

CVD를 이용한 실리콘 나노와이어 성장

장준형, 윤동화
고려대학교 화공생명공학과

Growth of Silicon Nanowire using CVD

Jun-Hyoung Chang, Dong-Wha Yun
Dept. of Chemical and Biological Engineering, Korea Univ.

Abstract - 이 실험은 간단한 가열로(heating furnace)를 이용 thermal CVD(chemical Chemical Depositin) 방법을 사용하여, 촉매를 사용하지 않고 실리콘 나노와이어(Si nanowire)를 합성하는 방법에 대해서 연구한 것이다. 굴곡도(roughness)가 큰 알루미늄(Al_2O_3) 기판을 사용하여 금(Au)과 같은 촉매를 사용하지 않고 실리콘 나노와이어를 성장시켜 대략 20nm 전후의 지름을 가진 실리콘 나노와이어를 성장시킬 수 있었다. 이 방법은 금을 촉매로 이용하는 방법에 비하여 기판위에 증착되어 성장된 실리콘 나노와이어가 직전성을 가지지 못하고 꼬여있어서 나노와이어의 분산 과정에서 어려움이 존재하지만 촉매를 사용하지 않기 때문에 성장된 나노와이어에서 촉매를 제거해야하는 어려움을 생략할 수 있고, 기판 위에 촉매를 seeding 하는 작업을 거치지 않고도 20nm 정도의 실리콘 나노와이어를 성장시킬 수 있는 간단한 방법이다.

1. 서 론

현재 나노와이어(Nanorie, NW)는 미국 MIT가 미래를 변화시킬 10대 기술로도 선정할 만큼 각광받고 있다. 실리콘(Si)이나 갈륨질화물(GaN), 아연산화물(ZnO), 주석산화물(SnO_2) 등을 소재를 이론적으로는 수 나노미터(nm) 두께의 선 또는 블록으로 만들어 미세 공정에 활용할 수 있는 기술로 최근 나노소자·메모리·센서 등 전기·전자 분야는 물론이고 의료·환경 등 다양한 분야로 확대 적용하기 위한 연구가 잇따르고 있다.

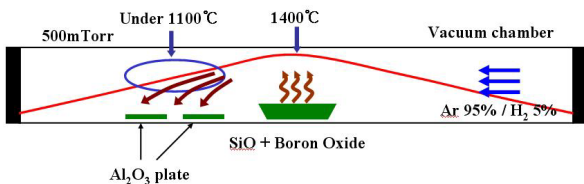
이중 실리콘 나노와이어는 이미 실리콘이 많이 사용되고 있는 전기·전자 소자 및 반도체 산업 분야에서 기술의 한계를 극복 더욱 작은 나노크기의 소자를 만들기 위한 핵심 기술로 많은 연구가 진행되고 있지만, 현재 일반적으로 사용되고 있는 금(Au)을 촉매로 사용하는 실리콘 나노와이어의 성장 방법은 촉매를 실리콘 나노와이어를 성장시키고자 하는 기판 위에 우리가 열고자 하는 나노와이어의 굵기 정도의 크기로 증착시켜야 하는 어려움이 있고, 촉매인 금을 제대로 제거 시켜주지 않으면, 나노와이어의 특성을 저하시키고, 공정에 사용되는 다른 장비와 소자의 품질저하를 가져온다. 또한 이를 극복하기 위해 사용되어지는 알루미늄(Al) 촉매 역시 상대적으로 나노와이어 및 전기소자들의 특성저하를 가져오지 않는 장점이 있지만, 이 방법 역시 촉매로 사용된 알루미늄을 제거하기 힘들다는 단점이 있다.

본 연구에서는 가열로(Heating furnace)를 이용, Thermal CVD 방법으로 촉매를 사용하지 않고 직접 알루미늄(Al_2O_3) 기판위에 붕소(B)가 도핑된 실리콘 나노와이어를 성장시켜 보았다.

2. 본 론

2.1 실험방법

Thermal CVD를 이용한 실리콘 나노와이어의 성장공정은 그림 1에 나타난바와 같이 간단한 가열로(furnace)를 이용하여 손쉽게 실리콘 나노와이어를 얻을 수 있는 방법이다.



〈그림 1〉 실리콘 나노와이어 합성을 위한 thermal CVD 방법

가열로의 길이는 약 50cm 정도이며 지름은 약 4inch 정도로 중간에 24시간 동안 분쇄(ball milling)한 Silicon Monoxide(SiO) + Boron Oxide

(BO) powder를 가열로의 중앙에 위치시킨다.

가열로에는 아르곤(Ar) 95% + 수소(5%) 혼합가스가 주입되어 가열로를 통과하여 빠져 나가며 가스가 빠져나가는 출구에 펌프를 설치하여 약 500mTorr 정도로 가열로 내의 압력을 유지하였다.

주입가스에 수소를 첨가하는 이유는 아르곤만을 사용할 경우에 도핑 농도가 높아지는 단점을 보완하는 역할을 한다.

SiO 의 증발온도(Evaporation Temperature)는 1100 ~ 1400°C 정도로 가열로의 중간에서 $SiO + BO$ powder가 증발되고 가열로의 온도가 1100°C 이하로 떨어지는 지점 부근에 위치시킨 알루미늄(Al_2O_3) 기판 위에 실리콘 나노와이어가 성장하게 된다.

그림 1에서 보듯이 가열로의 내부 중앙의 1400°C부터 가장자리로 갈수록 온도가 감소하여 끝부분에서는 400°C 이하의 온도 분포를 나타내는데 이는 가열로의 가장자리 부분이 원료와 기판을 투입할 수 있도록 열고 닫을 수 있는 구조로 되어 있고 이 부분이 진공을 유지하도록 하기 위해 고무링으로 밀폐시키는 형태이기 때문에 고무링의 손상을 방지하기 위하여 냉각수를 사용하고, 이것이 가열로 내에서 우리가 원하는 온도구배를 얻을 수 있는 이유이다.

알루미늄 기판을 실리콘 나노와이어의 성장에 사용한 이유는 그림 2에서 볼 수 있듯이 알루미늄 기판은 매우 거칠고 따라서 매우 큰 굴곡도(roughness)를 가진다. 따라서 이런 거친 표면이 일반적인 촉매를 이용할 때의 금입자가 seed의 역할을 하는 것과 마찬가지로 알루미늄 표면의 거친 입자들이 seed의 역할을 할 것으로 예상 선택하였고 실제 매끈한 표면을 가진 실리콘 기판(Si wafer)을 이용하여 실리콘 나노와이어를 성장시켰을 경우 성장이 잘 되지 않는 것을 관찰할 수 있었다.



〈그림 2〉 알루미늄 기판의 표면

2.2 실험결과

우선 처음에 SiO 의 증발온도가 1100 ~ 1400°C임을 알고 $SiO + BO$ 의 투입량을 0.25g 이며 초기 가열로의 온도를 1200°C 성장시간(1200°C까지 온도 증가 이후 유지시간)을 30분, 60분, 90분, 120분으로 각각 설정하였다.

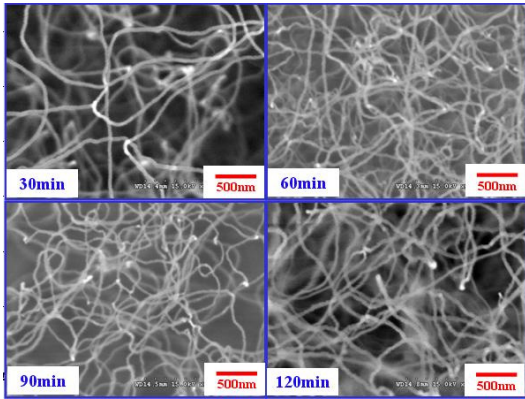
2.2.1 실리콘 나노와이어의 성장

그림 3에서 볼 수 있듯이 1200°C 이상의 온도에서 30분 이상의 성장시간으로도 약 20nm 정도의 굵기를 가진 실리콘 나노와이어가 성장됨을 알 수 있다.

각각의 경우에 성장된 실리콘 나노와이어의 굵기는 대략 20nm 전후로 큰 차이를 보이지 않았지만, 성장시간이 증가할수록 기판위에 성장된 실리콘 나노와이어의 서로 꼬여있는 정도가 더욱 심해지는 것을 관찰할 수 있었고, 이렇게 성장된 실리콘 나노와이어를 에탄올 상에 분산(dispersion)시켜서 직선 형태상의 나노와이어를 얻고자 할 경우 꼬여있는 실리콘 나노와이어를 풀어주기 위하여 분산과정의 시간이 더욱 길어지게 되었다.

하지만 이 실험과정을 통하여 의문점이 하나 생기게 되었는데, 각각의 경우 투입된 원료가 모두 소비되었지만 성장시간이 길어짐에 따라 기

관위에 성장된 실리콘 나노와이어 층의 두께가 점차 증가하는 것을 육안을 통해서 관찰할 수 있을 정도였고, 시간의 증가에 따라 원래 원료인 SiO의 색깔인 암갈색에서 순수한 Si의 색깔에 가까운 회색에 가깝게 성장된 나노와이어의 색깔이 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

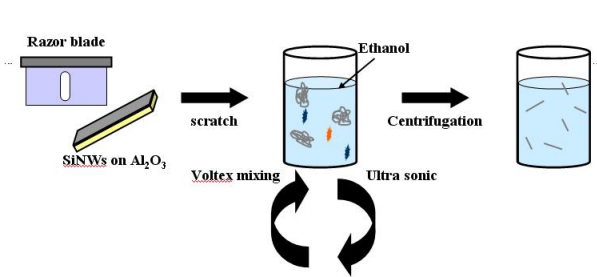


〈그림 3〉 알루미늄 기판의 SEM image

2.2.2 성장된 실리콘 나노와이어의 분산

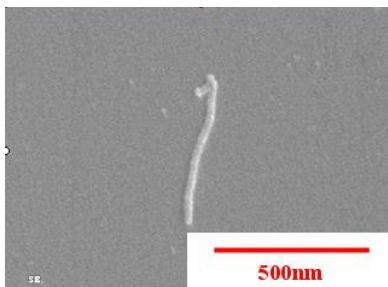
그림 3에서와 같이 기판 위에서 성장되어 서로 꼬여있는 실리콘 나노와이어를 사용하기 위해서는 나노와이어를 각각의 바닥으로 분산시키는 작업이 필요하다.

그림 4는 기판에 성장된 실리콘 나노와이어를 분산시키는 과정을 나타낸 것인데 기판 위에 성장된 실리콘 나노와이어 층이 단순한 고주파(Ultrasonic)진동 등의 방법으로는 떨어지지 않기 때문에 면도칼을 이용하여 기판에서 긁어내는 과정을 거친 이후 여러 단계를 거쳐 최종적으로 원심분리기를 통하여 불순물을 제거한 후 순수한 나노와이어를 얻을 수 있었다.



〈그림 4〉 실리콘 나노와이어의 분산과정

그림 5는 이러한 과정을 거쳐 분산된 실리콘 나노와이어의 SEM 사진인데 분산과정상에서 너무 강한 고주파 진동은 나노와이어를 너무 짧은 길이로 끊어버리는 문제가 있으므로 적당한 진동을 거쳐서 나노와이어를 분산시켜야 한다.



〈그림 5〉 분산된 실리콘 나노와이어

2.2 이후의 실험

시간이 증가함에 따라 성장된 실리콘 나노와이어의 색깔이 점차 회색으로 변하는 것을 관찰한 후 성장 온도가 1400℃로 높인 이후 성장시간

을 4시간으로 하여 와이어를 성장시켜 보았더니 성장된 와이어의 층이 더욱 두꺼워짐과 동시에 성장된 실리콘 나노와이어의 색깔이 거의 순수한 실리콘 나노와이어의 색깔인 회색으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

이는 투입된 원료의 양과 조건이 일정한 상태에서 시간에 따라 일정한 흐름으로 무한정 투입되는 아르곤과 수소 혼합가스에서 수소가 원료 및 초기에 성장된 실리콘 나노와이어 내의 산소와 반응하여 수증기가 생성되고 이것이 가스의 흐름과 함께 제거됨으로 인해서 SiO의 색깔이 암갈색이 아닌 순수한 Si의 색깔인 회색을 띠는 것으로 생각되어지며 성장된 나노와이어의 층이 점차 두꺼워지는 것은 원료의 양이 동일한 조건에서 성장된 와이어가 시간에 따라 점차 구조적으로 변화를 보이게 되는 것으로 생각해 볼 수 있다.

초기에 투입된 원료의 상태는 비결정성 상태(amorphous)인데 점차적으로 와이어의 구조가 시간의 변화에 따라 단결정 상태(single crystal)로 변화하는 것으로 예측되어진다.

3. 결 론

본 연구에서는 간단한 가열로(Heating furnace)를 이용, Thermal CVD 방법으로 촉매를 이용하지 않고 붕소(B)가 도핑된 실리콘 나노와이어를 성장시켜 보았다.

이번 연구에서는 단지 붕소(B)가 도핑된 실리콘 나노와이어를 성장시켜 보는 것에 만족하였지만, 이번 연구를 통하여 알루미늄(Al_2O_3) 기판 위에 나노와이어를 성장시키는데 있어서 단지 원료로 사용되어진 SiO와 BO의 증발온도인 1100℃ 보다 더 높은 충분한 온도를 가하고, 2시간 이상 정도의 충분한 시간 동안 가열해줄 경우 실리콘 나노와이어의 색깔이 SiO의 색깔인 암갈색이 아닌 순수한 실리콘의 색깔인 회색에 가깝게 나타났고 이는 높은 온도와 오랜 시간동안 성장을 진행시킬 경우 무한정 주입되는 수소(H_2)에 의하여 SiO와 BO에 포함된 산소(O)가 반응하여 수증기를 생성 산소가 제거되게 되어 보편이 도핑된 순수한 실리콘 나노와이어가 얻어질 것으로 생각되어진다.

비록 나노와이어가 붕소(B)으로 도핑된 경우 나노와이어에 산소(O)가 존재하여도 전기적 특성에 문제가 없는지 모르지만 포함된 산소가 전기소자들에 나쁜 영향을 미치는 경우 또 붕소(B)나 인(P)가 도핑되지 않은 순수한 나노와이어가 필요한 경우 충분한 가열온도와 시간을 통해서 산소가 제거된 순수한 실리콘 나노와이어의 성장이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross and R. M. Tromp, "The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires", nature, 440, 69-71, 2006
- [2] Kim, Kyung Hwan; Keem, Kihyun; Jeong, Dong Young; Min, Byungdon; Cho, Kyoungah; Kim, Hyunsuk; Moon, Byung Moo; Noh, Taeyong; Park, Jucheol; Suh, Minchul; Kim, Sangsig, "Photocurrent of Undoped, n- and p-Type Si Nanowires Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Volume 45, 4265-4269, 2006
- [3] Zhang Z., Fan X.H., Xu L.; Lee C.S., Lee S.T., "Morphology and growth mechanism study of self-assembled silicon nanowires synthesized by thermal evaporation", Chemical Physics Letters, Volume 337, 18-24, 2001
- [4] Li C.P., Sun X.H., Wong N.B., Lee C.S., Lee S.T., Teo B.K., "Ultrafine and uniform silicon nanowires grown with zeolites", Chemical Physics Letters, Volume 365, 22-26, 2002
- [5] R.-Q. Zhang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee., "Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires", Advanced Materials, Volume 15, 635-640, 2003