

# 다양한 기판위에 성장한 1차원 ZnO 나노막대의 특성평가 및 미세구조 분석

공보현, 김동찬, 조형균  
성균관대학교 신소재공학부

## Microstructural analysis and characterization of 1-D ZnO nanorods grown on various substrates

Bo-Hyun Kong, Dong-Chan Kim, and Hyung-Koun Cho  
Sungkyunkwan University, School of Advanced Materials Science & Engineering

**Abstract :** 1-D ZnO nanostructures were fabricated by thermal evaporation method on Si(100), GaN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates without a catalyst at the reaction temperature of 700 °C. Only pure Zn powder was used as a source material and Ar was used as a carrier gas. The shape and growth direction of synthesized ZnO nanostructures is determined by the crystal structure and the lattice mismatch between ZnO and substrates. The ZnO nanostructure on Si substrate were inclined regardless of their substrate orientation. The origin of ZnO/Si interface is highly lattice-mismatched and the surface of the Si substrate inevitably has the SiO<sub>2</sub> layer. The ZnO nanostructure on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate was synthesized into the rod shape and grown into particular direction. For the GaN substrate, however, ZnO nanostructure with the honeycomb-like shape was vertically grown, owing to the similar lattice parameter with GaN substrate.

**Key Words :** ZnO nanorods, thermal evaporation, GaN, sapphire

### 1. 서 론

ZnO는 넓은 밴드갭(3.37eV)과 큰 엑시톤(exciton) 결합 에너지(60meV)를 가지는 II-VI족 산화물 반도체이다. [1] 특히 1차원 ZnO 나노구조는 청색과 자외선 발광소자 및 광전자 소자, 화학적 센서로 활용이 가능하다. 또한 1차원 ZnO 나노구조는 여러 가지 기판위에 성장 시킴으로써 UV photoelectric 영역에 그 활용도가 매우 높다. 이러한 영향에 의해 현재 많은 연구팀에서 MOCVD, PLD, MBE, CVD 등 여러방법으로 다양한 기판 위에 1차원 ZnO 나노구조의 합성에 대해 연구하고 있다. [2,3,4]

본 실험은 촉매를 사용하지 않고 열기상증착법을 이용해 GaN와 사파이어 기판위에 1차원 ZnO 나노막대 합성에 대해 연구하였다. 특히 성장된 ZnO 나노막대의 성장방향과 성장형태에 대해 연구 하였으며, 그에 대한 원인을 SEM, TEM, XRD를 이용해 분석하였다.

### 2. 실험

1차원 ZnO 나노막대를 합성하기 위해 사파이어와 GaN 기판을 사용하였고, 기판 표면부의 오염물질을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척기로 세척을 하였다. ZnO 나노막대의 합성은 수평로를 사용하였으며, 700°C에서 Zn(99.99%) 분말에 산소를 직접 반응시켜 합성하였다. Ar 가스와 O<sub>2</sub> 가스를 각각 운반가스와 반응가스로 사용하였다. 알루미늄 보트에 Zn 분말을 넣어 반응노 내의 석영관 중앙 부분에 두고, 기판은 Zn 분말에서 수직으로 10mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 그리고 실험에 사용된 기판은 가스가 주입되는 방향 가까이에 위치시켰다. 반응을 시키기 전 15분 동안 Ar 가스를 500sccm 흘려주어 반응노의 세정을 실시하였다. 이후 온도를 23°C/min로 30분 동안 700°C까지 상승시켰고, 온도를 올리는

동안에도 Ar 가스를 500sccm으로 계속 흘려주었다. 합성 온도에서는 Ar 가스와 함께 O<sub>2</sub> 가스를 10sccm으로 흘려주었다. 이후 반응이 끝나면 Ar과 O<sub>2</sub> 가스를 모두 흘려주지 않은 상태에서 상온까지 온도를 서서히 내렸다.

1차원 ZnO 나노막대의 성장구조 형태와 미세구조는 FE-SEM, TEM으로 분석하였고, 결정학적 특성은 XRD를 이용하여 분석되었다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 Si(100), c-plan 사파이어, GaN 기판위에 각각 열기상증착법을 이용해 ZnO 나노막대를 합성시킨 그림이다. (a), (b)는 Si(100) 기판위에, (c), (d)는 사파이어 기판위에, (e), (f)는 GaN 기판위에 성장시킨 ZnO 나노막대를 기판위치에 따라 다르게 성장된 형태를 보여준다. 합성 시 산소와의 반응정도에 따라 ZnO 나노막대의 성장정도가 다르게 된다. 이는 반응가스인 산소가스를 흘려줄 때 가스와 기화된 Zn 기상이 가까운 쪽에 있는 기판면 위에서 먼저 ZnO 나노막대의 성장이 일어나기 때문이다. 이로 인해 기판의 각 위치에 따라 ZnO 나노막대의 성장정도가 다르게 된다. 그림 1의 (a), (c), (e)는 반응양이 적은 부분이고, (b), (d), (f)는 반응양이 많은 부분이다. (a)는 성장한 ZnO 나노막대의 평면 이미지이고, (b)는 단면 이미지이다. 그림에서 알 수 있듯이 성장한 ZnO 나노막대가 일정한 방향이 없이 무질서하게 성장한 것을 관찰할 수 있다. 이는 ZnO와 Si 기판사이의 큰 격자상수 차이와 Si 기판위에 형성되어 있는 SiO<sub>2</sub> 산화막층 때문이다. 이 부분 역시 ZnO 나노막대의 성장방향이 일정하지 않은 것을 알 수 있다. 이는 그림 2(a)의 TEM 이미지에서도 관찰할 수 있다. (c)는 성장된 ZnO 나노막대의 평면 이미지를 보여주고 있다. ZnO 나노막대가 특정한 4방향으로만 성장된 것을

볼 수 있다.

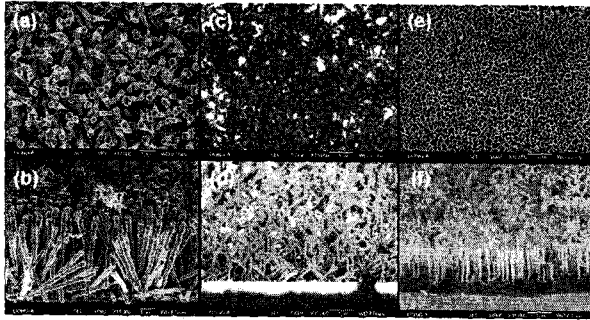


그림 1. Si(100), GaN, 사파이어 기판위에 성장된 ZnO 나노구조의 SEM 사진

우선 수직으로 성장한 것을 관찰할 수 있고, 다른 3방향은 ZnO 나노막대가 서로 120°의 각도관계를 가지고 성장한 것을 관찰할 수 있다. 이러한 일정한 방향으로 성장한 이유는 사파이어와 ZnO와의 격자상수 차이 때문이다. ZnO는 이런 격자상수 차이를 최소화 하기위해 이와같이 성장을 하게 된다. (d)는 단면 이미지 이고, 기울어진 ZnO 나노막대는 기판과 약 60°정도 기울어져 성장되어 있다. 이는 그림 3(b)에서도 관찰할 수 있다. 이와같은 현상 또한 앞에서 설명한 바와 같이 사파이어와의 격자상수 차이를 최소화하기 위해서 이다. (e)와 (f)는 GaN 기판위에 성장한 ZnO 나노구조 이다. 산소와 반응이 적은부분에서는 나노막대의 형상이 나타나지 않고, 벌집구조의 형태를 관찰할 수 있다. GaN 기판은 사파이어 기판과는 달리 ZnO와 격자상수 차이가 거의 나지 않기 때문에 수직으로 바로 성장하게 된다. (f)는 산소와 반응이 많이 일어난 부분으로 ZnO 벌집구조위로 나노막대 형태로 성장한 것을 관찰할 수 있다.

그림 2(a)는 Si(100) 기판위에 불규칙적으로 기울어져 성장한 ZnO 나노막대의 TEM 이미지이다. 1번 부분의 회절 패턴으로부터  $[0001]_{ZnO}$  방향으로 나노막대가 성장한 것을 알 수 있다. 그림 2(b)는 사파이어 기판위에 약 60°정도 기울어져서 성장한 ZnO 나노막대의 TEM 이미지이다. ZnO 나노막대부분에 정대축을 맞춘 상태에서 1, 2, 3번 부분에 대한 회절패턴을 아래의 작은 그림으로 보여주고 있다. 1번 회절패턴에서 ZnO 나노막대가 단결정임을 알 수 있고,  $[0001]$ 방향으로 성장되어 있는 것을 알 수 있다. 2번은 ZnO 나노막대와 사파이어 기판과의 계면부분 회절 패턴이고, 3번은 사파이어 기판의 회절 패턴 이다.

그림 2(c)는 GaN 기판위에 성장한 ZnO 나노막대의 TEM 이미지와 회절패턴이다. 그림에서 볼 수 있듯이 GaN 기판위에 ZnO가 박막형태로 먼저 성장을 하고, 그 위에 나노막대 형태로 성장한 것을 알 수 있다. 작은 그림의 4, 5번은 ZnO 나노막대 부분에 정대축을 맞춘 상태에서 각 부분에 대한 회절패턴 이미지 이다. 4번 회절 패턴 이미지에서는 사파이어 기판에서와 마찬가지로 ZnO

나노막대가  $[0001]$  방향으로 잘 성장 되어 있고, 나노막대가 단결정임을 알 수 있다.

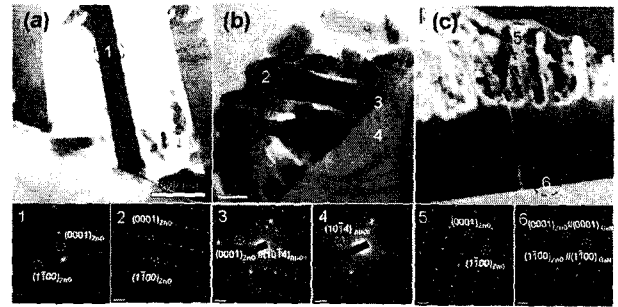


그림 2. Si(100), GaN, 사파이어 기판위에 성장된 ZnO 나노구조의 TEM 사진

5번 회절패턴은 GaN 기판과 ZnO의 계면부분 회절 패턴으로 GaN와 ZnO 회절패턴이 거의 일치하고 있는 것을 관찰할 수 있다.

#### 4. 결론

열기상증착법을 통해 Si(100), 사파이어, GaN 기판위에 1차원 ZnO 나노막대를 합성 시켰고, 기판에 따라 다른 성장거동을 보이는 특성을 SEM, TEM을 통해 분석하였다. 실험을 통해 ZnO 나노막대가 Si(100) 기판위에 성장시킬 경우 자연산화층과 격자상수 불일치로 성장방향이 일정하지 않는 것을 알 수 있었고, 사파이어 기판과는 큰 격자상수 불일치를 해소하기 위해 나노막대가 기판과 약 60° 정도의 각도를 가지고 성장하는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 GaN 기판위에서는 격자상수 불일치가 매우 작아 GaN 박막성장 방향과 거의 유사하게 성장 하는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 R01-2006-000-10027-0 와 성균관대학교 플라즈마 응용 표면 기술 연구 센터의 지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, Science Vol. 292, p. 1897, 2001.
- [2] H. J. Fan, F. Fleischer, W. Lee, K. Nielsch, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, A. Dadgar and A. Krost, Superlattices and Microstructures Vol. 36, p. 95, 2004
- [3] J. B. Baxter and E. S. Aydil, J. Crystal Growth Vol 274, p 407, 2005
- [4] A. Rahma, G. W. Yang, M. Lorenz, T. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner and M. Grundmann, Thin Solid Films Vol. 486, p 191, 2005