

반도체나노선 합성 및 소자화 기술 개요

박재환, 임동건

충주대학교 첨단과학기술대학 전자공학과

목 차

I. 서론	3-2. CdS 나노선 기반의 가시광영역 광센서
II. 반도체나노선 합성 기술 개요	
III. 반도체 나노선 기반의 전자소자	IV. 반도체 나노선 분야의 향후 전망
3-1. CdS 나노선 기반의 가시광영역 광센서	참고문헌

I. 서론

오늘날 전자, 정보, 에너지 등 산업 전반의 발전을 이끌고 있는 것은 실리콘 (silicon)을 기반으로 하는 반도체 기술이다. 그러나 현재의 실리콘 반도체 기술은 마이크로 리소그래피를 기반으로 하는데, 이 방법으로는 나노미터 규모의 선폭을 구현하는데 한계가 있다. 또한 기관 재질인 실리콘 또는 GaAs 기반의 물리적 소자를 구현할 수 밖에 없다는 한계점이 존재하게 된다. 이런 측면에서 현재의 top-down 방식이 아닌 나노 소재 합성과 배열을 기본으로 하여 나노 크기의 소자를 제조하는 bottom-up 방식이 대안이 될 수 있다는 가능성이 10여 년 전부터 꾸준히 제시되고 있다. 그리고 이 같은 가능성을 구현할 수 있는 요소 (building block)로서 주로 0 차원 나노 구조를 갖는 양자점 (quantum dot) 과 1 차원 나노 구조를 갖는 나노선 (quantum wires or nanowires) 이 제안되고 있다. 이러한 bottom-up 접근방식의 장점으로서의 나노스케일의 dimension 확보, 복합 및 융합가능성 소자구현, 기관에 연동되지 않는 다양한 반도체 소자의 어셈블리 가능 등의 많은 장점을 가지고 있다.

특히 반도체 나노선의 경우 나노스케일의 dimension, 양자 제한 효과, 탁월한 결정성, self-assembly, internal stress, 고비표면적 등 기존의 벌크형 소재에서 발견할 수 없는 새로운 가능성이 나타나고 있어서 바이오, 에너지, 구조, 전자, 센서 등의 분야에서의 활용이 가능하다 [1].

나노선 분야에서 선도적인 연구들은 미국의 대학들

을 중심으로 이루어지고 있다. Harvard대 Lieber 그룹에서는 Si, GaN, ZnO 등의 나노선을 기반으로 하여 FET, 바이오 센서, 광센서 등의 가능성을 제시한 바 있으며 아울러 나노선을 원하는 위치에 위치시키기 위해 soft mold를 사용하거나 micro-fluidic 채널을 이용하여 나노선을 정렬한 사례를 보고한 바 있다 [2-4]. Berkeley 대학의 Yang 그룹에서는 ZnO 나노선을 중심으로 하여 수직 배향 기술 및 나노선의 광전소자 응용 가능성 등을 보여 주었다 [5-7]. Georgia 대학의 Wang 그룹에서는 나노선과 유사한 구조로서 ZnO와 SnO₂의 나노벨트 (nanobelt) 형상을 구현하고 그 소자 응용가능성 보여주었다 [8-9].

국내 동향으로서는 한국과학기술연구원에서 화합물 반도체인 SiC 및 Al-In-Ga-P-N 나노선와 산화물 반도체인 ZnO, SnO₂, TiO₂ 등 다양한 나노선의 합성, 변조, 소자화에 관련된 종합적 연구를 수행하고 있다 [10-15]. 또한 포항공대 이규철 교수 그룹에서는 ZnO 나노로드 기반의 양자우물 및 광전자 소자에 관한 연구를 수행하고 있다 [16-17]. 그 외에도 연세대, 고려대, 전북대 등 다수의 대학에서 나노선 기반의 합성 및 소자화 관련 연구를 수행 중에 있다 [18-20].

현재까지는 나노 재료를 합성하거나 형상을 제어하는 연구가 주로 진행되고 있으나, 앞으로는 나노 소자/제품화를 달성하기 위한 연구로서 나노 재료의 새로운 특성을 효과적으로 유지하거나 제어하는 기술, 즉 나노 재료의 구조 및 조성 변조 (structural and compositional modulation)를 통한 전자기적 물성제어 기술이 매우

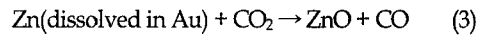
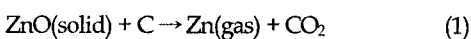
	Semiconducting Nanowire	Carbon Nanotube
Uniqueness	1D building blocks for nanodevices	1D building blocks for nanodevices
Application strategy	Various application from various materials	Various application from one materials
Materials	Si, Al-Ga-In-N-P, ZnO, CdSe etc.	Carbon
Size	10 – 100 nm	3 – 20 nm
Properties	Semiconductor	Semiconductor@SWCNT
Modulation	Easy in doping or heterojunction	Difficult
Manipulation	Easy compare to QD and CNT	Easy compare to QD
Predominant applications	Nano-optoelectronic	Molecular electronic

그림 1. 반도체 나노선의 특성.

중요하게 대두될 것으로 예상된다. 이를 통해 새로운 물리화학적 특성을 제어 발현시킴으로써 고성능 나노소자/부품 구현의 기반을 확보할 수 있을 것이다. 당 보고서에서는 먼저 반도체 나노선의 합성공정에 대하여 간략히 소개하고 이어 반도체 나노선을 기반으로 하는 화학센서 및 광센서 사례를 보고하고자 한다. 마지막으로 향후 나노선 분야에서 국내외적으로 진행될 연구에 대해 전망하고자 한다.

II. 반도체 나노선 합성 기술 개요

현재 국내외적으로 반도체 나노선으로 널리 연구되고 있는 재료로서는 Si 및 Ge를 비롯하여 Al-Ga-In-P-N 시스템, ZnO, SnO₂, SiC 등이 중심이 되고 있다. 이러한 반도체 나노선의 합성을 위해서는 thermal CVD, MOCVD, PLD, wet-chemistry 등 다양한 방법이 사용되고 있다 [1]. ZnO를 예를 들어 몇 가지 합성 방법을 소개하면 다음과 같다. 가장 간단히 적용할 수 있는 방법이 탄소환원 열분해법으로서 그림 2에 그 개략을 나타내었다. 높은 온도 영역에서 탄소는 다음의 식에 나타난 반응에 의해 고체 ZnO를 기체상태의 Zn로 환원시킨 후 계속 공급되는 탄소와 CO₂ 가스에 의해 식(2)와 식(3)과 같은 반응이 연속적으로 일어나게 된다.



일반적으로 나노선의 성장을 돕기 위하여 실리콘 등의 성장기판 상에 Au 촉매를 20Å 정도의 두께로 증착시킨다. 고온에서 발생된 Zn 증기는 캐리어 가스인 Ar에 의해 수송되어져 실리콘 기판 위에 금속촉매로 사용된 Au쪽으로 이동하게 되는데, 이 때 Zn-Au 사이에 공융반응으로서 액상이 형성되게 된다. 이 때 계속 공급되어지는 Zn의 초과분이 과포화되어 CO₂와 반응하면서 ZnO 나노선으로 석출되게 된다. 이러한 과정을 V-L-S 결정성장방법이라 한다. 탄소환원 열분해법에서는 미량의 산소가 반응의 전체를 결정하는 중요한 역할을 하게 되는데 캐리어 가스인 Ar 가스에 대하여 O₂ 가스의 혼합비율을 적절하게 제어함으로써 ZnO 반도체 나노선 뿐만 아니라 콤(comb), 쉬트(sheet) 등의 흥미로운 나노구조체를 합성할 수 있다 [10].

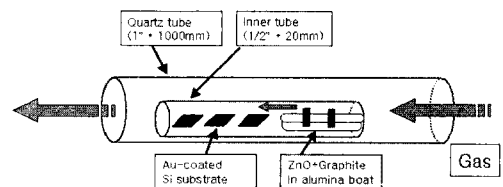


그림 2. 탄소환원 열분해법에 의한 ZnO 나노선의 합성 방법.

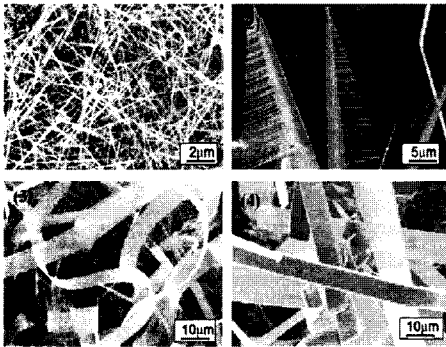
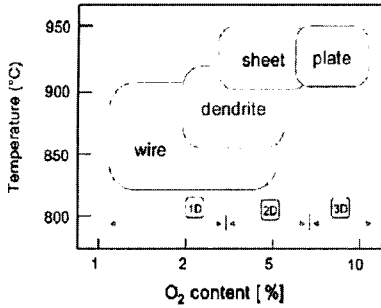


그림 3. 탄소환원 열분해법에서 산소분압 제어에 의해 얻어지는 다양한 ZnO 나노구조체.

MOCVD 방법에 의하여도 수직 정렬된 ZnO 나노로드를 합성할 수 있다. LP-MOCVD 방법으로 합성한 ZnO 나노 구조체는 나노선, 나노로드 뿐만 아니라 나노바늘 (nano-needle) 등 그림과 같이 여러 가지 형상을 가지고 있으며, 크기 및 길이는 합성 조건 및 공정제어를 통해 변화된다. LP-MOCVD로 합성시킨 나노 구조체는 금속 촉매를 사용하여 합성하는 VLS 기구와는 달리 금속촉매를 사용하지 않으므로 Au 촉매의 두께 등이 변수가 될 수 없으며, MO 원료 및 산소 공급량을 적정히 제어함으로써 수직 배향 및 나노선의 구경 제어가 가능하였다. 나노 구조체의 크기를 제어와 관련해서는 반응관 내의 DEZn과 O₂의 량을 변화시켜 구조체의 크기를 수십 ~ 수 백 나노미터의 크기로 제어할 수 있었다. MOCVD법에 의해 합성된 전형적인 나노 구조체 및 직경이 다른 ZnO 나노 구조체의 상온에서의 PL 특성을 그림 5에 나타내었다. 그림에 나타나 있듯이 나노로드의 직경이 작아질수록 main emission peak이 청색천이 (blue-shift) 되는 것을 볼 수 있는데 이는 나노 사이즈 compression 효과에 의한 밴드갭 쉬프트로 이해 된다 [11].

III. 반도체 나노선 기반의 전자 소자

3-1. CdS 나노선 기반의 가시광영역 광센서

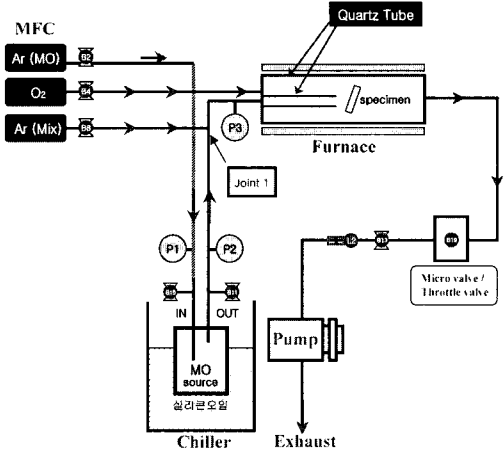


그림 4. LP-MOCVD 장치에 의한 ZnO 나노로드의 합성

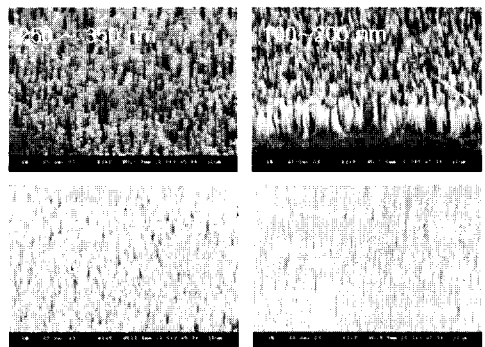
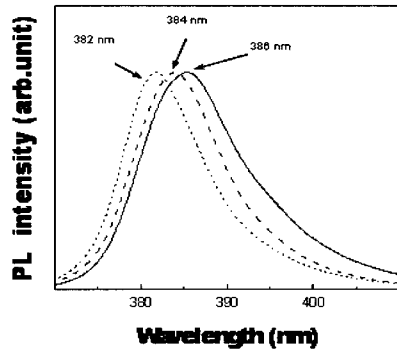


그림 5. LP-MOCVD 방법에 의해 합성된 ZnO 나노로드의 구조 및 광학특성.

먼저 펄스 레이저 증착법으로 CdSxSe1-x 연속고용체 나노선을 구현함으로써 밴드갭을 1.74~2.54 eV 범위에서 제어하는 조성변조 사례를 살펴본다. 직접 천이형 밴드구조를 가지는 CdS 및 CdSe는 각각 밴드갭이 2.5eV, 1.7eV를 가지며 하이브리드 솔라셀과 광센서 등의 적용에 널리 연구되어 왔다. CdS 및 CdSe는 일반적으로 CVD, 습식 합성법, PLD (pulsed laser deposition) 등의 공정방법을 이용하여 박막 및 극히 일부의 CdS 및 CdSe 저차원 나노구조체의 합성이 보고된 바 있다. 박막의 경우 밴드갭을 변조시키기 위해 이 두 가지 물질을 혼합하여 CdSxSe1-x 박막을 합성한 보고가 있으나, 밴드갭 변조가 가능한 CdSxSe1-x 연속고용체 나노선의 보고는 전무하다. CdSxSe1-x (x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1)의 조성을 가진 타겟을 소결 후, 248 nm 파장의 엑시머 레이저를 사용하고 분위기 가스로서 Ar을 사용하면서 반응로 내의 내부 압력을 1~10 torr, 반응 온도를 400~1100°C, 에너지 밀도는 1~5 J/cm², 반응 시간 5~30분, 빔 반복 주기 5~10 Hz 조건에서 나노선을 합성하였다. 기판은 금이 5~30 Å의 두께로 코팅된 실리콘 기판을 사용하였고, 타겟은 반응로 중간에 놓여지고 엑시머 레이저를 작동하여 일정 시간을 반응 후 냉각하게 되면 반응로 끝단에서 합성된 CdSxSe1-x 나노구조체를 회수할 수 있다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 CdSxSe1-x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 나노선은 TEM 및 XRD 분석 결과 전 조성범위에서 완전한 고용체를 이루는 것을 확인할 수 있었으며, 상온에서의 PL 특성 측정 결과 나노선의 밴드갭을 1.74에서 2.45eV까지의 가시광 영역 전체범위로 제어 가능한 CdSxSe1-x 연속고용체가 합성되었음을 확인하였다 [12].

이러한 CdSxSe1-x 연속고용체는 차후 유기무기 하이브리드 태양전용 반도체 재료나 화학바이오 응용 광센서 등으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

이와 같이 CdSxSe1-x 나노선의 밴드갭 변조 특성을 활용하여 가시광 영역에서의 화학/바이오 광 검출기에 응용이 가능하다. 광감응 나노선을 이용한 바이오칩은 특정파장의 광에 의해 전기적 성질이 변하는 나노선의 특성을 응용하여 DNA 칩과 단백질 칩 등의 바이오칩을 개발하는 것을 목적으로 하며, 검사결과를 형광 및 발광 등의 광반응을 이용한 래피드테스트와 나노선을 이용한 고감도 광센서의 결합을 통해 구현하고자 하였다. 래피드테스트 칩은 현재 임신진단 뿐 아니라 감염성질환의 진단에 널리 사용되고 있으며, 별도의 기기 없이 시료를

가하고 검사결과를 확인할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 분석대상물이 섞이지 않은 음성시료의 경우에는 검사의 유효성을 판정하는 콘트롤 밴드만 색을 띄게 되고, 분석대상물이 섞인 일반적으로 양성시료의 경우에는 테스트 밴드와 콘트롤 밴드 모두 색을 띄게 설계 되어있다. 나노선을 검출기로 적용할 경우 기존방식의 바이오칩에 비해 소형화가 가능하고 현장사용 (POCT)이 용이한 장점이 있다.

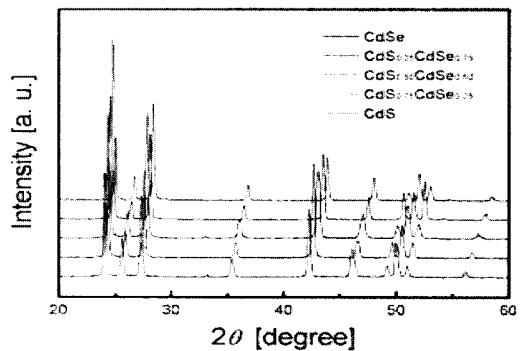
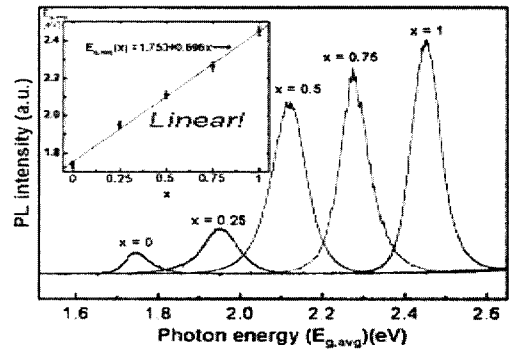
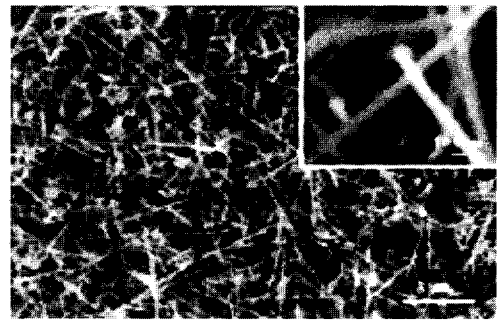


그림 6. PLD법에 의해 합성된 CdSxSe1-x 나노선 및 그 특성

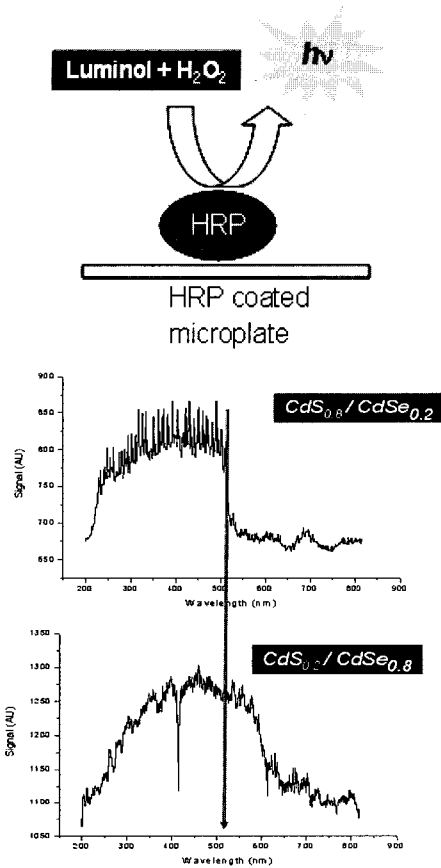


그림 7. 바이오광센서의 개념도 및 CdS-Se 나노선의 조성제어에 따른 광감응성의 변화.

항원-항체 반응에서 발생하는 발광반응 및 형광반응은 가시광 영역의 광파장 대역에서 주로 이루어진다. 따라서 위에 소개한 바와 같이 가시광 영역에 감응하는 CdS-CdSe 연속고용체 나노선이 가장 적합하다. 그림 7에서 보듯이 조성제어에 의해 밴드갭을 조정함으로써 excitation 파장대에 해당하는 광파장이 제거되는 광센서를 자연스럽게 구현할 수 있게 된다.

3-2. SnO₂ 반도체 나노선 기반의 가스센서

반도체 나노선 기반의 소자 사례로서 가스센서가 있다. 1차원 구조를 가지는 나노선은 우수한 결정성, 나노 크기의 지름, 큰 표면 대 부피비를 가지고 있어 가스센서, 광센서, 화학센서, 바이오 센서 재료로서 장점이 많다. 먼저 1차원 구조를 가지는 나노선의 형상적인 특징

을 이용하여 반도체 형 가스 센서를 제작하여 NO₂ 가스에 대한 SnO₂ 나노선의 가스 센서 특성에 대하여 연구하였다. 우선 SiO₂/Si 웨이퍼 위에 감광액 (photoresist)을 도포한 후 포토리소그라피 공정을 한 후, 전자빔 증착 (E-beam evaporation)으로 Au/Pt/Ti 순으로 전극을 증착한 후 lift-off 공정에 의하여 두 전극 간적이 10마이크로미터 정도인 센서 디바이스를 만든다. 나노선의 합성은 알루미늄나 보트에 Sn 금속 파우더를 채운 후에 석영 튜브로 중간에 위치하고 센서 디바이스를 보트 뒤쪽에 위치한 후에 튜브를 700~800°C 사이로 가열한 후 20~30분 정도 산소를 불어 넣어주면서 반응한다. 이때 로터리 펌프를 사용하여 대략적으로 4~10 torr로 유지한다. 합성된 센서 디바이스는 가스 센서 측정을 위하여 금 패이스트를 이용하여 아르곤 가스 분위기에서 백금선과의 와이어링을 위해 700도로 2시간 유지한다. 제작된 센서 디바이스는 센서 측정을 위해 센서 측정용 튜브에 넣고 공기를 불어 넣어줘서 일정 시간 동안 안정화 시킨 후 온도를 단계별로 250~400°C의 온도범위로 승온하여 각 온도에서 안정화 한 후에 여러 가지 농도 (20~0.5ppm)의 NO₂를 반응시켜 NO₂ 가스에 대한 SnO₂ 나노선 가스센서의 특성을 평가 하였다.

그림 8에 전극 사이에 네트워크 구조로 연결된 센서의 개념도를 나타내었다. 실제로 합성된 SnO₂ 나노선의 지름은 대략 50~20 nm 정도이며, 수십 마이크로미터의 길이를 가지고 있었다. 또한, X-선 회절 분석 결과 SnO₂ 나노선은 tetragonal 구조를 가지는 단결정임을 확인할 수 있었다. 그림 9에는 300°C에서 측정된 NO₂ 가스에 대한 SnO₂ 나노선의 가스센서 특성을 나타내었다. 각 온도에서 센서 측정을 한 결과 300°C에서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 가스 센서 측정 결과 NO₂ 20ppm에 대해서 감도 350, 90% 반응 속도 및 회복 속도 200초 정도로 기존에 문헌에서 보고되었던 박막, 후막에 대해 비교적 높은 감도, 반응속도 그리고 회복속도를 얻을 수 있었다. 특히 NO₂는 반응, 회복속도가 느린 것으로 보고되어져 있는데 본 실험의 측정 결과, 0.5 ppm에서도 감도 2, 100초 정도의 빠른 반응 속도 및 회복 속도를 나타내고 있는데 이는 낮은 농도인 ppb 단위에서도 NO₂ 가스를 검출 할 수 있다는 것을 보여 준다. 이러한 결과는 기존의 박막과 달리 우수한 단결정성과 큰 표면 대 부피비를 가지는 SnO₂ 나노선의 형상적인 장점과 두 전극 사이에서 나노선이 연결된 구조를 가지고 있기 때문에 NO₂

가스 입자들의 확산이 잘 일어나고 높은 감도와 빠른 반응 속도 및 회복속도를 나타내는 것으로 판단된다.

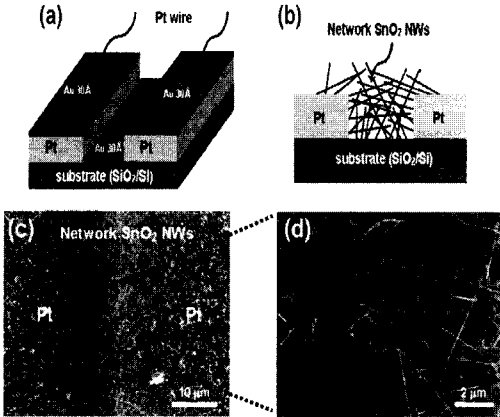


그림 8. 전극 사이에 네트워크 구조로 연결된 SnO₂ 나노선 가스 센서.

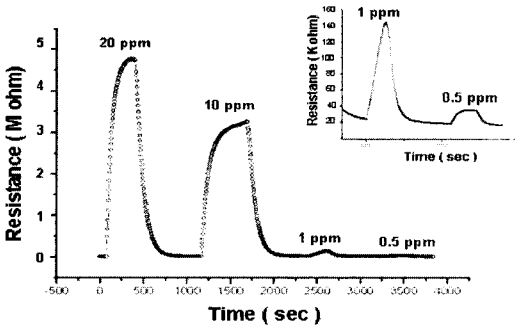


그림 9. 300°C에서 측정된 SnO₂ 나노선 가스 센서의 NO₂ 가스 감응 특성.

IV. 반도체 나노선 분야의 향후 전망

2000년 전후로 현재까지 활발하게 연구되어온 반도체 나노선 분야에서는 물리적, 화학적인 다양한 방법의 의해 그 합성방법이 상당히 확립되었고 핵심적인 도핑 기술, 정렬기술 및 소자화 모델들이 제시되었다. 그러나 여전히 풀어야 할 숙제들도 많이 있다.

가장 큰 문제점으로는 나노선의 얼라인먼트에서의 문제점들이다. 그림 10에 습식법에 기반한 micro-fluidic 채널 등의 방법이나 전계를 인가하는 것 등 현재까지 알

려져 있는 몇 가지의 얼라인먼트 기법들을 나타내었는데 대부분의 경우 현실적으로 CMOS 공정 과정에서 적용하기 어려운 과정이다. 또한 Au 촉매에 의해 나노선을 원하는 위치에 성장시키는 많은 보고들이 있었으나 Au 역시 반도체 공정에서 사용하기 어려운 재료이다. 따라서 향후에는 CMOS 공정과 접목되는 나노선 위치 제어 및 정렬성장 기술을 개발하는 것이 중요하다.

또 하나의 해결과제는 기존 박막기반의 소자와 차별화되는 나노선 소자 모델을 제시하는 것인데 나노선의 우수한 결정성과 우수한 intrinsic 특성을 이용하여 박막에서 구현되지 못했던 특성들 (예컨대 p-type의 ZnO, ZnO/GaN 등에서의 스핀트로닉 특성 등)의 구현가능성을 제시하는 것이다. 혹은 1차원적으로 긴 구조를 갖고 있어 표면적이 넓으면서도 길이방향으로 빠른 전기전도 경로를 제공한다는 점을 이용하여 유기태양전지에 활용이 가능할 것이다 (예컨대, 전도성 나노선을 DSSC 셀에 하부전극 구조로 활용).

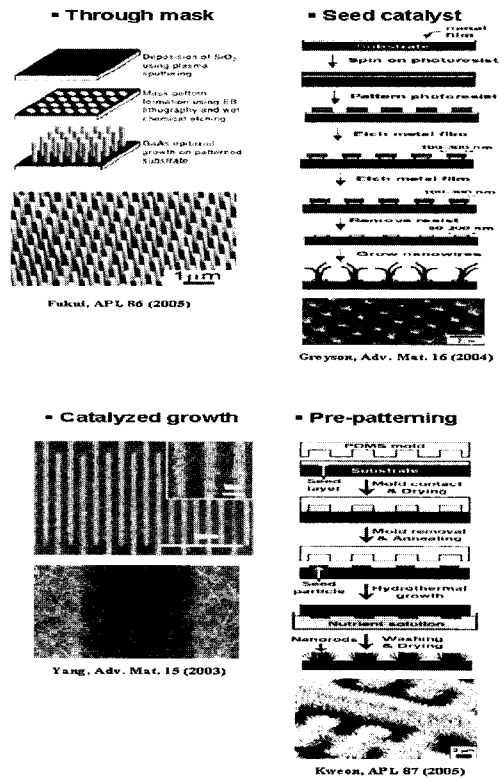


그림 10. 반도체 나노로드 얼라인먼트 사례.

반도체 나노선 분야는 스핀트로닉스 분야나 CNT 분야처럼 많은 가능성이 있지만 여전히 많은 숙제를 안고 있다. 그러나 국내외적으로 많은 연구 그룹들에서 현재의 문제점들을 잘 인식하고 올바른 연구 방향으로 수정 접근하고 있어서 멀지 않은 장래에 기존의 문제점들을 해결하고 주목할 만한 연구결과들을 낼 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

[1] Y. Xia et al., Adv. Mater. 15, 353 (2003).
 [2] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, Science, 277, 1971 (1997).
 [3] P. Yang and C. M. Lieber, Science, 273, 1836 (1996).
 [4] Y. Cui and C. M. Lieber, Science, 291, 851 (2001)
 [5] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, Adv. Mater., 13, 113 (2001).
 [6] Y. Wu, R. Fan and P. Yang, Nano letters. 2, 83 (2002).
 [7] M. H. Huang et al., Science, 292, 1897 (2001).
 [8] Z. L. Wang, Adv. Mater. 12, 1295 (2000).
 [9] H. Y. Peng et al, Chem. Phys. Lett. 359, 241 (2002).
 [10] Jae-Hwan Park, Heon-Jin Choi and Jae-Gwan Park, J. Cryst. Growth, 263, 237 (2004).
 [11] Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park, J. Mater. Res., 20, 959(2005).
 [12] Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park, Nanotechnology 17, 3775 (2006).
 [13] Jae-Hwan Park, Young-Jin Choi and Jae-Gwan Park, J. Cryst. Growth, 280, 161 (2005).
 [14] Seok-Joon Kwon, Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park, Appl. Phys. Lett., 87, 133112.1 (2005).
 [15] Min-Jung Kang, Jae-Chul Pyun, Jung Chul Lee, Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park, June-Gunn Lee and Heon-Jin Choi, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 19, 3166 (2005).
 [16] Gyu-Chul Yi et al., Appl. Phys. Lett., 80, 4232 (2002).
 [17] Gyu-Chul Yi et al., Adv. Mater., 14, 1841 (2002).
 [18] C. Liang, G. W. Meng, Y. Lei, F. Plillipp and L. D. Zhang, Adv. Mater., 13, 1330 (2001).

[19] J. K. Jian, X. L. Chen, W. J. Wang, L. Dai and Y. P. Xu, Appl. Phys. A, 76, 291 (2003).
 [20] J. C. Zolper, R. J. Shul, A. G. Baca, R. G. Wilson, S. J. Pearton and R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 68, 2273 (1996).

저자소개



박재환(Jae Hwan Park)

1987. 서울대학교 무기재료공학과(BS)
1989. 서울대학교 무기재료공학과(MS)
1995. 서울대학교 재료공학부 (PhD)

1996~2006. KIST 재료연구부 책임연구원
2006~현재. 충주대 첨단과학기술대학 전자공학과 교수
※ 관심분야: 나노재료 및 나노소자.



임동건(Dong Gun Im)

1997. 성균관대학교 전기공학과 (BS)
1999. 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학과 (MS)

2002. 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학과 (PhD)
2004~현재. 충주대 첨단과학기술대학 전자공학과 교수
※ 관심분야: 반도체소자, 태양전지.