

열화학 기상 증착법에 의한 비정질 SiO_x 나노와이어의 성장

김기출*

목원대학교 신소재화학공학과

Growth of Amorphous SiO_x Nanowires by Thermal Chemical Vapor Deposition Method

Ki-Chul Kim*

Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요약 나노구조를 갖는 물질들은 나노구조물이 갖는 고유의 체적 대비 높은 표면적 비와 양자 감힘 효과에 기인하는 독특한 전기적, 광학적, 광전기적, 자기적 특성으로 인하여 많은 주목을 받아왔다. 열화학 기상 증착 공정은 나노구조물의 성장과정에서 다양한 구조를 갖는 나노소재의 합성 능력 때문에 더욱 주목을 받아왔다. 본 연구에서는 두 영역 열화학 기상 증착법과 소스 물질 TiO₂ 파우더를 이용하여 VLS 공정으로 Si/SiO₂(300 nm)/Pt(5~40 nm) 기판 위에 실리콘 옥사이드 나노와이어를 성장시켰다. 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어의 형상과 결정학적 특성을 전계방출 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 분석하였다. 분석결과, 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어의 형상인 지름과 길이는 촉매 박막의 두께에 의존하여 다른 모양을 나타내었다. 또한 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어는 비정질 상을 갖는 것으로 분석되었다.

키워드 : 비정질, 나노와이어, 실리콘 옥사이드, 열화학 기상 증착법, VLS 공정

Abstract Nanostructured materials have received attention due to their unique electronic, optical, optoelectrical, and magnetic properties as a results of their large surface-to-volume ratio and quantum confinement effects. Thermal chemical vapor deposition process has attracted much attention due to the synthesis capability of various structured nanomaterials during the growth of nanostructures. In this study, silicon oxide nanowires were grown on Si/SiO₂(300 nm)/Pt(5~40 nm) substrates by two-zone thermal chemical vapor deposition with the source material TiO₂ powder via vapor-liquid-solid process. The morphology and crystallographic properties of the grown silicon oxide nanowires were characterized by field-emission scanning electron microscope and transmission electron microscope. As results of analysis, the morphology, diameter and length, of the grown silicon oxide nanowires are depend on the thickness of the catalyst films. The grown silicon oxide nanowires exhibit amorphous phase.

Key Words : Amorphous, Nanowire, Silicon oxide, Thermal CVD, Vapor-Liquid-Solid process

1. 서론

1.1 나노와이어의 성장

높은 전기전도도와 인장강도를 지닌 일차원 구조의

탄소 나노튜브(Carbon NanoTube, CNT)의 발견은 체적 대비 높은 표면적을 갖는 나노와이어의 합성 및 응용 가능성에 폭발적인 관심을 집중시키는 기폭제 역할을 하였 고[1], 일차원의 나노구조물인 Nanowires, Nanobelts,

Nanorods 등이 다양한 방법으로 합성되었다[2-8]. 일차원 나노구조물은 양자 갭효과(Quantum confinement effect) 및 체적 대비 높은 표면적을 갖는 특성에 기인하는 독특한 전기적, 광학적, 광전기적, 광화학적 특성을 가지고 있다. ZnO와 SnO₂와 같은 반도체 산화물은 투명전극, 가스센서 등 다양한 응용분야를 가지고 있으므로 많은 관심이 집중되는 소재이다. Z. W. Pan 등은 매우 긴 ZnO 및 SnO₂ 나노벨트의 합성에 성공하였고[2], M. H. Huang 등은 Vapor-Liquid-Solid(VLS) 공정으로 Au 촉매 금속을 이용하여 ZnO Nanowire를 수직으로 성장시킨 다음 자외선 영역의 빛을 방출하는 Nanolaser 제작에 성공하였다[3]. D. Gao 등은 Si 나노와이어를 기판에 수직성장 시켰고[4], J. Wu 등은 VO₂ 나노와이어를 합성하여 Metal-Insulator 상전이 현상을 보고하였다[5]. C. H. Wang 등은 Solution Route를 이용하여 ZnO 나노와이어를 손쉽게 저가 공정으로 합성 가능함을 보였으며[6], 일차원 나노구조를 갖는 소재의 합성에 대한 폭발적인 연구를 촉발시켰던 CNT는 포토 리소그래피 공정으로 촉매금속을 패터닝하여 선택적 영역에 수직으로 성장시키는 등 다양한 연구가 진행되었다[7]. 또한 최근에는 전통적인 화석연료의 고갈에 따른 대체 에너지 개발이 주목을 받으면서 청정 에너지원으로 각광을 받고 있는 수소 에너지를 활용하기 위해, 높은 폭발 범위를 갖는 수소 가스를 고감도 및 고속으로 감지할 수 있는 Pd 나노와이어 기반의 수소센서도 개발되었다[8].

1.2 열화학 기상 증착법을 이용한 나노소재의 합성

나노구조물을 합성하는 다양한 방법 중 VLS 공정은 높은 결정성을 갖는 나노구조물을 Nanobelts, Nanoplatelets, Nanodisks, Nanowires, Nanobranches 등으로 Morphology를 제어하면서 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다[2,4,9-12]. 특히 열화학 기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)은 높은 결정성을 갖고 있는 다양한 나노구조물을 손쉽게 성장시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[2,3,9-13]. 열화학 기상증착법을 이용하여 다양한 나노구조물을 합성하는 방법은 Source 물질을 고온으로 기화시킨 다음, Carrier Gas를 이용하여 기판이 위치한 곳으로 이송시켜서 기판 위에 VLS 공정 또는 VS(Vapor-Solid) 공정으로 다양한 Morphology가 제어된 나노구조물을 성장시킨다. 기판 위에는 물리 기상 증착법으로 증착된 다양한 금속 촉매 박막이 코팅될 수

있으며, 때로는 크기가 제어된 금속 나노입자를 분산시켜서 촉매 물질로 사용할 수도 있다. 하지만 몇몇 물질의 경우, 촉매물질이 없어도 VS 또는 VLS 공정으로 단결정으로 성장되는 것이 보고되어 있다[9,10,12].

본 연구에서는 Nanodevice의 Interconnector, Bipolar 트랜지스터, Inverter 및 Nano pH 센서 등으로 응용가능성이 높은 실리콘 나노와이어를 두 영역 열화학 기상 증착 공정과 소스 물질 TiO₂ 파우더 및 Pt 촉매 박막을 이용하여 VLS 공정으로 합성하였다[14].

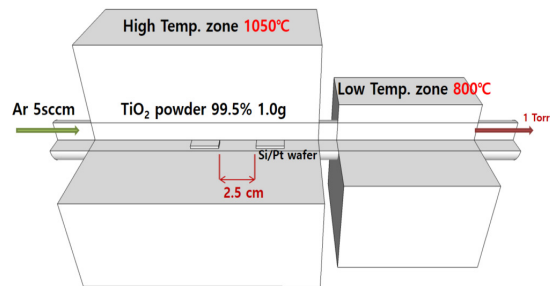


Fig. 1. Schematic diagram of thermal CVD system for growth of amorphous SiO_x nanowires by Pt catalyst films.

2. 비정질 SiO_x 나노와이어의 성장

Fig. 1에 나타난 것과 같은 일반적인 열화학 기상증착법이 변형된 두 영역 열화학 기상증착장비를 이용하여 비정질 실리콘 옥사이드 나노와이어를 합성하였다. Thermal CVD의 Chamber는 Quartz Tube이며 지름은 2인치, 길이는 120cm이다. 고온 히터의 중앙에 Fig. 1에 나타난 것처럼, 99.5%의 TiO₂ 파우더를 알루미늄 도가니에 장착하고, 히터를 1,050°C로 가열하였다. 실리콘 나노와이어를 성장시키는 실험을 진행하기 전에 Chamber는 로터리 펌프를 이용하여 1 mTorr 이하로 진공을 유지한 이후 기화된 Source 물질을 이송하기 위한 Carrier Gas Ar을 5 sccm(Standard Cubic Centimeters per Minute)을 흘려주었고, Gate Valve를 이용하여 공정압력을 1.0 Torr로 조절하였다. 기판은 아세톤, 에탄올, 탈이온수 등으로 초음파 세척된 Si/SiO₂(300nm) 조각 기판 위에 스퍼터링 공정으로 촉매 물질인 Pt 박막을 다양한 두께로 코팅하였고, Source 물질이 장착된 도가니로부터 2.5 cm 떨어진 곳에 Quartz Plate를 위치시키고, 그 위에 기판을

나란히 위치시켰다. Thermal CVD는 상온에서 1시간에 걸쳐 1,050 °C로 가열되었고, 3시간동안 실리콘 옥사이드 나노와이어를 성장시켰다. 이후에는 히터의 전원을 끄고 상온까지 히터를 냉각시킨 후 시료를 꺼내어 FE-SEM 및 TEM으로 성장된 나노와이어의 특성을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

실리콘 옥사이드 나노와이어는 Laser Ablation 방법과 VLS 공정으로 Si_{0.9}Fe_{0.1} 타겟을 이용하여 처음으로 합성이 보고된 이후, SiO 파워더 및 Thermal CVD 공정, Galvanic Displacement 공정, Si 파워더와 Thermal CVD 공정, SiO₂ 박막과 Rapid Thermal Annealing 공정 등 다양한 방법으로 합성이 보고되었다[4,14-17]. 본 연구에서는 TiO₂ 파워더와 촉매물질 Pt 박막과 Thermal CVD 공정으로 실리콘 옥사이드 나노와이어를 합성하였다. VLS 공정으로 성장되는 나노와이어의 크기는 성장초기에 핵형성의 중심으로 작용하는 촉매 물질의 drop 크기에 의존하여 결정되는 것으로 알려져 있다[3,11]. 본 연구에서는 촉매금속 Pt 박막의 두께를 5 nm, 10 nm, 20 nm, 40 nm로 변화시켜가면서 Pt 박막의 두께의존성을 조사하였다. Pt 박막의 두께가 5 nm인 기판 위에 성장된 실리콘 옥사이드 나노구조물의 주사전자현미경 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a)처럼 저배율로 관찰하였을 때 기판 전체에 걸쳐 일정하게 나노구조물이 성장된 것을 볼 수 있으며, Fig. 2 (b)처럼 고배율로 관찰하였을 경우, 콩나물 모양으로 나노와이어가 거의 수직으로 성장된 것을 볼 수 있다.

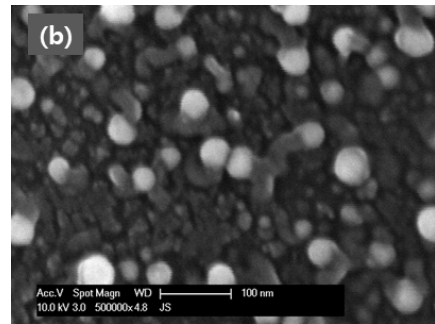
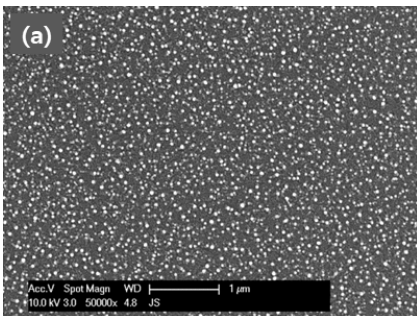


Fig. 2. (a) FE-SEM image of amorphous SiO_x nanowires as grown on Pt catalyst film with 5 nm thickness; (a) low magnification(X50,000) and (b) high magnification (X500,000).

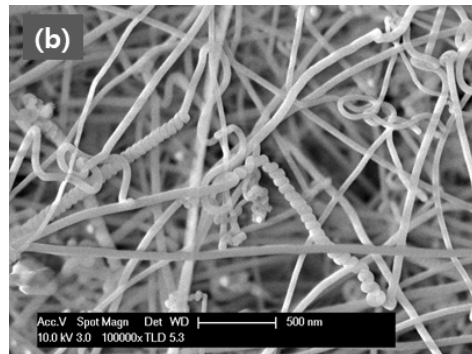
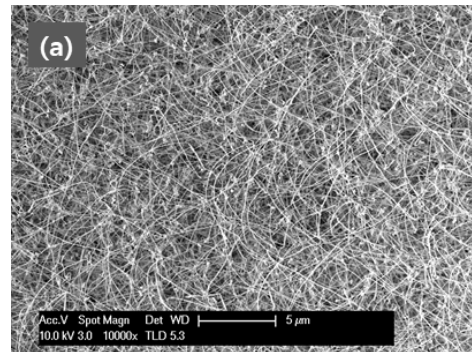


Fig. 3. (a) FE-SEM image of amorphous SiO_x nanowires as grown on Pt catalyst film with 10 nm thickness; (a) low magnification(X10,000) and (b) high magnification (X100,000).

촉매 Pt 박막의 두께가 10nm인 기판 위에 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어의 주사전자현미경 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 나노와이어는 50~100nm의 지름을 가지고 수 cm 길이로 성장하였다. Pt 박막의 두께가 5nm인 Fig. 2에서처럼 나노와이어의 끝에 촉매물질로 보이는 머리형태가 있는 것으로 보아 전형적인 VLS 공

정으로 나노와이어가 성장된 것으로 판단된다. Pt 박막의 두께가 20nm인 기판 위에 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어의 주사전자현미경 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실리콘 옥사이드 나노와이어의 지름은 Pt 박막이 10nm 인 Fig. 3보다 약간 더 컸으며(약 100~150 nm), 나노와이어의 끝에는 콩나물의 머리 모양이 존재하는 것으로 보아, VLS 공정으로 성장된 것을 알 수 있다. 하지만 Fig. 4 (a)를 보면 알 수 있는 것처럼 실리콘 옥사이드 나노와이어의 성장 밀도는 Pt 박막의 두께가 10nm일 때보다 약간 감소하여 성장되었다. 전체적인 실리콘 옥사이드의 양은 일정하게 유지될 때 실리콘 옥사이드 나노와이어의 지름이 증가되면 실리콘 옥사이드 나노와이어의 길이가 짧아지는 것으로 추측된다.

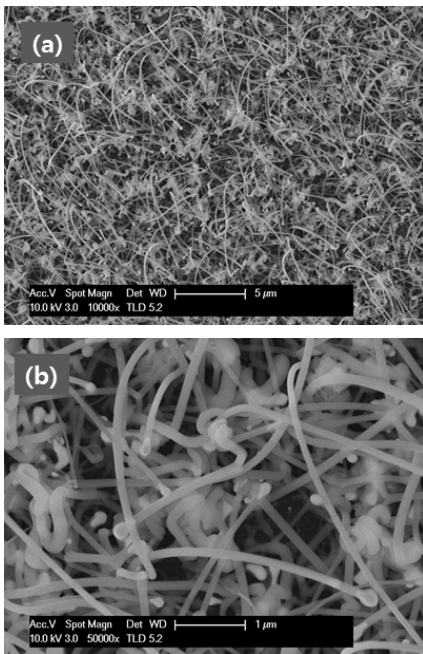


Fig. 4. (a) FE-SEM image of amorphous SiO_x nanowires as grown on Pt catalyst film with 20 nm thickness; (a) low magnification(X10,000) and (b) high magnification (X50,000).

Pt 박막의 두께가 40nm인 기판 위에 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어의 주사전자현미경 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 실리콘 옥사이드 나노와이어의 지름은 200~250nm로 더욱 두꺼워졌으며, 실리콘 옥사이드 나노와이어의 성장밀도는 더욱 낮아진 것을 Fig. 5 (a)에서 관찰할 수 있다. 촉매 금속 Pt 박막의 두께에 따라 실리

콘 옥사이드 나노와이어의 지름은 증가하며, 나노와이어의 길이는 지름이 증가한 것에 반비례하여 짧아졌다.

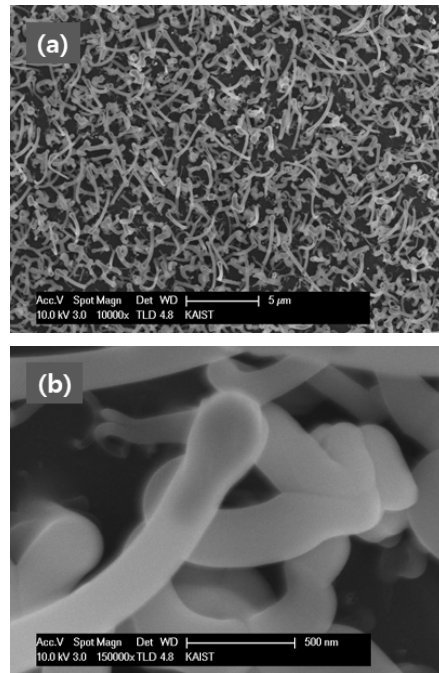


Fig. 5. (a) FE-SEM image of amorphous SiO_x nanowires as grown on Pt catalyst film with 40 nm thickness; (a) low magnification(X10,000) and (b) high magnification (X150,000).

성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어의 결정학적 특성을 분석하기 위하여 TEM 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 (a)에 삽입된 Image는 나노와이어의 몸체 부분의 빨간 원 영역에 대하여 분석한 SAED (Selected Area Electron Diffraction) 패턴이다. 분석결과 전형적인 Amorphous Phase에서 나타나는 패턴모양이므로, 본 실험에서 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어는 비정질 상을 갖는 것으로 판단된다. Fig. 6 (b)와 Fig. 6 (c)에는 각각 삽입된 Image의 파란색 네모 영역에 대하여 분석한 EDS(Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy) 분석 결과를 나타내었다. 분석결과 실리콘 옥사이드 나노와이어의 몸체 부분은 주로 Si와 O 성분으로 구성되어 있으며, 실리콘 옥사이드 나노와이어의 머리 부분은 Si, O, Pt, Ti 성분이 혼재되어 있는 것으로 분석되었다. 본 실험에 사용된 기판은 Si/SiO₂(300nm) Pt(5~40nm)이며, 비정질 실리콘 옥사이드 나노와이어의 몸체를 구성하는 Si와 O 성분은 기판과 Source 물질

TiO₂ 파우더에서 기인하는 것으로 보인다. 또한 비정질 실리콘 옥사이드 나노와이어의 머리를 대부분 구성하는 Pt와 Ti 성분은 촉매 금속 Pt 박막과 Source 물질 TiO₂ 파우더에서 기인하는 것으로 판단된다.

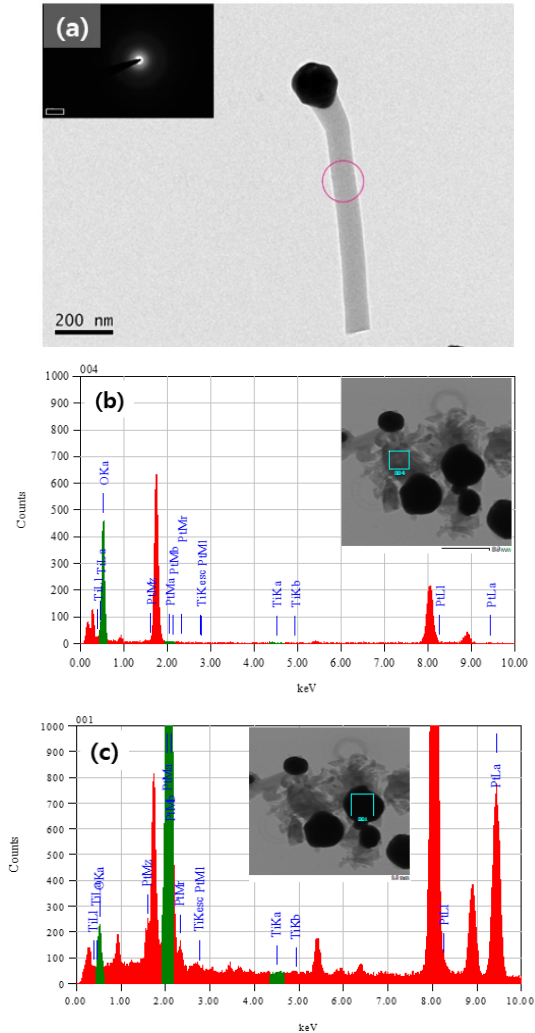


Fig. 6. (a) TEM image of amorphous SiO_x nanowires as grown on Pt catalyst film with 20 nm thickness, inset is a SAED pattern of red circle, (b) EDS analysis of selected blue box area, body of SiO_x nanowires, and (c) EDS analysis of selected blue box area, head of SiO_x nanowires.

4. 결론

본 연구에서는 두 영역 열화학 기상증착법과 VLS 공

정으로 촉매금속 Pt 박막의 두께를 변화시키면서 실리콘 옥사이드 나노와이어를 성장시켰고, FE-SEM 및 TEM 분석으로 나노와이어의 성장형태 및 결정학적 특성을 분석하였고, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 합성된 실리콘 옥사이드 나노와이어는 전형적인 VLS 공정으로 성장된 것으로 판단되며, Pt 박막의 두께가 증가할수록 나노와이어의 지름은 증가하고 길이는 짧아지는 경향을 가지고 있었다.
- 2) 성장된 실리콘 옥사이드 나노와이어는 TEM의 SAED 패턴 분석결과 비정질 상(Amorphous Phase)을 가지고 있었으며, 촉매물질 Pt 박막의 두께에 의존하여 다른 Morphology로 성장되는 것을 확인하였다. 이러한 비정질 실리콘 옥사이드 나노와이어의 성장특성을 활용하여 실리콘 옥사이드 기반의 응용소자 연구에 있어서 기능성 나노소재로의 활용이 가능할 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [1] S. Iijima. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56.
DOI : 10.1038/354056a0
- [2] Z. W. Pan, Z. R. Dai & Z. L. Wang. (2001). Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 291(5510), 1947-1949.
DOI : 10.1126/science.1058120
- [3] M. H. Huang et al. (2001). Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292(5523), 1897-1899.
DOI : 10.1126/science.1060367
- [4] D. Gao, R. He, C. Carraro, R. T. Howe, P. Yang & R. Maboudian. (2005). Selective growth of Si nanowire arrays via galvanic displacement processes in water-in-oil microemulsions. *Journal of the American Chemical Society*, 127(13), 4574-4575.
DOI : 10.1021/ja043645y
- [5] J. Wu, Q. Gu, B. S. Guiton, N. P. de Leon, L. Ouyang & H. Park. (2006). Strain-induced self organization of metal-insulator domains in single-crystalline VO₂ nanobeams. *Nano letters*, 6(10), 2313-2317.
DOI : 10.1021/nl061831r
- [6] C. H. Wang, A. S. W. Wong & G. W. Ho. (2007). Facile solution route to vertically aligned, selective growth of ZnO nanostructure arrays. *Langmuir*, 23(24), 11960-11963.
DOI : 10.1021/la702296q

- [7] S. H. Lee, D. H. Lee, W. J. Lee & S. O. Kim. (2011). Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, 21(8), 1338-1354. DOI : 10.1002/adfm.201190021
- [8] F. Yang, D. K. Taggart & R. M. Penner. (2010). Joule heating a palladium nanowire sensor for accelerated response and recovery to hydrogen gas. *Small*, 6(13), 1422-1429. DOI : 10.1002/sml.201000145
- [9] B. Kumar, D. H. Lee, S. H. Kim, B. Yang, S. Maeng & S. W. Kim. (2010). General route to single-crystalline SnO nanosheets on arbitrary substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(25), 11050-11055. DOI : 10.1021/jp101682v
- [10] K. C. Kim, D. H. Lee & S. Maeng. (2012). Synthesis of novel pure SnO nanostructures by thermal evaporation. *Materials Letters*, 86, 119-121. DOI : 10.1016/j.matlet.2012.07.019
- [11] H. K. Park et al. (2006). Vertically Well Aligned ZnO Nanowires on *c*-Al₂O₃ and GaN Substrates by Au Catalyst. *ETRI journal*, 28(6), 787-789. DOI : 10.4218/etrij.06.0206.0138
- [12] J. H. Shin, J. Y. Song, Y. H. Kim & H. M. Park. (2010). Low temperature and self-catalytic growth of tetragonal SnO nanobranh. *Materials Letters*, 64(9), 1120-1122. DOI : 10.1016/j.matlet.2010.02.028
- [13] J. M. Wu, H. C. Shih, W. T. Wu, Y. K. Tseng & I. C. Chen. (2005). Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires. *Journal of crystal Growth*, 281(2), 384-390. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.018
- [14] Y. Shi, Q. Hu, H. Araki, H. Suzuki, H. Gao, W. Yang & T. Noda.(2005). Long Si nanowires with millimeter-scale length by modified thermal evaporation from Si powder. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 80(8), 1733-1736. DOI : 10.1007/s00339-003-2469-x
- [15] A. M. Morales & C. M. Lieber. (1998). A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279(5348), 208-211. DOI : 10.1126/science.279.5348.208
- [16] Z. W. Pan, Z. R. Dai, L. Xu, S. T. Lee & Z. L. Wang. (2001). Temperature-controlled growth of silicon-based nanostructures by thermal evaporation of SiO powders. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(13), 2507-2514. DOI : 10.1021/jp004253q
- [17] Y. S. Lai, J. L. Wang, S. C. Liou & C. H. Tu. (2008). Tailoring of amorphous SiO_x nanowires grown by rapid thermal annealing. *Chemical Physics Letters*, 453(1), 97-100. DOI : 10.1016/j.cplett.2008.01.026

저 자 소 개

김 기 출(Ki-Chul Kim)

[정회원]



- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 이학사
- 1996년 2월 : 아주대학교 대학원 물리학과 이학석사
- 2002년 2월 : 아주대학교 대학원 물리학과 이학박사

- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국전자통신연구원 선임 연구원
 - 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 신소재화학공학과 교수
- <관심분야> : 기능성 박막, 기능성 나노소재, 에너지관련 소재