

1차원 ZnO 나노막대 형성에 대한 ZnO 템플레이트 두께의 영향

The effects of ZnO template thickness for synthesis of the 1-D ZnO nanorods

공보현¹, 김영이¹, 박태은¹, 조형균²

¹동아대학교 신소재공학과, ²성균관대학교 신소재공학부

1. 서론

나노선, 나노막대, 나노튜브를 포함한 1차원 형태의 나노구조 반도체들은 미래 전자 및 광소자 산업에 중요한 역할을 할 것으로 기대하고 있으며, FED, x-선 소스, 센서, 광소자 등의 응용분야에서 물리적으로 우수한 특성과 함께 가격적인 측면에서도 우수한 경쟁력이 예상된다. 그중 ZnO는 최근 가장 많이 연구되고 있는 반도체 물질중의 하나이다.

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로서, 넓은 밴드갭(3.37eV)과 큰 엑시톤(exciton) 결합 에너지(60meV)를 가지고 있어 상온에서도 높은 재결합 효율이 기대되는 exciton 전이가 가능하다. 현재까지 ZnO 나노막대는 Si 기판위에 여러 종류의 금속 촉매를 이용해 합성되었으나, 사용된 금속들은 소자의 불순물로 작용하는 큰 단점을 가지고 있다. 반면에 ZnO 템플레이트를 이용해 ZnO 나노막대를 성장시킬 경우 나노막대는 템플레이트의 c-축 방향을 따라 성장하기 때문에 수직방향으로만 성장을 시킬 수 있으며 불순물 문제도 제거된다.

본 연구는 열기상증착방법(thermal evaporation)으로 금속 촉매 대신 ZnO 템플레이트를 이용하여 ZnO 나노막대를 합성하였고, ZnO 템플레이트의 두께에 따른 ZnO 나노구조의 형태 변화 및 구조적특성에 관한 영향을 연구하였다. 구조적 특성에 대한 변화는 주사전자현미경(Scanning electron microscope ; SEM)과 초고전압 투과전자현미경(High voltage electron microscope ; HVEM)을 이용해 분석 하였다.

2. 실험 방법

기판으로 사용된 ZnO 템플레이트는 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용해 합성하였으며, 기판은 Si(111) 기판을 사용하였고, 기판 표면부의 오염물질을 제거하기 위해 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척기로 세척을 하였다. 타겟은 ZnO(99.99%)를 사용하였다. 마그네트론 스퍼터링으로 합성된 ZnO 템플레이트를 열기상증착방법으로 ZnO 나노구조를 합성하였다. 수평로를 사용하였으며, 반응온도 70

0°C에서 Zn(99.99%) 분말에 산소를 직접 반응 시켜 합성하였다. Ar 가스와 O₂ 가스를 각각 운반가스와 반응가스로 사용하였다. Zn 분말은 알루미늄 보트에 넣어 반응노 내의 석영관 중앙 부분에, ZnO 템플레이트 기판은 Zn 분말에서 수직으로 10mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 석영관은 진공펌프를 이용해 15분 동안 압력을 10⁻³torr까지 내린 후, 500sccm의 Ar 가스로 반응노의 세정을 실시하였다. 이후 온도를 23°C/min로 30분 동안 700°C까지 상승시켰고, 온도를 올리는 동안에도 Ar 가스를 500sccm으로 계속 흘려주었다. 온도가 700°C가 되면 동일한 Ar 가스와 함께 O₂ 가스를 10sccm으로 흘려주었다.

실험에 사용된 ZnO 템플레이트는 모두 3개이고, 시편 A의 ZnO 템플레이트 두께는 약 150nm, 시편 B의 ZnO 템플레이트 두께는 약 210nm, 그리고 시편 C의 두께는 약 400nm 이다.

ZnO 나노구조의 형태 및 구조적 특성을 FESEM과 HVEM으로 분석하였다. 그리고 결정학적 특성은 XRD를 이용해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

실험에 사용된 ZnO 템플레이트의 두께는 각각 150nm, 210nm, 400nm 이다. 그림 1은 두께가 서로 다른 ZnO 템플레이트 위에 열기상증착방법으로 ZnO 나노구조를 합성시킨 모습을 보여주고 있다. (a)는 ZnO 템플레이트의 두께가 150nm인 기판위에 ZnO 나노구조를 합성한 사진이다. 일부분 ZnO 나노막대 구조가 합성된 것을 관찰할 수 있으나 나노 막대가 형성된 바로 밑부분에는 2~3개의 나노막대가 서로 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 성장 방향이 일정하지 않음을 알 수 있다. 이는 그림 2의 (a)는 HR 이미지에서 알 수 있다. 그림 2는 시편 A(150nm)의 ZnO 템플레이트 내 grain boundary 를 단면으로 보여 주는 사진이다. 그림의 빨간선은 grain 내의 c면을 표시한 것이다. grain boundary 를 사이에 두고 양쪽의 c면이 조금 틀어져 있는 것을 볼 수 있다. ZnO 나노구조의 성장방향은 ZnO 템플레이트의 성장방향과 동일하게 성장하기 때문에 결국 성장방향의 불균일함을 야기 시킨다. 그림 1의 (b)는 ZnO 템플레이트의 두께가 210nm인 시편위에 ZnO 나노구조를 합성한 것이다. (a)와는 다르게 거의 직경이 동일하고 성장방향도 일치하는 것을 볼 수 있다. 그림 2의 (b)는 시편 B의 템플레이트 HR 이미지이다. grain boundary 를 중심을 양쪽 grain의 c면이 평행한 것을 볼 수 있다. 성장방향을 결정하는 초기 템플레이트의 성장방향이 서로 grain에 상관없이 c면이 평행하기 때문에 그 위에 성장한 ZnO 나노구조도 일정한 방향으로 성장한 것이다. 그림 1의 (c)는 ZnO 템플레이트의 두께가 400nm인 시편위에 ZnO 나노구조를 성장한 것이다. 나노막대의 형상은 나타나지 않고 망상구조의 형태를 볼 수 있다. 그림 2의 (c)에서 grain과 grain 사이의 c면이 완전히 일치하는 것을 볼 수 있다. 그래서 그위에

성장한 ZnO 나노구조는 거의 따로 분리되지 않고 동시에 성장하여 나노막대의 형상이 아닌 망상구조로 성장한 것이다.

그림 3은 시편 A, B, C 의 HVEM의 단면 사진이다. (a)는 시편 A의 단면 사진이다. 스퍼터링으로 성장한 ZnO 템플레이트 위에 약 600~650nm 정도 film 형태로 더 성장한 뒤 그위에 나노막대의 형태를 관찰 할 수 있다. 그림 1에서와 마찬가지로 나노막대의 밑부분이 서로 붙어 있는 것을 확인 할 수 있다. (b)는 시편 B의 단면사진으로, ZnO 템플레이트 위에 약 100~150nm 정도 film으로 성장을 하고 그 위에 ZnO 나노막대가 성장한 것을 볼 수 있다. (c)는 시편 C의 단면 사진이다. ZnO 템플레이트 위에 약 550~600nm 정도 film형태로만 성장한 것을 관찰 할 수 있다. (d)는 시편 B의 Si(111)기판과 그 위에 성장시킨 ZnO 템플레이트의 HR 이미지이다. Si 기판위에 산화막이 형성되어 있고, 그 윗쪽에 ZnO 템플레이트가 성장되어 있다. 성장한 ZnO 템플레이트는 Si 기판과 수직을 이루는 것을 관찰 할 수 있다.

그림 4는 시편 A, B, C의 ZnO 템플레이트와 그 위에 성장한 ZnO 나노구조의 XRD 결과이다. (a)~(c)는 시편 A, B, C의 템플레이트를 측정된 그림이다. 모든 시편에서 ZnO(0002) peak과 ZnO(0004) peak의 강도가 큰 것으로 보아 c-축으로 잘 성장된 것을 알 수 있다. (d)~(f)는 템플레이트 위에 ZnO 나노구조를 성장시킨 후 XRD를 측정된 결과이다. 마찬가지로 ZnO(0002) peak과 ZnO(0004) peak 이 강하게 나타나는 것으로 보아 먼저 성장시킨 ZnO 템플레이트의 성장방향을 따라 ZnO 나노구조가 성장한 것을 알 수 있다. 특히 템플레이트에서 나타난 ZnO(100) peak 이 나노구조의 성장이후 시편 B에서만 나타나지 않는 것을 볼 수 있다.

3. 결론

본 실험은 ZnO 템플레이트를 사용하여 열기상증착법으로 ZnO 나노구조의 합성을 수행 하였고, ZnO 템플레이트의 두께를 변화시켜 ZnO 나노구조의 형태변화와 구조적 특성에 대해 연구하였다. ZnO 템플레이트의 두께에 의해 ZnO 나노막대 및 망상구조의 합성을 관찰 하였다. 또한 ZnO 템플레이트의 두께 뿐만 아니라 템플레이트의 표면특성과 성장방향 등이 ZnO 나노구조에 많은 영향을 주는 것을 관찰 할 수 있었다.

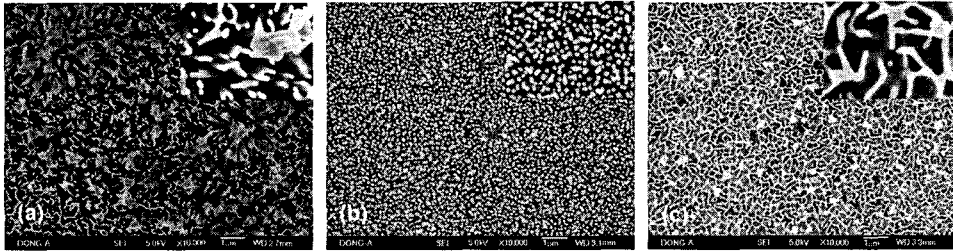


Fig. 1. ZnO 템플레이트의 두께를 달리하여 합성시킨 각 시편의 SEM 이미지이다. (a)는 시편 A, (b)는 시편 B, (c)는 시편 C, 이다.

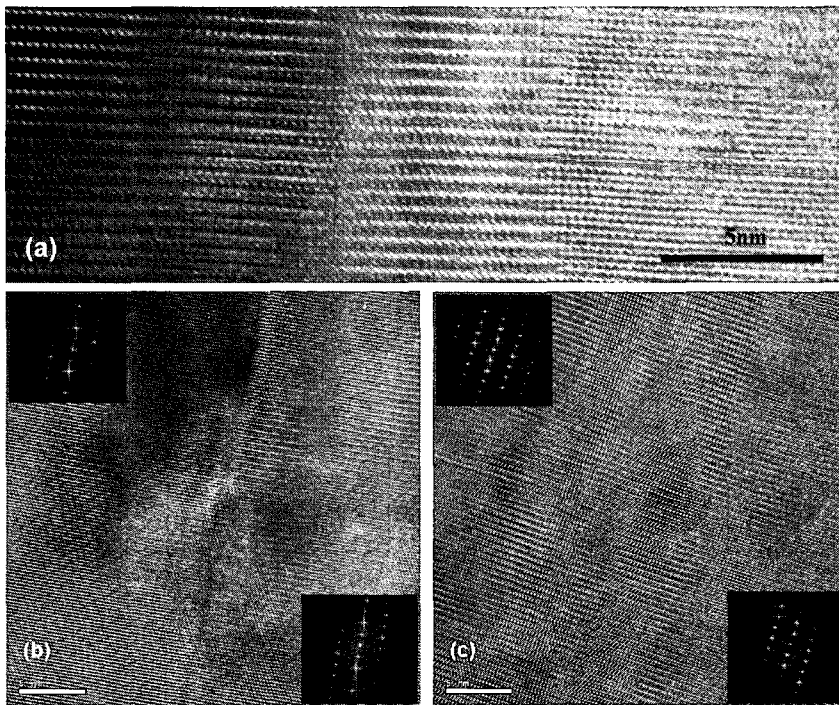


Fig. 2. 각 시편의 ZnO 템플레이트 내 grain boundary 의 HR 이미지이다.(a)는 시편 A의 HR 이미지와 각 grain 내의 c 면 들을 표시한 사진이다. (b)는 시편 B의 HR 이미지와 각 grain 의 DP를 나타낸 그림이다. (c)는 시편 C의 HR 이미지와 각 grain 의 DP를 나타낸 그림이다.

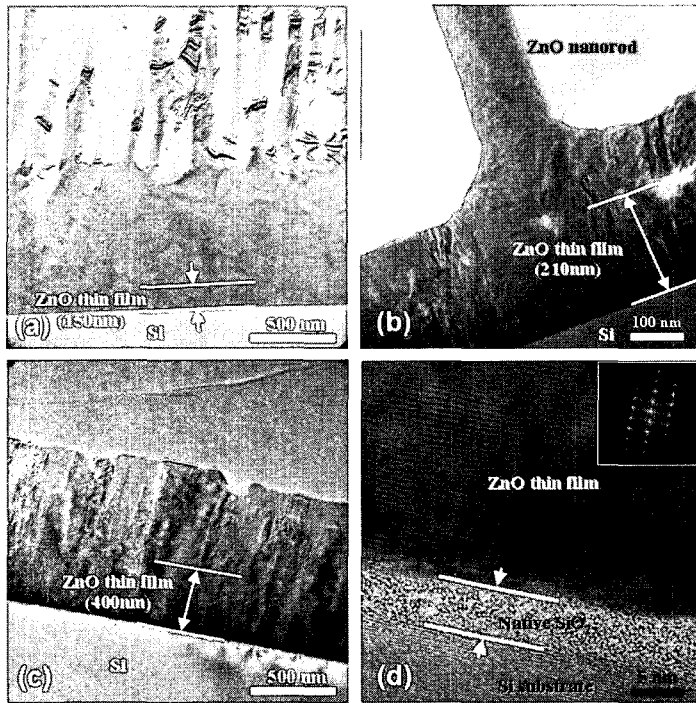


Fig. 3. HVEM 으로 측정한 각 시편의 단면 이미지 이다. (a)는 시편 A. (b)는 시편 B. (c)는 시편 C. (d)는 시편 B의 기판과 ZnO 템플레이트의 HR 이미지와 DP 을 나타낸 그림이다.

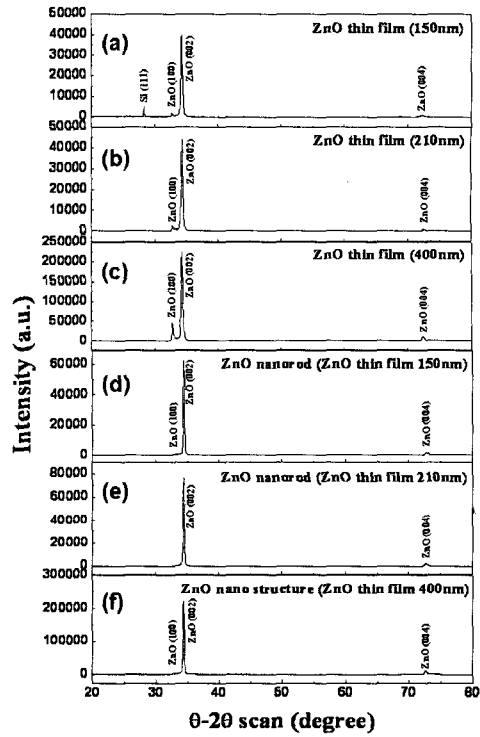


Fig. 4. 각 시편의 ZnO 템플레이트의 XRD 결과와 그 위에 성장한 ZnO 나노구조의 XRD 결과를 나타낸 그림이다. (a)~(c)는 ZnO 템플레이트의 XRD 결과이고, (d)~(f)는 ZnO 템플레이트 위에 성장한 ZnO 나노구조의 XRD 결과이다.