

바텀업 기반의 반도체 나노와이어 합성방법 및 응용소자 연구

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmac.3.3.10>

이원우, 양동원, 박원일

Application of Semiconductor Nanowires Based on Bottom-up Growth

Won Woo Lee, Dong Won Yang, Won Il Park

Semiconductor nanowires (NWs) refer to one-dimensional semiconductor materials that have a diameter constrained to tens of nanometers or less and an unconstrained length. Over the past few decades, most efforts in the semiconductor NWs have been focused on synthesis, structure and morphology control, and assembly, as appropriate for diverse functional device applications. This paper provides a detailed overview of the recent research activities and major achievements in nanowire research, which especially includes nanowires synthesis, position and direction-controlled assembly or growth. In addition, the fine tuning of structure and morphology, and the related properties and device applications of the NWs are highlighted.

서론

반도체 나노와이어는 일반적으로 수~수십 나노미터 크기의 직경을 가지며, 실리콘 등의 반도체 물질로 이루어져 반도체 특성을 가지는 1차원 구조체를 일컫는다. 이러한 반도체 나노와이어는 구조적으로 표면적이 넓고, 유연성을 가진 물질로써 소자의 효율을 향상시키고 작

은 크기의 집적소자를 만들기에 유리하다. 지난 십 수년간 나노와이어 합성, 구조 및 형상 제어, 나노와이어 배열 등 다양한 이슈들이 심도 있게 연구되었으며, 나노스케일의 반도체 와이어가 가지는 뛰어난 기계적, 전기적, 광학적 특성 때문에 전계효과 트랜지스터(FET), 태양전지, 발광다이오드(LED), 센서, 레이저, 등 다양한 응용소자들이 개발되었다 [1-3]. 본 논문에서는 대표적인 바텀업 기반의 단결정 나노와이어 합성방법인 금속촉매 기반의 VLS법 (Vapor-Liquid-Solid method), 비촉매 화학기상증착법, 액상공정법 등에 대해 소개하고, 나노와이어의 위치 및 방향, 형상 및 구조 등을 제어하는 방법에 관하여 논하고자 한다. 또한 이를 이용한 나노미터 크기의 초미세 바이오센서, 발광다이오드 (LED), 3차원 구조 구현 등에 관하여 소개하고자 한다.

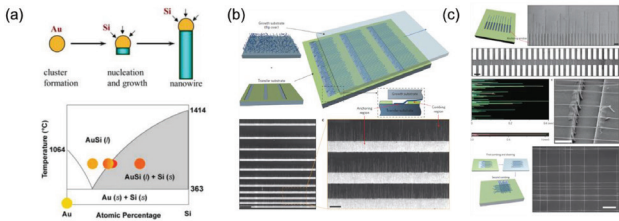
VLS(vapor-liquid-solid)법을 이용한 나노와이어 성장 및 응용

VLS(Vapor-Liquid-Solid)법이란?

VLS법은 단결정 형태의 나노와이어를 합성할 수 있는 가장 널리 사용되고 있는 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition) 중의 하나이다. 그 원리는 다음과

<저자 약력>

- 이원우 연구원은 2010년 한양대학교 신소재공학부에서 공학학사 학위를 받았으며, 현재 한양대학교 신소재공학과 석박통합 과정 중이다.(wonulee@hanyang.ac.kr)
- 양동원 연구원은 2015년 한양대학교 신소재공학부에서 공학학사 학위를 받았으며, 현재 한양대학교 신소재공학과 석박통합 과정 중이다.(inaf1271@gmail.com)
- 박원일 교수는 2005년 포항공과대학교 신소재공학과에서 공학박사 학위를 받았으며, 하버드 대학에서 박사 후 연수과정을 거쳐, 2007년부터 한양대학교 신소재공학과 교수로 재직 중이다 (wipark@hanyang.ac.kr)

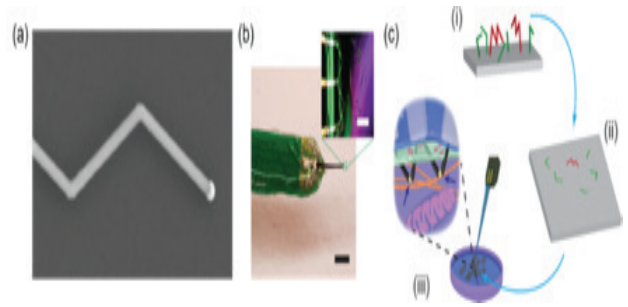


[Fig. 1] (a) Schematic of VLS growth of Si nanowires. (Top) Binary phase diagram for the AuSi system.(Bottom). (b) Schematics and SEM images of silicon nanowires on the combing (resist) surface. (c) Schematics and SEM images of the two consecutive combing steps used to define a crossed nanowire array. From Ref [4].

같다. 고온/저압 상태의 공간에 기판을 위치시키고 증기 (vapor) 형태의 금속원(precursor)이 액체(Liquid)형태의 촉매(catalyst)와 만나 용해된다. 이후 지속적으로 금속원이 촉매에 공급되면 과포화 상태에 이르게 되고 결국, 단결정 형태의 고체가 석출되면서 나노와이어가 합성되는 원리이다.

나노와이어 수평 배열에 대한 연구

VLS법으로 성장시킨 나노와이어를 응용한 소자를 제작하기 위해서는 나노와이어를 원하는 기판에 전사시키는 기술과 방향 및 밀도제어 기술이 필요하다. 미세유체 배열(Microfluidic alignment), 밀착프린팅(contact-printing), 유전이동(dielectrophoresis), 자가조립(Self-assembly)법 등 이외의 수많은 방법들이 개발되었고 현재도 진행 중에 있다. 이러한 다양한 나노와이어 배열 방법 중, 그림 1에서 소개하고 있는 내용은 기존의 밀착프린팅법을 개선 한 최신 연구내용으로 좀더 정교한 대면적 나노와이어 배열을 얻을 수 있는 방법으로 주목을 받은 연구이다. 기존 사용되던 밀착프린팅법의 경우 배열비율이 80~95%정도이며, 정렬된 나노와이어의 오차각도 범위는 5°정도를 가진다. 하지만 이정도 수치의 오차범위는 대면적 나노와이어 소자의 제작에 있어서 상당한 결함으로 작용 할 수 있는 수치이다. 이 논문에서는 이를 극복하고자 기판 위에 있는 폴리머를 패터닝하여 연결지점으로 만든 후, 이를 기준으로 나노와이어 기판으로 밀착프린팅법을 시행하여 마치 빗모양의 나노와이어 정렬구조를 얻어냈다. 그 결과 98.5%의 배열비율 및 오차각도 범위 1° 내외로 나노와이어를 대면적으로 정렬

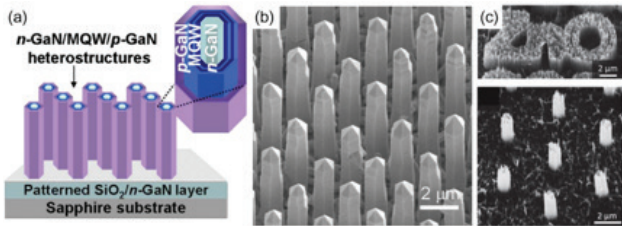


[Fig. 2] (a) SEM images of kinked nanowires. (b) Digital camera image of a fully assembled probe on the printed circuit board connector. (c) Key stages of fabricating free-standing nanoelectronic probes, using w-shaped Si kinked nanowires. From Ref [6].

시키는데 성공하였고, 서로 교차되는 지점에서의 결함을 감소시킨 소자를 제작할 수 있었다 [4].

나노와이어 형상 및 구조 제어 및 이를 이용한 3차원 바이오 센서 개발

실리콘 등의 반도체 나노와이어를 이용한 FET(field effect transistor) 기반의 바이오센서는 우수한 감지도와 선택적 센싱의 가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 일반적으로, 생체적합물질인 실리콘 나노와이어를 이용하여 전계효과 트랜지스터를 제작하고, 진단용 리간드를 접합시켜 생체물질과의 결합유무에 따른 전기신호를 변화를 관찰하는 것이 기본적인 원리이다. 이러한 바이오센서는 생체 세포의 생리활동에서 수반되는 전기신호(이온채널을 통한 이온 이동에 따른 신호)를 측정하는 바이오 프로브 센서로도 이용될 수 있다. 하지만, 일반적인 2차원 형태의 바이오센서소자는 세포내부에서 세포의 신호를 측정하는 데 한계가 있었다. 그림 2에서는 정교하게 제어된 3D 구조를 가지는 나노와이어(kinked 나노와이어, 나노튜브 등)을 제조하고 이를 기반으로 3D FET형 나노센서를 개발하였으며, 생체세포의 손상 없이 미세한 세포내의 신호를 효과적으로 감지할 수 있게 되었다. 기존의 금속 전극을 이용한 ‘수동’적인 전류 측정 방식은 전극의 크기가 감소함에 따라 저항이 커져 전극의 크기를 줄이는데 근본적인 한계를 가진다. 3D FET형 나노센서의 ‘능동’적인 전류측정 방식(전계효과 감지)은 임피던스값에 의존하지 않기 때문에, 기존 금속성 나노탐침보다도 훨씬 더 작은 소자가 가능하다 [5, 6].



[Fig. 3] (a) Schematic of Selective MOVPE growth of ZnO/GaN nanorod arrays patterned by SiO₂ mask. (b) Bird's-eye view SEM image of ZnO/GaN nanorod arrays patterned by SiO₂ Mask. (c) Tilted-view SEM image of the ZnO nanoarchitectures on hBN films with designed shape and spatial arrangements. From Ref [11,12].

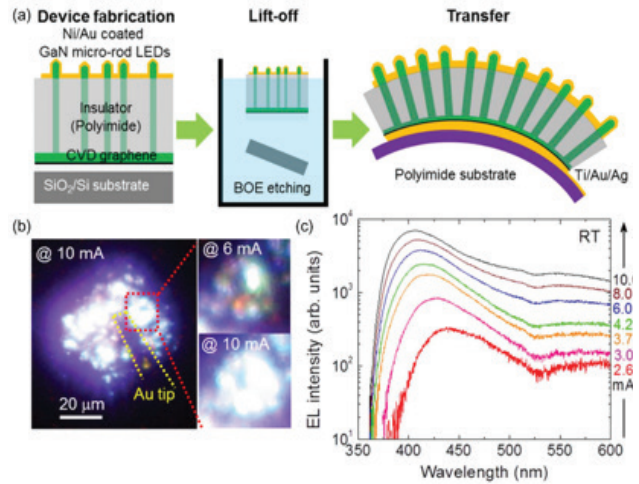
비촉매 화학기상증착법(catalyst-free CVD)을 이용한 화합물 반도체 나노와이어 제조 및 LED 구현.

비촉매 화학기상증착법(catalyst-free CVD)이란?

비촉매 화학기상증착법은 증기형태의 전구물질을 고온/저압 상태에서 바로 기판(substrate)에 증착/성장 시키는 방법이다. 주로 박막을 성장시키는데 이용되던 방법이였으나, 최근에는 일부 나노와이어를 성장시키는데도 활용되고 있다. 특히, 아르곤, 수소, 질소 등과 같은 수송가스를 이용하여 유기금속 화합물(Metal-organic, 금속 이온에 메틸기, 에틸기와 같은 유기계 리간드가 붙어 있는 소스)을 고온/저압 상태의 반응로로 이동시켜 다른 가스소스와 화학반응을 통해 나노와이어를 성장시키는 MOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)법은 최근 산화아연과 질화갈륨 나노와이어를 성장시키는데 활용되고 있다. 이때 수송가스에 의해 흘러지는 금속원이 반응로 안에서 경계층을 형성하고, 기판으로의 확산이 일어나 기판에 흡착하게 된다. 동시에 산소, 암모니아 같은 기체들을 반응로로 흘러 보내 주면, 기판 표면에서 금속원과의 화학반응을 거쳐 산화아연, 질화갈륨과 같은 재료가 핵생성을 일으켜 조금씩 성장이 시작되고, 이런 반응이 계속됨에 따라 나노와이어 또는 박막이 성장된다.

비정질 마스크를 이용한 수직 배향된 나노와이어 어레이 제작 방법

나노와이어를 이용한 소자를 제작하는데 있어 몇 가지

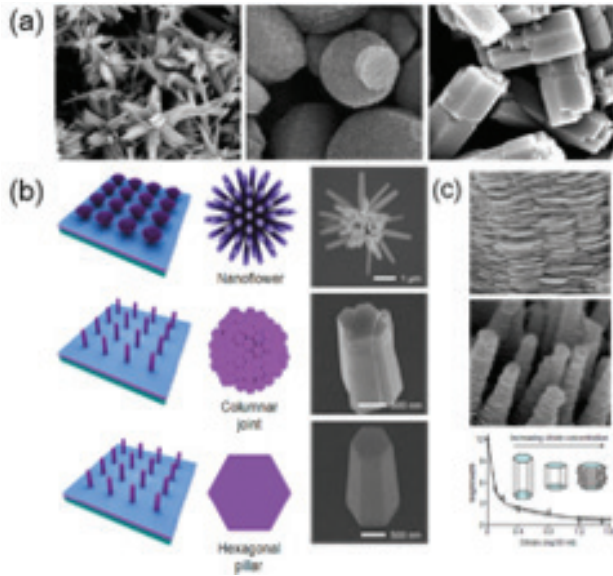


[Fig. 4] Flexible inorganic nanostructure LEDs fabricated on Flexible substrate (a) Schematic of a nano rod-embedded LED comprising position-controlled arrays of MQWs/n-GaN coaxial nanorods and a p-GaN overlayer which is transferred to flexible substrate. (b) OM image of the nanostructured LEDs taken at various bias voltage. (c) The power-dependent EL spectra at room temperature. From Ref [7].

중요한 점이 있는데, 그 중 하나는 나노와이어의 제어와 관련된 부분이다. 성장시키고자 하는 나노와이어를 원하는 위치 원하는 방향으로 성장시킬 수 있다면 나노와이어의 제어가 용이해져 추가적인 배열 공정을 거치지 않아도 되기 때문에 소자화가 좀 더 간편해진다. 이런 점에서 MOCVD법의 경우 실리콘, 그래핀, 질화붕소, 유리, 사파이어, 질화갈륨과 같은 여러가지 기판에서 고품질의 단결정 나노와이어 수직 배열 성장이 가능해졌고, SiN, SiO₂ 와 같은 비정질 물질을 이용한 패터닝 공정이 굉장히 용이해 원하는 위치에 원하는 방향으로 성장이 가능하다 [7-14]. 이런 연구들을 기반으로 다양한 기판에서 배열된 단결정 질화갈륨을 성장시켜 고품질의 발광다이오드를 제작, 비정질 마스크의 에칭과 같은 추가 과정을 거쳐 질화갈륨 발광다이오드를 유연한 기판으로 전사시킨 플렉서블 소자를 제작하였다 [7, 10].

MOCVD 기반 정밀한 이중구조 성장 공정을 통한 양자우물 구조 나노와이어 성장 및 이를 이용한 LED 소자 개발

발광다이오드 또는 트랜지스터와 같은 전자소자를 제작할 때, n형, p형, 화합물 등의 이중접합을 원하는 두께, 위치, 사이즈로 정밀하게 성장시키는 것이 소자의



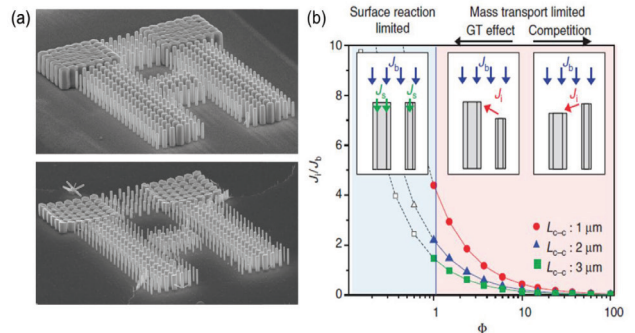
[Fig. 5] (a) High-resolution SEM images of various integrated ZnO nanostructures on a substrate. Morphological transformations of the ZnO nanorods were obtained by using different capping molecules. (b) vertical and inplane crystallographic orientations of ZnO crystals were tuned by appropriate patterning of growth masks and seed layer control. (c) Oriented ZnO nanoplates. Growth tip of oriented ZnO columns and plates. From Ref [16-18].

성능에 있어서 굉장히 중요한 부분이다. 이런 점에서 반응기체들을 자동화 장치로 세밀하게 조절할 수 있는 MOVPE법은 성장시킬 재료의 두께를 세밀하게 조절하고, 수 나노 두께의 이중접합을 이용한 양자 우물, 양자 장벽과 같은 정밀한 구조생장이 가능해졌다. 최근에는 나노와이어 구조체에 이런 양자구조를 적용시켜 신개념 소자를 만들고 효율을 증대시키는 연구들이 진행되고 있다. 이런 연구들의 일환으로 단일 나노와이어에서 다양한 색의 빛을 발광하는 소자가 개발되었는데, 질화갈륨 결정면마다 다른 두께와 성분의 InGaN 다중 양자 우물이 형성 되고, 이로 인해 전압에 따른 발광 특성이 바뀌어 여러 가지 색을 발광할 수 있는 LED소자가 제작되었다 [7, 8].

액상공정법을 이용한 산화아연 나노막대 성장 및 제어 연구

액상공정법이란?

액상공정법을 이용한 산화아연 막대 성장 방법은



[Fig. 6] Solution-phase fabrication of 3D ZnO nanoarchitectures. (a) (Top) Castle-like 3D ZnO nanostructures grown in the Gibbs Thomson-effect regime. (Bottom) ZnO nanostructures grown with an identical mask but in the competition regime resulted in an inverted high profile. (b) Interplay between bulk diffusion and local diffusion. From Ref [19].

화학기상증착법을 이용하는 방법에 비해 상대적으로 저온($<100^{\circ}\text{C}$)의 수용액 내에서 이루어지므로 고온/고압 장비 없이 합성할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 수용액 내에 Zn nitrate/acetate 등의 분말을 이용하여 아연을 공급하게 되고, 산소는 암모니아, Hexamethylenetetramine 등을 통해서 OH^- 이온을 제공한다. 합성결과 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 라는 중간상을 만들게 되고 열에 의해서 에너지를 얻게 되면 산화아연으로 다시 환원되면서 결정이 형성되는 것이다. 산화아연의 상부는 아연이온에 의해서 양성을 띄고 있고, 상대적으로 옆부분은 중성을 띄고 있다. 따라서 금속원(precursor)들은 산화아연의 상부 쪽으로 모여드는 경향성을 보이고 산화아연은 수직한 방향으로 성장하게 된다. 이것이 액상공정법을 이용한 나노막대의 성장 메커니즘이다.

액상공정법을 이용한 다양한 형태의 나노구조체 합성

나노막대의 성장 방법 중 액상공정법은 성장 공정이 간단하며, 제작 비용이 적고, 대면적에서도 손쉽게 높은 재현성의 나노막대들을 성장시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한, 저온상태에서 공정이 이루어지므로 기존 기상증착법에서는 힘들었던 폴리머를 이용한 패터닝 성장이 가능하고, 용액 조건을 변화시킴으로써 나노와이어의 형태를 제어하기 용이하다. 이런 액상공정의 특성을 활용해서 기존의 나노와이어/막대 형태로 제한되었던 나노구조체의 형태를 다양하게 바꿔 성장시킨 논문들이 상당수 발표되고 있다. 다양한 형태의 나노구조체는 기존의

전자소자와 광소자의 효율 및 집적도를 높일 수 있을 뿐 아니라 차세대 태양전지나 고성능 센서 등에 유용하게 활용할 수 있기 때문에 관련 연구가 주목 받고 있다. 씨앗층의 방향성 및 기판과의 결정성 조절, 액상공정용 용액의 pH조절을 통해 연필, 바늘, 튜브, 나무, 꽃 그리고 구 형태의 다양한 형태의 산화아연 나노구조체들을 손쉽게 성장 시킨 연구가 진행 된 적 있고, [15, 16] pH또는 씨앗층 조절 이외에도 산화아연이 성장되는 방향을 제어할 수 있는 첨가물을 추가하여 수직성장이 아닌 수평성장 시킨 산화아연 나노구조 제작에 관한 연구도 상당수 진행되고 있다 [17, 18].

액상 공정법을 이용한 3차원 구조구현

같은 시스템 내에서 새로운 소스의 공급 없이 나노와이어의 성장이 이루어지는 액상공정의 경우, 용액의 농도, 나노와이어의 직경 및 간격에 의해서 나노와이어들 간에 상호작용이 다르게 나타나게 되고 이를 이용하면 3차원 형태를 구현할 수 있다. 그림 6에서는 액상공정 용액의 농도(소스의 농도)에 따른 산화아연 나노막대의 두께와 성장속도 변화 사이의 상관관계를 분석하였다. 용액의 농도가 상대적으로 높은 경우, 산화아연 나노막대의 성장속도가 두께와 독립적으로 같은 길이의 나노막대가 성장(Surface reaction)되었고, 농도가 상대적으로 낮은 경우, 산화아연 나노막대의 성장이 아연 이온의 확산에 영향, 산화아연 나노막대의 길이는 두께와 비례하며 성장함(Gibbs-Thomson effect)을 확인 할 수 있었다. 특히, Gibbs-Thomson effect가 일어나는 농도 구간에서는 가까운 거리의 나노막대 사이에 소스의 경쟁대신 시너지를 일으켜 서로 성장을 돕는 현상이 나타났고 용액의 농도가 이보다 더 낮은 경우는 소스의 경쟁이 일어나 산화아연 나노막대의 성장속도는 두께와 반비례하여 성장함(Competition effect)을 확인하였다. 위와 같은 상호작용을 통하여 나노막대의 두께와 길이를 제어해 정교한 형태의 3차원 나노구조체 구현이 가능해졌다 [19]. 또한, 첨가물을 이용하여 극성에 따라 산화아연의 수평/수직 성장방향을 제어, 다단계 성장을 통한 정교한 구조의 3차원 형태를 구현하였다 [20].

맺음말

지금까지 반도체 나노와이어의 다양한 합성방법 및 이와 관련된 응용소자 연구의 최신동향에 대해서 살펴보았다. VLS, MOCVD법과 같은 화학기상증착공정 및 액상공정을 이용한 실리콘, 산화아연, 질화갈륨 등 다양한 반도체 나노와이어의 성장이 지속적으로 연구되고 있다. 특히 재료를 직접 성장시키는 Bottom-Up 방식의 특성상 매우 다양한 조성과 구조의 나노와이어를 제조할 수 있고, 소자의 고기능화 및 고집적화가 가능해질 것으로 생각된다. 이를 통해 기존의 벌크한 재료로는 불가능했던 차세대 광소자, 바이오소자, 전자소자, 에너지소자 등 응용소자 연구들이 활발하게 진행되고 있고, 앞으로도 지속적인 연구가 진행될 것으로 기대된다 [21, 22].

References

- [1] S. K. Kim, K. D. Song, T. J. Kempa, R. W. Day, C. M. Lieber, H. G. Park, *Acs Nano* **8**, 3707 (2014).
- [2] W. Shim, J. Yao, C. M. Lieber, *Nano letters* **14**, 5430 (2014).
- [3] Q. Zhang, G. Li, X. Liu, F. Qian, Y. Li, T. C. Sum, C. M. Lieber, Q. Xiong, *Nature communications* **5**, 4953 (2014).
- [4] J. Yao, H. Yan, C. M. Lieber, *Nature nanotechnology* **8**, 329 (2013).
- [5] L. Chen, W. Lu, C. M. Lieber, *1* (2014).
- [6] L. Xu, Z. Jiang, L. Mai, Q. Qing, *Nano letters* **14**, 3602 (2014).
- [7] K. Chung, H. Beak, Y. Tchoe, H. Oh, H. Yoo, M. Kim, G. C. Yi, *Apl Materials* **2**, (2014).
- [8] Y. J. Hong, C. H. Lee, A. Yoon, M. Kim, H. K. Seong, H. J. Chung, C. Sone, Y. J. Park, G. C. Yi, *Advanced materials* **23**, 3284 (2011).
- [9] Y. J. Kim, H. Yoo, C. H. Lee, J. B. Park, H. Baek, M. Kim, G. C. Yi, *Advanced materials* **24**, 5565 (2012).
- [10] C. H. Lee, Y. J. Kim, Y. J. Hong, S. R. Jeon, S. Bae, B. H. Hong, G. C. Yi, *Advanced materials* **23**, 4614 (2011).
- [11] C. H. Lee, J. Yoo, Y. J. Hong, J. Cho, Y. J. Kim, S. R. Jeon, J. H. Baek, G. C. Yi, *Applied Physics Letters* **94**, (2009).
- [12] H. Oh, Y. J. Hong, K. S. Kim, S. Yoon, H. Baek, S. H. Kang, Y. K. Kwon, M. Kim, G. C. Yi, *Npg Asia Mater* **6**, (2014).
- [13] W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, G.-C. Yi, *Applied Physics Letters* **80**, 4232 (2002).
- [14] W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, S. J. Pennycook, *Advanced materials* **15**, 526 (2003).
- [15] K. S. Kim, H. Jeong, M. S. Jeong, G. Y. Jung, *Advanced Functional Materials* **20**, 3055 (2010).
- [16] W. W. Lee, J. Yi, S. B. Kim, Y.-H. Kim, H.-G. Park, W. I. Park, *Crystal Growth & Design* **11**, 4927 (2011).
- [17] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, *Nature materials* **2**, 821 (2003).
- [18] H. Zhang, D. R. Yang, D. S. Li, X. Y. Ma, S. Z. Li, D. L. Que, *Crystal Growth & Design* **5**, 547 (2005).
- [19] J. M. Lee, Y. S. No, S. Kim, H. G. Park, W. I. Park, *Nature communications* **6**, 6325 (2015).
- [20] W. W. Lee, S. Chang, D. W. Yang, J. M. Lee, H.-G. Park, W. I. Park, *CrystEngComm*, (2016).
- [21] M. S. Kang, C.-H. Lee, J. B. Park, H. Yoo, G.-C. Yi, *Nano Energy* **1**, 391 (2012).
- [22] C. Pan, L. Dong, G. Zhu, S. Niu, R. Yu, Q. Yang, Y. Liu, Z. L. Wang, *Nature Photonics* **7**, 752 (2013).