

기상휘발법에 의한 이산화규소 나노와이어의 성장에 미치는 가스의 영향

노대호 · 김재수*[†] · 변동진 · 이재훈** · 양재웅*** · 김나리

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 금속공정연구센터

**생산기술연구원 신소재본부

***대진대학교 신소재공학과

Effect of Ambient Gas to Growth of SiO₂ Nanowires by Vapor Evaporation Method

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

Korea University, Department of Materials Science and Engineering

*Korea Institute of Science and Technology, Metal Processing Research Center

**Korea Institute of Industrial Technology, Advanced Materials Center

***Dajin University, Department of Advanced Materials Science and Technology

(2005년 1월 25일 받음, 2005년 5월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Effects of gases to growth of SiO₂ nanowires were characterized. N₂, Ar, and O₂ gas's effect were determined. SiO₂ nanowires growth scheme was varied by kind and flow rates of gases because of amounts of O₂. Flow rates of gases and kind of substrates affected nanowires' diameters, lengths and morphologies of grown nano wires. With increasing flow rates of gases, nanowire's diameter increased because of additional VS and SLS reactions. By TEM characterization, We knows that, grown SiO₂ nanowires on Si substrate showed two shell structures. These shapes of nanowires were formed by reaction of additional SLS growth. Grown SiO₂ nanowires showed blue luminescence by PL characterization These Blue luminescence was due to quantum confinement effect and oxygen vacancies in the nanowires.

Key words SiO₂ nanowire, SiO₂, nanowire, ambient gas.

1. 서 론

이산화규소 나노와이어는 독특한 물리적 특성과 규소 나노와이어와의 적합성 때문에 최근에 활발한 연구가 이루어지고 있는 나노재료이다.^{1,2)} 최근에는 광소자로의 활용성 때문에 규소 나노결정³⁾ 나노와이어의 연구가 이루어지고 있으며, 독특한 청색발광현상과 밴드갭의 이동 현상이 관찰됨에⁴⁾ 따라 차세대 광학소자 및 scanning near field optical microscope의 high resolution optical head로 사용이 기대되고 있다.⁵⁾

나노와이어의 제조연구는 탄소나노튜브의 제조와 유사한 방법으로 시작되었으며, 다량의 제조를 위하여 laser ablation,⁵⁾ 열탄화법,⁶⁾ 화학증착법⁷⁾ 등이 사용되고 있다. 반도체 나노와이어의 제조가 진행됨에 따라서 질화갈륨, 탄화규소, 산화아연등이 제조가 이루어지고 있으며 이에 따른 성장기구의 연구와 응용연구가 활발히 진행되고 있다.

이산화규소 나노와이어는 laser ablation,⁵⁾ sublimation⁸⁾ 등이 대표적인 제조방법으로 알려져 있으며, 최근에는 기판위에 나노와이어를 성장시키는 연구가 Wang^과 Pan⁹⁾ 등에 의하여 이루어졌다. 이러한 다양한 제조방법 중 기상휘발법^은 기존의 laser ablation과 유사한 방법으로서 나노와이어의 전형적인 성장기구인 VLS (vapor-liquid-solid) 성장기구를¹⁰⁾ 이용한다. 기상휘발법은 원료분말을 고온에서 휘발시켜 나노와이어를 기판 위에 성장시킬 수 있는 가장 손쉬운 방법으로서 나노와이어의 성장을 제어할 수 있으며, 고품질의 나노와이어를 성장시킬 수 있는 장점이 있다. 대부분의 기상휘발법에서는 불활성 가스인 Ar을 분위기 가스로 사용하고 있다. 상압에서 이루어지는 대부분의 산화물 나노로드의 성장연구에서 추가로 O₂를 공급하는 경우는 적으며, 성장반응에 필요한 산소공급원으로 Ar 가스에 함유되어 있는 산소로 추정하고 있다.^{11,12)}

본 연구에서는 이러한 분위기 가스의 영향을 살펴보기 위하여 N₂, O₂와 H₂ 등의 다양한 분위기 가스를 이용

[†]E-Mail : kimjsoo@kist.re.kr

하여 이산화규소 나노와이어를 성장시켰으며, 기판이 나노와이어의 성장에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 규소, 알루미늄과 석영기판을 사용하였다.

2. 실험 방법

이산화규소 나노와이어를 성장시키기 위하여 탄화규소를 열원으로 사용하는 수평관상로를 사용하였다. 반응관으로는 석영관을 사용하였다. 이산화규소의 원료로서 규소(99.999%, 325mesh, Aldrich Co.)와 이산화규소(99.99%, 325mesh, Junsei Co.)의 혼합물을 사용하였다. 우선 각각의 분말을 1:1 무게 비율로 혼합한 후 ball mill을 사용하여, 720 rpm의 속도로 약 2시간 동안 혼합하였다. 연속적인 촉매의 공급을 위하여 금속촉매를 분말원료 위에 코팅하였다. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.999% Aldrich Co.)를 isoprophylalcohol에 0.05 mol%의 비율로 용해시켜 현탁액을 만들었다. 제조된 현탁액 안에 규소와 이산화규소 혼합물을 첨가한 후 2시간 동안 혼합하였다. 이러한 과정을 통하여 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 가 혼합물 원료의 표면에 증착된다. 규소와 이산화규소 혼합물이 첨가된 현탁액을 hot plate를 사용하여 120°C로 유지시켜 수분을 제거함으로써, 혼합물 표면에 금속촉매를 코팅시켰다. 제조된 혼합물을 (2 g) 알루미늄 도가니의 한쪽에 넣은 후, 10 mm 떨어진 위치에 기판을 알루미늄 도가니에 위치시켰다. 반응원료와 기판이 놓여진 알루미늄 도가니를 반응노 내부에 장입한 후, 노를 가열하기 전에 반응관 내부에 잔류되어 있는 가스와 불순물을 제거하기 위하여 Ar (99.999%)을 1slm의 유량으로 약 10분간 흘려주었다. 그 후 2시간 동안 반응온도까지 가열시킨 후 1~20시간 동안 실험조건에 따라 유지시킨 후 노냉하였다. 분위기 가스로서 H_2 (99.9999%), O_2 (99.999%)와 N_2 (99.9%)를 흘려주었으며, 가스의 유량은 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였다. 실험 중 반응로의 압력은 1기압으로 유지하였다. 이산화규소 나노와이어를 성장시키기 위한 기판으로서 1×1 cm로 절단된 규소 (100, p-type), 알루미늄과 고순도 석영을 사용하였다. 실험에 사용된 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 이산화규소 나노와이어의 미세구조는 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope, S-4200, Hitachi Co.)과 STEM (Scanning Transmission Electron Microscope, CM-30, Phillips Co.)을 사용하여 분석하였다. 나노와이어의 길이와 직경의 변화를 측정하기 위하여 나노와이어의 길이와 직경을 FE-SEM 관찰과정에서 image analyzer를 이용하여 관찰하였으며, 관찰된 사진을 이용하여 확인하였다. 또한 이산화규소 나노와이어의 광학적 특성을 관찰하기 위하여 YAG laser ($\lambda=355$ nm)를 사용하여 상온에서 PL (Photoluminescence) 특성을 측정

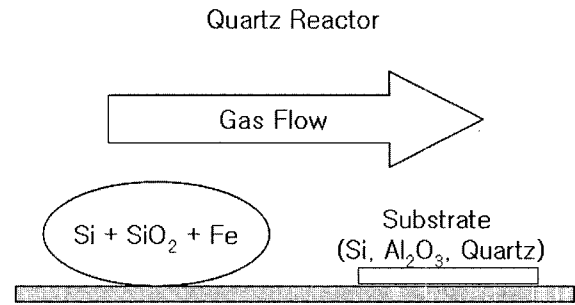


Fig. 1. Schematic diagram of the vapor evaporation method of SiO_2 nanowires.

하였다.

3. 결과 및 고찰

Ar 가스의 유량을 변화시켜 가며 성장시킨 나노와이어의 형상을 Fig. 2에 나타내었다. Ar 가스의 유량이 증가할수록 상대적인 성장밀도가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 Ar을 10 sccm 사용하여 성장된 이산화규소 나노와이어의 성장 결과와¹⁾ 유사하며, 사용된 기판의 종류에 따라 성장된 나노와이어의 형상과 길이가 각각 달라짐을 알 수 있었다. 이러한 형상의 차이를 만드는 주된 원인은 기판의 표면형상과 부분적으로 공급되는 산소와 규소의 차이에 의한 것으로 여겨진다.

이러한 이산화규소 나노와이어는 전형적인 VLS 성장 기구에 의하여 성장된 것을 알 수 있었다. VLS 성장기구에서는 액상상태로 존재하는 촉매에 원료물질이 흡착되어 촉매내부로 확산된다. 촉매내부에서 과포화 된 후 일정방향으로 석출된다. 본 연구에서는 촉매금속을 수화물 형태로 원료 분말 표면에 코팅하여 사용하였다. 표면에 코팅된 금속은 전처리 과정에서 broken bond를 가지게 되며, 매우 미세한 크기로 표면에 증착된다. 따라서 원래 금속의 휘발온도보다 낮은 원료분말과 거의 유사한 온도에서 휘발되어, 연속적으로 공급된다. CVD나 기상 휘발법에 의한 나노와이어의 성장에서는 일반적으로 촉매는 기판위에 코팅된다. 코팅된 촉매의 두께에 따라 나노와이어의 크기가 결정되며, 계속해서 촉매가 공급되지 않기 때문에 일정한 양만큼만 성장될 수 있다.

공급되는 가스의 유량이 변할수록 나노와이어의 성장을 좌우하는 일산화규소 가스의 흐름이 변하게 된다. 공급되는 Ar 가스의 유량이 증가할수록 일산화규소의 흐름이 활발해지면서 기판 전체에서 반응을 일으킬 수 있다. 따라서 전체적인 성장밀도는 증가한다. 적은 유량에서는 상대적으로 직선적인 형상을 가지는 반면에 유량이 120 sccm일 경우에는 휘어진 형상을 가진다. 나노와이어의 형상의 변화는 빠른 유동성에 의한 성장속도의 증가에 따른 불완전한 성장의 영향으로 볼 수 있다. 성장속

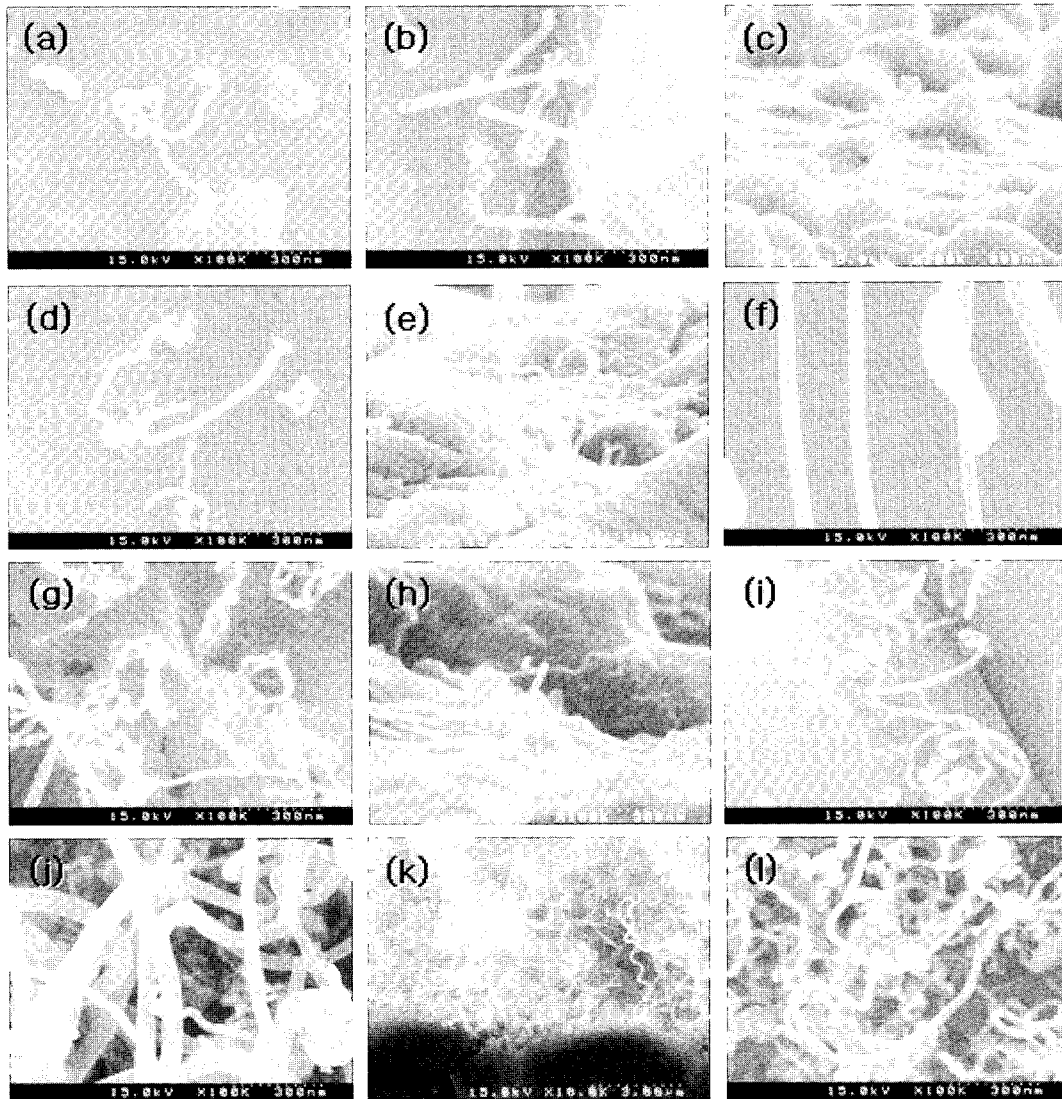


Fig. 2. SEM images of SiO₂ nanowires grown by vapor evaporation method using Ar gas. (a) on Si substrate using Ar 10 sccm, (b) on Al₂O₃ substrate using Ar 10 sccm, (c) on quartz substrate using Ar 10 sccm, (d) on Si substrate using Ar 30 sccm, (e) on Al₂O₃ substrate using Ar 30 sccm, (f) on quartz substrate using Ar 30 sccm, (g) on Si substrate using Ar 60 sccm, (h) on Al₂O₃ substrate using Ar 60 sccm, (i) on quartz substrate using Ar 60 sccm, (j) on Si substrate using Ar 120 sccm, (k) on Al₂O₃ substrate using Ar 120 sccm, (l) on quartz substrate using Ar 120 sccm.

도가 증가하면 성장된 나노와이어의 안정성이 감소하게 되고 따라서 표면과 내부에 결함을 형성하게 된다. 따라서 국부적인 휨 현상이 발생한다. 따라서 나선형 성장이 이루어진다. 나노와이어에서 발생하는 성장의 불균형은 곡선상태의 성장이 가능하게 한다. 유량의 변화는 성장된 나노와이어의 직경과 길이에도 영향을 미친다.⁷⁾

유량의 변화에 따른 나노와이어의 길이와 직경의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 20 sccm 이상의 Ar 가스가 공급된 경우, 길이와 직경의 증가는 거의 관찰되지 않음을 알 수 있었다. 이러한 변화는 사용된 모든 기관에서 일정하게 나타나나, 기관의 종류에 따라 큰 차이를 나타낼 수 있었다. 성장된 나노와이어의 직경과 길이의 변

화는 사용된 가스의 양에 따라 반응의 활성화가 달라지기 때문이다. 공급되는 가스의 양이 증가할수록 반응이 활성화되어 성장속도가 증가한다. 그러나 일정온도에서 휘발되는 원료가스의 양은 같기 때문에 일정길이와 직경 이상으로 성장된 후에 길이방향의 성장이 둔화된다. 길이 방향의 성장은 성장속도의 증가와 관련이 있으며, 직경의 성장은 표면에서 발생하는 부가적인 VS 반응으로 설명 가능하다.^{13,14)} 20 sccm 이상에서는 유동하는 이산화규소의 양이 증가하므로 성장에 공급되고 남은 잉여의 가스가 관내에서 계속 존재하게 된다. 따라서 성장된 나노와이어의 표면에 흡착되어 직경이 증가하게 된다. 20 sccm 이상에서는 성장된 나노와이어의 길이의 큰 변화는 관찰

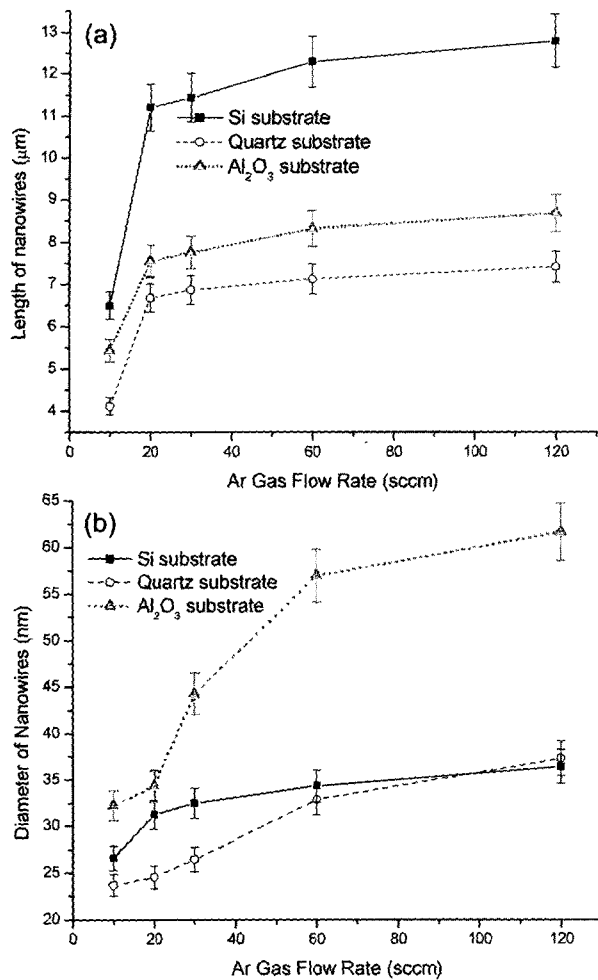


Fig. 3. Variations of length (a) and diameter (b) of SiO₂ nanowire with Ar gas flow rates.

되지 않으며, 이러한 성장경향은 성장속도의 포화로 설명할 수 있다. 기판에 따라 성장속도의 차이가 현저하게 다를 수 있으며, 이러한 현상은 기판의 조성과 기판에 형성되는 핵생성 사이트 양의 차이 때문으로 볼 수 있다.

상대적으로 거친 표면을 가진 알루미늄 기판을 사용한 경우, (Fig. 2(k)) 120 sccm의 Ar 가스를 사용하였을 때 크게 휘어진 형상으로 높은 성장밀도를 가지고 성장되었음을 알 수 있었다. 기판위에 형성되어 있는 각각의 결정립에 손쉽게 Fe가 흡착되어 핵상을 형성함으로써 밀도가 증가한다. 이와는 반대로 석영과 규소기판을 사용한 경우에 상대적으로 성장밀도가 낮음을 알 수 있다. 그 원인은 기판의 표면에 Ar 가스 내에 잔류하는 산소에 의하여 수 nm 두께의 비정질 막이 형성되어 Fe 촉매의 핵생성을 막기 때문으로 여겨진다. 또한 기판위에서 부분적으로 용융되는 각각의 조성에 의하여 성장속도가 달라질 수 있다. Si 기판을 사용한 경우, 고온에서 표면에 존재할 수 있는 용융된 상태의 이산화규소 막 때문에 성

장이 가속화 되어 가장 빠른 성장속도를 가짐을 알 수 있었다. 그러나 다른 기판의 경우 표면에 존재하는 산화막이 oxide-assisted growth에^{15,16)} 의한 성장에 미치는 추가적인 효과를 방해하기 때문에 성장속도가 저하된다고 여겨진다.

분위기 가스가 나노와이어의 성장에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 질소를 사용하여 나노와이어를 성장시킨 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 질소 가스를 사용한 결과, 10~120 sccm까지 모두 나노와이어가 성장되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 N₂ 가스 내부에 불순물로 존재하는 산소가 주된 산소공급원의 하나로 작용하기 때문이다. 본 실험에 사용된 Ar 가스에는 (순도 99.9999%) 약 0.9 ppm의 산소가 함유되어 있는 반면, N₂ 가스를 사용한 경우에는 (순도 99.9%) 약 70 ppm의 산소가 포함되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 산소량의 차이가 반응에 큰 영향을 주는 것으로 여겨진다. 반응 전 Ar purging 과정에서 배기되는 산소의 양을 oxygen analyzer를 이용하여 측정된 결과 약 1 ppm 정도의 미량만이 검출됨을 알 수 있었다. 약 100배의 산소가 추가적으로 공급되면서 SiO₂와 SiO의 분해와 결합반응이 증가하면서 손쉽게 나노와이어가 성장되는 것으로 여겨진다. 99.9999%의 순도를 가진 N₂ 가스를 분위기 가스로 사용한 경우에는 (산소의 함유량이 0.7 ppm 이하) 거의 성장이 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다.

사용된 기판의 종류와 관계없이 나노와이어가 성장되었으며, 성장된 나노와이어의 형태가 Ar을 사용한 경우와 차이가 있음을 알 수 있었다. 유량이 30 sccm인 경우까지 성장된 나노와이어의 형태는 거의 유사함을 알 수 있으나, 60 sccm과 120 sccm에서 성장된 경우 망상구조로 성장된 모습을 관찰할 수 있었다. 이러한 망상구조가 형성되는 원인은 크게 두 가지로 볼 수 있다. 첫 번째는 용융점이 크게 낮아져서 성장된 나노와이어가 부분적으로 다시 용융되는 경우이다. 이렇게 부분적으로 용융된 이산화규소가 촉매로 작용하여 새로운 나노와이어를 성장시켜 brenching 형상을 가지는 경우이다. 두 번째 경우에는 성장된 나노와이어들이 어떠한 원인에 의하여 겹치게 되고 이러한 교차점에서 국부적으로 온도가 낮아져서 연결된 망상구조를 형성하는 경우가 있다. 앞서 설명된 두 가지 경우 중 어느 것이 주된 성장 반응인가는 아직 확실히 판명되지 않았다. 그러나 Fig. 4(f)와 (i)에서 알루미늄 기판을 사용한 경우에 관찰된 나노와이어를 살펴보면, 두 번째 반응의 가능성이 상대적으로 큼을 예측할 수 있다. 이러한 나노와이어들의 겹침은 주로 가스의 양의 차이에 의한 것으로 여겨진다. 반응관 내부를 흐르는 유속이 크기 때문에 성장된 나노와이어가 가스의 흐름에 의해 눌려진 형상으로 성장된다. 이때 나노와이어가 서로 국부적인 접촉이 이루어져 망상구조를 이루는 것

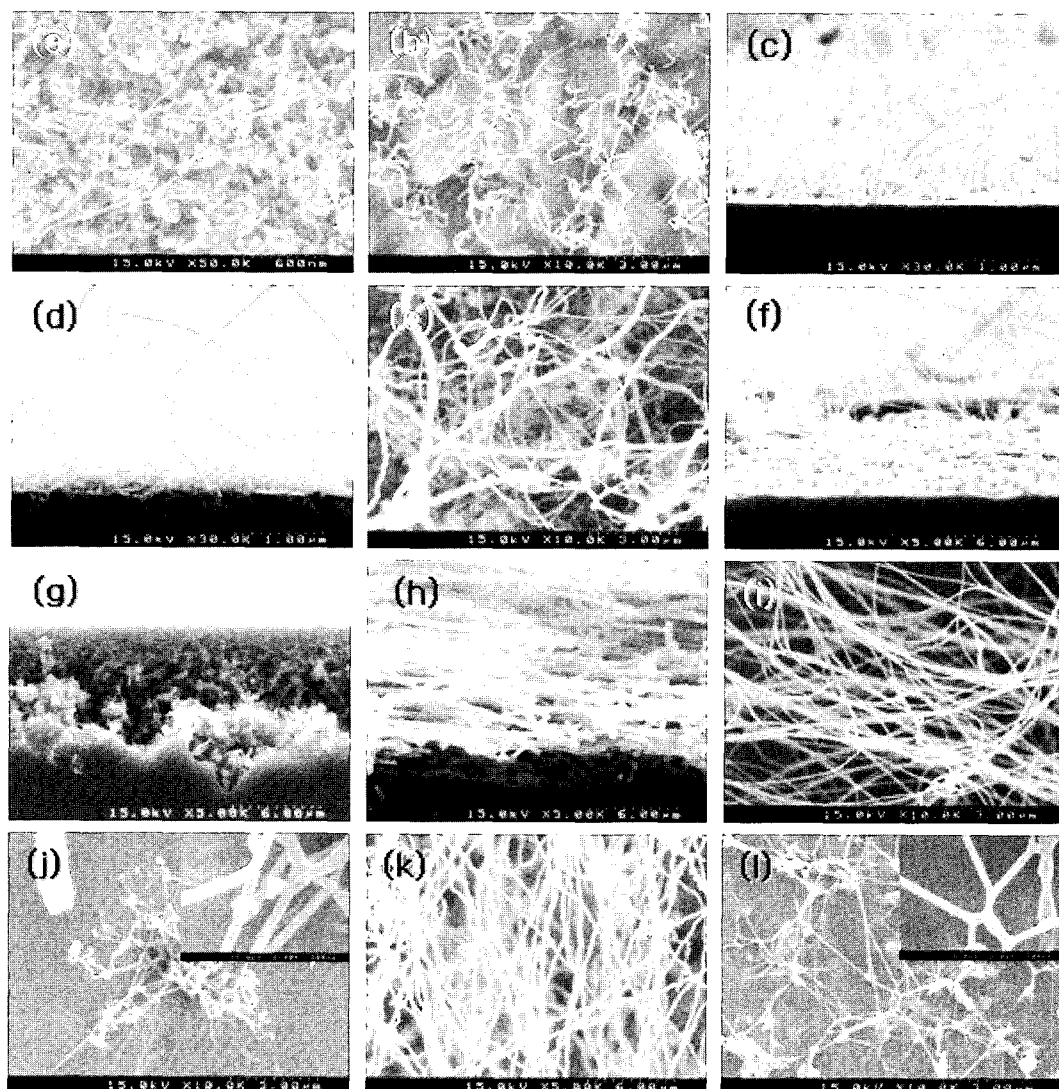


Fig. 4. SEM images of SiO₂ nanowires grown by vapor evaporation method using N₂ gas. (a) on Si substrate using N₂ 20 sccm, (b) on Al₂O₃ substrate using N₂ 20 sccm, (c) on quartz substrate using N₂ 20 sccm, (d) on Si substrate using N₂ 30 sccm, (e) on Al₂O₃ substrate using N₂ 30 sccm, (f) on quartz substrate using N₂ 30 sccm, (g) on Si substrate using N₂ 60 sccm, (h) on Al₂O₃ substrate using N₂ 60 sccm, (i) on quartz substrate using N₂ 60 sccm, (j) on Si substrate using N₂ 120 sccm, (k) on Al₂O₃ substrate using N₂ 120 sccm, (l) on quartz substrate using N₂ 120 sccm.

으로 여길 수 있다.

규소 기판을 사용한 경우에서 (Fig. 4(g)) 2층으로 형성된 나노와이어를 관찰할 수 있었다. 초기에 무배향성으로 성장된 나노와이어가 표면에서 매우 밀집된 층을 형성하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 성장은 two-stage growth와는^{13,14)} 다른 현상으로 판단된다. Two-stage growth에서는 반응가스의 유동성이 밀집구조에 의하여 감소하기 때문에 상대적인 직경의 차이가 발생하는 반면, 이 경우에는 표면에서 성장된 나노와이어가 전체적으로 수평배열 되어있기 때문이다. 이러한 차이는 분위기 가스의 영향으로 보여지며, 대표적인 불활성 가스인 Ar 가스의 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않음을

알 수 있었다.

N₂를 사용하여 성장시킨 나노와이어의 직경과 길이의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Ar가스의 경우 (Fig. 3), 유량이 20 sccm 이상이 되면 와이어의 성장속도가 감소하였으나, N₂가스를 사용한 경우 유량이 60 sccm까지 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 변화는 질소 가스에 함유되어 있는 O₂의 양과 관련이 깊은 것으로 판단되며, 불활성 기체의 역할을 하지 않고 직접적으로 반응에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 그러나 질소가 반응에 어떻게 영향을 미치는 가는 아직 보고된 바가 없으며, 실제적인 실험의 예도 거의 없음을 알 수 있었다. Ar가스를 사용한 경우에 비하여 상대적으로 크게 성장

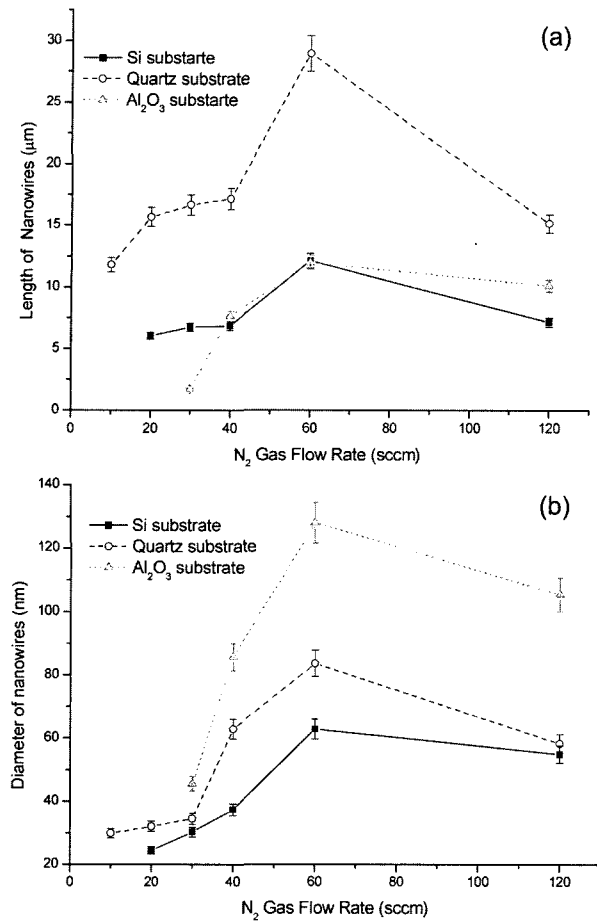


Fig. 5. Variations of length (a) and diameter (b) of SiO₂ nanowire with N₂ gas flow rates.

되었으며, 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 여겨진다. 이러한 성장은 60 sccm 이후에도 나타나며 직경과 길이의 감소가 관찰되었다.

Fig. 6은 N₂가스를 사용하여 성장된 나노와이어의 투과전자현미경 관찰 결과를 나타낸 것이다. 규소 기판 위에 성장된 나노와이어의 경우, 독특한 2중 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 구조는 탄화규소, 탄화티탄, 탄화규소/이산화규소 나노와이어의 경우에 관찰되었다. 일부 연구에서 p-n 소자의 제작과, 독특한 전기적 특성을 얻기 위해 제작되기도 한다. 탄화물과 황화물 나노로드와 와이어에서 자연적으로 발생하는 경우가 있다.

나노와이어의 성장이 중심축에서 촉매의 영향에 의하여 빨리 성장되고, 표면에서는 열분해 반응이 발생하여 성장이 느려지기 때문에 발생할 수 있다. 또 다른 경우는 성장이 끝나고 냉각과정에서 반응관 내부에 잔류하고 있던 원료가스와 O₂가 열적으로 활성화 되어있는 성장된 나노와이어의 표면에 증착되어 새로운 층이 형성된다. 따라서 내부와 외부에 형성되는 나노와이어의 조성이 다르게 된다.

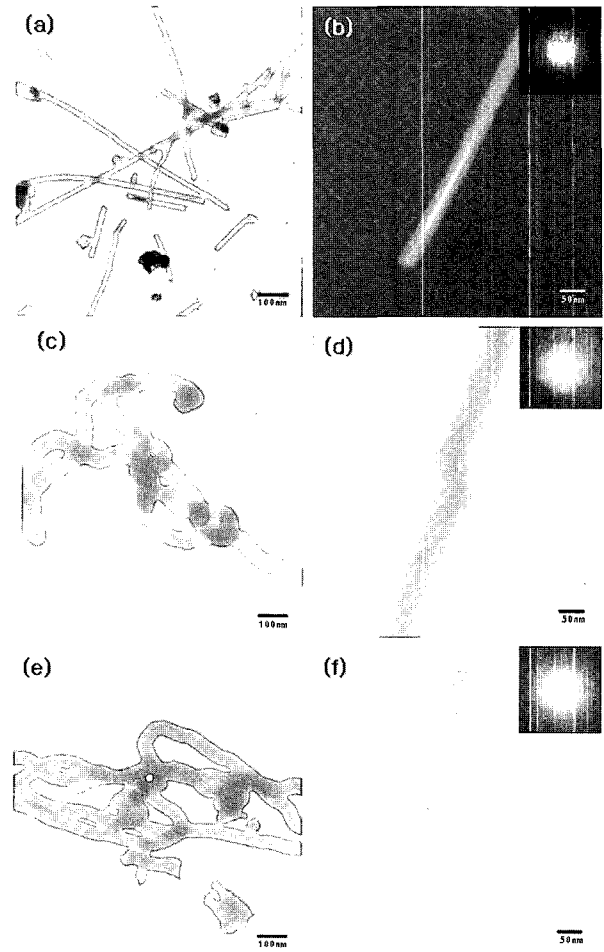


Fig. 6. TEM images and SAED patterns of SiO₂ nanowires grown by vapor evaporation method using N₂ gas. (a), (b) grown on Si substrates at 1200°C, 20hrs, (c), (d) grown on Al₂O₃ substrates at 1200°C, 20hrs, (e), (f) grown on quartz substrates at 1200°C, 20hrs.

Fig. 6(a)에서 알 수 있듯이 대부분 직선적으로 성장된 나노와이어임을 확인할 수 있었다. 성장된 와이어의 첨단부분에 촉매가 존재함으로써 나노와이어의 성장이 VLS 성장기구에¹⁰⁾ 따라 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 6(b)에서 알 수 있듯이 결정화된 중심부를 두꺼운 비정질이 감싸고 있음을 알 수 있었다. 삽입된 SAED (selective area electron diffraction) pattern을 통하여 성장된 나노와이어가 일방향으로 성장된 이산화규소임을 알 수 있었다. 그러나 다른 기판을 사용한 경우에는 비정질로 성장되었음을 알 수 있었다. 이러한 차이는 추가적으로 공급되는 규소에 관련된 것으로 여겨진다. 일산화규소 가스가 기판에 도달되었을 때 조성이 유사한 비정질 SiO_x층에 증착된다. 따라서 고온에서 비정질층이 결정화되면서 정합성이 우수해져서 상대적으로 결정질로 성장될 가능성이 높아진다. 다른 기판을 사용한 경우에는 정합성

이 적기 때문에 초기에 금속 핵에서 석출될 때 비정질로 성장될 가능성이 높다.

Ar을 분위기 가스로 사용한 경우에는 성장된 나노와이어가 모두 비정질이었으나, N₂ 가스를 사용한 경우에는 결정질이 형성됨을 알 수 있었다. 이러한 차이는 분위기 가스 내부에 포함되어있는 O₂의 양과 관련된 것으로 여겨진다. 이러한 변화는 N₂가 성장기구에 영향을 미친다는 것을 보여주고 있으며, 좀 더 심도있는 연구가 필요하다고 판단된다.

Shell 형태를 가진 나노와이어가 성장되는 형상에 대하여 최근에 K. Teo가¹⁷⁾ 새로운 기구를 제안하였다. 지올라이트 template를 사용한 경우에서 제안된 것이기 때문에 약간의 핵생성 관련문제에 논의가 있을지 모르나, 기본적인 성장기구는 유사함을 알 수 있다. 기본적인 성장과정을 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 VLS 성장기구에 따라 내부의 나노와이어가 성장된다. (Fig. 7(a)~(b)) 기판의 표면에 존재하던 이산화규소 막의 일부가 용융이 되어 SiO_x 형태로 성장된 나노와이어의 표면에 확산되어 증착된다. 이러한 성장과정은 고온공정에 의하여 가속되며 성장된 나노와이어의 표면에 전체적으로 증착될 때가

지 진행된다. 이러한 성장과정은 SLS (solid-liquid-solid) 성장기구의 액상형성과정과 매우 유사하며, 증착과정은 two-step growth와 매우 유사하다. 비정질막의 성장과 증착이 동시에 일어날 수 있는 것으로 여겨지며, 식 (1)에 표현된 이산화규소의 분해과정에 의하여 증착이 활성화될 수 있다.

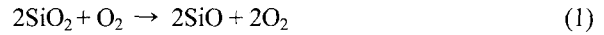


Fig. 6에 나타난 것처럼 알루미늄과, 석영기판에 성장된 나노와이어는 곡선 형태를 가지고 있다. 이러한 형태는 성장과정 중 많은 에너지가 여러 방향으로 가해진다는 것을 보여주며, 이것에 의하여 내부에 많은 적층결함이 발생되면서 성장방향이 바뀌게 된다.

100 nm Fig. 6에 보이는 것처럼 촉매가 나노와이어의 끝부분에 존재함으로써 VLS 성장기구에 의하여 성장되었음을 확인할 수 있다. 또한 breching 현상도 나타난다. Breching 현상은 CNT의 경우와¹⁸⁾ 마찬가지로 표면에 노출된 적층결함이 하나의 핵생성 위치로 작용하여 새로운 나노와이어가 성장되기 때문이다. 이러한 현상은 촉매금속이 계속적으로 공급되지 않는 CVD 방법에서는 관찰하기 어려우나,⁷⁾ 촉매가 연속적으로 공급되는 laser ablation, carbothermal reduction의 경우에¹⁹⁾ 쉽게 관찰된다. 이 실험에서는 원료물질에서 휘발로 발생한 일산화규소가스와 함께 Fe 촉매가 계속 공급됨으로서 손쉽게 breching 현상이 관찰될 수 있다. 또한 나노와이어가 성장되는 단계에서 성장된 두개의 나노와이어가 교차되면 열에 의하여 국부적인 용해와 재결합이 발생할 수 있다. 따라서 Fig. 4에서 보이는 breching 구조를 만들 수 있다. 대부분의 경우, 결함에서 생성된 새로운 나노와이어의 경우 대부분 촉매의 응집크기에 제한을 받기 때문에 기존의 나노와이어보다 적은 직경을 가진다. Fig. 4에서 관찰된 나노와이어는 거의 유사한 직경을 가지고 있어 접침에 의한 나노와이어의 접합이라는 가능성을 완전히 배제하지는 못할 것 같다. 삽입된 SAED pattern을 통하여 성장된 나노와이어가 규소기판에서 성장된 나노와이어와는 달리 비정질임을 확인할 수 있었다.

H₂, O₂와 H₂+O₂를 사용하여 나노와이어를 성장시켰으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. O₂만 공급되는 경우, 와이어의 성장이 이루어지나 직경이 수십 ~ 수백 nm 정도로 커짐을 알 수 있었다. 성장된 와이어의 밀도는 유량이 10 sccm일 경우가 가장 높았으며, 유량이 20 sccm 이상일 때 성장밀도와 성장이 둔화되었다. 유량이 10 sccm 일 경우, 거의 200~300 nm의 직경을 가진 나노와이어가 성장되었음을 알 수 있으며, 기판에 따라 서로 다른 형상을 가짐을 알 수 있었다. 규소 기판을 사용한 경우에는 (Fig. 8(a)) 직선적으로 성장된 반면, 알루미늄과 석

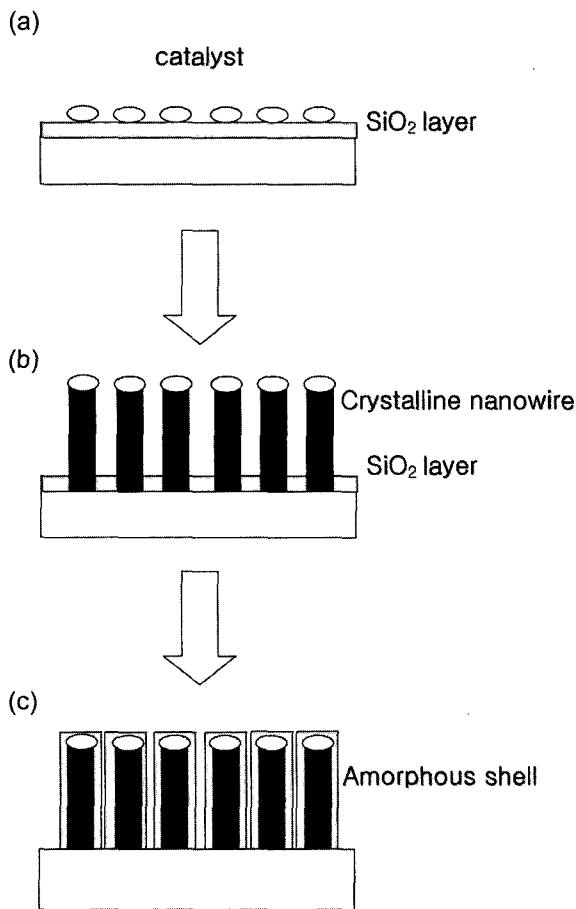


Fig. 7. Growth scheme of shell type nanowires.

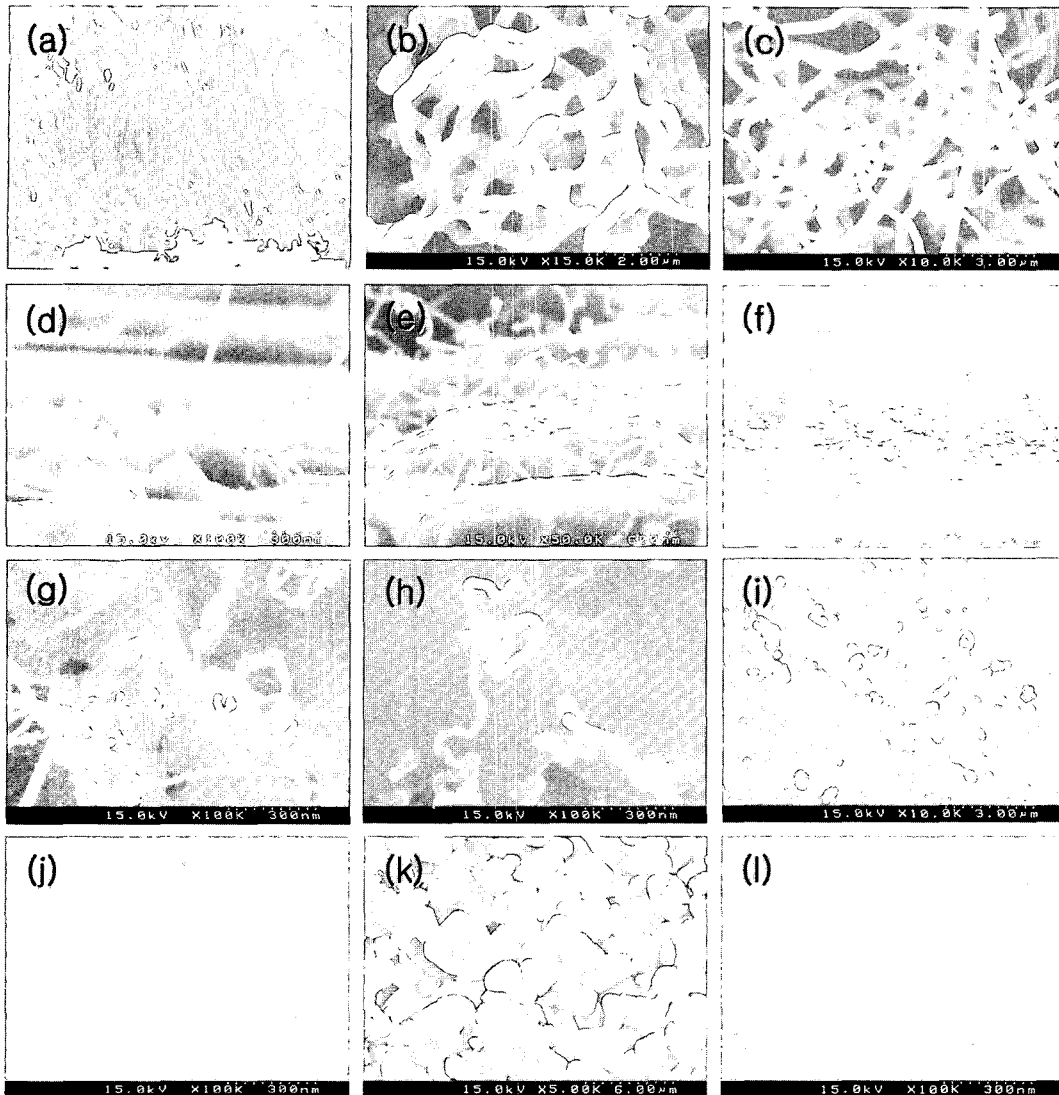


Fig. 8. SEM images of SiO₂ nanowires grown by vapor evaporation method using N₂ gas. (a) on Si substrate using O₂ 10 sccm, (b) on Al₂O₃ substrate using O₂ 10 sccm, (c) on quartz substrate using O₂ 10 sccm, (d) on Si substrate using O₂ 30 sccm, (e) on Al₂O₃ substrate using O₂ 30 sccm, (f) on quartz substrate using O₂ 30 sccm, (g) on Si substrate using H₂ 120 sccm+O₂ 10 sccm, (h) on Al₂O₃ substrate using H₂ 120 sccm+O₂ 10 sccm, (i) on quartz substrate using H₂ 120 sccm+O₂ 10 sccm, (j) on Si substrate using H₂ 10 sccm, (k) on Al₂O₃ substrate using H₂ 10 sccm, (l) on quartz substrate using H₂ 10 sccm.

영 기관을 사용한 경우, (Fig. 8(b), (c)) 휘어진, 형상으로 성장되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 형상의 차이가 발생하는 원인은 앞서 설명된 대로, 기관의 차이에서 발생하는 성장기구의 차이에 의한 것으로 여겨진다. 알루미늄 기관을 사용한 경우에는 net 형태로 성장된 와이어가 관찰되었다. N₂를 사용한 경우에는 다르게 상당히 적은 밀도로 성장되었음을 알 수 있었다. 이러한 형상은 성장과정에서 수많은 표면 결함이 발생된다는 것을 보여주며, 결함에서 새로운 나노와이어의 성장, 즉 branching 현상이 발생된다는 것을 보여준다. 이 경우, 국부적인 핵생성과 성장속도가 매우 빠르다는 것을 알 수 있으며, 이는 O₂가 충분히 공급되기 때문에 성장의 잠복기가 존재

하지 않고 직경과 길이의 성장이 빠르게 일어난다. 따라서 N₂와 Ar을 사용한 경우에 비하여 큰 직경으로 성장되는 것이 가능하다. 이러한 현상을 통하여 O₂가 반응에 직접적으로 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 공급되는 일산화규소와 분해·결합을 함으로서 성장반응에 직접적인 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 10 sccm 이상의 O₂가 공급이 되면 반응속도가 현저히 감소하게 됨을 알 수 있었다. (Fig. 8(d)-(f)) 성장에 필요한 양보다 많은 양의 산소가 공급되기 때문에 원료분말의 휘발로 공급되는 일산화규소와 여분의 산소가 재결합이 이루어지면서 이산화규소 가스와 규소가 생성되면서 반응관 내부의 일산화규소 가스의 분율이 감소하게 된다. 또한 여분

의 산소가 촉매로 공급되는 Fe와 결합하여 손쉽게 산화물을 형성하기 때문에 촉매로서의 역할을 상실한다. 따라서 나노와이어의 성장이 일어나지 않거나 느리게 성장이 이루어진다. 이러한 현상은 일반적인 촉매와 가스의 반응에서 발생하는 불활성화 반응과 유사하다고 볼 수 있다. 촉매의 표면에 되는 산화물 막이 반응가스의 흡착을 막기 때문에 나노와이어의 성장이 일어나지 않게 되는 것

이다.

H₂와 O₂를 동시에 사용한 경우에도 (Fig. 8(g)~(i)) 성장이 거의 이루어지지 않는 것이 알 수 있었다. 이러한 성장은 H₂와 O₂가 일산화규소의 분해에 직접적으로 영향을 주기 때문으로 여겨진다. 과잉의 O₂가 공급되면서 일산화규소와 직접적인 반응을 통하여 이산화규소 가스가 형성되어, 나노와이어의 성장이 둔화된다. 부가적으로

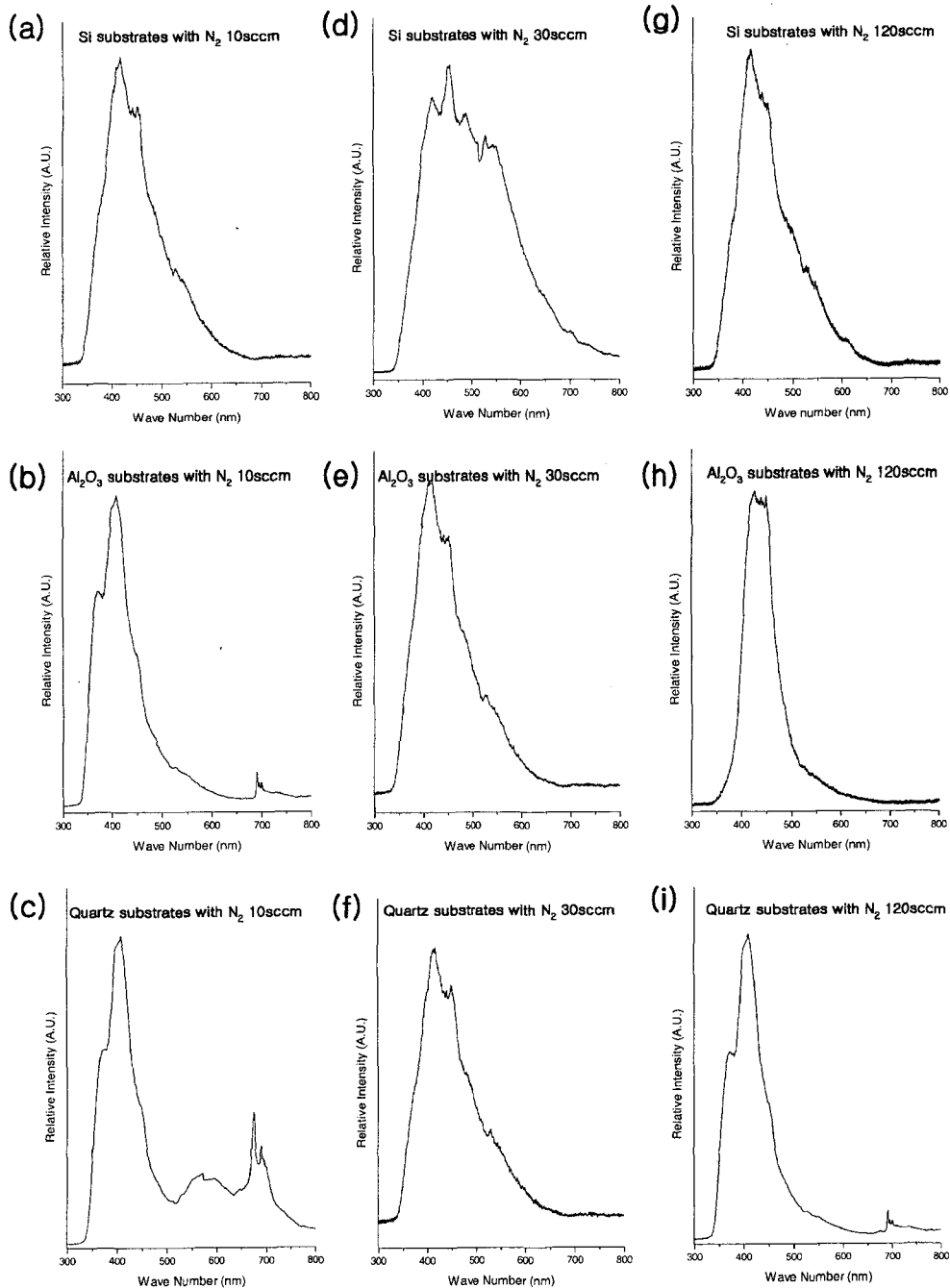


Fig. 9. PL spectra of SiO₂ nanowires with various substrates and flow rates by vapor evaporation method using N₂ gas. (a) on Si substrate with 10 sccm, (b) on Al₂O₃ substrate with 10 sccm, (c) on quartz substrate with 10 sccm, (d) on Si substrate with 30 sccm, (e) on Al₂O₃ substrate with 30 sccm, (f) on quartz substrate with 30 sccm, (g) on Si substrate with 120 sccm, (h) on Al₂O₃ substrate with 120 sccm, (i) on quartz substrate with 120 sccm.

발생되는 규소 가스는 손쉽게 H_2 와 결합하여, Si-H 결합을 형성하게 된다. Si-H 결합을 가진 가스는 나노와이어의 성장을 일으키지 못하고 촉매 위에 막 형태로 증착되어 나노와이어의 성장이 거의 일어나지 않게 된다. 이러한 현상은 일반적인 탄화규소 나노와이어의 성장에서 발생하는 불활성화 현상과 유사하다.

H_2 를 분위기 가스로 사용한 경우에는 성장이 거의 일어나지 않았음을 Fig. 8(j)~(l)를 통하여 알 수 있었다. 공급되는 일산화규소가 분해 반응을 거쳐 촉매에 흡착되려면 부가적으로 공급되는 O_2 가 필요하다. 그러나 H_2 가스에는 거의 O_2 가 함유되어 있지 않아서 (0.5 ppm 이하) 흡착반응이 거의 일어나지 않는 것으로 여겨진다. 또한 Si-O 결합보다, Si-H 결합이 형성되기 쉬우므로 Si-H 결합이 형성되어 촉매에 원료가스가 흡착되는 것을 막게 되어 나노와이어의 성장이 거의 이루어지지 않게 되는 것으로 여겨진다.

성장온도와 공급되는 N_2 가스의 유량의 변화에 따른 PL peak의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Ar 가스를 사용하여 성장시킨 나노와이어와는¹⁾ 달리 규소 기판에서 성장된 경우에는 400~420 nm에서, 알루미늄 기판을 사용한 경우에는 420, 450 nm에서, 석영 기판에서는 450~500 nm의 넓은 peak가 관찰되었다. 이러한 변화는 관찰된 나노와이어의 미세조직과 밀도가 다르기 때문으로 판단된다. 성장된 이산화규소 나노와이어에서 발견되는 peak는 neutral oxygen vacancy²⁰⁾에 의한 것으로 판단된다. quartz 기판을 사용한 경우, (Fig. 9(c)) 550 nm 부근에서 관찰된 peak는 표면에 형성된 미세한 Si-O 결합을 가진 나노결정에 의해 발생하는 것으로 여겨진다. 이러한 나노결정은 기판으로 사용되는 석영기판의 표면에 존재하는 자연산화막의 SiO_x 가 쉽게 응집되면서 공급되는 일산화규소가 촉매와 반응하기 때문에 나노와이어로 성장하지 못하고 결정이나, 분말 형태가 되기 때문이다.

공급되는 N_2 가스의 유량이 증가할 때 규소 기판에서 성장된 나노와이어에서 PL peak의 큰 변화가 존재하는 것을 알 수 있었다. 약 370 nm에서 peak가 관찰되었으며, 이러한 현상은 Fig. 4(g)에 나타난 2중층 구조 때문에 peak가 red shift 되는 것으로 여겨진다. 2중층 구조를 형성하면서 성장되었기 때문에 매우 높은 성장밀도를 보이고, 개개의 나노와이어의 결합에너지가 증가하기 때문이다. 반면에 120 sccm의 N_2 가 공급된 경우, (Fig. 9(g)) 낮은 성장밀도를 가지고 성장되기 때문에 Fig. 9(d)보다 상대적으로 적은 반치폭을 나타내었다. 알루미늄 기판과 석영 기판에서 성장된 나노와이어의 경우에 큰 변화를 보이지 않았음을 알 수 있었으며, 그 이유는 거의 유사한 성장밀도와 형태를 가지기 때문으로 생각된다. Fig. 9(d), (c)와 (i)에서 약 650~700 nm 대역의 peak가 관찰됨을 알 수 있었으며 이 peak의 발생원인은 아직 확

실히 밝혀지지 않았으나, 20~30 nm 직경을 가진 Si 나노와이어에서 발견되는 peak와 유사한 이유로 발생하는 것으로 보여진다.^{21,22)} 540-550 nm 대역에서 관찰된 shoulder peak는 Junjie등의 연구^{23,24)}에서도 발견되었으며, 역시 neutral oxygen vacancy에 의한 현상으로 설명되었으나 아직 명확한 이론이 성립되지 않았다. 결정성의 차이에 따른 PL peak의 반치폭의 변화에 관한 검증을 시도하였으나, 아직 뚜렷한 원인을 밝혀내지 못하여 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

본 연구에서 성장된 이산화규소 나노와이어의 경우, 측정된 청색발광현상은 neutral oxygen vacancy에 의한 것으로 여겨지나, 아직 비정질 이산화규소에서의 발광기구에 대한 구체적인 이론이 성립되지 않은 상태이다.

4. 결 론

다양한 분위기 가스와 기판을 이용하여 이산화규소 나노와이어를 성장시켰으며, 그 특성을 평가하였다. N_2 를 분위기가스로 사용한 경우 활발한 성장이 이루어졌으며, 기판의 종류에 따라 다양한 형상으로 성장이 이루어졌음을 확인하였다. O_2 를 사용한 경우에는 적은 유량에서는 성장이 이루어짐을 알 수 있었으나, 유량이 증가하면 공급되는 일산화규소와의 반응에 의하여 나노와이어의 성장이 이루어지지 않았다. H_2 를 사용한 경우에는 나노와이어의 성장이 거의 이루어지지 않았으며 그 이유는 가스에 함유되어 있는 산소의 양이 매우 적기 때문으로 판단된다. 공급되는 가스의 양이 증가함에 따라 나노와이어의 직경과 길이가 증가되다가 일정한 양 이상이 되면 감소되거나, 유지되는 것을 알 수 있었으며, 그 이유는 부가적인 VS 반응과 가스의 빠른 유속 때문임을 알 수 있었다. N_2 를 분위기 가스로 사용한 경우, 기판의 영향을 확인할 수 있었으며, 기판의 종류에 따라 핵생성 사이트와 표면에 존재하는 산화막의 여부에 따라 큰 차이를 나타내었다. 규소 기판을 사용한 경우 2중층 구조의 나노와이어가 성장되었으며, 부분적인 SLS 성장기구의 영향과 표면에 존재하는 비정질 층의 증착과 확산에 의하여 형성되는 것으로 판단된다. PL을 이용한 광학적 특성평가결과, 기판과 가스의 유량에 따라 큰 변화가 나타남을 확인할 수 있었으며, 대부분 청색발광현상이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호 : 05K1501-02420)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. H. Lee, J. W. Yang and N. R. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **14**, 482 (2004).
2. Z. L. Wang, R. P. Ga, Z. L. Gole and J. D. Stout. *Adv. Mater.*, **12**, 1938 (2000).
3. T. V. Torchynska, M. M. Rodriquez, A. V. Hernadez and K. W. Cheah, *J. Luminescence*, **102**, 551 (2003).
4. T. V. Torchynska, M. M. Rodriquez and L. Y. Khomenkova, *Surface Science*, **532**, 1204 (2003).
5. D. P. Yu, Q. L. Hong, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. G. Xiong and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3076 (1988).
6. X. C. Yu, W. H. Song, K. Y. Wang, T. Hu, B. Zhao, Y. P. Sun and J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 53 (2001).
7. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**, 404 (2003).
8. H. Takikawa, M. Yatsuki and T. Sakakibara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L401 (1999).
9. Z. W. Pan, Z. R. Dai, C. Ma and Z. L. wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1817 (2002).
10. E. I. Givargizov, *J. Cryst. Gr.*, **31**, 20 (1975).
11. Y. Dai, Y. Zhang, Y. Q. bai and Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 96 (2003).
12. X. Chen, C. An, J. Lin, X. Wang and Y. Qian, *J. Cryst. Gr.*, **253**, 357 (2003).
13. S. R. Nutt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 149 (1988).
14. K. M. Knowels and M. V. Ravichandran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1165 (1997).
15. Y. Yao, S. T. Lee and F. H. Li, *Chem. l Phys. Lett.*, **381**, 628 (2003).
16. Q. Hu, G. Li, H. Suzuki, H. Araki, N. Ishikawa, W. Yang and T. Noda, *J. Cryst. Gr.*, **246**, 64 (2002).
17. B. K. Teo, C. P. Li, X. H. Sun, N. B. Wong and S. T. Lee, *Inorg. Chem.*, **42**, 6723 (2003).
18. B. C. Satishkimar, P. J. Tomas, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2530 (2000).
19. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**, 677 (2003).
20. J. J. Wu, T. C. Weng and C. C. Yu, *Adv. Mater.*, **14**, 1643 (2002).
21. D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong and S. Y. Lee, *Science*, **299**, 1874 (2003).
22. B. K. Teo, C. P. Li, X. H. Sun, N. B. Wong and S. T. Lee, *Inorg. Chem.*, **42**, 6723 (2003).
23. H. Nishikawa, T. Shrioyama, R. Nakamura, Y. Ohiki, K. Nagaswa and Y. Hama, *Phys. Rev. B*, **45**, 586 (1992).
24. J. Niu, J. Sha, N. Zhang, Y. Ji, X. Ma and D. Yang, *Physica E*, **23**, 1 (2004).