

수열 합성된 나노구조를 갖는 ZnO 에 대한 표면 및 계면 결함의 상대적인 영향[§]

박철민* · 이지혜** · 소혜미** · 장원석*,***†

* 과학기술연합대학원대학교 나노메카트로닉스학과, ** 한국기계연구원 나노융합기계연구본부

Relative Influence of Surface and Interfacial Defects in Hydrothermally Grown Nanostructured ZnO

Cheolmin Park*, Jihye Lee**, Hye-Mi So** and Won Seok Chang*,***†

* Nano-Mechatronics department, Univ. of Science and Technology (UST),

** Nano-Convergence Mechanical Systems Research Division, Korea Inst. of Machinery & Materials (KIMM)

(Received April 15, 2014 ; Revised August 12, 2014 ; Accepted August 14, 2014)

Key Words: ZnO(산화 아연), Hydrothermal Growth (수열성장), Defects(결함), UV Photodetector(자외선 검출기)

초록: 온도를 달리하여 수열합성 시킨 두 ZnO nanostructure 의 자외선 검출 소자에 대해 표면 결함과 기판과의 계면 결함의 상대적인 영향을 분석했다. 실험은 laser 가 인가된 상태에서 bias voltage sweep rate 을 조절하여, 그에 따른 전류-전압 곡선을 통해 이루어졌다. 수열 성장이 적게 된 ZnO nanostructure 의 경우 405, 355 nm laser 인가시, bias voltage sweep rate 을 느리게 할 수록, 전류-전압 기울기가 낮아졌으며, 대조적으로 성장이 크게 된 시료의 경우 기울기가 높아졌다. 이에 대한 이유는 계면과 표면 결함 영향의 차이로 발생됨이 고려됐다. 이와 같이 laser 가 인가된 상태에서 bias voltage sweep rate 에 따른 전류-전압 곡선 분석 실험은 M-S-M (Metal-Semiconductor-Metal) 구조를 갖는 수열 성장된 ZnO 의 표면 및 계면 결함을 관찰하는데 도움을 줄 것으로 생각된다

Abstract: The relative concentration of surface and interfacial defects in hydrothermally grown ZnO nanostructures was investigated by a comparison of two samples having different growth temperatures via bias voltage sweep rate under laser illumination of 405 and 355 nm. The current of small ZnO nanostructures (growth temperature of 75 °C) decreased when induced more slowly bias voltage sweep rate under the laser illumination. In contrast, the current of large ZnO nanostructures (growth temperature of 90 °C) increased. This difference in currents indicates the relation of relative defects concentration between surface and interfacial defects of ZnO nanostructure . Our experimental approach has potential applicability in the analysis of influence on defects in ZnO devices.

1. 서 론

Zinc oxide 는 II-VI 족 화합물 반도체로서, wurtzite 결정구조를 가지며 넓은 band gap(~3.4 eV) 과 높은 exciton binding energy 를 가져 광전소자의

응용에 자주 사용된다.^(1,2) 또한 Zn 과 O 의 큰 원자 크기 차이로 쉽게 결함을 형성하므로, 자연적으로 n-type 반도체 특성을 갖는다.⁽³⁾ 이러한 특성을 갖는 ZnO 는 다양한 응용 소자로 많이 연구되고 있는데, 그 예로 Thin Film Transistors (TFTs),⁽⁴⁾ Light Emitting Diodes(LEDs),⁽⁵⁾ UV/Blue diode laser,⁽⁶⁾ chemical sensor⁽⁷⁾ 등이 있다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 쉽게 형성되는 결함으로 인하여 소자의 안정성에 문제가 되고 있다. 예를 들어 TFTs 의 응용에 있어서, 표면 및 계면의 결함은 conduction

§ 이 논문은 2014 년도 대한기계학회 마이크로/나노공학 부문 춘계학술대회(2014. 5. 22.-23., 생기원) 발표논문임

† Corresponding Author, paul@kimm.re.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

electron 의 transport 에 영향을 주어 문턱전압을 변화시킨다. 또한 ZnO 를 사용한 UV/Blue LEDs 의 경우 결함으로 인하여 Green/Yellow emission 이 발생될 수 있으며, ZnO 자외선 광검출기의 경우 가시광 영역의 빛에 반응할 수 있다. 따라서 이와 같이, 소자에 미치는 ZnO 결함을 최소화하기 위한 연구와 ZnO 응용 소자에서 결함이 소자 기능에 미치는 영향에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어, 다양한 공정상 ZnO 결함을 최소화하기 위해 소자의 기판이나 공정 조건들을 조절하여 최적화된 환경을 찾기 위한 연구가 진행되어 왔다.⁽⁸⁾ 소자의 기능에 미치는 결함의 경우, TFTs 에서는 gate bias stress 및 gate voltage range, sweep direction 을 사용하여 ZnO 와 절연층 사이의 계면 결함에 대해 연구되어 왔고, passivation 되지 않은 표면 결함은 산소의 압력에 따른 영향이 연구되었다. 하지만 M-S-M (Metal-Semiconductor-Metal) 구조를 갖는 ZnO 자외선 검출 소자의 경우, 기판과의 계면 결함과 표면 결함에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 이들의 영향에 대해 조사했으며, 이때 사용한 분석 방법은 bias voltage sweep rate 을 조절하면서 405, 355 nm Continuous laser 를 각각 조사했을 때 나타나는 전류-전압 곡선을 통해 이루어졌다. 시료는 UV(Ultraviolet)-NIL(Nanoimprint Lithography)를 사용한 ZnO nanoline 에 추가적으로 ZnO 를 수열 성장시켰다. 이때 수열 성장 시 온도를 75°C, 90°C 로 달리하였다.

2. 실험 방법 및 결과

수열 성장하기 전 seed 역할을 하는 ZnO 의 nanopatterning 은 UV-NIL 를 사용했으며 다음과 같은 순서로 이루어진다. 2-methoxyethanol(2ME (CH₃OCH₂CH₂OH, Aldrich, 99.5%))에 0.5-mol zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Aldrich, 99.5%), 2-Nitrobenzaldehyde(Aldrich UV-linker)과 monoethanolamine (MEA, (NH₂CH₂CH₂OH, Aldrich, 99.5%))을 용해시켜 만들어진 Resin 이 포함된 ZnO-precursor 가 SiO₂/Si 기판 위에 40 nm 두께가 될 수 있도록 3500 rpm 으로 1 분동안 spin coating 한 후 80°C 에서 hot plate 에 두고 prebake 를 한다(Fig 1(a)). 그 후, 200 nm 선 폭과 1 μm 의 주기를 갖는 규칙적인 line 이 pattern 된 polyurethane acrylate (PUA) mold 를 준비한 후, mold 를 기판에 붙인 후 resin 이 굳도록 3 분간 365 nm UV light 을 조사한다(Fig 1(b)). 이 UV curing 과정 동안에 0.02 MPa 의 공압이 mold 에 인가된 상태이다. PUA mold 를 기판에서 제거한 뒤, 추가적으로 365 nm UV 를

조사한 후(Fig 1(c)), ZnO 가 잘 결정화되도록 60 분간 furnace 에서 350°C 로 annealing 한다(Fig 1(d)). 결과적으로 기판 위에는 line-nanopattern 된 ZnO 와 residual layer 가 남아있게 된다. 광 검출기로서, UV 에 대한 Responsivity 를 향상시키기 위해 residual layer 는 wet etching 에 의해 제거되며, 이때 0.25% HNO₃ 의 용액이 사용된다(Fig 1(e)). 이 때 residual layer 가 제거되는 동안 표면에 존재할 수 있는 유기물도 함께 제거된다.

ZnO 수열 성장은 준비된 용액 안에 nanopattern 된 기판을 넣고 오븐에서 75°C, 90°C 를 각각 유지하며 30 분간 진행했다(Fig 1(f)). 수열 성장과정을 마친 후, Deionized water 로 rinsing 한 후 air 에서 자연 건조 시켰다. ZnO 수열 성장 시 사용된 용액은 다음과 같다. Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (25 mM)-zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Aldrich, 98%] in aqueous water with HMTA (25 mM)-hexamethylenetetramine (C₆H₁₂N₄, Aldrich, 99.5%) and PEI (0.834mM)-polyethylenimine (PEI, Aldrich, molecular weight 1300 g mol⁻¹LS))

Fig. 2 는 UV-NIL 의해 seed 형성 후 수열 성장한 ZnO nanostructure 를 보여 준다. 시료 a 의 경우 75°C 에서 성장되었으나, UV-NIL 의해 형성된 선 폭인 200 nm 를 거의 그대로 유지됨을 볼 수 있으며, 시료 b 의 경우 nanorods 가 부분별로 성장된 형태를 가졌다. 이와 같은 nanorods 에 의해 부피대비 표면적이 시료 a 보다 시료 b 가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 nanostructure 의 경우, 표면적 비율의 증가는 산소 공공(Oxygen vacancy)에 의한 표면 결함을 더 크게 할 수 있다. 이러한 이유는 표면결함이 nanowire 의 직경에 의존함을 보여주는 기존 연구들을 보면 알 수 있다.^(9,10)

Fig. 3 은 두 시료에 대한 micro-PL 측정을 보여 준다. UV Intensity 와 visible intensity 를 비율로써 비교해 보면, 시료 b 의 경우가 시료 a 의 경우보다 visible emission 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 시료 b 가 시료 a 보다 표면결함의 상대적인 분포가 더 많기 때문이다.

Fig. 4 는 시료 a, b 에 대해서 bias voltage sweep rate 을 1, 50, 200 msec (hold time at each data point)로 조절하면서 각각 dark 환경 그리고 405 nm 및 355 nm 를 조사하면서 측정된 전류-전압 곡선을 보여 준다. Bias voltage sweep 범위가 -15~+15 V 일 때 data point 수는 101 개이다. 따라서 1, 50, 200 msec 의 hold time 에 의해 0.1sec, 5sec 그리고 20 sec 의 측정시간을 갖는다.

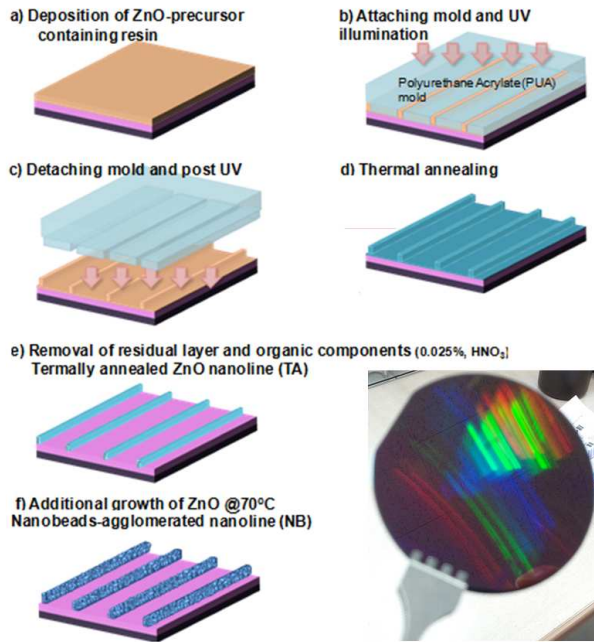


Fig. 1 Sample preparation by UV-NIL (ultraviolet-NanoImprint Lithography) follow by additionally hydrothermal growth

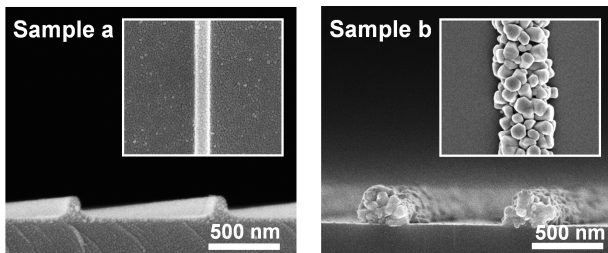


Fig. 2 Scanning electron microscopy (SEM) images of hydrothermal growth at 75°C (sample a) and 90°C (sample b)

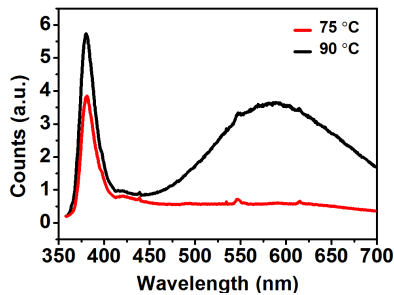


Fig. 3 micro photoluminescence (PL) of hydrothermal growth at 75°C (sample a) and 90°C (sample b)

그림을 보면 시료 a, b 는 암실 환경에서 모두 bias voltage sweep rate 이 느려질수록 전류-전압 곡 선이 낮아지는 경향을 보인다. 이는 bias voltagesweep rate

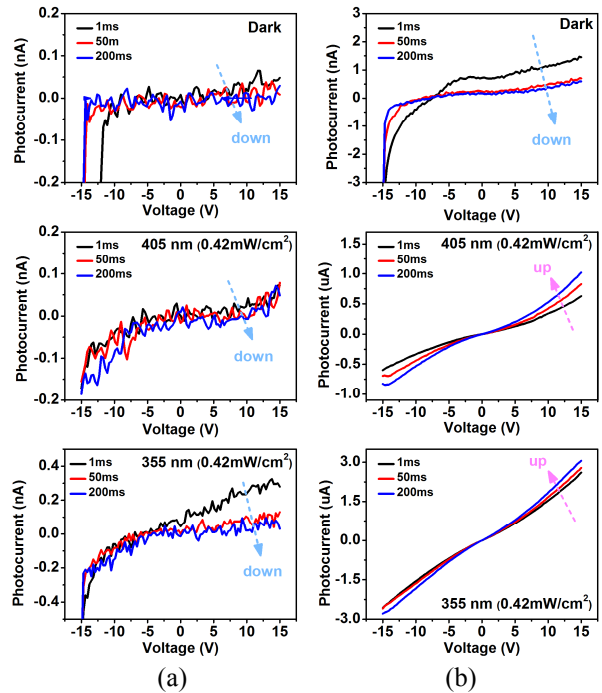


Fig. 4 Current-voltage characteristics with 1, 50 and 200 msec hold time at each data point of additionally hydrothermal growth at 75°C (a) and 90°C (b) under dark and illumination of 405, 355 nm

이 느려질수록 ZnO 의 계면 결함이 전자를 포획할 수 있는 시간이 많아지고, 이에 따라 계면의 공핍층 폭이 커져 전도성을 낮추기 때문이다. 이때 표면 결함을 고려하지 않은 이유는 이미 산소가 표면 결함에 흡착되어 있기 때문이다.

시료 a, b 에 355 nm 를 각각 인가하며 bias voltage sweep rate 을 측정 한 전류-전압 곡선을 보면 시료 a 의 경우 여전히 sweep rate 이 느릴수록 전류-전압 곡선의 기울기가 낮아지는 반면, 시료 b 의 경우 낮아지지 않고 오히려 높아진다. 이는 시료 a 보다 시료 b 의 경우 계면 결함에 의한 공핍층 증가에 따른 전도성 감소보다 laser 에 의해 여기된 증가된 전자 농도로 전도성 향상이 더 지배적으로 나타났기 때문이다. 시료 a 에서 1msec 로 bias voltage sweep 시 405 nm 와 다르게 355 nm 의 기울기가 더 높아졌으며, 50 msec 일 때는 동일하게 기울기가 낮아짐을 볼 수 있다. 이는 동일한 laser intensity 에 대해 405 nm 보다 355 nm 일 때, 더 많은 여기된 전자로 인해 전자 농도가 향상되었지만, 50 msec 로 느리게 bias voltage sweep 시 결함에 대해 모두 포획되어 동일하게 낮아진 기울기를 보인다. 즉, 전자농도의 증가가 결함이 포획할 수 있는 크기를 넘지 못한 영향으로 보여진다.

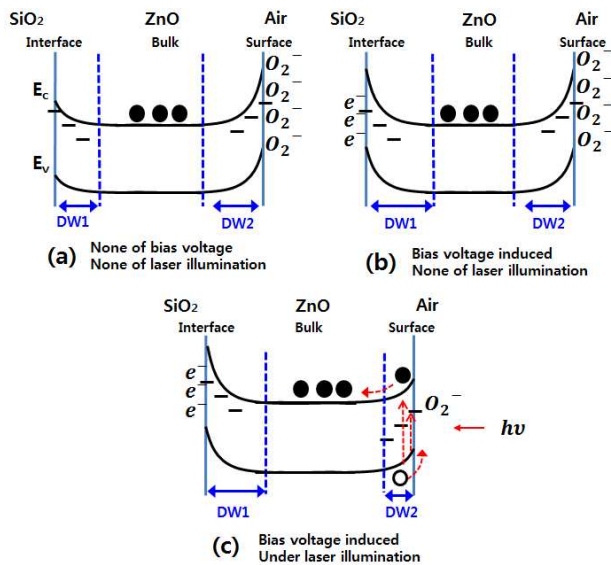


Fig. 5 Energy band diagrams of ZnO nanostructure. (a) None of bias voltage and illumination of laser. (b) Induced bias voltage but none of illumination of laser. (c) Induced bias voltage and illumination of laser.

전체적으로 시료 a 와 b 의 이러한 차이는 부피 대비 표면적 차이로 볼 수 있다. 또한 시료 b 의 경우 결함 energy level 들만을 여기시킬 수 있는 405 nm laser 에 의해서도 전류-전압 곡선 기울기가 높아짐을 알 수 있다. 이는 결함 level 들에 의한 영향으로서, 이때 계면 결함 보다 표면 결함에 의한 영향이 커서 전도성이 향상된 경우가 될 수 있다. 참고로 빛에 의한 전도성은 처음 빛을 조사했을 때부터 서서히 증가하고, 표면과 주변 산소의 상호 작용이 평형을 이루면, 대체로 일정하게 유지된다.

Fig. 5 는 시료 a, b 에 대한 energy band diagram 을 보여 준다. 그림에서 DW1 은 계면에 의한 계면 band bending 으로 형성된 공핍층을 나타내고, DW2 는 표면에 의한 표면 band bending 으로 형성된 공핍층을 나타낸다. Fig. 5(a)는 bias voltage 및 laser 가 인가되지 않았을 때의 band diagram 이다. 이때 표면의 경우 결함에 의해 이미 산소가 흡착되어 전도대에 존재하는 자유전자를 포획하여 이온화된 상태가 되어 있을 것이므로, energy band 의 기울기가 높아진다.

반면에 계면 결함의 경우 외부에서 인가되는 전자가 없으므로 낮은 기울기로 band 가 기울어져 있다. 이때, bias voltage 가 인가되면(Fig. 5(b)), 전자는 가파르게 형성된 표면부분으로 가지 못하고 상대적으로 계면으로 이동하게 되고, 이때 계면 결함에 의해 포획된 전자에 의해, 계면 band 의 기울

기가 커지고 이에 따라 공핍층의 폭이 넓어진다. Fig 5(c)의 경우 bias voltage 와 laser 가 인가된 상태를 나타내고 있다. 표면에 laser 조사에 의해서 발생된 전자-정공 쌍은 공핍층 영역인 기울어진 band 에 의해서 분리된다. 이때, 전자는 bulk 쪽을 이동하여 전도성을 향상시킬 것이며, 정공은 표면 결함에 의해 흡착되어 있는 이온화된 산소와 결합하여 산소를 탈착시킨다. 위의 band diagram 에 대해 시료 a, 시료 b 의 초기 조건을 고려했을 경우, DW1 의 크기는 시료 a, b 가 동일하겠지만, 표면 결함이 많은 시료 b 의 DW2 가 더 크다.

3. 결론

M-S-M(Metal-Semiconductor-Metal) 구조를 갖는 ZnO nanostructure 자외선 검출기에 대해 bias voltage sweep rate 과 laser 를 조사하여 ZnO 의 계면 결함과 표면결함의 상대적인 영향에 대해서 알아 보았다. 처음 시도된 이와 같은 방법은 관련된 응용소자의 표면 및 계면 결함의 영향을 분석하는데 앞으로 도움이 될 것이라 기대된다.

후기

이 논문은 2011 년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)나노기반 소프트웨어로닉스 연구단(글로벌프론티어사업)(CASE-2013M3A6A5073183)와 한국기계연구원 주요사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌 (References)

- (1) Look, D. C., Reynolds, D. C., Litton, C. W., Jones, R. L., Eason, D. B. and Cantwell, G., 2002, "Characterization of Homoepitaxial P-type ZnO grown by Molecular Beam Epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* 81, 1830~1832.
- (2) Park, W. I., Yi, G. C., Kim, M. Y. and Pennycook, S. J., 2003, "Quantum Confinement Observed in ZnO/ZnMgO Nanorod Heterostructures," *Adv. Mater.* 15, 526~529.
- (3) Hirschwald, W. H., 1985, "Zinc Oxide: An Outstanding Example of a Binary Compound Semiconductor," *Acc. Chem. Res.* 18, 228~234.
- (4) Fortunato, E., Barquinha, P. & Martins, R., 2012, "Oxide Semiconductor Thin-film Transistors: A Review of Recent Advances," *Adv. Mater.* 24, 2945~2986.
- (5) Jeong, M. C., Oh, B. Y., Ham, M. H., Lee, S. W. and Myoung, J. M., 2007, "ZnO-Nanowire-Inserted GaN/ZnO Heterojunction Light-Emitting Diodes," *Small* 3, 568~572.

- (6) Rühle, R. S., Van Vugt, L. K., Li, H. Y., Keizer, N. A., Kuipers, L. and Vanmaekelbergh, D., 2008, "Nature of Sub-band Gap Luminescent Eigenmodes in a ZnO Nanowire," *Nano Lett.* 8, 119~123.
- (7) Wan, Q., Li, Q. H., Chen, Y. J., Wang, T. H., He, X. L., Li, J. P. and Lin, C. L., 2004, "Fabrication and Ethanol Sensing Characteristics of ZnO Nanowire Gas Sensors," *Appl. Phys. Lett.* 84, 3654~3656.
- (8) Kwon, S., Bang, S., Lee, S., Jeon, S., Jeong, W., Kim, H., Gong, S. C., Chang, H. J., Park, H. and Jeon, H., 2009 "Characteristics of the ZnO Thin Film Transistor by Atomic Layer Deposition at Various Temperatures," *Semicond. Sci. Technol.* 24, 035015.
- (9) Lee, W. W., Kim, S. B., Yi, J., Nichols, W. T. and Park, W. I., 2011, "Surface Polarity-Dependent Cathodoluminescence in Hydrothermally Grown ZnO Hexagonal Rods," *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 456~460.
- (10) Shalish, I., Temkin, H. and Narayanamurti, V., 2004, "Size-dependent Surface Luminescence in ZnO Nanowires," *Physical Review B*, 69, 245401_1-245401_4.