

액상에서 성장한 ZnO 나노와이어의 전계방출 특성연구

노임준^{1,2}, 김성현², 조진우², 박구범³, 김용혁⁴, 이덕출¹, 신백균¹
 인하대학교¹, 전자부품연구원², 유한대학³, 경원대학교⁴

Field emission characteristics of ZnO nanowires grown at liquid phase

I.J. No^{1,2}, S.H. Kim², J.W. Cho², G.B. Park³, Y.H. Kim⁴, D.C. Lee¹, P.K. Shin¹
 INHA Univ.¹, Korea Electronics Technology Institute², Yuhan College³, Kyungwon Univ.⁴.

Abstract - We fabricated FEDs based on ZnO nanowires. ZnO nanowires were synthesized on Au thin films by hydrothermal method on hot plate. After 2 hours, we obtained nanowires of chin form. The high-purity nanowires showed sharp tips geometry with a wurtzite structure. The field emission properties of the ZnO nanowires were investigated in high vacuum chamber. The turn-on field for the ZnO nanowires was found to be about 4.1 V/ μm at a current density of 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

1. 서 론

1차원적 zinc oxide는 낮은 비용 큰 밴드갭 그리고 발광특성을 때문에 중요한 기초 재료로서 많은 관심을 받고 있다. 또한 넓은 광폭대, 가스 센서, 배리스터, 투명전도막 그리고 태양전지등과 같이 응용범위도 다양하다[1]. 현재 1차원적 zinc oxide의 제작은 다양한 방법으로 널리 연구되고 있다. 예를 들어 vapor-liquid-solid epitaxial(VLSE), 열기상 증착법, hydrothermal methods, template-based growth, 화학기상 증착법, 그리고 pulsed laser deposition 있다[2]. 이들 방법중 액상공정은 ZnO 합성법에서 가장 널리 이용되는 방법중 하나로 알려져 있다. 왜냐하면 단순성, 재현성, 대면적화, 낮은 비용 등의 이점들 때문이다. 또한 rod-like, tube-like, glower-like 등과 같은 형태를 얻을 수 있다. 1차원 나노구조를 기반으로 하는 양질의 field emitters는 flat-panel displays, vacuum microwave amplifiers, x-ray sources 처럼 전계방출 기반 소자로서의 응용이 가능하다. 나노 튜브와 나노 와이어와 같은 1차원 나노구조들은 높은 고종횡비(aspect ratio) 때문에 낮은 전계에서 높은 전계방출전류를 얻을 수 있는 이상적인 재료이다. 낮은 동작전압을 얻기 위해서 Tip은 매우 날카로운 형태이어야 한다[3]. Field emission display (FED)는 그 원리가 CRT와 비슷한 전자선 여기 발광이기 때문에 CRT의 완성도의 뒤를 잇는 평판 디스플레이로서 기대되고 있다. 전자방출 기구에는 열전자방출, 전계효과 전자방출, 광전자 방출, 2차 전자 방출 등이 있다. 이중 전계효과에 따라 방출되는 전자를 이용해서 전자선 여기 발광을 하는 디스플레이를 FED라고 부른다. FED는 두께가 약 수 mm이고 화면의 굴곡이 없다. 자발형광으로 CRT에 필적하는 표시품위를 실현할 수 있다. 상하, 좌우 모두 160도 이상의 광시야각, 응답 시간 수 μs 의 고속응답, 수신관에 필적하는 내 환경성을 얻을 수 있어, TFT 액정 디스플레이보다 낮은 소비전력을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 Hydrothermal 법을 이용하여 액상에서 합성한 나노체인 형태의 ZnO nanowires를 이용하여 FED 소자로서의 특성을 실험하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

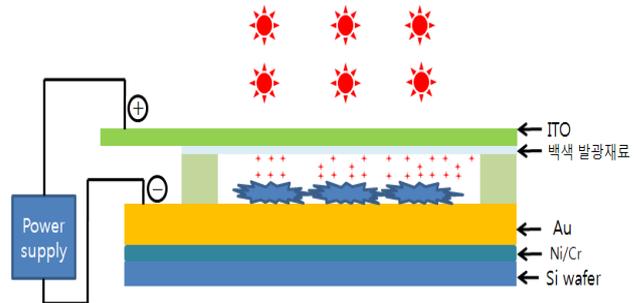
2.1.1 ZnO nanowires 합성

ZnO 나노와이어를 합성하기 위하여 hydrothermal 법을 이용하였다. 우선 나노와이어를 성장시킬 기판으로서 Si wafer를 이용하였으며, 기판은 buffered oxide etch 6:1 (B.O.E) 용액에 담그어 자연 산화막을 제거한 후 아세톤(10분), 에탄올(10분), 이소프로필알콜(10분), D-I water(10분)의 순서로 Ultra sonic을 이용하여 각각 세척 하였다. 세척을 마친 wafer는 질소가스를 이용하여 건조 시켰다. 세척된 기판은 e-beam evaporator를 이용하여 Ni/Cr 20 nm를 증착 시켰고 그위에 thermal evaporater를 이용하여 Au 100 nm 증착시켰다. 이후 기판은 zincnitratehexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0.015M), hexamethylenetetramine(HMT)($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)(0.015M) and (Sodium

Dodecyl Sulfate)(0.1 w%)이 혼합된 수용액 안에 담고 hot plate를 이용하여 가열 하였다. 합성온도는 90 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지 하였고, 2 시간동안 유지 하였다. 합성이 끝난후 D-I water를 이용하여 세척을 하고 oven에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 1시간동안 건조하였다. 이후 Scanning electron microscope (SEM) 이미지를 통해 나노와이어의 형태 및 밀도를 관찰하였다.

2.1.2 Field emission 측정

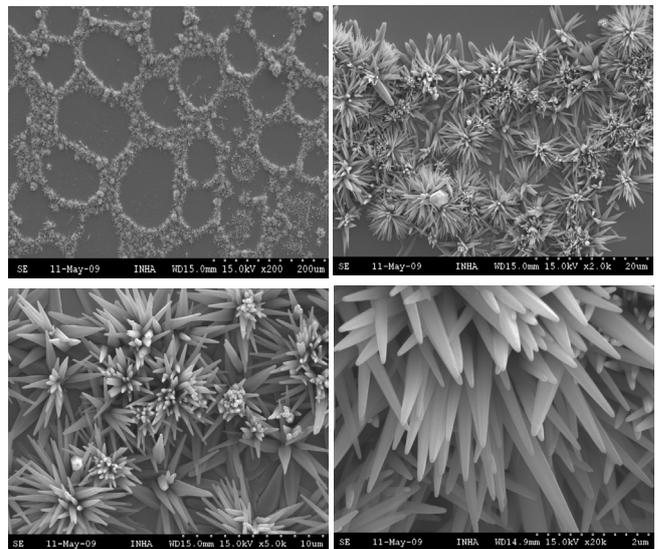
합성된 ZnO 나노와이어는 field emission measurement system을 이용하여 측정되었다. ZnO 나노와이어를 성장한 기관전극에 음극을 연결하고 상부 전극에 양극을 연결한 후 chamber내 홀더에 고정시키고 로터리 펌프와 터보펌프를 이용하여 chamber 진공을 1×10^{-7} torr로 유지시킨 다음 특성을 관찰 하였다. 전압은 3.7kV 까지 인가하였고 그에 따른 전계에 대한 전류밀도를 관찰하였다.



<그림 1> 전계방출 특성평가

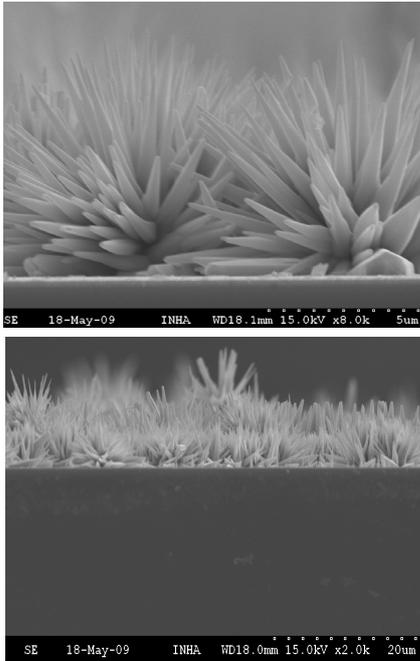
3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 나노와이어의 합성



<그림 2> ZnO 나노와이어의 SEM 이미지

ZnO 나노와이어는 수용액 내에서 2시간동안 성장 시켰다. 그림 2 는 기판위에 성장한 ZnO 나노와이어를 SEM 이미지를 통해 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 나노와이어는 일정한 고리모양의 변들형태로 나노체인을 이루고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 전극으로 쓰인 Au 의 결정형태 또는 morphology 및 surface roughness 에 의한 것으로 판단된다. 또한 나노와이어 개개의 형상을 관찰해 보면 끝이 날카로운 탐침의 형태 라는 것을 알 수 있다. Tip의 cone angle은 작을수록 동작 전압이 낮아지는 것으로 알려져 있다. 그러므로 우리의 나노와이어는 field emission(FE) 실험에서 낮은 구동전압을 얻기 유리한 형태라는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 나노와이어의 cone 을 만들기 위해 surfactant 를 이용하였다. 본 연구에서는 0.1 w% 를 혼합하여 생성하였으며 향후 실험에서 다양한 종류의 surfactant 와 양을 혼합하여 실험할 계획이다.

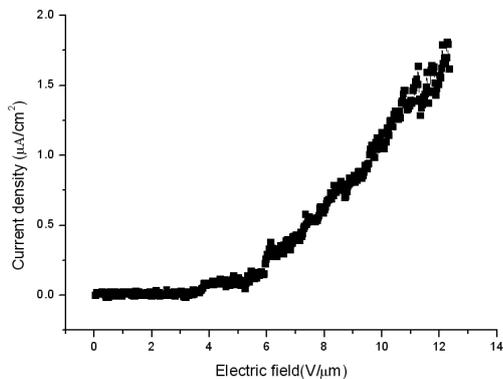


<그림 3> ZnO 나노와이어의 단면 SEM 이미지

그림 3 은 ZnO 나노와이어의 단면 SEM 이미지이다. 단면 이미지를 통해 성장한 나노와이어의 aspect ratio 가 크다는 것을 확인할 수 있다.

3.2 전계방출

전계방출 특성 평가는 1×10^{-7} torr 의 고진공 chamber 내에서 이루어졌다. 평가를 위한 sample의 구조는 그림 1과 같다. 이때 Si wafer 와 anode 의 gap 은 $300 \mu\text{m}$ 로 하였고 주파수는 500 Hz 일때 전계에 따른 전류밀도의 곡선을 그림 4에 나타내었다.



<그림 4> 전계방출 곡선

$0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 $4.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계에서 얻을 수 있었다. 전계에 따른 턴-온 전압이 CNT 에 비해서 높게 형성되지만 나노와이어의 밀도와 탐침 끝을 보다 날카롭게 제작한다면 CNT 보다 좋은 특성을 보일 것으로 예상된다.

4. 결 론

Hydrothermal 법을 이용하여 액상에서 2시간 동안 합성후 일정한 규칙성을 갖는 나노체인 형태의 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. 나노와이어는 고 종횡비를 가지고 있으며 Field emission에서 낮은 구동전압을 얻기 유리한 날카로운 탐침의 형태이다. 이는 기존의 육각형태의 ZnO 나노와이어와 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 Tip 의 형태는 surfactant 의 화학적 반응에 의한 것으로 향후 이를 이용해 액상 합성실험에 관한 더 많은 연구를 할 계획이다. 또한 성장된 나노와이어의 전계방출 실험을 통해 3.7kV까지 전압을 증가시키며 인가하였을 때 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 $4.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계에서 얻을 수 있었다. 향후 지속적인 와이어 합성연구를 통하여 density, aspect ratio 및 cone angle control 을 통해 저전압 구동 전계방출 소자를 제작할 계획이다.

[참 고 문 헌]

- [1] L Liao, "Field emission property improvement of ZnO nanowires coated with amorphous carbon and carbon nitride films", Nanotechnology, 16, 985, 2005
- [2] Shaojing Bu, "Growth of ZnO Nanowires in Aqueous Solution by a Dissolution-Growth Mechanism", Journal of Nanomaterials, 2008, 5, 2008
- [3] A. Wei and X. W. Sun, "Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes", APPLIED PHYSICS LETTERS, 88, 213102, 2006