

## Direct synthesis mechanism of amorphous $\text{SiO}_x$ nanowires from Ni/Si substrate

W.Y. Song\*, T.I. Shin\*\*, H.J. Lee\*\*, H. Kim\*\*, S.-W. Kim\*\*\* and D. H. Yoon\*\*\*\*†

\*Sungkyunkwan Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*\*Dept. of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*\*\*School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received November 3, 2006)

(Accepted November 22, 2006)

**Abstract** The amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires were synthesized by the vapor phase epitaxy (VPE) method.  $\text{SiO}_x$  nanowires were formed on silicon wafer of temperatures ranged from 800~1100°C and nickel thin film was used as a catalyst for the growth of nanowires. A vapor-liquid-solid (VLS) mechanism is responsible for the catalyst-assisted amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires synthesis in this experiment. The SEM images showed cotton-like nanostructure of free standing  $\text{SiO}_x$  nanowires with the length of more than about 10  $\mu\text{m}$ . The  $\text{SiO}_x$  nanowires were confirmed amorphous structure by TEM analysis and EDX spectrum reveals that the nanowires consist of Si and O.

**Key words** Nanowires synthesis, Growth mechanism, Vapor phase epitaxy method

## Ni/Si 기판을 사용하여 성장시킨 비결정질 $\text{SiO}_x$ 나노 와이어의 성장 메커니즘

송원영\*, 신동익\*\*, 이호준\*\*, 김형섭\*\*, 김상우\*\*\*, 윤대호\*\*\*\*†

\*성균나노과학기술원, 수원, 440-746

\*\*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

\*\*\*금오공과대학교, 구미, 730-701

(2006년 11월 3일 접수)

(2006년 11월 22일 심사완료)

**요약** Vapor phase epitaxy(VPE)법을 사용하여 amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires를 성장시켰다. Ni thin film을 촉매로 사용하여 Si 기판위에 800~1100°C 범위의 온도에서 성장시켰으며,  $\text{SiO}_x$  nanowires의 성장 메커니즘은 Vapor-liquid-solid(VLS)으로 확인되었다.  $\text{SiO}_x$  nanowires의 shape와 morphology는 scanning electron microscope(SEM)으로 분석하였으며, cotton-like형태 이고 길이는 10  $\mu\text{m}$  정도였다. 그리고 구조적 특징은 transmission electron microscope(TEM)으로 관찰하였고,  $\text{SiO}_x$  nanowires의 성분 분석은 energy dispersed X-ray spectroscopy(EDS)로 하였다. EDX spectrum으로 nanowires가 Si와 O로 구성되어 있음을 확인하였다.

### 1. 서론

Nanowires와 nanotubes 같은 nanometer의 직경을 가지는 One-dimensional(1D) 구조는 size effect의 기초 현상을 물리적, 광학적, 전기적, 기계적 특성으로 이해하고 응용하는데 있어 중요한 물질로 알려져 있으며 1D 나노구조의 합성은 중요한 나노기술의 한 분야로 인식되고 있다[1, 2]. Silicon과 silica 나노구조는 light-emitting

소자로 응용함에 있어 상당한 이목이 집중되고 있다. Amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires의 합성 방법으로는 다양한 접근이 있는데, vapor phase transport[3], excimer laser ablation[4], physical and thermal chemical evaporation [5], thermal chemical vapor deposition[6], thermal oxidation[7], 그리고 solution method[8]와 같은 방법이 있다. 이들은 반도체 박막 합성에도 많이 사용되어왔던 기법들이지만 반도체 박막 공정에서와는 달리 nanowires 합성 시 반응 가스를 일정한 유량으로 정확하게 시스템에 공급되게 해야 하는 등 공정상에 어려움이 있다.

본 연구에서는 vapor phase epitaxy(VPE)법을 사용하여 Si 기판위에 Ni 촉매를 사용하여 비결정질  $\text{SiO}_x$  nanowires

†Corresponding author

Tel: +82-290-7361

Fax: +82-290-7371

E-mail: dhyoon@skku.edu

를 성장시켰다. 촉매로 사용한 Ni이 Si 기판으로 확산되는 현상을 억제해 보고자 TiN buffer layer를 사용하여 실험하였다. 성장된 nanowires은 먼저 SEM(PHILIPS : XL 30 ESEM-FEG) 이미지를 통해 확인하였고, TEM(JEOL : JEM-2100F)과 EDS 분석을 통해 구조적 특성과 성분 조성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 *p*-type silicon (111) wafer를 기판으로 사용하였고 공정 전 실시한 sample cleaning은 초음파 세척기를 사용하였다. 촉매로 사용하게 될 Ni thin film은 RF sputtering을 통해 증착하였다. Ni 촉매를 nano particle로 만들기 위해 800~850°C의 chamber에서 NH<sub>3</sub>(99.99%) 가스를 400~500 sccm 단위로 주입 하면서 40~50분 단위로 etching 공정을 하였다. 준비된 샘플을 기판으로 사용하여 1000~1100°C에서 분위기 가스인 high purity Ar (99.999%)의 유량을 2000~2500 sccm 으로 조절하면서 40~50분 동안 nanowires를 성장시켰다. 여기서 TiN buffer layer를 Ni과 Si 사이에 증착한 후 같은 실험 조건으로 재차 실험하였다. 이는 온도 변화에 따라 Ni nano particle이 Si 기판 위에서 비정질 SiO<sub>x</sub> nanowires의 촉매 작용을 하여 nanowires의 성장 메커니즘을 가능케 하는지 알아보기 위해 실시하였다. 또한 buffer layer에 따른 결정의 구조적 특성의 변화를 관찰하는데 목적을 두었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si 기판 위에 높은 밀도로 성장된 비정질 SiO<sub>x</sub> nanowires의 SEM 이미지이다. Fig. 1(a)는 cotton-like 모양으로 random하게 성장한 비정질 SiO<sub>x</sub> nanowires의 표면 형상이다. 이미지에서 관찰할 수 있듯이 성장된 SiO<sub>x</sub> nanowires의 shape과 morphology는 결정질 형태가 아닌 비정질 형태로 보여졌다. 통하여 성장된 SiO<sub>x</sub> nanowires는 결정질이 아닌 비결정질로 확인되었다. Fig. 1(b)의 이미지는 SiO<sub>x</sub> nanowires의 단면인데 여기서 nanowires의 길이는 약 10 μm이고 직경은 30~100 nm임을 확인할 수 있다. 일반적으로 고온에서 Ni과 Si은 nickel silicide(NiSi) 화합물을 형성하게 된다. 이때 기판에서 Si원자가 화합물 방향으로 점점 확산되어 표면으로 표출되며 분위기 속의 산소와 결합하여 SiO<sub>x</sub> nanowires를 형성하게 된다. Fig. 1(c)은 성장온도가 800~850°C 정도로 낮은 경우의 SEM 이미지이다. 이를 통하여 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. 일정 임계온도 이하일 경우 Ni와 Si의 화합물 형성이 억제 되어 SiO<sub>x</sub> nanowires가

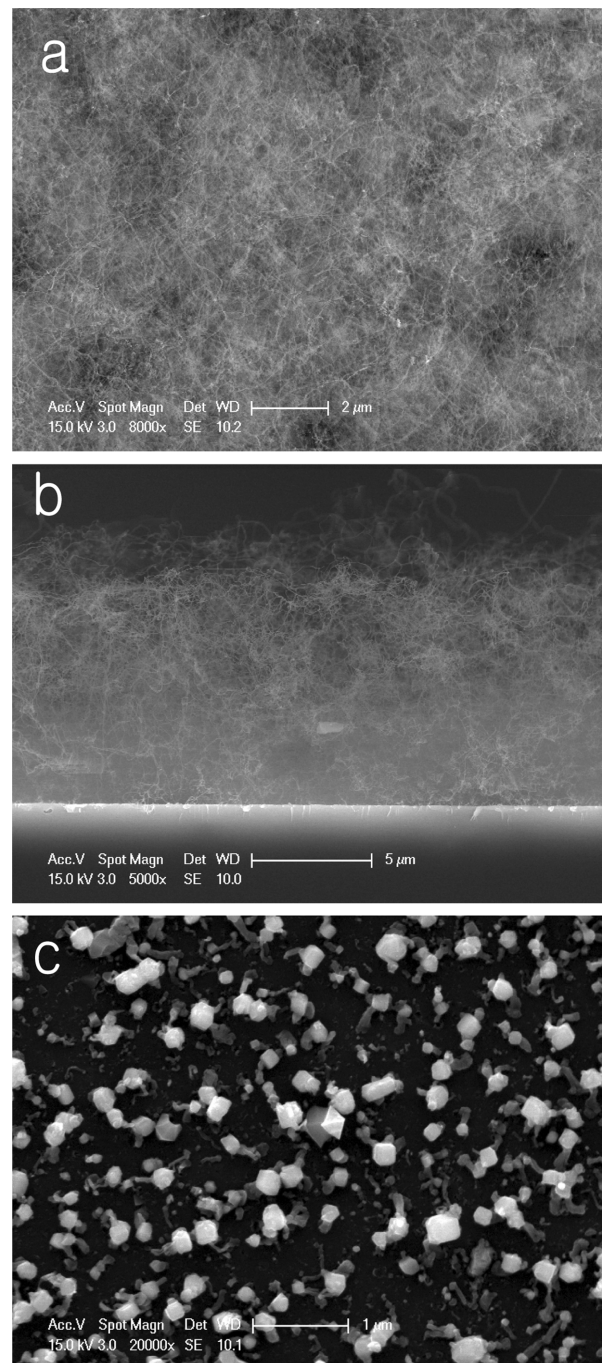


Fig. 1. SEM images of SiO<sub>x</sub> nanowires (Ni catalysts/Si substrate) (a) Surface morphology of SiO<sub>x</sub> nanowires, (b) Cross-section of SiO<sub>x</sub> nanowires, (c) SiO<sub>x</sub> nanowires at low temperature (800~850°C).

성장 하지 못하며, 또한 Si의 확산속도가 저하되어 산소와의 결합이 억제되었다. Ni-Si 화합물은 950°C보다 낮은 경우 six stable intermetallic 상으로 존재한다. Ni<sub>2</sub>Si 상의 경우 200~350°C 온도 범위에서 관찰되고, 700°C 이상의 온도에서는 NiSi 상으로 존재한다[9].

SiO<sub>x</sub> nanowires의 결합식은  $Si + xH_2O = SiO_x + xH_2$ 이다.

비정질 nanowires의 합성 메커니즘은 screw dislocation 모델과 Vapor-Liquid-Solid(VLS) 모델이 있는데, 첫번째 모델은 본 연구에서 합성한 비정질  $\text{SiO}_x$  nanowires의 성장 메커니즘을 설명하는데 있어 적합하지 않다. 두번째로 Vapor phase에서의 합성을 기반으로 하는 기법 중 VLS 모델은 단결정 구조의 nanowires 대량 합성에 가장 많이 적용되고 있다. 고체 nanowire의 성장은 액체 촉매에 gas-source(vapor) growth medium을 작용시켜 촉매와 eutectic mixture를 만들면서 성장이 시작된다. Ni를 촉매로 하는 Si nanowires 합성을 살펴보면, 먼저 반응로에 촉매 물질인 Ni 박막을 증착한 후 나노 입자 사이즈로 에칭한 sample을 넣고 Ar 가스를 공급하며 고온으로 올리면, Ni 나노 입자 표면에 Si와 quartz tube 안에 있는  $\text{O}_2$ 가 결합하게 되고 용융점 이상에서 Ni-Si 혼합 용액 방울이 형성된 뒤, 과공급되는  $\text{O}_2$  가스에 의해 solid-liquid interface로 부터 한 방향으로 nanowires이 자라게 되는 것이다. 과포화 되어 지는 반응 가스에 의해 solid-liquid interface에서 대칭성이 깨지는 것이 VLS 합성 기법에서 1차원 나노 결정 형성에 중요한 단

계라 할 수 있다. 또한 촉매와 반응가스의 혼합용액 droplet은 nanowires 합성시 일종의 template로 작용한다고 할 수 있으므로 촉매 입자 크기를 조절함에 따라 합성되는 nanowire의 직경을 제어할 수 있다. Nanowire의 길이는 반응시간에 비례하므로 nanowire의 길이 역시 제어 가능하다. VLS 합성기법에서 문제가 되는 것은 합성하려는 nanowires 물질과 잘 맞는 적절한 촉매 물질을 선택하는 것인데, 현재로서는 각 물질들의 equilibrium phase diagram 분석을 통하여 촉매 물질들을 결정하고 있다.

Fig. 2는 TiN 박막을 Si과 Ni 사이에 buffer layer로 증착한 후 성장시킨  $\text{SiO}_x$  nanowires의 SEM 이미지이다. Fig. 2(a)는 amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires 이 제한적으로 성장된 것을 보여준다. Fig. 2(b)는  $\text{SiO}_x$  nanowires의 cross-section을 볼 수 있는데 여기서  $\text{SiO}_x$  nanowires의 길이는 약  $1 \mu\text{m}$ 이고 직경은 80~100 nm이다. 이 결과를 통하여 TiN buffer layer가 Ni과 Si 사이의 nickel silicide(NiSi) 화합물을 형성을 억제한 것을 알 수 있었다. 실험공정시간이 길어짐에 따라 nickel silicon 화합물이 TiN buffer layer 속으로 확산되어  $\text{SiO}_x$  nanowires를 생성하게 된다. 또한 TiN buffer layer는 catalysts 작용을 하는 Ni 이 quartz tube 안에 있는 O와 Si 기판과의 접촉을 방해하는 것으로 보여진다. 이로 인해  $\text{SiO}_x$  nanowires의 성장 메커니즘을 지연시키는 작용을 하여 nanowires 직경이 짧아지고 두께가 두꺼워진다.

Fig. 3(a)와 3(b)는 저배율 및 고배율의 TEM 이미지이다. 성장한  $\text{SiO}_x$  nanowires는 비정질 구조인 것으로 확인되었다. Fig. 3(c)는 성장된  $\text{SiO}_x$ 의 EDX spectrum이다. 이 Spectrum에서 보여주듯이 성장된  $\text{SiO}_x$  nanowires는 Si과 O로 구성 되어 있다. 또한 Table 1에서  $\text{SiO}_x$  nanowires의 Atomic %를 볼 수 있는데, Si과 O가 1 : 2의 비율로 이루어진 비정질  $\text{SiO}_2$  nanowires임을 확인할 수 있었다. 여기서 C와 Cu가 관찰된 것은 TEM sample grid의 성분이다.

### 3. 결 론

VPE법을 사용하여 비정질  $\text{SiO}_x$  nanowires를 성장시켰다. 성장 온도는 Ni 박막을 촉매로 사용하여 Si 기판 위에  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 성장시켰다. VLS 메커니즘을 가지고 성장하는 비정질  $\text{SiO}_x$  nanowires를 확인할 수 있었다. 성장온도가 낮을 경우 nickel silicon 화합물이 형성되지 않아  $\text{SiO}_x$  nanowires 성장이 되지 않았다. Ni 촉매와 Si 기판 사이에 TiN buffer layer를 사용하였을 때 성장이 잘 일어나지 않았다.  $\text{SiO}_2$  nanowires 형성 할 때 Ni과 Si이 반응하여 생성된 nickel silicon 화

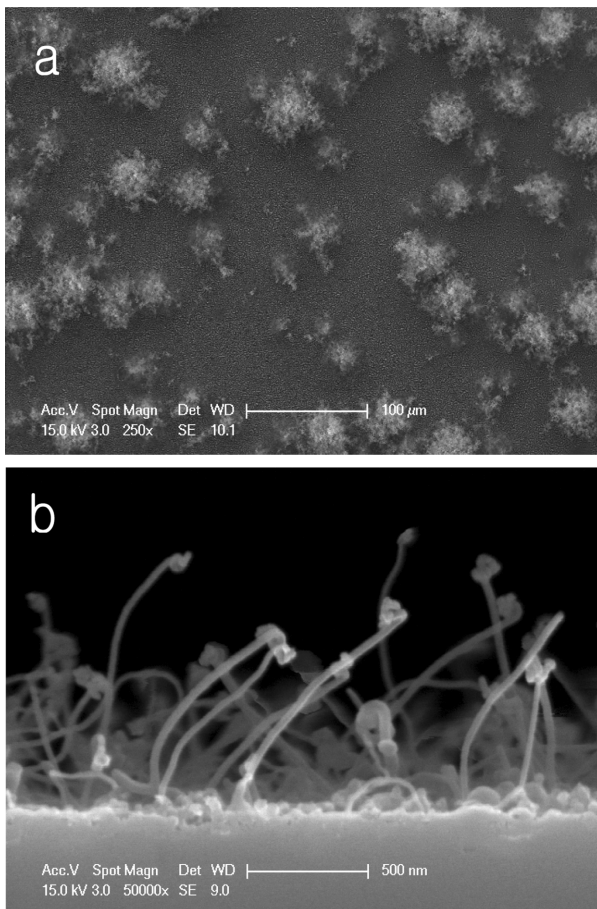


Fig. 2. SEM images of  $\text{SiO}_x$  nanowires (Ni catalysts/TiN buffer layer/Si substrate) (a) Surface morphology of  $\text{SiO}_x$  nanowires, (b) Cross-section of  $\text{SiO}_x$  nanowires.

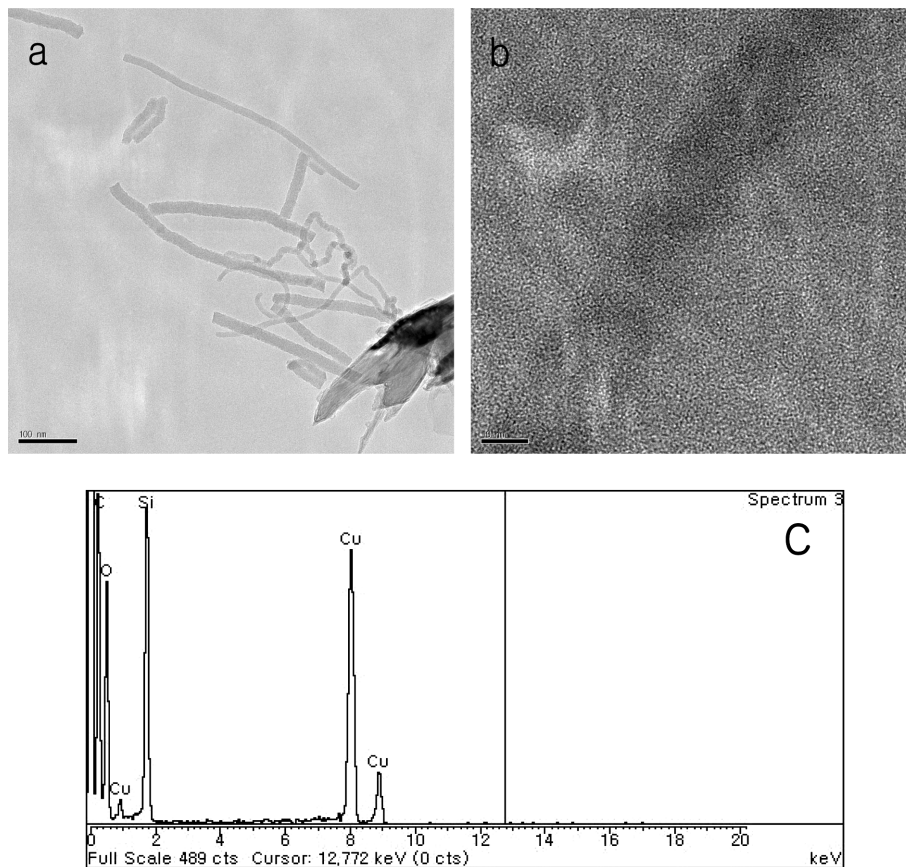


Fig. 3. TEM images of SiO<sub>x</sub> nanowires and EDX analysis (a) Low-magnification TEM image of SiO<sub>x</sub>, (b) HRTEM image of SiO<sub>x</sub> nanowire, (c) Chemical composition of SiO<sub>x</sub> nanowire.

Table 1  
An EDX spectrum of SiO<sub>x</sub> nanowire

Element	Weight %	Atomic %
C <sub>K</sub>	29.47	51.82
O <sub>K</sub>	18.20	24.02
Si <sub>K</sub>	16.12	12.12
Cu <sub>K</sub>	36.22	12.04
Totals	100.00	

합물은 성장온도와 buffer layer에 영향을 받는 것으로 확인하였다.

## 참고 문헌

- [ 1 ] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature (London)* 354 (1991) 56.
- [ 2 ] A. Morales and C. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science* 279 (1998) 208.
- [ 3 ] C.X. Xu, X.W. Sun, M.B. Yu, Y.Z. Xiong, Z.L. Dong and J.S. Chen, "Magnetic nanocables-silicon carbide sheathed with iron-oxide-doped amorphous silica", *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5364.
- [ 4 ] Y.Q. Zhu, W.B. Hu, W.K. Hsu, M. Terrones, N. Grobert, T. Karali, H. Terrones, J.P. Hare, P.D. Townsend, H.W. Kroto and D.R.M. Walton, "A simple route to silicon-based nanostructures", *Adv. Mater.* 11 (1999) 844.
- [ 5 ] B. Zheng, Y.Y. Wu, P.D. Yang and J. Liu, "Fabrication of single-crystal alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods by displacement reactions", *Adv. Mater.* 14 (2002) 122.
- [ 6 ] Z.Q. Liu, W.Y. Zhou, L.F. Sun, D.S. Tang, X.P. Zou, Y.B. Li, C.Y. Wang, G. Wang and S.S. Xie, "Growth of amorphous silicon nanowires", *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001) 523.
- [ 7 ] J.Q. Hu, Y. Jiang, X.M. Meng, C.S. Lee and S.T. Lee, "A simple large-scale synthesis of very long aligned silica nanowires", *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 339.
- [ 8 ] C.L. Shao, H. Kim, J. Gong and D. Lee, "Nickel titanate nanofibers by electrospinning", *Nanotechnology* 12 (2002) 635.
- [ 9 ] G. L. P. Berning and L. L. Levenson, "Diffusion of nickel in silicon below 475°C", *Thin Solid Films* 55 (1978) 473.