

## 기상증착공정에 의한 산화아연 나노로드의 성장

김나리<sup>†</sup> · 김재수\* · 변동진 · 노대호 · 양재웅\*\*

고려대학교 재료공학과  
\*한국과학기술연구원 금속공정연구센터  
\*\*대전대학교 신소재공학과

## Growth of ZnO Nanorod Using VS Method

Kim Na-Ri<sup>†</sup>, Kim Jae-Soo\*, Byun Dong-Jin, Rho Dae-Ho and Yang Jae-Woong\*\*

Korea University, Department of Materials Science and Engineering  
\*Korea Institute of Science and Technology, Metal Processing Research Center  
\*\*Daejin University, Department of Advanced Materials Science and Engineering

(2003년 8월 7일 받음, 2003년 10월 1일 최종수정본 받음)

**Abstract** The ZnO nanorods were synthesized using vapor-solid (VS) method on sodalime glass substrate without the presence of metal catalyst. ZnO nanorods were prepared thermal evaporation of Zn powder at 500°C. As-fabricated ZnO nanorods had an average diameter and length of 85 nm and 1.7  $\mu$ m. Transmission electron microscopy revealed that the ZnO nanorods were single crystalline with the growth direction perpendicular to the (101) lattice plane. The influences of reaction time on the formation of the ZnO nanorods were investigated. The photoluminescence measurements showed that the ZnO nanorods had a strong ultraviolet emission at around 380 nm and a green emission at around 500 nm.

**Key words** ZnO nanorod, ZnO, VS method, VS growth mechanism

### 1. 서 론

Iijima<sup>1)</sup>에 의해 탄소 나노 튜브가 발견된 이후 나노튜브, 나노로드, 나노와이어와 같은 일차원의 구조를 가지는 물질에 대한 관심이 집중되고 있다. 특히 최근에는 탄소 나노튜브 이외에 여러 가지 나노구조를 가진 물질에 관한 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 예가 SiC,<sup>2,3)</sup> GaN,<sup>4)</sup> MgO<sup>5)</sup> 등의 반도체 물질이다. 이외에도 ZnO와 SiO<sub>2</sub><sup>6)</sup> 등의 이원계 산화물 반도체의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이중 ZnO가 가지는 뛰어난 특성과 넓은 응용성 때문에 많은 연구자들에 의해 활발한 연구가 이루어지고 있다. ZnO는 육방정계 wurtzite 결정구조를 가지며 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 상온에서 큰 엑시톤 결합 에너지(60 meV)를 가지는 직접전이형 II-VI 화합물 반도체 물질로서 가시광 영역에서의 높은 투과성과 굴절율, 큰 압전상수, 강한 전기 기계 및 비선형 전기광학계수를 가져 flat panel display에 이상적인 재료인 ITO(tin-doped indium oxide)의 대체 재료로 각광받고 있다. 블루 영역 발광소자와 자외선 영역 발광 소자로 LED(light emitting diode), LD(laser diode)와 같은 저전압 단파장의 광전자 기구의 재료로 응용되며, 또한 적외선에서 가시광선의 영역에서 투명하고 전기전도성이 크므로 태양

전지의 투명전극으로, 반도체 특성을 이용한 가스센서, UV차단막, varistor, 전계 방출 디스플레이(field emission display) 등 여러 분야로 응용되고 있다. ZnO 나노로드는 VLS(vapor-liquid-solid) process,<sup>7)</sup> laser ablation process,<sup>8)</sup> CVD(chemical vapor deposition) process,<sup>9)</sup> solution routes process,<sup>10)</sup> template based process<sup>11)</sup> 등 여러 방법으로 합성되고 있다. 기존의 연구에서는 기판에 수직인 ZnO 나노로드를 성장시키기 위해 방향성이 있는 sapphire 나 silicon을 기판으로 사용하였는데 본 연구에서는 손쉽게 구할 수 있는 무방향성 기판인 소다라임 글라스를 사용하여 기존의 연구에서와 같이 기판에 수직인 ZnO 나노로드를 성장시킬 수 있었다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는 일반 수평 반응로를 사용하여 기상증착 방법으로 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 기판으로는 1 cm × 1 cm의 크기로 절단하여 이치카와 시라키가 제안한 방법으로<sup>12)</sup> 세척한 소다라임 글라스를 사용하였다. 알루미늄 나 보트의 한쪽에 Zn powder(90.0%, 325mesh, Kanto Co.) 2 g을 넣고 다른 한쪽에 세척된 소다라임 글라스를 45°의 기울기로 삽입한 다음 Quartz 튜브 중간에 넣어 수평 반응로에 장입하였다. 반응로의 구조와 시편의 배열상태를(Fig. 1)에 나타내었다. 반응로 안에 있는 잔류

<sup>†</sup>E-Mail : monika81@kist.re.kr

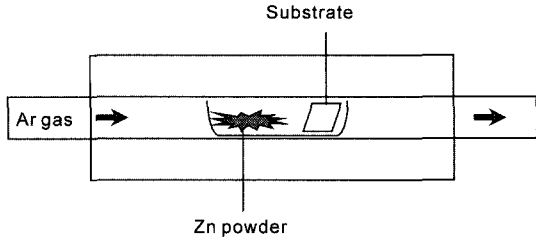


Fig. 1. Schematic diagram of the ZnO nanorod growth furnace.

하고 있는 산소와 불순물을 제거하기 위하여, 200 sccm의 유량으로 Ar가스(99.9%)를 약 20분간 흘려주었다. 그 후 Ar 가스의 유량을 20 sccm 정도로 일정하게 유지하면서 시간당 200°C의 승온속도로 500°C까지 가열한 다음 조건에 따라 30~120분간 유지하였다. 분위기 가스로 주입한 Ar가스의 유량은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 조정하였다.

성장된 ZnO 나노로드의 조성은 XRD(X-ray Diffraction, Geigerflex, DMAX-IIA, Rigaku Co.)과 사용하여 관찰하였고, FE-SEM(field emission-scanning electron microscope, S-4200, Hitachi Co.), STEM(scanning transmission electron microscope, CM-30, Phillips Co.)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 성장된 ZnO 나노로드의 광학적 특성을 알아보기 위하여 He-Cd laser ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ )를 사용하여 PL(photoluminescence)를 측정하였다. PL측정은 상온에서 이루어졌으며 사용된 광밀도는  $6 \text{ W/cm}^2$  이었다.

### 3. 결과 및 고찰

성장된 ZnO 나노로드의 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. 높은 결정성을 가지는 육방정 구조의 (101)면으로 성장됨을 확인 할 수 있었다.

Y. Zhang<sup>13)</sup>나 S. S. Kim<sup>14)</sup> 등 기존의 연구에서는 기판에 수직한 ZnO 나노로드를 성장시키기 위해 900~1300°C의 높은 온도와 일정한 방향성을 가지는 silicon이나 sapphire 기판을 사용하였다. 그러나 본 연구에서는 손쉽게 구할 수 있는 소다라임 글라스를 사용하여 500°C의 낮은 온도에서 거의 수직한 ZnO 나노로드를 성장시킬 수 있었다. 성장된 ZnO 나노로드의 미세구조를 관찰한 결과 (Fig. 3(a)), 기판으로 사용된 소다라임 글라스에 대하여 거의 수직으로 성장된 형상을 관찰할 수 있었으며(Fig. 3(b)), 전체적인 나노로드의 형상은 Fig. 3의 (a)에 확대되어 있는 형태처럼 첨단부분의 직경이 적고 아래 부분인 root로 갈수록 직경이 증가함을 관찰할 수 있었고(Fig. 3(c))에서 더 확실히 관찰된다. 이러한 형태는 대표적인 VS(vapor-solid) 성장기구에 의하여 나타나는 것으로 알려져 있다. 대표적인 나노로드의 VLS 성장기구에서는 촉매물질로 이루어진 droplet이 존재하는 첨단부분과 성장된 나노로드와 직경이 거의 유사한 root를 가진다. 이러한 형상은 VLS 성장기구에서 성장이 일어

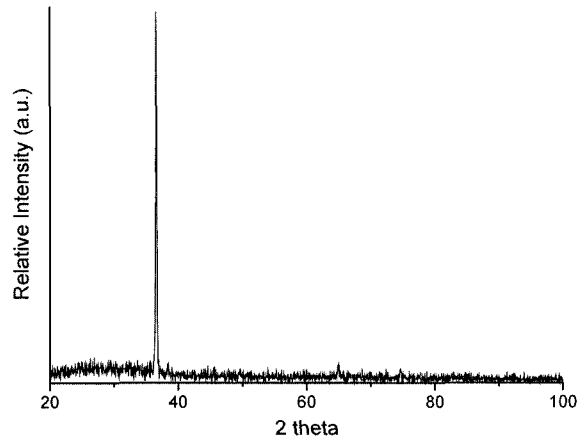


Fig. 2. XRD pattern of the ZnO nanorod.

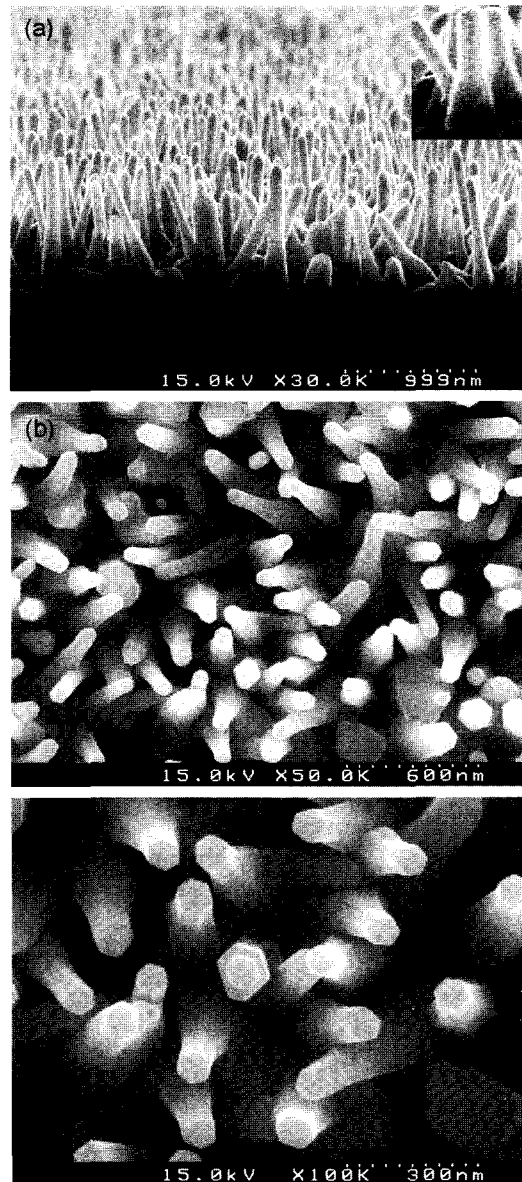


Fig. 3. SEM images of the ZnO nanorod grown at 500°C during 60 min. (a) cross-section view, (b) plan-view image with low magnitude (c) plan-view image with high magnitude

나는 단계인 원료물질의 석출과정에 의하여 얻어진다. 따라서 침단부분에 존재하는 촉매물질의 존재는 대표적인 VLS 성장기구 중 하나인 tip growth model의 증거로 여겨진다. 그러나 Fig. 3의 (a), (b)에서 볼 수 있는 것같이 촉매금속으로 이루어진 tip이 관찰되지 않았으며, 전형적인 VS 성장기구에 따라서 성장되었음을 확인할 수 있었다. VS 성장기구에 따르면 온도구배에 의하여 형성된 root에서 일정한 크기를 가지는 초기 나노로드가 확산에 의하여 성장이 된다. 이렇게 성장된 초기 나노로드의 표면에 원료물질이 흡착되면서 액상형태가 되어 root 방향으로 표면이동을 하게 되고 이러한 현상이 반복됨에 따라 성장된 나노로드의 형상은 침상의 형태를 가지게 된다. 성장면에서 국부적인 온도구배가 발생하여 침단 부분에서 일어나는 원료물질의 흡착은 적어지고, root부분에서의 일어나는 원료물질의 흡착량이 증가함에 따라 이러한 형상의 형성이 가속화된다.

500°C에서 60분간 성장시킨 나노로드의 평균 직경은 약 85 nm이며 평균길이가 약 1.7 μm 정도로서 약 20 정도의 길이 대 직경의 비율을 가짐을 알 수 있었다. 이 길이 대 직경의 비율은 H. S. Kim,<sup>15)</sup> J. Zhang,<sup>16)</sup> Z. W. Pan<sup>17)</sup> 등의 성장결과인 2~10의 비율보다 높은 값을 나타낸다. 길이 대 직경의 비율이 증가할수록 전자소자로서 활용가능성이 우수해지며 표면적이 증가하여, 광촉매로의 활용성이 증가한다.

Fig. 3의 (c)는 Fig. 3(b)를 확대한 사진이다. Fig. 3(c)의 회살표 부분에서 보이듯이 성장된 나노로드 위에 육각형의 작은 나노로드 형태가 존재함을 알 수 있다. 이러한 현상은 육각형 결정구조를 가지는 물질의 나노로드 혹은 휘스커에서 관찰된다. 이러한 현상은 기체-액체 계면에서 발생하는 접촉각의 차이에 의하여 설명가능하며 식 (1)과 (2)로 설명 가능하다.

$$\gamma_{SL} - \gamma_s + \gamma_L \cos \theta = 0 \tag{1}$$

$$W = \gamma_s - (\gamma_{SL} + \gamma_L) \tag{2}$$

여기서  $\gamma_{SL}$ 은 고체/액체 계면에서의 계면장력이며,  $\gamma_s$ 는 고체표면의 장력,  $\gamma_L$ 은 액체의 표면장력이다.  $\theta$ 는 접촉각이고,  $W$ 는 spreading coefficient이다. 여기서  $W$ 는 단위 면적당 고체 표면에 액체가 분산되는 에너지에 관련된 특성을 나타내며, 이 값이 0보다 크거나 같은 경우 고체 표면에 액체가 얇은 박막형태로 분산되며, 0보다 작은 경우 액체가 반구 형태로 응착된다. 이러한 성장변수에 의하여 반구형으로 응착된 액체가 침단 부분에서 2차 성장을 이루게 된다. mixed type VLS 기구로<sup>18)</sup> 설명되며, 본 연구에서는 침단 부분의 국부적인 높은 열구배에 의하여 발생하는 것으로 보인다.

Fig. 4에 성장시간에 따른 나노로드의 직경과 길이의 변화를 나타내었다. 성장 시간이 30~60분인 경우, 직경의 변화는 극히 적었으나 그 이후에는 급격히 증가하는

것이 관찰되었다. 이러한 변화 경향은 길이성장의 경우에도 거의 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 나노로드가 초기 성장이 일어난 이후 공급되는 원료가스가 VS 성장반응을 통하여 침단부분의 직경이 변하지 않고 길이방향으로 성장이 일어난다. 그러나 반응시간이 70분이상이 되면 침단부분과 root부분의 열구배가 적어지고 성장속도가 급격하게 증가한다. 따라서 공급되는 반응가스가 기존에 성장된 나노로드의 표면에 증착되는 양이 급격하게 증가되어 전체적인 직경이 크게 증가한다. 즉 길이방향의 성장과 더불어, 직경방향으로의 성장이 급속하게 이루어지게 된다. 따라서 성장시간이 70분 이상인 경우, 거의 450 nm의 직경을 가지게 된다. 이러한 현상이 유지되면서 나노로드가 아닌 휘스커 형태로 성장하였다.

성장된 ZnO 나노로드의 결정성을 확인하기 위하여 소다라임 글라스에 성장된 나노로드를 scratching 기법으로 채집한 후 투과전자현미경을 사용하여 관찰하였다. (Fig.

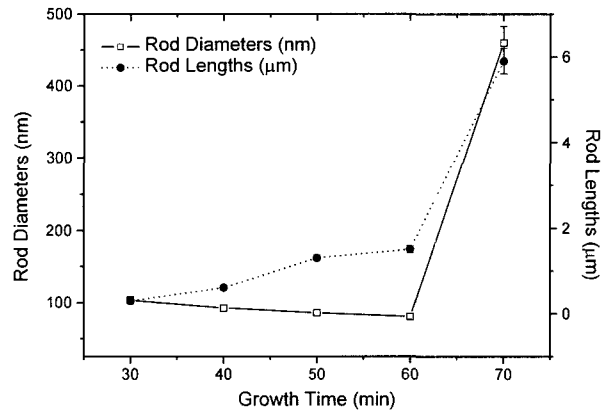


Fig. 4. Variations of the diameters and lengths of ZnO nanorod with growth time.

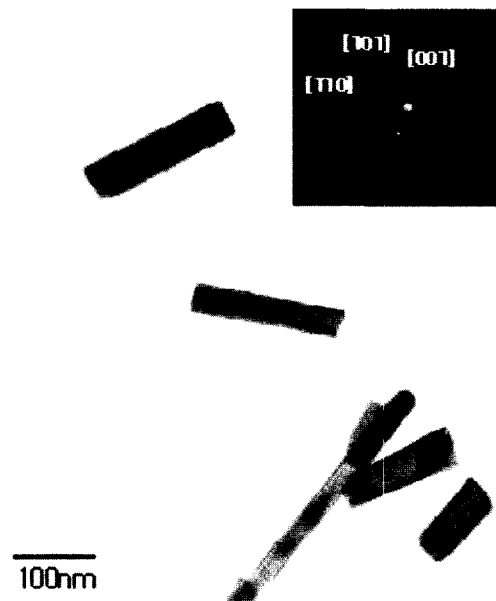


Fig. 5. TEM image of ZnO nanorod and inserted SAED pattern.

5) 약 80 nm의 직경과 높은 결정성을 가지는 나노로드가 관찰되었으며, 나노로드 내부에 적층결함이 관찰되지 않음을 알 수 있었다. 삽입된 SAED(selective area electron diffraction) pattern을 통하여 (101) 방향으로 적층되어 있는 약 2.53Å의 격자상수를 가진 단결정으로 성장되었음을 알 수 있었다. 또한 EDX 분석결과에서 나노로드가 불순물을 포함하지 않고 순수하게 원료 물질인 Zn과 O로만 이루어져 있다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 전체 반응공정에서 Zn이외의 다른 반응물이 공급되지 않았다. 즉 ZnO를 형성하기 위해 필요한 산소는 주로 분위기 가스인 Ar에 포함된 잔류산소와 반응노의 leakage를 통하여 공급되는 산소로 볼 수 있다.<sup>19,20)</sup> 이러한 산소공급 현상은 산화물 나노로드의 제작공정에서 주로 언급되며, 진공공정을 사용하지 않는 한 피할 수 없을 것으로 여겨진다. Y. W. Wang<sup>21)</sup>의 연구에서는 900°C에서 Ar에 추가적인 산소(10 sccm)를 공급하는 경우, 과도한 산소공급으로 인하여 원료물질의 산화가 급격히 진행되는 과정에서 산화된 Zn는 나노로드가 되고 나머지는 나노로드가 아닌 particle 형태로 성장되었다. 또한 Roy<sup>22)</sup>와 Dai<sup>23)</sup>의 연구에서는 ZnO의 분해에 의하여 발생하는 산소 외에 다른 산소의 공급원으로서 반응관에서 분해되어 나오는 산소를 언급하고 있다. 즉 고온에서 휘발된 Zn가 반응관에 달라붙으면서 흡착 반응이 발생된다. 이 과정에서 반응관을 구성하는 산소와 Zn가 반응하여 나노크기를 가진 tetrapod 형태를 가진 분말 혹은 로드형태로 성장한다.

Fig. 6은 성장된 ZnO 나노로드의 광학적 특성을 조사하기 위하여 PL특성을 측정된 것이다. 측정결과 370~380 nm 부근에서 near band-edge emission에 의해서 발생하는 ZnO의 고유한 UV(ultra-violet) emission peak와 trapp 상태의 불순물에서 발생하는 510 nm 부근의 green emission peak를 얻을 수 있었다. 상온에서의 green emission peak는 UV emission peak보다 우선적으로 발생된다. UV emission은 나노로드의 제조조건과 분위기에 따라 다르게 나타나며,<sup>21)</sup> 특히 결정의 크기에 따라 좌우된다.<sup>9)</sup> ZnO 나노로드에서 나타나는 green emission의 발생에 대하여 다양한 접근이 이루어졌다. Vanheusden 등은<sup>24)</sup> green emission의 발생은 원인은 ZnO 결정내에 존재하는 이온화된 산소공공이며, 산소공공에 전자가 채워지면서 발생하는 photon의 recombination에 의하여 발생된다고 하였다. 산소공공의 형성은 ZnO 나노로드 제조공정 중 낮은 산소분압에 의하여 형성되며, 결정중에 존재하는 산소공공에 의하여 non-stoichiometry 상태의 결정구조가 형성되어 green emission이 쉽게 이루어진다. 즉 제조공정, 열처리공정 등을 달리함으로써 산소공공의 농도를 조절하여, 광학적 특성을 조절할 수 있다는 것이다. 이와는 달리 green emission 현상에 대하여 Lin 등은<sup>25)</sup> antisite oxygen의 관점으로, Studenikin과<sup>26)</sup> Reynolds 등은<sup>27)</sup> doner-acceptor 복합모델로 설명하였다. Hung 등은<sup>9)</sup> 직경이 감소함에 따라 UV emission 보다 green emission

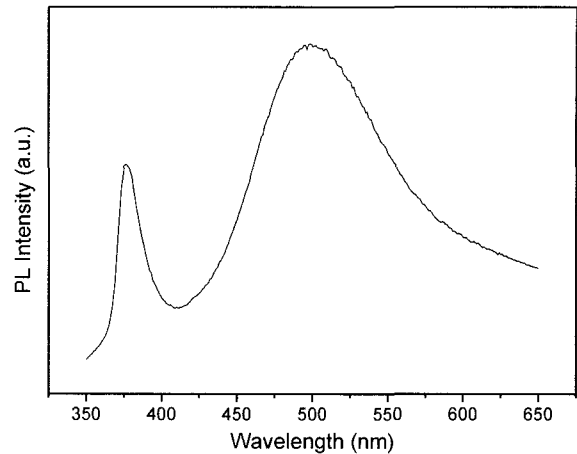


Fig. 6. PL spectrum of the ZnO nanorod.

의 강도가 증가한다고 보고하였다. 또한 ZnO 나노로드의 표면상태가 emission 현상에 영향을 준다는 연구결과도<sup>28)</sup> 발표되었다. 최근에는 S를 doping함으로써 ZnO의 격자변형을 유도하여 광학적 특성을 변화시키는 연구가<sup>29)</sup> 이루어졌다. 따라서 어느 한가지 변수로서 green emission 현상을 아직 정확히 설명할 수는 없다.

#### 4. 결 론

소다리임 글라스에 촉매의 사용없이 Zn powder만을 원료로 사용하여 500°C의 낮은 온도에서 기판에 수직인 방향으로 성장한 약 85 nm의 직경을 가지는 ZnO 나노로드를 성장할 수 있었다. ZnO 나노로드는 기상화된 Zn가 기판에 흡착된 후 온도구배에 의해 성장이 이루어지는 VS mechanism을 따르며, 성장시간이 증가함에 따라 온도구배에 의한 흡착률 차이로 인해 첨단부분에서 root 부분으로 갈수록 직경이 증가하는 현상이 나타남을 알 수 있었다. 성장된 ZnO 나노로드는 (101) 방향으로 일방향 성장이 이루어졌음을 알 수 있었으며 PL 측정결과 375 nm 부근의 UV emission peak와 510 nm 부근의 green emission peak가 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어사업 중 나노소재기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Ijima, Nature., **354**, 56 (1991).
2. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Wang, N. R. Kim, Kor. J. Mater. Res., **13**, 404 (2003).
3. X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Hung, M. H. Du, B. Zhou, Y. D. Sun, J. J. Da, Mater. Res. Bull., **36**, 847 (2001).
4. I. J. Li, X. L. Chen, H. J. Li, Y. D. Xu, J. Cryst. Gr., **236**,

- 71 (2002).
5. I. Cui, G. W. Meng, W. D. Huang, G. I. Wang, L. D. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1653 (2000).
  6. C. C. Tang, S. S. Fan, M. L. Chapelle, P. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 12 (2001).
  7. S. Y. Li, C. Y. Lee, T. Y. Tseng, *J. Cryst. Gr.*, **247**, 357 (2003).
  8. Y. Wu, R. Fan, *P. Yang Nano Letters.*, **2**, 83 (2002).
  9. M. Huang, Y. Wu, F. N. Tran, E. Weber, D. Yang, *Adv. Mater.*, **13**(2), 113 (2001).
  10. M. S. Gudiksen, J. wang, C. M. Liber, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 4062 (2001).
  11. L. D. Zhang, *Solid State Commun.*, **115**, 253 (2000).
  12. I. A. Shriki, *Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).
  13. Y. Dai, Y. Zhang, Y. Q. Bai, Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 96 (2003).
  14. J. S. Lee, K. S. Park, M. I. Kang, I. W. Park, S. W. Kim, W.K. Cho, H. S. Han, S.S. Kim, *J. Cryst. Gr.*, **254**, 423 (2003).
  15. H. S. Kim, W. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(11), 2085 (2002).
  16. J. Zhang, W. Yu, I. Zhang, *Phys. Lett.*, **A 299**, 276 (2002).
  17. Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science.*, **291**, 1947 (2001).
  18. H. Yumoto, R. R. Hasiguti, T. Watanabe, N. Igota, *J. Cryst. Gr.*, **87**, 1 (1988).
  19. Y. Dai, Y. Zhang, Y. Q. Bai, Z. L. Wang, *Chem Phys. Lett.*, **375**, 96 (2003).
  20. X. Chen, C. An, J. Lin, X. Wang, Y. Qian, *J. Cryst. Gr.*, **253**, 357 (2003).
  21. Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng, Z.Q. Chu, C. H. Liang, *J. Cryst. Gr.*, **234**, 171 (2002).
  22. V. A. L. Roy, A. B. Djurisic, W. K. Chan, J. Gao, H. F. Lui, C. Surya, *Appl. Phys. Lett.*, **83**(1), 141 (2003).
  23. Y. Dai, Y. Zang, Z. L. Wang, *Solidstate Comm.*, **126**, 629 (2003).
  24. K. Vahnheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. K. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, **79**(10), 7983 (1996).
  25. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(7), 943 (2001).
  26. S. A. Studenikin, M. Cocuvera, *J. Appl. Phys.*, **91**(8), 5060 (2002).
  27. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, *J. Appl. Phys.*, **89**(11), 6189 (2001).
  28. B. D. Yao, Y. F. Chan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(4), 757 (2002).
  29. B. Y. Geng, G. Z. wang, Z. Jiang, T. Xie, S. H. Sun, G. W. Meng, L. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**(26), 4791 (2003).