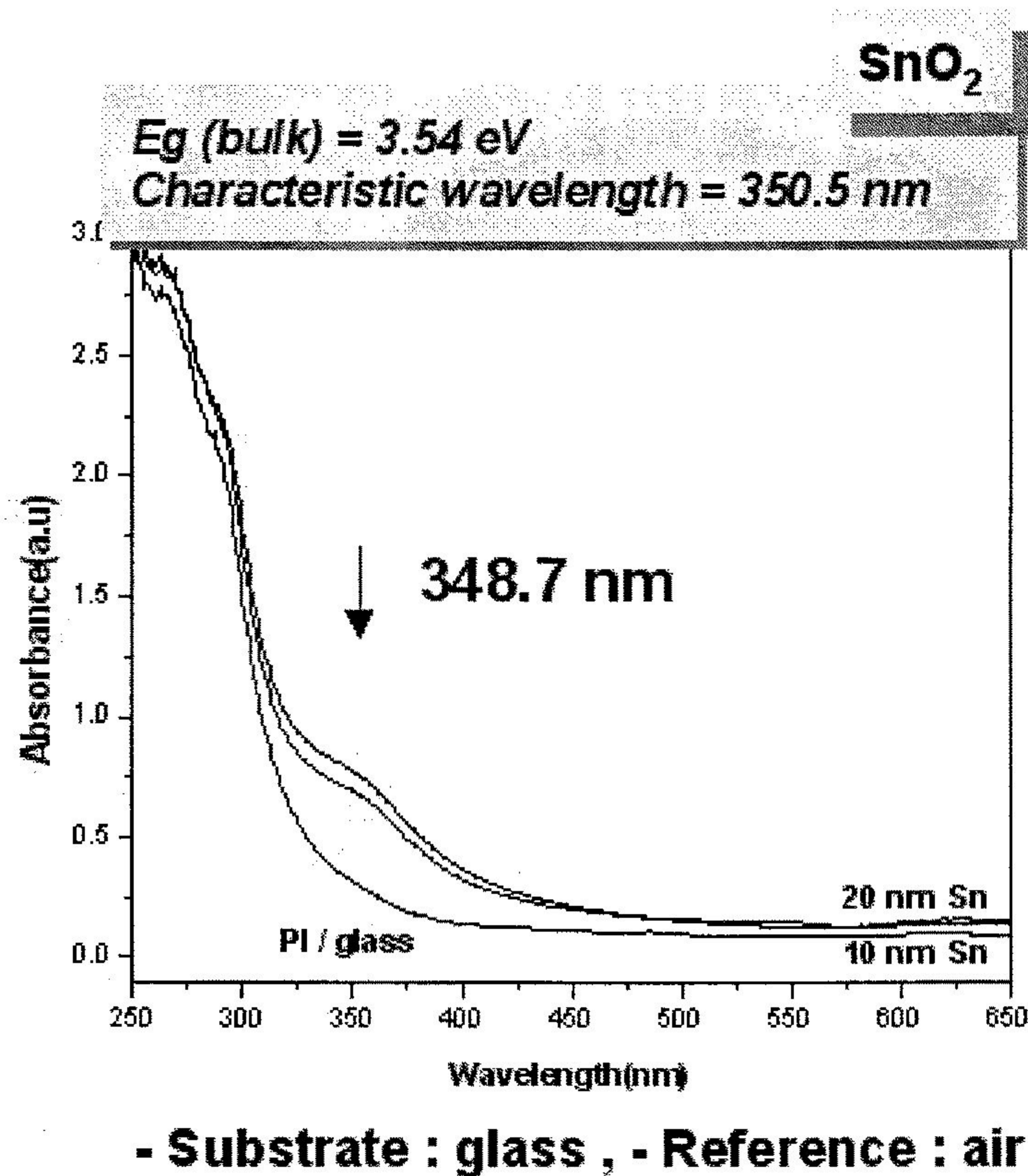


Fig. 37. Optical absorption spectra of samples made by curing the PI/Sn 10–20 nm/glass film stacks. Absorbance spectra for PI/glass are also shown for reference.

4. Fe 박막을 이용한 나노 입자 형성

가. Fe 박막 두께의 영향

그림 38은 Fe 두께를 달리한 PAA/Fe/PAA 시편을 큐어링한 후 관찰한 TEM 평면 및 단면 사진이다. 두께에 따라 Nanoparticle이 형성되기도 하고 Continuous film으로 남아있기도 하는 것이 관측되었다. 즉 박막의 형태에서 입자의 형태로 쪼개어지는 임계두께가 존재함을 관측하였다. Fe의 경우 10 nm내외에서 이러한 현상이 나타나는 것으로 여겨지는데 (a)에서 보는 바와 같이 임계 두께보다 두꺼운 경우(Fe 14nm)에는 박막의 형태로 있는 것이 열역학적으로 안정한 상태이기 때문에 Fe가 폴리이미드와 반응하는 동안 입자로의 변화가 동반되지 않지만 Fe 두께가 7 nm인 (b)의 경우 입자가 20-30nm의 크기로 형성되었다. 두께가 더욱 감소된 Fe 3.5 nm 시편의 경우 입자의 크기는 약 8 nm이며 입자들의 모양과 크기가 거의 균일함을 알 수 있다. 각 시편의 입자를 제한시야 전자패턴을 분석한 결과를 그림 39에 나타내었다. PAA/14 nm Fe/PAA의 경우 Fe_2O_3 의 Peak이 명확하게 보이지만 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peak과 Fe peak은 겹쳐서 서로 구분이 되지 않는다. 실제 TEM 회절패턴 분석 program을 돌려본 결과 $\text{Fe}_2\text{O}_3(311)$ peak과 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(400)$ peak의 intensity 비교 결과 $I(311)/I(400) = 2.3$ 은 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 실제 값과 잘 맞아 14 nm Fe 시편은 완전 산화되었으나 3.5 nm Fe 시편의 경우 $I(311)/I(400) = 0.1$ 이기 때문에 아직도 Fe 금속이 남아 있다. 이로써 Fe를 산화시킴으로써 만들어낸 나노 입자는 금속과 산화물로 나누어져 있음을 명확하게 알아내었고 그 비가 두께에 따라 다르다는 것을 알 수 있었다. 즉 금속의 두께가 얇을 수록 오히려 산화가 덜 된다.

Fe 산화물 입자가 생성되는 이유는 Fe가 폴리이미드와 반응해서 Fe 산화물로 변환되는 과정에서 Fe film의 표면에너지가 커져서 이를 줄이려는 경향으로 쪼개지려 하는 경향을 보인다. 이러한 입자로의 경향의 메커니즘은 방금 설명한 surface energy term에 의한 Rayleigh instability(이것은 수도꼭지에서 수도물이 나올 때 물줄기가 두꺼운 경우에는 줄기의 형태로 물이 나오지만 약하게 틀면 더 이상 줄기의 형태로 물이 나오지 않고 방울의 형태로 나오게 된다. 이는 깃스자유에너지 term중에서 surface energy term이 bulk term 보다 상대적으로 증가하게 되어 surface energy를 낮추기 위해 구형의 형태를 갖으려하기 때문이다.)에 의해 설명이 가능하다. 두께가 더욱 감소하면서 입자로의 경향이 더욱 강해지는데 이는 입자의 모양이 더욱 균일한 구형의 모양을 갖는 것과 일맥상통한다. Fe/ Fe_2O_3 nanoparticle의 경우 단면 TEM 사진에서 보듯이 이 입자들이 mono-layer로 존재하기 때문에 헤드와의 간격을 일정하게 만들 수 있어 자기 기록 매체 등으로의 응용이 쉽다.

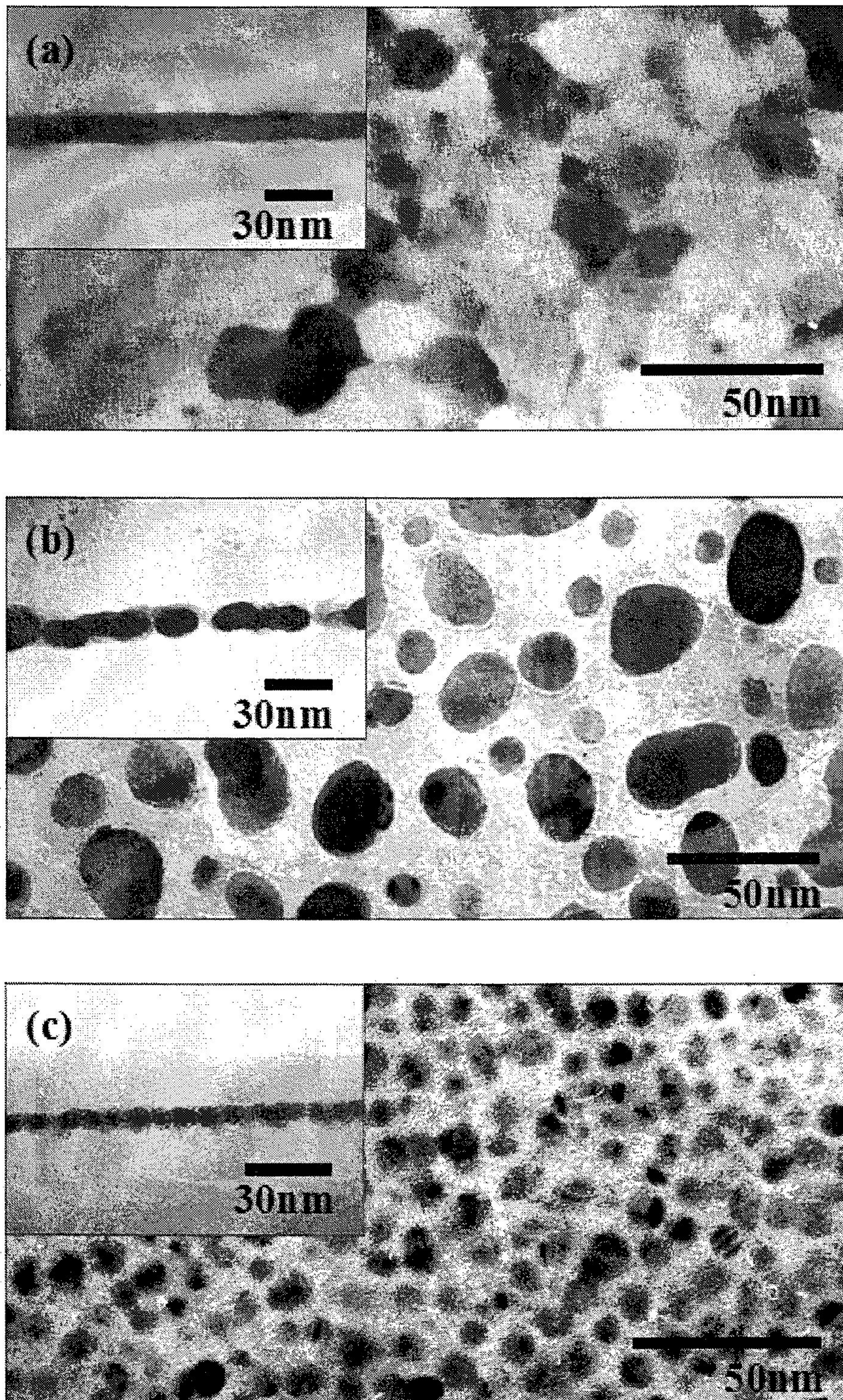
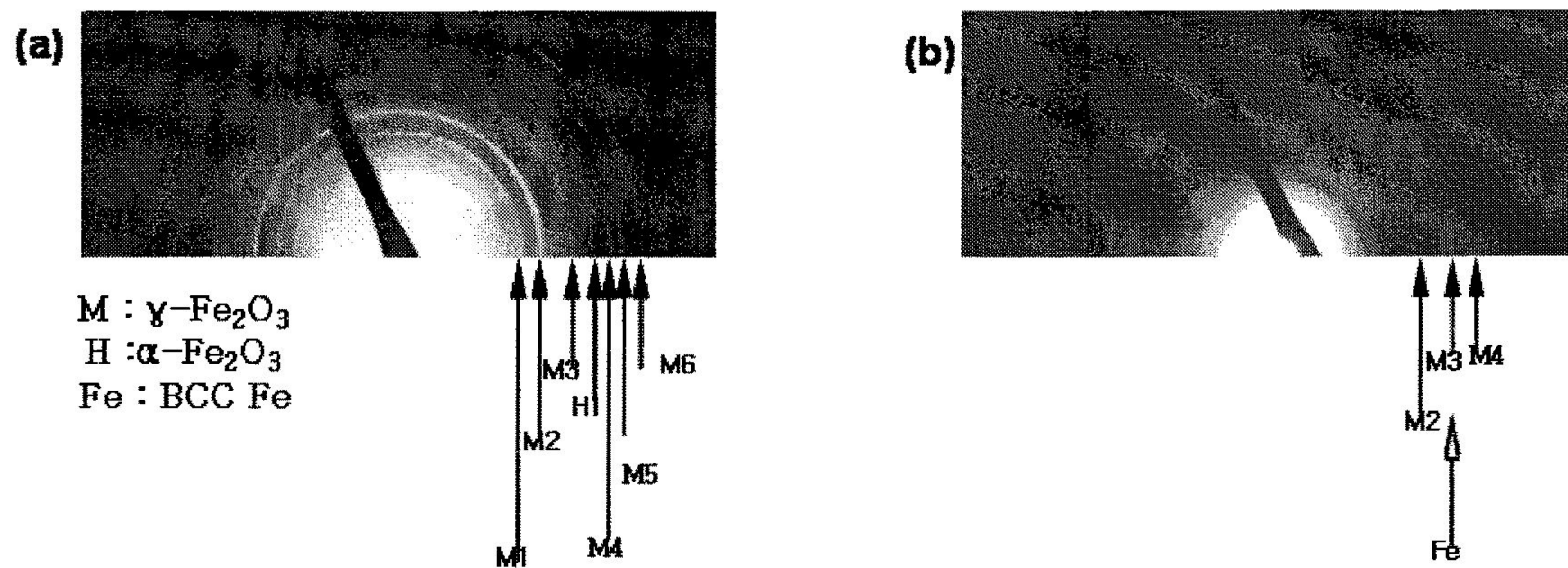


Fig. 38. TEM images for (a) PAA/14nm Fe/PAA (b) PAA/7nm Fe/PAA and (c) PAA/3.5nm Fe/PAA stacks (Insets are Cross-section TEM images)



M1 (220), M2 (311), M3 (400), M4 (422), M5 (511), M6 (440), Fe (110), H1 (024)

Fig. 39. Diffraction patterns of (a) PAA/14 nm Fe/PAA (b) PAA/3.5 nm Fe/PAA specimen.

나. XPS 분석 결과

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 표면의 chemical bonding이 어떻게 구성되어 있는지 분석할 수 있다. Al K α 의 특성 X-ray를 시편에 주사하면 시편의 구성 atom의 core에 위치한 electron이 X-ray의 에너지를 받아서 어떤 운동에너지를 가지고 여기 된다. 이것을 photoelectron이라 한다. 그런데 이 광전자는 물질에 따라 특정 값을 갖게 된다.

$$\text{Kinetic Energy} = h\nu - \text{Binding Energy} \quad (6)$$

여기서 Kinetic Energy는 우리가 Detector로 측정이 가능하고 $h\nu$ 는 특성 X-ray의 에너지 이므로 정해진 값이다. 이 값을 위 식에 대입하면 시편의 구성물질에 대한 결합에너지를 알 수 있는 것이다.

그런데 Fe-Fe bond인 경우와 Fe-O bond의 경우 같은 level의 electron이라도 다른 bonding energy를 갖게 되고 상대적인 양에 따라 peak의 intensity가 결정되게 된다. 이 intensity를 비교해 봄으로써 우리가 만든 시편이 Fe로 구성되어 있는지 아니면 Fe-oxide로 구성되어 있는지 구별할 수 있고 그 상대적인 양의 차이가 얼마정도 인지 측정할 수 있다. 본래 Fe의 2p level은 spin-orbit coupling에 의해 3/2 level과 1/2 level로 나누어지고 그 값은 각각 707 eV, 720 eV이다. 하지만 이것이 폴리이미드와 반응하여 산화가 되면 보다 높은 binding energy를 갖게 되며 또한 satellite peak을 더욱 높은 binding energy level에서 갖게 된다. XPS로 측정한 값에 대해 simulation을 통해 Fe와 Fe₂O₃의 peak으로 나눈 결과 그림 40 (a)의 경우 Fe fraction을 거의 찾아 볼 수 없지만 (b) 7 nm와 (c) 3.5 nm 시편의 경우 2p_{3/2} shoulder로 Fe가 있다. 두께가 얇아지면서 더욱 Fe의 함량이 증가한 것을 볼 수 있었는데 이는 TEM diffraction pattern 결과에서와 같이 Fe의 두께가 얇아지면서 PAA와 Fe의 반응이 덜 일어났다는 것을 보여준다.

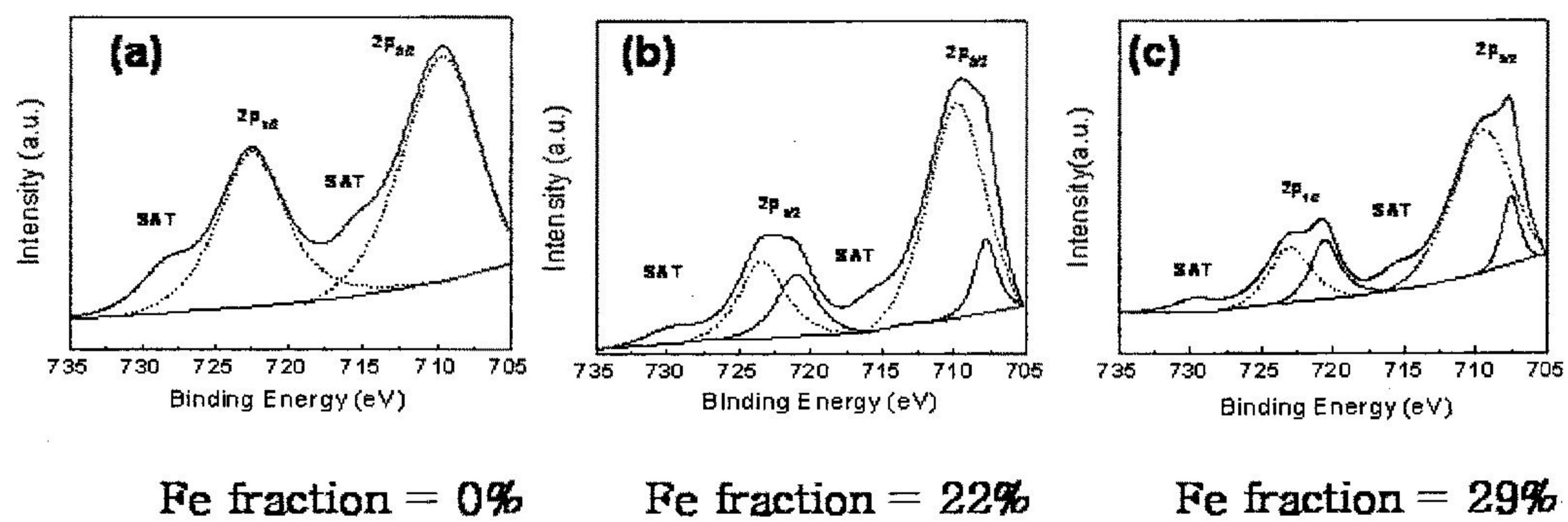


Fig. 40. XPS spectra of (a) PAA/14nm Fe/PAA (b) PAA/7nm Fe/PAA (c) PAA/3.5nm Fe/PAA.

5. NiFe 박막을 이용한 나노 입자 형성

가. 미세구조

NiFe 합금은 Permalloy로 알려져 있는데 큰 M_s 값과 permeability를 갖는 soft magnetic material으로써 sensor 등 많은 분야에 응용되고 있다. 보통 폴리이미드와의 반응성은 산화되고자 하는 정도에 의해 결정된다고 생각했을 때 본 연구에서는 Fe의 경우보다 낮은 산화 안정성을 갖는 물질(Ni)과 Fe를 합금 형태로 폴리이미드와 반응시켜 상대적으로 반응성이 낮은 Ni 입자의 형성을 시도하였다.

그림 41에서 보는 것처럼 두께 별로 증착해서 400°C로 큐어링한 경우 두께에 따른 입자의 형성 경향은 Fe의 경우와 큰 차이를 갖지 않았다. 다만 Fe보다 반응성이 떨어지는 관계로 중간 두께인 PAA/8 nm NiFe/PAA 에서 완전히 쪼개어진 입자의 형태가 아니라 부분부분 쪼개진 형태를 관찰할 수 있었다. 그리고 그림 42에서 보듯이 Fe의 경우보다 구형의 작은 나노 입자의 크기가 훨씬 작은 것으로 관찰되고(약 5 nm) 보다 균일하게 퍼져있는 형상을 갖고 있다. 측정된 밀도는 $2.0 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ ($1.3 \times 10^{13}/\text{in}^2$)이었다. 그리고 Diffraction pattern을 관찰해 보면 비록 나노 입자의 크기가 매우 작은 관계로 pattern이 broad하여 희미하게 보이지만 FCC의 금속 패턴이 관측된다. Ni이 FCC구조이고 Fe가 BCC구조인 것을 감안할 때 입자는 Ni로 구성이 되어있으며 Fe는 일부 Ni에 고용되어 있거나 polyimide 상에 complex를 형성하여 관찰되지 않는 것으로 사료된다.

그림 42에서 NiFe 합금을 반응시켜 형성된 나노 입자의 경우 Ni이 폴리아믹산과 반응하지 않으므로 600°C까지 큐어링을 하였는데도 불구하고 조대한 효과가 거의 일어나지 않았다. 그림 42에서 보듯이 약 1 nm 정도의 크기 증가가 일어났을 뿐이다. 그리고 600°C에서 열처리한 이 시편의 경우 회절패턴이 400°C와 같음을 관찰하였다. Ni의 경우에는 온도에 관계없이 본래의 Ni peak에서 shift되지 않았는데 이는 폴리이미드와 반응하지 않았음을 의미한다. 그림 43의 XPS 결과를 보면 Ni는 순수 금속으로 남아있으며 Fe는 산화된 것을 알 수 있다. Ni은 산화되지 않은 반면 Fe의 경우 300°C에서는 산화된 양이 상당히 많은 것을 볼 수 있고(ratio = 1.41) 온도가 증가함에 따라 Fe의 ratio가 증가하는 것(ratio = 0.75)을 볼 수 있다. 즉 비록 소량의 Fe가 첨가되었지만 이것이 선택적으로 반응하여서 나노 입자로 깨어지게 되는 것이다. 즉 폴리아믹산과 Fe를 선택적으로 반응시켜 Ni 금속입자가 만들어진 것이다.

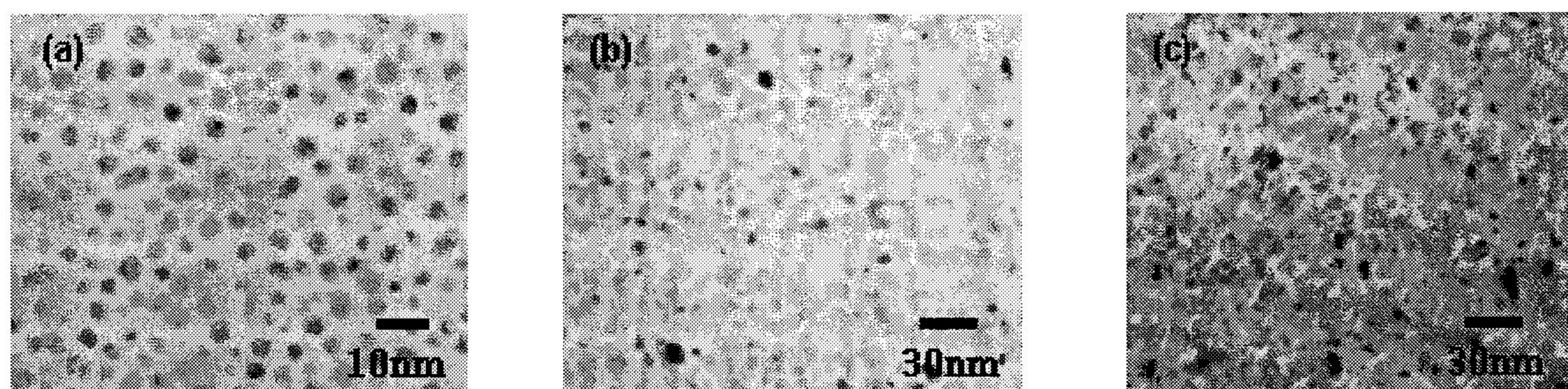
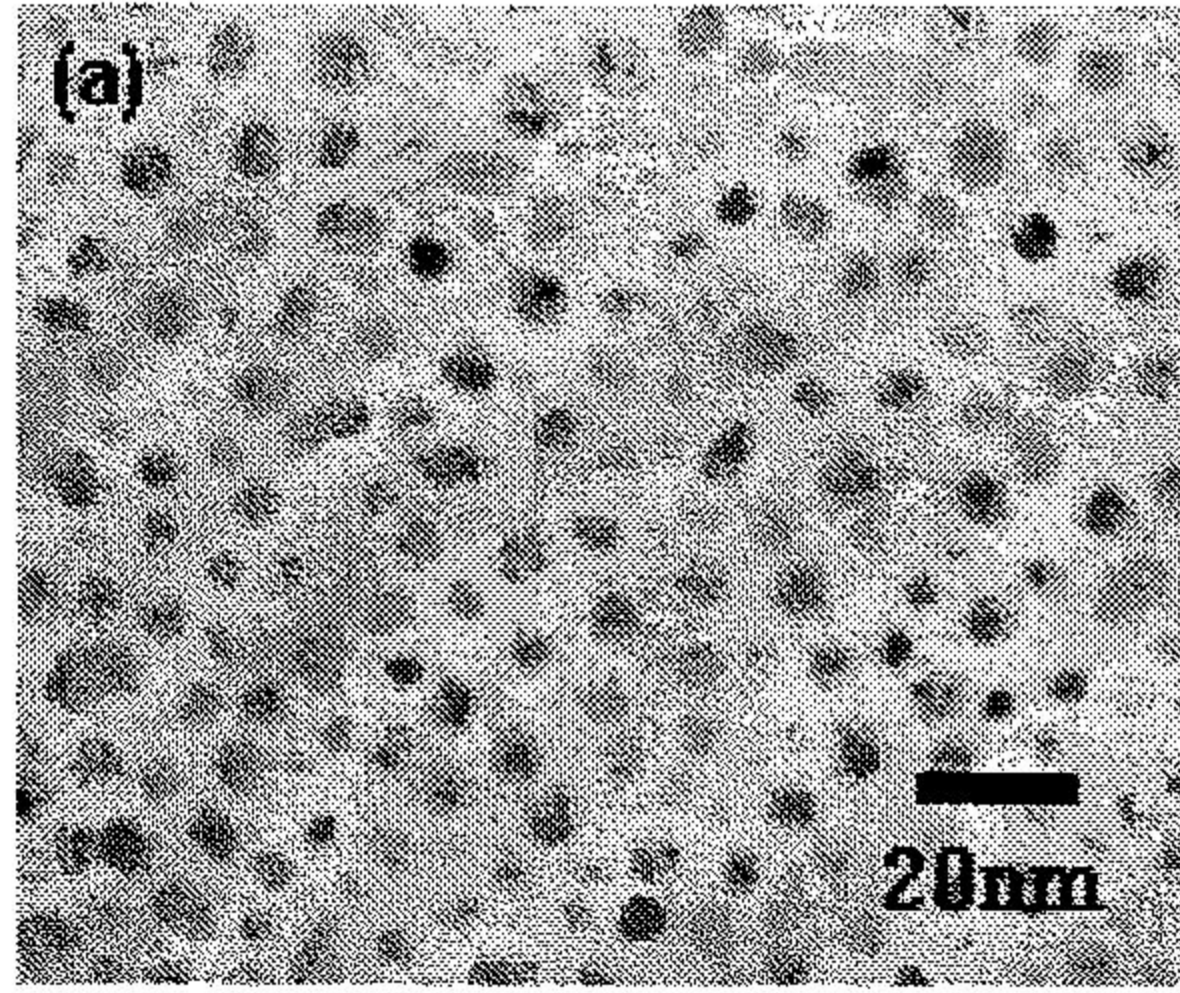
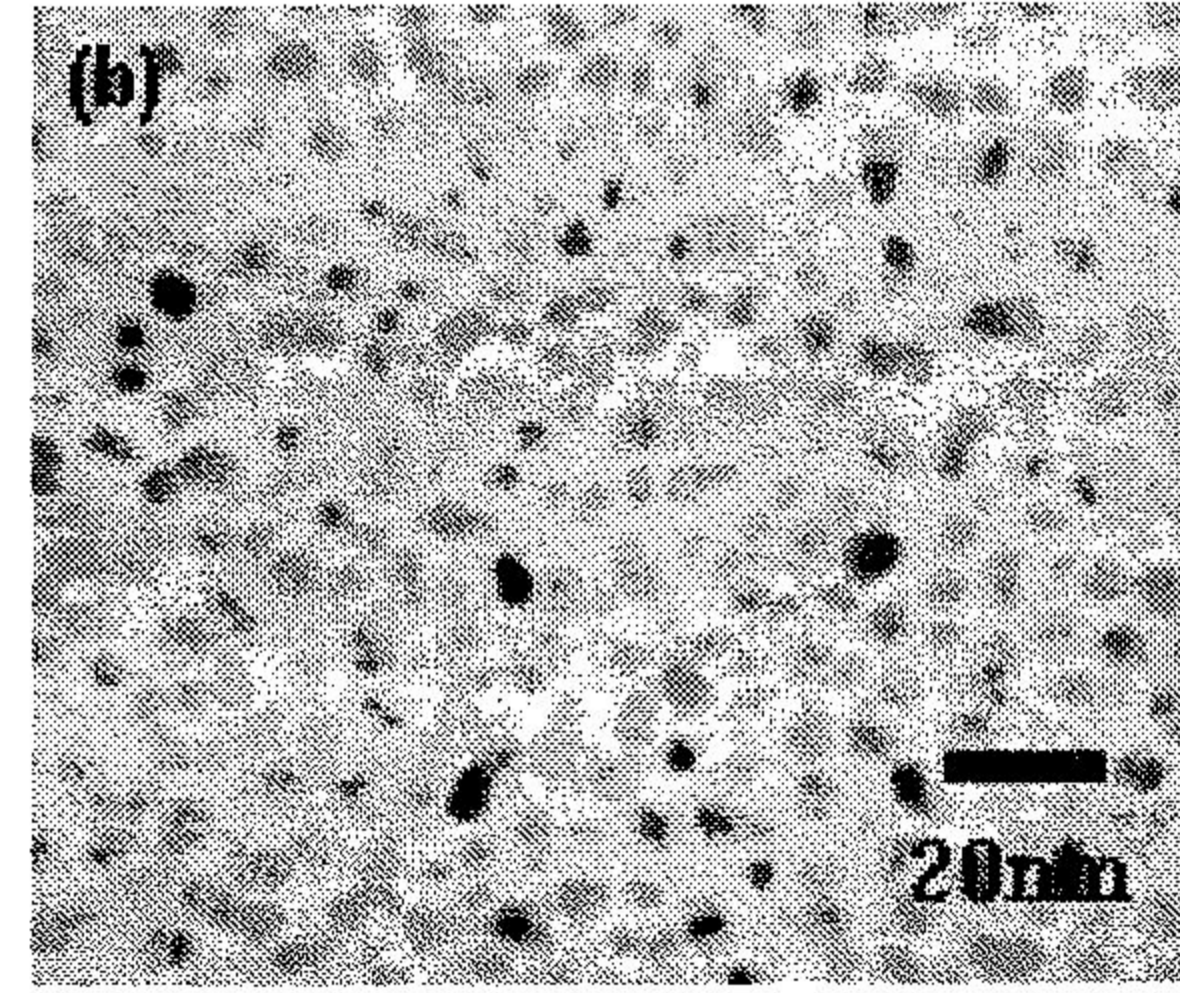


Fig. 41. Bright field TEM images of (a) PAA/3.5 nm NiFe/PAA (b) PAA/ 8 nm NiFe/PAA (c) PAA/16 nm NiFe/PAA.



Average size : 5.5 nm(\pm 1.5)



Average size : 6.2 nm(\pm 1.2)

Fig. 42. Bright field TEM images of PAA/3.5 nm NiFe/PAA cured : (a) at 300°C
(b) at 600°C.

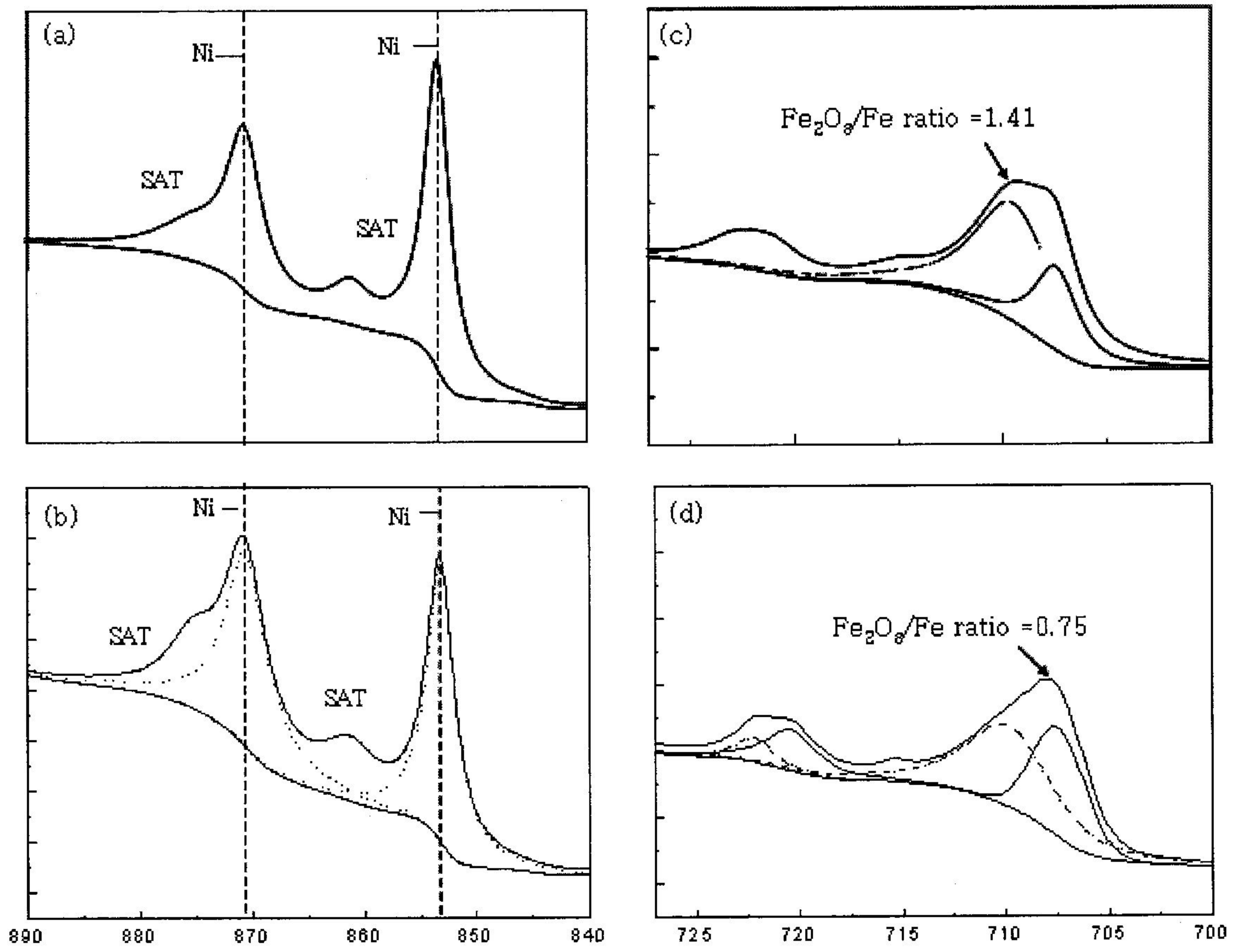


Fig. 43. XPS spectra : (a) Ni (300°C) (b) Ni (600°C) (c) Fe (300°C)
 (d) Fe (600°C).

나. Si/PI/Ni₈₀Fe₂₀ 구조를 통한 Ni 나노 입자의 형성

PI층에 묻혀진 나노 입자의 경우에는 나노 입자의 응용을 위해 윗쪽에 위치한 PI층을 etching 해야 하는데 그 과정이 쉽지 않다. 하지만 Si/PI/Ni₈₀Fe₂₀(3.5 nm) 구조를 이용하여 나노 입자를 형성하게 되면 나노 입자가 노출되어 있어 소자로의 응용에 용이하다.

그림 44에서 보여지는 바와 같이 Si/PAA/Ni₈₀Fe₂₀(3.5 nm) 구조를 Curing 하면서 형성된 Ni 나노 입자는 4.1~1.4 nm 의 크기와 24%의 area fraction을 갖게 된다. 이렇게 형성된 나노 입자는 PI층에 묻혀진 나노 입자와 그 크기 및 volume fraction 이 유사하지만 그 모양에 있어서 묻혀진 경우보다 불균일한 모양을 갖는다. 그림 44의 inset에 보면 TEM 단면 이미지를 관찰할 수 있는데 그 두께가 ~5 nm 정도 이므로 Curing과정에서 수직적으로는 금속의 이동이 거의 없었음을 알 수 있다. 전자회절 패턴은 묻혀진 경우와 같이 FCC 구조를 형성하였다.

묻혀진 경우에는 Curing 과정 중 PI층과 금속박막의 반응을 FTIR을 통해 관찰해 보았는데 여기서는 XPS를 이용하여 C 1s 스펙트럼을 분석함으로써 PI와 NiFe의 반응성을 알아보았다. 그림 45(a)의 경우는 400°C에서 Curing된 PI의 Carbon 구조를 보여준다. BPDA-PDA type의 PI에 관해서 Carbon의 화학적 결합은 BPDA내에서 C-C aromatic bond, C-N imide bond, C=O carbonyl bond, PDA 내에서 C-C aromatic bond 등 네 가지 결합상태를 갖고 있다. 그림 45(a)에서 보듯이 각각 285.2 eV, 285.9 eV, 288.7 eV, 284.7 eV 에 나타나고 있으며 이는 다른 연구에서 진행된 결과와 일치한다. 하지만 NiFe와 반응을 하게 되면 네 가지 peak 외에도 286.8 eV에 넓고 그 강도가 작은 peak이 등장 하게 되는데 이는 Fe가 PI와 반응하면서 생긴 complex peak이라고 분석되며 이러한 결과는 Cr, Ti과의 반응성에 관한 연구에서도 증명된 바 있다. 그림 45에서도 관찰할 수 있듯이 금속과 PI의 반응은 주로 carbonyl group에서 발생하기 때문에 carbonyl bond의 강도가 반응 후 현저히 감소한 것을 확인할 수 있었다. 다른 전체 peak에 대한 carbonyl peak의 강도비를 계산해보면 PI만 있는 경우에는 15%, NiFe와 반응한 경우에는 5%로 줄어들게 되었다. 이러한 결과들은 FTIR 결과와 유사한 결과를 보여준다.

노출된 Ni 나노 입자의 화학적 결합상태를 분석하기 위하여 XPS를 통해 Fe, Ni 2p edge를 관찰하였는데 표면 분석을 하였고 입자 내부의 상태를 관찰하기 위해 Ar plasma를 이용한 sputtering으로 표면을 벗겨낸 후 다시 표면분석을 하였다. 그림 46에서 sputtering전 표면의 화학적 결합상태를 나타내는데 Fe는 예상한 것처럼 707 eV의 Fe, 710 eV의 Fe₂O₃ peak으로 이루어져 있는데 PAA와의 반응을 통해 일부 산화된 것이다. 강도비를 통해 약 58%의 Fe가 산화된 것으로 분석된다. Ni의 경우 PI층에 묻혀진 경우와는 다르게 일부 산화된 peak을 찾을 수 있었다. 약 17% 정도가 산화되었는데 이것이 외부에 노출되어 공기층과

반응하여 표면에만 산화된 것인지 아니면 나노 입자 형성과정에서 전체적으로 산화된 것인지를 알아보기 위해 10초 간격으로 sputtering을 실시하며 표면 분석을 하였다. Sputtering을 하게 되면서 점점 산화물 peak이 없어지게 되고 결국 금속 Ni peak만이 남게 된다. 그림 4에는 2분간 sputtering 한 후 표면 분석한 Ni 스펙트럼으로 완전히 금속만 남아 있음을 보여준다. 노출된 입자의 경우 PI precursor로부터 배출된 산소와 반응하게 되고 결국 그 표면이 산화된 것이다.

열처리 온도에 따라 형성되는 입자의 변화를 알아보기 위해 500°C에서 Curing을 해보았다. 그림 48에서 각 입자는 상당히 불균일한 모양의 입자가 형성되며 입자들이 조대화된 것을 관찰할 수 있는데 PI층에 묻혀진 경우에는 이러한 조대화 경향이 없었던 것을 감안하면 PI/NiFe의 계면에너지와 Air/NiFe의 계면에너지의 차이로 인해 조대화된 것으로 사료된다. Si/PI/Ni₈₀Fe₂₀ 구조의 시편을 400°C에서 열처리하여 형성된 노출된 입자를 Seed로 다른 나노 입자를 형성시키기 위해 나노 입자위에 ALD(Atomic layer deposition)을 이용하여 Co를 약 5 nm 증착하였다. 그림 49에서 보듯이 Co 박막은 연속적인 박막을 형성하기 보다는 Seed인 Ni 나노 입자위에 match되어 island형태로 형성되었다. Ni은 금속이고 PI는 유기물이기 때문에 Co가 핵생성되고 자라는데 있어 Ni이 보다 안정한 site를 제공하기 때문이다. 그림 49의 inset에 보면 정렬된 Ni 입자위로 Co 입자가 정렬되어 있음을 볼 수 있다. 이렇게 형성된 Co 나노 입자는 Ni 나노 입자만 존재하는 경우에 비해 월등한 자성 특성을 갖는다. 그림 50을 보면 Ni 나노 입자만 있는 경우 Ni과 Fe의 산화 때문에 보자력이 0에 가깝고 약한 강자성 특성을 갖는다. 하지만 Co 증착 후 자화 모멘트가 20배 정도 향상되었으며 보자력도 25 Oe로 증가하였다.

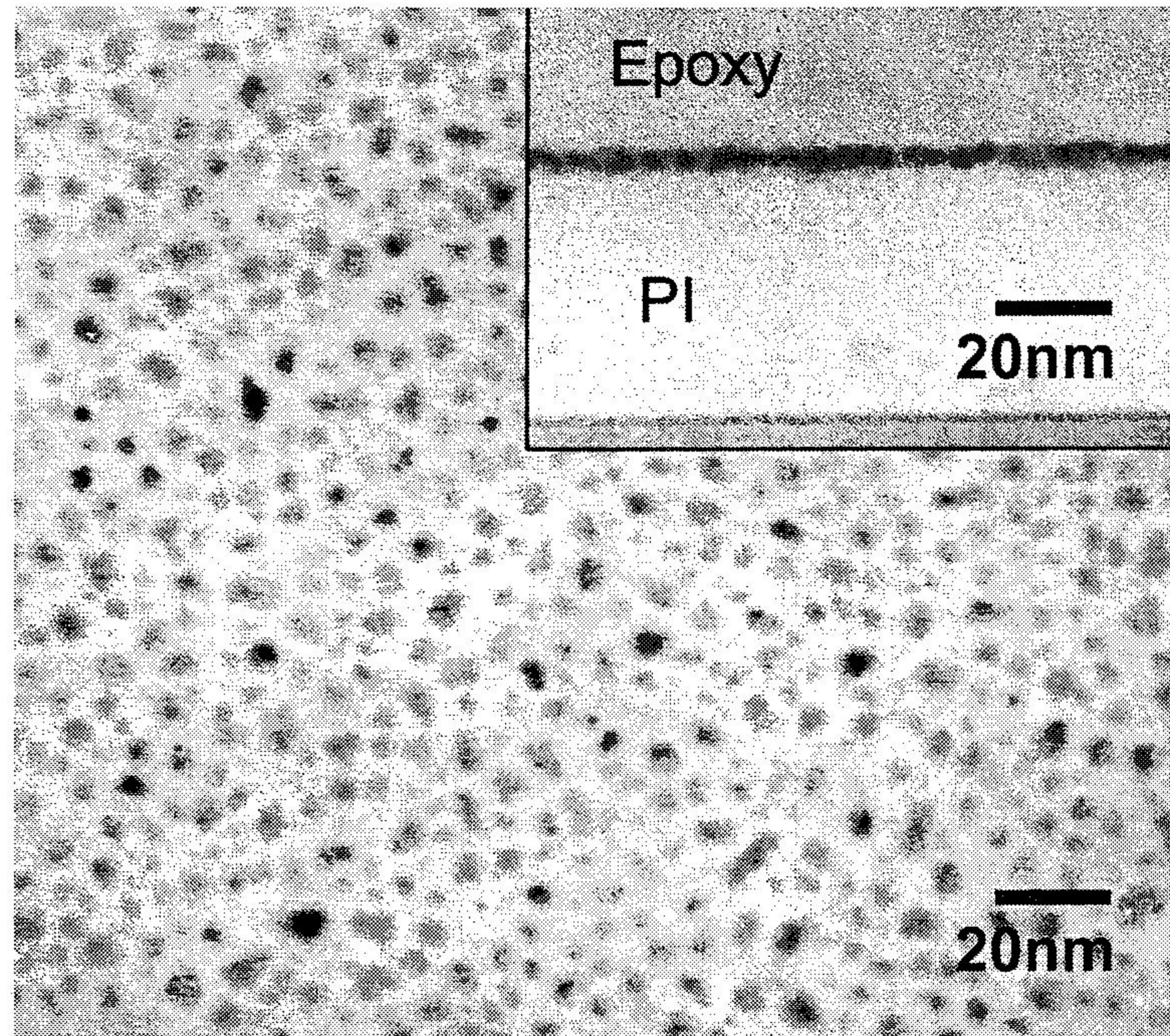
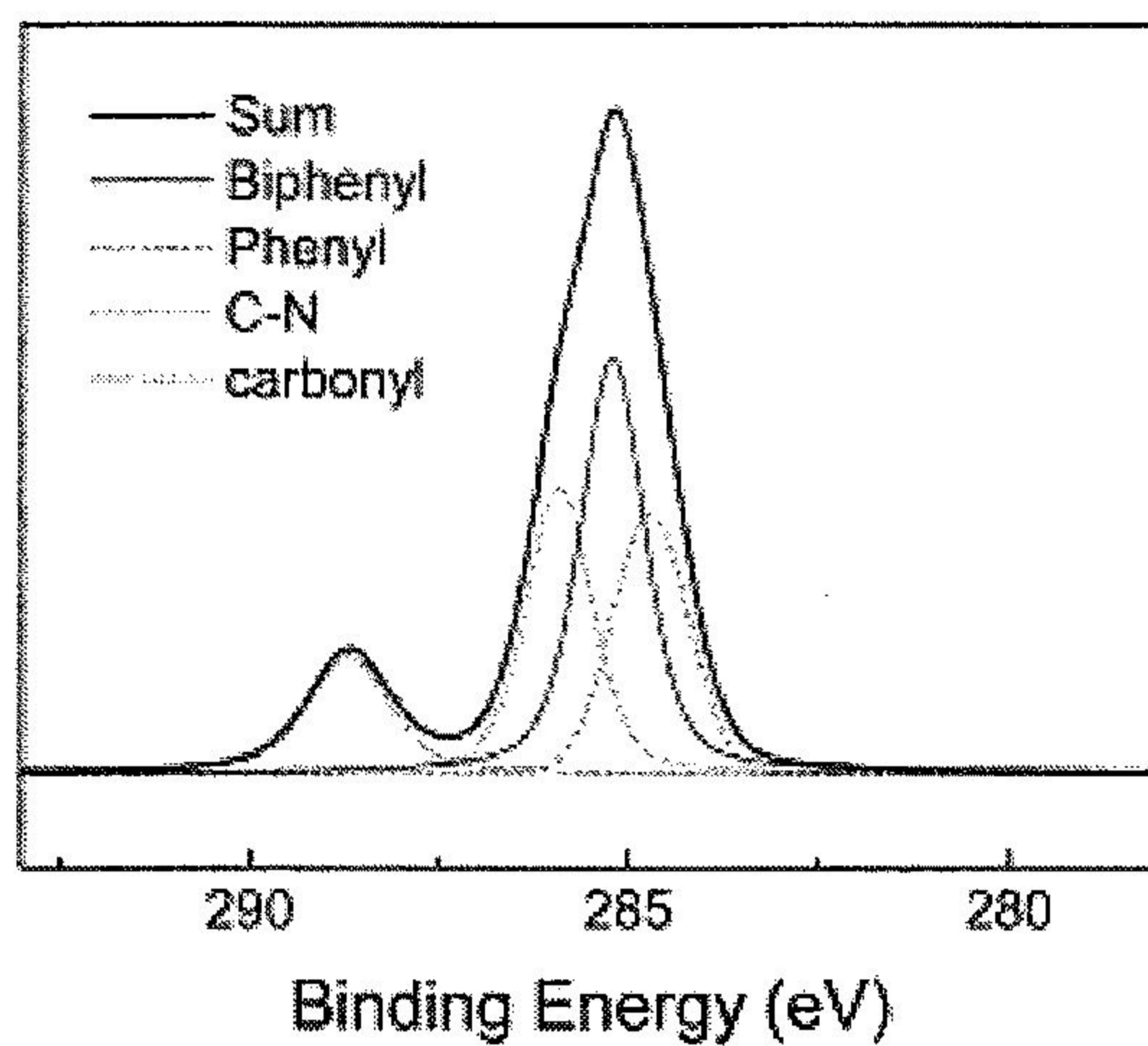
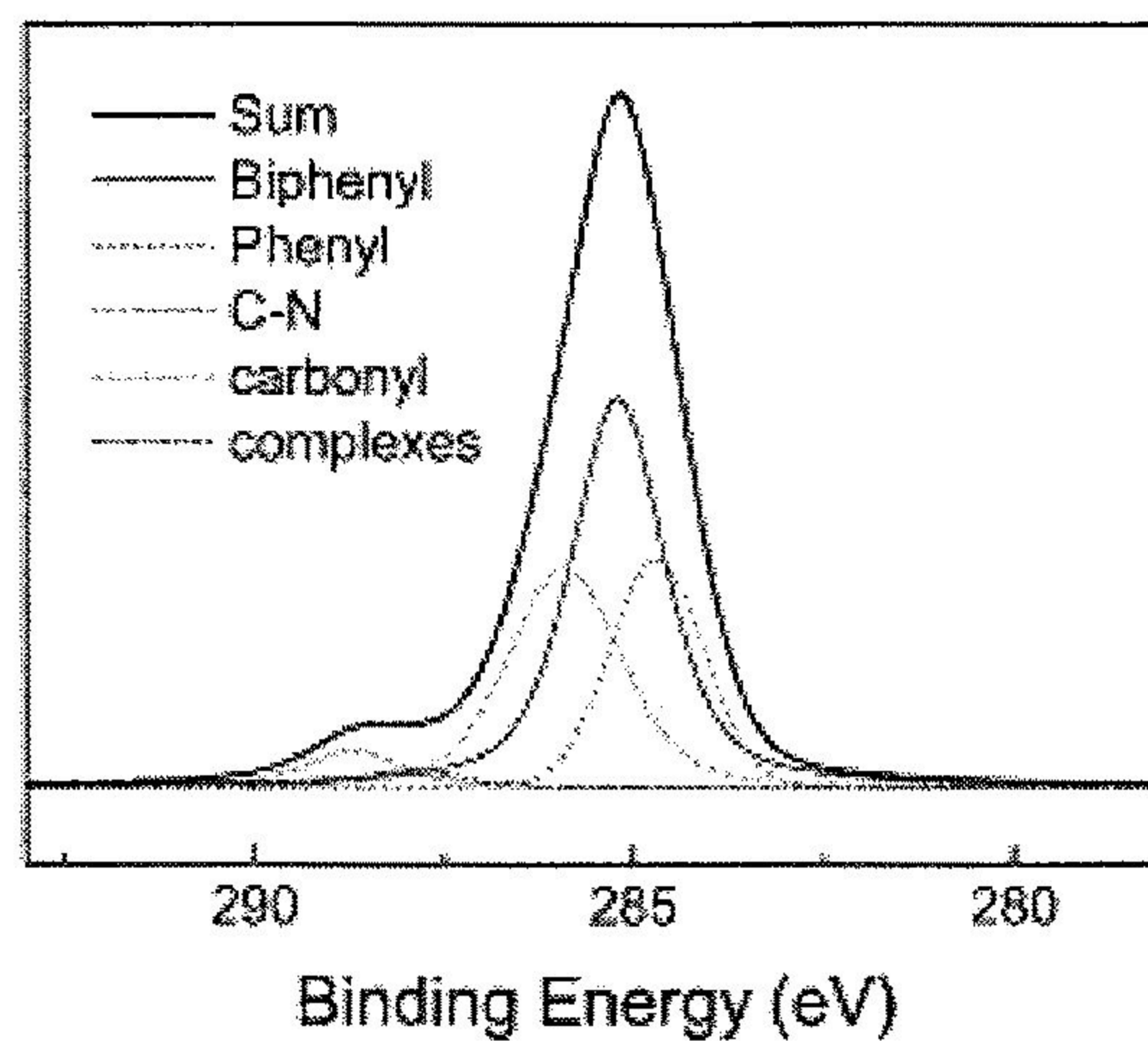


Fig. 44. TEM image of the Ni nanoparticles produced by curing $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (3.5 nm)/PI at 400°C . The inset shows the sample in cross-section, demonstrating that the nanoparticles are dispersed in a mono-layer.



(a)



(b)

Fig. 45. C1s XPS spectra of the PI film : (a) PI film without the metal film cured at 400°C in vacuum, (b) Ni₈₀Fe₂₀ (3.5 nm)/PAA cured at 400°C in vacuum.

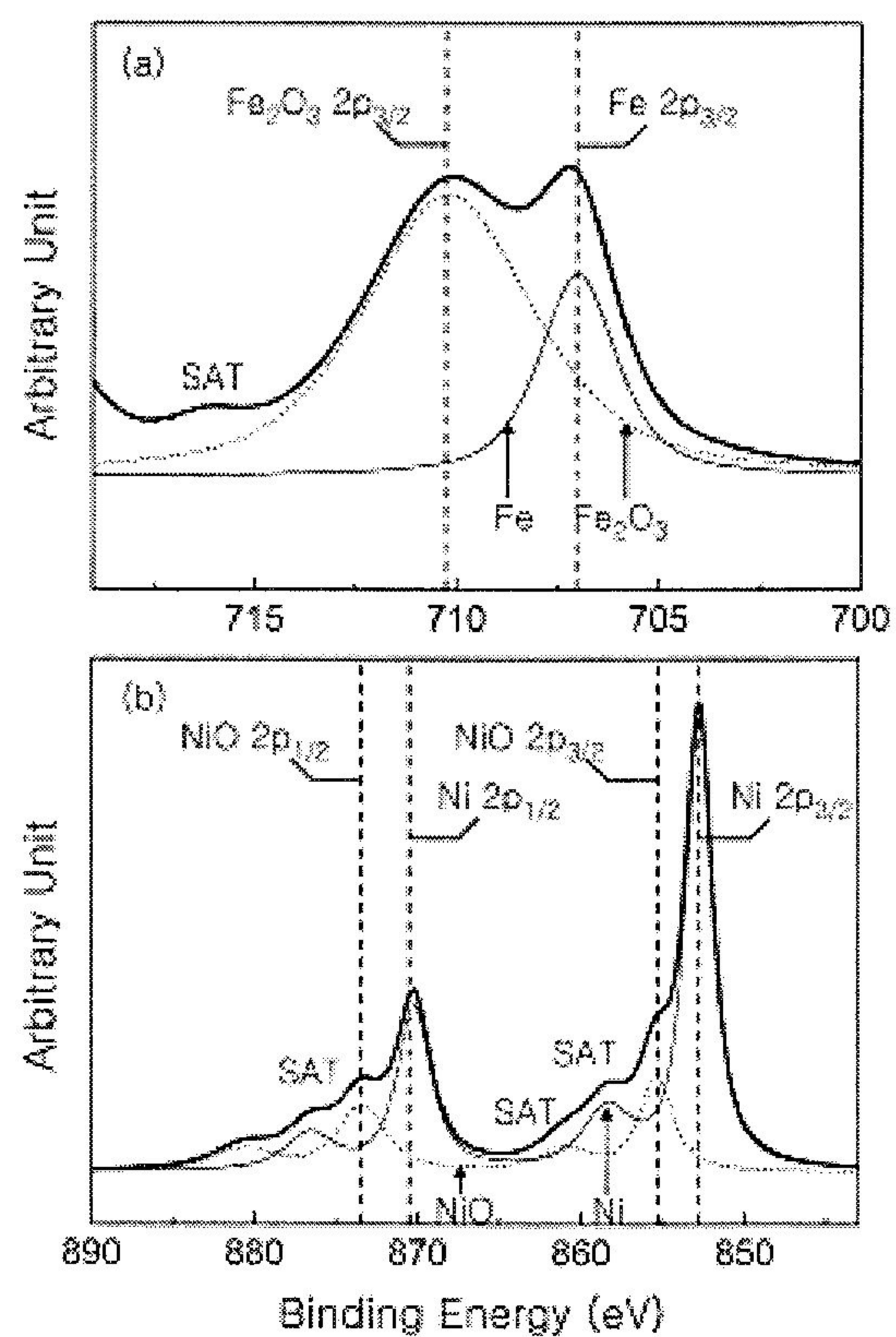


Fig. 46. XPS spectra from the Ni₈₀Fe₂₀(3.5 nm)/PI sample cured at 400°C: (a) Fe 2p_{3/2} with the peak-separated curves showing contributions from Fe₂O₃ and Fe, (b) Ni 2p. Peaks labeled SAT in (b) belongs to satellite peaks from the metallic Ni.

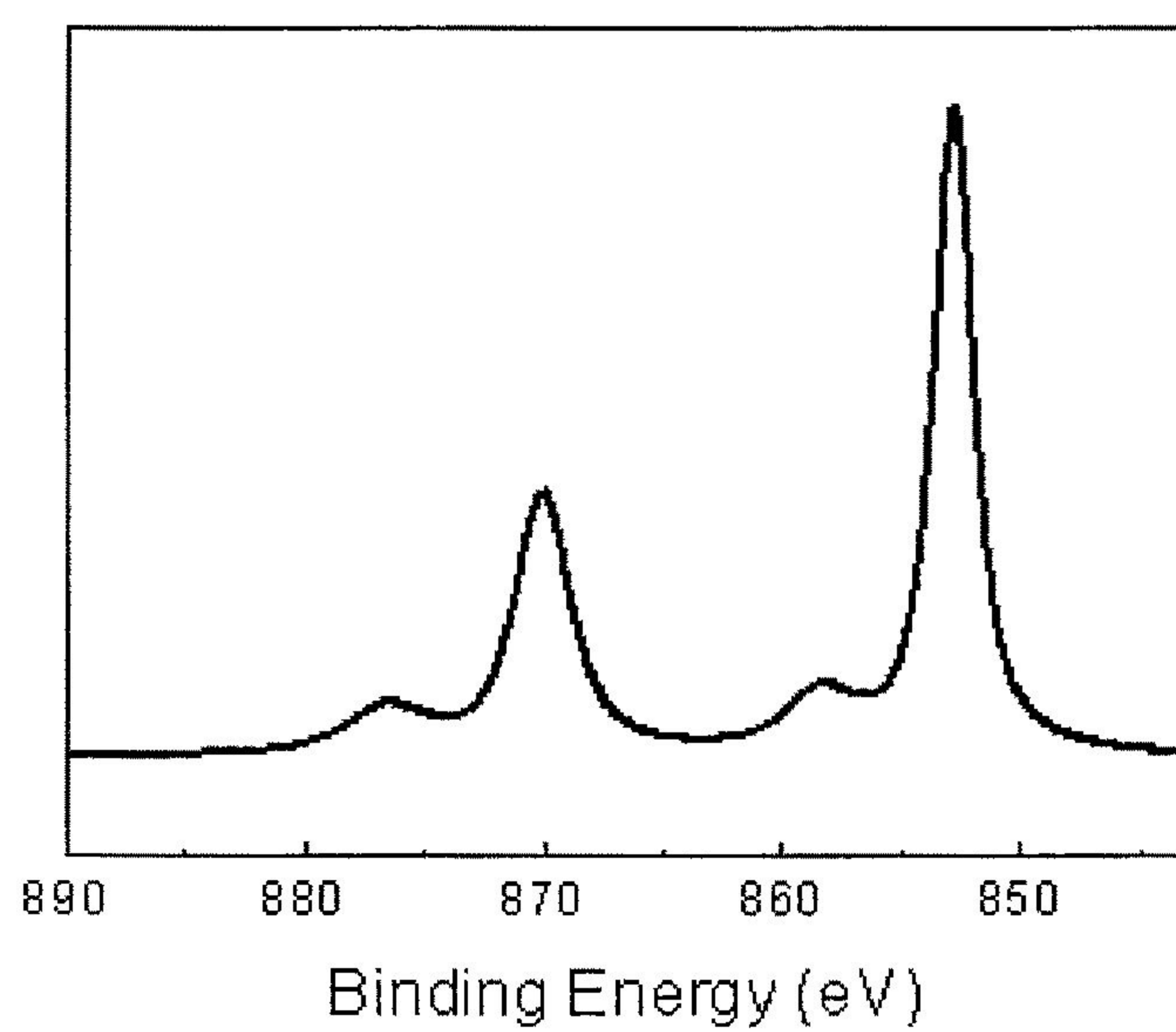


Fig. 47. Ni 2p XPS spectrum obtained after sputter-etching the top surface of nanoparticles produced at 400°C in vacuum.

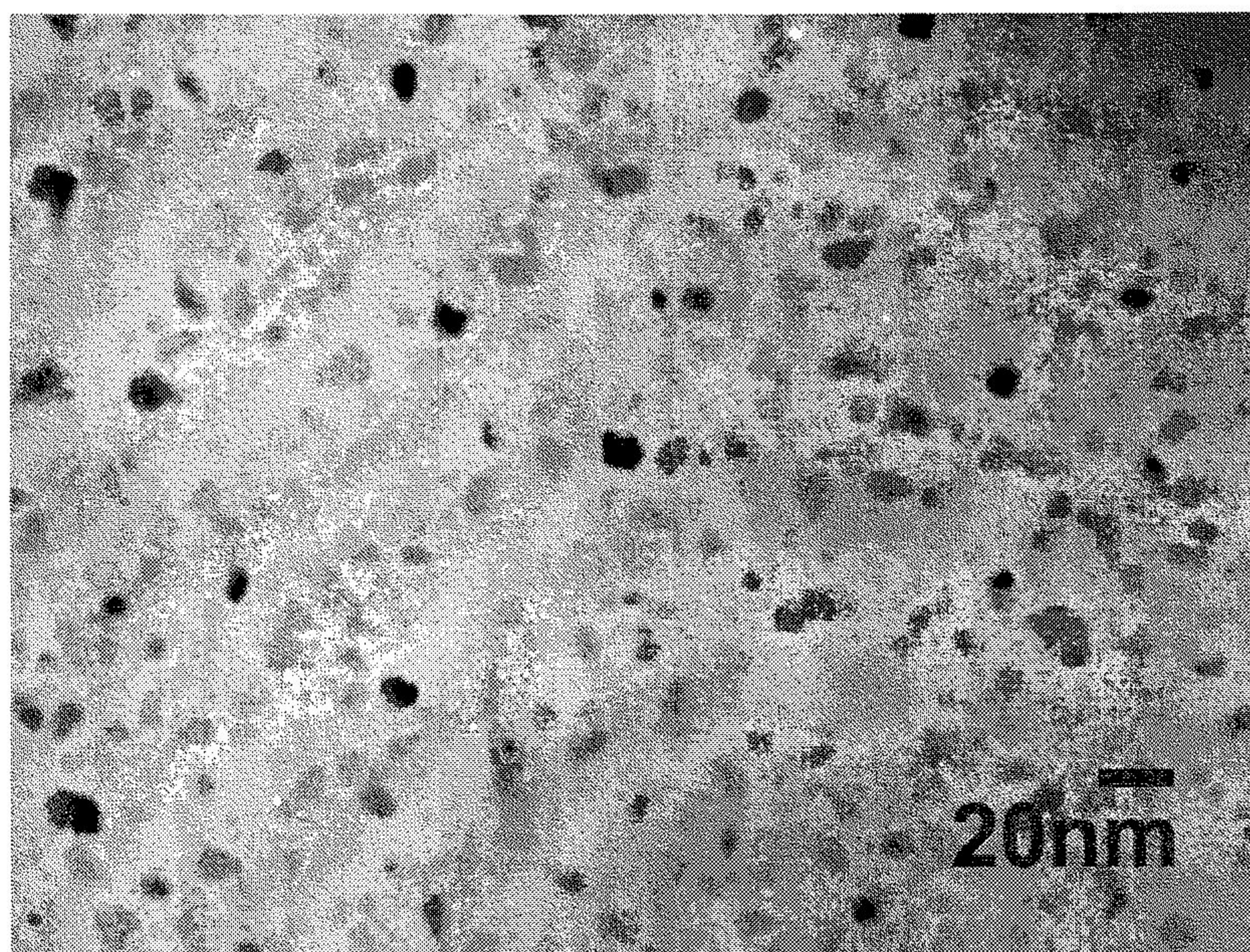


Fig. 48. TEM image of the Ni nanoparticles produced by curing $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(3.5 \text{ nm})/\text{PI}$ at 500°C .

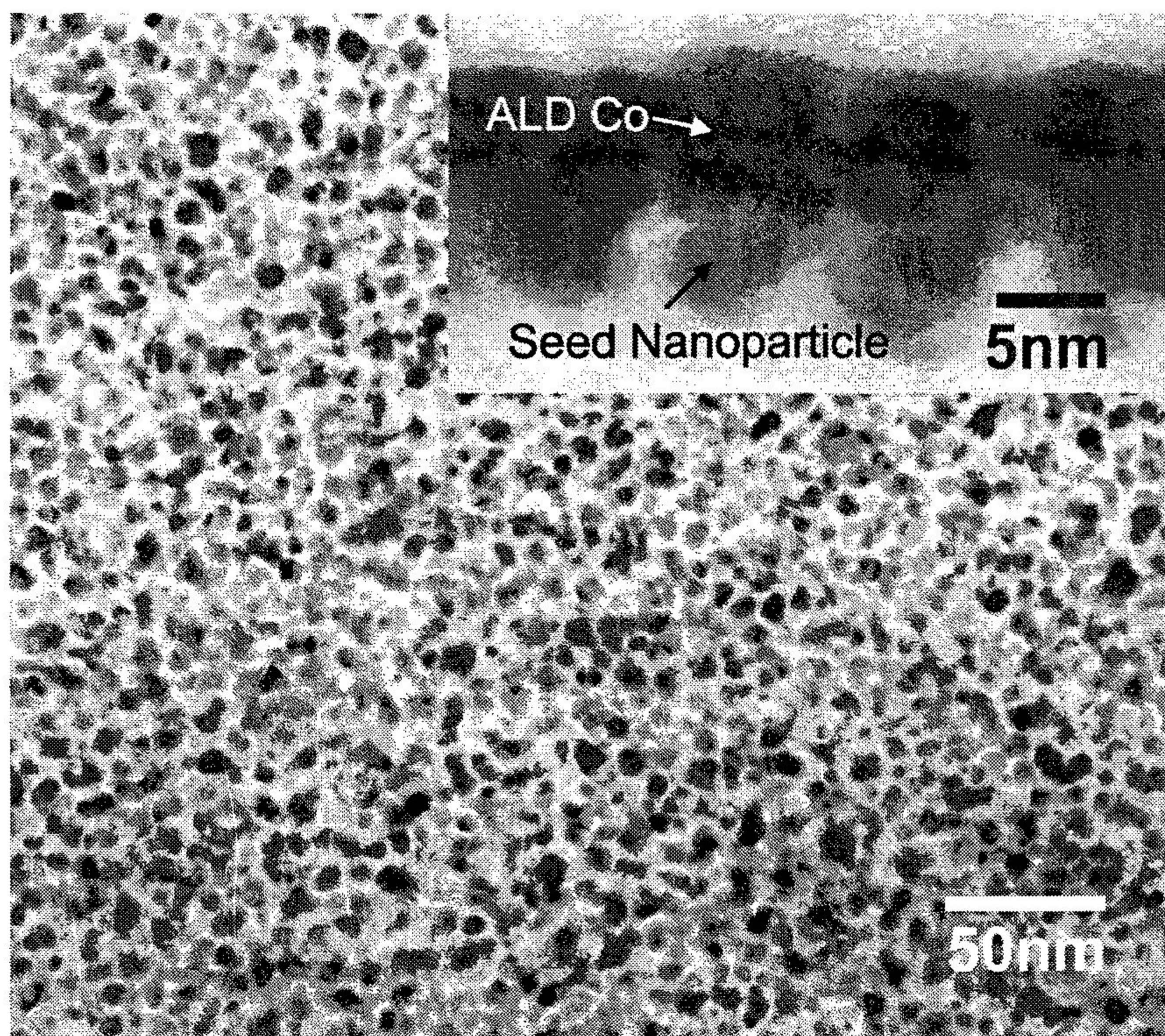


Fig. 49. TEM image of the Co film grown by atomic layer deposition on the Ni nanoparticle template. The inset shows the corresponding cross-sectional image.

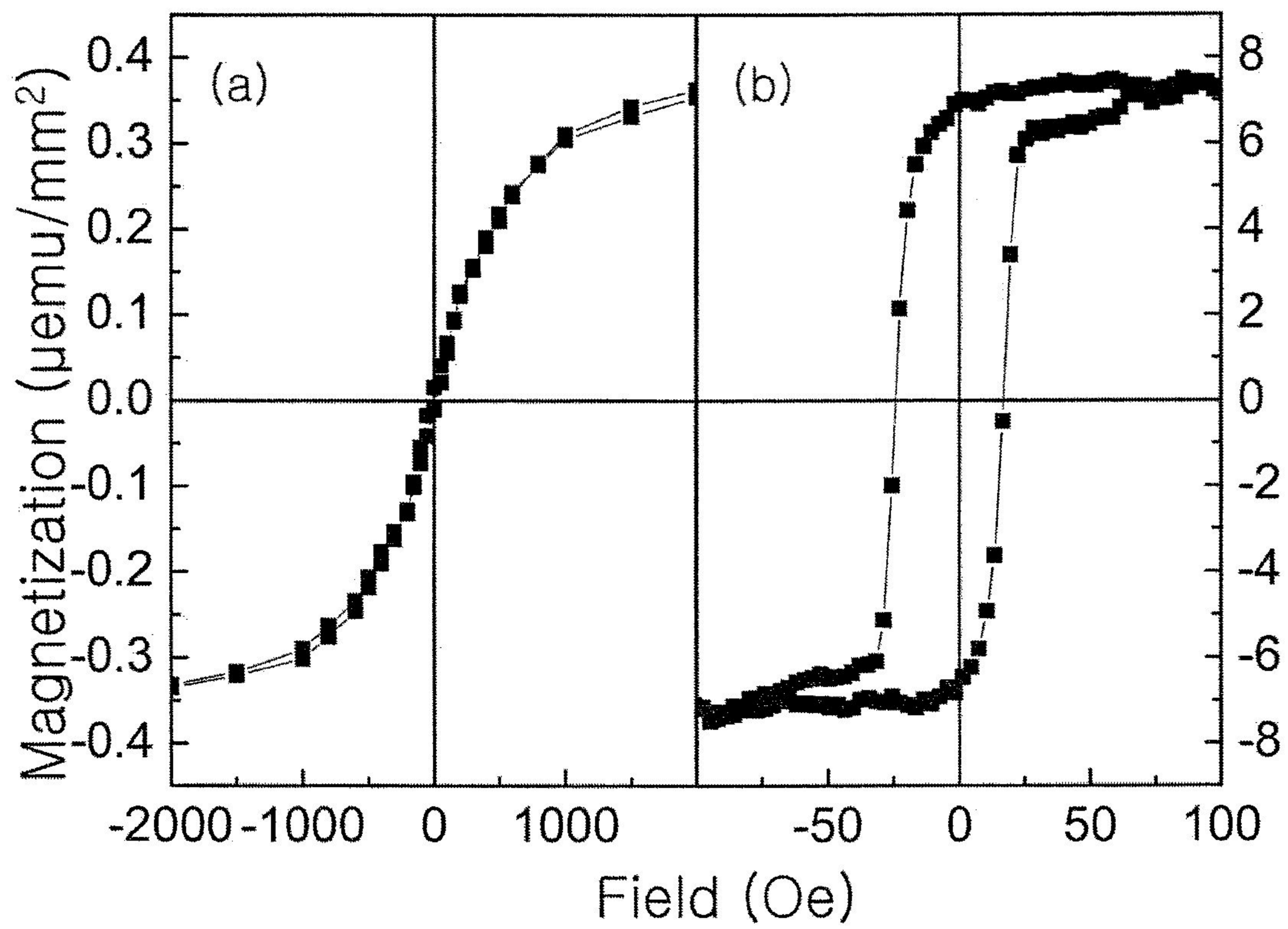


Fig. 50. Magnetic hysteresis loops for (a) Ni nanoparticle, (b) Co film grown on the Ni nanoparticle template.

다. 수소분위기 Curing에 의한 Ni 나노 입자의 형성

Si/PAA/Ni₈₀Fe₂₀(3.5 nm) 구조를 진공 및 수소분위기에서 400, 600°C에서 Curing을 하여 형성되는 나노 입자의 형상, 크기 및 분포도, 화학적 결합상태, 자성특성 등을 분석하였다. 그림 51에는 각각의 시편에 관한 TEM 이미지가 나와 있다. 그리고 표 7 및 그림 52에는 형성된 나노 입자에 관한 정보가 나와 있다. 그림 51(a)에서 보여진 것처럼 수소분위기하에서 Curing한 시편은 같은 구조의 시편을 진공에서 Curing한 시편과는 전혀 다른 형태의 입자를 형성시킨다. 크기는 진공에서 한 경우보다 조대화 되었으며 그 분포도, 입자간의 거리 불균일하다. 그림 51(b)는 진공에서 400°C에서 열처리 하여 나노 입자를 형성시킨 후 다시 같은 온도로 수소분위기하에서 열처리 하였다. 하지만 이 경우는 이미 나노 입자가 형성된 상태에서 수소분위기 열처리를 실행하였기 때문에 입자의 조대화는 이루어 지지 않았다. 하지만 단순히 진공열처리만을 한 경우와는 달리 입자의 형상이 모두 구형으로 형성되었는데 앞선 그림 51(a)의 경우도 입자의 각 모서리가 각진 형상이 아니라 둥근 형상을 띄고 있는바 수소에 의한 영향으로 입자의 형상이 둥근 형태를 갖고 있는 것으로 사료된다. 수소 분위기하에서 600°C 열처리 된 경우에는 상당한 입자의 조대화가 초래되었다. 하지만 형상은 역시 구형의 모양이고 다른 시편들에 비해 결정화가 잘 이루어져 있다. 그림 51(e)는 이 시편의 HRTEM 이미지를 나타내는데 각 입자는 그림처럼 입자 내에 결정립계를 형성하여 lattice fringe가 입자 내에서 각 부분별로 다른 방향으로 정렬되어 있는 것으로 미루어 Multi-grain으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 하지만 모든 입자가 Multi-grain으로 형성된 것은 아니다. 그림 51(f)의 경우는 입자가 한 방향의 lattice fringe를 갖고 있는 것으로 미루어 단결정의 형태를 갖고 있다. 그림 51(d)의 경우는 진공에서 400°C Curing을 하여 입자를 형성시킨 후 다시 이 시편을 600°C 온도로 수소분위기 열처리를 한 것인데 이 시편은 조대화가 이루어 지지 않았다. 즉 이미 나노 입자가 형성된 경우에 한해서는 온도에 무관하게 나노 입자의 성장이 이루어지지 않는 것으로 미루어 나노 입자의 크기는 초기 박막에서 입자로 쪼개어 지는 과정에서 결정되고 그 이후에는 변하지 않음을 알 수 있었다.

그림 53에는 수소 열처리를 한 경우에 대한 전자회절 패턴이 나와 있는데 (b)에서 보듯이 400°C 열처리의 경우 Ni은 금속으로만 존재하는 것이 아니라 산화물도 포함이 되어 있음을 알 수 있다. 진공 열처리 후 다시 400°C, 수소 분위기 열처리를 한 경우도 전자회절 패턴은 (b)와 큰 차이가 없는 반면 진공 열처리만 한(a)의 경우 아주 약한 산화물 peak만 존재한다. 결국 400°C 수소 열처리를 하게 됨으로써 나노 입자는 더욱 산화되는 것이다. 그 메커니즘과 산화되는 정도의 차이는 뒤에 XPS 결과를 통해 분석하였다. 600°C의 경우에는 400°C의 경우와는 다르게 금속 Ni을 나타내는 명확한 FCC 구조만을 보이게 된다.

XPS를 이용하여 각 시편에 관한 화학적 결합상태를 분석하였는데 그림 54에는 Fe2p_{3/2}

edge 스펙트럼이 나와 있다. Fe 산화물의 상대적이 비율이 많을수록 PAA와 금속간의 반응이 더욱 크다고 할 수 있는데 그림 54(a), (b)에서 보는 바와 같이 수소분위기에서 열처리한 경우가 더욱 큰 산화물의 비를 갖는다. 즉 수소로 인하여 산화물이 환원이 되는 것이 아니라 반응이 더욱 활성화 되는 것이다. 이런 이유로 수소열처리를 한 시편에서의 입자는 각진 입자가 아니라 둥근 형태를 가진 입자를 갖는 것으로 분석된다. 온도를 600°C로 증가시킨 경우 그림 54(c)에서 보여지는 것처럼 반응되는 Fe의 함량이 줄어들게 되는데 이는 PI가 퇴화되기 때문이다. 하지만 온도 증가에 따라 성분의 확산 등에 대한 driving force가 커지기 때문에 큰 surface energy를 극복하기 위해 입자로 뭉치는 thermodynamic effect가 크게 작용을 하여 나노 입자가 형성되는 것으로 사료된다. 즉 나노 입자의 형성 메커니즘에 있어서 chemical effect은 물론이고 thermodynamic effect도 포함되어 있는 것이다. 그리고 그림 54(c)와 54(d)를 비교해보면 (d)의 경우가 훨씬 산화물의 비가 적는데 이미 Curing된 PI는 금속과의 반응을 위한 PAA성분이 거의 없기 때문에 산화물의 비가 더욱 작은 것이다.

그림 55는 Ni 2p edge 스펙트럼을 보여주고 있는데 (a), (b)를 비교해보면 수소분위기 하에서의 경우에서 Ni이 더욱 많이 산화되었다. 하지만 온도를 600°C 까지 올리게 되면 Ni은 거의 금속의 형태로 존재하게 된다. 이런 경향은 앞서 계속하여 설명한 바와 같이 PI층의 퇴화로 인한 것이다. 하지만 그림 56(a)는 수소분위기에서 400°C 열처리한 시편의 표면을 65초간 sputtering하여 벗겨낸 뒤 표면 분석한 결과인데, 완전한 Ni 금속임을 알 수 있다. 결국 Ni의 산화는 표면에만 국한 되는 것이다. 하지만 그림 56(b)에 나타난 Fe의 경우 sputtering 후에도 Fe의 상대적인 비가 변하지 않는다. Ni과는 달리 Fe는 PAA와 반응을 하기 때문에 표면과 내부에서의 차이가 없는 것이다. 수소분위기하에서 외부 산소 유입은 없으므로 결국 수소가 PI내의 산소를 표면으로 끌어내 시편 표면에서의 반응이 활성화 된 것이다. 이러한 과정에서 Fe는 PAA와 더욱 반응을 하게 되는 것이고, Ni은 시편의 표면 주위에 형성된 H₂O등에 의해서 표면이 산화된 것이다. 결국 수소분위기는 내부의 산소를 시편의 표면으로 끌어내는 효과를 하여 표면의 반응은 더욱 활성화 시키고 PI내의 구조를 더욱 빨리 퇴화시킨다.

C1s를 분석해보면 수소 분위기에서 열처리한 경우에 대해서도 PAA와 금속의 반응으로 인하여 그냥 PI만 존재하는 경우에 비해 carbonyl bond의 강도가 줄어들게 된다. 이것은 그림 57(a), (c)를 비교해 봄으로써 알 수 있다. 그리고 600°C의 경우에는 이미 PI가 퇴화되어 carbonyl bond의 강도가 존재하지 않음을 알 수 있다. 그림 57(b), (c)를 비교해 보면 수소에 의해서 표면으로 산소가 유입되기 때문에 (c)의 경우에서 더욱 carbonyl bond가 크게 나타나게 된다. 또한 (c)의 경우에서 complex의 강도가 더욱 크다. 즉 수소열처리에 표면 반응의 활성화가 이루어지는 것이다.

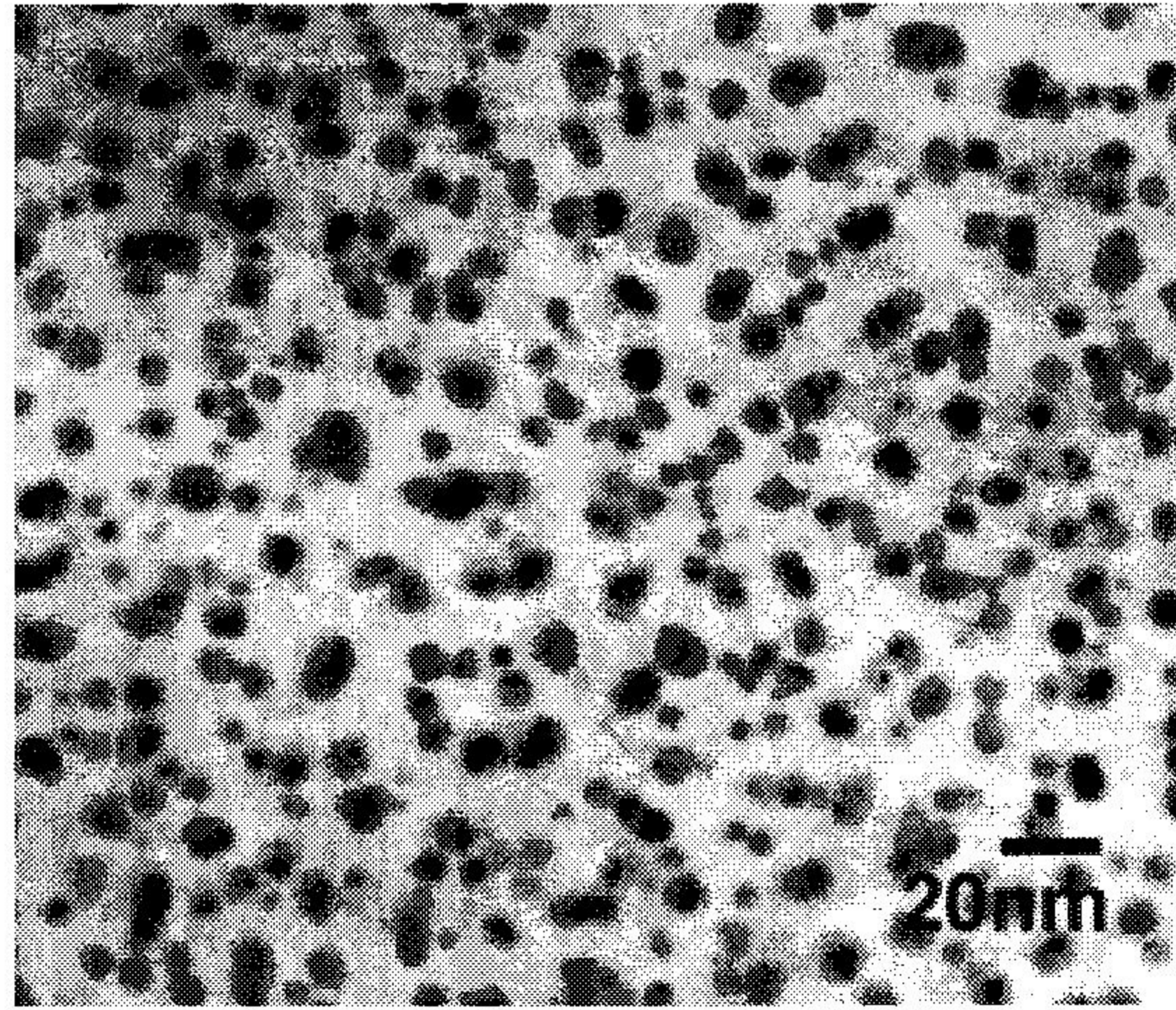
그림 58에 각 시편에 대한 자성특성을 나타내었다. Fe은 소량이 들어가 있고 또한 NiO는 표

면에 일부 형성되어 있으므로 자성모멘트에 거의 기여하지 않는다. 그러므로 자성 모멘트는 초 상자성을 극복하기 위한 크기에 의존하게 된다. 이러한 이유로 인하여 수소분위기에서 600°C로 열처리한 경우의 자성모멘트가 가장 크게 된다. 진공분위기와 수소분위기, 모두를 거친 시편의 경우 시편의 vol. fraction, 평균크기 등이 비슷하기 때문에 차이가 나지 않는다. 하지만 수소분위기 400°C 시편의 경우 입자 모양의 불균일성과 과다한 NiO로 인하여 입자 크기가 큼에도 불구하고 자성모멘트의 값은 크지 않다.

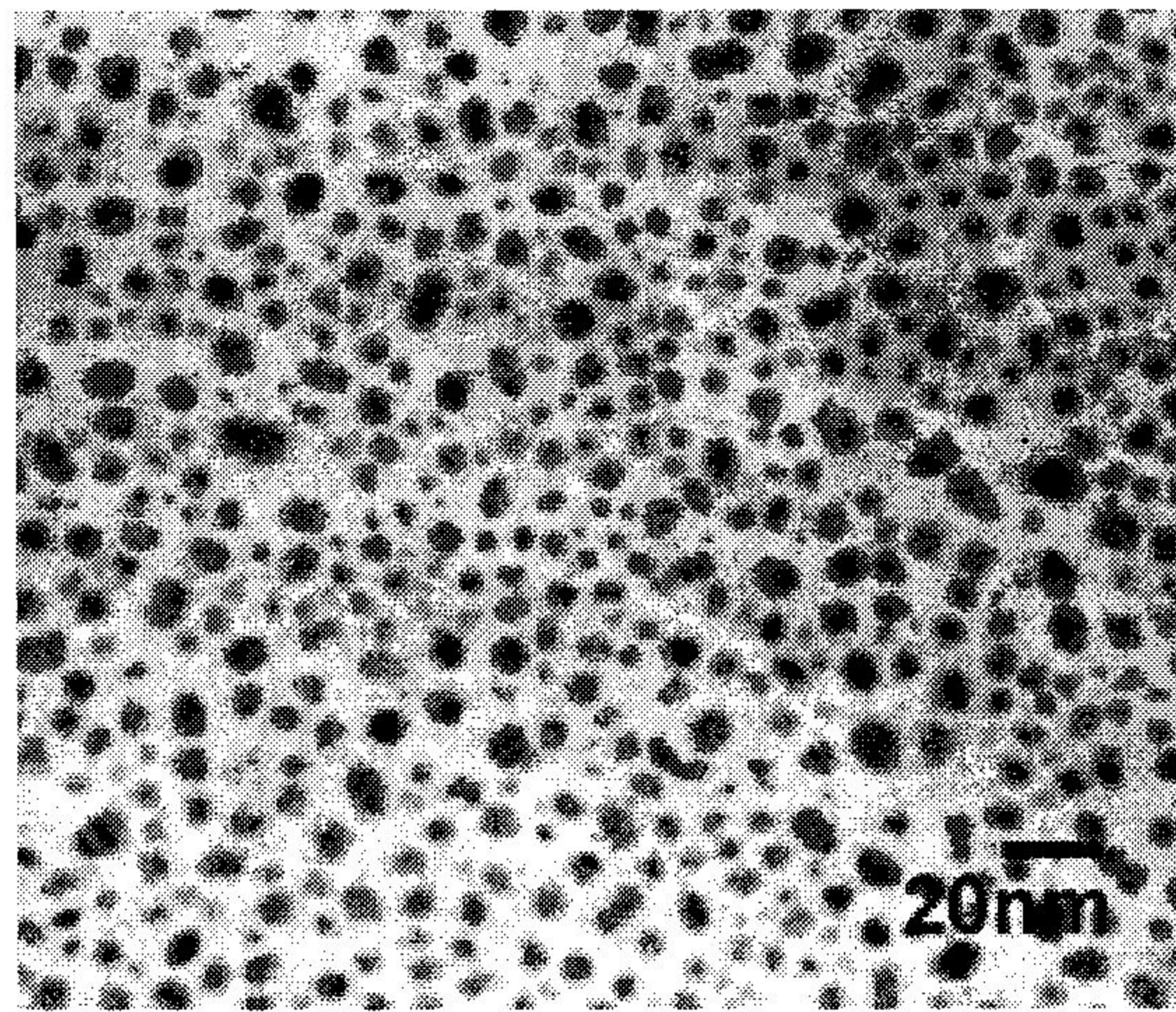
Table 7. Average particle size, stand deviation of the particle diameter and volume fraction of the nanoparticles produced by thermal imidization of Ni₈₀Fe₂₀ (3.5 nm)/PAA thin film at different conditions.

	①	②	③	④
평균 크기	6.9	5.3	8.9	4.6
표준 편차	2.5	2.0	3.4	1.3
면 밀도	25%	28%	13%	22%

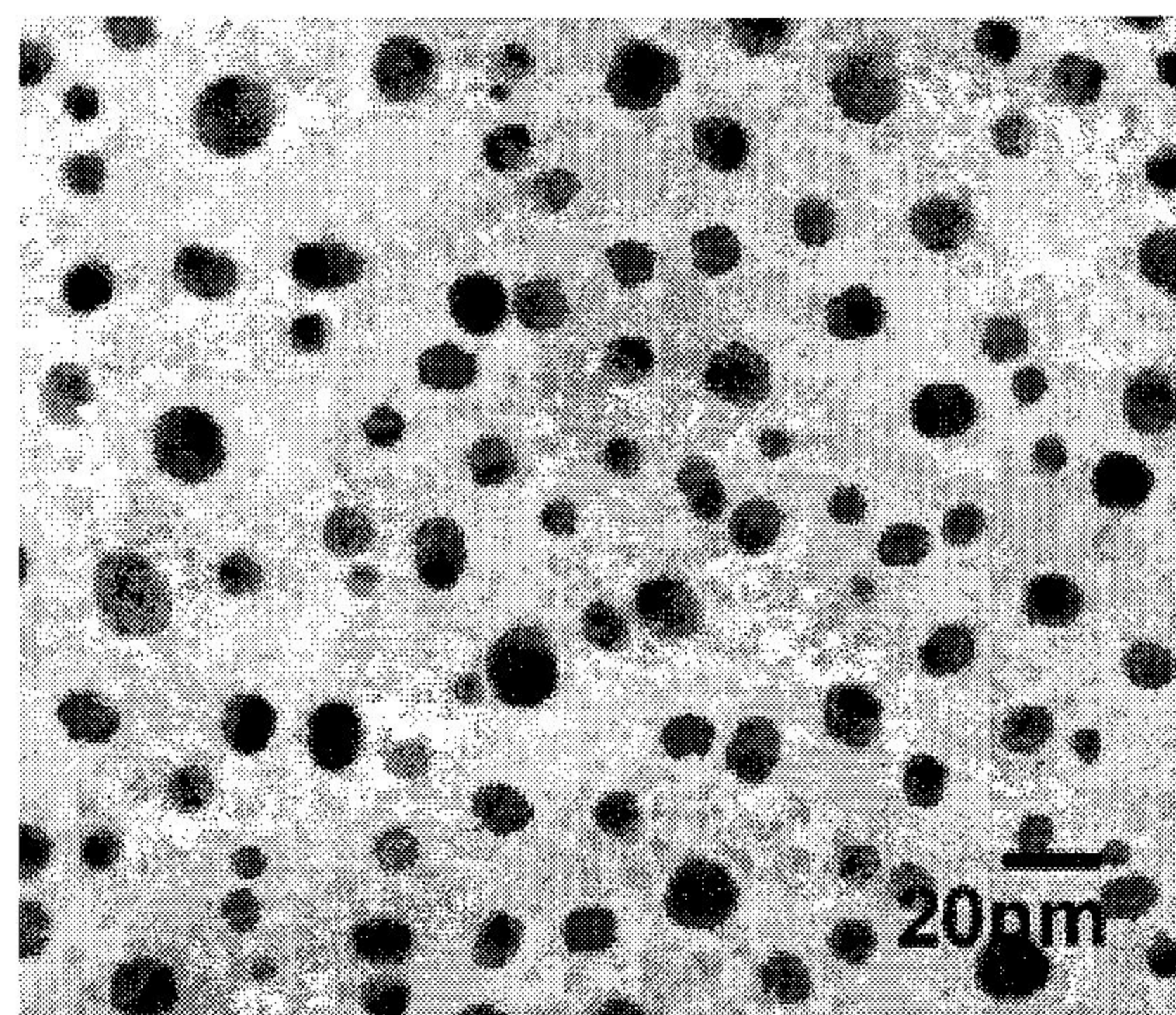
- ① 400°C curing in H₂ atmosphere
- ② 400°C curing under vacuum and then 400°C curing in H₂ atmosphere
- ③ 600°C curing in H₂ atmosphere
- ④ 400°C curing under vacuum and then 600°C curing in H₂ atmosphere



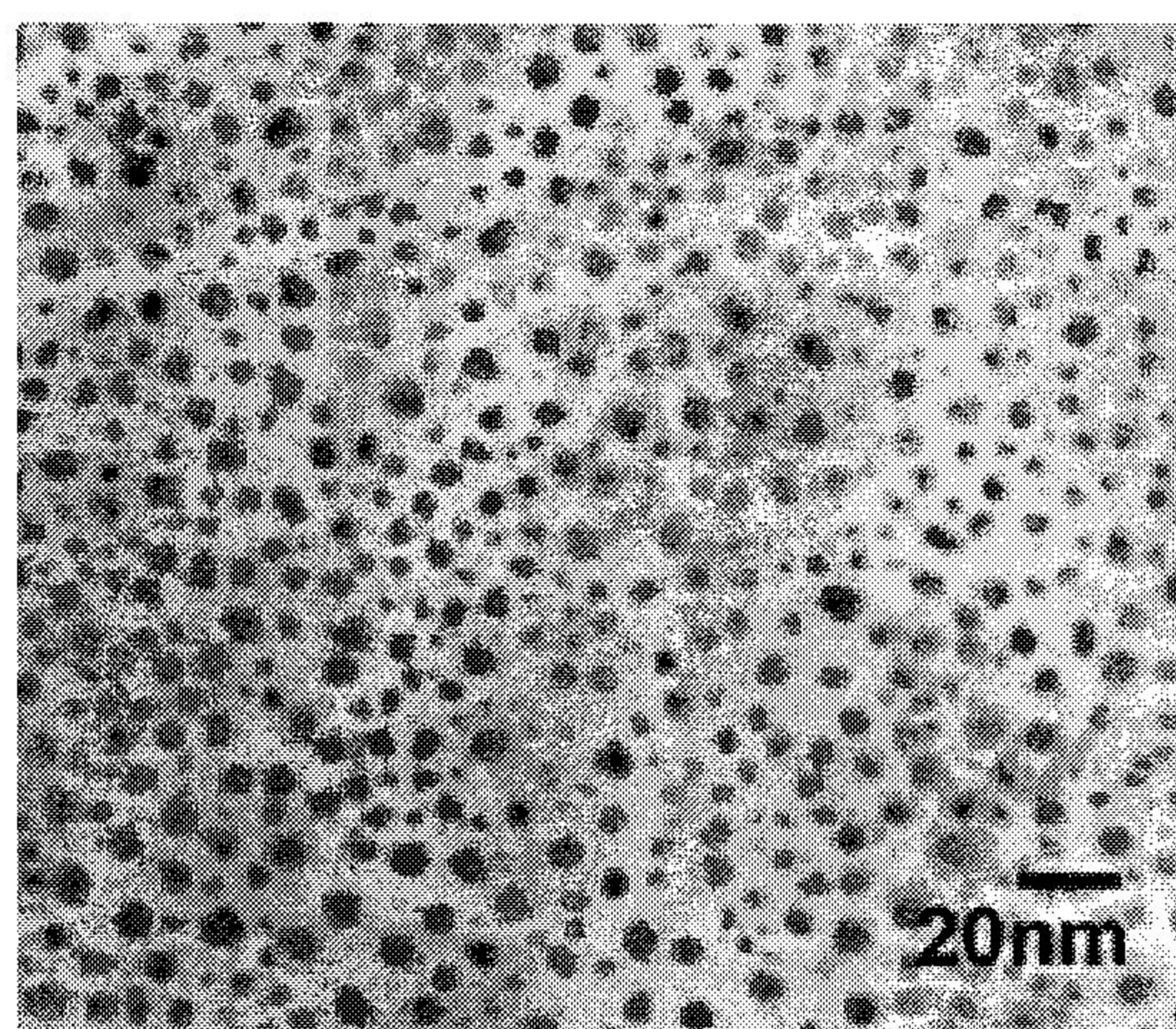
(a)



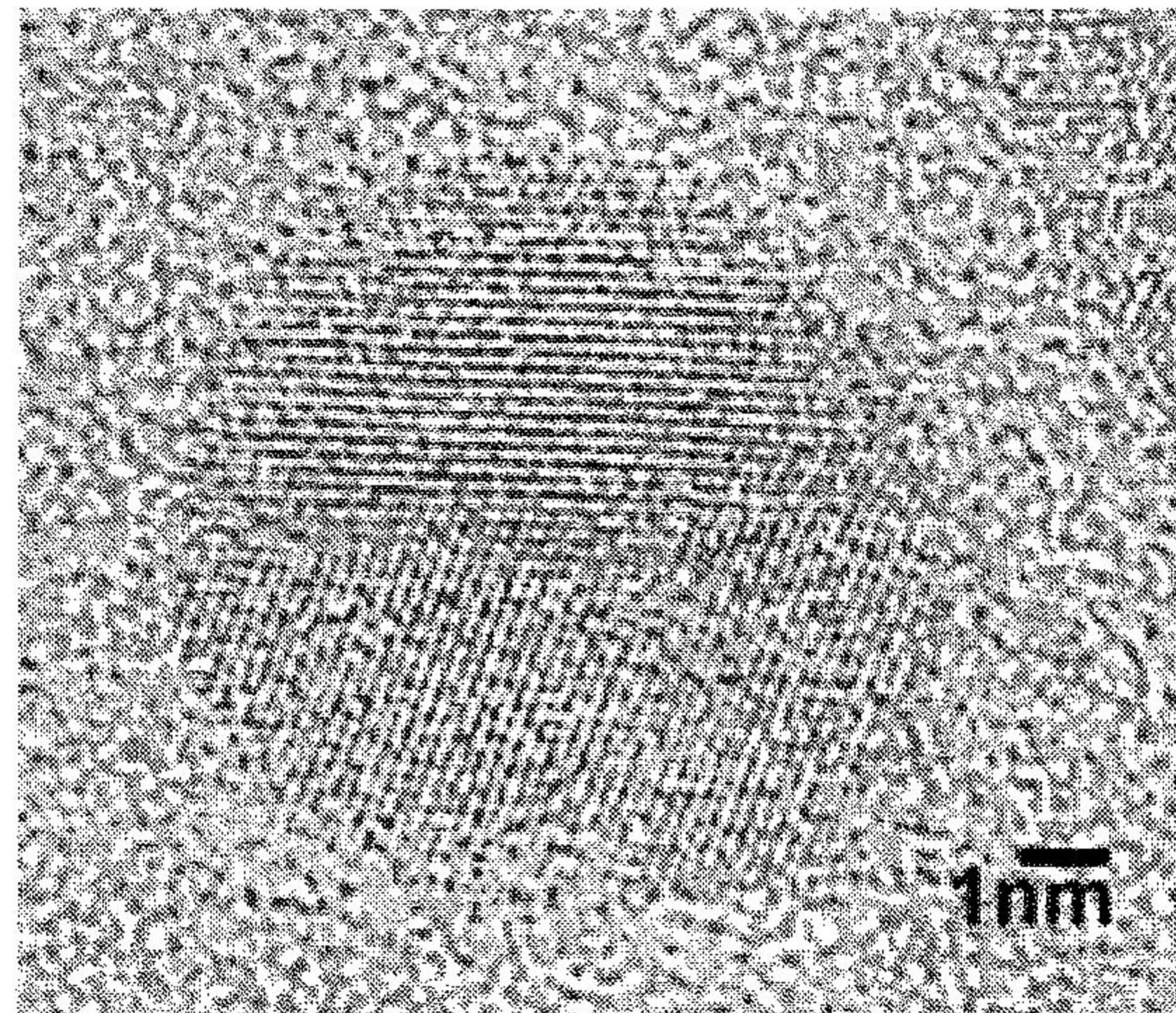
(b)



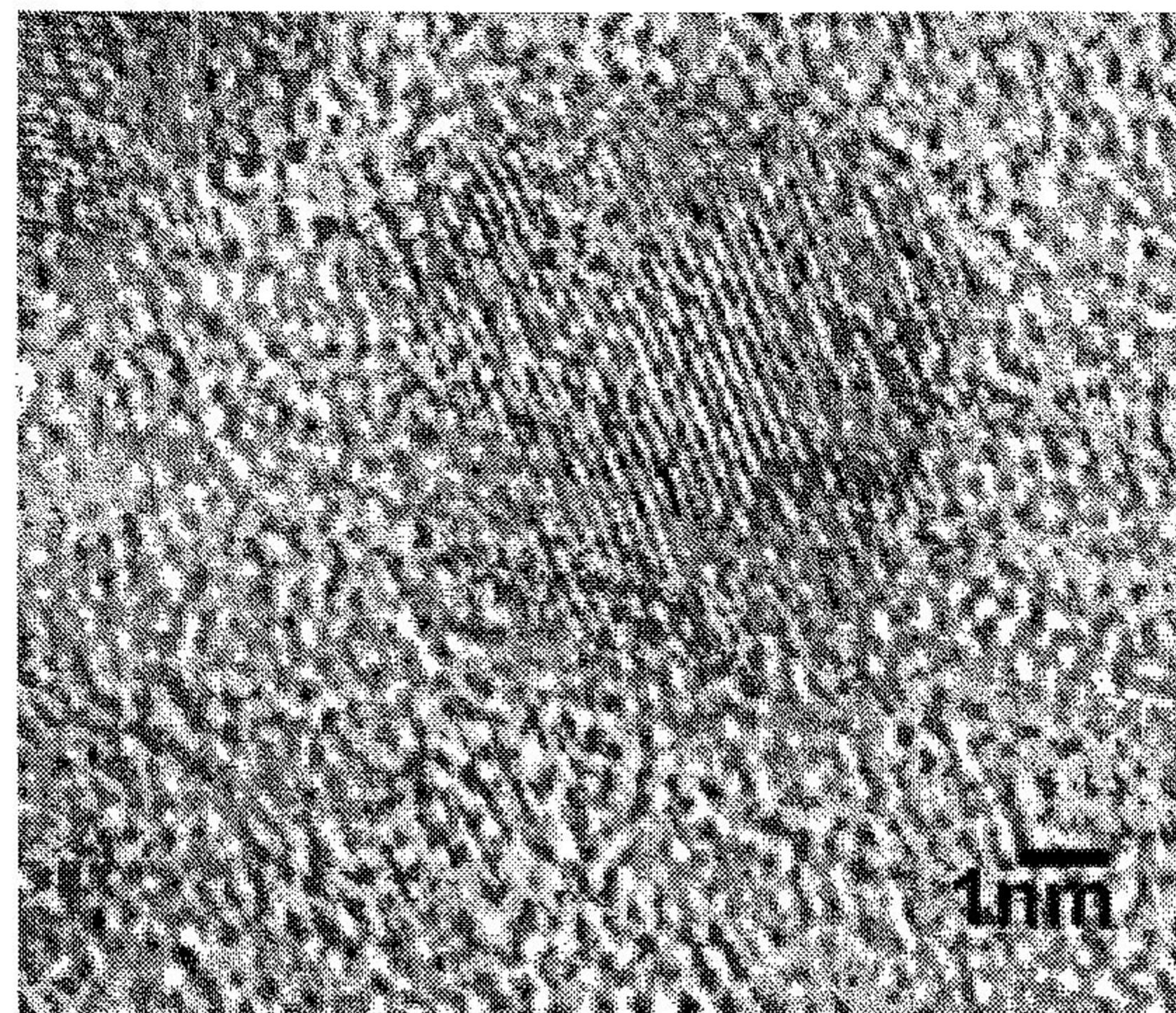
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 51. TEM images of the nanoparticles formed on the PI film by thermal imidization of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (3.5 nm)/PAA: (a) at 400°C in H_2 , (b) at 400°C in vacuum and then 400°C in H_2 (c) at 600°C in H_2 , (b) at 400°C in vacuum and then 600°C in H_2 , (e) High-resolution TEM images of (c)-multi grained pharticle, (f) High-resolution TEM images of (c)-single grained particle.

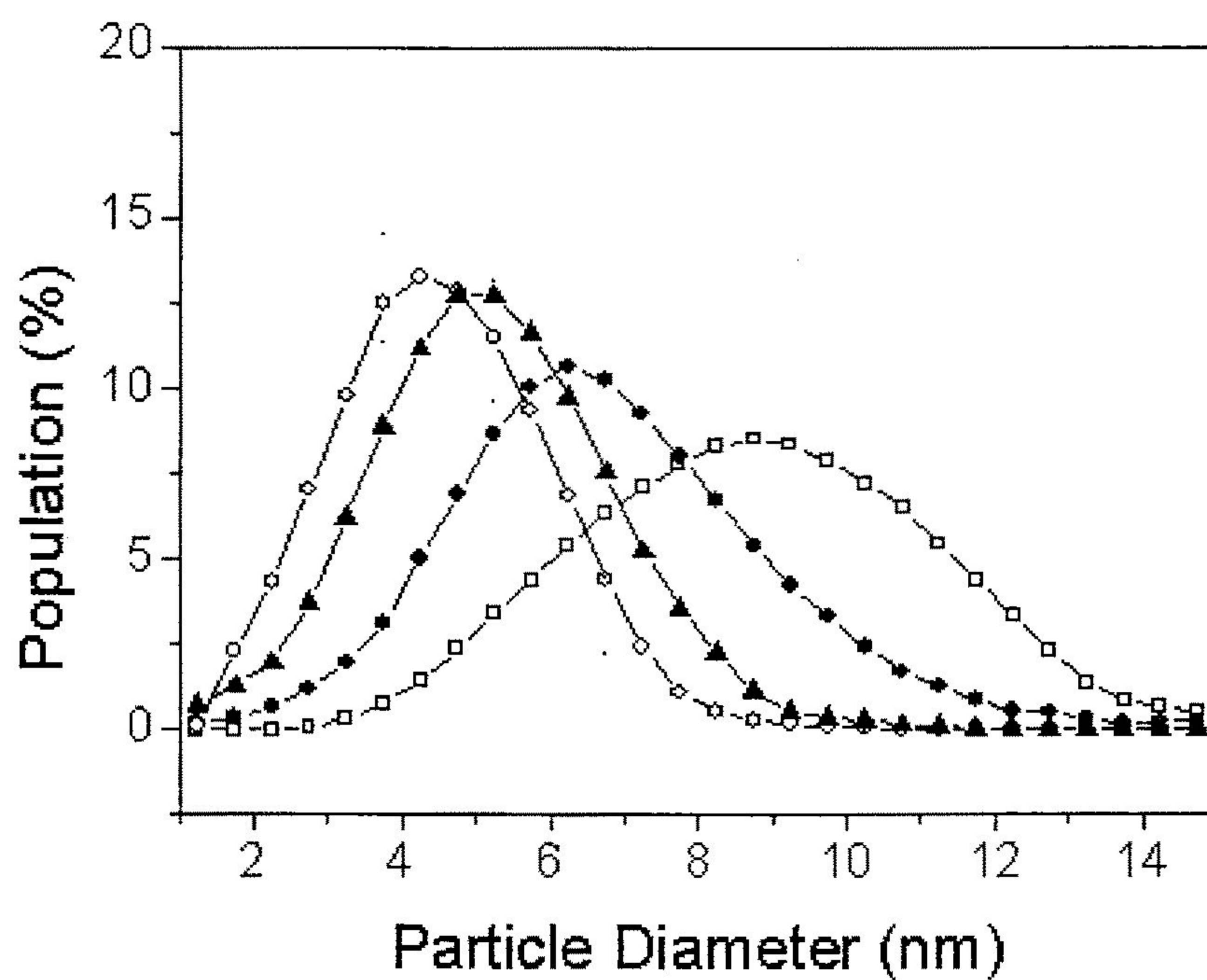
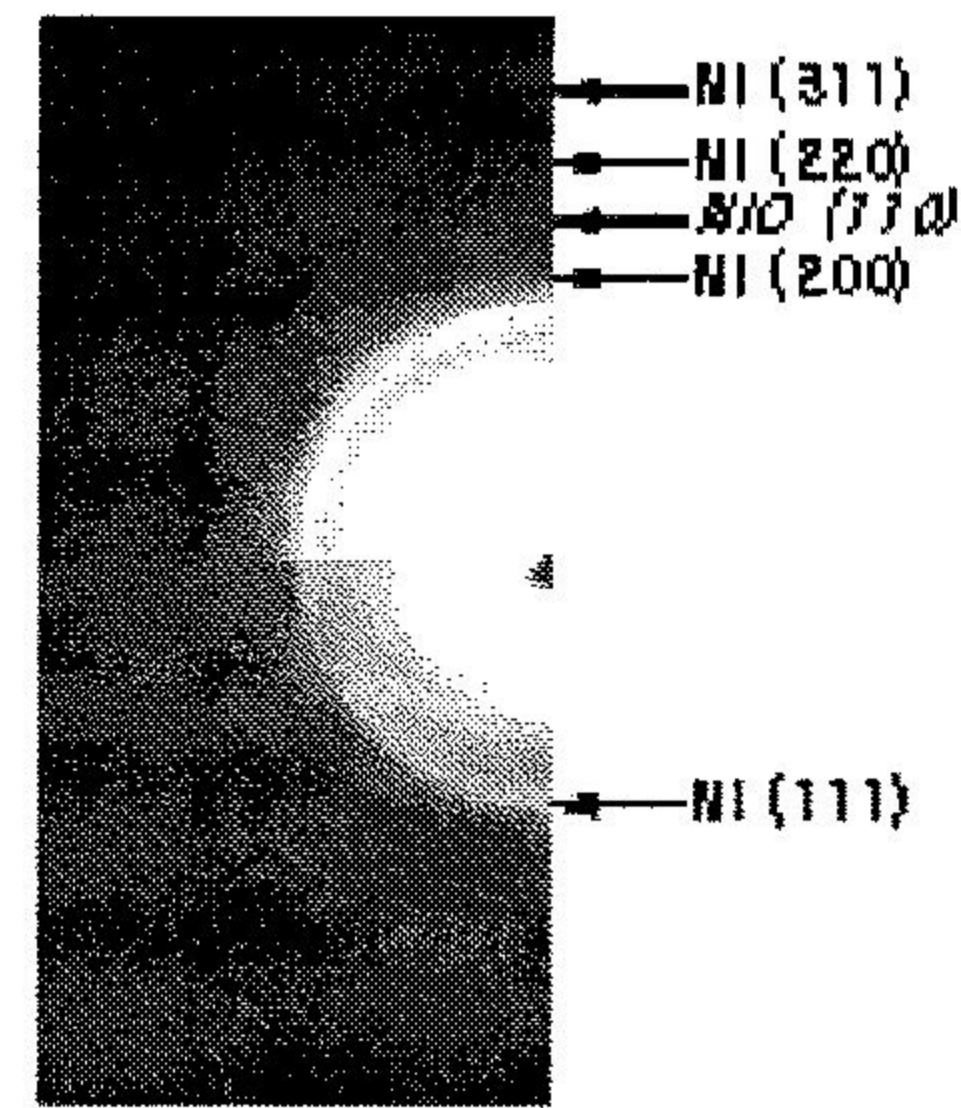
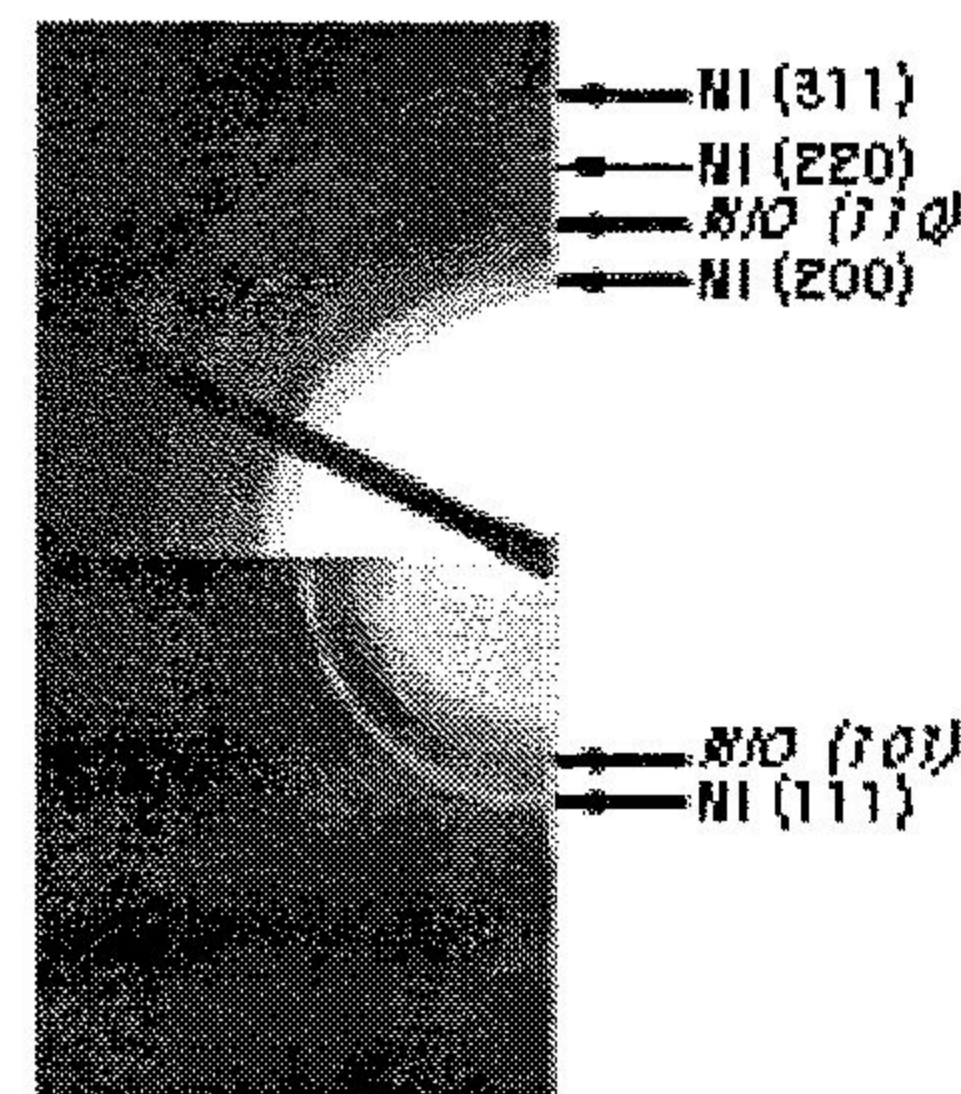


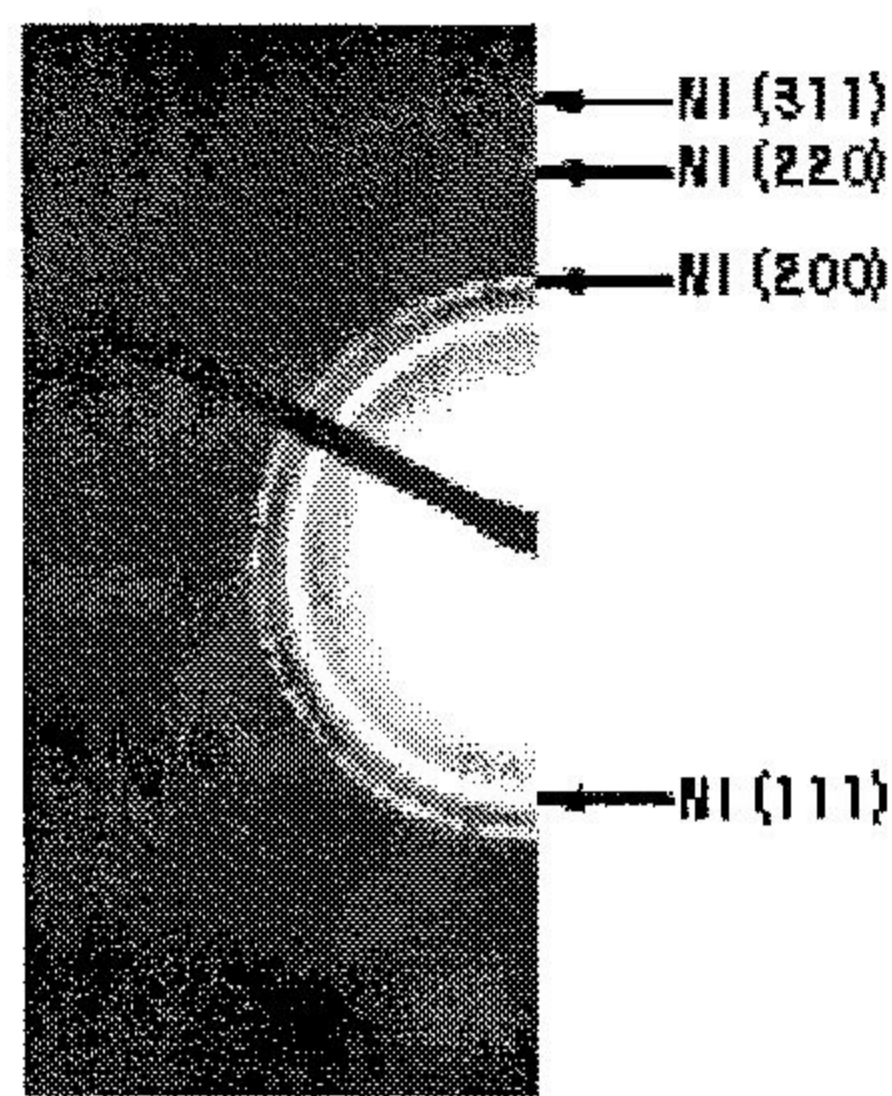
Fig. 52. Particle size distribution of the nanoparticles fabricated under different imidization conditions: ● 400°C curing in H₂ atmosphere, ▲ 400°C curing under vacuum and then 400°C curing in H₂ atmosphere, □ 600°C curing in H₂ atmosphere, ○ 400°C curing under vacuum and then 600°C curing in H₂ atmosphere.



(a)



(b)



(c)

Fig. 53. Indexed electron diffraction patterns from different the nanoparticles by thermal imidization of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (3.5 nm)/PAA : (a) at 400°C in vacuum (b) at 400°C in H_2 , (c) at 600°C in H_2 .

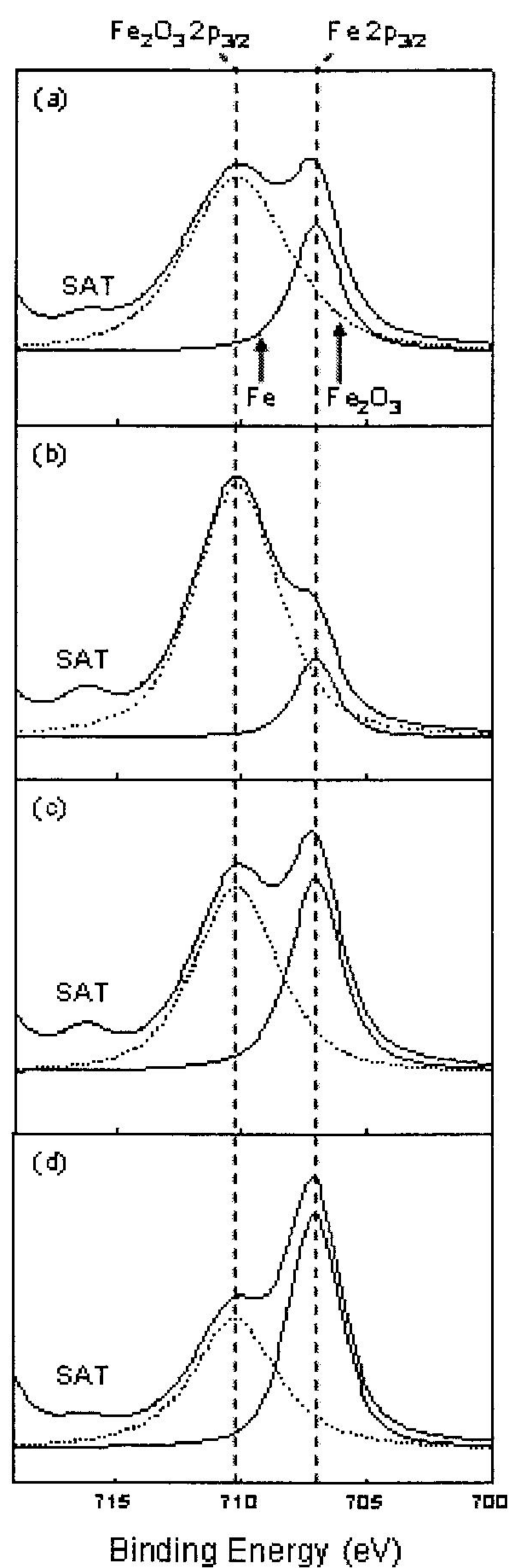


Fig. 54. Fe_{2p_{3/2}} XPS spectra of different nanoparticle samples with the peak-separated curves showing contributions from Fe₂O₃ and Fe : (a) at 400°C in vacuum, (b) at 400°C in H₂, (c) at 600°C in H₂, (d) at 400°C in vacuum, followed by second annealing at 600°C in H₂. Peaks labeled SAT belong to satellite peaks from the metallic Fe.

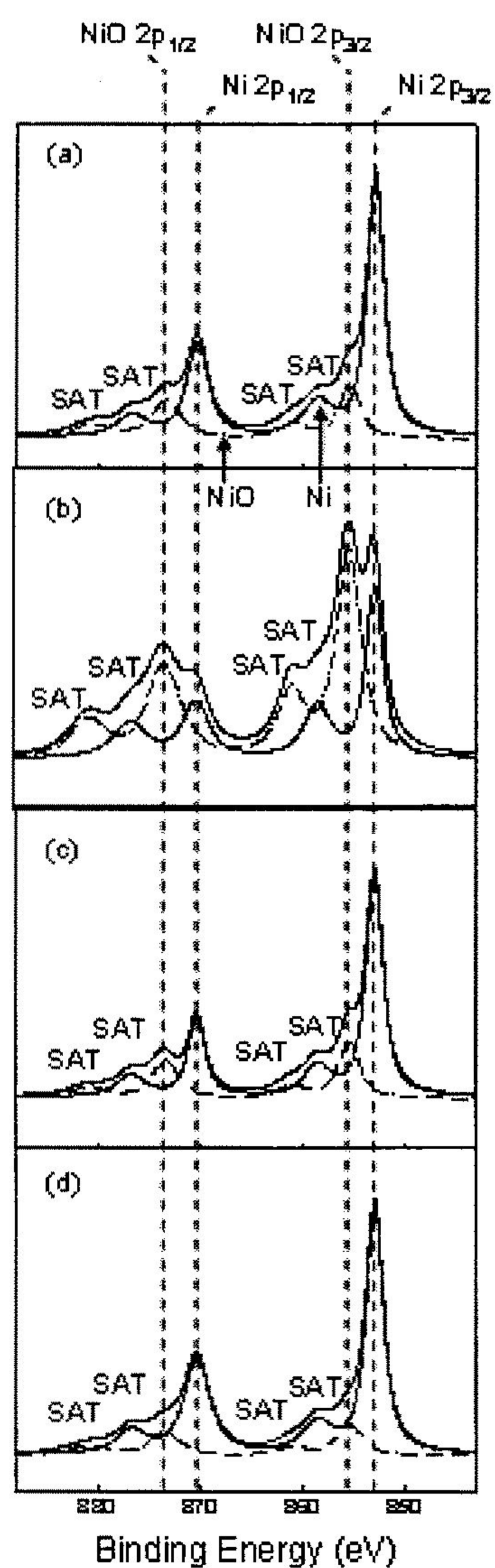
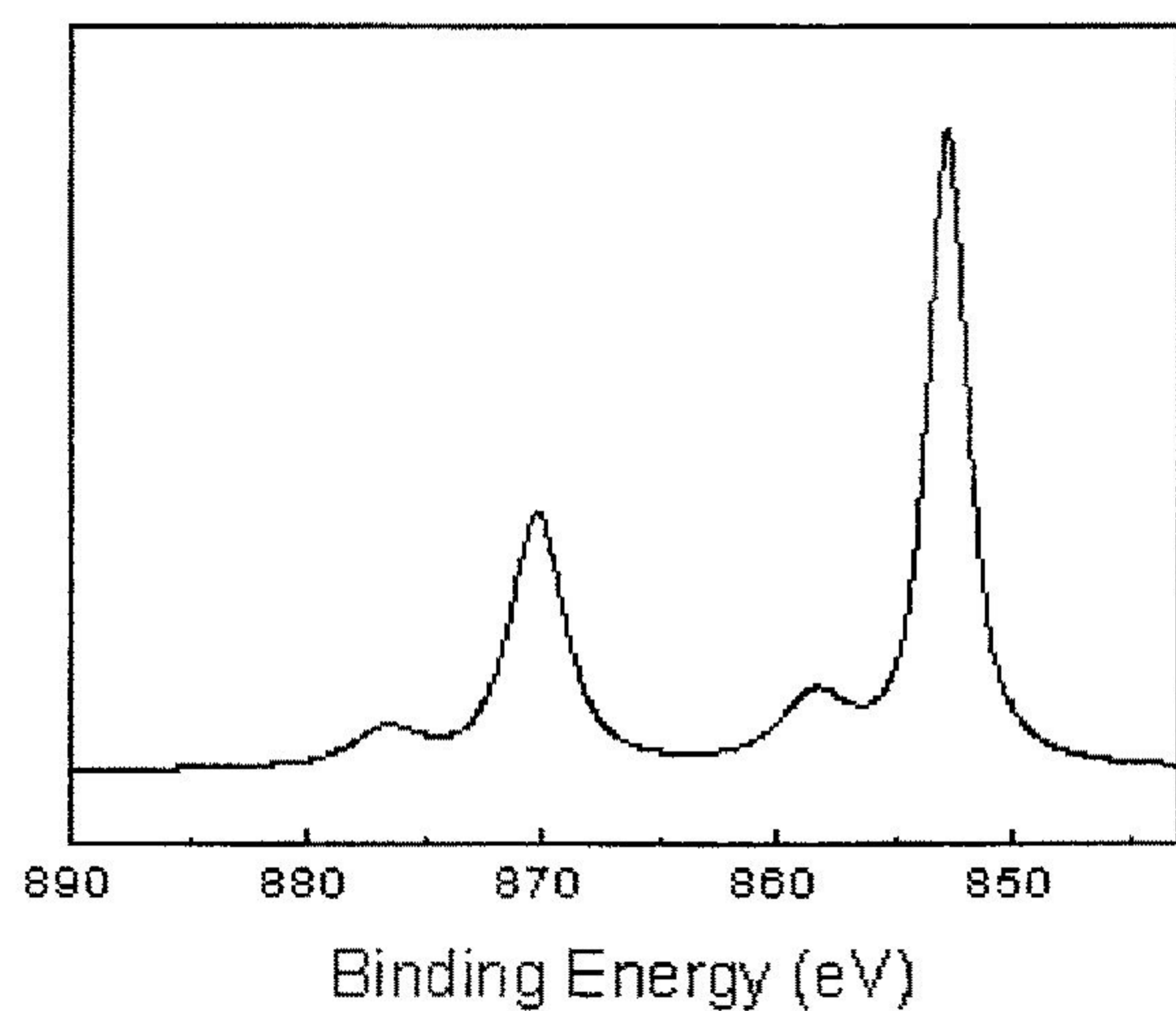
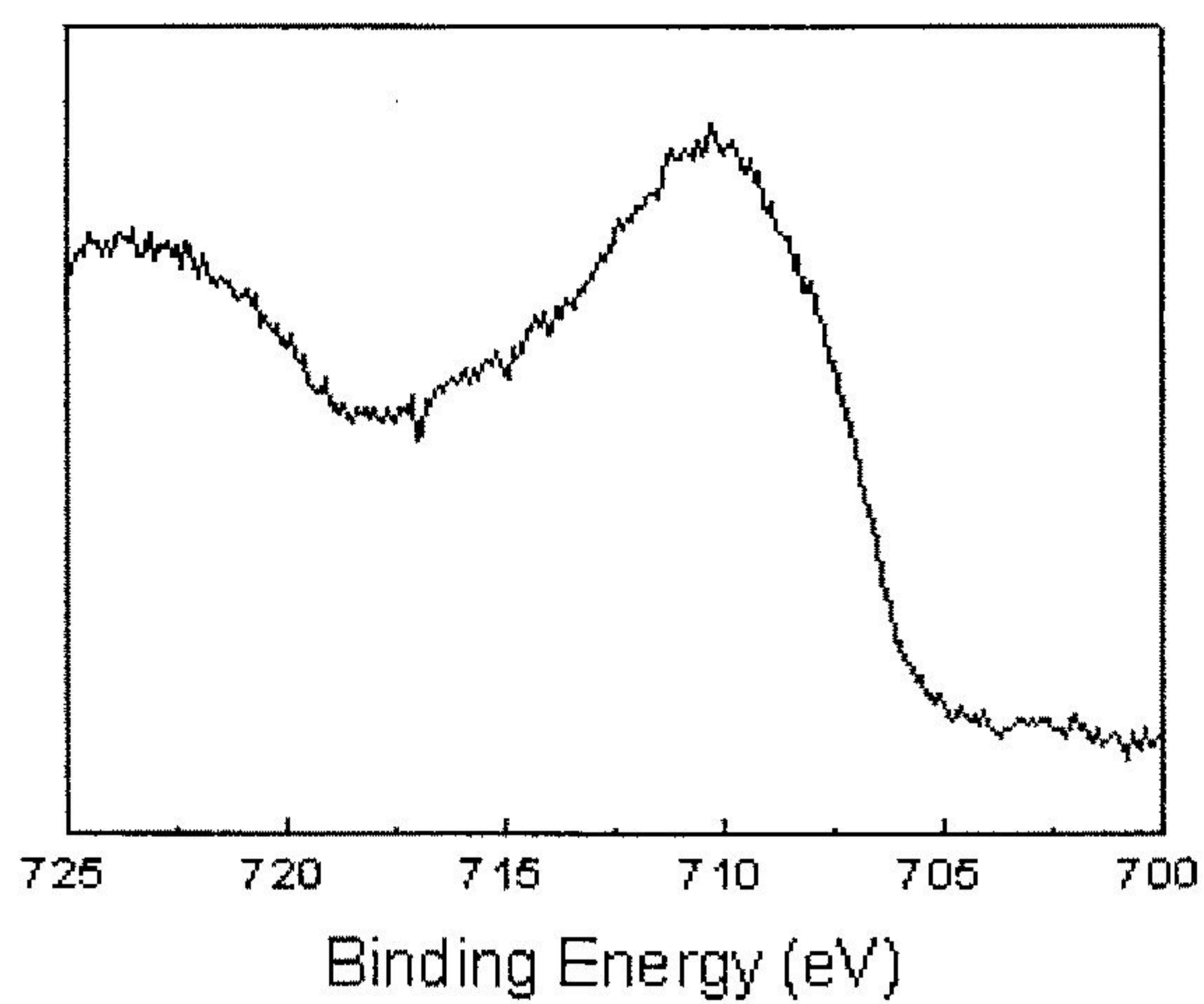


Fig. 55. Ni₂p XPS spectra of different nanoparticle samples with the peak-separated curves showing contributions from NiO and Ni : (a) at 400°C in vacuum, (b) at 400°C in H₂, (c) at 600°C in H₂, (d) at 400°C in vacuum, followed by second annealing at 600°C in H₂. Peaks labeled SAT belong to satellite peaks from the metallic Ni and NiO.



(a)



(b)

Fig. 56. XPS spectra of different nanoparticle samples obtained after sputter-etching the top surface of nanoparticles produced at 400°C in H₂. : (a) Ni2p, (b) Fe2p_{3/2}.

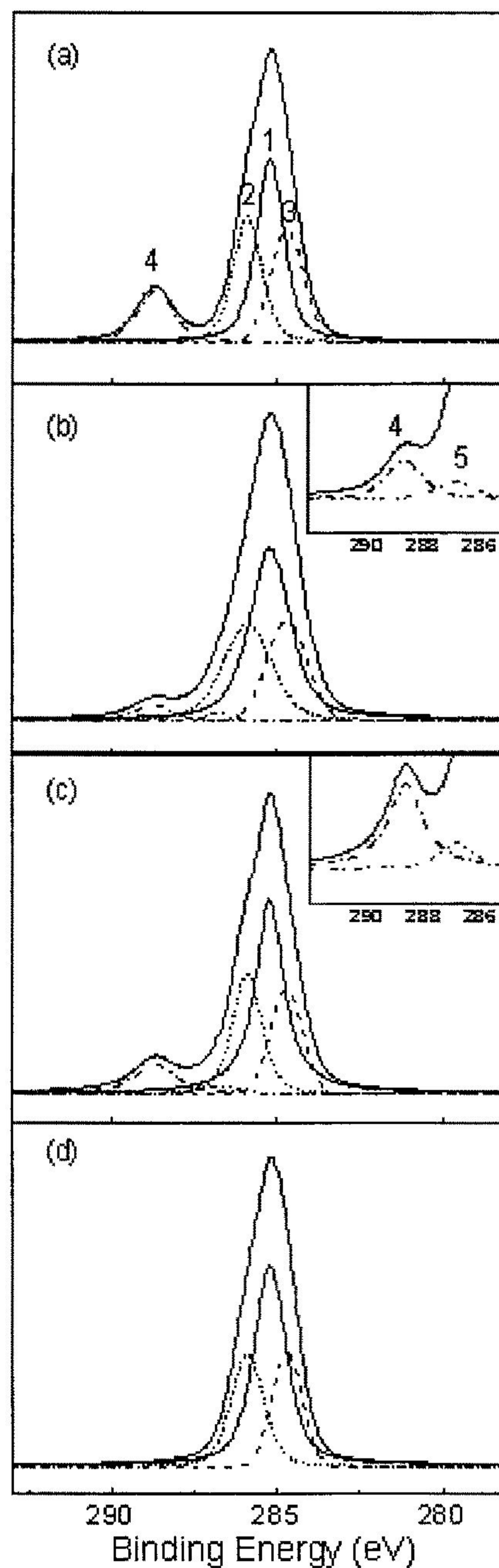


Fig. 57. C1s XPS spectra of the PI film cured at different conditions : (a) PI film without the metal film cured at 400°C in vacuum, (b) Ni₈₀Fe₂₀ (3.5 nm)/PAA cured at 400°C in H₂, (c) Ni₈₀Fe₂₀ (3.5 nm)/PAA cured at 400°C in H₂., (d) Ni₈₀Fe₂₀ (3.5 nm)/PAA cured at 600°C in H₂. The XPS spectra were deconvoluted into 5 different peaks. 1: biphenyl group on BPDA, 2: phenyl group on PDA, 3: imide bonds linking PDA and BPDA, 4: carbonyl group on BPDA, 5: metal complex. The insets in (b) and (c) show the metal complex peak arising from the reaction between the carbonyl group and the metal film.

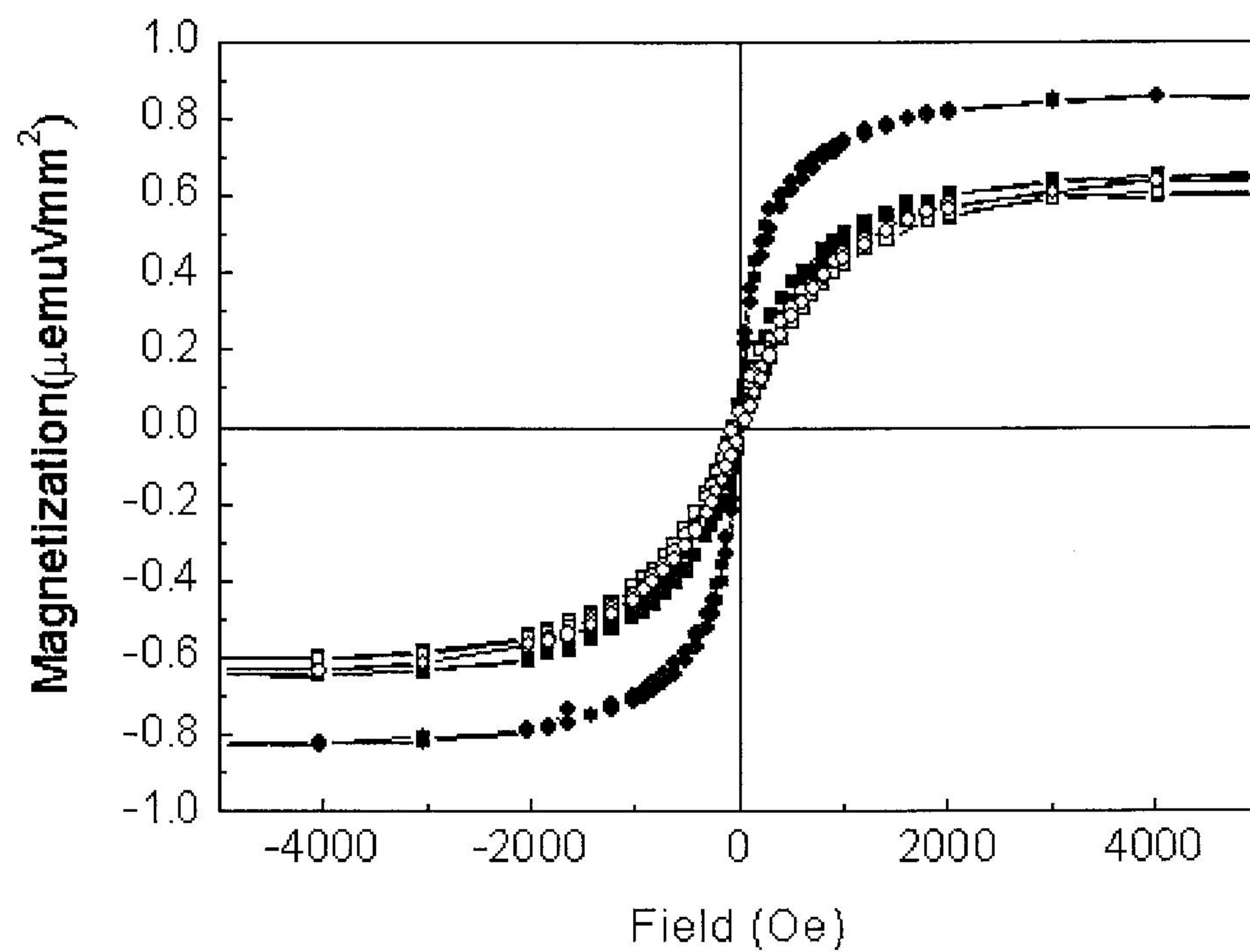


Fig. 58. Magnetic hysteresis loops measured at room temperature from the nanoparticles prepared at different curing conditions. : ■ 400°C curing in H₂ atmosphere, □ 400°C curing under vacuum and then 400°C curing in H₂ atmosphere, ● 600°C curing in H₂ atmosphere, ○ 400°C curing under vacuum and then 600°C curing in H₂ atmosphere.

제 4 절 연구결과

금속 박막의 증착, 폴리아믹산 도포, 큐어링 과정을 통해 폴리이미드내에 분산된 나노 입자의 형성을 연구하였다. 먼저 기판상의 Cu, Zn, Fe 및 금속 및 NiFe 합금 박막을 증착하고 박막위에 BPDA-PDA계의 폴리아믹산을 스핀 코팅 방법으로 도포한 후 큐어링 온도와 시간을 변화시켜 가면서 나노 입자의 크기, 밀도, 분포도를 제어 하였다.

(1) Cu 및 Zn 박막과 폴리아믹산의 반응에서는 폴리아믹산과 반응성이 큰 Cu 및 Zn가 폴리아믹산내에 용해되고 폴리아믹산이 폴리이미드로의 이미드화 공정을 거치면서 반응에서 제외된 Cu 및 Zn 원자가 이미드화 반응 부산물인 H₂O와 반응하여 Cu 산화물 및 Zn 산화물이 형성되었다. 큐어링 온도가 높을수록, 큐어링 시간이 증가할수록 이미드화 반응이 더 많이 진행되므로 Cu 및 Zn 산화물이 더 많이 형성되었다. 반면 큐어링 온도가 높을수록, 큐어링 시간이 길수록 확산이 용이하여 계의 표면에너지를 낮추기 위해 산화물 입자의 크기가 증가하였다. 본 실험 결과에서 산화물입자의 크기가 4 nm정도의 작은 입자가 $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 의 매우 큰 밀도로 형성되는 구조를 제조할 수 있어 다양한 용도로 응용될 수 있을 것을 기대한다.

(2) Sn 및 Fe의 경우 폴리아믹산과 상대적으로 반응성이 떨어져 폴리아믹산과 반응하여 Sn, Fe 금속이 폴리아믹산 내에 완전히 용해되는 것이 아니라 에너지가 높은 결정입계 같은 곳과 우선적으로 반응하여 박막을 입자 형태로 분리한다. 폴리아믹산이 폴리이미드로 이미드화되는 과정에서 생성된 H₂O가 금속을 산화시켜 초기 단계에서는 입자표면만 산화시키고 큐어링이 진행됨에 따라 서서히 입자 내부로 산화를 진행시켜 결국에는 대부분 산화물로 구성된 입자가 폴리이미드 내에 제조된다. 이런 경우 입자는 폴리이미드 내에 골고루 분산되어 존재하지 않고 단일층으로 형성되므로 고밀도 기록매체, 센서 등에 응용이 가능하다.

(3) Ni₈₀Fe₂₀ 합금 박막과 폴리아믹산의 반응에서는 상대적으로 반응성이 큰 Fe가 먼저 반응하고 Ni은 반응을 하지 않아 큐어링 후 폴리이미드 내에 Ni 나노 입자가 단일층으로 형성되었다. 이 경우 Ni 입자의 크기는 5 nm 정도이며 밀도는 $1.3 \times 10^{13}/\text{in}^2$ 였다. 이런 Ni 입자를 이용하면 10T bit 이상의 밀도를 가지는 고밀도 자기 기록 매체, 또는 나노 입자를 이용한 소자제조에 응용될 수 있을 것이다. 이 결과는 폴리아믹산과의 반응성을 고려하여 원소를 잘 조합하면 여러 종류의 나노 입자 형성을 제조할 수 있다는 것을 기대할 수 있다.

(4) 본 연구에서 개발된 나노 입자의 제조 방법은 분자 수준에서 공정을 제어하므로 나노 입자의 크기, 밀도조절이 용이하며 금속박막증착, 폴리머 전구체 도포 및 열처리 공정만 필요하므로 값비싼 장비를 사용하지 않아 경제적이며 제조공정도 단순하여 공정제어가 용이하며 재현성이 뛰어나다. 또한 산화물, 금속 등 다양한 시스템의 나노 입자의 제조가 가능하며 대면적에도 용이하게 제조할 수 있다. 형성된 입자의 크기도 금속의 종류에 따라 4-5 nm에서 10 nm정도로 매우 작은 입자의 형성이 가능하며 $10^{12}/\text{cm}^2$ 이상의 고밀도 입자의 제조도 가능하다. 이렇게 고분자 절연체내에 분산된 금속 또는 반도체 산화물 나노 입자는 나노 플로팅 플래시메모리, 단전자 소자 등의 전자소자, 자성입자를 이용한 고밀도 자기 기록매체, 센서, 광자기 소자 등에 그 응용이 기대된다.

제 4 장 목표달성도

구분	세부연구목표	달 성 내 용	달성도(%)
1차년도	나노크기 Cu 산화물 양자점 제조	Polyimide 박막내 생성된 20 nm 이하의 Cu 산화물 양자점을 제조하였다. 생성된 Cu 산화물은 안정한 Cu_2O 이었으며 평균 입자의 크기의 13.9 nm 였다. 나노 크기의 Cu 산화물 양자점을 제조 하는데 성공하였다.	100%
	나노 크기의 산화물 반도체가 분산된 절연막 제조	금속 박막과 반응하는 polyamic acid가 열처리 과정후 curing 되면서 금속 산화물이 생성된 Polyimide 절연 박막을 제조하였다. Polyimide 는 금속 산화물 반도체 양자점이 안정하게 존재 할 수 있는 역할을 함에 따라 나노 크기의 산화물 반도체 가 분산된 절연막 제조에 성공하였다.	
	Zn 산화물 양자점 제조	Polyimide 박막내 10nm 이하의 크기를 갖는 Zn 산화물 양자점을 제조하였다. 생성된 Zn 산화물은 안정한 상태의 ZnO 이었으며 평균 입자의 크기는 9.9 nm 였다. 이는 최초 20 nm 이하의 크기를 갖는 Zn 양자점을 제조 하려는 목표를 달성하였다.	
	Fe, Sn 산화물 양자점 제조	Polyimide 박막내 20nm 이하의 크기를 갖는 Sn 산화물 양자점을 제조 하였다. 생성된 Sn 산화물은 SnO_2 였으며 절연 박막 내에 안정하게 생성되었다. 또한 Fe 산화물 양자점의 경우 자기적인 성질을 띄는 $\gamma-Fe_2O_3$ 였다. Fe 산화물의 경우 자기 특성을 이용한 기록 매체에 적용 가능성을 확인하였다. 이는 최초 연구 목표로 한 Cu, Zn 뿐만 아닌 나노 크기의 Sn, Fe 산화물을 제조 하는 방법을 제시하였으며 TEM 분석 결과 Sn 산화물의 경우 17.4 nm 크기의 SnO_2 와 20 nm 크기를 갖는 $\gamma-Fe_2O_3$ 양자점을 제조 하는데 성공하였다.	
	산화물 양자점 광학 특성 연구	산화물 양자점의 특성 파장에서의 광학적 특성을 확인하기 위해 각 물질의 벌크 상태에서의 Cu, Zn, Sn, Fe 산화물의 에너지 밴드 갭을 조사하여 특성 파장에서의 양자 제한 효과를 확인하였다. 이는 최초 계획 했던 산화물 양자점의 특성 파장에서의 흡수율과 투과율을 측정하여 data를 확보 하였으며 각각의 물질에 따른 양자 제한 효과도 확인하는데 성공하였다.	
	산화물 반도체 밀도 조절	산화물 양자점의 밀도 변화를 조절하기 위해 공정에 대한 변수로 최종 열처리 조건을 변경하거나 다층 형태의 박막구조를 사용하여 생성되는 산화물 양자점들의 밀도 변화를 확인 하였으며 금속 박막의 두께에 따라 다르게 생성되는 산화물 양자점의 입자 크기 변화를 확인함으로써 산화물 반도체 밀도 조절에 성공하였다.	
	절연 박막내 분산된 반도체 양자점 제조 최근 동향 파악	본 연구 내용과 비교하여 먼저 이전 및 종전 기술에 대한 특허 검색 및 문헌 조사를 통하여 비교하여 본 연구는 독창성 및 타 연구 방법에 비하여 양자점 제조 공정 방법이 단순함을 확인하였다. 그 결과 국내외에 특허를 출원하였다.	
	금속 분말에 의한 양자점 형성	추가적으로 단순히 금속 분말과 구리 금속 분말을 이용하여 20 nm 이하의 구리 산화물과 철 산화물 양자점 형성에 성공하였다. 본 방법은 기존의 진공 시스템을 사용하지 않고 간단히 금속 분말과 PAA 가 포함된 용액을 혼합하여 간단하게 금속 산화물 양자점을 제조하였다. 본 연구 와 관련하여 국내 특허 및 국외 특허 출원하였다.	

2차년도	Cu 산화물 반도체 양자점 제조공정 개선	금속 박막의 두께 변화에 의한 실험을 통해서 PAA와 구리 금속 사이에서 고용될 수 있는 적정 구리 금속의 두께가 존재함을 확인하였고 큐어링 조건 변화에 의한 실험을 통해 열처리 온도가 증가할수록 입자의 이미드화가 더 진행되기 때문에 더 많은 입자가 형성되었고 따라서 입자의 밀도가 증가하였다. 또 표면에너지를 낮추기 위해 입자들이 치밀화 과정을 거쳐 coarsening현상이 일어나 입자의 조대화가 진행되는 것을 확인하였다. 또 350℃에서 2시간 열처리한 경우 약 4 nm의 크기의 아주 조밀하고 밀집하게 분포되어있는 구리 산화물을 형성시킬 수 있었다. 350℃ 열처리에서 유지 시간의 변화에 따라 입자의 크기 및 광학 특성의 변화를 확인하였다.	100%
	Zn 산화물 양자점 제조 공정 개선	Zn의 두께가 두꺼울수록 PAA와 반응하는 Zn의 양이 많아 지므로 더 많은 아연 산화물이 형성되었다. 또 열처리 온도의 변화에 따른 입자 형성을 관찰하였으며 온도 증가에 따라 입자들의 크기가 커지면서 조밀하게 분포하는 것을 확인하였고 400℃에서 열처리 한 결과 약 10 nm의 구형 나노 입자가 형성되는 것을 확인하였다.	
	나노 입자가 분산된 절연막의 광학 특성 분석	분광광도계 측정과 PL 측정 실험을 통해 양자점이 분산된 절연막의 흡수율을 측정하였고 유지 시간의 변화에 의한 흡수 파장의 변화를 확인하였다.	
	Fe 및 Sn의 산화물 양자점의 제조 공정	Sn의 경우 양자점 형성의 공정 개선을 위해서 두께를 10-30 nm로 조절하여 입자 형성을 관찰하였다. Sn 박막 두께가 증가할 수록 입자의 크기가 증가하였고 상대적으로 반응하지 않은 Sn존재하는 것을 확인하였다. 온도증가에 따른 입자 형성을 관찰한 결과 200℃에서 400℃로 증가시켰을 경우 입자의 크기가 증가하면서 조밀하게 분포하는 경향을 확인할 수 있었다. Sn의 경우 Cu나 Zn에 비해 reactivity가 다르기 때문에 입자 형성 mechanism이 다른걸 확인할 수 있었다. 단면 TEM images를 관찰한 결과 PAA에서 Sn박막의 grain boundary를 따라 선택적인 etching이 일어나서 SnO2 입자를 형성한다. PAA와 금속 박막의 반응에 의해 형성되는 양자점 제조를 위해 두께, 열처리 온도 및 soft-baking온도 및 시간을 조절하여 연구를 진행하였다. 130℃에서 30분의 soft-baking조건과 400℃ 열처리 온도에서 양자점이 형성되는 금속 박막의 두께는 약 10 nm정도로 측정되었다. 그 이상의 두께에서는 박막으로 존재하지만 그 이하에서는 양자점으로 존재하게 되나 그 두께에 따라 입자 크기가 달라진다. TEM images를 통해 균일한 구형입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었고 XPS측정으로 Fe가 완전히 산화되지는 않고 일부 Fe금속이 남아있음을 알 수 있었다. 열처리 온도 증가에 따른 입자 형성 관찰결과 온도 증가에 따라 입자 크기나 밀도가 증가하는 경향을 보였으며 XPS, SAD pattern결과로 온도 증가에 따라 산화정도가 감소되는 것을 알 수 있었다.	

3차년도	소자 응용용 나노 입자가 분산된 박막 성 및 특성 연구	<p>큐어링 과정을 통해 구리 및 아연 금속과 폴리이미드와의 반응으로 폴리 이미드 내에 분산된 금속 산화물을 형성하여 큐어링 시간에 따른 입자의 크기 및 밀도 변화를 확인하였다. 큐어링이 진행됨에 따라 형성되는 금속 산화물의 양이 증가하였다. 큐어링 동안 유지 시간이 길어짐에 따라 입자의 크기가 증가하였는데 이것은 형성된 입자들이 표면 에너지를 낮추기 위해서 coalescence 현상으로 서로 뭉치려하기 때문이다. 또 FTIR 측정을 통해서 BPDA-PDA type의 폴리 이미드만 도포한 경우와 금속과 폴리이미드가 결합하고 있는 경우의 박막 구조 변화를 확인하였고 curing시간에 따른 이미드화 정도를 비교하였다.</p> <p>이렇게 큐어링 조건을 변화시키면서 나노 입자의 크기, 밀도를 조절할 수 있어 원하는 응용분야에 적합한 박막을 개발할 수 있을 것으로 기대된다. 전자소자에 응용하기 위해 PI/나노 입자/PI 적층 구조로 만들어 전기적 특성을 측정한 결과 전자의 charge trap현상을 발견하여 이에 대한 특허를 출원하였다.</p>	100%
	자성 나노 입자의 크기 제어 기술개발 및 자성 특성 측정	<p>폴리이미드에 묻혀진 구조가 아닌 노출된 나노입자를 형성시키기 위해 위쪽에 PAA를 도포하는 과정을 생략한 후 열처리를 하였다. 묻혀진 경우 보다는 다소 각진 형태이기는 하지만 균일한 모양 및 크기를 갖는 Ni 나노입자를 형성하였다. XPS Cls peak을 통하여 형성메커니즘을 확인하였으며, Ni2p, Fe2p를 분석하여 나노입자의 조성을 확인하였다. 묻혀진 경우와 같이 Fe의 선택적인 반응에 의해 Ni-rich 나노입자가 형성된 것을 알 수 있었다. 자성특성의 향상을 위하여 Ni 나노입자를 seed로 하여 그 위에 Co를 ALD를 통해 증착하였으며 증착된 Co가 박막의 형태가 아닌 나노입자의 형태로 Ni 나노입자의 배열에 맞추어 형성된 것을 관찰하였으며 VSM, SQUID 측정결과 포화자화값 및 보자력이 월등히 향상된 것을 확인하였다.</p> <p>진공 열처리 외에 수소 분위기, 진공 열처리 후 다시 수소 분위기, 질소 분위기에서 각각 열처리를 함으로써 각기 다른 성분, 크기, 분포를 갖는 노출된 Ni-rich 나노입자를 형성할 수 있었다. 수소분위기 열처리의 경우 진공 열처리 시편에 비해 입자의 조대화가 나타났으며 XPS Cls, Ni2p, Fe2p를 통해 그 메커니즘 및 나노입자의 성분을 분석하였다. 질소 열처리의 경우에는 입자의 크기, 모양 등은 진공에서 열처리 한 경우와 크게 차이가 없었으나 표면이 완전히 산화된 것을 관찰할 수 있다. 따라서 박막의 조성, 큐어링 조건등을 변화시켜 자성 입자의 크기, 표면 상태를 제어할 수 있다.</p>	
	나노 입자가 분산된 박막의 흡수도 및 투과도 측정	<p>광소자로의 적용 가능성을 타진하기 위해서 구리 산화물 및 아연 산화물 나노 입자가 분산된 폴리이미드 박막의 흡수도 및 투과도를 UVi-spectrophotometer를 이용하여 측정하였고 이에 따라 큐어링 시간의 변화에 따른 입자크기의 변화에 의해 흡수도 peak의 변화를 확인하였다. 이 박막의 PL 특성을 측정하면 동일 파장에서 PL 현상을 발견하였다.</p>	

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1단계에서 개발된 원천기술을 이용하여 전자소자, 자성 응용 분야, 광전자 소자, 광부품, 센서 등으로 활용하기 위한 연구를 계속 수행할 예정이다. 아울러 여러 종류의 고분자 전구체와 합금 박막을 이용한 다 성분계 나노 입자가 함유된 고분자 박막을 제조하는 기술을 확보하여 이의 응용 가능성을 타진할 것이다. 몇 가지 구체적인 응용 분야를 정하고 이런 응용 분야에 적합하도록 나노 입자의 특성을 개선하여 소자를 제조하는 기술을 개발하고자 하며 또한 선진국의 전문가와 공동으로 본 소재의 특성 향상, 응용 분야 개척 등의 실용화 연구를 하고자 한다. 구체적인 응용분야에 대한 가능성이 타진되면 관련 기업체에 기술을 이전하도록 한다.

제 6 장 참고 문헌

- [1] 'The nanotechnology opportunity report' cientifica 2nd Edition 24th June 2003.
- [2] 'There is plenty of room at the bottom', 1959 Richard P. Feynman.
- [3] 'Engine of Creation', 1986, K. Eric Drexler.
- [4] '21 세기 프론티어연구개발사업 진도관리 결과보고서', 나노소자 기술개발 사업단 및 나노소재 기술개발 사업단, 3월 (2004).
- [5] '21 세기 프론티어연구개발사업 진도관리 결과보고서', 나노메카트로닉스 기술개발 사업단, 3월 (2004).
- [6] '2004 창의적연구진흥사업 연구성과집', 과학기술부, 6월 (2004).
- [7] '국가 나노 기술(NT)의 연구개발 활성화를 위한 종합정보지원체제 구축', 한국과학기술 정보연구원, 6월 (2004).
- [8] 'Principles of Modern chemistry', David W. Oxtoby, H. P.Gills, 4th Edition. Wadworth.
- [9] '나노물질의 합성 및 물성연구' <http://alkali.kaist.ac.kr>
- [10] Y. Wang and N. Herron, J. Phys. Chem., Vol. 95, p. 525 (1991).
- [11] S.M. Cronenwett, J. H. Oesterkamp and L.P Kruwenhoven, Science, Vol. 281, p. 540 (1998).
- [12] L.P Kouwenhoven et al science 278(1997).
- [13] R. S. Bowels, J. J. Kolstad, J. M. Calo, and R. P. Andres, Surf. Sci., Vol. 182, p. 458 (1987).
- [14] Masanori Tanaka, Shinya Sawai, Masaya Sengoku, Manabu Kato, and Yasuaki Masumoto: J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 12, p. 8535, (2000).
- [15] Christopher Bruce Murray, and Shouheng Sun: USPTO. U. S. Patent, Patent number: 6,262,129 B1, (2001).
- [16] Wei-Gang Lu, Hao Wu, Yu-Qing Xiong, Yun Guo, and De-Quan Yang, Jr. Vac. Sci Technol. B, Vol. 18, No. 3, (2000).
- [17] Albert, G. Nasibulin, P. Petri Ahonen, Olivier Richard, Esko I. Kauppien, and Igor S. Altman, Journal of Nanoparticles Research, Vol. 3, p. 385, (2001).

- [18] K. Akamatsu, S. Takei, M. Mizuhata, A. Kajinammi, S. Deki, S. takeoka, M.Fujii, S. Hayashi, and K.Yamamoto, *Thin Solid Films*, Vol. 359, p. 55 (2000).
- [19] Moini M. and J. R. Eyler, *J. Chem. Phys.* Vol. 88, p. 5512, (1998).
- [20] Kashu S., M. Nagase, C. Hayashi, R. Uyeda, N. Wada, and A. Tasaki, *Jpn. J. Appl.Phys.* 14, suppl. 2, 491, (1974).
- [21] Peoples S. M., J. F. McCarthy, L. C. Chen, D. Eppelsheimer, and M. O. Amdur, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 49, 271, (1988).
- [22] U.S Patent: P. J. Dobson et al. Patent Number: USPTO 5,906,670 May. 25, (1999).
- [23] Dobson et al. "Making particles of uniform size" , USPTO, Patent Number: 5,906,670, (1999).
- [24] O. V. Salata, P. J. Dobson, S. Sabesan, P. J. Hull, J. L. Hutchison, *Thin Solid Films*, Vol. 288, p. 235, (1996).
- [25] P. Taneja, R. Chandra, R. Banerjee, and P. Ayyuub: *Scripta Mater.* Vol. 44, p. 1915–1918, (2001).
- [26] R. Vijaya Kumar, R. Elgamiel, Y. Diamant, A. Gedanken, and Jochen Norwig, *Langmuir*, 17. p. 1406–1401, (2001).
- [27] Ki Chang Song and Jong Huy Ki, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 212, p. 193–196, (1999).
- [28] Ayaappan S., R. S. Gopalan, G. N. Subbanna, and C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* Vol. 2, p. 398, (1997).
- [29] Clark, Jr. et al, "Method for producing Semiconductor particles" , USPTO, Patent Number: 5,690,807, (1997).
- [30] G. De, M. Gusso, L. Tapfer, M. Catalano, F. Gonella, G. mattei, and P. mazzoldi, *J. Appl. Phys.* Vol. 80, No. 12, (1996).
- [31] Zhiyu jiang, Siyu Huang and Bin Quian, *Electrochimica Acta*, Vol 39, No. 16, p. 2465, (1994).
- [32] Gerko Oskam, Zeshan Hu, R. lee Penn, Noshir Pesika, and Peter C. Searson, *Physical Review E*, Vol 66, p. 011403, (2002).

- [33] Celine Nayral, Teyeb Ould-Ely, Andre Maisonnat, Bruno Chaudret, Pierre Fau, Lionel Lescouzeres, and Andre Peyre-Lavigne, *Adv. Mater.*, Vol. 11, No, 1, (1999).
- [34] U.S Patent: Harry R. Clark, et. al. Patent Number: USPTO 5,690,807. Nov. 25, (1997).
- [35] Hampikian et al. Method for Ion Implantation Induced Embedded Particle Formation Via Reduction” , USPTO, Patent Number: 5,906,670, (1999).
- [36] Sklad, et al, *J. Mat. Sci.*, Vol. 27, p. 5895, (1992).
- [37] Yoshihiko Kanemitsu, Hiroki Matsubara, and C. W. White, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 81, No, 3, (2002).
- [38] Sung K. Lim, Keum Jee Chung, Young-Ho Kim, C. K. Kim, C. S. Yoon: *J. Magnetism & Magnetic Materials* (2003): accepted.
- [39] *Journal of Appl. Phys.* Vol. 87, No. 11, 2000.
- [40] *Appl. Phys. Lett.* Vol. 76, No. 24, 2000.
- [41] Burrell, M.C. et. al, *J. Vac. Sci. Tech. A*7(3), 1778–1783 (1989).
- [42] Kim Y.H. et. al, *J. Adh. Sci.*, Vol.2(2), 95–105 (1988).
- [43] Kim Y.H. et. al, *J. Adh. Sci.*, Vol.1(4), 331–339, (1987).
- [44] Kowalczyk, S.P. et. al, *App. Phys. Lett.* Vol. 52(5), 375–376 (1988).
- [45] M.-J. Brekner and C. Feger, *J. Polym. Sci. Part A*, 25, 2005–2020 (1987).
- [46] *Polyimide: Synthesis, Characterization, and Applications*, edited by K. L Mittal (Plenum, New York, 1989), Vol. 1 and 2.
- [47] 유성훈: 工學碩士學位論文, 漢陽大學校 大學院 (2001).
- [48] Sung Hune Yoo and Young-Ho Kim, *J. Kor. Phys. Soc.*, 35, 530–533 (1999).
- [49] C. A. Pryde, *Journal of Polymer Science: Part A: Plymer Chemistry*, Vol. 27, 711–724(1989).
- [50] N. Chestnoy, R. Hull, and L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, Vol. 85, p. 2237 (1986).