

# 반도체 나노선의 기상 합성 및 성장기구

글 \_ 권석준, 박재관 | 한국과학기술연구원 나노과학연구본부 나노재료연구센터  
jgpark@kist.re.kr

## 1. 서 론

최근 양자점(quantum dots)과 양자선(quantum wires), 그보다 크기가 조금 더 큰 나노선(nanowires), 나노막대(nanorod), 나노튜브(nanotubes) 등의 저차원 소재가 주목을 받고 있다. 나노선의 경우 고유의 나노미터 단위의 크기, 양자 제한효과(quantum confinement effects), 높은 결정성, 자기 조립효과(self-assembly), 내부 응력 감소 효과, 고비표면적 등, 기존의 벌크형 재료에서는 나타나지 않는 새로운 특성이 보이기 때문에, 향후 바이오, 에너지, 환경, 구조 재료, 전자재료, 센서 등의 다양한 분야에서 기초가 되는 재료로 응용할 수 있다.<sup>1)</sup> 전 세계적으로 반도체 나노선에 대해 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 국내에서는 서울대학교, 연세대학교, 고려대학교, 포항공과대학교 등 다양한 연구기관에서 연구가 진행 중이며, 한국과학기술연구원(KIST)에서 SiC, AlN, InGaN, Si, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe 같은 화합물 반도체, ZnO, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 산화물 반도체 등 다양한 조성의 나노선을 다양한 방법으로 합성, 변조, 배열, 소자화, 성장기구의 해석을 포함하는 종합적인 연구를 진행하고 있다.<sup>2-17)</sup> 본 총설에서는 KIST에서 이루어진 반도체 나노선의 기상 합성 및 성장기구에 관련된 연구에 대해 집중적으로 알아보고자 한다.

## 2. 반도체 나노선의 기상합성

반도체 나노선의 합성을 위해 가장 많이 사용되는 방법은 기상 방법(vapor phase transport)이다. 이러한 방법의 예로서 열증착 방법(thermal evaporation), 화학기상

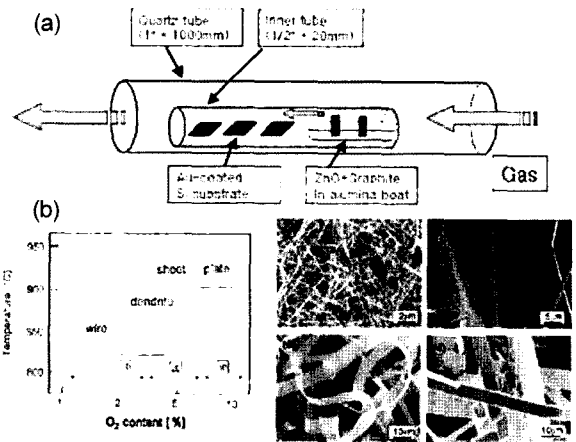
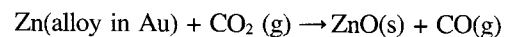
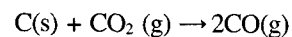
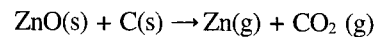


Fig. 1. (a) 탄소환원 열분해법에 의한 ZnO 나노선의 합성 방법 (b) 탄소환원 열분해법에서 O<sub>2</sub> 제어에 의해 얻어지는 다양한 ZnO 나노구조체의 형상 분포도와 대표적인 SEM 이미지.

증착법(CVD, chemical vapor deposition), 펄스 레이저 증착법(PLD, pulsed laser deposition) 등의 방법이 이용될 수 있다.<sup>1)</sup> 실험적으로 가장 간단히 사용될 수 있는 방법은 탄소환원열분해법(carbothermal reduction)과 화학기상증착법이다. 먼저 탄소환원열분해법에 대해 살펴본다 (Fig. 1(a) 참고). 높은 온도 영역에서 탄소는 다음의 식에 나타난 반응에 의해 고체 ZnO를 기체 상태의 Zn로 환원시킨 후 지속적으로 공급되는 탄소와 이산화탄소가스에 의해 다음의 반응이 연속적으로 일어나게 된다.



탄소환원 열분해법에서는 미량의 산소가 반응 전체에

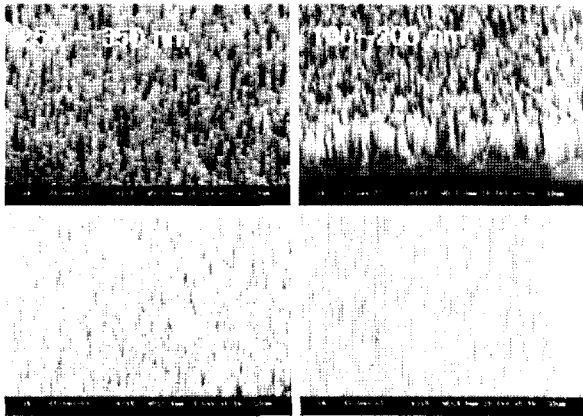


Fig. 2. LP-MOCVD 방법에 의해 합성된 ZnO 나노로드의 구조

있어 반응물의 형상을 결정하는 역할을 하는데 이때 기상에서의 산소 가스의 분압과 반응 온도를 적절하게 조절함으로써 Fig. 1(b)의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 ZnO 나노선 뿐만 아니라 나노빔(nanocomb), 나노시트(nanosheet) 등의 특이한 나노구조체를 합성할 수 있다.<sup>2,5)</sup>

금속유기물 화학증착법(MOCVD, metal-organic CVD)을 통해서도 ZnO 나노막대(nanorod)를 합성할 수 있는데, 이때 합성된 나노막대는 기판에 수직으로 성장하게 된다. 대부분 기판과 결정면이 맞지 않은 상황에서 나노선이 수직으로 성장하는 이유는 수직 방향이 전체 나노선의 열역학적 에너지, 즉 계면에너지를 최소화할 수 있기 때문이며, 기판이 평평하지 않더라도 접촉되는 기판의 방향에 정확하게 수직으로 성장하는 것이 제일 안정한 것임은 이론적으로 증명된 바 있다.<sup>15)</sup> 여러 반응 조건 중에서도 상대적으로 저진공인 LP-MOCVD(low pressure MOCVD)가 이러한 나노막대의 합성에 있어 매우 유리한데, 그 이유는 저진공 같은 반응 조건이 있어야만 금속 촉매 없이도 나노막대가 자기 조립되는 성장 기구에 의해 자라게 되는 조건이 형성되기 때문이다. 금속 촉매 없이 나노막대를 합성하는 경우 구조 제어는 주로 금속유기물 원료의 농도 및 산소 분압을 제어함으로써 가능하다. Fig. 2에는 MOCVD법으로 제조된 ZnO 나노막대의 대표적인 SEM 이미지를 나타내었다.

### 3. 반도체 나노선의 성장기구

#### 3.1 촉매 성장의 경우

반도체 나노선이 기상으로 합성될 경우 성장 기구는 크게 두 가지로 나뉠 수 있다. 첫 번째 경우는 촉매가 나노선의 성장에 관여하는 경우이다.

이 경우 촉매는 나노선 성장을 위한 핵의 역할을 하는데 기상으로 전달되어 오는 나노선의 전구체 물질이 핵의 표면에서 포화되어 핵 속으로 확산되어 들어간다. 이는 촉매 핵의 형성이 반도체 나노선의 성장과 동시에 일어나는 과정이 아니라 성장에 앞서 일어나는 과정임을 의미하는 것이다.<sup>18-29)</sup>

일반적으로 나노선의 성장을 돕기 위하여 실리콘, 사파이어, GaN, SiO<sub>2</sub> 등의 결정질 기판에 금 촉매를 2nm 정도의 두께로 미리 열 증착법으로 증착시킨다. 고온에서 기상의 Zn는 금 촉매와 만나서 공용 반응으로 액상 핵이 형성한다. 이 액상 핵에 추가로 Zn 전구체가 계속 공급되면 공용된 핵이 열적 평형으로 견딜 수 있을 정도의 농도를 넘어서게 되는 시점에서 추가적으로 공급된 과포화된 Zn의 전구체 물질이 공용된 핵 밖으로 밖으로 확산되어 나와서 결정성을 가진 고체로 바뀌며 석출된 Zn는 이산화탄소와 반응하여 고온에서 산화된 후, ZnO 나노선으로 전환된다. 이때 ZnO 나노선은 공용된 금속 핵 바로 뒤에서 한 방향으로 결정성(육방정계)을 가지며 길게 자라게 된다. 이 때 성장 방향은 핵의 결정성, 전구체 물질의 결정성, 계면 에너지 등의 변수에 의해 결정된다. 경우에 따라서는 성장 방향이 두 가지 이상인 경우도 있다.<sup>19)</sup> 이러한 반응 기구를 기상-액상-고상 연속(VLS, vapor-liquid-solid) 성장기구라고 한다. 이러한 VLS 성장기구는 전이 금속 촉매를 사용하여 나노선을 기상 합성할 때 대부분의 나노선 성장을 설명할 수 있는 이론적 배경이다.<sup>1)</sup> VLS 성장 기구에 대한 간단한 모식도가 Fig. 3에 나와있다.

실험적으로 보고된 대부분의 촉매는 금, 철, 백금, 니켈 같은 전이 금속이며, 이러한 전이 금속들이 기상 성장에 있어 핵의 역할을 할 수 있는 근거는 이들이 결합을 이룰 수 불안정한 상태의 전자를 많이 가지고 있기 때문이다. 특히 각종 기상 합성 방법 중에서도 탄소열 환원법이나 레

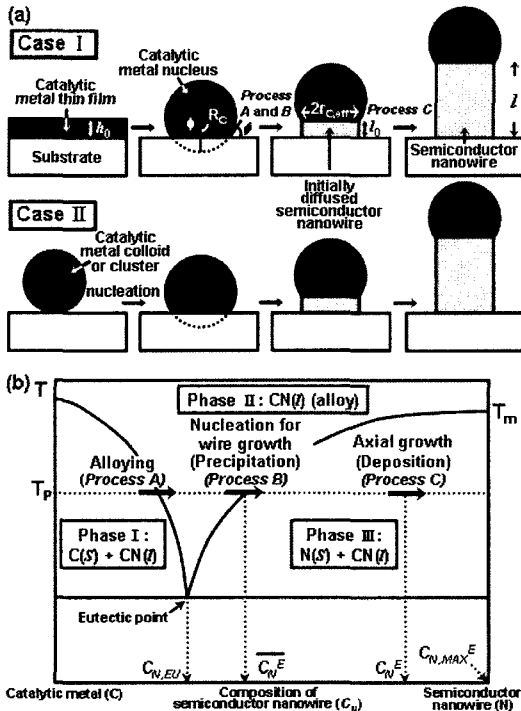


Fig. 3. (a) 금속 박막(위), 콜로이드 상(아래)의 금속으로부터 촉매용 금속 핵이 형성되어 반도체 나노선이 VLS 성장 기구에 의해 자라는 모식도 (b) VLS 성장 기구에 의해 반도체 나노선이 성장할 경우의 상 변화도

이저 증착법 등에서 이러한 금속 촉매 핵은 반도체 나노선의 합성에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 이러한 전이 금속 촉매가 핵으로 형성되기 위해서는 두 가지 방법으로 형성 시작 전의 상태를 나눌 수 있다. 첫 번째 경우는 금속 촉매 박막이 미리 평평한 기판 위에 일정한 두께를 가지고 형성되어 있는 경우이다. 이 경우는 Fig. 3(a)의 Case 1에 해당하는 경우이다. 이 때 금속 박막이 금속 핵으로 변화하는 과정은 나노선의 성장에 앞서 일어난다. 또한 형성된 금속 핵의 반지름은 이후 나노선의 동일 면적 당 수밀도(number density)와 나노선의 반지름을 결정하는 중요한 요소가 된다. 두께  $h_0$ 의 금속 핵이 기판의 표면 위에 일정한 간격,  $D$ 를 가지고 형성될 때 금속 핵의 고유 반지름,  $R_C^*$ 과  $D$ 사이에는 다음과 같은 기하학적인 관계식이 있다.

$$R_C^* = \left[ \frac{3\sqrt{3}D^2h_0}{4\pi(2 - \cos\phi)(1 + \cos\phi)^2} \right]^{1/3}, \quad (1)$$

위의 식에서  $\phi$ 는 금속 핵이 표면 위에 형성될 때의 접촉각의 보각이다. 위의 관계식에서  $R_C^*$ 과  $D$ 는 서로 종속관계에 있음을 알 수 있다. 먼저  $R_C^*$ 이  $D$ 에 앞서서 결정되는 경우를 생각해 보자. 이종 물질 간의 핵 형성에 관한 전통적인 열역학적인 박막 형성 이론에 의하면  $R_C^*$ 는 핵 형성에 필요한 자유에너지  $\Delta F_C$ 의 최소화로 얻어지는 물리적인 양이다.<sup>14,30)</sup>

$$\begin{aligned} \Delta F_C &= \frac{\pi R_C^3}{3} (2 + 3 \cos\phi - \cos^3\phi) \Delta G_{VC} \\ &\quad + \pi R_C^2 (\gamma_{CS} - \gamma_{SV}) \sin^2\phi \\ &\quad + 2\pi R_C^2 \gamma_{CV} (1 + \cos\phi), \Delta G_{VC} \\ &= -\frac{kT_p}{\Omega_C} \ln\left(\frac{P_C}{P_C^E}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

위의 식에서  $k$ 는 볼츠만 상수,  $T_{PC}$ 는 기상 합성 온도,  $\gamma$ 은 계면장력, 아래첨자 C, S, V는 각각 금속 핵, 기판, 대기를 의미한다. 이들 계면 장력 간에는 다음과 같은 관계식,  $\gamma_{CS} - \gamma_{SV} = \gamma_{CV} \cos\phi$ 이 존재한다. 또한  $\Delta G_{VC}$ 는 금속의 단위 부피  $\Omega_C$  당 상 변화에 따른 자유에너지 변화를 의미하며,  $P_C$ 와  $P_C^E$ 는 각각 과포화된 금속 물질의 분압과 평형상태에서의 분압을 의미한다. 방정식 (2)에서 자유에너지의 최소화를 통해  $R_C^*$ 는 다음과 같이 구해질 수 있다.<sup>14,30)</sup>

$$R_C^* = -\frac{2\gamma_{CV}}{\Delta G_{VC}}, \quad (3)$$

금속 핵과 나노선 전구체 물질 간의 융화 과정 속에서 과포화된 나노선 전구체 물질이 금속 핵으로부터 석출되어 나올 때 나노선이 형성되기 시작한다. 대부분의 나노선 형상을 살펴보면 나노선은 금속 핵이 상대적으로 평평한 부분을 갖추고 있는 부분에서 석출되어 성장하기 시작하는 모습을 볼 수 있는데 이것은 과포화된 나노선 전구체 물질의 형성이 상대적으로 낮은 표면 에너지를 갖는 곳에 집중되며 그 부분이 대부분 평평한 계면을 이루고 있음을 의미한다. 최초로 석출되어 나온 전구체 물질은 평균 자유 행로(mean free path)가 제한되어 있기 때문에 초기 확산 길이  $l_0$ 도 제한되어 있다. 이 때 초기에 형성되는 나노선의 임계 반지름을  $r_c^*$ 이라고 할 때,  $r_c^*$ 는 전체적인 자유에너지  $\Delta F_N$ 의 최소화를 통해 얻어질 수 있다.<sup>14)</sup>

$$\begin{aligned} \Delta F_N &= \pi r_C^2 l_0 \Delta G_{VN} + \pi r_C^2 (\gamma_{NS} - \gamma_{SV}) \\ &\quad + \pi r_C^2 (\gamma_{NC} - \gamma_{NV}) + 2\pi r_C l_0 \gamma_{NV} \\ &\quad + \pi (R_C^{*2} \sin^2 \phi - r_C^2) \gamma_{CV}, \Delta G_{VN} \quad (4) \\ &= -\frac{kT}{\Omega_N} \ln\left(\frac{P_N}{P_N^E}\right), \end{aligned}$$

위의 방정식에서  $P_N$ 는 과포화된 나노선 물질의 분압,  $P_N^E$ 는 평형 상태에서의 분압을 의미한다.  $\Delta G_{VN}$ 는 나노선 전구체 물질의 상변화에 의한 에너지 변화이다. 이때  $r_C^*$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} r_C^* &= \frac{\gamma_{NV}}{\gamma_{NV} \left( \frac{2 + \cos \theta_N}{l_0} \right) - \Delta G_{VN}} \quad (5) \\ &= \frac{\Omega_N \gamma_{NV}}{\Omega_N \gamma_{NV} \left( \frac{2 + \cos \theta_N}{l_0} \right) + kT \left[ \ln\left(\frac{P_N}{P_N^E}\right) + \ln\left(\frac{P_N^E}{P_N^E}\right) \right]} \end{aligned}$$

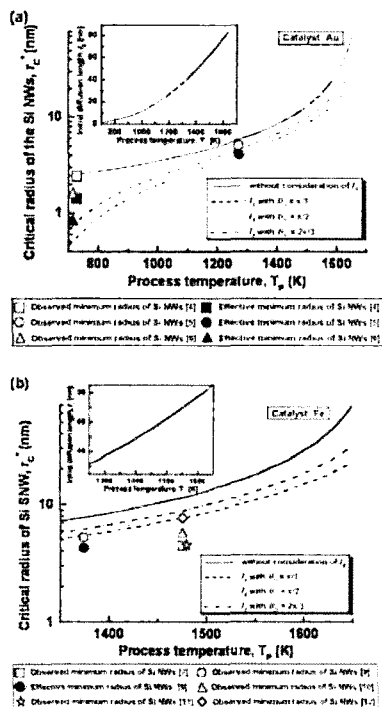


Fig. 4. 기상 합성 온도에 따른 Si 나노선의 임계 반지름의 이론적인 변화도와 실제 실험치와의 비교. 실험치는 문헌에 보고된 값을 사용하였다. (a)는 Au를 촉매로 사용했을 경우, (b)는 Fe를 촉매로 사용했을 경우에 대한 결과이다.

위의 방정식에서  $P_N^E$ 는 나노선 전구체 물질의 비평형 상태에서의 분압을 의미한다.

Fig. 4에는 Si 나노선의 경우, Au 촉매와 Fe 촉매를 통해 VLS 과정으로 성장할 때 공정 온도에 따른 임계 반지름의 변화를 보여주고 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Au, Fe의 경우 모두 초기 확산 길이  $l_0$ 를 고려한 이론적인 예측이 그렇지 않은 전통적인 이론보다 더욱 실험치에 근접한 양상을 보여주고 있음을 알 수 있다. 비교에 사용한 실험치는 문헌에 보고된 경우 TEM 사진으로 크기를 확실하게 판별할 수 있는 자료만 사용하였다.<sup>22-29)</sup>  $r_C^*$ 이  $R_C^* \sin \phi$ 보다 작은 경우, 흔히 볼 수 있는 나노선의 모양이 예측되지만, 계산된  $r_C^*$ 의 값이  $R_C^* \sin \phi$ 의 값보다 큰 경우, 석출된 반도체 나노선 전구체 물질은 자동적으로  $R_C^* \sin \phi$ 에 따른 반지름을 갖게 되는데 그 이유는 앞서 언급했듯이 휘어진 면에서보다 평평한 면에서의 표면에너지가 더 낮아서 그쪽으로 물질이 이동하기 때문이다.

반대로 금속 촉매 핵의 수밀도가 임계반지름보다 먼저 결정되는 경우를 생각해 보자. 이 경우는 Fig. 3(a)의 Case 2에 해당하는 경우이다. 이 때 먼저 결정되는 수밀도는  $D$ 를 결정하고 그에 따라  $R_C^* \sin \phi$ 도 결정된다. 금속 핵이 최초에 금속 박막으로부터 형성된 경우, 금속 박막이 고온에서 자동적으로 핵으로 분리되는 박리 이론(dewetting)에 따라 다음의 식과 같이  $D$ 가 결정된다.

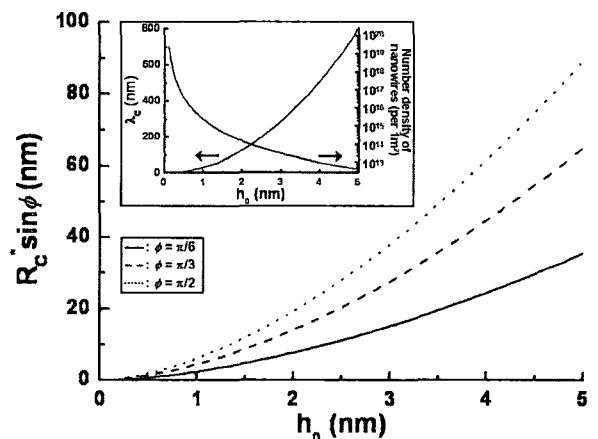


Fig. 5. 금속 박막의 두께에 따른 금속 촉매 핵의 크기의 변화도. 왼쪽 안의 그래프는 박막 두께에 따른 박리 패턴의 주기 분포 관계식과 표면 패턴의 수밀도 관계식을 보여준다.

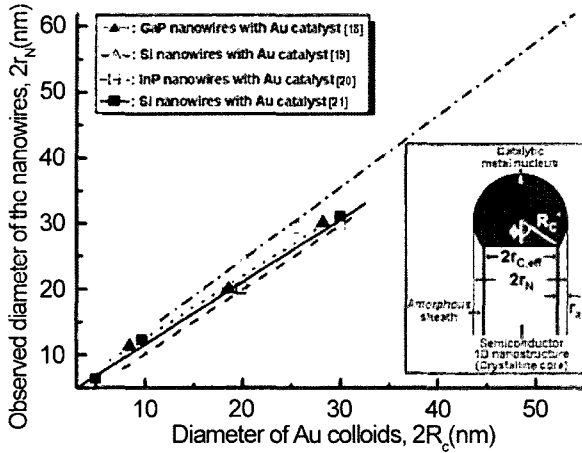


Fig. 6. 콜로이드 상의 금속 촉매 핵의 크기와 반도체 나노선의 크기와의 상관관계.

$$D = \frac{4\pi^{3/2} \gamma_{CV}^{1/2}}{A_{eff}^{1/2}} h_0^2, \quad (6)$$

위의 식에서  $A_{eff}$ 는 금속 박막의 Hamaker 상수이다. 따라서  $R_c^* \sin\phi$ 도 다음과 같이 결정된다.

$$R_c^* = \left[ \frac{12\sqrt{3}\pi^2 \gamma_{CV}}{A_{eff}(2 - \cos\phi)(1 + \cos\phi)^2} h_0^5 \right]^{1/3}, \quad (7)$$

방정식 (7)에서 결정된  $R_c^* \sin\phi$ 의 값이 열역학적으로 결정되는 값인 방정식 (3)에 나타난  $R_c^* \sin\phi$ 의 값보다 작을 경우, 금속 촉매 핵은 열역학적으로 불안정한 상태에 놓일 수 있으나, 이 때 핵 형성에 있어서는 반응 동역학적인 측면이 열역학적인 측면보다 우세하므로 기판의 표면 위에 금속 핵이 안정하게 존재할 수 있다. Fig. 5에는 금속 박막의 두께에 따른 금속 핵의 임계 반지름의 변화가 나타나 있다.

촉매로 활용되는 금속은 박막의 형태가 아닌 콜로이드 상으로 공급될 수도 있다. 이 경우 반응 조건에 따라 콜로이드 상의 금속 촉매 핵의 수밀도와 임계 크기가 결정되므로 이 두 가지 변수는 직접적인 연관 관계가 없다. 콜로이드 상의 금속 촉매 핵을 사용하는 대부분의 실험 결과에서 나타나듯이 반도체 나노선의 임계 반지름과 금속 촉매 핵의 반지름 사이에는 뚜렷한 상관관계가 존재한다.

어떤 실험 결과에서는 금속 핵의 반지름보다 오히려 반도체 나노선의 반지름이 크게 나타나는 경우가 있는데 이것은 나노선 자체의 크기가 금속 핵의 반지름보다 커서라기보다는 나노선이 형성된 후 곁에 추가적으로 생기는 비정질 산화물층이 덧입혀져서 생기는 결과로 보여진다. Fig. 6에서는 문헌에 보고된 여러 가지 종류의 나노선이 콜로이드 상의 Au 핵과 반응하여 성장하는 경우<sup>[18-21]</sup>, 나노선의 반지름과 금속 핵의 반지름 사이의 상관 관계를 보여주고 있다. 그림에도 나타나 있듯이, 직선의 상관관계는 콜로이드 상의 금속 핵을 기상 반응에 사용하였을 경우 나노선의 크기가 금속 핵의 크기에 의해서만 결정됨을 보여준다. Table 1에서는 이러한 이론적인 예측과 실제 실험치의 비교를 통해 이러한 상관 관계가 물질에 관계 없이 이루어지는 것임을 보여주고 있다.

### 3.2 반도체 나노선이 촉매 없이 성장하는 경우

반도체 나노선이 기상 합성법으로 성장할 때 반드시 금속 촉매가 필요한 것은 아니다. 금속 유기물 화학기상 증착법을 이용하여 바로 반도체 나노선을 합성하는 경우 금속 촉매 핵 없이도 다소 짧은 나노막대가 표면에 수직으로 성장함이 문헌적으로 많이 보고되어 있다. 금속 촉

Table 1. 콜로이드 상의 금속 촉매 핵으로부터 Si 나노선이 성장하는 경우, 실험치와 이론적인 예측치의 비교

System	Calculated value of $\phi$ (deg)	Observed value of $\phi$ (deg)	Calculated value of $r_s$ (nm)	Observed value of $r_s$ (nm)	Reference number
GaP nanowires with Au colloids	71.59	68.0	1.55 ± 0.58	4.45 ± 1.12	18
Si nanowires with Au clusters	90 <sup>[19]</sup>	86.5	2.50 ± 0.75 <sup>[19]</sup>	2.01 ± 0.55	19
InP nanowires with Au colloids	78.63	63.5	0.49 ± 0.21	2.23 ± 0.55	20
Si nanowires with Au colloids	72.43	74.0	1.05 ± 0.50	1.38 ± 0.56	21

매 없이 기상 합성법으로 나노막대가 성장하는 경우, 미리 기판에 자기 조직되어 형성된 핵이 자가 촉매의 역할을 하며 그 촉매는 비등방적으로 나노막대를 자라게 하는 시발점이 된다. 이때 촉매의 역할을 하는 것은 나노막대가 형성되기 전에 기판에 증착되어 자기 조립되는 나노막대의 전구체 물질이다. 이 전구체 물질이 최초로 기판 위에 핵을 형성할 때 이 핵 사이에는 특정한 간격이 존재하며 이는 핵 간의 반발력, 핵과 기판 사이의 상호 계면 에너지, 핵과 기판 사이의 격자 불일치 등에 따른 기계적인 에너지 등으로 결정된다. 일단 형성된 핵은 표면에서 확산되어 서로 합쳐지기 시작하며 이 핵들이 계속 합쳐져서 어느 정도의 크기가 되면 표면에서의 확산은 멈추고 핵의 성장은 오직 작은 핵들이 큰 핵으로 물려가서 합쳐지는 과정인 Ostwald ripening 과정에 의해 이루어진다.<sup>30)</sup> 핵이 표면에서 확산되는 것이 멈추는 시점은 핵 상호간의 거리가 핵이 확산되어 만날 수 있을 정도로 짧지 않아서 평균 자유 시간보다 더 많은 시간이 필요하게 될 때까지이다. 이는 전통적인 기체운동론에 의해서 계산될 수 있는 양이다.

Ostwald ripening 과정에 의해 성장하는 핵은 어느 시점에서는 등방적인 성장을 멈추고 비등방적인 방향, 즉 표면에 수직으로 막대가 형성되는 방향으로 성장 방향을

바꿀 수 있다. 열역학적으로 이러한 방향 전환은 다음과 같이 계산될 수 있다. 막대 형상으로 핵이 성장 방향을 바꾸는 경우 추가적으로 생기는 표면 에너지  $\delta F_1$ 는 다음과 같다.<sup>16)</sup>

$$\delta F_1 = 2\pi\gamma R^2(1 - \cos\theta) + \frac{2\gamma\delta V}{R^* \sin\theta}, \quad (8)$$

위의 식에서  $\delta V$ 는 순간적으로 공급되는 반도체 나노막대의 전구물질의 부피이고,  $\theta$ 는 표면과의 접촉각도,  $R^*$ 는 성장이 이루어지는 시점에서의 핵의 반지름,  $\gamma$ 는 핵의 계면에너지이다. 이와는 반대로 핵이 지속적으로 등방적인 방향으로 성장할 경우 추가적으로 생기는 표면 에너지  $\delta F_2$ 는 다음과 같다.

$$\delta F_2 = 2\pi\gamma(1 - \cos\theta) \left[ \frac{3\delta V}{\pi(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)} + R^{*3} \right]^2 \quad (9)$$

Fig. 7에는  $\delta F_1$ 와  $\delta F_2$ 의 관계가 나타나 있다. 그림에서 볼 수 있듯이,  $\delta V / R^{*3}$ 가 상대적으로 작은 값을 갖는 경우 핵은 비등방적인 나노막대의 형태로 성장을 지속하며 반대의 경우에는 계속 등방적으로 성장한다. 이는 상대적으로 전구체 물질의 분압이 작은 경우 (혹은 단위 시간 당 전달되는 전구체 물질의 농도가 작은 경우) 나노막대의 형성이 가능하다는 것을 뜻한다. 일단 핵이 나노막대의 형태로 성장을 하게 되는 경우, 지속적으로 공급되는 나노막대의 전구체 물질의 공급은 나노막대의 반지름과 길이의 성장을 동시에 유도한다. 이 때 나노막대의 반지름과 길이의 성장 속도는 다음과 같은 물질공급 확률,  $P_{ij}$ 에 의해 결정된다.

$$P_{ij} = \frac{\exp(-\frac{\Delta E_{ij}}{kT})}{\sum_{i,j} \exp(-\frac{\Delta E_{ij}}{kT})}, \Delta E_{ij} = \Delta E_{Sij} + \Delta E_{Tij}, i, j = a, r. \quad (10)$$

위의 방정식에서 아래첨자  $a$ 는 길이 방향,  $r$ 은 반지름 방향을 의미하며,  $\Delta E_{ij}$ 는 각 경우에 대한 에너지 변화를 의미한다. 예를 들어  $P_{ra}$ 는 반지름 방향으로 전구체 물질

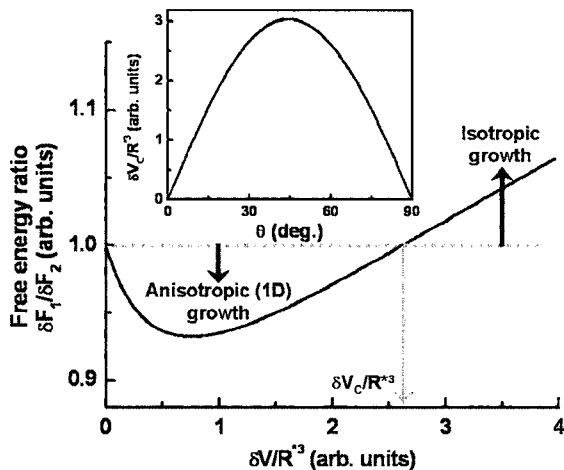


Fig. 7. 반도체 나노막대의 전구체 물질의 부피,  $\delta V$ 에 따른 나노막대의 성장 방향 선택을 결정하는 그래프.  $\delta V$ 가 임계 부피,  $\delta V_c$ 보다 작을 때 나노막대의 성장이 이루어진다. 왼쪽 내부의 그림은 핵의 기판 위의 접촉각,  $\theta$ 에 따른 임계 부피의 분포도.

이 공급되었을 경우 길이방향으로 성장이 이루어지는 확률을 뜻한다.  $\Delta E_{ij}$ 는 다음과 같이 결정 격자 사이의 불일치에 따른 기계적인 에너지로 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta E_{Taa} &= E_m(1-\sigma_m)\varepsilon_a^2, \\ \Delta E_{Tar} &= E_m\sigma_m\varepsilon_a^2, \\ \Delta E_{Tra} &= E_m\sigma_m\varepsilon_r^2, \\ \Delta E_{Trr} &= E_m(1-\sigma_m)\varepsilon_r^2, \end{aligned} \quad (11)$$

순간적인 시간  $\delta t$  동안 공급되는 전구체 물질의 부피에 따른 나노막대의 높이,  $h(t)$ , 반지름,  $R(t)$ 의 시간에 따른 변화를 설명하는 방정식은 다음과 같이 구해진다.<sup>16)</sup>

$$\begin{aligned} h(t)R(t)\frac{\partial R(t)}{\partial t} &= \frac{\sqrt{3}f(\theta)R_1^3}{3t_1d_1^2}[P_{ar}R(t)^2\sin^2\theta \\ &\quad + P_{rr}\{\frac{7^n d_1^2\sqrt{3}}{14} - R(t)^2\sin^2\theta\}], \\ R(t)^2\frac{\partial h(t)}{\partial t} &= \frac{2\sqrt{3}f(\theta)R_1^3}{3t_1d_1^2}[P_{ar}R(t)^2\sin^2\theta \\ &\quad + P_{rr}\{\frac{7^n d_1^2\sqrt{3}}{14} - R(t)^2\sin^2\theta\}], \\ f(\theta) &= \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{3}. \end{aligned} \quad (12)$$

위 방정식을 풀면 우리는 다음과 같은 근사적인 해를

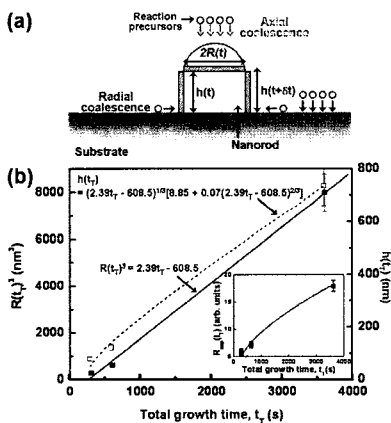


Fig. 8. (a) 반도체 나노막대에 전구체 물질이 공급될 때 높이와 반지름이 변하는 모습에 대한 모식도. (b) 성장 시간에 따른 반도체 나노막대의 반지름과 높이, 그리고 반지름대 높이의 변화에 대한 이론적인 예측치와 문헌에 보고된 실험치와의 비교도.

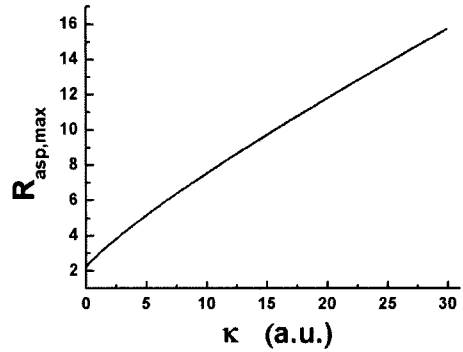


Fig. 9. 반도체 나노막대의 반지름 대 높이의 비의 최댓값,  $R_{asp,max}$ 과  $\kappa$ 의 값의 관계도

얻을 수 있다.

$$R(t_N) \approx (C_1 t_N + R^*)^{1/3}, \quad (13)$$

위의 방정식에서  $t_N$ 는 나노막대가 형성되기 시작한 후부터의 총 반응시간을 의미한다. 높이에 대해서도 마찬가지로 다음과 같이 해를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} h(t_N) \approx & \frac{\sqrt{3}f(\theta)R_1^3 R(t_N)}{C_1 t_1} \left[ \frac{7^n \sqrt{3} P_{rr}}{14} \right. \\ & \left. + \frac{\sin^2\theta (P_{ar} - P_{rr}) R(t_N)^2}{d_1^2} \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

이러한 실험치는 문헌에 보고된 양과 잘 일치하는 경향을 보여준다.<sup>16,31)</sup> Fig. 8에는 문헌에 보고된 실험치와 이론치의 비교도를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 시간에 따른 나노막대의 특정 크기의 증가 행태는 이론적으로 잘 예측될 수 있음을 알 수 있다. 나노막대의 경우 표면에 수직으로 성장할 때 반지름대 높이의 비 (aspect ratio)에는 한계가 있는데 이 한계,  $R_{asp,max}$ 는 다음과 같이 계산된다.<sup>15)</sup>

$$\begin{aligned} R_{asp,max} &= \frac{16\{F(\kappa)\}^3}{3}, \\ F(\kappa) &= \frac{\{12\gamma + 8 + (144\kappa^2 + 192\kappa)^2\}^{3/2}}{8} \\ &\quad + \frac{\{12\gamma + 8 - (144\kappa^2 + 192\kappa)^2\}^{3/2} + 2}{8}. \end{aligned} \quad (15)$$

위 방정식에서  $\kappa$ 는  $\kappa = (W_a / \gamma) - 1$ 이며,  $W_a$ 는 나노막대와 기판과의 접촉 강도이다. Fig. 9에는  $\kappa$ 의 값에 따른  $R_{asp,max}$ 의 변화가 나타나 있다. 그림에서도 볼 수 있듯이  $\kappa$ 가 증가할수록 나노막대의  $R_{asp,max}$ 도 같이 증가하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 향후 연구 전망

지금까지의 나노선에 대한 연구는 주로 기상 합성 방법에 대한 것으로 초점이 맞추어져 왔다. 최근의 연구는 반도체 나노선의 합성은 기상 방법 뿐만 아니라 습식 방법, 전기 화학적인 방법, 습식-기상 혼합 방법 등의 다양한 방법으로 이루어지는 경향이 있으며, 이는 나노선의 산업적 응용을 위한 대량 생산을 위해서는 반드시 거쳐야 하는 단계이다. 이에 따라 향후 연구에 있어 다양한 방법으로 합성되는 나노선의 성장 기구 및 결정학, 물리학, 화학적 기초 특성에 대한 심도있는 분석과 그에 기반한 소자 응용성 평가, 소재 및 소자로서의 물리적 특성 평가 및 분석에 관한 연구가 같이 이루어져야 할 것으로 전망된다. 기존의 기상 방법으로 합성되는 나노선의 경우에도 2성분계 이상의 합금상의 반도체 나노선 (alloy nanowire), 금속 나노선 등의 새로운 재료에 대한 경우에도, 전 세계적으로 이러한 재료들에 대한 연구가 증가하는 추세이므로 이러한 재료들에 대해 결정학적, 물리학적, 화학적 특성 분석 및 기초 물성 평가가 이루어져야 할 것으로 전망된다.

#### 참고문헌

1. Y. Xia et al. *Advanced Materials*, **15** 353 (2003).
2. Jae-Hwan Park, Heon-Jin Choi, Jae-Gwan Park, *Journal of Crystal Growth*, **263** 237 (2004).
3. Jae-Hwan Park, Heon-Jin Choi, Young-Jin Choi, Seong-Hyung Sohn, and Jae-Gwan Park, *Journal of Materials Chemistry*, **14** 35 (2004).
4. Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **80** 43 (2004).
5. Jae-Hwan Park, Young-Jin Choi, and Jae-Gwan Park, *Journal of Crystal Growth*, **280** 161 (2005).
6. Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park, and Jae-Gwan Park, *Journal of Materials Research*, **20** 959 (2005).
7. S. Joon Kwon, Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park, In-Sung Hwang, Jae-Gwan Park, *Physical Review B*, **72** 205312 (2005).
8. Heon-Jin Choi et al, *Advanced Materials*, **27** 1351 (2005).
9. Jae-Hwan Park, Won-Jun Ko, Young-Jin Choi, Jae-Gwan Park, *Materials Letters*, **60** 2282 (2006).
10. S. Joon Kwon, Jae-Hwan Park, and Jae-Gwan Park, *Applied Physics Letters*, **87** 133112 (2005).
11. S. Joon Kwon, Jae-Hwan Park, and Jae-Gwan Park, *Physical Review E*, **71** 011604 (2005).
12. Jae-Hwan Park, In-Sung Hwang, Young-Jin Choi, and Jae-Gwan Park, *Journal of Crystal Growth*, **276** 171 (2005).
13. Min-Jung Kang, Jae-Chul Pyun, Jung Chul Lee, Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park, June-Gunn Lee, Heon-Jin Choi, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **19** 3166 (2005).
14. S. Joon Kwon, and Jae-Gwan Park, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **18** 3875 (2006).
15. S. Joon Kwon, and Jae-Gwan Park, *The Journal of Chemical Physics*, **122** 214714 (2005).
16. S. Joon Kwon, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** 3876 (2006).
17. In-Sung Hwang, Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park, Pyung-Seok Cho, Jong-Heun Lee, *Journal of Korean Physical Society*, **49** 1229 (2006).
18. M. S. Gudiksen, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 8801 (2000).
19. Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 3165 (2001).
20. M. S. Gudiksen, J. Wang, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **105** 4062 (2001).
21. Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, **78** 2214 (2001).
22. Y. J. Xing, D. P. Yu, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, *Appl. Phys. A*, **76** 551 (2003).
23. Y. Wu, Y. Cui, L. Hyunh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, **4** 433 (2004).
24. A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **279** 208 (1998).
25. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature*, **409** 66 (2001).
26. Q. Gu, H. Dang, J. Cao, J. Zhao, S. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **76** 3020 (2000).
27. S. Q. Feng, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, Y. J. Ding, *J. Cryst. Growth*, **209** 513 (2000).
28. Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. Lauhon, K. Kim, C. M. Lieber, *Science*, **294** 1313 (2001).



29. W. H. Yang, S. J. Wu, H. S. Chiu, P. I. Lin, and Y. T. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **108** 846 (2004).  
 30. Ohring, M. 2002 *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure* (San Diego: Academic Press).

31. W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, S. J. Pennycook, *Adv. Mater.* **14** 1841 (2002); W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Sung, G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, **80** 4232 (2002).

●● 권석준



- \* 1998-2002년 서울대학교 공과대학 응용화학부 (학사)
- \* 2002-2004년 서울대학교 공과대학 응용화학부 (석사)
- \* 2004-현재. 한국과학기술연구원 나노과학연구본부 나노재료연구센터 연구원

●● 박재관



- \* 1982. 서울대학교 무기재료공학과 학사
- \* 1984. 서울대학교 무기재료공학과 석사
- \* 1995. Alfred University 박사
- \* 1985-현재. 한국과학기술연구원 책임연구원
- \* 2006-현재. 한국과학기술연구원 나노과학연구본부 나노재료연구센터장