

RFCVD 장치를 이용하여 성장한 실리콘 나노와이어의 특성

Properties of Silicon Nanowires grown by RFCVD

김재훈^{1,2}, 이형주¹, 신석승¹, 김기영¹, 고춘수¹, 김현숙², 황용규^{1,2}, 이충훈^{1,2,a}
(Jae Hoon Kim^{1,2}, Hyung Joo Lee¹, Seok Seung Sin¹, Ki Young Kim¹,
Chun Soo Go¹, Hyun Suk Kim², Yong Gyo Hwang^{1,2}, and Choong Hun Lee^{1,2,a})

Abstract

We have synthesized silicon nanowires by using RFCVD(Radio Frequency Chemical Vapor Deposition) system on Au deposited p-type Si(100) wafers, and investigated their physical and electrical properties. The silicon nanowires had been grown in the atmospheres of H₂, N₂ and SiH₄ at 10 Torr at the substrate temperatures of 700±5 °C and 810±5 °C, respectively. FE-SEM analysis revealed that diameters of the silicon nanowires are 50~60 nm with the length of several μm. XRD analysis showed that the growth direction of the nanowires is Si[111]. Field emission characteristics showed that the turn-on voltages at the current of 0.01 mA/cm² are 10 V/μm and 8.5 V/μm for the wires grown at 700±5 °C and 810±5 °C, respectively.

Key Words : Silicon nanowires, SiNWs, Field emission, RFCVD(Radio frequency chemical vapor deposition)

1. 서론

실리콘은 자연계에서 이산화규소와 규산염의 형태로 존재하는 물질로써 그 원료가 무한정하게 풍부하다. 또한 안정한 구조특성과 용이한 가공성으로 인하여 전체 반도체 시장에서 전자 소자의 주된 재료로 오랫동안 이용되어 왔다. 그러나 실리콘은 에너지띠 구조가 간접 에너지 금지대폭이고 전자 이동도가 다른 반도체 물질보다 비교적 낮아서 발광효율이 낮은 재료로 보고되고 있어 실리콘을 발광소자로 이용하기는 불가능한 것으로 알려져 왔다[1,2]. 그럼에도 불구하고 실리콘이 지니고 있는 자원의 풍부성, 용이한 가공성과 현재까지 개발된 실리콘 기반 전자소자의 기술력을 이용할 수 있는 장점 때문에 나노 소자를 개발하기 위한 다

양한 연구가 시도되어 왔고, 최근 실리콘 나노 와이어는 나노 디바이스 분야에서 많은 관심을 일으키고 있다[3-9]. 실리콘 나노 와이어의 주성장 방법에는 열화학 기상 증착(thermal chemical vapor deposition)방법[10], laser ablation 방법[11] 등이 있다. 본 연구에서는 Au가 코팅된 p-type (100) 실리콘 웨이퍼에 RFCVD(radio frequency chemical vapor deposition) 장치를 이용하여 성장 온도에 따른 실리콘 나노 와이어 성장 실험을 진행하였고, 성장한 실리콘 나노 와이어의 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험

1 × 1 cm² p-type Si(100) 웨이퍼 위에 E-beam evaporator 장치를 이용하여 Au를 10 nm 두께로 얇게 증착을 하였다. 이 시편을 발열체 위에 고정시키고, RFCVD 장치에 고정을 하였다. 저진공 펌프를 이용하여 반응기안의 진공도를 3×10⁻³ Torr 이하로 유지하였다. 실리콘 나노 와이어를 성장시키

1. 원광대학교 반도체·광 디스플레이학부

2. 차세대 방사선산업기술 지역혁신센터

(전북 익산시 신용동 344-2)

a. Corresponding Author : chlee@wonkwang.ac.kr

접수일자 : 2006. 10. 27

1차 심사 : 2007. 1. 3

심사완료 : 2007. 1. 11

표 1. 실리콘 나노 와이어 실험 조건.

Table 1. Experimental condition of silicon nanowires.

| | | 실험 1 | 실험 2 |
|----------|-----|---|---|
| 촉매 형성 실험 | Gas | N ₂ 10 sccm H ₂ 10 sccm | |
| | 압력 | 10 Torr | |
| | 온도 | 640±5 °C | |
| 성장 실험 | Gas | N ₂ 10 sccm H ₂ 10 sccm SiH ₄ 3 sccm | N ₂ 10 sccm H ₂ 10 sccm SiH ₄ 3 sccm |
| | 압력 | 10 Torr | 10 Torr |
| | 온도 | 700±5 °C | 810±5 °C |

기 위해서는 먼저 촉매를 형성시켜야 하므로 반응기 안에 N₂ 10 sccm과 H₂ 20 sccm을 흐르게 한 후 압력을 10 Torr로 조정을 하였다. RFCVD 장치를 이용하여 발열체를 640±5 °C의 온도로 60분 동안 공정을 진행하면 Au-Si 액상 화합물이 형성이 되었다.

2.1 성장 온도에 따른 실리콘 나노 와이어 성장 실험

형성된 Au-Si 액상화합물에 N₂ 10 sccm, H₂ 20 sccm과 SiH₄ 3 sccm을 흐르게 한 후 압력을 10 Torr로 조정을 하였다. RFCVD 장치로 발열체를 각각 700±5 °C와 810±5 °C로 온도로 유지시킨 후 30분 동안 공정을 진행하면 실리콘 나노 와이어가 성장을 하였다.

성장한 실리콘 나노 와이어의 Field emission 측정을 위해 샘플을 HF(5 %)액에 5분 동안 처리 후 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 640±5 °C에서 Au-Si 액상화합물이 형성된 FE-SEM 사진이다. 30~100 nm의 액상화합물이 실리콘 웨이퍼위에 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 2와 그림 3은 각각 700±5 °C와

810±5 °C에서 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어를 위에서 본 SEM 이미지이다. 길이는 수 마이크로미터이고, 직경은 50~70 nm로 성장하였으며 나노 와이어 위에 Au 촉매가 존재함을 알 수 있다. 낮은 온도에서 성장한 나노 와이어가 균일하게 자랐으나 직경이 굵게 성장하였고, 온도가 높은 경우에는 직경의 굵기가 고르지 못하였고 더욱더 가늘게 성장함을 볼 수 있다. 그림 4와 그림 5는 각각 700±5 °C와 810±5 °C에서 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어의 단면 SEM 사진이다. 낮은 성장 온도에서 표면 근처에 많은 결함들이 존재하고, 높은 온도에서는 결함들은 적어지나 와이어의 굵기가 균일하지 않음을 알 수 있다.

그림 6은 700±5 °C에서 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어의 TEM 사진이다. 그림 6의 경우 주성장 방향은 <022>이고, 격자단면은 {011}이다. 그림 7은 810±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 TEM 사진이다. 주성장 방향은 <111>이고, 격자단면은 {111}이다. 그림 8과 그림 9는 각각 700±5 °C와 810±5 °C에서 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어의 XRD 결과이다. 두 결과가 차이를 보이지 않았는데, Si(200), (400) 피크는 실리콘 웨이퍼의 피크이고, Au(111), (200) 피크는 Au 촉매의 피크이다. Si(111), (220), (331), (422), (511) 피크는 실리콘 나노 와이어의 피크이다. 이 결과로부터 실리콘 나노 와이어의 주성장 방향은 Si[111]임을 알 수 있다. 실리콘 나노 와이어의 FE-SEM 사진과 XRD 결과를 살펴보면 Au 팁이 나노 와이어의 끝부분에서 발견되었다. 이는 실리콘 나노 와이어가 VLS(vapor-liquid-solid) 구조로 성장했음을 알 수 있다[12].

그림 10은 700±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 전계특성으로 0.01 mA/cm²에서 약 10 V/μm 정도가 측정이 되었고, 그림 11은 810±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 전계특성으로 0.01 mA/cm²에서 약 8.5 V/μm 정도가 측정이 되었다. 온도가 높을수록 낮은 turn-on 전계 특성을 보였는데, 이 값은 다른 보고서에서 발표하고 있는 값보다 더 좋은 특성을 나타내고 있다[13,14]. 그러나 810±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 전계특성은 700±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 전계특성보다 불안정한 것을 볼 수 있다. 그 이유는 SEM 사진에서 보듯이 실리콘 나노 와이어의 균일도가 떨어지기 때문에 전계특성이 불안정하게 나타난다고 여겨진다.

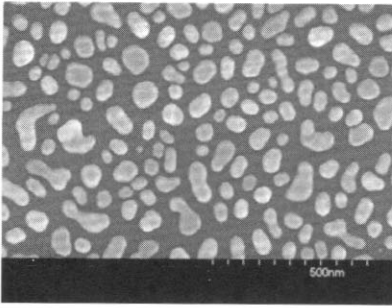


그림 1. 640±5 °C에서 생성된 30~100 nm 크기의 Au-Si 액상화합물.

Fig. 1. A FE-SEM(Hitachi S-4700) image of about 30~100 nm Au-silicide, pre-processed at 640±5 °C for 60 min.

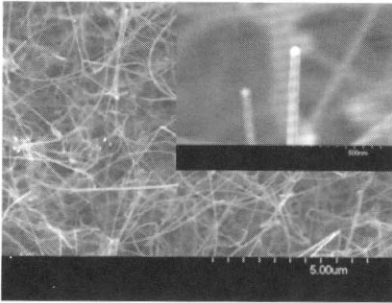


그림 2. 700±5 °C에서 RFCVD 장치를 이용해 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어 SEM 사진.

Fig. 2. FE-SEM(Hitachi S-4700) images of the silicon nanowires at 700±5 °C using RFCVD(radio frequency chemical vapor deposition) for 30 min.

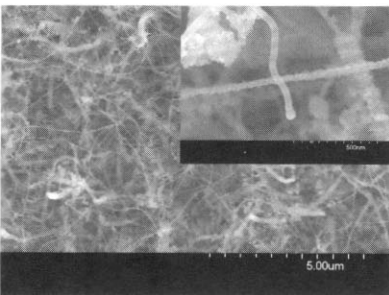


그림 3. 810±5 °C에서 RFCVD 장치를 이용해 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어 SEM 사진.

Fig. 3. FE-SEM(Hitachi S-4700) images of the silicon nanowires at 810±5 °C using RFCVD for 30 min.

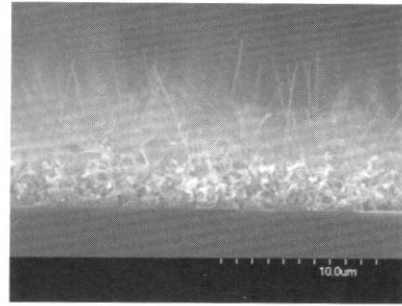


그림 4. 700±5 °C에서 RFCVD 장치를 이용해 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어의 SEM 단면 사진.

Fig. 4. FE-SEM(Hitachi S-4700) cross section images of the silicon nanowires at 700±5 °C using RFCVD for 30 min.

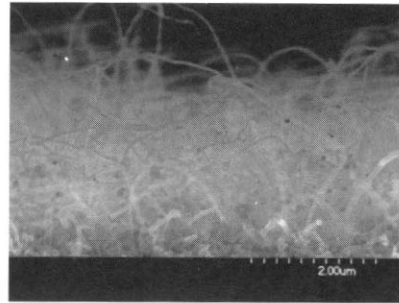


그림 5. 810±5 °C에서 RFCVD 장치를 이용해 30분 동안 성장한 실리콘 나노 와이어의 SEM 단면 사진.

Fig. 5. FE-SEM(Hitachi S-4700) cross section images of the silicon nanowires at 810±5 °C using RFCVD for 30 min.

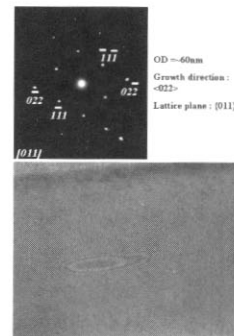


그림 6. 700±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 TEM 사진.

Fig. 6. TEM(Jeol 2010) images of the silicon nanowires at 700±5 °C.

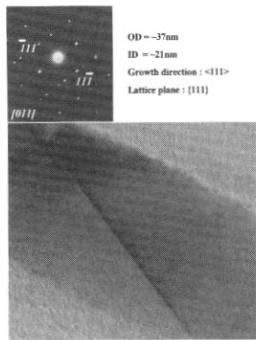


그림 7. 810±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 TEM 사진.

Fig. 7. TEM(Jeol 2010) images of the silicon nanowires at 810±5 °C.

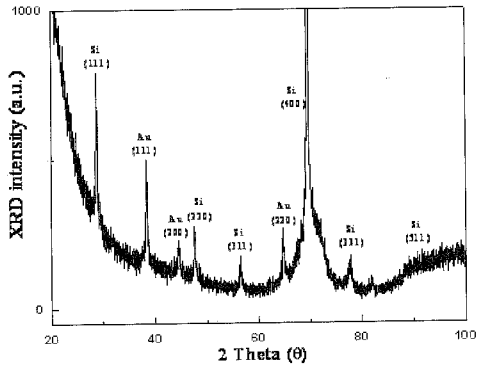


그림 8. 700±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 XRD 결과.

Fig. 8. XRD data of the silicon nanowires at 700±5 °C.

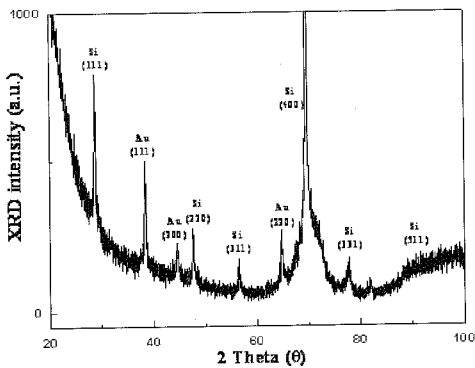


그림 9. 810±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 XRD 결과.

Fig. 9. XRD data of the silicon nanowires at 810±5 °C.

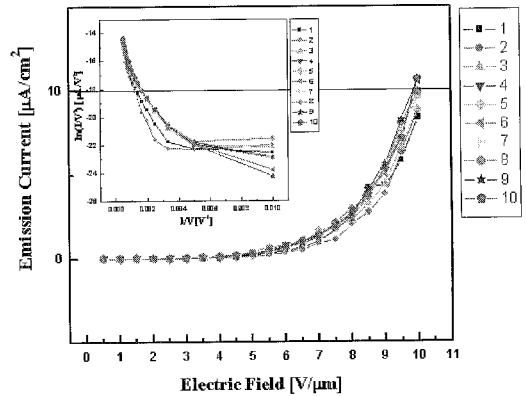


그림 10. 700±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 전계 특성.

Fig. 10. Field emission data of the silicon nanowires at 700±5 °C.

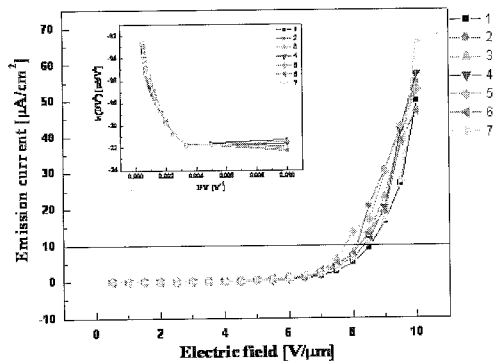


그림 11. 810±5 °C에서 성장한 실리콘 나노 와이어의 전계 특성.

Fig. 11. Field emission data of the silicon nanowires at 810±5 °C.

4. 결론

RFCVD(Radio Frequency Chemical Vapor Deposition, 유도가열 화학기상증착) 장치에서 실리콘 나노와이어를 성장 하였다. 10 nm의 Au 층을 Si(100) 웨이퍼 위에 증착한 후 N₂ 10 sccm과 H₂ 20 sccm을 흐르게 한 후 10 Torr에서 640±5 °C의 온도로 60분 동안 공정을 진행하면 Au-Si 액상화합물이 형성이 되었다. SiH₄ 가스를 Si 소스 가스로 사용하여 700±5 °C와 810±5 °C에서 실리콘 나노 와이어의 성장실험을 진행하면 thermal stress

에 의해 와이어가 휘어지는 모습을 볼 수 있었다. XRD 데이터로부터 실리콘 나노 와이어의 주성장 방향이 Si[111]임을 알 수 있었다. 성장한 실리콘 나노 와이어의 전계 특성은 높은 온도에서 성장한 나노 와이어가 더 낮은 turn-on voltage 값을 가졌는데, 이는 CNT의 방향에 따른 전계특성[15]에서 보고된 현상처럼 CNT 바깥쪽의 결함으로 인해 전계방출이 많이 일어나는 것을 실리콘 나노 와이어에서도 동일하게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 원광대학교 2004년도 교내 연구비 지원에 의하여 이루어졌습니다.

참고 문헌

- [1] S. S. Iyer and Y. H. Xie, "Light emission from silicon", *Science*, Vol. 26, p. 40, 1993.
- [2] K. H. Jung, S. Shih, D. L. Kwong, T. George, T. L. Lin, H. Y. Liu, and J. Zavada, "Photoluminescence, structure, and composition of laterally anodized porous Si", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, p. 3363, 1992.
- [3] Y. Cui and C. M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks", *Science*, Vol. 291, p. 851, 2001.
- [4] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "High performance silicon nanowire field effect transistors", *Nano Letters*, Vol. 3, p. 149, 2003.
- [5] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong, and S. T. Lee, "Small-diameter silicon nanowire surfaces", *Science*, Vol. 299, p. 1874, 2003.
- [6] A. M. Morales and C. M. Liber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science*, Vol. 279, p. 208, 1998.
- [7] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, and B. A. Korgel, "Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires", *Science*, Vol. 287, p. 1471, 2000.
- [8] D. P. Yu, Y. J. Xing, Q. L. Hang, H. F. Yan, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, "Controlled growth of oriented amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid(SLS) mechanism", *Physica E*, Vol. 9, p. 305, 2001.
- [9] K. K. Lew, C. Reuther, A. H. Carim, J. M. Redwing, and B. R. Martn, "Template-directed vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 20, p. 389, 2002.
- [10] T. I. Kamins, R. S. Williams, Y. Chen, Y. L. Chang, and Y. A. Chang, "Chemical vapor deposition of Si nanowires nucleated by $TiSi_2$ islands on Si", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 562, 2000.
- [11] D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, G. W. Zhou, Z. G. Bai, Z. Zhang, and S. Q. Feng, "Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature", *Solid State Commun.*, Vol. 105, p. 403, 1998.
- [12] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 4, p. 8, 1964.
- [13] C. Li, G. Fang, S. Sheng, Z. Chen, J. Wang, S. Ma, and X. Zhao, "Raman spectroscopy and field electron emission properties of aligned silicon nanowire arrays", *Physica E*, Vol. 30, p. 169, 2005.
- [14] B.-R. Huang, J.-F. Hsu, and C.-S. Huang, "The effects on the field emission properties of silicon nanowires by different pre-treatment techniques of Ni catalysts layers", *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 14, p. 2105, 2005.
- [15] Y. Chen, D. T. Shaw, and L. Guo, "Field emission of different oriented carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 2469, 2000.