

금속 코팅을 통한 다양한 반도체/금속 나노선 제작

박병준, 김경환, 김현석, 조경아, 김진형, 이준우, 김상식
고려대학교 전기공학과

Fabrication of Various Semiconductor/Metal Structured Nanowires Using Metal Coating

Byoungjun Park, Kyunghwan Kim, Hyunsuk Kim, Kyoungah Cho, Jinhyong Kim, Joonwoo Lee, Sangsik Kim
Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract

Various Semiconductor/Metal structured nanowires were synthesized from the simple thermal annealing of ball-milled compound powders and the thermal evaporation of metals. Their structural properties were investigated by Scanning Electron Microscopy(SEM) and Transmission Electron Microscopy(TEM), Energy Dispersive X-ray spectrascopy(EDX). Depending on the type of metals and the material of nanowires, uniform semiconductor/metal nanowires(GaN/Al, GaN/Ag) or isolated metal particles on semiconductor nanowires(SnO₂/Ti, Si/Ti) were formed on the surface of nanowires.

Key Words : GaN, Si, SnO₂, metal coating

1. 서 론

탄노나노튜브(CNTs)[1]가 발견된 뒤, 이를 계기로 다양한 종류의 반도체 나노선과 나노튜브, 나노케이블에 대한 연구가 시작되었다. 현재 연구가 진행 중에 있는 1차원 구조의 나노선은 GaN, GaP, ZnO, SnO₂, Ga₂O₃, Si 등 다양한 종류로 연구가 진행되고 있다. 물질 뿐만이 아니라, 합성법도 다양하게 연구되어서 금속 촉매를 이용한 기상합성법(VLS growth), 유기금속화학증착법(MOCVD)등 여러 가지로 알려져 있다.

이렇게 합성된 1차원 나노선은 MOS 구조를 갖은 소자에서 gate 물질 역할도 할 수 있으며, 고감도 가스센서[2] 및 수광소자, 태양전지[3]등 다양한 방면으로 연구가 진행되고 있다.

그러나 나노선을 이용한 나노소자 제작 시, 나노선에서 나타나는 전기적 특성 및 여러 현상들이 저하되는 것을 보였다. 이를 개선하기 위해서 여러

방법으로 연구가 진행되고 있다. 나노선에 다른 원소를 doping하거나[4], wet chemistry 방법을 이용하여 금속을 입히기도 하며[5], 아크 방전을 통해 금속을 입히거나 채우는 방법[6]이 연구되고 있다. 그러나 아크 방전 방식은 몇몇 전이금속에만 이용될 수 있으며, wet chemistry 방법의 경우는 나노선 속에 완벽히 금속을 채우기 어려우며, 물질 컨트롤이 문제시 되고 있다.

따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 본 연구에서는 열증착법을 통해 여러 반도체 나노선에 금속 코팅을 하였다. 기상증착법을 통해 합성된 GaN, SnO₂, Si등의 나노선을 바탕으로 표면에 열증착법을 이용하여 금속을 코팅하였다.

2. 실험

GaN, SnO₂, Si 나노선은 기상합성법을 통해 성장시켰다. 나노선 합성 후, 열증착법을 이용하여

반도체/금속 구조의 나노선을 제작하였다. 먼저 GaN 나노선의 경우, ball mill 처리 과정을 거친 GaN powder(Aldrich, 99.9%)를 알루미늄 보트에 넣은 후, 400torr 압력을 유지하면서 암모니아 가스를 흘려주었다. 이 상태에서 1000℃로 가열하여 합성하였다. Si 나노선은 SiO powder(Aldrich, 99, 9%)를 보트에 넣은 후, 250torr의 압력을 유지하면서 Ar+H₂ gas를 흘려주었다. 그 후 tube furnace의 온도를 1380℃로 올린 후, 기상합성 하였다. SnO₂ 나노선 합성은 불밀장치로 연마한 SnO₂ powder(Aldrich, 99.9%, -325mesh)를 알루미늄 보트에 넣은 후, 고순도의 1350℃, Ar gas 분위기에서 합성하였다.[7]

나노선에 금속코팅 할 시에는, 열증착법을 이용하였다. 증착금속으로는 Al, Ti, Ag를 사용했으며, 보트는 금속에 따라, 텅스텐과 몰리브덴을 이용하였다. 챔버 내부는 1.5 x 10⁶torr의 압력을 유지했으며, thickness monitor를 통해 증착 두께를 확인했다. GaN 나노선은 초 당 1~2Å의 증착속도로 30nm 증착시켰으며, SnO₂, Si 나노선은 GaN 나노선의 경우와 같은 증착 속도로 각각 25nm, 30nm 증착시켰다.

이렇게 제작된 금속 코팅 나노선은 SEM(HITACHI, S-4700), EDX(Energy Dispersive X-ray spectrascopy) 및 TEM(JEOL, TEM-2010, Philips CM-300)을 통하여 morphology 확인 및 성분분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 GaN 나노선과 GaN 나노선 금속코팅 후의 SEM과 TEM 이미지와 EDX 스펙트럼이다. 그림 1 (a)는 합성된 GaN 나노선의 TEM 이미지와 SAED (Selected Area Electron Diffraction) 패턴으로 single crystalline의 GaN 나노선이 합성되었음을 보여주고 있다. 그림 1 (b)는 Ag가 코팅된 GaN 나노선의 SEM과 TEM 이미지이다. SEM 이미지로부터 여러 가닥의 GaN 나노선에 Ag가 균일한 수준으로 코팅되었음을 알 수 있다.

TEM 이미지에서 GaN 나노선 표면에 Ag의 미립자들이 관찰되었다. GaN 나노선 표면 위의 미립자들이 Ag 미립자라는 것은 EDX 스펙트럼으로 확인하였다 (그림 1 (c)). EDX 스펙트럼에서 나타

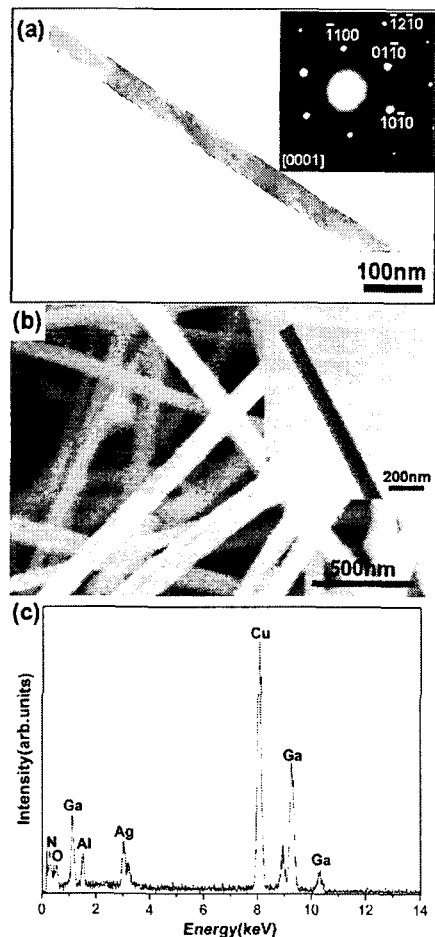


그림 1. (a) GaN 나노선의 TEM 이미지와 SAED pattern, (b) Ag 금속을 코팅한 GaN 나노선의 TEM 이미지, (c) (b)의 EDX 스펙트럼.

난 Al과 O의 피크는 GaN 나노선 합성 시에 사용한 알루미늄 기판으로부터 기인한 것이다.

Al이 코팅된 GaN 나노선의 SEM과 TEM 이미지를 그림 2에서 볼 수 있다. TEM 이미지에서 볼 수 있듯이 Al은 GaN 나노선 표면위에 약 20나노미터의 균일한 두께로 코팅되었다.

Ag가 코팅된 GaN 나노선과 Al이 코팅된 GaN 나노선의 TEM 이미지를 비교하면, Al의 경우가 Ag보다 GaN 나노선 표면위에 잘 코팅된다는 것을 알 수 있다. 즉, 반도체 나노선의 금속코팅에 있어서는 나노선 물질에 따라 코팅되는 금속의 선

택이 수반되어야 한다고 생각된다.

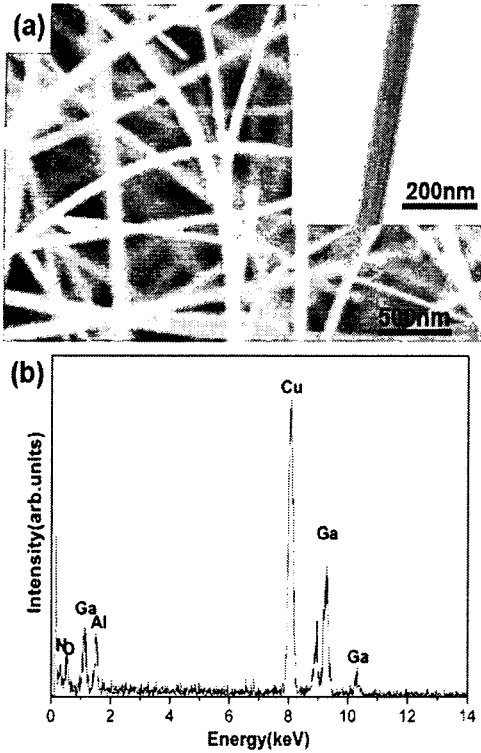


그림 2. (a) Al 금속을 코팅한 GaN 나노선의 SEM 이미지와 TEM 이미지, (b) (a)의 EDX 스펙트럼.

그림 3에서는 합성된 SnO₂ 나노선과 Ti가 증착된 SnO₂ 나노선을 보여주고 있다. 그림 3 (a)는 합성된 SnO₂ 나노선의 TEM 이미지와 SAED 패턴으로 GaN의 경우와 같이 single crystalline의 나노선이 합성되었다는 것을 알 수 있다. SnO₂ 나노선에 금속을 코팅하였을 때는 GaN 나노선의 금속 코팅할 시에 관찰되지 않았던 나노선 표면위에 커다란 덩어리들이 관찰되었다. Ti가 코팅된 SnO₂ 나노선들의 SEM 이미지를 그림 3 (b)에서 보여주고 있다. Single crystalline의 SnO₂ 나노선을 Ti로 코팅한 후에 나타나는 나노선 표면위의 뭉치들은 코팅물질인 Ti라고 여겨진다. SnO₂ 나노선의 경우에는 Ag을 코팅시켰을 때에도 Ti를 코팅했을 때와 동일하게 나노선 표면위에 커다란 뭉치들이 관찰되었다. 이는 Ag을 코팅한 GaN 나노선 표면에서는 관찰되지 않았던 것이다.

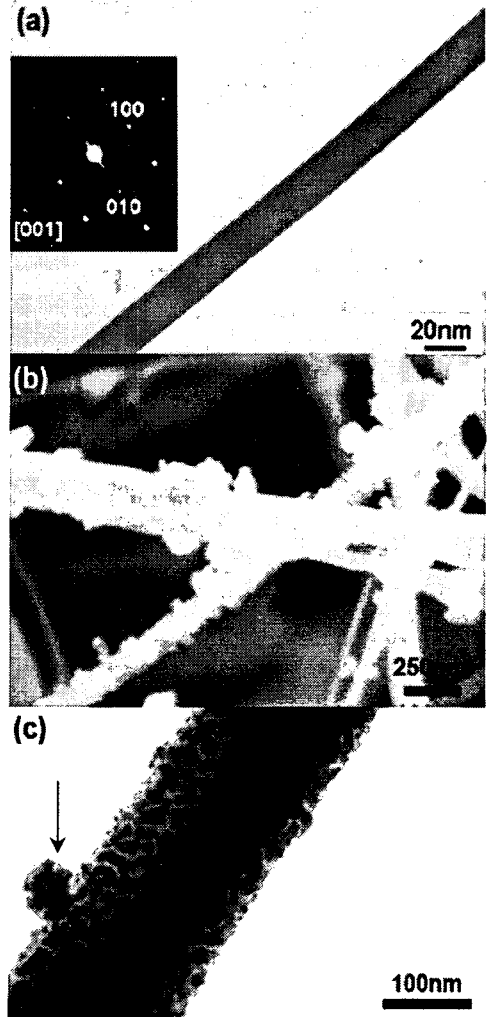


그림 3. (a) SnO₂ 나노선의 TEM 이미지와 SAED pattern, (b) Ti 금속 코팅 후 SnO₂ 나노선의 SEM 이미지, (c) (b)의 TEM 이미지.

그림 3 (c)는 Ti가 코팅된 SnO₂ 나노선의 TEM 이미지로 화살표로 가리키는 부분이 SEM 이미지에서 보여진 뭉치이며, Ti가 SnO₂ 나노선에 island 형태로 코팅되었다.

그림 4 (a)는 Si 나노선의 TEM 이미지이며 (c)는 Ti를 코팅한 후의 Si 나노선의 TEM 이미지이다. (c)에서 보는 바와 같이 Si 나노선 위에 Ti는 코팅이 제대로 되지 않았음을 알 수 있다. Si 나노선에 Al을 코팅하였을 때에도 그 코팅이 제대로 이루어지지 않았다. Ti를 코팅한 후의 Si 나노

선의 SEM 이미지(그림 4 (b))에서는 Ti가 코팅된 SnO₂ 나노선에서 관찰된 커다란 뭉치들도 관찰되지 않았다. Si 나노선은 본 실험에서 사용된 반도체 나노선들 중에서 금속을 코팅시키기가 가장 어려운 물질이었다.

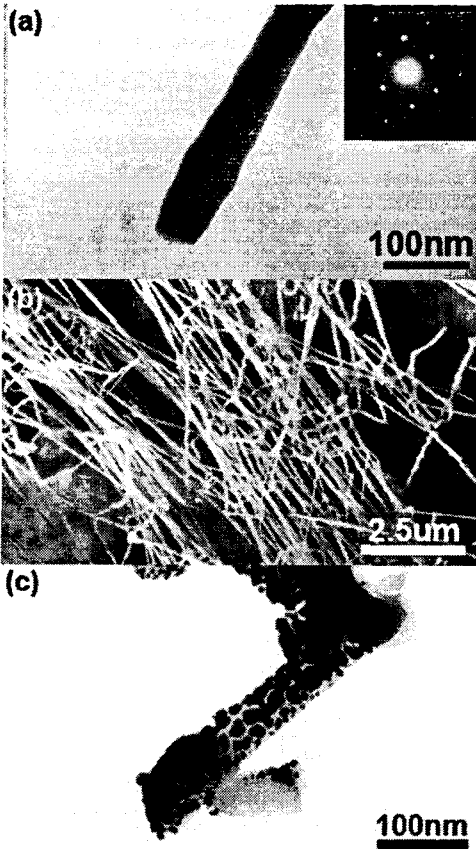


그림 4. (a) Si 나노선의 TEM 이미지와 SAED pattern, (b) Ti 금속 코팅한 Si 나노선의 SEM 이미지, (c) (b)의 TEM 이미지.

4. 결론

기상합성법으로 GaN, SnO₂ 그리고 Si 나노선을 합성하고 합성된 나노선들을 열증착법을 이용하여 금속을 코팅하였다. GaN 나노선의 경우는 균일하게 금속이 나노선 주위를 둘러싸면서 코팅되었으나, SnO₂와 Si 나노선의 경우는 코팅이 제대로 이루어지지 않았다. 나노선에 금속을 코팅할 때에는 코팅을 하려는 금속과 나노선의 물성을 선택적으로 고려해야 한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 고가 특수기기지원사업에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helica microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol 354 (1991), p. 56
- [2] E.R. Leite, I.T. Weber, E. Longo, T.A. Varela, "A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications", Adv. Mater., Vol 12, (2000), p. 968.
- [3] S. Ferrere, A. Zaban, B.A. Gsegg, "Dye sensitization of nanocrystalline Tin Oxide by perylene derivatives", J. Phys. Chem. B, Vol. 101, (1997), p.4490.
- [4] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai, "Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes", Science, Vol 290, (2000), p. 1552.
- [5] C.H. Kiang, J.S. Choi, T.T. Tran, A.D. Bacher, "Molecular nanowires of 1nm diameter from capillary filling of single-walled carbon nanotubes", J. Phys. Chem. B, Vol 103, (1999) p. 7449.
- [6] C. Guerret-Piecourt, Y.L. Bouar, A. Loiseau, H. Pascard, "Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes" Nature, Vol 372, (1994), p. 761
- [7] M. Kang, K. Park, S. Kim, "Selective synthesis of ZnO nanomaterials and their characteristic properties", Proc. 2002 Autumn Conf. KI EEME, (2002), p.19.