

산화물 반도체 나노선의 성장 메커니즘

글 _ 박재환, 최경진* | Chungju대학교 첨단과학기술대학 전자공학과, *한국과학기술연구원 pjh@chungju.ac.kr

1. 서 론

지난 10여년간 활발하게 연구되어온 반도체 나노선 분야의 연구성과들을 돌아볼 때 물리적, 화학적인 다양한 방법에 의해 그 합성방법이 상당히 확립되었고 핵심적인 도핑기술, 정렬기술 및 소자응용에 이르기까지 새롭고도 유용한 많은 연구결과들이 발표되었다¹⁻⁶⁾. 그러나 최종적으로 나노선 기반의 소자를 산업적으로 적용하기 위해서는 풀어야 할 숙제도 많다고 보여 진다. 가장 대표적인 문제점들을 살펴보면 먼저 나노선 얼라인먼트의 어려움이다. 이는 Bottom-up 접근방법에 의한 소자구현과정에서 항상 대두되는 어려움으로서, 반도체 표준공정에 의하여 전극위에 나노선을 어떻게 올려줄 것인가 하는 문제이다. 또 하나의 큰 숙제는 나노선 형상(직경, 길이 등) 제어가 균일하게 되지 않는다는 점이다. 예컨대, 어떤 합성공정을 사용하더라도 동일한 직경과 형상을 갖는 나노선을 일괄적으로 제조하기란 불가능에 가깝다. 또한 나노선의 직경을 10nm 이하로 합성하기란 거의 불가능하며 왜 그런한지에 대한 정확한 이해가 부족하다. 많은 문헌들을 종합적으로 검토해 볼 때, 열역학적으로 비평형 상태에서 매우 좁은 공간적 위치에서 나노선이 합성된 것이 대부분이고 열역학적 동역학적으로 계산되고 제어된 가운데 합성이 이루어지지 않은 측면이 강하다.

본 고찰에서는 반도체 나노선 합성과 관련하여 두 가지 측면을 살펴보고자 한다. 먼저 나노선의 합성 메커니즘에 대하여 현재까지 이루어진 연구내용들을 살펴보고 여전히 의문점으로 남는 사항들에 대하여 기술하고 아울러 산화물 반도체 나노선을 중심으로 산소분압이 어떠한 역할을 하는지를 위주로 하여 열역학적 동역학적 고찰을

진행하고자 한다.

2. 나노선의 성장메커니즘

Fig. 1 (a)에 나타낸 바와 같이 물리적, 화학적인 다양한 방법으로 원료 증기를 공급시켰을 때 반응관의 기관 상에서 얻을 수 있는 결과물은 대개 박막, 분말, 혹은 벌크 형상을 띠게 된다. 예컨대 열역학적 평형조건에 가까운 상태에서 낮은 농도의 원료가 공급되는 경우 대개 박막이 얻어지게 되고, 3차원 공간상에서 핵생성에 이어 빠른 결정성장이 유도되는 경우 분말이 얻어질 수 있다. 그렇다면 나노선은 어떤 경우에 얻어지게 될까? 우선 나노선의 비표면적이 동일한 무게의 벌크나 박막에 비해 매우 큰 사실로부터, 비평형적이고 비선형적인 성장과정에 의해 나노선이 합성되었다는 것을 생각해 볼 수 있다. Fig. 1 (b)에서는 식당에서 흔히 볼 수 있는 광경으로서 사용한 컵들이 몇 군데에서 급속히 수직방향으로 쌓여져서 마치 나노선이 기관 상에서 자라난 것과 비슷한 형태를 나타내고 있다. 이것은 물컵을 반납하는 사람들의 입장에서 볼 때 가능하면 앞 쪽에 놓는 것이, 그리고 가능하면 이미 물컵이 놓여진 곳에 쌓아 올리는 것이 더 편리하기 때문에 나타나는 현상이다.

반도체 나노선 합성과 관련된 다수의 문헌들을 살펴볼

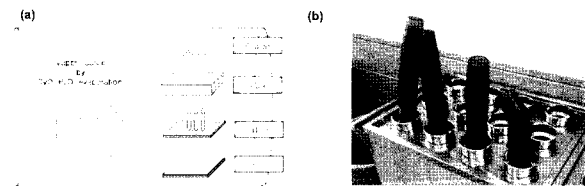


Fig. 1. Nanowire growth mechanism.

때 거의 대부분의 경우가 열역학적 조건이 정확하게 제어되지 않거나 혹은 비평형상태에서 합성이 이루어진 경우가 대부분이다. 또한 나노선의 성장 메커니즘을 이론적 계산을 토대로 모델링한 사례도 거의 찾아보기 어렵다. 그나마 현재까지 어느 정도 확립된 모델은 Au 등 금속 촉매의 alloying에 의하여 유발된 액상 island로부터 나노선이 성장한다는 소위 V-L-S 성장 이론이다 (Fig. 2 (a))^{1,2)}. 그러나 ZnO를 MOCVD 혹은 PLD 공정으로 합성할 경우 금속 촉매가 전혀 없어도 나노선의 성장이 이루어지는데, 이처럼 금속촉매가 없는 나노선 성장의 경우는 V-L-S 성장 이론으로 설명이 불가능하다. 간혹 self-assembly라는 다소 애매한 표현을 사용하기도 하지만, 어떤 구동력에 의해 “assembly”되었는지를 명확하게 설명하지 못하고 있다. 이러한 관점에서 하나의 참고가 될 수 있는 것이 Fig. 2 (b)에 나타난 바와 같이 얼음결정이나 금속응고 조직에서 발견되는 덴드라이트 구조이다^{7,8)}. 이런 구조는 촉매의 제거가 없이도 물질이동과 열이동이 비평형적인 상태에서 결정성장이 이루어질 때 생성될 수 있다. 이러한 morphological instability 요인이 나노선 형성 메커니즘의 하나가 될 수 있는 근거로서는 대부분의 나노선 합성공정에서 강한 분위기 가스의 flow가 있고, 비평형상태에서, 반응관 내부의 극히 제한된 위치에서만 (어떤 경우는 기판상에서 수 mm 이내에서만 나노선이 자라는 경우도 있다) 나노선이 합성된다는 것이다. 또 다른 요인이 될 수 있는 것은 결정구조의 비대칭성이다. 이는 TiO₂의 경우 나노선 합성이 매우 어려운 반면,

hexagonal 구조를 하고 있는 ZnO의 경우 나노선 합성이 매우 용이한 점을 생각할 때 어느 정도 동의할 수 있는 요인이라 사료된다.

종합적으로 살펴볼 때 금속촉매에 의한 V-L-S 성장기구는 비교적 정립되어 있으나, 촉매 없이 나노선이 성장하는 경우 그 합성메커니즘을 설명하는 이론이 매우 부족한 상태이며 많은 연구자들에 의해 다양한 모델 설정과 이를 실험적으로 검증하는 노력이 필요하리라 생각된다.

3. 산화물 반도체 나노선에서 산소분압의 영향

반도체 나노선의 합성과 관련하여 현재까지 어렵게 느껴지는 것들 중에서 상기 기술한 바와 같이 합성메커니즘에 대한 이해가 전체적으로 매우 부족하다는 것과 아울러 정확한 열역학적 검토와 설계가 부족한 점을 들 수 있다. 이에 대하여 산화물 반도체 나노선 가운데 가장 많이 연구된 ZnO를 예를 삼아서 살펴보고자 한다.

ZnO 나노구조체의 합성은 탄소열환원법, Zn 소스를 직접 증발하는 방법, MOCVD 공정 등이 가장 활발하게 연구되어 왔으며 나노선 또는 나노막대의 합성은 기본적으로 원료 소스로부터 공급되어 단결정이 성장하는 공정 이므로 ZnO 나노구조체를 만드는 원료 증기는 원료 재료로부터 공급되어야 한다. Fig. 3 (a)에 나타난 바와 같이, 원료 증기가 공급되는 형태는 공정에 따라 Zn(g) + O₂ 혹은 ZnO (g) 라고 볼 수 있다. 탄소열환원법의 경우, Fig. 3 (b)에 나타난 바와 같이 5~120분 동안 Ar의 일정한 유입 하에 ZnO와 그라파이트의 1:1 혼합물을 가열함으로써 금이 코팅된 실리콘 기판 위에 V-L-S (vapor-liquid-solid) 메커니즘을 통하여 ZnO 나노선과 다양한 나노 구조체를 합성할 수 있다. 언뜻 보면 Fig. 3 (b)에 나타난 탄소열환원법이 매우 단순해 보이지만 열역학적으로 해석하기가 매우 어려운 난해한 시스템이다.

먼저 열역학적 측면에서 카본과 ZnO의 반응에 대하여 살펴본다. 식 (1)은 탄소열 환원법에서 ZnO와 그라파이트가 위치한 도가니 근처에서의 열역학적 반응식을 나타내었다⁹⁻¹⁰⁾.

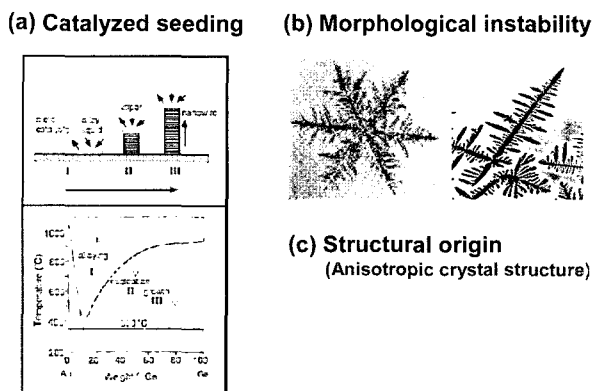


Fig. 2. Possible mechanisms of nanowire growth.

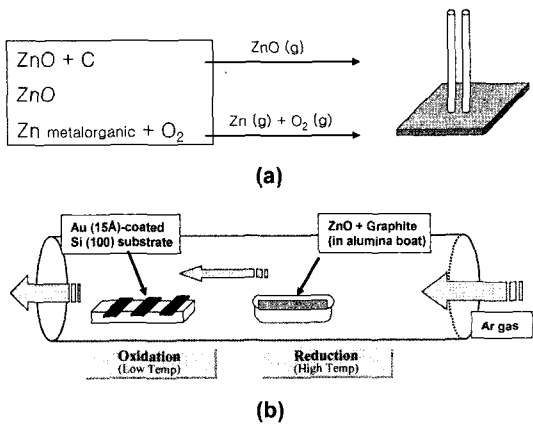


Fig. 3. (a) Types of source vapor for the fabrication of ZnO nanowires and (b) a schematic illustration of a typical carbothermal reduction process.

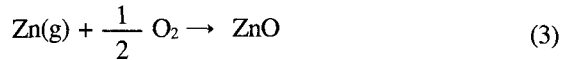
위 식에서 원료 분말의 표면적과 혼합의 균일성 등 동역학적인 변수들로 인해 정확한 Zn의 발생량을 계산하기는 어렵다. (대략 탄소열분해법의 경우 900°C 합성 온도에서 30분 반응 후의 원료분말의 무게감량이 1.5% 정도였다) 이러한 시스템에서 산소분압은 CO, CO₂ 및 고체 탄소 사이의 평형으로부터 결정된다.



원료 재료가 놓여진 위치의 온도 범위는 전형적으로 800 ~ 1000°C이다. 이 온도범위에서 P_{CO₂}/P_{CO}는 대략 0.01~0.1% 계산되며 고체 탄소와의 평형을 이룰 때, 산소의 평형 부분압은 10⁻²²~10⁻¹⁸으로 계산되어진다^{10,11)}. 즉, (1) 반응이 이루어지는 ZnO + C 분말원료 주위에서 산소는 거의 찾아보기 어렵다는 의미가 된다.

그런데 여기서 주목할 점이 있다. 탄소열환원법 공정에서는 분위기 가스로 Ar을 보통 사용하고 있다. (통상 분당 10sccm 정도를 흘려준다) 그런데 Ar가스 속에는 불순물로서 대략 0.01~10ppm 정도의 산소를 포함하게 되는데 이 정도의 산소량은 식 (2)에서 계산된 산소분압에 비해 엄청나게 큰 규모이다. 즉 반응식 (1), (2)와 공급되는 Ar 가스속에 형성되어 있는 산소분압 (대략 10⁹⁻⁶)을 동시에 고려하면 다음과 같은 시퀀스에 의해 ZnO 나노

선이 합성되는 것으로 생각된다. 먼저 ZnO+C 원료 분말 부근에서는 식 (1)에 의해 Zn 증기가 연속적으로 발생된다고 판단된다. 이와 같이 생성된 Zn 증기는 반응관 내부를 흐르는 Ar 분위기 가스를 만나 다음 식 (3)에 의해 산화과정을 거칠 것이다.



800~1000°C 온도범위에서 위 식에서 계산된 산소의 분압은 10⁻⁵⁰ 정도가 되므로 Ar 가스에 포함된 산소는 극히 미량이지만 Zn 가스와 매우 활발히 반응하게 된다.

Fig. 4에 반응관의 각 부위별로 산소분압을 정리하여 나타내었다. 그림에 나타낸 것처럼 10⁻²² ~ 10⁻¹⁸의 산소 분압은 ZnO와 그래파이트가 놓여진 도가니 근처에서 지배적일 것이다. 그러나 반응관 내부로 주입되는 Ar 분위기 가스의 양은 원료분말에서 발생하고 있는 Zn 가스의 양보다 극히 크다. 결국 발생된 Zn 증기가 Ar 분위기 가스에 포함된 미량의 산소와 급속하게 결합하게 되고 이것이 ZnO 나노선을 합성시키는 주요한 메커니즘이라고 사료된다.

한편 Ar 분위기 가스에 미량 포함된 산소보다 더 많은 산소를 공급하기 위해서는 Ar 분위기 가스와 산소 가스를 혼합하여 공급할 수 있는데 Fig. 5에서는 10sccm의 Ar 가스와 함께 산소 가스를 1ppm ~ 1%까지 포함시켰을 때 반응관의 기관 상에서 합성된 ZnO의 구조를 정리하여 나타내었다. 먼저 고순도(6N)의 Ar 가스만을 흘렸을 때는 ZnO 나노선 (혹은 박막)이 합성되지 않았다. 전세계적으로 순수한 Ar 가스만을 10~50sccm 흘려주는 탄소열환원법 공정에 의하여 ZnO 나노선을 합성한 사례들이 많이 보고된 바 있다. 그러나 이는 저순도(5N 이하)의 Ar 가스를 사용하였거나, 혹은 반응관이 미량 잔류하는 산소에 의해 초래된 결과로 사료된다. 본 연구팀의 결과에 의하면 6N급 이상의 Ar 분위기 가스를 사용하고 충분히 purging을 해준 반응관에서는 ZnO 나노선이 일체 합성되지 않았다. Fig. 5에서 흥미로운 또 다른 사실들은 산소를 10ppm 이상 더 올려주게 되면 ZnO의 구조가 나노선의 형태에서 comb 구조, sheet 구조로 변화하게 된다는 사실이다. 이는 산소가 ZnO의 결정성장에 큰 역할을 하고 있다는 것을 암시한다.

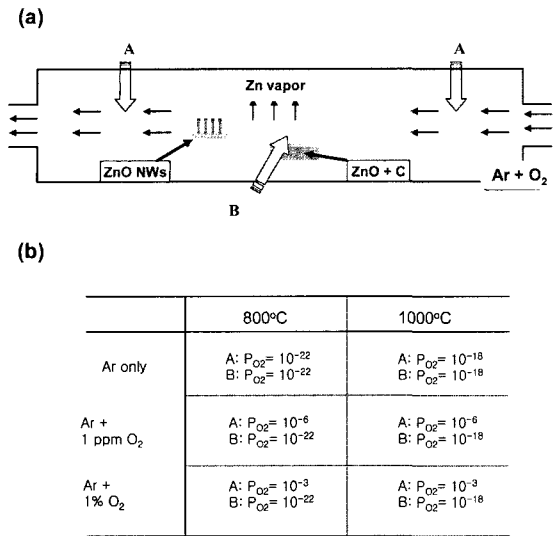


Fig. 4. A schematic summary of the related thermodynamics and kinetics in the oxygen-assisted carbothermal reduction process.

탄소열환원법 외에 ZnO 나노선을 합성할 수 있는 여러 가지 합성메커니즘들에 대하여 산소분압과 관련된 사항들을 Fig. 6에 정리하여 나타내었다. Fig. 6 (a)는 앞에서 토의된 것처럼 탄소열 환원공정에서 원료 증기의 포화 레벨을 보여 준다. Fig. 6 (b)에서 나타낸 ZnO 분말을 직접 증발시키는 공정의 경우^{12,13}, 위 식 (3)과 관련하여 생각해 보면 ZnO는 Zn와 산소로 거의 분해되지 않는다. 그래서 이 경우에는 ZnO 나노선이 휘발된 ZnO 증기로부터 합성된다고 사료된다. 1400°C의 전형적인 공정 온도에서 ZnO의 증기압은 200 mtorr이다¹⁴. 그러나 재료의 표면 지역과 같이 운동학적 변수와 관계되어서 발생하는 ZnO 증기의 정확한 양을 결정하는 것은 매우 어려운 일이다. 당 연구팀에서의 결과를 보면 1400°C에서 한 시간 동안 열처리 후에 ZnO 분말의 질량 손실은 대략 0.05 wt%로 계산된다. 이 질량의 크기는 단지 온도로 의해서 결정되게 되며, 탄소열환원 공정의 1.5 wt% 보다 매우 적다. 한편, (c)의 경우는 Zn 금속을 원료로 하고 Ar + O₂ 가스를 흘려주어 Zn 금속을 직접 산화시키는 공정이다^{15,16}. 이러한 경우는, Zn 금속의 표면에서부터 식 (3)에서 설명한 것처럼 Zn 금속은 급속히 산화하게 되고, 그러므로 Zn 증기는 더 이상 생성되지 못한다. 그래서 이 경우는 (a)의 경

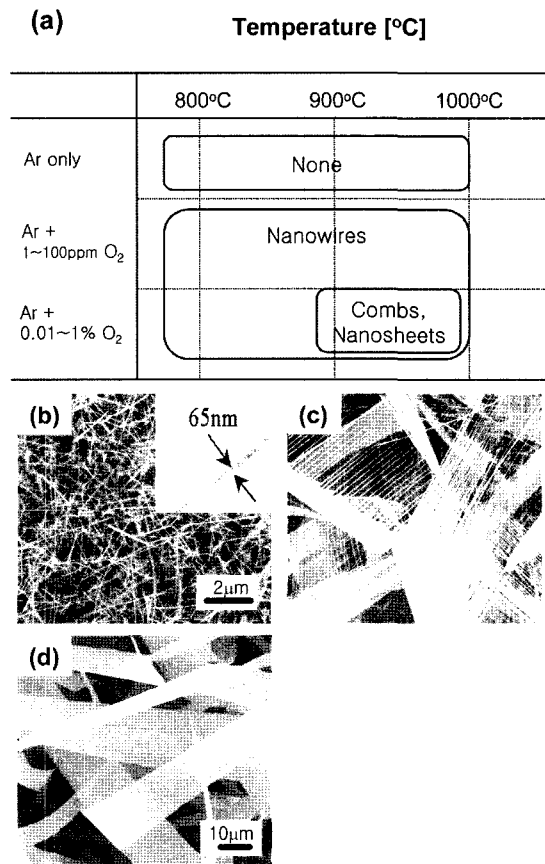


Fig. 5. (a) The predominant ZnO nanostructures under certain processing temperatures and oxygen contents, (b) a scanning electron microscopy (SEM) image for the ZnO nanowires, (c) ZnO combs, and (d) ZnO nanosheets.

우와 비슷하게 된다고 볼 수 있다. 그러나 Fig. 6 (d)에서 처럼 MOCVD 공정에서는 Zn와 산소 두 가지 모두 그 양을 조절할 수 있기 때문에 다른 공정방법보다 평형성, 공정제어성이 유리하다고 생각할 수 있다^{17,18}.

4. 결 론

반도체 나노선의 소자화, 산업화를 위하여는 근본적으로 나노선의 합성 메커니즘에 대한 더욱 엄밀한 이해와 이를 바탕으로 한 나노선의 형상제어가 필수적이다.

이러한 관점에서 본 고에서는 반도체 나노선의 합성과 관련하여 먼저 합성메커니즘에 대한 내용들을 정리해 보았다. 종합적으로 살펴볼 때 금속촉매에 의한 V-L-S 성

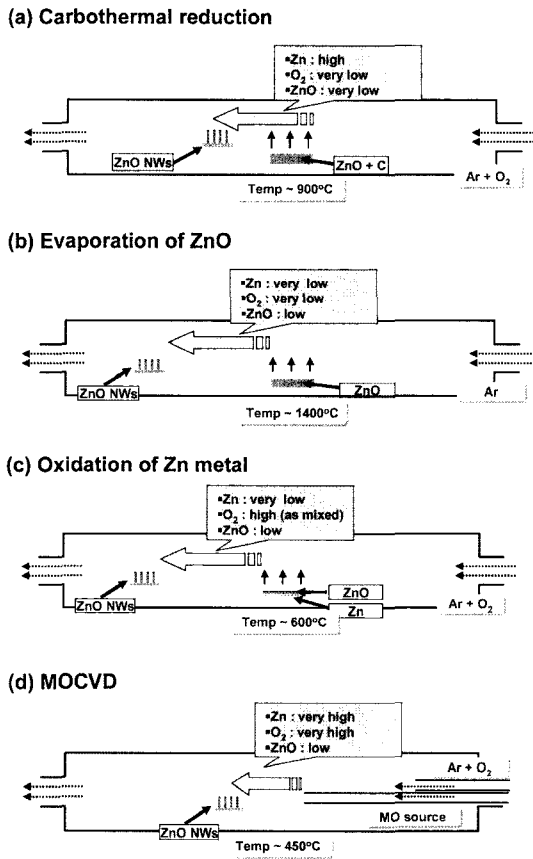


Fig. 6. A schematic summary of the related thermodynamics and kinetics in some synthetic routes for the ZnO nanowires.

장기구는 비교적 정립되어 있으나, 촉매 없이 나노선이 성장하는 경우 그 합성메커니즘을 설명하는 이론이 매우 부족한 상태이며 다양한 모델설정과 이를 검증하는 노력이 필요하리라 사료된다. 또한 나노선 합성과정 대부분이 비평형 상태에서 이루어지고 있으며 특히 산화물 반도체 나노선의 합성에서 산소분압에 대한 엄밀한 이해와 제어가 필요함을 제시하여 보았다.

참고문헌

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", *Adv. Mat.*, **15** 353-72 (2003).
2. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, "Catalytic Growth of Zinc Oxide

- Nanowires by Vapor Transport", *Adv. Mater.*, **13** 113-6 (2001).
3. Z. Chen, Z. Shan, S. Li, C. B. Liang, and S. X. Mao, "A Novel and Simple Growth Route Towards Ultra-Fine ZnO Nanowires", *J. Cryst. Growth* **265** 482-7 (2004).
4. J. H. Park, H. J. Choi, Y. J. Choi, S. H. Shon, and J. G. Park, "Ultrawide ZnO nanosheets", *J. Mater. Chem.*, **14** 35-7 (2004).
5. J. H. Park, Y. J. Choi, and J. G. Park, "Scaffolding and Filling Process: a New Type of 2D Crystal Growth", *J. Cryst. Growth*, **263** 237-42 (2004).
6. Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout, and Z. L. Wang, "Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes", *J. Phys. Chem. B.*, **106** 1274-79 (2002).
7. D. T. J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth Vol.1b*, North-Holland, Amsterdam 1993.
8. W. W. Mullins, and R. F. Sekerka, "V-L-S Crystal Growth Mechanism", *J. Appl. Phys.*, **35** 444-6 (1964).
9. M. Stammer, *Metall*, **14** 796 (1960).
10. Z. Horvath, *Kohaszati Lapok* **90** 112 (1957).
11. D. R. Gaskell, *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 2nd Ed. Hemisphere Publishing. 1986
12. J. S. Lee, M. I. Kang, S. Kim, M. S. Lee, and Y. K. Lee, "Growth of Zinc Oxide Nanowires by Thermal Evaporation on Vicinal Si(100) Substrate", *J. Cryst. Growth* **249** 201-7 (2003).
13. Y. Zhang, "A Simple Method To Synthesize Nanowires", *Chem. Mat.*, **14** 3564-8 (2002).
14. V. Bratanov, K. Kunchev, *Bulg. Rudodobiv i Metalurgiya* **23** 38 (1968).
15. Y. Zhang, H. Jia, X. Luo, X. Chen, D. Yu, and R. Wang, "Synthesis, Microstructure, and Growth Mechanism of Dendrite ZnO Nanowires", *J. Phys. Chem. B*, **107** 8289-93 (2003).
16. Y. K. Tseng, H. C. Hsu, W. F. Hsieh, K. S. Liu, and I. C. Chen, "ZnO Nanoneedles Grown Vertically on Si Substrates", *J. Mater. Res.*, **18** 2837-43 (2003).
17. W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, and S. J. Pennycook, "ZnO Nanoneedles Grown Vertically on Si Substrates by Non-Catalytic Vapor-Phase Epitaxy", *Adv. Mat.*, **14** 1841-3 (2002).
18. B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, and N. Usami, "Optical Properties of ZnO Rods Formed by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys. Lett.* **83** 1635-7 (2003).
19. J. H. Park, Y. J. Choi, and J. G. Park, "Synthesis of ZnO Nanorods by MOCVD", *J. Mater. Res.* **20** 959-64 (2005).

●● 박재환



- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- 1989년 서울대학교 무기재료공학과 석사
- 1995년 서울대학교 재료공학부 박사
- 1996년~2006년 한국과학기술연구원 재료연구부 책임연구원
- 2006년~현재, 충주대학교 첨단과학기술대학 전자공학과 교수

●● 최경진



- 1996년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- 1998년 포항공과대학교 재료금속공학과 석사
- 2001년 포항공과대학교 신소재공학과 박사
- 2002년~2006년 University of Wisconsin-Madison 박사후 연구원
- 2006년~현재, 한국과학기술연구원 선임연구원