

단결정 산화아연 나노선의 기초 물성 연구

라현욱 · 리즈완 칸 · 김진태 · 여찬혁 · 임연호*

전북대학교 반도체화학공학부, 전주 561-756

(2009년 7월 8일 받음, 2009년 7월 23일 확정)

본 연구에서는 열증착법을 이용하여 합성된 단결정 산화아연 나노선들을 이용하여 전계효과트랜지스터를 제작하여 광학, 표면반응 및 전기화학적 거동들에 대한 기초 연구들을 수행하였다. 100 nm의 지름과 길이 5 μm 길이를 갖는 단결정 산화아연 나노선의 전자 농도와 이동도는 각각 $1.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 과 $15.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이었으며, 자외선을 나노선에 조사한 경우 약 400배 정도 전류가 증가하였다. 또한 나노선들은 여러 농도의 수소와 일산화탄소에 대해 잘 알려진 표면반응으로 기인한 기체 감지 특성을 보였고, 0.1 M NaCl 전해질 내에서 전형적인 산화아연의 나노선의 전기적 특성을 유지함을 확인하였다.

주제어 : 산화아연, 나노선, 전계효과트랜지스터, 센서

I. 서 론

최근 나노구조물은 일반적인 벌크물질들과 비교하여 독특한 성질들을 가지고 있어서 나노구조물의 제조 및 응용 분야에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 그중에서도 일차원 나노구조 (나노튜브, 나노선, 나노벨트 등)는 크기효과 뿐만 아니라 단결정성, 일차원성으로 인해 새로운 물리적, 화학적, 기계적 성질 뿐만 아니라 높은 표면적-부피비, 소자 제조공정의 수월성 등으로 인해 세계적으로 많은 관심의 집중대상이 되고 있다 [1,2]. 현재까지 CNT 및 실리콘 나노선들은 각종 센서로의 연구들이 많이 진행되었으나, CNT의 경우 금속과 반도체 등 전기적 특성이 혼재되어 분리기술이 필요하며, 실리콘 기반의 나노선들은 공기 중에 노출되었을 경우 자연 산화막 생성에 대한 문제점들이 대두되고 있다 [3]. 최근에 이러한 기존 일차원 나노물질들의 문제점들을 극복할 수 있는 물질로 기대되는 금속 산화물 계열의(In_2O_3 , ZnO 와 SnO_2 등) 나노선들이 화학, 광학 및 생화학 센서등의 다양한 응용 연구들이 진행되고 있다 [3-7].

산화아연 나노선 (ZnO nanowire)은 3.37 eV의 직접천이형 밴드갭과 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 갖는 II-VI족 화합물 반도체로서 뛰어난 전기적, 광학적, 기계적, 압전, 열적 특성을 나타내기 때문에 전자소자, 광소자,

압전소자, 센서, 스피너 소자 등의 많은 분야에 활용되고 있다 [8,9]. 특히, 산화아연 나노선은 비용이 저렴하고 상대적으로 쉬운 합성방법, 높은 전자 이동도, 고집적화의 용이성 등의 이유로 센서에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 이러한 산화아연 나노선의 합성방법은 크게 Top-down과 Bottom-up방식으로 분류될 수 있으며, Bottom-up 방식으로 합성된 나노선들은 단결정 상태의 결정성을 갖으나 이를 정렬하는 기술들이 아직까지 전 세계적으로 확보되지 않은 상황이어서 대량생산에 문제점으로 대두되고 있다. 본 연구진에서는 비용이 저렴한 Top-down 방법 중에 하나인 NSL(Nanoscale Spacer Lithography) 방법을 개발하여 다결정 상태의 산화아연 나노소자를 개발한 바 있다 [10]. 이에, 본 연구에서는 Bottom-up 방식으로 제작된 단결정 나노선들의 광학 및 화학적 기초 물성들을 파악하여 Top-down 방법으로 제작된 다결정 상태의 나노선들과의 비교 자료들을 얻고자 하였다.

본 연구에서는 Bottom-up 방식으로 산화아연의 단결정 상태의 나노선들을 합성하기 위해 열증착법 (thermal evaporation)을 이용하였고, 합성된 나노선들은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 사용하여 형상을 관찰하였고, X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)과 제한시야 전자회절 분석(selected area electron

* [전자우편] yeonhoim@chonbuk.ac.kr

diffraction, SAED)을 통하여 나노선의 결정학적 특성을 조사하였다. 또한 325 nm의 He-Cd 레이저를 이용한 상온 광여기 발광(photoluminescence, PL)을 이용하여 광학적 특성을 분석하였다. 최종적으로, 본 연구에서 얻어진 단결정 산화아연 나노선들은 실리콘 후면 게이트(back-gate) 전계효과트랜지스터 (field effect transistor)로 제작되어 전기적, 광전도, 전기화학적 특성 및 기체감지 특성등의 기초 물성들이 조사되었다.

II. 실험방법

산화아연 나노선은 열증착법을 이용하여 할로겐 고온 전기로에서 합성하였다. 합성에 사용된 실리콘 기판은 아세톤, 이소프로필알코올, 탈이온수 순서로 초음파 세척을 통

해 기판의 유기물 및 이물질들을 제거하였다. 2g의 아연 분말이 담긴 알루미늄 도가니와 세척된 기판을 전기로에 삽입한 후, 900 °C에서 운반기체로 질소를 200 sccm, 반응기체로 산소를 10 sccm 사용하여 30분 동안 산화아연 나노선을 합성하였다. 합성된 산화아연 나노선의 형상은 SEM과 TEM을 사용하여 관찰하였고, XRD와 SAED를 이용하여 산화아연 나노선의 결정학적 특성을 조사하였다. 325 nm의 He-Cd 레이저를 이용한 상온 PL을 측정함으로써 산화아연 나노선들의 광학적 특성을 조사하였다.

합성된 산화아연 나노선의 전기적, 광전도, 기체감지 특성을 조사하기 위해 실리콘 기판을 게이트로 하는 후면 게이트(back-gate) 전계효과트랜지스터 (FET)를 제작하였다. 산화막 (500 nm)이 증착된 p형 실리콘(100) 기판 위에 포토리소그래피 기술을 사용하여 전극 (Ti(20 nm)/Au(20 nm))을 형성하고, 이소프로필알코올에 분산된 나노선을

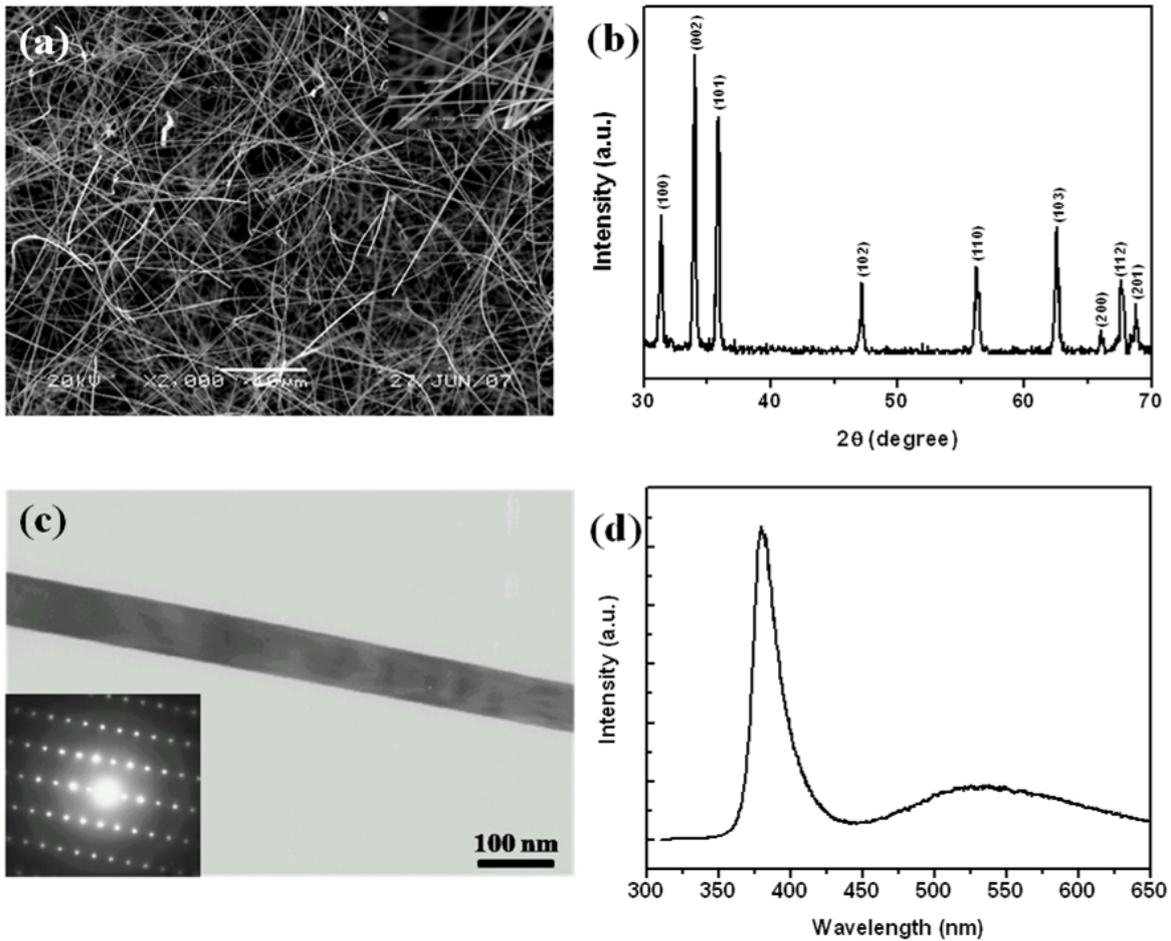


Figure 1. (a) SEM image, (b) XRD spectra, (c) TEM image, and (d) PL spectra of the ZnO nanowires synthesized by thermal evaporation. The inset of (c) is the corresponding SAED pattern.

전기장을 이용한 방법 (dielectrophoresis)을 사용하여 전극위에 정렬시킨 뒤, 나노선과 금속전극의 접촉저항을 줄이기 위해 상부전극 (Ti(40 nm)/Au(100 nm))을 형성시킨 후 300 °C, 질소분위기에서 10분 동안 열처리 하였다. 제작된 나노선 FET는 반도체계수분석기 (semiconductor parameter analyzer, HP4145B)를 이용하여 전기적, 광전도, 전기화학적 특성 및 기체감지 특성들을 각각 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실리콘 기판위에 합성된 산화아연 나노선의 (a) SEM, (b) XRD, (c) TEM 과 SAED, (d) PL 결과들을 각각 나타낸다. 산화아연 나노선은 Fig. 1(a)에 보이듯이 실리콘 기판위에 전체적으로 합성되어 있으며, 지름은 80~150 nm 이며 길이는 수 um에서 수백 um 내외임을 알 수 있었다. Fig. 1(b)의 XRD와 (c)의 TEM, SAED 측정 결과로부터, 합성된 나노선은 $a=b=0.324$ nm, $c=0.520$ nm 의 격자 상수를 갖는 단결정의 육방정계 wurtzite 구조임을 확인하였다. Fig. 1(d)는 합성된 산화아연 나노선의 상온 PL 스펙트럼을 나타낸다. 산화아연 나노선은 380 nm 파장의 강한 자외선 발광을 보였으며, 또한 약 530 nm 파장의 상대적으로 약한 녹색 발광을 보였다. 이는 산화아연의 엑시톤 재결합과 산소 공공(oxygen vacancy), 침입형 아연(Zn interstitial), 아연 공공(Zn vacancy)과 같은 내부 결함에 서 각각 기인하는 것으로 알려져 있다 [11].

Fig. 2 (a)는 본 연구에서 합성된 단결정 산화아연 나노선을 이용하여 제작된 FET의 SEM 사진을 나타내며, 5 um 거리의 양 전극 사이에 100 nm의 지름을 갖는 단일 산화아연 나노선이 정렬되어져 있음을 알 수 있다. Fig. 2 (a)에 삽입된 그림은 본 연구에서 제작한 실리콘 기판을 게이트로 하는 후면 게이트 산화아연 나노선 FET의 모식도를 나타낸다. Fig. 2(b)는 산화아연 나노선 FET의 게이트 전압 (-20 V~20 V)의 변화에 따른 전류-전압 (I_D - V_{DS}) 특성을 나타내며, Fig. 2(c)는 드레인 전압 (0.2 V~1 V)의 변화에 따른 전류-전압 (I_D - V_G) 특성을 보여준다. 게이트 전압이 증가함에 따라 드레인 전류가 증가하는 결과를 통해서 합성된 산화아연 나노선은 다수캐리어가 전자인 n형 반도체임을 알 수 있었고, 이러한 전류-전압 특성 곡선을 이용하여 나노선의 전자 농도와 이동도를 계산하였다. 나노

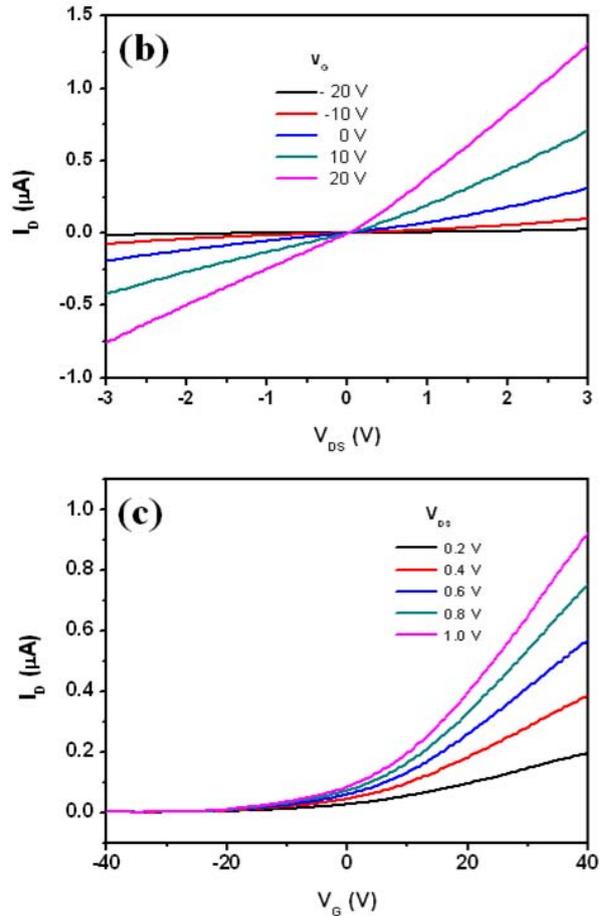
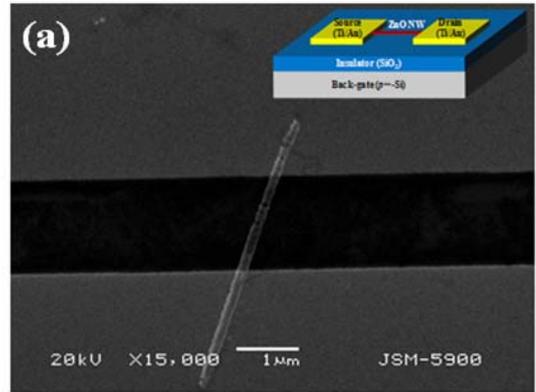


Figure 2. (a) SEM image, (b) typical I_D - V_{DS} , and (c) typical I_D - V_G characteristics of back-gate single ZnO nanowire FET. The inset of (a) represents the schematic diagram of back-gate single ZnO nanowire FET used in this work.

선의 전자 농도와 이동도는 원통형태의 채널을 바탕으로 하는 정전기적인 모델을 사용하여 계산하였다 [12]. 본 연구에서 사용된 나노선의 전자 농도 (1)와 이동도 (2)에 대한

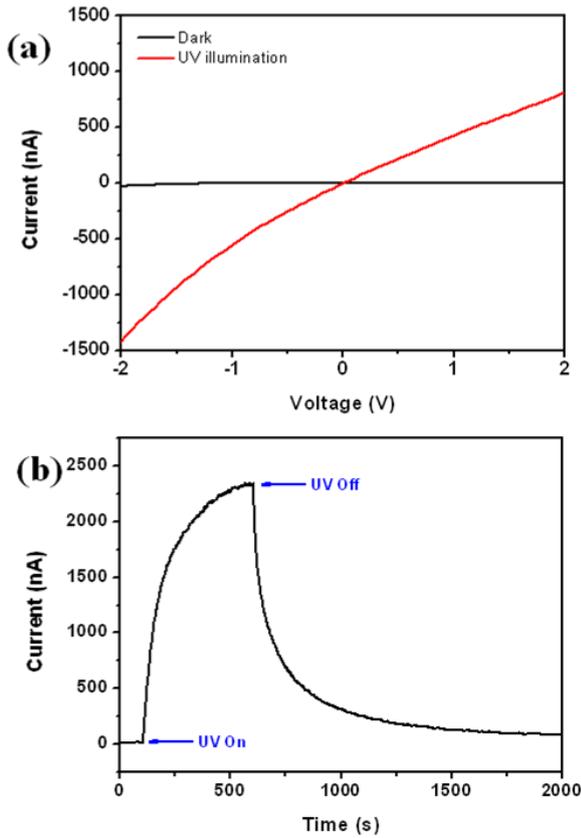


Figure 3. (a) Typical current versus voltage characteristics of the ZnO nanowire under ultraviolet (UV) illumination and under darkness. (b) Time-dependent measurements of photoresponse by switching on and off the UV source.

기본 관계식들은 다음과 같다.

$$n = (V_{th}/e) \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{r^2 \ln(2h/r)} \right) \quad (1)$$

$$\mu = \frac{(dI_D/dV_G) L \ln(2h/r)}{2\pi\epsilon\epsilon_0 V_{DS}} \quad (2)$$

여기서 h 는 실리콘 산화막의 두께, r 은 나노선의 반경, V_{th} 는 문턱전압, L 은 나노선의 길이, ϵ 는 실리콘 산화막의 유전상수, ϵ_0 는 진공에서의 유전율을 나타낸다. 상기 계산식으로부터 합성된 산화아연 나노선의 전자 농도와 이동도는 각각 $1.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 와 $15.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 자외선 조사(352 nm, 1 mW/cm^2)에 따른 단결정 산화아연 나노선의 광전도 특성을 나타낸다. Fig. 3(b)

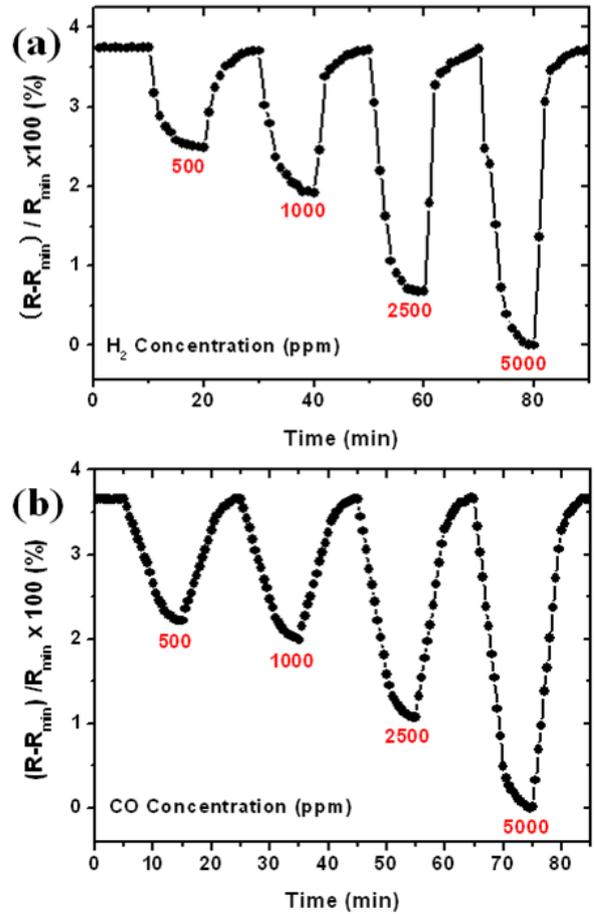


Figure 4. Typical sensitivities of the ZnO nanowire to different concentrations (500, 1000, 2500, and 5000 ppm) of (a) H₂ and CO at 200 °C.

는 산화아연 나노선의 자외선 조사에 따른 전류의 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 바이어스 전압을 5 V로 고정된 상태에서 자외선을 조사한 경우 전류는 약 2200 nA에서 포화상태에 도달하였고, 자외선 조사를 중단할 경우에는 전류가 천천히 감소하였다. 이는 자외선에 의해 생성된 전자-정공쌍과 나노선 표면에 흡착되어 있는 산소 음이온 때문에 산화아연 나노선의 전도특성이 바뀌기 때문이다. 산화아연 나노선은 대기 중의 산소분자가 나노선 표면에 흡착되어 산소 음이온을 형성하기 때문에 표면근처에는 전자가 없는 공핍층이 형성되어 있다. 자외선을 산화아연 나노선에 조사할 경우, 자외선에 의해 산화아연 나노선 내부에서 전자-정공쌍이 생성되는데 정공은 나노선 표면으로 이동하여 표면에 흡착되어 있는 산소 음이온들을 탈착시켜 공핍층이 줄어들게 하고, 동시에 자외선에 의해 생성된 전

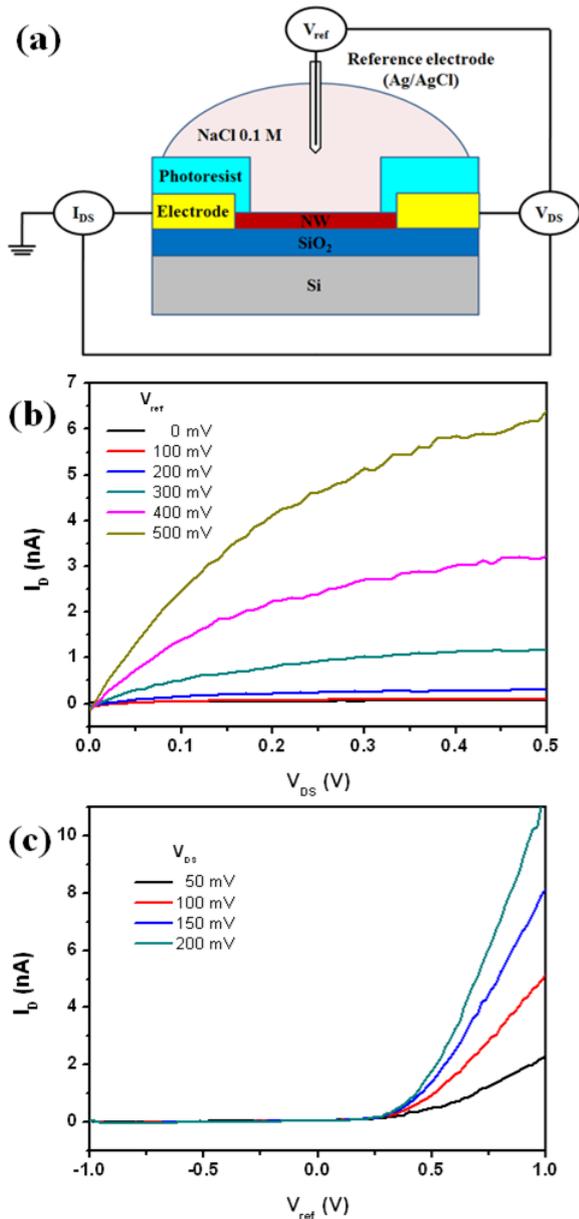


Figure 5. (a) Schematic diagram, (b) typical I_D - V_{DS} , and (c) typical I_D - V_{ref} characteristics of 0.1M NaCl electrolyte-gate single ZnO nanowire FET.

자 또한 나노선의 전기 전도도를 증가시킨다 [13]. 본 연구에서 합성된 단결정 산화아연 나노선들은 자외선 조사에 의해 전류가 대략 400배 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 산화아연 나노선의 기체 감지 특성을 나타낸 것으로, 바이어스 전압을 1 V 인가한 후 200 °C에서 여러 농도 (500~5000 ppm)의 수소 (a), 일산화탄소 (b)에 대한 나노선의 저항 변화를 나타낸다. 산화아연 나노선이 수소

와 일산화탄소에 접촉하였을 때 나노선의 저항이 감소하고, 또한 각각의 농도에 따라 저항이 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 저항 변화의 원인은 산화아연 나노선 표면에서의 산소분자들의 흡·탈착에 의한 나노선 표면의 전자 밀도의 변화에 의해서이다. 산화아연 나노선이 대기 중에 있을 경우, 대기 중의 산소분자가 나노선의 전자와 결합하여 표면에 산소 음이온 형태로 흡착하게 되는데 이 때문에 나노선 표면근처에서는 공핍층이 형성되어 나노선의 저항이 커지게 된다. 반대로 산화아연 나노선이 수소와 일산화탄소 같은 환원성 기체 중에 있을 경우, 환원성 기체가 나노선 표면에 흡착되어 있는 산소 음이온과 결합을 하여 탈착하게 되면 산소 음이온에 묶여있는 전자는 전도대로 여기 되면서 저항이 감소하게 된다 [10]. 본 연구에서는 단결정 상태의 산화아연 나노선에 대한 민감도 및 응답시간에 대한 기초자료를 확보하였다.

Fig. 5는 0.1 M의 NaCl 전해질을 게이트로 하는 산화아연 나노선 FET의 모식도와 전류-전압 특성을 나타낸다. 전해질 게이트 산화아연 FET의 모식도는 Fig. 5(a)에 나타내었으며, 본 연구에서는 포토레지스트를 이용하여 전극을 보호하였고 10 ul의 0.1 M NaCl 전해질을 떨어뜨린 뒤, 전해질 용액에 Ag/AgCl 기준전극을 삽입한 후 전압을 인가하였다. Fig. 5(b)는 전해질 게이트 산화아연 나노선 FET의 게이트 전압 (0 V~0.5 V)의 변화에 따른 전류-전압 (I_D - V_{DS}) 특성을 보여주며, Fig. 5(c)는 드레인 전압 (0.5 V~0.2 V)의 변화에 따른 전류-전압 (I_D - V_{ref}) 특성을 보여준다. Fig. 2의 후면 게이트 FET와 비슷하게 게이트 전압이 증가함에 따라 드레인 전류가 증가하는 결과를 통해서 산화아연 나노선이 n형 반도체임을 알 수 있었다. 그리고 0.1 M NaCl 전해질 내에서도 산화아연 나노선은 안정적인 전류-전압 특성을 나타내었다. 따라서 전해질 게이트 산화아연 나노선 FET는 용액상에서 다양한 금속 이온센서, pH 센서, 바이오센서 등으로 활용이 가능함을 나타낸다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Bottom-up 방식으로 단결정 산화아연을 제작하고 나노선 FET를 제작하여 다양한 환경에서 나노선 물질의 기초 물성을 조사하였다. 단결정 상태의 산화아연 나노선들은 기존의 열증착법을 통하여 합성하였고, 산화아

연 나노선 FET를 제작하여 n형 반도체의 전기적 물성들을 측정하였다. 검증된 나노선 소자를 이용하여 산화아연 나노선의 자외선 조사에 따른 전류 변화, 환원성 기체에 의한 저항 변화 및 NaCl 전해질에서 나노선의 전기화학적 거동에 대한 기초 연구들을 수행하였다. 향후 이러한 단결정 상태의 산화아연 나노선의 기초 물성 자료들을 이용하여 사전에 개발된 Top-down 방식의 나노선 소자들을 이용한 고효율, 고성능의 센서 제작에 대한 연구들을 수행할 계획이다.

감사의 글

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국과학기술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-D00411-I02959)

참고문헌

- [1] A. M. Marales and C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
- [2] Y. H. Im, C. S. Lee, R. P. Vasquez, M. A. Bangar, N. V. Myung, E. J. Menke, R. M. Penner, and M. H. Yun, *Small* **2**, 356 (2006).
- [3] M. Curreli, R. Zhang, F. N. Ishikawa, H.-H. Chang, R. J. Cote, C. Zhou, and M. E. Thomspson, *IEEE Trans. Nanobiosci.* **7**, 651 (2008).
- [4] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, *Adv. Mater.* **15**, 997 (2003).
- [5] C. Li, M. Curreli, H. Lin, B. Kei, F. N. Ishikawa, R. Datar, R. J. Cote, M. E. Thompson, and C. Zhou, *J. AM, CHEM. SOC.* **127**, 12484 (2005).
- [6] 신용호, 박영환, 김용민, *한국진공학회지* **16**, 4호, 286 (2007).
- [7] 박종성, 송오성, *한국진공학회지*, **17**, 6호, 538 (2008).
- [8] Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, S. J. Pearton, and J. R. LaRoche, *Mater. Sci. Eng. R* **47**, 1 (2004).
- [9] H. M. Cheng, H. C. Hsu, Y. K. Tseng, L. J. Lin, and W. F. Hsieh, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8749 (2005).
- [10] H.-W. Ra, K. S. Choi, J. H. Kim, Y. B. Hahn, and Y. H. Im, *Small* **4**, 1105 (2008).
- [11] A. B. Djuricic and Y. H. Leung, *Small* **2**, 944 (2006).
- [12] H.-W. Ra, K. S. Choi, C. W. Ok, S. Y. Jo, K. H. Bai, and Y. H. Im, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033112 (2008).
- [13] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Adv. Mater.* **14**, 158 (2002).

Study on Basic Properties of Single Crystalline ZnO Nanowire

H. W. Ra, R. Khan, J. T. Kim, C. H. Yeo, and Y. H. Im*

School of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756

(Received July 8, 2009, Accepted July 23, 2009)

We fabricated the field effect transistor using single crystalline ZnO nanowires synthesized by a conventional thermal evaporation method and investigated their basic properties under the various conditions such as ultraviolet irradiation, reducing gas and electrolyte. The typical carrier concentration and mobility of the single crystalline ZnO nanowire with a diameter of 100 nm and length of 5 μm were $1.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $15.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The current of ZnO nanowire under ultraviolet irradiation significantly increased about 400 times higher as compared to in the darkness. In addition, the ZnO nanowire showed typical sensing characteristics for H_2 and CO due to well-known surface reactions and typical current-voltage characteristics under the 0.1 M NaCl electrolyte.

Keywords : ZnO, Nanowire, Field effect transistor, Sensor

* [E-mail] yeonhoim@chonbuk.ac.kr