

테트라메틸사일렌을 이용한 탄화규소 나노로드의 성장

노대호[†] · 김재수* · 변동진 · 양재웅** · 김나리

고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원 금속공정연구센터
**대전대학교 신소재공학과

Growth of SiC Nanorod Using Tetramethylsilane

Rho Dae-Ho[†], Kim Jae-Soo*, Byun Dong-Jin, Yang Jae-Woong** and Kim Na-Ri

Korea University, Department of Materials Science and Engineering
*Korea Institute of Science and Technology, Metal Process Researching Center
**Daejin University, Department of Advanced Materials Science and Engineering

(2003년 4월 30일 받음, 2003년 6월 17일 최종수정본 받음)

Abstract SiC nanorods have been grown on Si (100) substrate directly. Tetramethylsilane and Ni were used for SiC nanorod growth. After 3minute, SiC nanorod had grown by CVD. Growth regions were divided by two regions with diameter. The First region consisted of thin SiC nanorods having below 10 nm diameter, but second region's diameter was 10~50 nm. This appearance shows by reduction of growth rate. The effect of temperature and growth time was investigated by scanning electron microscopy. Growth temperature and time affected nanorod's diameter and morphology. With increasing growth time, nanorod's diameter increased because of the deactivation effect. But growth temperatures affected little. By TEM characterization, grown SiC nanorods consisted of the polycrystalline grain.

Key words SiC nanorod, SiC, Spin coating, Tetramethylsilane, CVD

1. 서 론

나노구조가 가진 독특한 특성이 알려지면서, 나노구조를 가진 여러 가지 물질들이 합성되고 있다. 카본 나노튜브의 발견을 시작으로 수많은 연구자들의 나노구조체의 연구가 시작되었으며, 카본 나노튜브의 독특한 전기적, 물리적 특성이 알려지면서 이를 응용한 나노전자소자 및, 광소자의 연구를 진행하고 있다. 또한 나노튜브의 중심 공극과 그 주변의 카본 입자들의 정전기력에 의한 수소 포집 효과가 널리 알려져, 수소저장합금으로서 활용이 연구되었다.^{1,2)} 그러나 카본 나노튜브를 제외하고 다른 나노구조체의 연구는 비교적 늦게 시작되었으며, 연구가 진행됨에 따라, 나노구조에 의한 독특한 특성이 보고되고 있다. Si, Ge, SiC, GaN, SiCN, TiC 등의 나노와이어 및 로드는 우수한 전기적 특성과 더불어 이론값에 가까운 높은 강도를 가지고 있어 최근에 활발히 시작되고 있다. 그중 SiC는 넓은 밴드갭(2.2 eV), 높은 전자이동도(800 cm²/Vs), 와 우수한 포화전자이동도 (2.5×10⁷ cm/s) 등의 우수한 전기적 특성을 가지고 있어 나노전자소자 및 고온, 고전압에서 사용되는 소자제작에 적합한 소재이다. 최근의 나노빔 메카니즘을 이용한 연구에서, 3C-SiC 나노로드의 강도는 거의 이론값에 이른다

는 것이 밝혀졌다.^{3,4)}

일반적으로 SiC 나노로드를 제조하는 방법은 크게 4가지로 분류된다. 먼저 카본 나노구조체(나노튜브, 휘스커, 나노분말 등)를 1200~1400°C에서 SiO₂와 반응시켜 SiC 나노구조체를 형성시킨다.^{5,6)} 두 번째 방법은 카본 나노튜브를 대량으로 생산할 수 있는 아크 방전법을 응용한 것으로서 흑연 전극 대신에 SiC 로드와 금속 분말이 함유된 카본혼합물을 사용한다.^{7,8)} 금속 분말과 SiCl₄, CCl₄ 등의 소스가스를 반응시켜, SiC 나노구조체를 얻기도 한다.⁹⁾ 마지막 방법은 SiC 휘스커나 카본 휘스커등을 제조하는 V-L-S 방식을 사용하여 SiC 나노로드를 제조한다.^{10,11)} 이번 실험에서는 테트라메틸사일렌을 이용하여 Si 기판 위에 SiC 나노로드를 성장시켰으며, 그 성장특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에는 할로겐 램프를 열원으로 사용하는 반사로를 이용한 화학증착장치를 사용하였다. Si (100) 기판 (p-type)을 1 cm×1 cm의 크기로 절단한 후 표면의 이물질을 이지카와와 시라키가 제안한 세척방법¹²⁾을 사용하여 세척하였다. 세척된 시편 표면의 거칠기를 증가시키기 위하여 15% HF 용액을 사용하여 10분간 표면을 부식시켰다.

[†]E-mail: myfudr2@hanmail.net

Ni를 촉매로 사용하기 위하여 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%, Junsei Co.)를 이소프로판올(99.5%, Aldrich Co.)에 10mol%로 용해하였다. Ni 촉매 용액을 Si 기판 위에 250 rpm의 속도로 20초간 분산 코팅하였다. 코팅된 Si 기판은 100°C의 온도에서 10분간 건조시켰다.

Ni이 코팅된 Si 기판을 반응로 안에 장입한 후 반응로 내부의 잔류 불순물과 산소를 제거하기 위하여, Ar 가스(99.9999%)를 1 slm의 유량으로 10분간 흘려주었다. 그 후 H_2 가스 (99.9999%)를 2 slm의 유량으로 흘려주면서 850°C까지 분당 500°C의 속도로 급가열 시킨 후, 촉매금속들을 응집시키기 위하여, 10분간 열처리하였다. 이후 원료물질인 TMS($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, 99.99%, Aldrich Co.)를 H_2 gas를 사용하여 흘려주었다. 원료물질의 높은 농도에 의한 불활성화 작용을 억제하기 위하여 희석가스로서 H_2 를 흘려주었다. 실험에 사용된 모든 가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였으며, TMS의 증기압을 일정하게 유지시키기 위하여 버블러의 온도를 항온조를 사용하여 0°C로 유지시켰다.

성장된 나노로드의 조성은 FTIR/Raman(Fourier Transform Infrared/Raman Spectrometer, IFS 120 HR, Bruker)을 사용하여 조사하였으며, 시편의 미세구조는 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope, S-4200, Hitachi), STEM(Scanning Transmission Electron Microscope, CM-30, Philips)과 HRTEM(High Resolution TEM, JEM-3000F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 성장조건의 변화에 따른 미세구조의 변화를 관찰한 결과를 나타내었다. 반응시간이 3분일 때(Fig. 1

(a)), 촉매의 응집이 이루어짐을 알 수 있었으나, 성장은 이루어지지 않았다. Fig. 1의 (b)~(d)에서 보여지는 것같이 3분 이후에는 로드들의 성장이 이루어짐을 알 수 있었다. 즉 응집된 촉매 금속과의 반응에 의하여 SiC 나노로드가 성장되기 위해서는 약 3분 이상의 반응시간(잠복기)이 필요함을 알 수 있었으며, 이 기간 사이에는 Ni 표면에 흡착된 Si와 C가 표면층을 따라 석출되면서 SiC 나노로드를 촉매 아래쪽으로 성장할 수 있는 시드를 형성하는 기간으로 여겨진다.

Fig. 1의 (c)에서 화살표로 나타낸 곳은 탄소나노튜브의 성장과정 중 관찰되는 것과 유사한 첨단부분으로서,¹³⁾ 본 연구에서 이루어진 SiC 나노로드의 성장은 tip growth mechanism에¹³⁾ 의한 것으로 생각된다.

Tip growth mechanism은 일반적으로 카본나노튜브 및 다른 로드 및 휘스커의 성장기구 중 하나로서, 일반적으로 제시되는 반응기구는 다음의 3단계로 이루어진다. 먼저 금속촉매의 한쪽면에서 원료를 포함하고 있는 가스의 분해가 이루어진다. 촉매의 입자 표면에 형성된 원료물질이 입자내 확산이나 표면 확산을 통하여 석출면으로 이동한다. 이런 과정이 연속적으로 이루어져 휘스커, 로드, 카본나노튜브의 성장이 이루어진다. 이 성장기구에서 가스의 분해가 일어나는 면과 석출이 발생하는 면이 방향에 따라서 tip growth와 base growth로¹⁴⁾ 나누어진다. Tip growth의 경우, 원료가스의 분해에 의하여 원료물질의 흡착이 이루어지는 면이 촉매금속 위쪽에 존재하고, 원료물질의 석출은 아래로 이루어진다. 따라서 촉매금속 입자 아래로 성장이 이루어진다. Base growth는 원료물질의 석출이 촉매금속의 위쪽으로 이루어지는 것으로서 금속입자가 기판에 붙어 있는 상태에서 그 위로 성장이 이루어지게 된다.

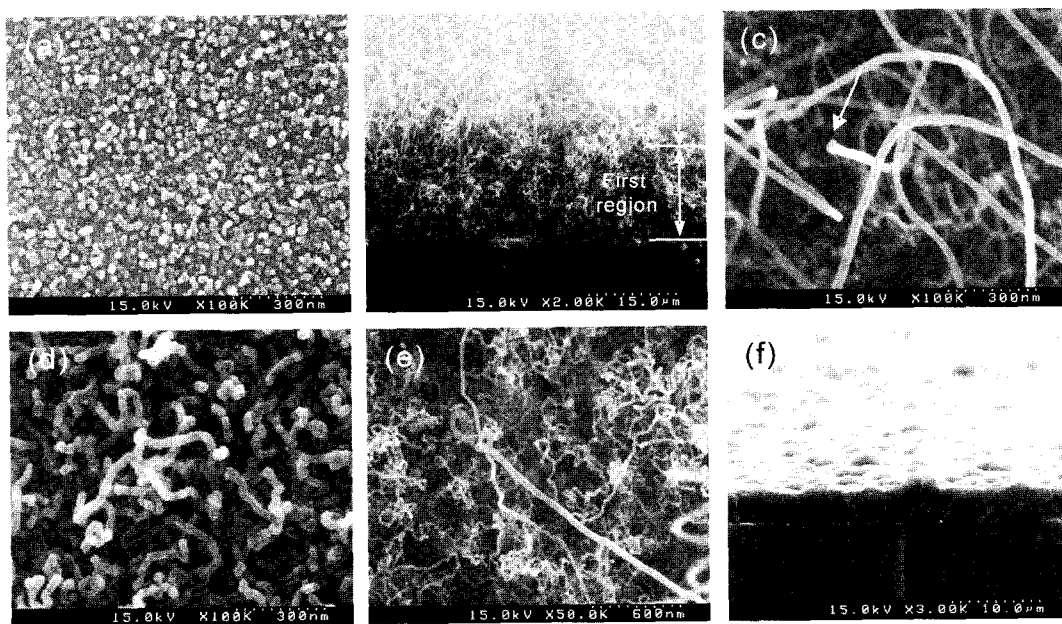


Fig. 1. SEM images of SiC nanorods with various growth condition. (a) 850°C 3 min, (b) cross-section view of 850°C 10 min. (c) 750°C 10 min, (d) 850°C 10 min, (e) 950°C 10 min, (f) 850°C 10 min with H_2/TMS : 100/60 sccm.

Fig. 1의 (b)는 성장된 기관의 단면을 관찰한 사진으로서 흥미있는 결과를 보여준다. 전체적으로 2층으로 나누어짐이 관찰되며, 이것은 유사연구에서 보고되지 않았던 것이다. 성장단계를 크게 제 1구역과 제 2구역으로 구분하여 보면, 제 1구역은 수~10 nm의 직경을 가진 미세한 나노로드로 구성되어 있으며, 제 2구역은 10~50 nm 직경의 나노로드로 구성되어 있었다. 이러한 현상의 원인은 아직 명확히 밝혀지지는 않았으나, 일정한 길이 이상으로 성장된 후에 성장속도의 둔화가 일어나고, 성장속도가 둔화됨으로서 발생하는 것으로 생각된다. Fig. 2에 나타난 것처럼, 측정된 SiC 나노로드의 직경의 변화는 반응시간이 5분에서 10분 사이에는 거의 일정하였으나, 그 후에는 초기에 생성된 로드들의 외벽에 과도한 양의 소스가 표면에 증착됨으로서 직경이 급격하게 증가함을 알 수 있었다.

성장시간을 10분으로 고정시킨 후, 온도변화에 따른 로드들의 직경의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 1의 (c), (d), (e)에 나타난 것처럼 온도 변화에 따른 크기의 변화는 매우 적음을 알 수 있었으나, 성장온도가 증가하면서 형상변화가 관찰되었다. 750°C에서 10

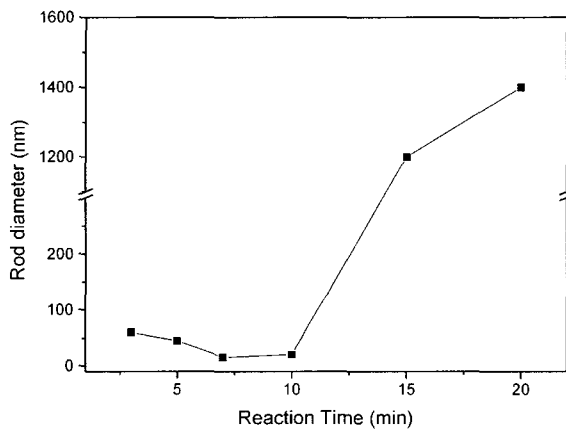


Fig. 2. Variations of SiC nanorod diameters with reaction time.

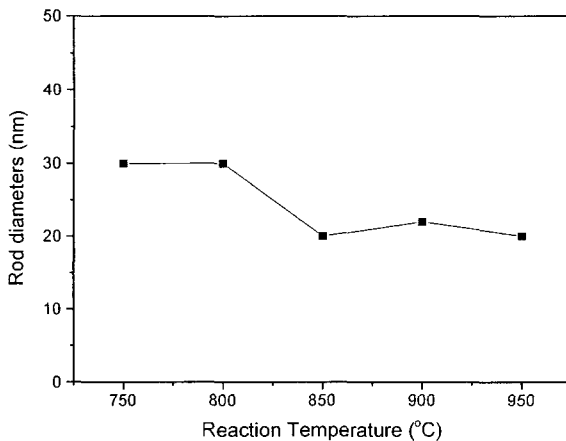


Fig. 3. Variations of SiC nanorod diameters with reaction temperature.

분간 성장시킨 경우, (Fig. 1(c)) 매우 매끈한 와이어 형태의 로드가 성장되었으나, 온도가 증가하면서 형상의 왜곡이 이루어짐을 알 수 있었다. 일정 양 이상의 소스가 공급되는 경우, 나노로드의 성장이 일어나지 않는 것이 관찰되었으며, 이 원인은 과도한 소스의 공급으로 인하여 발생하는 불활성화 현상에¹⁵⁾ 의한 것으로 보여진다 (Fig. 1(f)). 불활성화 현상이란 과도한 양의 소스가 공급된 경우, 금속촉매와 반응하여 SiC 나노로드의 성장에 소비되고 남은 여분의 Si와 C이 촉매의 표면에 잔류하게 되고, 금속촉매위에 일정 두께의 비정질 반응막을 형성한다. 이 비정질 막에 의하여 촉매와 공급되는 소스가스의 반응이 억제되어 로드의 성장이 이루어지지 못한다. 따라서 표면에 도달한 소스가스는 그 위에 막 형태로 적층된다. 이러한 불활성화 현상은 금속촉매의 종류와 성장온도, 반응노 내의 압력에 의하여 발생할 수 있다.

Fig. 4는 소스와 회석가스의 유량의 변화에 따른 로드 직경의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4의 (a)에 나타난 것처럼 회석가스로 공급되는 H₂ 가스의 유량을 1000 sccm으로 고정시킨 후, 소스가스의 유량을 변화시킨 결과 소스가스의 유량이 적정량일때 성장된 로드들의 직경이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 그러나 유량이 적은 경우 성장에 필요한 Si와 C의 양이 부족하여 주위에 잔류되어 있는 산소등의 불순물이 증착되어 직경이 증가되었다. 이때 표면에 증착되는 반응물은 대부분 SiO₂ 임을 FTIR 결과를 통하여 알 수 있었다. 이와 반대로 공급되는 소스의 양이 10 sccm 이상인 경우, 초기에 SiC 나노로드가 성장될 때 필요한 양보다 과잉의 소스가 촉매와 반응하게 되고, 이에 의하여 로드가 아닌 막으로 성장되는 불활성화 반응이 발생하게 된다. 이때 초기에 형성된 막 위에 과잉의 Si와 C가 연속적으로 공급되어 미반응 상태로 표면에 남게되고 대부분 비정질 상태로 잔류하게 된다. 이와 반대로 소스가스의 유량을 10 sccm으로 고정시키고 공급되는 회석가스인 H₂ 가스의 유량을 증가시킨 결과 (Fig. 4(b)), 회석가스의 유량이 증가할수록 성장된 SiC 나노로드의 직경이 감소함을 알 수 있었다.

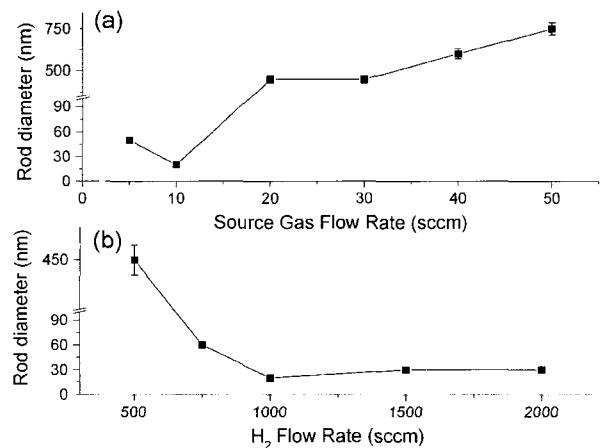


Fig. 4. Variations of SiC nanorod diameters with (a) source gas and (b) H₂ flow rates.

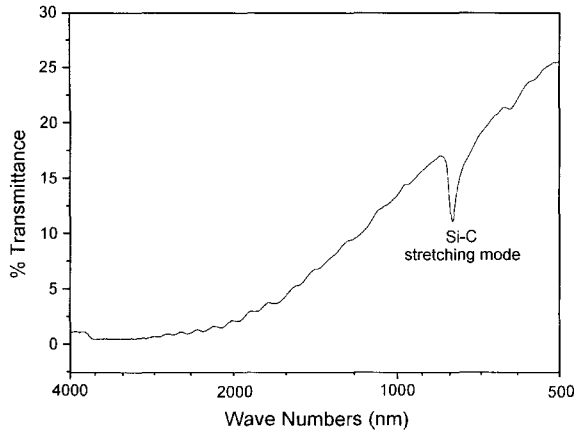


Fig. 5. FTIR spectrum of SiC nanorod.

1000 sccm 이상의 유량에서는 성장된 나노로드의 직경이 거의 유사함을 알 수 있었다. 공급되는 희석가스의 유량이 증가할수록 반응 후 반응에 참여하지 않고 남아있는 여분의 Si와 C 화학종들을 배출시킴으로서 로드 직경의 증가를 막는 것으로 생각된다.

Fig. 5은 성장된 나노로드의 조성을 FTIR로 분석한 결과이다. 분석결과, 779 cm^{-1} 의 파장을 가진 Si-C stretching구조가 검출되었으며, 성장된 나노로드는 SiC임을 알 수 있었다.

성장된 SiC 나노로드의 결정성을 확인하기 위하여 Si 기관위에 성장된 나노로드를 scratching기법을 사용하여 채집한 후 투과전자현미경을 사용하여 관찰한 결과, Fig. 6의 (b)에 화살표로 나타낸 것처럼 Ni이 함유된 첨단부분이 관찰되었다. 이에 따라서 전형적인 tip growth mechanism를 따라 SiC 나노로드가 성장함을 알 수 있었다. SAED pattern을 관찰한 결과(Fig. 6(c)) 다결정질로 성장됨을 알 수 있었으며, Fig. 6의 (a)와 (b)에 나타난 로드중간부분에 어두운 결정질에는 아주 미량의 Ni이 포함되어있음을 EDX 분석에 의하여 알 수 있었다. 이러한 촉매금속의 분포는 대부분 base growth mechanism¹⁵⁾에 의해 성장된 다른 로드에서 관찰된다. 그러나 Fig. 6의 (a)에서 촉매금속인 Ni로 이루어진 원형의 첨단부분이 관찰됨으로서, 전체적인 반응은 tip growth에 의한 것으로 여겨진다. 이러한 현상의 원인은 촉매를 Ni이 이온 형태로 포함된 현탁액을 이용하여 분산코팅에 의하여 증착시켰기 때문이라고 여겨지며, Ni이 촉매로 응집될 때 sputtering을 사용한 경우보다, 적은 크기로 응집되고, 응집된 Ni 촉매가 완전한 금속이 아닌 여분의 수화물이 포함된 형태를 가지기 때문이라고 생각되나, 이러한 촉매의 특성이 성장에 미치는 영향은 아직 명확히 밝혀지지 않았다.

HRTEM을 사용하여 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 성장된 나노로드의 내부는 미세한 결정으로 구성되어 있음을 보여준다. 그리고 표면에 약 5~15 nm의 비정질 층이 존재함을 관찰할 수 있었다. 이 비정질 층의 두께는 다른 방법에 의해 성장된 경우^{5,6)}보다 상대적으로

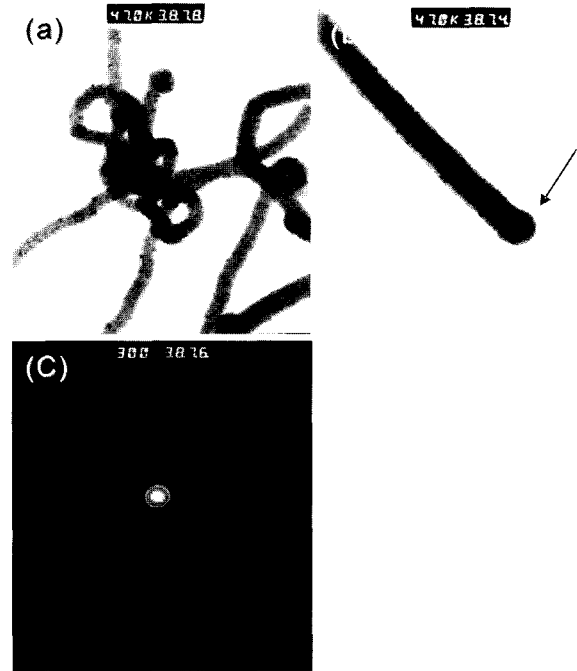


Fig. 6. TEM (a), (b) images of SiC nanorods and (c) SAED pattern.

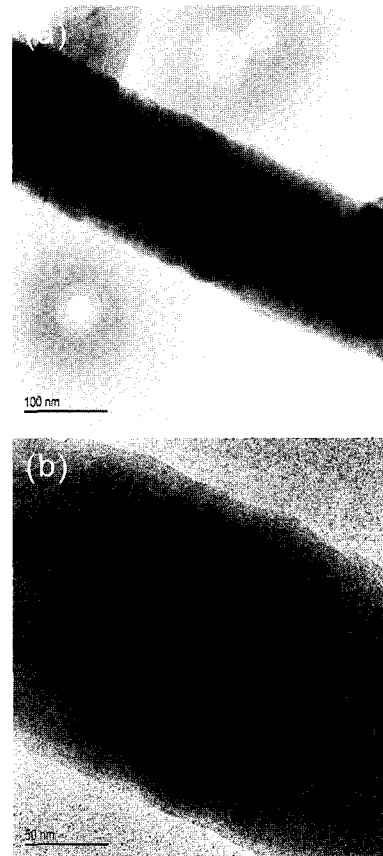


Fig. 7. HRTEM images of SiC nanorod.

적은 값을 나타낸다. 즉 전자회로 등으로 사용하는데 있어 저항값을 늘리는 비정질 층이 상대적으로 적음으로서 효과적인 SiC 나노로드 성장방법임을 알 수 있었다.

4. 결 론

증착시간이 3분 이상일 때 SiC 나노로드가 성장됨을 알 수 있었으며, 성장은 tip growth mechanism을 따라 성장됨을 알 수 있었다. 성장은 크게 2단계로 구분할 수 있었으며 제 1구역은 수~10 nm의 직경을 가지는 나노로드가, 제 2구역에서는 10~50 nm의 직경을 가지는 나노로드로 구성됨을 알 수 있었다. 공급되는 TMS의 양이 많은 경우 형성된 Ni 촉매표면에서 발생하는 불활성화 반응에 의하여 나노로드가 성장되지 못함을 알 수 있었다. 성장온도의 증가에 따른 SiC 나노로드의 직경의 변화는 적으나, 성장시간이 증가하면, 표면에서의 흡착반응이 이루어져 직경이 증가하였다. 공급되는 TMS의 유량이 증가하면 나노로드의 직경은 증가하고, 희석가스로 공급되는 수소의 양이 증가하면 나노로드의 직경은 감소하였다. TEM 분석 결과 다결정질로 구성된 SiC 나노로드가 성장됨을 알 수 있었으며, 분산코팅의 영향으로 Ni이 첨단 이외에 나노로드 내부에도 잔류함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 사업 중 나노소재기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethme, M. J. Haben, Nature. **386**, 377 (1997).
2. G. E. Gadd, M. Blackford, D. Moricca, N. Webb, P. J. Evans, A. M. Smith, G. Jacobson, S. Leung, A. day, Q. Hun, Science **277**, 933 (1997).
3. J. H. Boo, K. S. Yu, Y. Kim, S. H. Yeon, J. N. Jung, Chem. Mater, **7**, 694 (1995).
4. H. J. Dai, E. W. Wang, Y.Z. Lu, S. S. Fang, C. M. Lieber, Nature, **375**, 769 (1995).
5. G. W. Meng, L. D. Zhang, C. M. Mo, F. Phillipp, Y. Qin, H. J. Li, S. P. Feng, S. Y. Zhang, Mater. Res. Bull., **34**(5), 783 (1999).
6. C. C. Tang, S. S. Fan, H. Y. Dang, J. H. Zhao, C. Zhang, P. Li, Q. Gu, J. Crystal Growth, **223**, 125 (2001).
7. Yabao Li, Sishen Xie, Bingging Wei, Guoda Lian, Weiya Zhou, Dongsheng Tang, Xiaoping Zou, Gang Weng, Solid State Communications, **119**, 51 (2001).
8. Y. B. Li, S. S. Kie, X. P. Zou, D. S. Tang, Z. Q. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, J. Crystal growth, **223**, 125 (2001).
9. Yinggiu Zhang, Nan Lin wang, Rong rui He, Xihua Chen, Jing Zhu, Solid State Communications, **118**, 595 (2001).
10. G. W. Meng, L. D. Zhang, C. M. Mo, S. Y. Zhang, H. J. Li, Y. Qin, S. P. Feng, Metal. & Mat. Trans., A **30A**, 213 (1999).
11. X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhou, Y. P. sun, J. J. Da, Mater. Res. Bull., **36**, 847 (2001).
12. Ishizaka, A, Shiraki, Y, J. Electrochem. Soc. **133**, 666 (1986).
13. Z. W. Pan, S. S. Xie, L. F. Sun, G. Wang, Chem Phys. Lett. **299**, 97 (1999).
14. C. J. Lee, J. H. Park, J. Park, Chem. Phys. Lett., **323**, 560 (2000).
15. J. Lahaye, D. Badie, J. Ducret, Carbon, **15**, 87 (1977).