

ZnO 나노와이어에 ALD방법으로 균일하게 코팅된 Al₂O₃

황주원, 민병돈, 이종수, 김기현, 강명일, 김상식
고려대학교 전기공학과

Conformal Al₂O₃ nano-coating of ZnO nanowires

Joo-won Hwang, Byungdon Min, Jongsu Lee, Kihyun Keem, Myungil Kang, and Sangsig Kim

Abstract

ZnO nanowires were coated conformally with aluminum oxide (Al₂O₃) material by atomic layer deposition (ALD). The ZnO nanowires were first synthesized on a Si (100) substrate at 1380°C from ball-milled ZnO powders by a thermal evaporation procedure with an argon carrier gas without any catalysts; the length and diameter of these ZnO nanowires are 20~30 μm and 50~200 nm, respectively. Al₂O₃ films were then deposited on these ZnO nanowires by ALD at a substrate temperature of 300 °C using trimethylaluminum (TMA) and distilled water (H₂O). Transmission electron microscopy (TEM) images of the deposited ZnO nanowires revealed that 40nm-thick Al₂O₃ cylindrical shells surround the ZnO nanowires

Key Words: ZnO, nanomaterial, ball-milling, growth direction, Al₂O₃

1. 서론

탄소나노튜브가 발견된 이후에 1차원 나노구조를 갖는 물질에 관한 합성 및 응용에 관한 연구가 많은 반도체를 포함한 여러 연구분야에서 새로운 주류로 탄생되었다[1]. 최근 연구경향은 반도체 물질을 나노 광전자 소자, 나노 전자소자로서 응용 가능성에 관해서 많이 진행되고 있으며[2, 3], 특히 ZnO, Ga₂O₃와 같은 와이드 밴드갭 화합물 반도체의 나노물질은 그들의 뛰어난 결정질, 화학적 안정성 그리고 넓은 밴드갭으로 인하여 많은 관심대상이 되어왔다. Ga₂O₃는 반도체 분말을 열처리로 합성을 해왔는데, 열처리를 하기에 앞서 결정을 갖는 분말의 녹는점을 낮추기 위해서 기계적인 연마를 선행적으로 실시한 후에 상대적으로 낮은 온도에서 나노물질을 합성을 했다[2].

최근에 나노 와이어의 광학소자와 MOS소자를 포함한 전자소자로서의 응용에 많은 가능성을 갖기 때문에 나노와이어를 성장시키는 다양한 방법들이

개발되어 왔다. 나노와이어를 소자에 응용하기 위해서는 나노와이어의 표면의 오염과 산화를 막는 것이 결정적으로 중요한 문제가 된다. 그러므로 나노와이어를 균일하게 코팅하는 것은 나노와이어의 광학적, 전기적 성질을 유지하게 하는데 필수적으로 요구된다. 특히 3차원 구조의 나노와이어를 코팅하기에는 보호막의 정교한 제어가 요구되는데 [4], atomic layer deposition(ALD)는 원자층 제어, 반응주기수에 따른 두께 제어, 완벽한 성장비를 갖는 표면제어 프로세스를 갖기 때문에 나노와이어를 코팅하는 데 있어서 요구되는 조건을 만족시켜 주는 적당한 방법이다. 따라서 ALD는 균일한 보호막을 만드는 강력하면서도 이상적인 방법이 될 것이다.

Aluminum oxide(Al₂O₃)는 금속에 부식방지막으로 폭넓게 적용이 되어 왔다. 그리고 이 산화물질은 높은 유전상수, 매우 낮은 투자율 그리고 높은 열적 전도도로 인하여 메모리 소자에서 커패시터

유전체와 게이트 산화막으로써 사용되어 왔다[5]. 특히 ALD 방법으로 증착한 Al_2O_3 필름의 정확한 두께 제어는 초박막 소자분야에서 초점이 되어왔다[6, 7]. 더욱이 패터닝 기판에 증착한 Al_2O_3 필름의 단차피복성은 필름위에 균일성을 발전시키기 위해서 ALD방법으로 많은 연구가 이루어 지고 있다[7, 8]. 본 연구에서는 ZnO 나노와이어 위에 Al_2O_3 층을 코팅하는데 ALD 성장기법을 적용했다. ZnO분말을 기계적으로 연마한 후 간단한 열처리 과정으로 ZnO 나노와이어를 합성했고, ALD 방법으로 ZnO 나노와이어를 Al_2O_3 으로 코팅했다. 코팅 물질인 Al_2O_3 의 화학적 원소와 구조적 특성은 energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy과 투과전자현미경으로 분석하고자 한다.

2. 실험

ZnO 나노와이어를 합성하기 위한 ZnO 분말은 볼밀장치(SPEX 8000M mixer/mill)를 이용하여 20 시간 동안 기계적인 연마(볼밀처리)를 했다. 볼밀 처리된 ZnO 분말을 담은 알루미늄 보트는 수평진기기로 튜브 중간에 위치시키고 실리콘 웨이퍼를 알루미늄 플레이트에 얹어 가스 배기구와 같은 높이로 하여 배기구 앞에 놓았다. 볼밀처리된 ZnO 분말의 열처리는 아르곤 가스를 500 sccm의 유량을 주입시키면서 3시간 동안 1380°C에서 수행하였다. 볼밀처리된 ZnO 분말의 증기로부터 실리콘기판위에 밝은 회색의 생성물질(ZnO 나노와이어)이 형성되었다[2].

300°C에서 합성된 ZnO 나노와이어 위에 Al_2O_3 필름을 ALD 방법을 사용하여 성장시켰다. Trimethylaluminum (TMA)와 H_2O 가 Al_2O_3 필름 형성을 위한 전구체로 사용되어졌고, 공정압력은 전구체 투입시 280mTorr, Ar purging시 250 mTorr 였다. ALD방법은 Self-limiting mechanism을 수행하기 때문에 전구체 원소들은 기판에 번갈아서 투입되었다. Al_2O_3 필름을 성장시키기 위한 한 주기는 TMA 투입, Ar purging, H_2O 투입, Ar purging이며, 각각의 시간은 2, 20, 2, 20초이다. 우리는 ZnO 나노와이어 위에 Al_2O_3 를 코팅하기 위해 200 cycles을 수행하였으며, 수행후의 Al_2O_3 의 두께는 40nm였다.

ZnO 나노와이어의 구조 분석은 전계방출전자 현미경(HITACHI, S-4300)과 EDX를 사용하여 이루

어졌다. Al_2O_3 와 ZnO의 두께는 투과전자현미경(JEOL, JEM 3000F)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

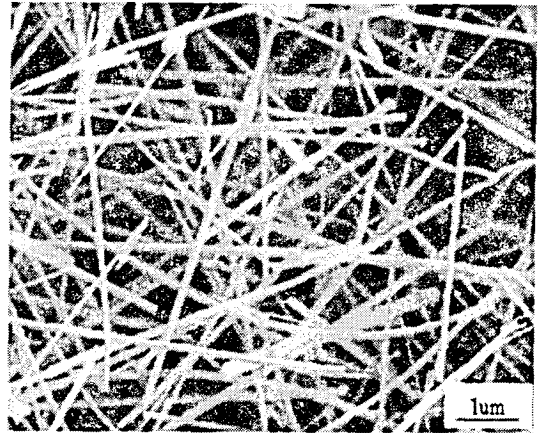


그림 1. Si(100)위에 성장된 ZnO 나노와이어의 SEM 사진.

Fig. 1. The SEM image of the ZnO nanowires grown on a Si (100) substrate

그림 1은 Si (100)위에 성장된 ZnO 나노와이어의 전계방출전자 현미경 사진이다. 나노와이어의 직경은 50~200nm, 길이는 20~30 μ m 범위내에 있는 것을 볼 수 있다. 그림 1이 보여주듯이 ZnO의 밀도는 매우 높다. 또한 ZnO 나노와이어의 X선 회절 패턴은 $a=3.250\text{ \AA}$, $c=5.205\text{ \AA}$ 의 격자상수를 갖는 wurtzite 육방정계구조와 일치함을 볼 수 있다.

그림 2(a)는 그림 1에서 보여준 ZnO 나노와이어 들중 선택된 ZnO 나노와이어의 투과전자현미경 사진이다. 이 나노와이어의 단면은 원이며, 직경은 70 nm이다. 그림 2에 포함된 전자회절 패턴은 Si (100)기판위에 성장된 ZnO 나노와이어의 성장방향은 (001)방향이라는 것을 말해주고 있다. 전자회절 패턴에서 보이는 바와같이 ZnO 결정이외의 다른 회절점은 나타나지 않는 것으로 보아 합성된 ZnO 나노와이어는 단결정임을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)는 나노와이어의 EDX 스펙트럼을 나타내고 있다. Zn 와 O 원자의 피크만이 EDX 스펙트럼에서 보여지고 있다 (스펙트럼에서 Cu 피크는 Cu 그리드에서 나오는 피크이다). 이 사실로써 나노와이어는 실제로 ZnO 물질이라는 사실을 알 수 있다.

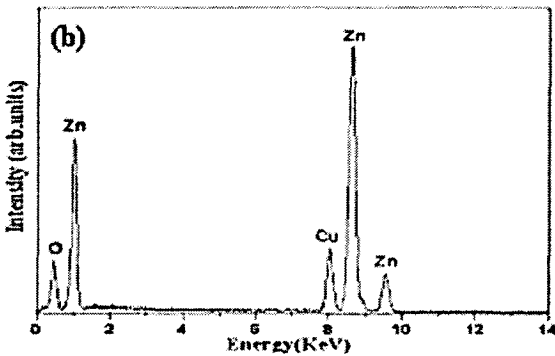
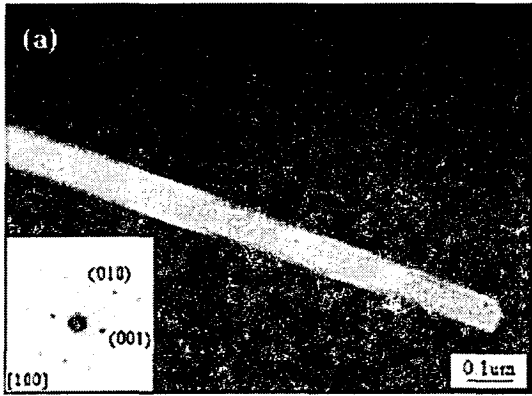


그림 2. (a) Si (100)기판위에 성장된 ZnO 나노와이어 TEM 사진; Si (100)위에 성장된 ZnO 나노와이어의 성장방향을 나타내는 전자회절패턴. (b) Si (100) 기판위에 성장된 ZnO 나노와이어 EDX 스펙트럼.

Fig. 2. (a) The TEM image of the ZnO nanowires grown on Si (100) substrate; the SAED pattern in the inset indicates that the growth direction of ZnO nanowires grown on Si (100) substrate is normal to the (001) planes. (b) The EDX spectrum of ZnO nanowire grown on a Si (100) substrate

그림 3은 ALD 방법으로 Al_2O_3 물질을 코팅한 ZnO 나노와이어의 TEM 사진이다. TEM 사진에서는 ZnO 나노와이어 주위로 원통형 Al_2O_3 보호막을 볼 수 있다. Al_2O_3 보호막의 두께는 40nm이다. 이 Al_2O_3 박막이 나노와이어에 전반적으로 일

정한 두께를 형성하고 있다. ZnO 나노와이어는 ALD 방법으로 균일하게 Al_2O_3 물질로 코팅 되었다.

그림 3(b)는 코팅된 ZnO 나노와이어 가장자리 부분에서 얻은 EDX 스펙트럼이다(그림 3(a)에서 표시되었다). 가장자리에서 얻은 EDX 스펙트럼은 Al 피크가 Zn 피크보다도 강한 세기를 보여주고 있으며 결국 실제로 코팅된 부분은 Al_2O_3 라는 것을 나타내고 있다. 부가적으로 이번 연구에서는 나노와이어에 Al_2O_3 를 코팅했던 같은 코팅 조건으로 Si 기판위에 Al_2O_3 를 ALD방법으로 증착하여 얻어진 시편을 FTIR 스펙트럼을 얻었다(이곳에는 없음). FTIR 스펙트럼의 흡수 영역은 ALD 방법으로 코팅된 Al_2O_3 박막이 비정질임을 보여주고 있다.

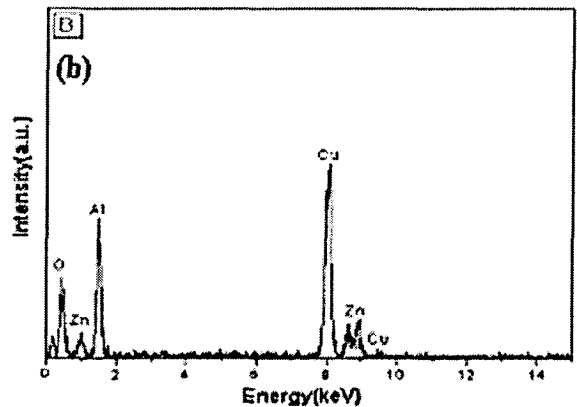
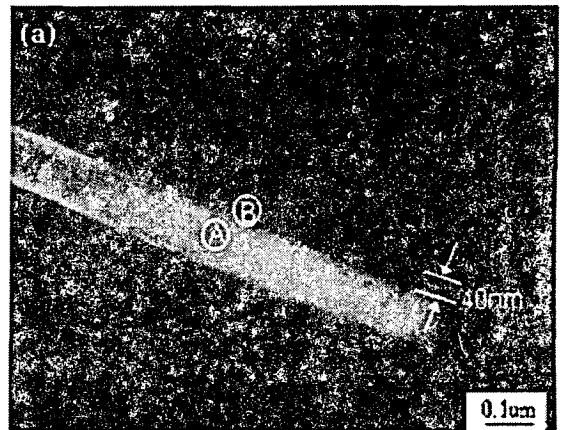


그림 3. (a) Al_2O_3 가 코팅된 ZnO 나노와이어 TEM 사진 (b) 코팅된 Al_2O_3 필름의 바깥쪽 EDX 스펙트럼.

Fig. 4. (a) The TEM image of the Al_2O_3 -deposited ZnO nanowire. (b) EDX spectrum of the coated Al_2O_3 film outer part. [B]

그림 3의 Al_2O_3 박막의 성장속도는 0.2nm/cycle 인데, 이 성장속도 값은 평평한 기판위에서의 성장속도 값과 일치하고 있다. 그러므로 나노와이어 위에 증착된 박막을 측정함으로써 평평한 기판위에 형성된 나노스케일의 박막두께를 쉽게 알아낼 수 있음을 알 수 있다. 즉, 평평한 기판위에 ALD 방법으로 박막을 증착할 때, 나노와이어를 같이 증착하게 되면 기판의 TEM 분석시에 거치게 되는 복잡한 시료 준비과정과, 굴절율이 중대한 영향을 미치는 간접적 측정방법인 ellipsometry 분석과는 달리 ALD 방법으로 성장된 나노와이어에 증착된 박막의 두께를 측정함으로써 평면기판의 박막두께를 쉽고 정확하게 측정할 수 있다. 그러므로 나노와이어의 코팅층은 ALD 시스템의 성장속도의 척도로서 중요한 역할을 할 수 있음을 알 수 있다. 이 연구에서 반도체 ZnO 나노와이어 위에 성공적으로 증착된 균일한 Al_2O_3 층은 나노와이어 MOS 소자의 실현을 할 수 있는 매우 고무적인 단계중 하나를 보여준 것이다.

4. 결 론

불밀처리한 ZnO 분말을 열처리 과정을 통해서 ZnO 나노와이어를 합성한 후에 ALD방법을 통해서 ZnO 나노와이어 위에 균일한 Al_2O_3 층을 성공적으로 코팅되었다. 코팅된 ZnO 나노와이어의 TEM 사진은 ZnO 나노와이어 주면이 원통모양의 40nm 두께의 Al_2O_3 가 코팅되어진 것을 보여주고 있다. 나노와이어에 코팅된 층은 ALD 시스템의 성장비의 척도가 되었다. 더욱이 균일하게 나노와이어 위에 코팅된 Al_2O_3 층은 게이트 층과 나노와이어 보호층으로서 매우 중요한 역할을 할 것이다. 이번 연구의 결과로 나노와이어 소자의 실현을 가져올 수 있음을 고찰하였다.

참고 문헌

[1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* **354**, 56 (1991).
 [2] B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Im, T. Noh, M. Y. Sung, S. Nahm, Y. N. Choi, S. S. Park, and S. Kim, " β - Ga_2O_3 nanowires synthesized from milled GaN powders." *Appl. Phys. Lett.* **80**, 479 (2002).

[3] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, "Nanobelts of Semiconducting Oxides." *Science* **291**, 1947 (2001).
 [4] A. W. Ott, J. W. Klaus, J. M. Johnson, and S. M. George, " Al_2O_3 thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry." *Thin Solid Films* **292**, 135 (1997).
 [5] Y. Kim, S. M. Lee, C. S. Park, S. I. Lee, and M. Y. Lee, "Substrate dependence on the optical properties of Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition." *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3604 (1997).
 [6] Woo-Seok Jeon, Sung Yang, Choon-Soo Lee, and Sang-Won Kang, "Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 Thin Films Using Trimethylaluminum and Isopropyl Alcohol." *J. Electrochem. Soc.* **149**, C306 (2002).
 [7] Ajit Paranjpe, Sanjay Gopinath, Tom Omstead, and Randhir Bubber, "Atomic Layer Deposition of AlO_x for Thin Film Head Cap Application." *J. Electrochem. Soc.* **148**, G465 (2001).
 [8] Yong Ju Lee, and Sang-Won Kang, "Atomic Layer Deposition of Aluminum Thin Films Using an Alternating Supply of Trimethylaluminum and a Hydrogen Plasma." *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, C91 (2002).