



박막및나노표면공학-강의자료

제1장 표면공학의 개요

국립한밭대학교 신소재공학과 신기현

표면처리 (개질)의 정의

정의 (사전적):

금속 재료의 표면 경화, 방식, 미화 등을 위한 처리를 통틀어 이르는 말

표면처리 목적:

재료표면에 요구되는 기능이나 특성을 부여하기 위하여 물리적 또는 화학적 방법으로 조직이나 성분을 조정, 혹은 제3의 물질을 재료표면에 박막화하여 기능적 특성을 부여하는 것임.

→ 부식방지 및 장식

→ 내마모, 내구성 향상

→ 윤활특성

→ 고기능화 (전자기적 특성, 광학적 특성, 반도체특성 등)

 다양한 기능성 부여를 통한 고부가가치화

Introduction

(1) Applications

① Metal

- * Surface hardening
- * Decoration
- * Anticorrosion

② Inorganic or organic materials

- * Conductivity
- * Magnetic property
- * Lubrication
- * Optical reflection

③ In semiconductor industry

- * Functional coating
 - Solid surface
 - Thin film fabrication
 - Surface analysis

Introduction

(2) Examples of applications

① Optical properties

- * Reflection
- * Transmission

② Electrical properties

- * Conductor
- * Anti electrostatic discharge (Anti ESD)
- * Insulator

③ Mechanical properties

- * Lubrication
- * Anti wear
- * Diffusion barrier
- * Hard coating

④ Chemical properties

- * Anti corrosion
- * Catalyzer

⑤ Decoration

Introduction

(3) Surface treatment methods

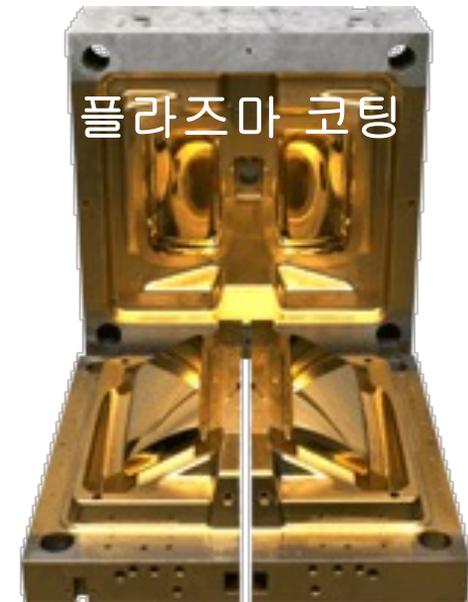
① Wet process

- * Electroplating
- * Electroless plating
- * Painting
- * Sol-gel
- * Anodizing

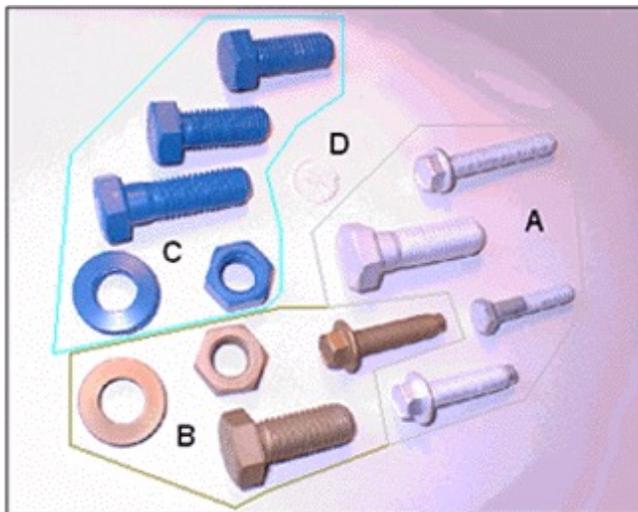
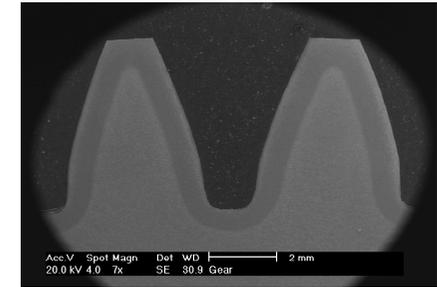
② Dry process

- * Physical vapor deposition (PVD)
 - Vacuum evaporation
 - Sputtering
 - Ion plating
- * Chemical vapor deposition (CVD)
 - Thermal CVD
 - Plasma CVD
 - Photo CVD
 - Metal organic CVD (MOCVD)
- * Plasma spray

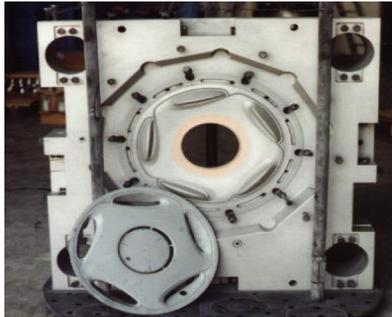
표면처리 예시



표면처리 예시



표면처리 예시



금형 제품: 제품 가격이 높아
고급 기술 적용 가능성 높음

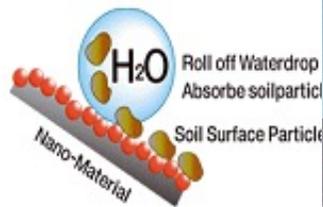
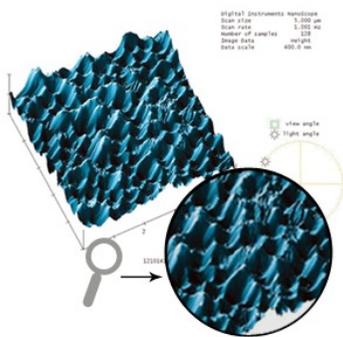
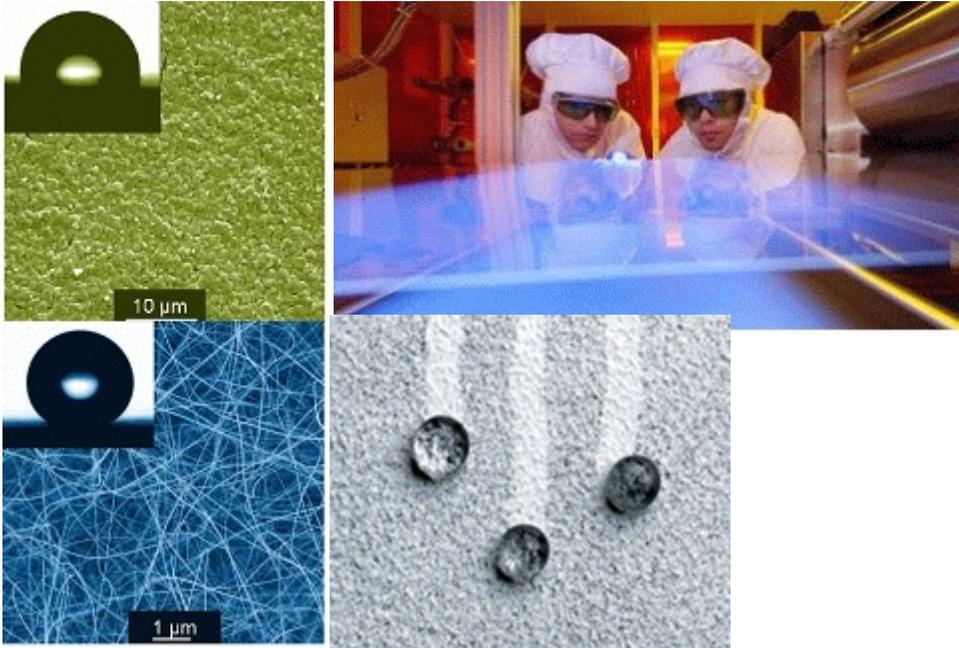


건설기기용 극한 환경 제품
인체 관련 제품
→ 가격이 비싸도 고급기술 사용



전자부품용 기능성 부품
자동차 부품
: 가격 싸고, 품질 우수하고
신뢰성 좋아야 함 반면 시장 형성 큼

표면처리 예시



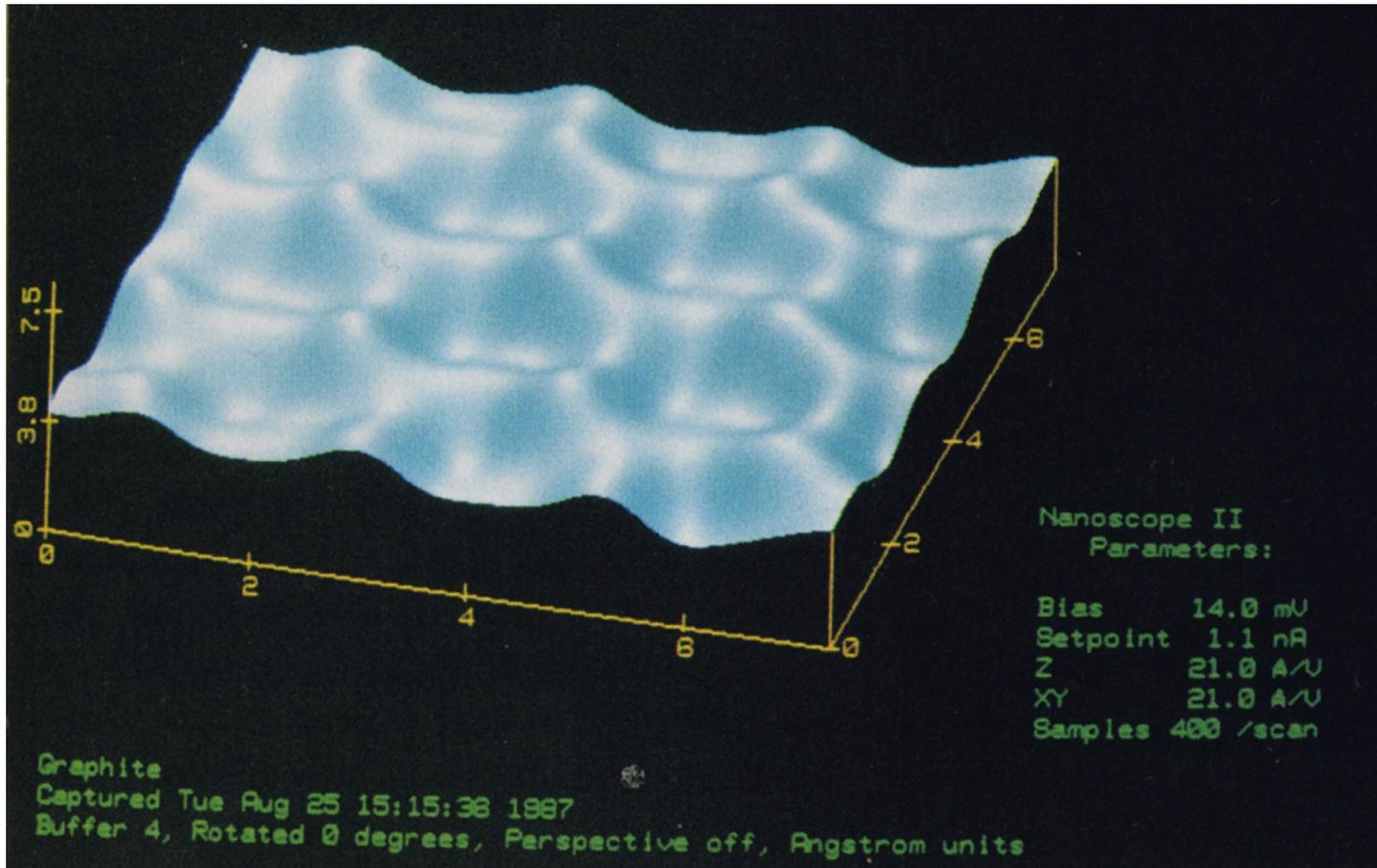
초발수 표면 → Easy to clean surface



Aluminium die casting mould with BN release coating

BN coating 실용화 예 → AUDI

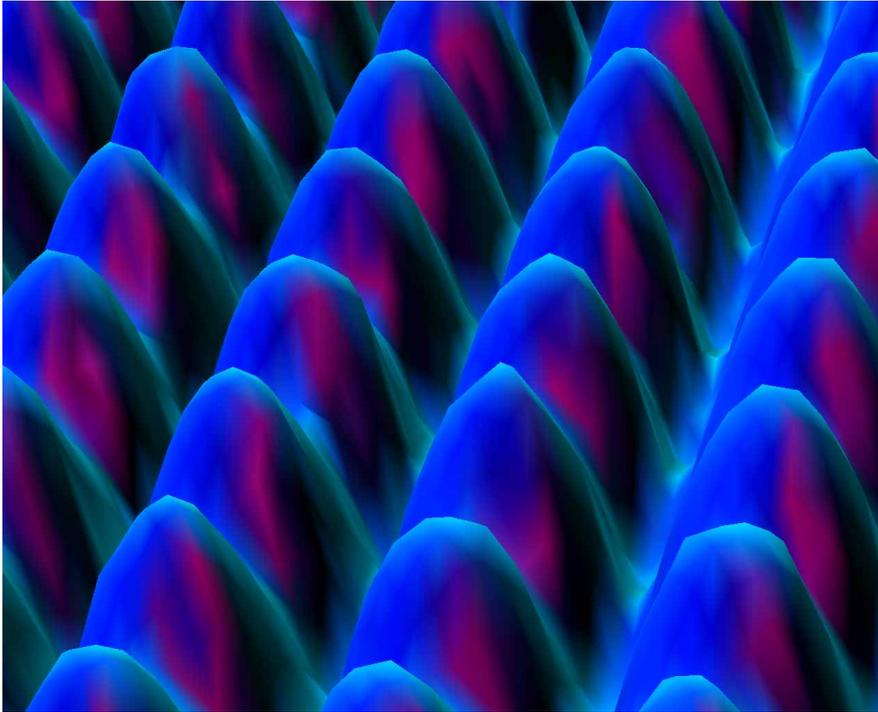
표면분석 - STM



Scanning Tunneling Microscopy (STM) image of a graphite surface where contours represent electron concentrations within the surface, and carbon rings are clearly visible. Two Angstrom scan.

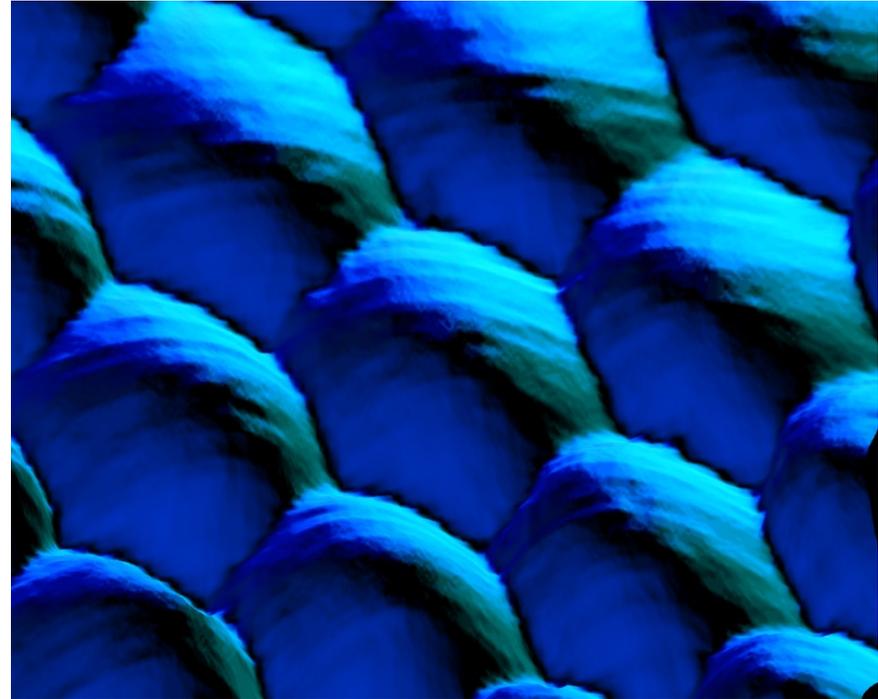
[SOURCE: Courtesy of Veeco Instruments, Metrology Division, Santa Barbara, CA.]

표면분석 - STM



STM image of Ni (100) surface

SOURCE: Courtesy of IBM

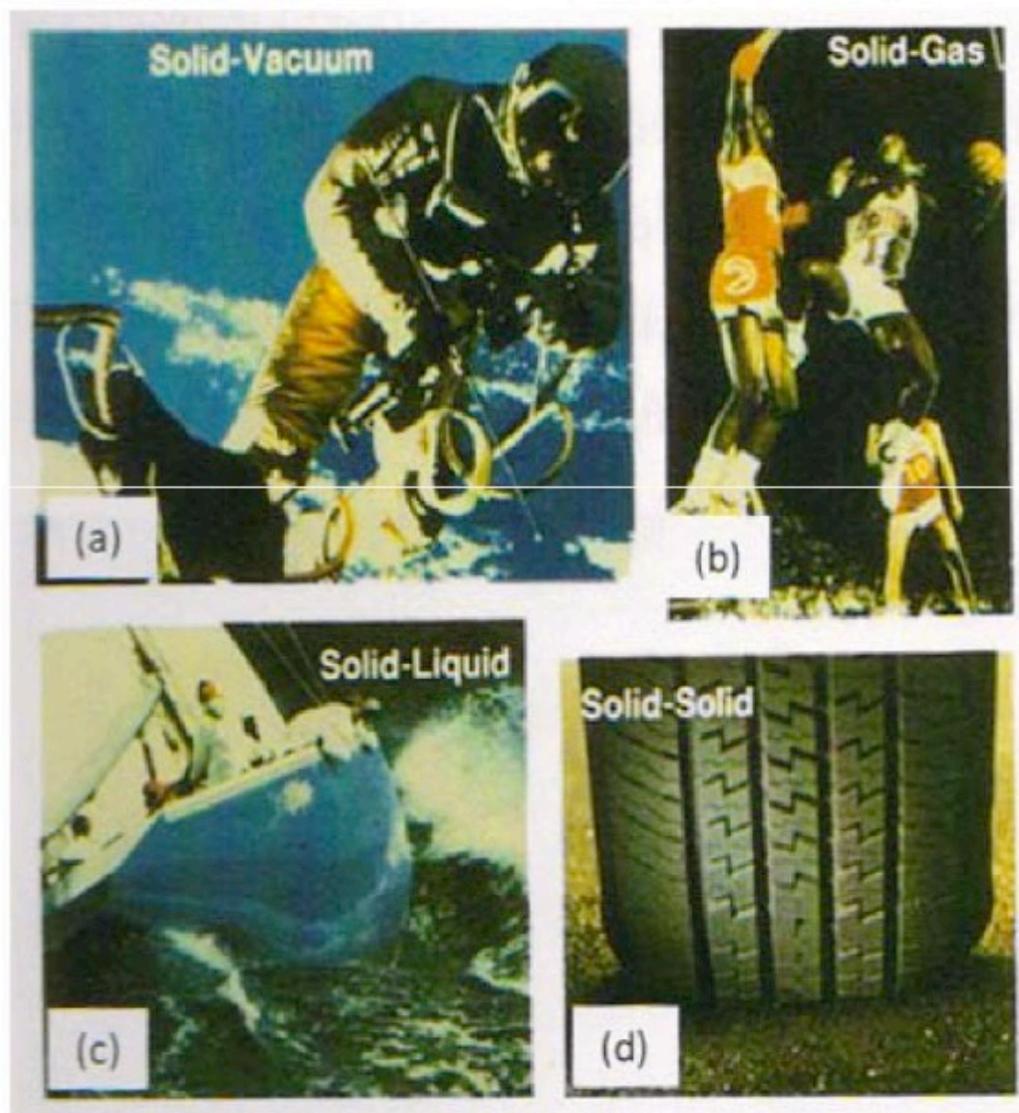


STM image of Pt (111) surface

SOURCE: Courtesy of IBM

Bulk, Surface, Interface

Types of interface

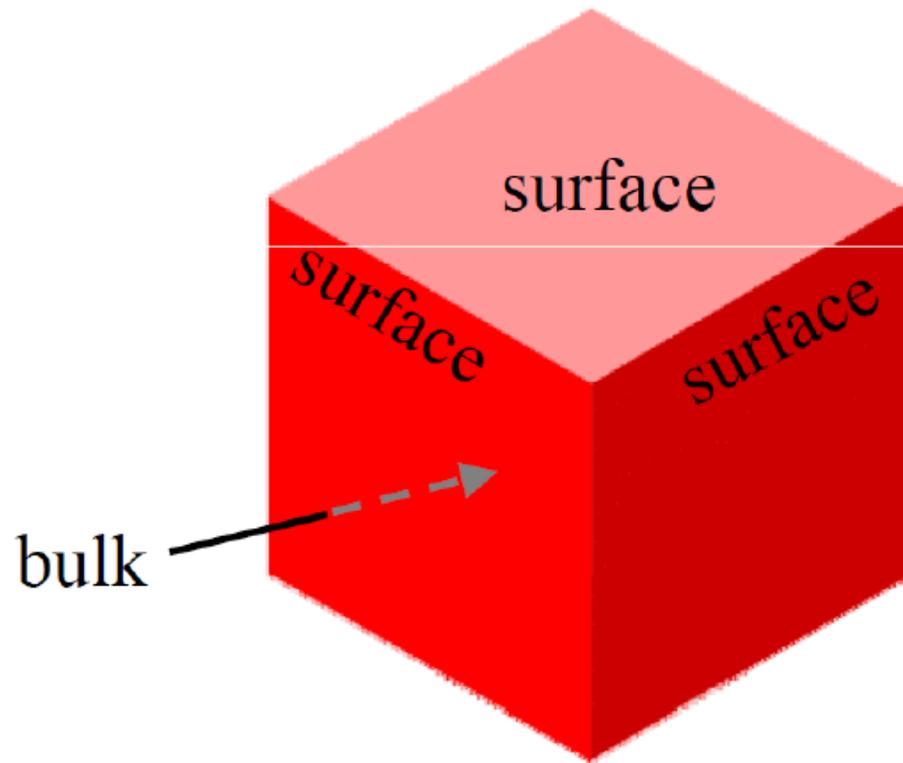


Surface Chemistry
and Catalysis
G. A. Somorjai (1994)



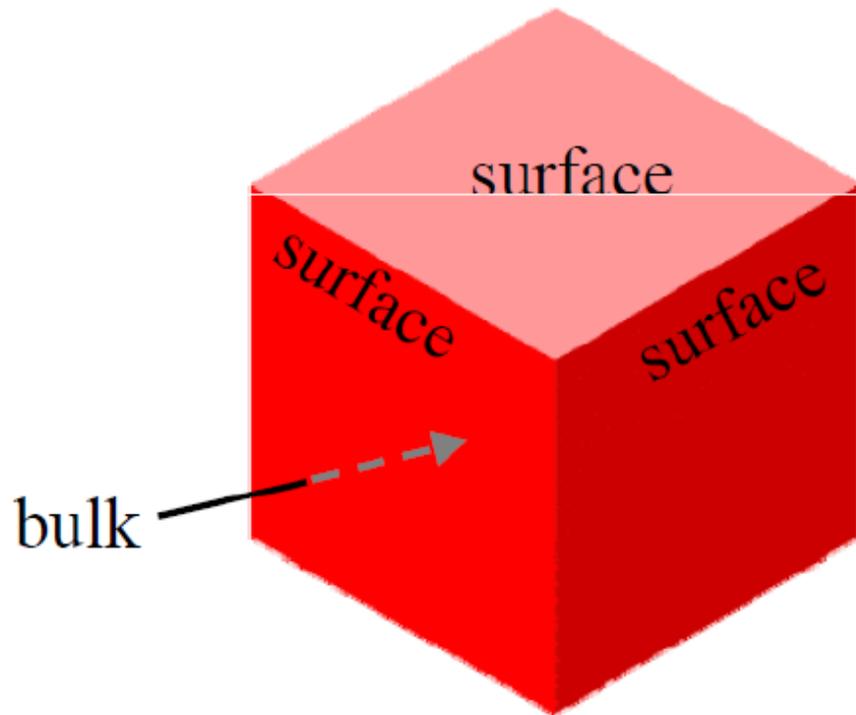
Surface vs Bulk

Surface vs. bulk



Surface vs Bulk

Surface property vs. bulk property



Surface property:

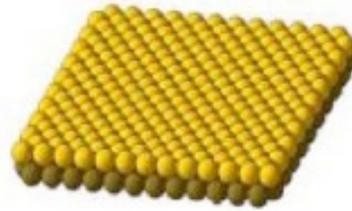
Adsorption, catalysis, oxidation
Friction, adhesion, lubrication

Bulk property:

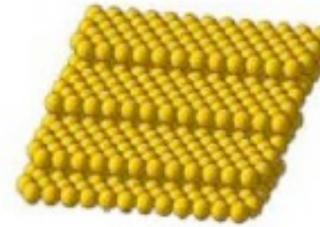
Electrical conductance,
Thermal conductance,
Melting temperature,
Heat capacity
Modulus, hardness

Types of Surface

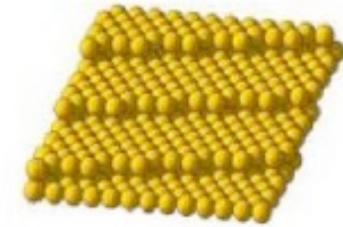
- External surfaces
Single crystal surfaces



fcc(111)

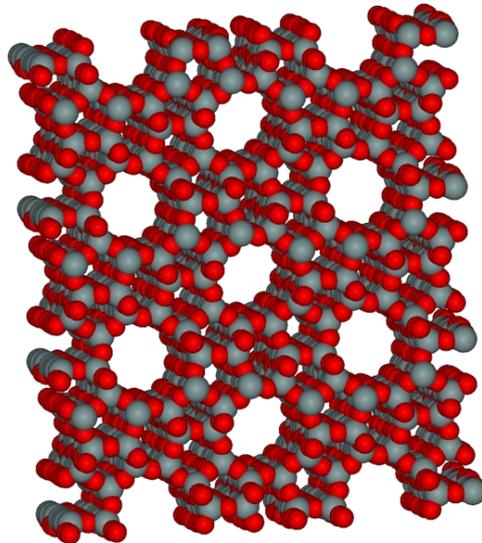


fcc(755)

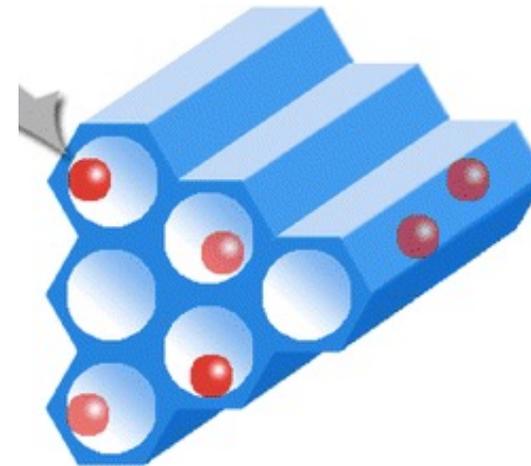


fcc(10,8,7)

- internal surfaces



- Zeolite
Pore size < 2nm
Pores are ordered with interconnections.

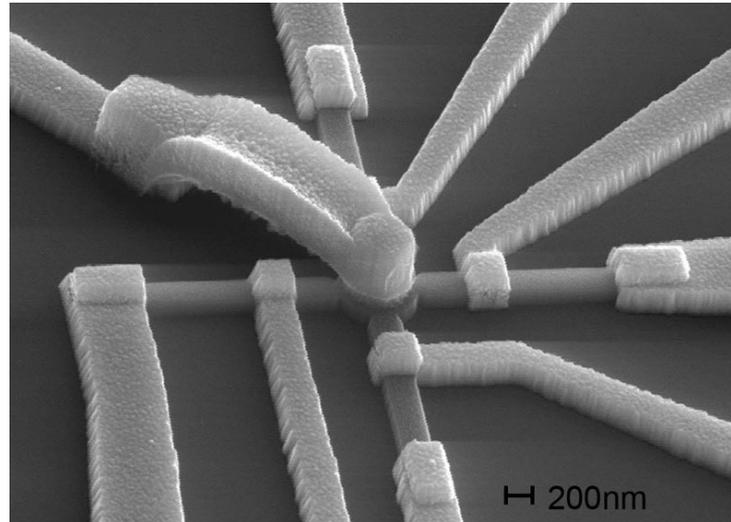
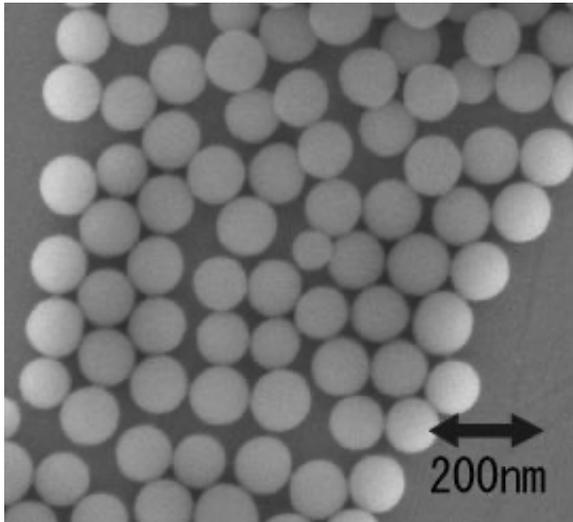


- Nanoparticles in Mesoporous silica
Pores of 2-50nm
Pores are ordered.



Types of Surface

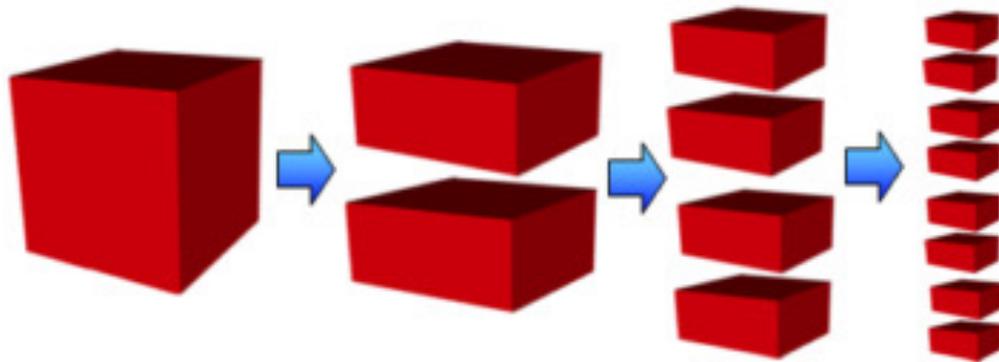
- Nanoparticle and nanostructure surfaces



Surface area at nanoscale (nanoparticle)

How much increase at nanoscale?
(Surface area at nanoscale)

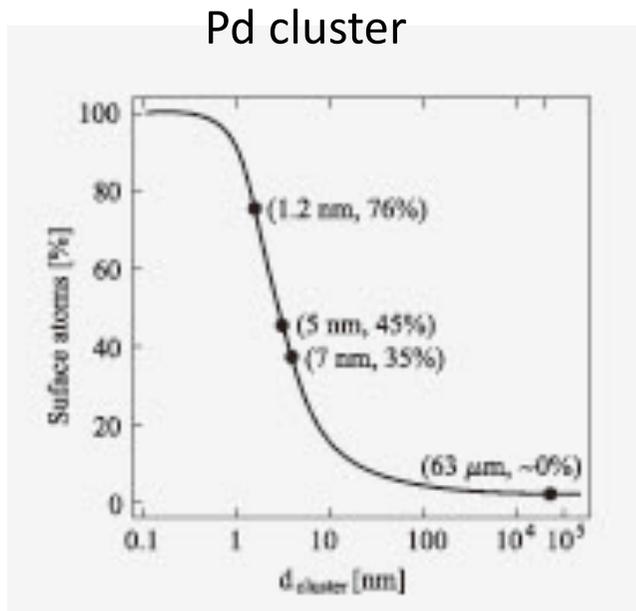
- 한 변의 길이가 L인 정육면체 입자를 생각해 보자.
- 전체표면적은 $6L^2$. 체적은 L^3 . 밀도가 ρ 이면 중량은 ρL^3 .
- 1g 당 표면적 A는 $(6L^2)/(\rho L^3)=6/\rho L$
- 한 변이 1nm인 실리콘 (실리콘의 밀도는 2.33g/cm^3)의 1g당 총 표면적은 25800000m^2 (780만평)



정육면체 실리콘 1g당 표면적	
L (cm)	A(cm ² /g)
1	2.58
10 ⁻¹	2.58×10
10 ⁻³	2.58×10 ³
10 ⁻⁵	2.58×10 ⁵
10 ⁻⁷	2.58×10 ⁷
10 ⁻⁹	2.58×10 ⁹
10 ⁻¹¹ (1nm)	2.58×10 ¹¹

Surface area at nanoscale (nanoparticle)

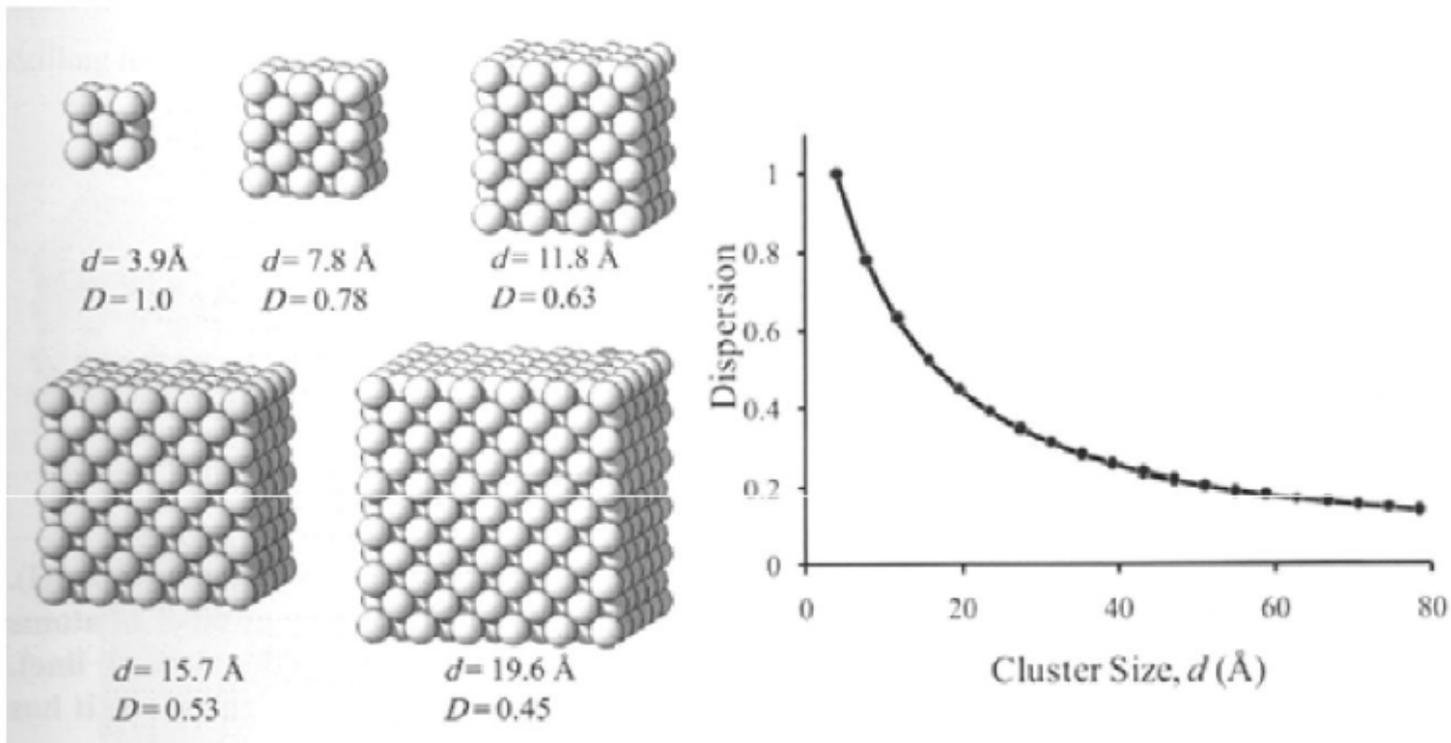
입자크기에 따른 표면원자 비율



비중 2.2g/cm^3 인 NaCl 큐브 1g 의 경우 한 변의 길이가 0.77cm 에서 1nm 로 변할 때 표면적 변화?

Importance of surface

The role of surface is more important as the size of object gets small.

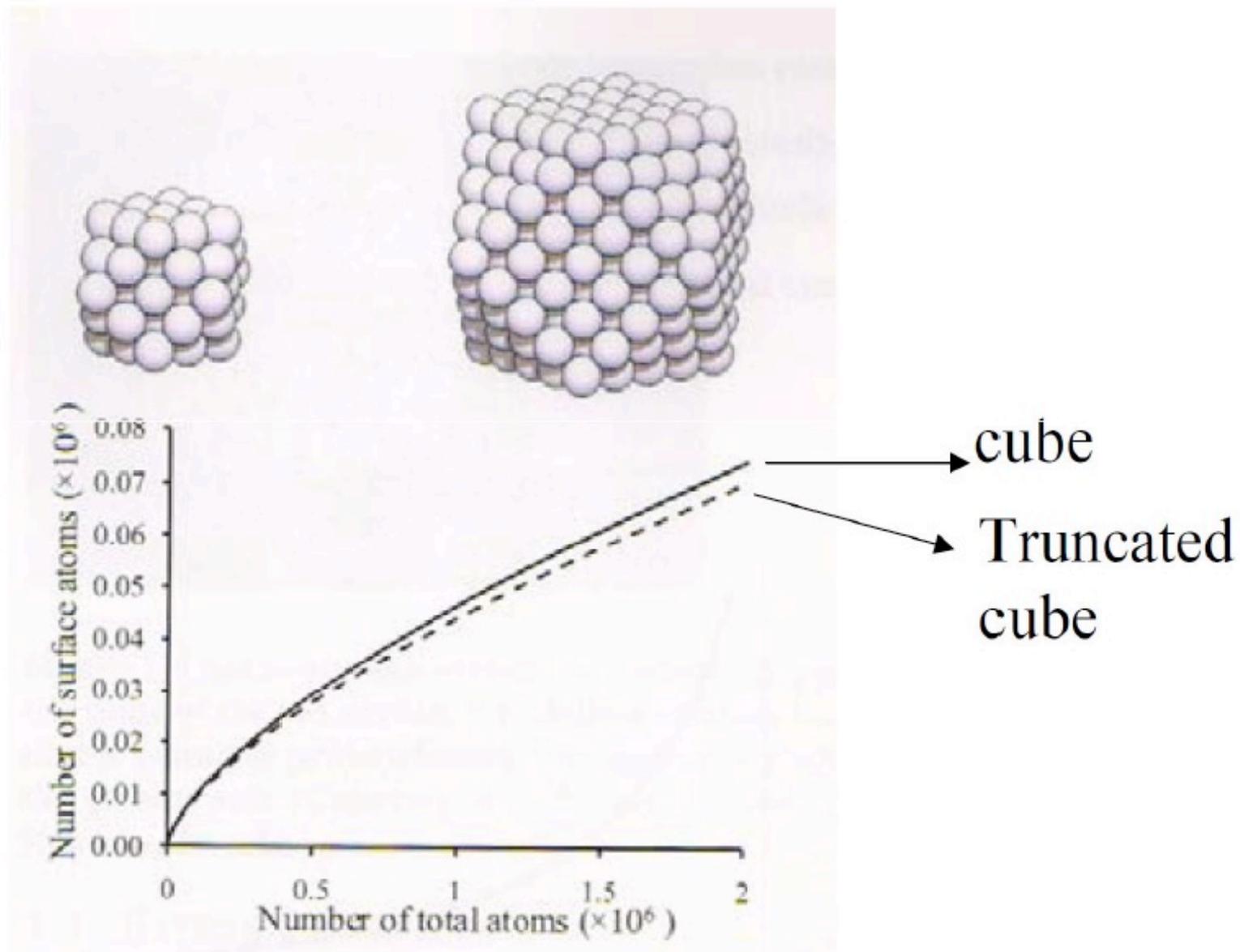


$$D \text{ (dispersion)} = \frac{\text{Number of surface atoms}}{\text{Total number of atoms}}$$

Surface Chemistry
and Catalysis
G. A. Somorjai (1994)

Number of surface atoms

Dependence of shape of particles on dispersion



What is Surface ???

- 최외각층
 - 고체재료의 가장 바깥부분에 존재하는 원자층
 - 외부의 다른 기체, 액체, 고체상태의 원자들과 직접적으로 접촉하면서 계면을 형성
 - 재료의 절대적 표면
- 실질적인 표면
 - 최외각원자층의 구조나 화학적 활성도는 그 아래층에 위치한 원자들에 의해 상당히 크게 변화
 - 다양한 재료의 특성을 고려하여 최외각원자층에서 그 아래 약 2~10원자층(깊이 0.5~3nm)
- 표면박막
 - 제작된 소자나 도구의 표면에 10~100nm 두께의 박막을 도포
 - 표면의 물리화학적 특성을 보호하거나 윤택작용을 보강하거나 변화를 줄 수 있기 때문
 - 100nm 이상의 두께에서는 거의 모든 고체에서 재료의 표면특성보다는 내부특성이 중요
 - 박막의 경우 100nm를 기준으로 surface film과 bulk로 구분



Number of surface atom

- 원자 하나의 크기를 0.3nm라 하면 한변이 1cm 인 정육면체 벌크재료 내에 있는 원자의 수는?
- 최외각층에 포함되는 표면만 고려시 1cm² 에 포함된 원자의 수는?
- 최외각층에서 3nm(10단원자층)까지 깊이를 포함하는 실질표면에서 원자의 수는?
- 표면원자수/벌크원자수=?



Surface energy

고체 표면원자(분자) – dangling bond 를 가짐

Surface energy; 표면에 있는 원자의 여분의 에너지

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n_i} :$$

표면완화 무시, 최인접 원자와의 상호작용만 고려

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \epsilon \rho_a$$

N_b : # of broken bonds

ρ_a : surface atomic density



For example : FCC

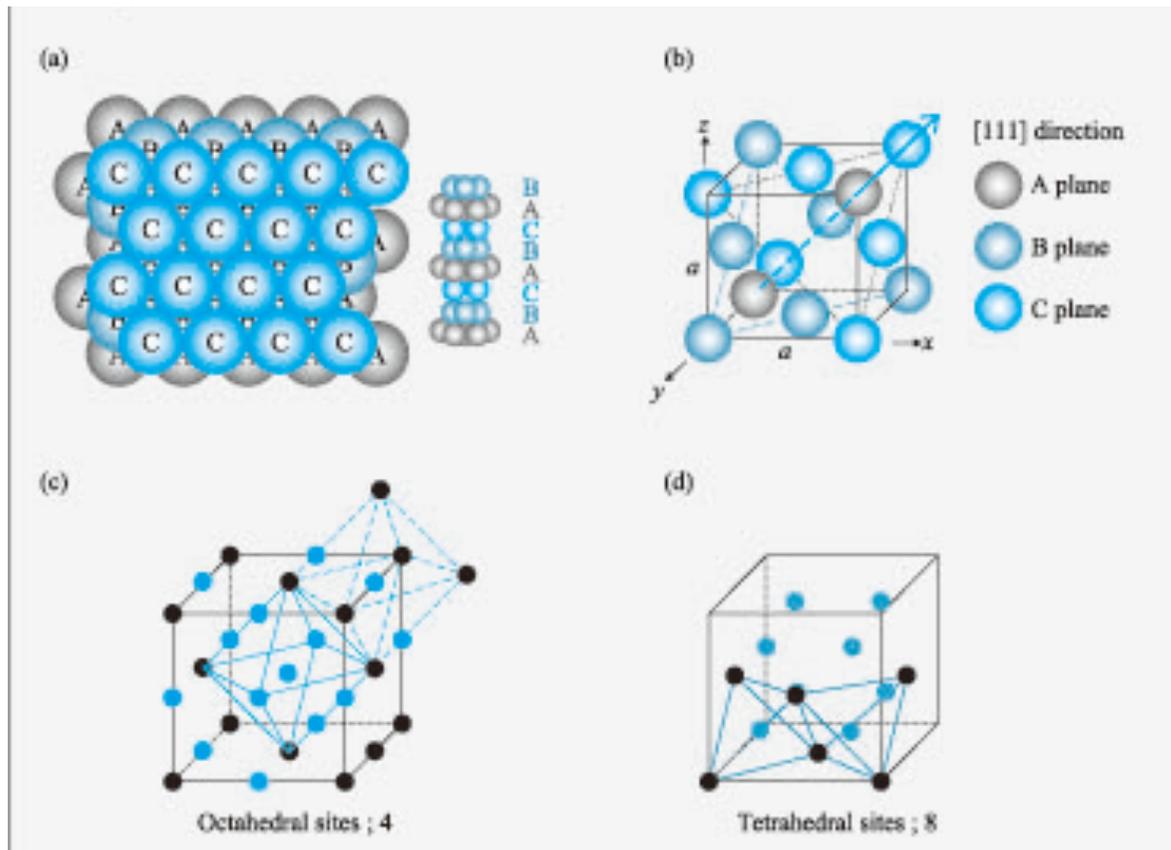
$$\gamma_{\{111\}} = 2\sqrt{3} \frac{\varepsilon}{a^2}$$

$$\gamma_{\{110\}} = \frac{5}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{a^2}$$

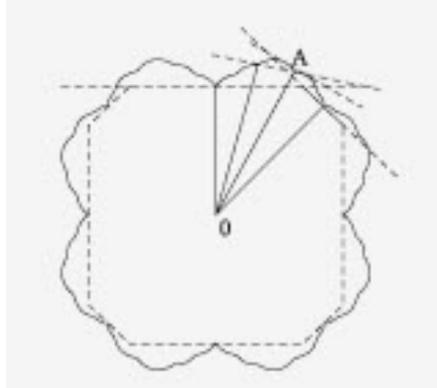
$$\gamma_{\{100\}} = \frac{1}{2} \frac{2}{a^2} 4\varepsilon = \frac{4\varepsilon}{a^2}$$

$$\gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{110\}} > \gamma_{\{111\}}$$

평형상태를 유지하면서 결정이 성장한다면
 {111}면을 노출하게 되는 팔면체 구조를 이루는 것이
 에너지 면에서 유리함을 예측



Wulff Construction



Wulff theorem

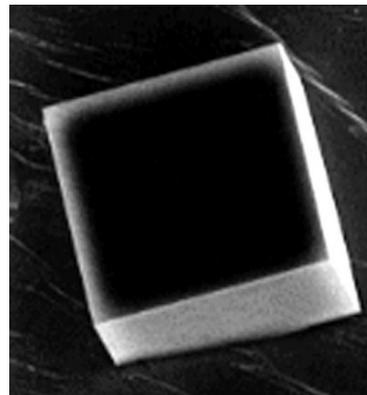
표면에너지를 최소화 하기 위해 평형결정에서
표면에너지 γ_i 에 비례하는 i 결정면에 수직인 거리 h_i 가
내부에 존재한다.

$$\gamma_i = Ch_i$$

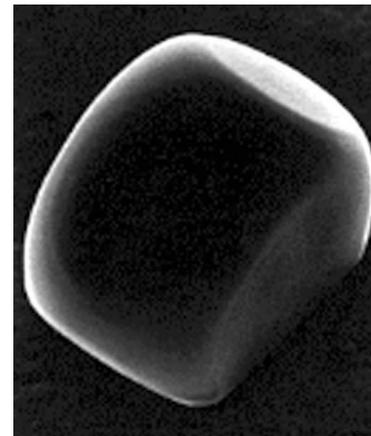
평형입자모양; 수선과 수직인 면을 만들었을 때 중심점과 가장 가까운
Wulff plane 들로 둘러싸인 형태

Roughening transition
; 고온에서 구형으로 변화되는 것

예) NaCl

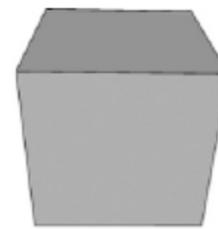
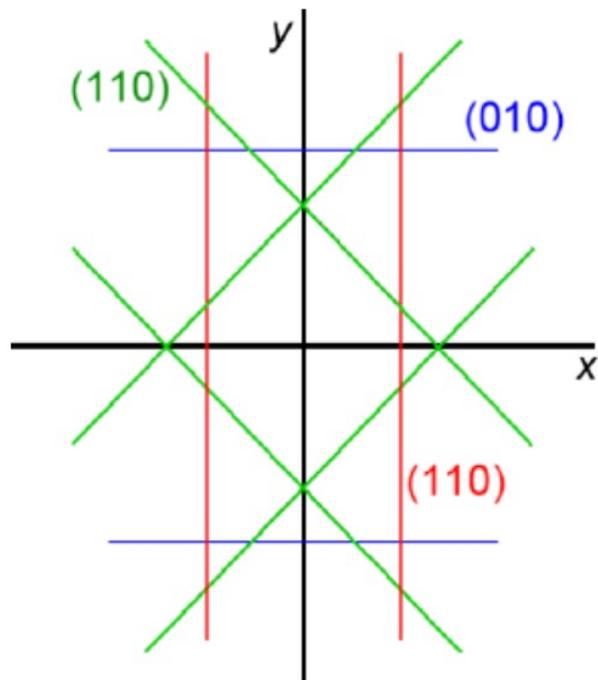


620°C

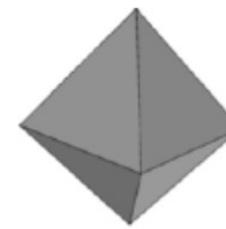


710°C

Wulff Construction



cube
 Y_{100}



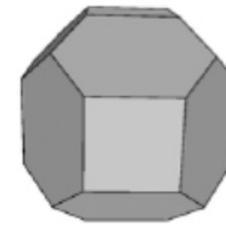
octahedron
 Y_{111}



rhombic
dodecahedron
 Y_{110}



$Y_{100} = Y_{111}$



$Y_{100} = Y_{110}$



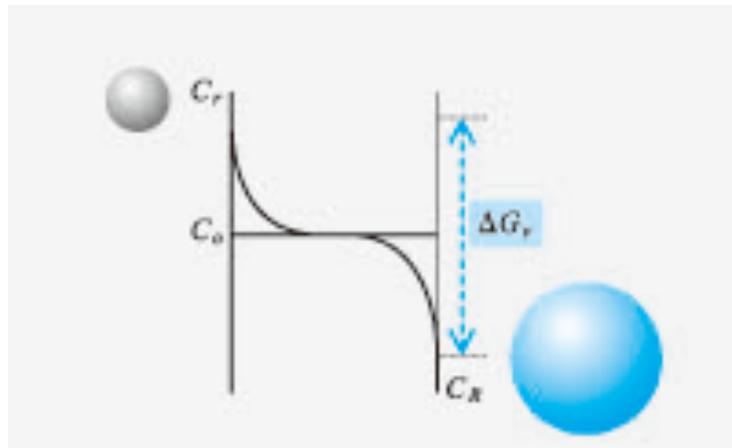
$Y_{110} = Y_{111}$

Ostwald ripening

크기가 다른 여러 입자가 공존할 때, 큰 입자는 더 커지고 작은 입자는 녹아 소멸되는 현상

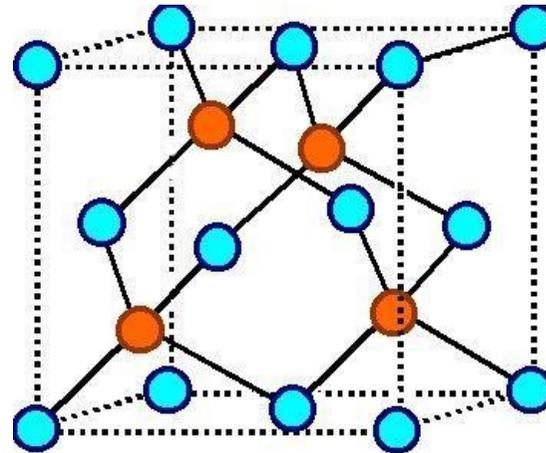
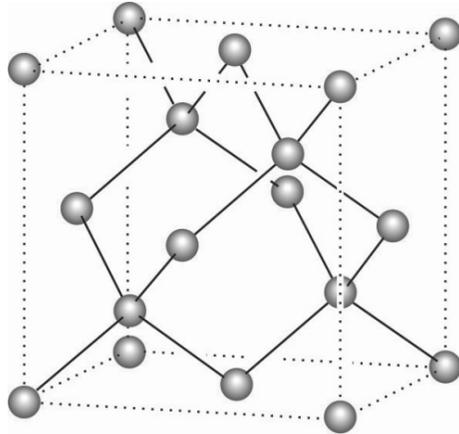
$$C_r = C_o \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT} \frac{1}{r} \right)$$

크기가 작은 입자 → 높은 용해도
크기가 큰 입자 → 낮은 용해도



Surface structure

- 단원자반도체 재료: Si, C, Ge → diamond structure
- 화합물반도체 재료: GaAs, InP → zinc blende structure



- Surface: 3차원결정을 임의의 방향으로 자르거나 절개하여 나타남
- 낮은 Miller 지수를 갖는 평면들
→ 구조적으로 가장 단순하고 가장 평평한 특성
→ 표면구조를 대표하는 기본 구성 단위로 간주됨

Surface structure

표면구조를 대표하는 2차원 기본 구성 단위

(100)면

정사각형

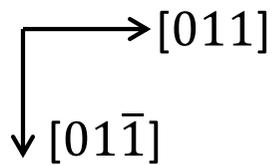
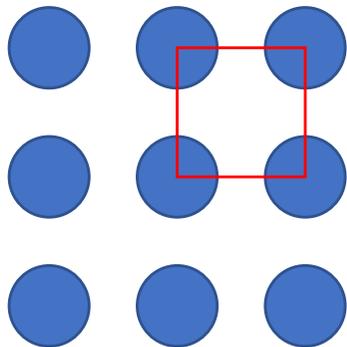
(111)면

마름모형

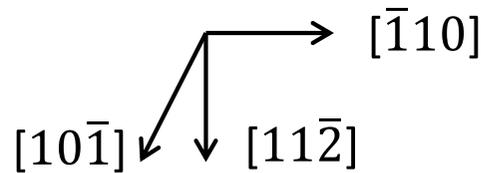
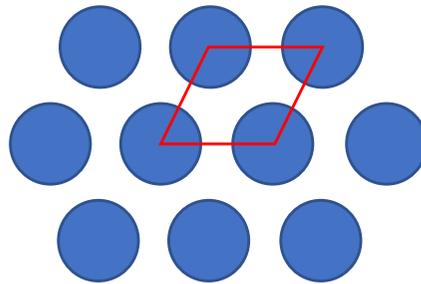
(110)면

직사각형에 원자 1개 추가

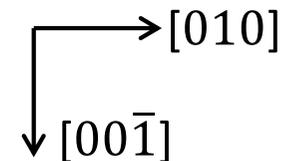
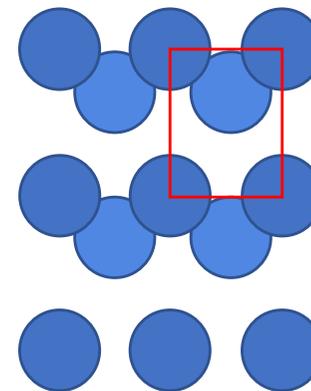
(100)평면



(111)평면



(110)평면



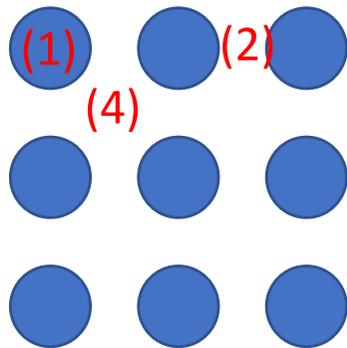
Surface site

구조의 불균일성에 따른 독특한 구분되는 site 존재

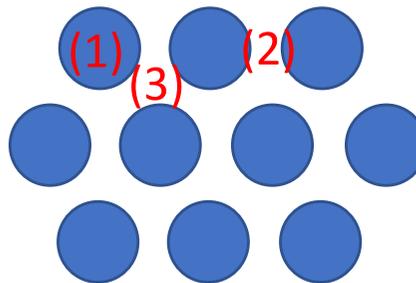
- Si(100) 표면 → 3개의 site
 - ① Top site; 결합 bond가 1개(one-fold) 인 Si 원자 바로 위
 - ② Bridging site; 결합 bond가 2개(two-fold) 인 두 이웃한 Si 원자 사이
 - ③ Hollow site; 결합 bond가 4개(four-fold) 인 4개의 Si 원자가 만드는 사각형 중심
- Si(111) 표면 → 3개의 site

One-fold top site, two-fold bridging site, three-fold hollow site
- Si(110) 표면 → 4개의 site

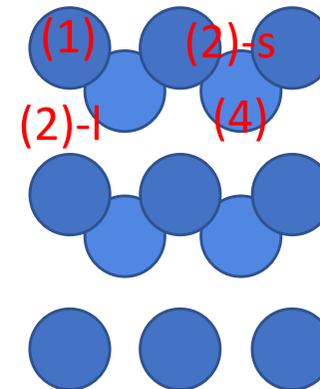
One-fold top site, two-fold short bridging site, two-fold long bridging site, four-fold hollow site



(100)평면



(111)평면

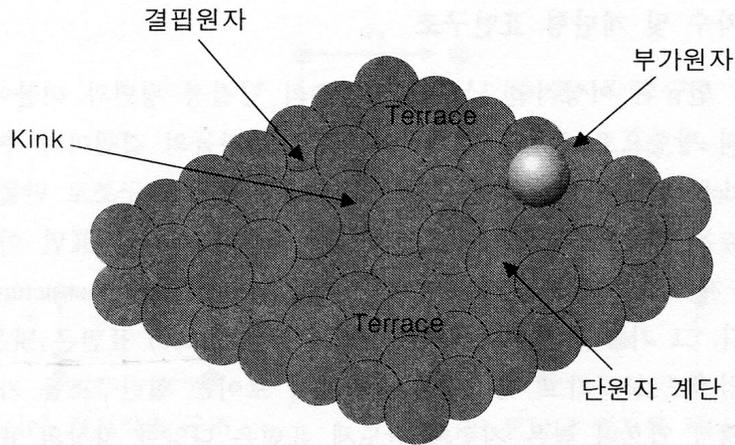


(110)평면

- 독특한 표면상의 자리들
 - 새로운 원자와의 결합이 요구되는 증착, 결정성장, 화학적 식각반응 등에서 중요
 - 열역학적으로 안정성이 매우 낮음
- 보다 안정한 구조로 표면 원자들의 재편성이 일어날 가능성이 높음

Stepped surface

높은 지수의 평면 → 열린 구조(open structure)
표면아래로 2열, 3열 원자 보임



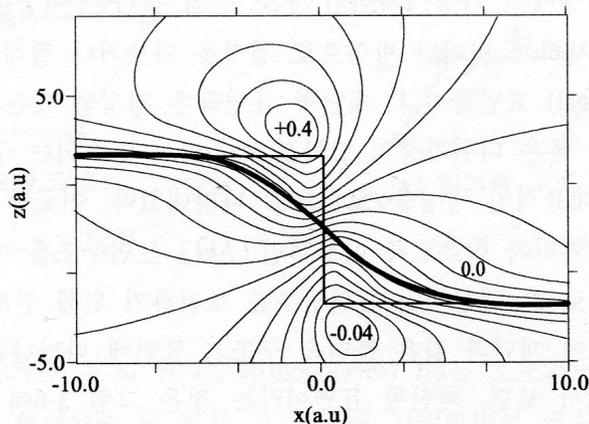
계단형 표면

; 평평한 낮은 지수의 평면들이 단원자 층 혹은 다원자 층의 단차를 가지면서 연속되는 구조
이상적인 표면의 terrace와 step의 조합

- Step에 위치한 원자
 - Terrace에 위치한 원자
- 주변의 전자구조가 매우 상이

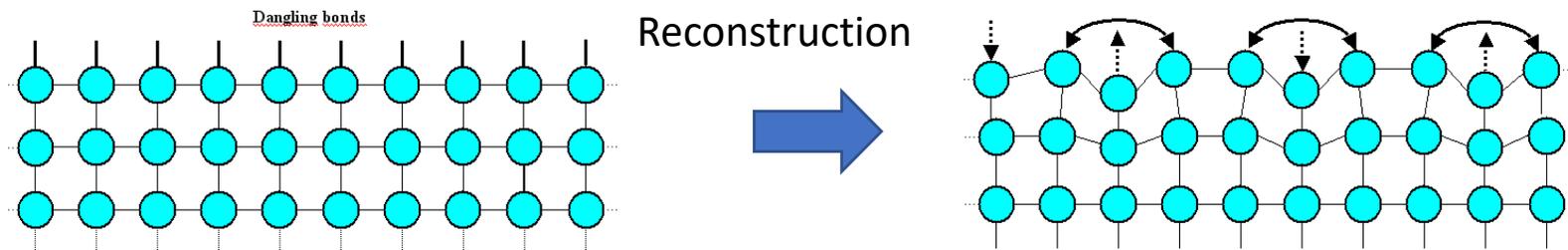
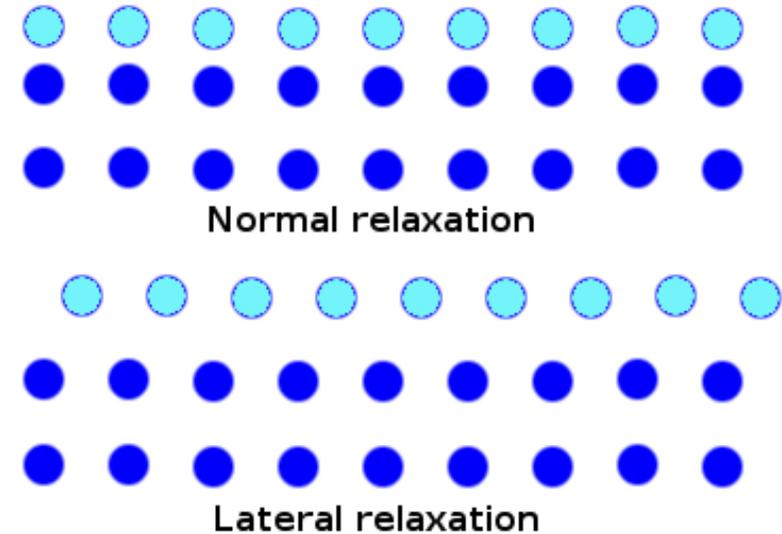


원자들의 급격한 불연속
그러나 완만한 전자밴드를 이룸
→ 국부적인 표면의 일함수 낮아짐
→ 표면특성의 불균일성 야기



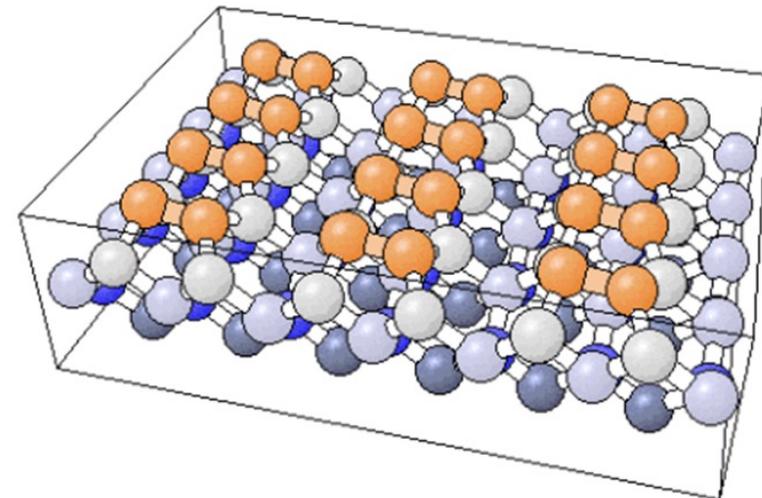
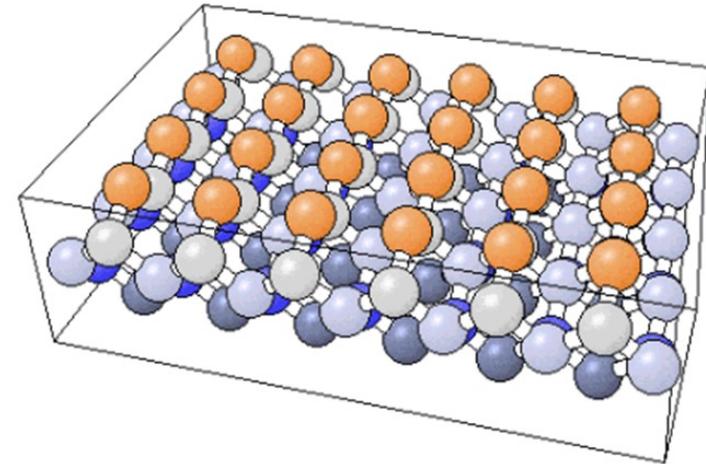
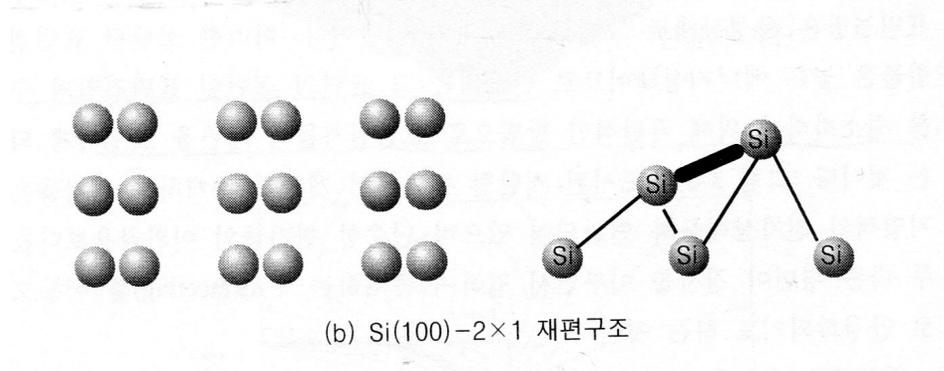
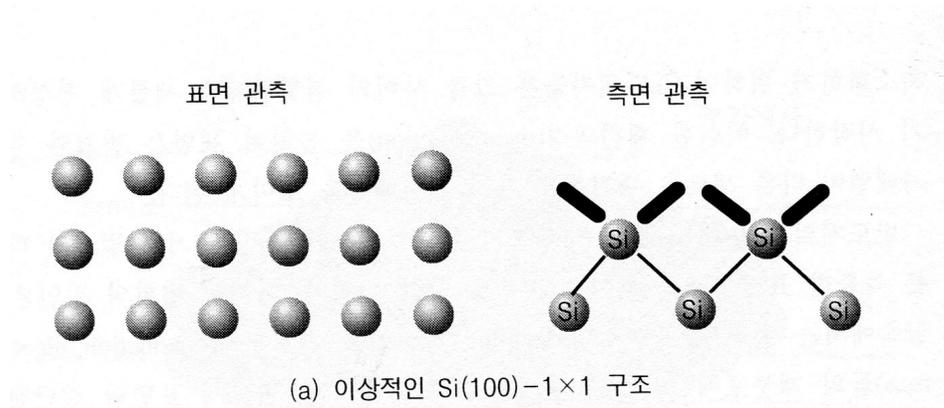
Surface reconstruction

- 낮은 지수 평면; 보통 표면원자들의 단순한 이완작용(relaxation)
- Relaxation; 표면구조의 큰 변화 없이 2차원 표면방향 또는 수직방향으로 결합길이 조정
 → 열역학적으로 보다 안정한 표면구조를 만듦
 → 이것으로 불충분한 경우 surface energy 최소화를 위하여 reconstruction함
- Reconstruction(재편과정); 표면원자들이 그들 사이의 결합관계를 새롭게 형성
 → 표면은 bulk 원자와 다른 새로운 주기성을 가진 원자배열을 보임



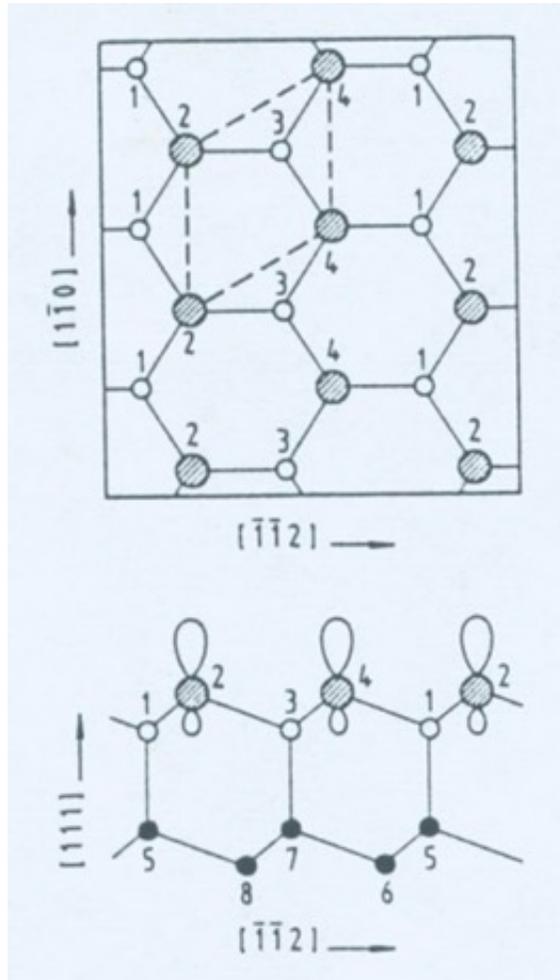
- 금속; dangling bond를 전도전자들의 재분포에 의해 그 존재를 약화
- 반도체: 표면의 dangling bond는 활성상태로 그대로 존재
 → dangling bond는 높은 에너지 상태로 그 수를 최소화하기 위해
 → 극단적인 방법으로 표면원자들의 재편을 도모
 → 거의 대부분의 표면들이 재편과정을 거쳐 bulk와 다른 표면구조를 보임

Surface reconstruction

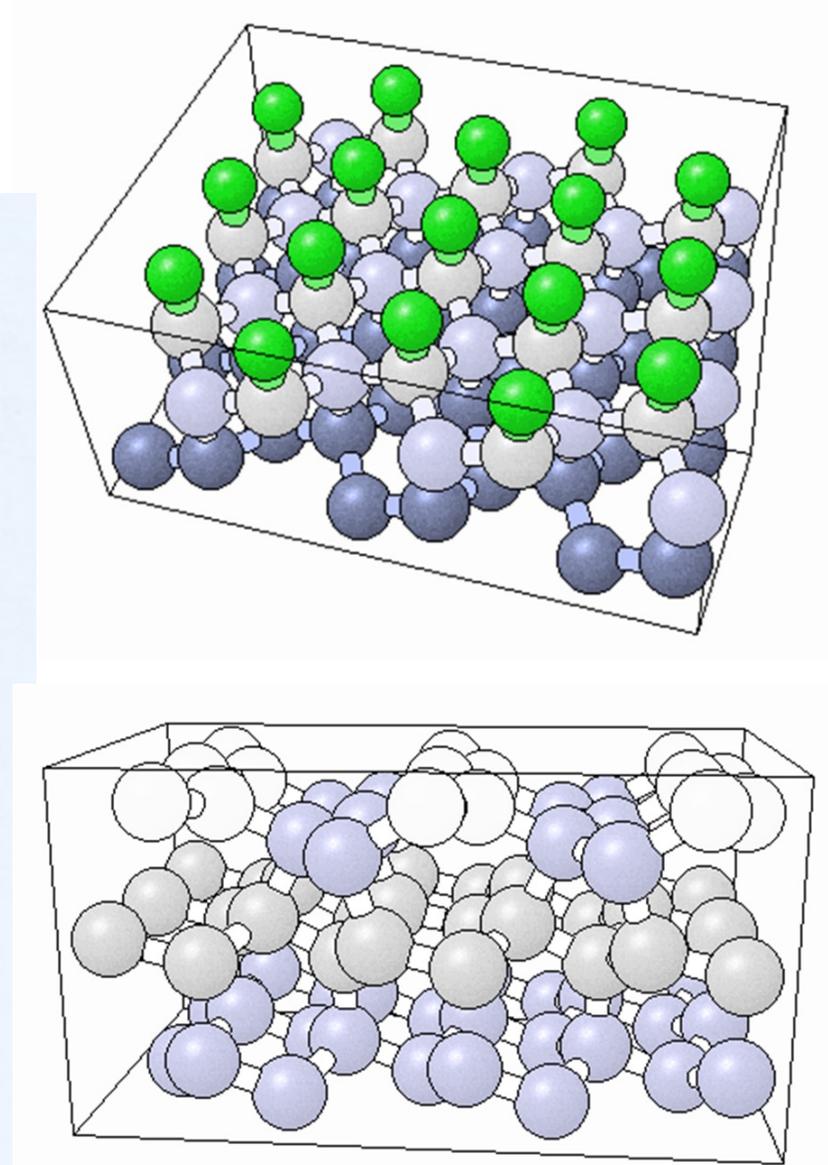
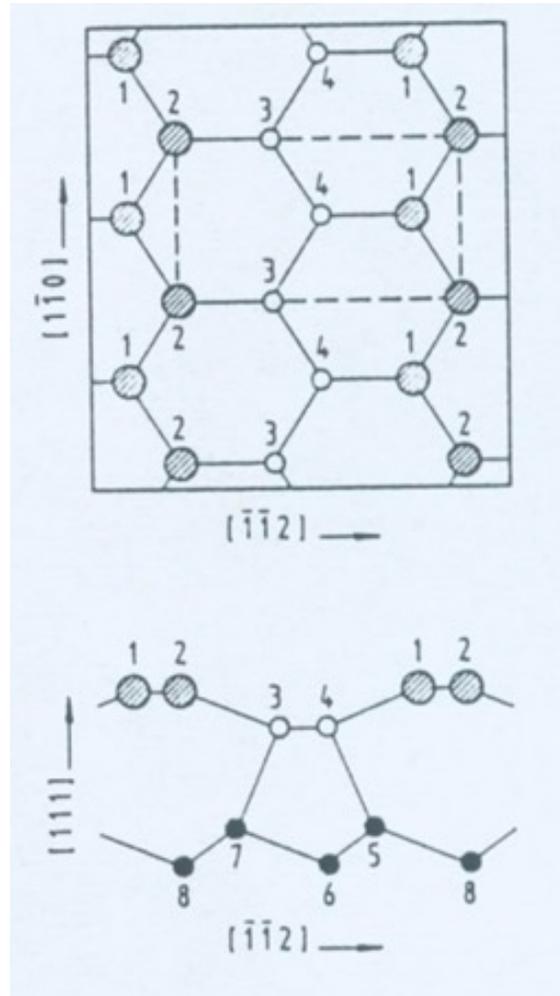


Surface reconstruction

Si(111)1x1



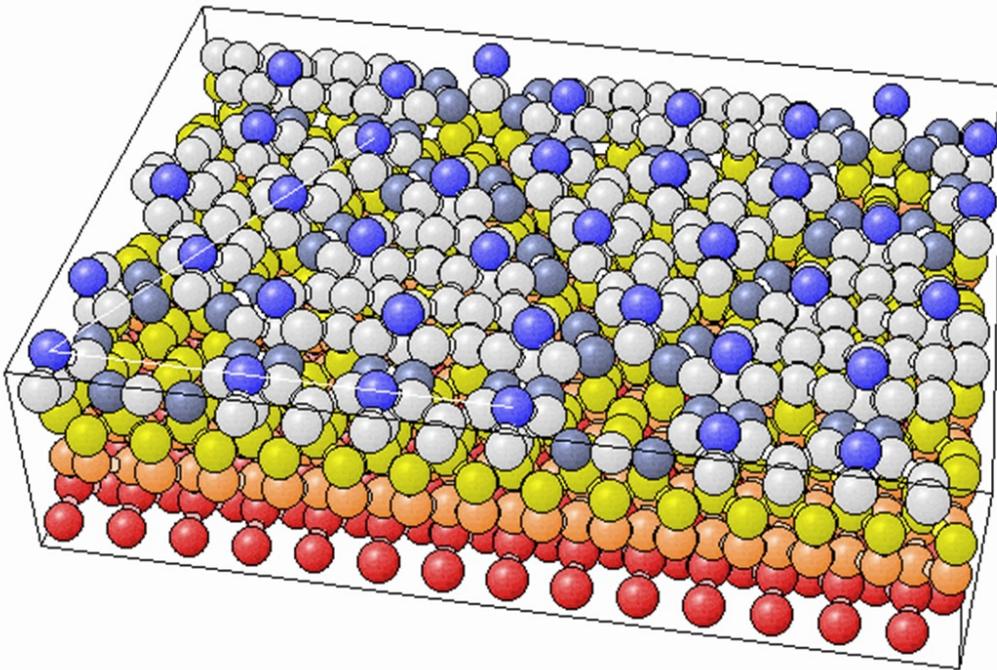
Si(111)1x1



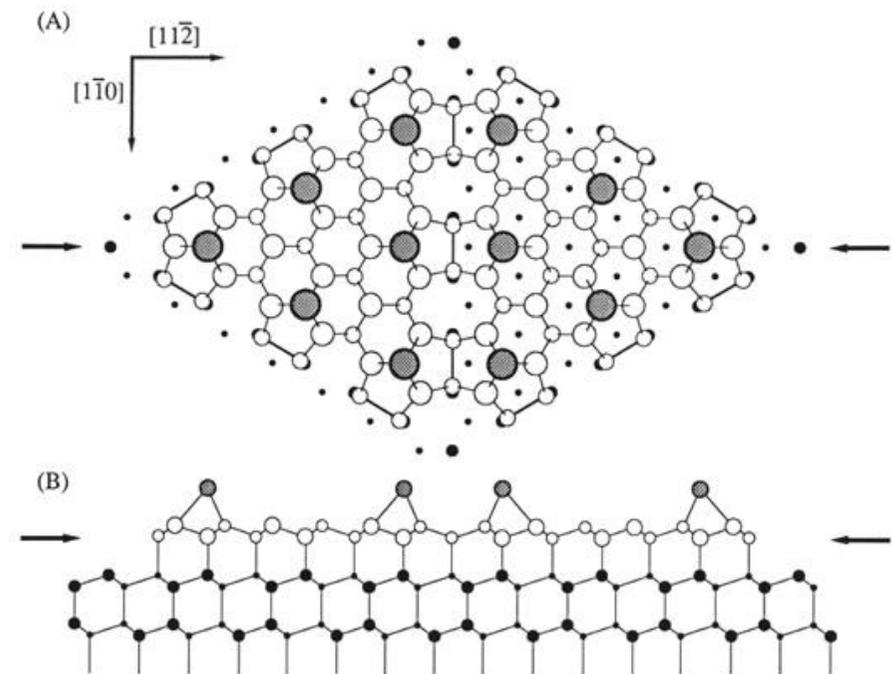
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/Balsac/BalsacPictures/SSDfig99.gif>

Surface reconstruction

Si(111)7x7

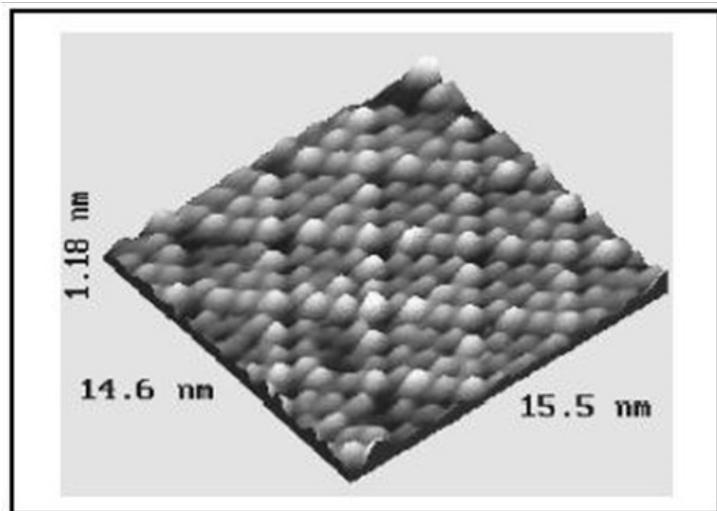
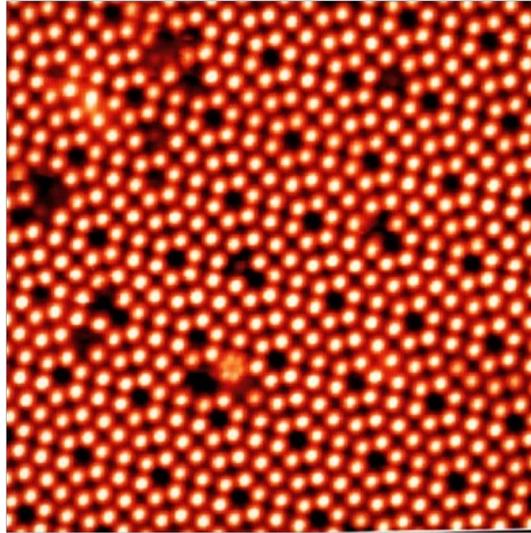


<http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/Balsac/BalsacPictures/SSDfig91.gif>



<http://www.geocities.jp/mitoh6/das7x701.jpg>

Surface reconstruction



http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_3/advanced/t3_3_1.html

Surface reconstruction

청정기판 표면에 새로운 원자를 소량 추가하여 흡착
→ 추가된 원자에 의하여 dangling bond를 소멸시키며 표면을 재편

