

## 실리콘 나노선/다중벽 탄소나노튜브 Core-Shell 나노복합체의 합성

김성원 · 이현주 · 김준희 · 손창식\* · 김동환†  
고려대학교 신소재공학과, \*신라대학교 전자재료공학과

### Synthesis of Si Nanowire/Multiwalled Carbon Nanotube Core-Shell Nanocomposites

Sungwon Kim, Hyunju Lee, Junhee Kim, Chang Sik Son\* and Donghwan Kim†

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 137-713, Korea

\*Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan, Korea

(2009년 12월 3일 접수 : 2009년 12월 28일 최종수정 : 2010년 1월 4일 채택)

**Abstract** Si nanowire/multiwalled carbon nanotube nanocomposite arrays were synthesized. Vertically aligned Si nanowire arrays were fabricated by Ag nanodendrite-assisted wet chemical etching of n-type wafers using  $HF/AgNO_3$  solution. The composite structure was synthesized by formation of a sheath of carbon multilayers on a Si nanowire template surface through a thermal CVD process under various conditions. The results of Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and high resolution transmission electron microscopy demonstrate that the obtained nanocomposite has a Si nanowire core/carbon nanotube shell structure. The remarkable feature of the proposed method is that the vertically aligned Si nanowire was encapsulated with a multiwalled carbon nanotube without metal catalysts, which is important for nanodevice fabrication. It can be expected that the introduction of Si nanowires into multiwalled carbon nanotubes may significantly alter their electronic and mechanical properties, and may even result in some unexpected material properties. The proposed method possesses great potential for fabricating other semiconductor/CNT nanocomposites.

**Key words** Si nanowire, multiwalled carbon nanotube, nanocomposite, thermal chemical vapor deposition, electroless etching.

## 1. 서 론

최근 다양한 나노선 및 나노튜브 재료에 대한 새로운 합성방법이 성공적으로 개발되면서 전 세계적으로 나노선 및 나노튜브에 대한 연구가 폭넓게 진행 되고 있다.<sup>1-4)</sup> 특히 실리콘 나노선과 탄소나노튜브는 벌크 및 박막 재료에서 보여지지 않는 물리적 특성과 태양전지 및 전자 분야의 소재로서의 응용가능성으로 인하여 많은 연구자들의 관심을 받고 있다.<sup>5-6)</sup> 또한 이 두 종류의 서로 다른 나노구조체를 이용한 나노복합소재를 개발, 다양한 응용가능성을 시험하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 예로서 실리콘 나노선은 다양한 응용가능성에도 불구하고 표면 결함 및 산화에 대한 취약성으로 인해 그 응용이 제한되고 있다. 이에 반해 탄소나노튜브의 경우 화학적 불활성 및 높은 전도성을 지님으로, 탄소나노튜브를 이용하여 실리콘 나노선의 표면 부동화(surface passivation) 및 전도성을 향상시킨다면 실리콘 나노선의 단점을

보완할 수 있을 것으로 예상된다.

현재까지 탄소나노튜브/실리콘 나노선의 코어/셸 구조 및 실리콘 나노선/탄소나노튜브 코어/셸 구조에 대한 합성이 거의 보고되지 않았으며, 나노복합체의 효과적인 응용을 위해서는 나노복합체의 배향과 크기를 조절할 수 있어야 하나, 현재까지 실리콘 나노선/탄소나노튜브 코어/셸 구조를 합성함에 있어 laser ablation이나 vapor-liquid-solid 합성법이 주요 합성법이어서 대면적으로 수직배향된 나노복합체의 합성에 어려움을 보이고 있다.

본 연구에서는 무전해 식각법 (electroless etching method) 및 열화학기상증착법 (thermal CVD method)을 이용하여 균일하게 수직배향된 실리콘 나노선/다중벽 탄소나노튜브 복합체를 제작하는 합성법을 개발하고 그들의 구조적 특성을 규명하였다.

## 2. 실험 방법

수직배향된 실리콘 나노선의 제작을 위해 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며, 이때 사용된 실리콘 웨이

†Corresponding author

E-Mail : donghwan@korea.ac.kr (D. Kim)

퍼는 초크랄스키(czchralski, CZ)방법으로 성장시킨 n-type (100) 웨이퍼로서 비저항은 1~20  $\Omega$ -cm을 갖고 면적은 2 cm  $\times$  2 cm이다. 먼저 Radio Corporation of America (RCA) 세정과정을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면의 유기물을 제거한 후,<sup>7)</sup> 자외선/오존 세정기를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면을 친수성화 하였다. 수직배향된 실리콘 나노선을 합성하기 위하여 친수성 처리된 실리콘 웨이퍼를 5M 불산(HF), 0.002M 질산은 ( $\text{AgNO}_3$ ) 혼합용액에 담그고 30 분간 식각 반응을 진행하였다.<sup>8-11)</sup> 합성된 실리콘 나노선에 잔류하는 금속 이온을 질산수용액(무게비 30%)으로 제거하였다.

합성된 실리콘 나노선에 300 sccm의 수소가스( $\text{H}_2$ )와 100 sccm의 메탄가스( $\text{CH}_4$ )를 흘려 주며 1100°C의 반응 온도에서 열화학기상증착법을 이용하여 5분간 합성을 진행하여 나노복합체를 합성하였다. 합성된 나노복합체는 두 단계에 걸쳐 열처리를 실시하였다. 첫 번째 열처리 과정에서는 400°C에서 1시간 동안 공기 분위기 하에서 열처리하여 비정질 탄소층을 제거하였고, 이 후 800°C에서 10시간 동안 아르곤(Ar) 분위기 하에서 열처리 하여 나노복합체의 결정성을 향상 시켰다.

합성된 나노구조체의 표면 및 미세구조분석에는 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) (Hitachi S-4800)와 transmission electron microscopy (TEM) (JEOL JEM-2100F)가 사용되었고, 조성 및 결정성 분석에는 라만분광법 (Raman spectroscopy)이 사용되었으며, 800 nm의 초점거리를 가지고 LN<sub>2</sub> cooled CCD 검출기를 장착한 LabRam HR 시스템과 514.5 nm의 파장을 갖는 아르

곤-이온 (Ar-ion) 레이저를 이용하여 라만스펙트럼(Raman spectrum)을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

웨이퍼 위에 수직배향된 실리콘 나노선을 템플레이트로 하여 정렬된 다중벽 탄소나노튜브를 열화학기상증착법을 이용하여 합성하였다. Fig. 1(a), (b)는 무전해 식각법으로 합성된 실리콘 나노선의 SEM 이미지를 보여준다. 이미지에서 보이는 바와 같이 30 분간의 식각 반응을 통하여 (100) 실리콘 기판 위에 균일하게 수직배향된 실리콘 나노선을 제작할 수 있었다. 합성된 실리콘 나노선의 평균 직경은 100-150 nm이고, 평균 길이는 10  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 실험결과는 최근 Chen등이  $\text{Ag}^+$ /HF 용액에서 실리콘 (100) 기판을 100 방향을 따라 비등방성 식각하여 수직배향된 나노선을 만든 실험과 유사한 결과를 보여주었다<sup>8)</sup>.

이러한 실리콘 나노선 합성법은 vapor-liquid-solid방법이나 chemical vapor deposition 방법에 비해 상온에서도 도핑특성의 변화 없이 실리콘 나노선의 합성을 가능케 함으로 도핑된 나노선의 합성에 매우 유리한 합성법으로 보고되어 있다. Fig. 1(c), (d)는 1100°C에서 열화학기상증착법을 이용하여 실리콘 나노선 템플레이트에 다중벽 탄소나노튜브를 코어/셸 구조로 합성한 후의 SEM 이미지를 보여준다. 이미지에서 보이는 바와 같이 나노복합체는 템플레이트로 사용된 실리콘 나노선과 동일한 형상을 보이고 있으며 따라서 열화학기상증착법을 이용한 나

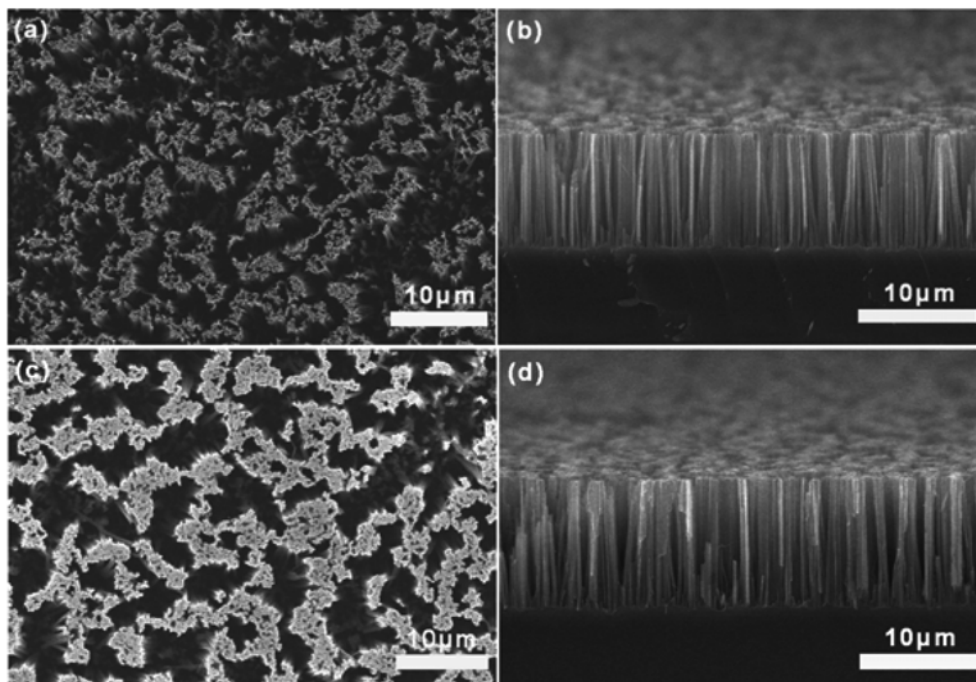
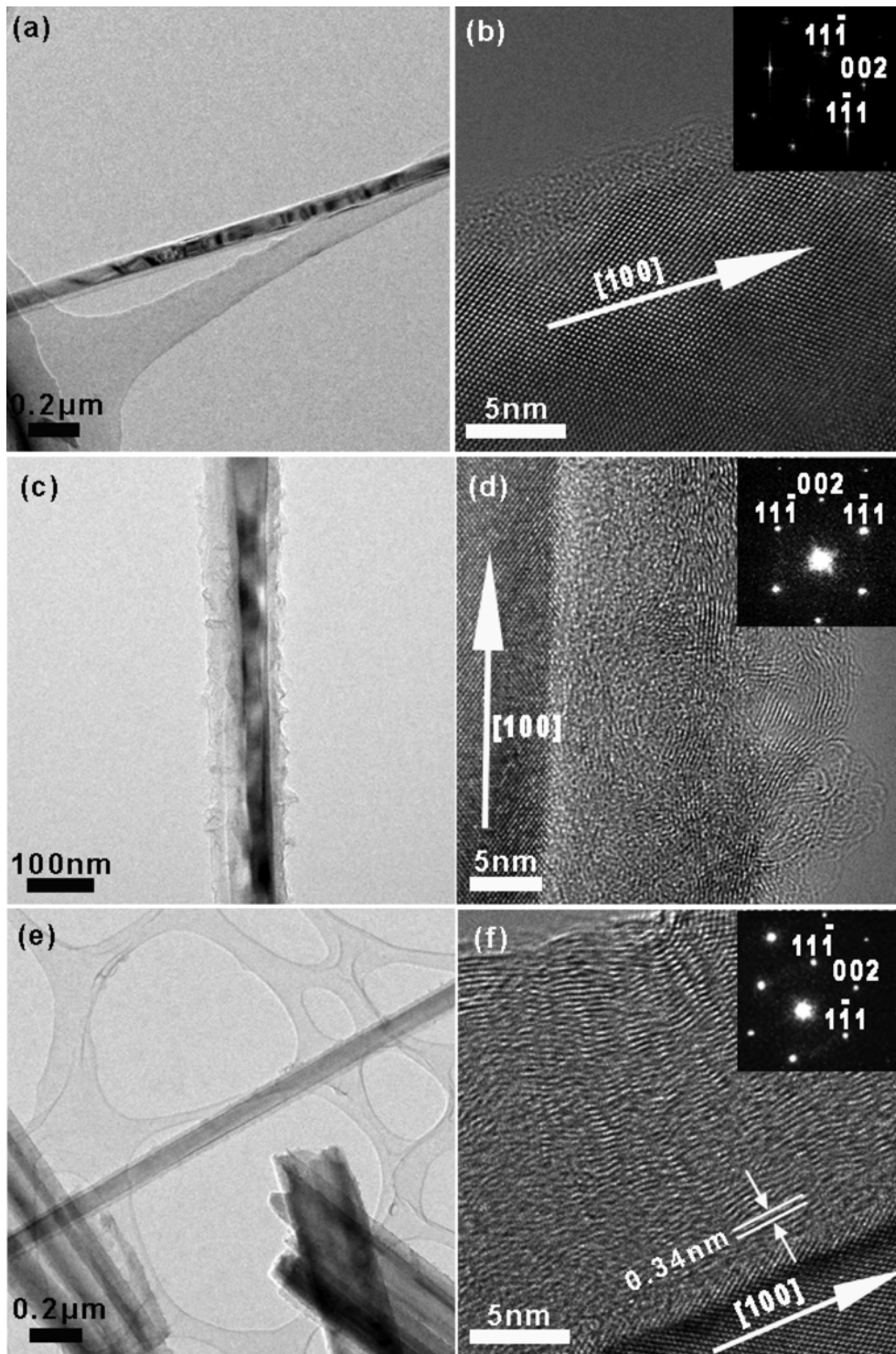


Fig. 1. (a), (b) FE-SEM images of as-prepared Si NWs and (c), (d) Si NW/MWCNT core/shell nanocomposites.



**Fig. 2.** TEM images of (a), (b) as-prepared Si NWs. Si NW/MWCNT nanocomposites (c), (d) before annealing and (e), (f) after annealing process. Insets: The corresponding SAED patterns taken from samples with the zone axis along [110].

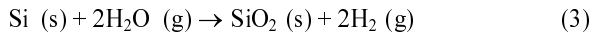
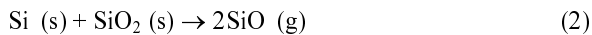
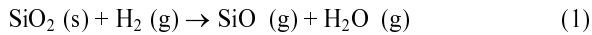
노복합체의 합성이 실리콘 나노선의 형상에 크게 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. 또한 최근 많은 연구들이 수직배향된 탄소나노튜브 합성에 집중되어 있는 것에 비추어 볼 때,<sup>12-15)</sup> 본 연구에서 사용된 수직성장된 실리콘

나노선 템플레이트가 수직배향된 탄소나노튜브 합성에 매우 유용한 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 실리콘 나노선 및 열처리 전·후의 실리콘 나노선/다중벽 탄소나노튜브 나노복합체의 TEM 이

미지를 보여주고 있다. Fig. 2의 TEM 및 high-resolution TEM (HRTEM) 이미지에서 보이는 바와 같이 나노복합체의 코어인 실리콘 나노선의 형상이 템플레이트로 사용된 실리콘 나노선과 거의 동일 함을 알 수 있으며, selected area electron diffraction (SAED) 패턴 분석 결과, 모든 실리콘 나노선들이 [100] 성장방향을 보이며 동일한 결정성을 유지하는 것을 알 수 있다. 이러한 분석결과는 Fig. 1의 SEM 분석결과와 일치하였다.

열화학기상증착법을 사용하기 전에 무전해 식각법으로 만든 실리콘 나노선의 표면 상태는 Fig. 2(b)에서 보이는 바와 같이 표면이 매우 거친 것을 알 수 있다.<sup>16)</sup> 이에 비해 열화학기상증착법을 수행한 후에는 Fig. 2(c), (d)에서 보이는 바와 같이 매끄러운 실리콘 나노선 표면 위에 다중벽 탄소나노튜브 및 비정질 탄소층이 순차적으로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 실리콘 나노선의 매끄러운 표면은 수소가스에 의한 실리콘과 실리콘 산화물 (SiO<sub>2</sub>)의 식각현상으로 인한 것으로 볼 수 있다.<sup>16)</sup> 본 연구에서는 반응가스로 수소가스 300 sccm을 사용하였으며, 이보다 많은 유량의 수소가스를 사용할 경우 (>400 sccm) 실리콘 나노선 템플레이트 차체가 식각되는 현상을 확인할 수 있었다.



식 (1)에서와 같이 SiO<sub>2</sub>는 수소 분위기하에서 수소와 반응하여 휘발성인 SiO와 수증기를 형성하게 되고 Si은 식 (2)에서처럼 SiO<sub>2</sub>와의 계면에서 반응하여 휘발성인 SiO를 형성하게 된다. 한편, 수증기는 Si과 반응하여 다시 SiO<sub>2</sub>를 형성하게 되는데 결과적으로 이러한 반응을 통해 Si과 SiO<sub>2</sub>가 소진되며 실리콘 나노선 표면의 돌출부가 식각되어 매끈한 표면을 갖는 것으로 해석된다. 또한 이런 식각과정을 통하여 실리콘 나노선 코어와 다중

벽 탄소나노튜브 쉘 사이의 계면에 존재할 수 있는 절연층인 SiO<sub>2</sub>층이 제거 됨으로 실리콘 나노선과 높은 화학적 안정성 및 전도성을 지니는 다중벽 탄소나노튜브가 직접 화학적으로 결합되어 나노복합체의 화학적 안정성 및 전기적 성질을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 2(e), (f)는 열처리 후의 나노복합체의 TEM 이미지를 보여주고 있다. Fig. 2(f)의 HRTEM 이미지에서 보이는 바와 같이 공기 중에서 비정질 탄소제거를 위해 400°C에서 열처리 과정을 거치는 동안에도 코어인 실리콘 나노선의 표면이 산화되지 않음을 알 수 있으며, Fig. 2(f)의 inset에 제시된 SAED 패턴을 통해 아르곤 분위기 하, 800°C에서 10시간 동안 열처리를 수행하여도 코어인 실리콘 나노선의 결정성이 변하지 않았음을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(f)의 HRTEM 이미지에서 보이는 바와 같이 코어 실리콘 나노선 표면에 20~30 nm 사이의 두께로 순차적으로 평행하게 성장된 탄소층 쉘의 면간 간격은 0.34 nm이며 이는 hexagonal graphitic carbon 또는 탄소나노튜브 (002)면의 면간 간격과 일치하는 값이다.<sup>17)</sup> 이는 기존 InP 나노선-CNT,<sup>18)</sup> ZnS 나노선- 및 CdS 나노선-CNT,<sup>19)</sup> CeF<sub>3</sub> 나노선-CNT<sup>20)</sup> 및 Sn 나노선-CNT<sup>21)</sup> 나노복합체 실험결과와 유사한 결과이다. 상기 분석결과를 통해 미루어 볼 때, 메탄가스의 열분해를 통한 지속적인 탄소원 공급으로 수직성장된 실리콘 나노선 표면에서 탄소의 증착이 이루어 질 수 있음을 알 수 있다. 즉, 일반적으로 탄소나노튜브 합성에 사용되는 금속촉매가 존재하지 않는 조건 하에서도 미세한 실리콘 나노선 표면에 탄소원자가 흡착되어 탄소나노튜브 쉘 형성에 대한 에너지 장벽을 낮춤으로써 쉘 형성을 가능케 하는 것으로 생각된다.<sup>18)</sup> 따라서 다중벽 탄소나노튜브 쉘이 실리콘 나노선의 표면과 화학적으로 결합하여 부동화함으로써 실리콘 나노선의 표면을 산화로부터 보호하여 실리콘 나노선의 산화에 대한 안정성을 크게 향상시킴을 알 수 있다.<sup>18)</sup>

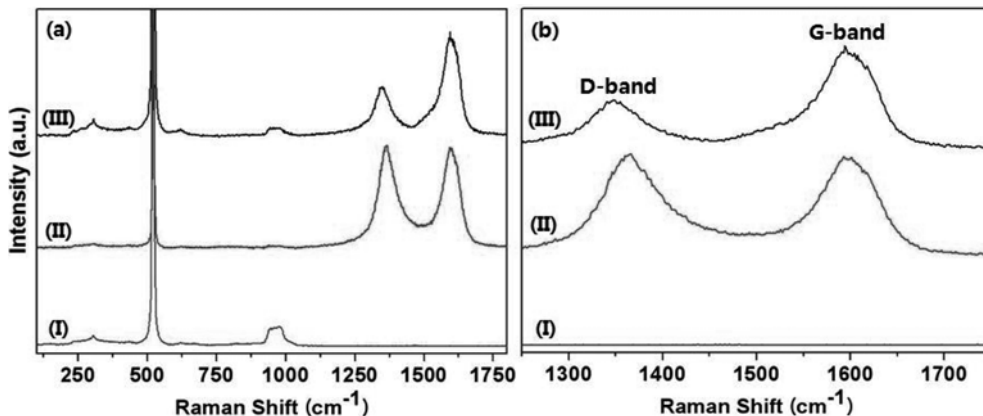


Fig. 3. (a) Raman spectra of (I) silicon nanowires, (II) as-prepared and (III) annealed Si NW/MWCNT nanocomposites and (b) the enlarged D-band and G-band regions.

**Table 1.** D-band to G-band ratio ( $I_D/I_G$ ) of the nanocomposites without annealing (II) and with annealing (III).

Sample	Annealing	D-band to G-band ratio ( $I_D/I_G$ )
(II)	None	1.15
(III)	annealed at 400 and 800°C	0.60

다중벽 탄소나노튜브 셀의 합성여부와 나노복합체의 결정성 및 조성의 변화 여부를 확인하기 위하여 라만분석을 수행하였다.

Fig. 3은 실리콘 나노선과 실리콘 나노선/다중벽 탄소나노튜브 나노복합체의 열처리 전·후의 라만스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 3(a)에서 보이는 바와 같이 실리콘 나노선의 경우 303, 521, 963  $\text{cm}^{-1}$  에서 각각 결정질 실리콘의 second order transverse acoustic phonon (2TA) 모드, first order transverse optical phonon (TO) 모드 및 second order transverse optical phonon (2TO) 모드를 확인할 수 있었다.<sup>19)</sup> 나노복합체의 경우 실리콘 나노선과 동일한 위치에서 2TA, TO 및 2TO 모드를 확인하였으며, 특히 실리콘 나노선과 나노복합체의 실리콘 나노선 코어는 5.6  $\text{cm}^{-1}$  의 full width half maximum (FWHM) 값을 갖는 동일한 TO피크를 보여주었다. 이를 통하여 합성 및 열처리 과정에서 템플레이트로 사용된 실리콘 나노선의 결정성 및 조성이 변하지 않는 것을 확인하였으며, 이러한 결과는 SEM 및 TEM분석에서 얻은 결과와 일치하였다. 또한 Fig. 3(a)에서 보이는 바와 같이, 150-200  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 radial breathing mode (RBM)가 관찰되지 않는 것으로 보아 다중벽 구조를 가지고 실리콘 나노선을 둘러싼 탄소나노튜브임을 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)는 탄소나노튜브에서 기인하는 두 가지 종류의 라만스펙트럼 피크를 보여주고 있다. 열처리 과정을 전·후의 각각 1585 및 1594  $\text{cm}^{-1}$  에서 탄소원자가 나노튜브 벽면 상에서 진동하는 tangential 모드에 기인하는 밴드인 G밴드가 확인되었으며, 나노튜브의 결합과 비정질 탄소에 기인하는 밴드인 D밴드가 각각 1367 및 1348  $\text{cm}^{-1}$  에서 확인되었다.<sup>19)</sup> Fig. 3 및 Table 1 에서 보이는 바와 같이 열처리 과정을 통하여 나노복합체의 D밴드가 낮은 에너지 쪽으로 이동(red shift)하고 G밴드가 높은 에너지 쪽으로 이동(blue shift)하며, 동시에  $I_D/I_G$  ratio가 1.15에서 0.6으로 크게 감소한 현상이 관찰되었다. 열처리 후 탄소층 셀의  $I_D/I_G$  ratio는 0.6으로 이 값은 Vallés 등이 메탄 가스를 열 분해하여 합성한 다중벽 탄소나노튜브의 값 ( $I_D/I_G = 0.46-0.96$ )과 유사한 값이다.<sup>22)</sup> 따라서 라만분석결과를 통하여 다중벽 탄소나노튜브 셀이 합성되었으며, 열처리에 의하여 비정질 탄소층이 제거되고, 동시에 다중벽 탄소나노튜브 셀을 구성하는 탄소원자들의 배열이 향상되어 결정성이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 무전해 식각법 (electroless etching method) 및 열화학기상증착법 (thermal CVD method)을 이용하여 균일하게 수직배향된 n-type 실리콘 나노선/다중벽 탄소나노튜브 나노복합체를 합성하였다. 나노복합체를 합성한 후 2단계에 걸쳐 열처리를 실시하였으며, 열처리 후 실리콘 나노선/다중벽 탄소나노튜브 나노복합체는 전체적으로 균일한 코어/셀 두께를 지니며, 다중벽 탄소나노튜브의 결정성이 크게 향상된 것을 알 수 있었다. 합성된 나노복합체의 코어인 실리콘 나노선은 열화학기상증착 및 열처리 과정에서도 결정성이나 조성이 변하지 않았으며, 고온에서 공기 중 열처리에도 불구하고 산화되지 않았다. 따라서 다중벽 탄소나노튜브가 실리콘 나노선 표면에서 화학적 결합을 통하여 산화에 대한 효과적인 표면 부동화를 할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 보고한 합성법의 우수성은 넓은 표면적을 갖는 도핑된 실리콘 나노선 템플레이트를 이용하여 코어/셀 구조로 수직배향된 탄소나노튜브의 합성이 금속촉매 없이도 용이하다는 점이다. 기존의 알려진 합성법들의 문제점인 수직배향 및 도핑된 실리콘 나노선의 합성에 대한 어려움을 극복할 수 있으며, 기존의 합성법들과 달리 다중벽 탄소나노튜브의 합성에 금속촉매를 사용하지 않으므로 금속촉매에 의한 나노구조체 내의 불순물 발생을 방지할 수 있었다. 따라서 도핑된 실리콘 나노선과 다중벽 탄소나노튜브의 코어/셀 나노복합체는 높은 물리적, 화학적 안정성 및 조절 가능한 전기적 성질을 가짐으로 나노전자, 나노광전자, 나노태양광 및 나노센서와 같은 나노소자 분야<sup>23)</sup>로의 응용 가능성이 매우 클 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF)의 출연금으로 수행한 미래유망파이오니아사업(과제번호: 2008-05103)의 연구결과입니다.

## 참 고 문 헌

1. R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins, Y. J. Cui, *Phys. Chem. C*, **113**, 11390 (2009).
2. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, **3**(1), 31 (2008).
3. J. Li, S. Tang, L. Lu, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(30), 9401 (2007).
4. X. Li, Y. Liu, L. Fu, L. Cao, D. Wei, Y. Wang, G. Yu, *J. Phys. Chem. C*, **111**(21), 7661 (2007).
5. V. Sivakov, G. Andrae, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S. H. Christiansen, *Nano Lett.*, **9**(4), 1549 (2009).
6. J. Wei, Y. Jia, Q. Shu, Z. Gu, K. Wang, D. Zhuang, G.

- Zhang, Z. Wang, J. Luo, A. Cao, D. Wu, *Nano Lett.*, **7**(8), 2317 (2007).
7. M. Aizawa, J. M. Buriak, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5877 (2006).
  8. C. Y. Chen, C. S. Wu, C. J. Chou, T. J. Yen, *Adv. Mater.*, **20**(20), 3811 (2008).
  9. K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Adv. Mater.*, **14**(16), 16 (2002).
  10. K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(18), 2737 (2005).
  11. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature*, **451**(7175), 163 (2008).
  12. V. R. Guzman, S. L. Figueredo, A. J. Hart, S. A. III Steiner, A. H. Slocum, B. L. Wardle, *Nanotechnology*, **20**(40), 405611 (2009).
  13. G. D. Nessim, M. Seita, K. P. O'Brien, A. J. Hart, R. K. Bonaparte, R. R. Mitchell, C. V. Thompson, *Nano Lett.*, **9**(10), 3398 (2009).
  14. E. R. Meshot, D. L. Plata, S. Tawfick, Y. Zhang, E. A. Verploegen, A. J. Hart, *ACS Nano*, **3**(9), 2477 (2009).
  15. M. Yu, H. H. Funke, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Nano Lett.*, **9**(1), 225 (2009).
  16. H. W. Kim, K. S. Kim, J. H. Lee, *Metals and Materials Int.*, **8**(2), 183 (2002).
  17. S. B. Sinnott, R. Andrews, *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, **26**(3), 145 (2001).
  18. L. W. Yin, Y. Bando, Y. C. Zhu, M. S. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **84**(26), 5314 (2004).
  19. X. Shen, Z. Jiang, C. Gao, Z. Xu, Z. Xie, L. Zheng, *J. Mater. Chem.*, **17**(13), 1326 (2007).
  20. Z. Wang, Z. Zhao, J. Qiu, *Chem. Mater.* **19**(14), 3364 (2007).
  21. L. Jankovic, D. Gournis, P. N. Trikalitis, I. Arfaoui, T. Cren, P. Rudolf, M. H. Sage, T. T. M. Palstra, B. Kooi, J. D. Hosson, M. A. Karaakassides, K. Dimos, A. Moukarika, T. Bakas, *Nano Lett.*, **6**(6), 1131 (2006).
  22. C. Valles, M. Perez-Mendoza, W. K. Maser, M. T. Martinez, L. Alvarez, J. L. Sauvajol, A. M. Benito, *Carbon*, **47**, 998 (2009).
  23. W. K. Han, Y. N. Yoon, C. S. Yoon, Y. H. Choa, S. T. Oh and S. G. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**(10), 517 (2009).