

## 촉매를 이용한 SiC 나노와이어의 성장 및 특성 연구

모영환, 이경선, 사자한, 남기석  
전북대학교 공과대학 화학공학과

### Growth and Characterization of SiC Nanowires using Catalysts

Young Hwan Mo, Kyung Sun Lee, Md. Shajahan, Kee Suk Nahm  
School of Chemical Engineering & Technology, Chonbuk National University

#### 1. 서론

본 연구는 성장온도, 시간 및 공급 기체의 유량 등을 변화시켜 SiC 나노와이어를 성장하고 이에 대한 특성 연구를 수행한 것이다. 나노와이어를 성장하기 위하여 탄소나노튜브를 모체로 이용하였고 원료 기체로는 silane과 propane을 사용하였다. 성장한 나노와이어는 30-40 nm의 직경을 가지고 있으며 입방정상이었다. 나노와이어의 표면형상 및 구조적 특성 연구를 위하여 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), X-선 회절(XRD) 등이 사용되었다. 이와같은 반도체 나노재료의 합성과 응용에 대한 연구는 차세대 반도체 산업 등의 다양한 산업에 응용가능성이 기대되어진다.

#### 2. 이론

탄소나노튜브가 발견된 이래, 나노재료들은 이들이 가지는 독특한 전기적·기계적 특성으로 인하여 관심을 끌어들였다. 그리하여 SiC, Si, GaN, TiO<sub>2</sub> 등과 같은 여러 가지 형태의 나노재료들이 합성되어왔다. 특히 SiC는 우수한 물성으로 인하여 고온, 고출력, 고주파 소자의 재료로 중요성이 더욱 부각되고 있다. 그리고 SiC 나노재료들은 높은 강도, 높은 탄성률, 화학적 안정성과 같은 기계적·열적 특성의 향상에 유용하다. 또한 넓은 밴드갭 에너지를 가지고 있어서 나노전자소자 및 광소자 등에 응용이 가능하다. 이와 같이 SiC 나노와이어는 기존에 합성되어 왔던 분말상과 박막상의 SiC 보다 더 뛰어난 특성을 가질 것으로 기대하여 여러 분야에서 유망받는 재료로 급부상하고 있다.

SiC 나노와이어는 1995년 Dai et al.에 의해 탄소나노튜브를 모체로 이용하여 처음으로 합성되었다[1] 그리고 HF-CVD(hot filament chemical vapor deposition)를 이용하여 Si 기판 위에 SiC 나노와이어가 성장되었고[2], Si-SiO<sub>2</sub> 분말과 탄소나노튜브의 반응을 이용하여 SiC 나노와이어를 성장하는[3] 등 다양한 방법으로 합성되어 왔다.

이에 본 연구에서는 SiC 나노와이어를 합성하고 특성 연구를 하고자 한다. SiC 나노와이어를 성장하기 위하여 화학기상증착 반응기를 사용하였고 금속 촉매 위에 탄소나노튜브를 성장시켜 이 위에 다시 SiC 나노와이어를 성장하는 방법을 이용하였다.

#### 3. 실험

SiC 나노와이어를 성장하기 위하여 탄소나노튜브를 모체로 사용하였고 SiH<sub>4</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>을 주원료가스로 사용하였다. 최적의 성장 조건을 찾기 위하여 원료 가스의 유량비, 성장온도, 성장시간 등을 성장변수로 실험하였다. 모체로 사용할 탄소나노튜브를 성장하기 위하여 Si(100) 기판을 사용하였다. Si 기판은 금속 촉매들이 기판 위에 잘 분산되게 하기 위하여 다공성 실리кон(porous Si)을 제조하였다. 먼저 2×2 cm<sup>2</sup>의 Si(100) 기판을 아세톤에 5분 동안 초음파 세척한 후, Teflon 실린더 반응기에 장착하여 24 M HF 용액에서 60분 동안 양극화(anodization)하였다. 이 반응기의 높이와 직경은 각각 110 mm와 20 mm이다. 다공성 실리콘을 제조한 후, 1 M NaOH 용액에서 다공성 실리콘 층을 제거하였고 이 위에 0.01 M Ni 용액을 떨어뜨려 100 °C에서 12 시간 건조하여 금속 촉매를 실리콘

기판 위에 위치하였다. 이렇게 제조한 금속 촉매 기판을 화학기상증착(chemical vapor deposition) 반응기에 넣고 200 sccm의 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 흘려주고 900 °C에서 10 분 동안 표면처리하였다. 그리고 온도를 700 °C로 낮추고 탄소원료인 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)을 10 sccm 공급한 후 30 분 동안 성장하였다. 탄소나노튜브를 성장한 후에 고주파 유도 화학 증착(rf-inductive chemical vapor deposition) 장치로 옮겨 SiC 나노와이어를 성장하였다. 먼저 2×10<sup>-3</sup> torr에서 30 분 동안 진공상태를 유지한 다음, 1000 sccm의 수소(H<sub>2</sub>) 기체를 흘려주었다. 수소가 충분히 공급되면 1000 °C에서 5 분 동안 기판 표면 처리 공정을 수행하고 1250 °C로 온도를 상승시킨 후 60 분 동안 SiC 나노와이어를 성장하였다. 그리고 성장시 공급된 SiH<sub>4</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 유량은 각각 6 sccm과 8 sccm 이었다.

SiC 나노와이어를 성장한 후에 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM)을 이용하여 표면 형상을 관찰하였고 결정성 및 구조적 특성을 분석하기 위해 ,transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffraction(XRD) 등을 사용하였다.

#### 4. 결과 및 토론

본 연구에서는 SiC 나노와이어를 성장하기 위한 모체로 탄소나노튜브를 이용하였다. 탄소나노튜브 성장에 필요한 금속 촉매를 기판 위에 올리기 위하여 다공성 실리콘 층을 이용하고자 하였다. 이에 p-type Si(100) 기판을 24 M HF 용액을 이용하여 20 mA에서 60 분 동안 양극화하였다. 다공성 실리콘 층을 Si 기판 위에 형성시킨 다음, 1 M NaOH 용액을 이용하여 제거하였다. 그리고 0.01 M의 Ni 용액을 기판 위에 떨어뜨려 금속 촉매를 담지하고 건조시킨 다음, 아세틸렌과 암모니아를 이용하여 탄소나노튜브를 성장하였다.

Fig. 1(a)는 Ni 금속 촉매가 담지된 Si 기판 위에 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> = 10/200 sccm을 공급하고 700 °C에서 30 분 동안 성장한 탄소나노튜브의 FE-SEM 사진이다. 성장된 탄소나노튜브는 얽혀있는 형태이었다. 그리고 Fig. 1(b)에서 나타낸 것처럼 상온에서 Raman 분석 결과, 성장된 탄소나노튜브는 1287, 1606 cm<sup>-1</sup>에서 각각 D-band와 G-band를 확인할 수 있었다. D-band는 그라파이트 시트의 결함이나 튜브 표면에 있는 탄소 입자에 의해 나타나는 피크이고 G-band는 tangential C-C stretching mode를 나타낸다. 그리고 180 cm<sup>-1</sup> 근처에서 관찰되는 radial breathing mode(RBM)가 관찰되지 않는 것으로 보아 다중벽 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. Fig. 2(a)와 (b)는 탄소나노튜브 위에 성장한 SiC 나노와이어의 FE-SEM과 HRTEM 사진이다. 성장한 SiC 나노와이어는 1250 °C에서 60 분 동안 성장한 것으로 공급된 SiH<sub>4</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 유량은 각각 6 sccm과 8 sccm이었다. TEM을 통하여 관찰한 SiC 나노와이어의 직경은 약 30~40 nm 정도였고 HRTEM을 통하여 관찰한 격자간 거리는 약 2.78 nm이었다. 이는 Wei et al.의 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있다[4]. Fig. 3은 성장한 SiC 나노와이어의 라만 스펙트럼이다. 797.87, 973.05 cm<sup>-1</sup>에서 각각 SiC의 TO와 LO mode를 관찰할 수 있었다. 그리고 1520 cm<sup>-1</sup>에서 탄소나노튜브에서 관찰되어지는 G-band 피크가 관찰되었다. 이는 탄소나노튜브가 SiH<sub>4</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 공급으로 인하여 SiC 나노와이어로 변환되는 과정에서 반응이 완전히 이루어지지 않고 tangential C-C stretching mode를 나타내는 G-band가 나타났음을 의미한다[5]. Fig. 4는 성장한 SiC 나노와이어의 XRD 스펙트럼이다. 2θ = 32.3, 68.6°인 곳에서 각각 Si 기판으로부터 나타난 Si(200), (400) 피크가 관찰되었고, 2θ값이 각각 35, 61°에서 각각 SiC(111), (220) 피크를 관찰할 수 있었다. 또한 이 결과로부터 성장한 SiC 나노와이어가 입방정(cubic)상을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 SiC 나노와이어의 표면형상관찰과 구조적 분석을 통하여 성장한 나노와이어의 직경은 30~40 nm 정도이고 입방정상인 것을 알 수 있었다.

#### 5. 결론

고주파 유도 화학 증착 장치를 이용하여 SiC 나노와이어를 성장하였다. 탄소나노튜브를

모체로 하고 1250 °C에서 60 분 동안 성장하였고 이때의 원료기체인 silane와 propane의 유량은 각각 6 sccm과 8 sccm이었다. TEM을 통하여 30~40 nm의 직경을 가진 SiC 나노와이어가 성장된 것을 알 수 있었고 입방정상의 나노와이어가 성장된 것을 알 수 있었다. 그리고 Raman 분석 결과로부터 797.87, 973.05  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-C의 각각 TO, LO mode photon을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 나노재료의 성장과 특성 연구는 나노크기의 소자로의 응용에 중요한 기초연구가 될 것이다.

## 6. 참고문헌

1. H. J. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. S. Fan, C. M. Lieber : Nature(London), 375, 769(1995).
2. X. T. Zhou, N. Wang, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee : Appl. Phys. Lett., 74, 3942(1999).
3. W. Q. Han, S. S. Fan, Q. Q. Li, Y. D. Hu : Science, 277, 1287(1997).
4. B. Q. Wei, J. W. Ward, R. Vajtai, P. M. Ajayan, R. Ma, G. Ramanath : Chem. Phys. Lett., 354, 264(2002).
5. P. Tan, S. -L. Zhang, K. T. Yue, F. Huang, Z. Shi, X. Zhou, Z. Gu : J. Raman Spectrosc., 28, 3613(1997).

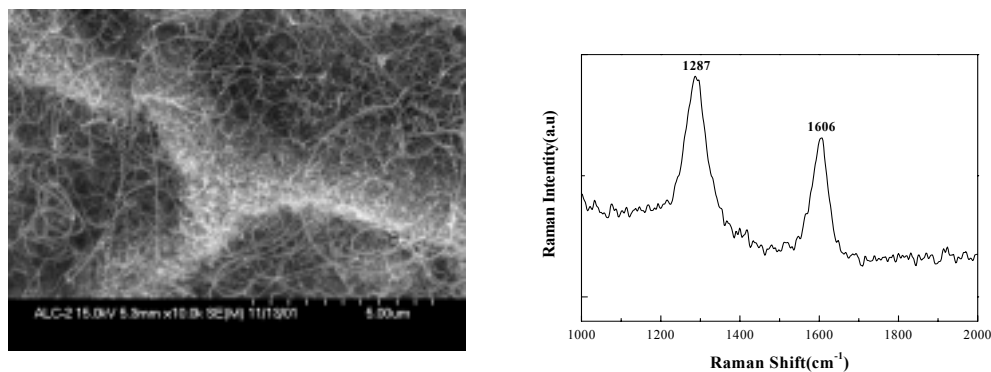


Fig. 1. FE-SEM image(a) and Raman spectrum(b) of carbon nanotubes grown at 700 °C for 30 min with  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{NH}_3$  flow rates of 10 and 200 sccm on Si(100) substrate.

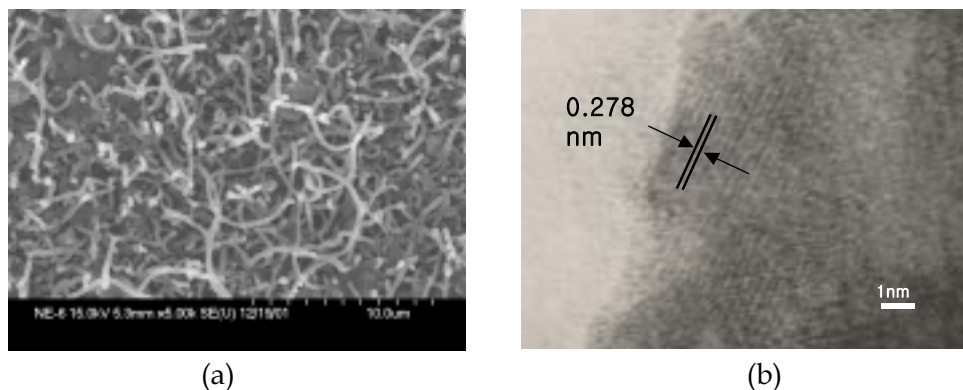


Fig. 2. FE-SEM(a) and HRTEM(b) image of SiC nanowires grown at 1250 °C for 60 min with  $\text{SiH}_4$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  flow rates of 6 and 8 sccm on CNTs/Si(100) substrate.

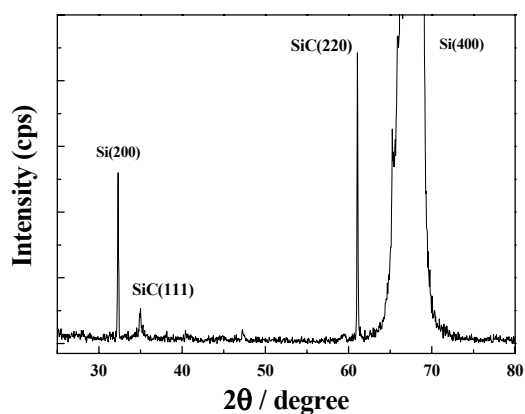


Fig. 3. X-ray diffraction of SiC nanowires grown at 1250 °C for 60 min with SiH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> flow rates of 6 and 8 sccm on CNTs/Si(100) substrate.

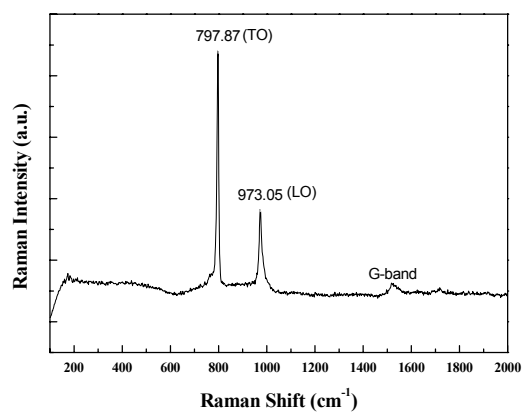


Fig. 4. Raman spectrum of SiC nanowires grown at 1250 °C for 60 min with SiH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> flow rates of 6 and 8 sccm on CNTs/Si(100) substrate.