

# MOCVD을 이용하여 자발적 및 인위적으로 제어된 산화아연 나노구조

김상우<sup>a</sup>, Shizuo Fujita<sup>1</sup>

<sup>a</sup>금오공과대학교 신소재시스템공학부, <sup>1</sup>International Innovation Center, Kyoto University

## Self- and Artificially-Controlled ZnO Nanostructures by MOCVD

Sang-Woo Kim<sup>a</sup>, Shizuo Fujita<sup>1</sup>

<sup>a</sup>Kumoh National Institute of Technology (KIT). <sup>1</sup>Kyoto University

**Abstract** : We report on the fabrication and characterization of self- and artificially-controlled ZnO nanostructures have been investigated to establish nanostructure blocks for ZnO-based nanoscale device application. Systematic realization of self- and artificially-controlled ZnO nanostructures on SiO<sub>2</sub>/Si substrates was proposed and successfully demonstrated utilizing metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) in addition with a focused ion beam (FIB) technique. Widely well-aligned two-dimensional ZnO nanodot arrays ( $4 \times 10^4$  nanodots of 130-nm diameter and 9-nm height over  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$  with a period of 750 nm) have been realized by MOCVD on SiO<sub>2</sub>/Si substrates patterned by FIB. A low-magnification FIB nanopatterning mode allowed the periodical nanopatterning of the substrates over a large area in a short processing time. Ga atoms incorporated into the surface areas of FIB-patterned nanoholes during FIB engraving were found to play an important role in the artificial control of ZnO, resulting in the production of ZnO nanodot arrays on the FIB-nanopatterned areas. The nanodots evolved into dot clusters and rods with increasing MOCVD growth time.

**Key Words** : ZnO, nanostructures, MOCVD, FIB, nanopatterning, nanodots, nanoclusters, nanorods

### 1. 서론

자기조립화에 의해 형성된 ZnO 나노구조 (nanodot, nanowire, nanorod, nanobelt, nanotube 등)는 나노스케일 광디바이스, 전계방출 디스플레이 소자의 필드에미터, 나노스케일 회로 및 화학-바이오 나노센서 등의 차세대 나노소자 개발을 위한 핵심적인 소재로서 많은 주목을 받고 있다 [1-5]. 또한 ZnO의 매우 뛰어난 광학적 특성 (60 meV의 exciton 결합 에너지 및 15 meV의 biexciton 결합 에너지) 때문에 ZnO 기반 단파장 광전자 소자 개발 분야에 있어서 특별한 관심을 끌고 있다. 최근 들어 자기조립화로 구현된 ZnO 나노구조 제작에 관한 많은 보고가 이루어지고 있으나, 자기조립화 방식으로는 구현하고자 하는 나노구조의 정확한 위치 및 사이즈 제어에 어려움이 존재하기 때문에 실제 디바이스 구현을 위한 ZnO 기반 나노구조 building blocks를 얻기 위한 많은 어려움이 상존한다. 이에 나노기술 관련 여러 그룹들이 ZnO 나노구조물의 제어를 통한 ZnO 나노구조 building blocks를 구현하고자 여러 가지 노력을 기울이고 있으나 제작과정에서 나노구조물의 dimension 및 chirality에 제어에 있어서의 기술적 한계에 직면하고 있는 상황이다 [6]. 이에 본 연구에서는 ZnO계 나노 디바이스 응용을 위한 기초 연구로서 나노구조 building blocks를 제작하기 위해 자발적 및 인위적으로 구현된 ZnO 나노구조의 제작 및 특성평가에 관하여 보고한다. 집속이온빔 (focused ion beam: FIB) 장치를 이용, 유기금속증착법 (metalorganic chemical vapor deposition: MOCVD)에 접목시켜 SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 자발적 및 인위적으로 제어된 ZnO 반도체 나노구조를 구현하였다.

### 2. 실험

자발적 및 인위적으로 잘 제어된 ZnO 나노구조물의 제작을 위해 bare SiO<sub>2</sub>/Si 기판과 FIB로 패터닝된 SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 MOCVD 장비에 도입하여 "top-down"- "bottom-up" 조합 방식을 시도하였다. ZnO 소스로서 diethylzinc와 N<sub>2</sub>O 가스를 이용하였으며 기판의 패터닝은 FIB 장비의 energetic 30 keV Ga 이온을 사용하였다. MOCVD 성장온도를 500-700°C 구간에서 유지 하였으며 AFM 및 FE-SEM을 이용하여 나노구조 모폴로지를 분석하였고 결정성 및 조성평가를 위해 TEM 및  $\mu$ -EDX 측정을 시행하였다. 또한 본 연구에서 구현된 ZnO 나노구조의 광물성평가를 위해 cathodoluminescence (CL) 및 photoluminescence (macro-PL 및  $\mu$ -PL) 측정도 병행하였다.

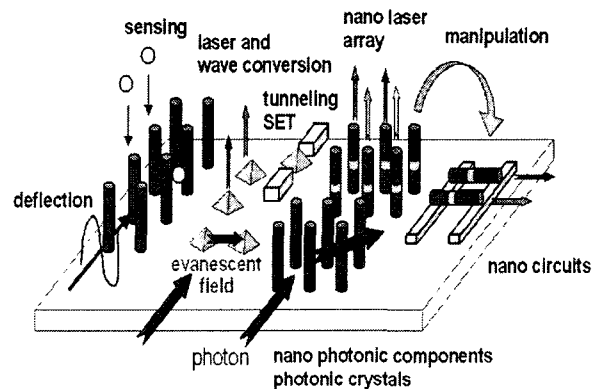
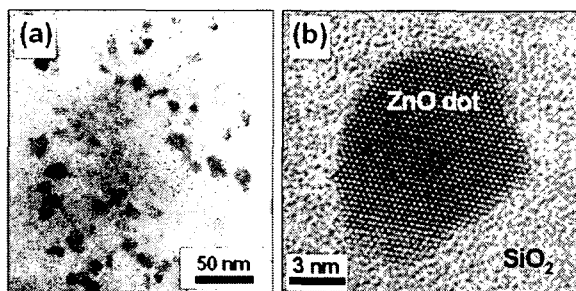


Fig. 1. Applications of ZnO nanostructures

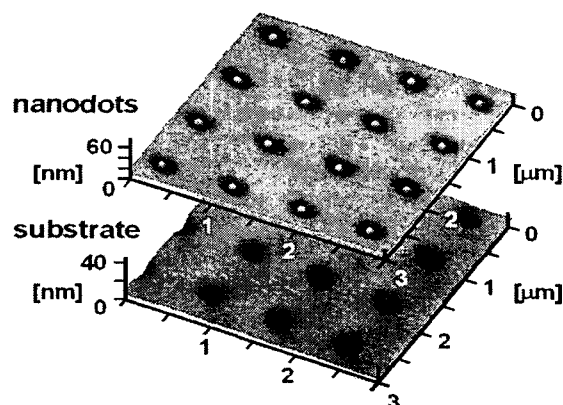
### 3. 결과 및 검토

MOCVD 챔버 내에서 Bare SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 자기조립법을 이용하여 저차원 양자 특성을 갖는 ZnO nanodot 구조를 구현 하였다. TEM을 이용하여 구조 분석을 한 결과, 비정질 SiO<sub>2</sub> 기판위에 ZnO nanodot들이 성장 되었음에도 불구하고 전위등과 같은 결함이 없는 단결정의 hexagonal 원자배열을 갖는 ZnO nanodot이 구현되었음을 알 수 있었다. 또한 TEM 결과로부터 ZnO nanodots의 성장이 양자점 성장에 주로 도입되는 Stranski-Kranstanov 방식이 아닌 Balmer-Weber 타입의 초기 3차원 성장모드에 의해 구현되었음을 알 수 있었다. 원자간력현미경(atomic force microscopy: AFM) 측정 결과로부터 MOCVD 성장 조건에 따라 닷의 밀도 조절이 쉽게 가능함을 확인 하였다. 또한 상온에서 실시된 고여기 (high-power optical pumping) 광학 측정에서 자발 형성된 ZnO nanodots이 비선형 광학특성 (stimulated emission)을 나타냄을 확인 하였다.



**Fig. 2.** (a) Plan-view TEM image of self-assembled ZnO nanodots (dot density:  $1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate by MOCVD. The width of the nanodots with an average height of about 7 nm were varied from 5 to 15 nm. (b) High-resolution TEM image of a single-crystalline ZnO nanodot by self-assembly.

인위적으로 잘 제어된 ZnO nanodot arrays를 구현하기 위하여, FIB 장비를 이용하여 나노 스케일로 패터닝된 SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 "Self-Tailoring" 및 "Selective Growth"에 의해 균일한 사이즈와 분포를 갖는, 다차원적으로 매우 잘 배열된 ZnO nanodots의 인위적 제어 (size and position control)를 실현 하였다. 고속 FIB 패터닝 방식을 도입하여 1분내에  $35.5 \times 37.5 \mu\text{m}^2$  면적에 750 nm의 주기를 갖는 2,500개의 2차원 nanohole arrays를 구현할 수 있는 기술을 개발하여 750 nm 및 190 nm의 주기를 갖는 FIB 패터닝된 nanoholes 내에 ZnO nanodots이 "one-by-one"으로 매우 잘 성장 및 정렬됨을 알 수 있었다. 또한 MOCVD 성장 시간을 증가시킴에 따라 nanoholes에서 형성되는 나노구조가 nanodots에서 nanoclusters 및 nanorods로 변화함을 관측할 수 있었다. 이렇게 인위적으로 잘 제어된 nanodots의 광학 특성을 평가하고자 CL 및  $\mu$ -PL 측정을 시행하였다. 단일 nanodot의 CL 측정결과 상온에서 free exciton 발광을 관찰할 수 있었고, 40,000개의 정렬된 ZnO nanodot arrays 중 100개의 ZnO nanodots을 임의로 선택하여 온도변화에 따



**Fig. 3.** AFM image of two-dimensional ZnO nanodot arrays on the FIB-nanopatterned substrate.

른  $\mu$ -PL 측정을 수행한 결과 약 80 K의 측정온도 이하에서는 ZnO nanodots들이 측정온도 증가에도 불구하고 중심 발광파장이 Varshni equation에 따른 red-shift가 일어나지 않고 peak position의 변화가 일어나지 않는 저차원 양자효과를 나타냄을 알 수 있었다.

### 4. 결론

본 연구에서는 차세대 나노스케일 디바이스 구현을 위한 ZnO 기반 나노구조 building blocks의 실현을 위하여 자발적 및 인위적으로 구현된 ZnO 나노구조의 제작 및 특성평가에 관한 연구를 수행하였다. MOCVD 성장법과 FIB 나노패터닝 기술을 이용하여 SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 자발적 및 인위적으로 잘 제어된 ZnO 나노구조를 구현하였으며, 제작된 나노구조의 물성평가를 수행하였다. 본 연구에서 제시된 결과는 차세대 나노스케일 반도체 디바이스 구현을 위하여 필수 불가결한 나노구조의 위치 및 사이즈 제어 기술에 관한 하나의 새로운 대안이 되리라 예상된다.

### 참고 문헌

- [1] S.-W. Kim, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, Appl. Phys. Lett. Vol. 81, p. 5036, 2002.
- [2] 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.
- [3] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi, Appl. Phys. Lett. Vol. 80, p. 4232, 2002.
- [4] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, Science Vol. 291, p. 1947, 2001.
- [5] J. J. Wu, S. C. Liu, C. T. Wu, K. H. Chen, and L. C. Chen, Appl. Phys. Lett. Vol. 81, p. 1312, 2002.
- [6] X. D. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, Nano Lett. Vol. 4, p. 423, 2004.