

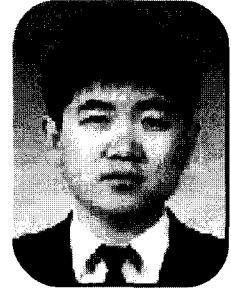
ZnO 나노선 소자 연구동향



심성규
고려대
전기공학과 석사과정



이종수
고려대
BK21 정보기술사업단 계약교수



김상식
고려대
전기공학과 교수

1. 서론

현대 사회는 지식 정보화를 추구하고 변화하고 있다. 지식, 정보화 사회는 개인, 기업 및 사회 모든 주체의 업무효과의 극대화할 수 있는 인프라를 제공하게 될 것이며 이는 영상, 음성, 데이터 등의 다양한 정보의 교환으로 이어져 인간생활의 새로운 혁신을 예고하고 있다.

한편 지식 정보화에는 고도의 정보 저장 및 통신기술이 필수적으로 요구되며 기존의 실리콘기반 소자의 고성능화 이외에 새로운 기술혁신을 요구하고 있다. 1980년대 이후 광통신에 레이저가 응용되고 1990년대 후반에 이르러 수십 나노미터 크기의 양자우물 구조의 화합물 반도체기반의 녹색 및 청색 LD, LED 및 백색 광 다이오드가 구현되면서 화합물 반도체는 정보 통신에 적합한 소재로 인식되기 시작하였다. 기존 실리콘과 다른 물리적 화학적 성질로 인하여 적극적인 연구와 기술적인 시도가 이루어지고 있다. 1900년대 실리콘기반 전자 소자 기술이 비약적으로 발전하면서 새로운 혁신을 보여주었고 그 포화된 기술에 뒤를 이어 화합물 반도체에 의한 기술의 혁신이 예고되고 있는 것이다.

ZnO는 1980년대 후반부터 연구되기 시작하여 투

명전극, 가스센서, LD, LED의 소재로써 연구가 진행되고 있다. II-VI족의 직접천이형 재료인 ZnO는 GaN과 같은 결정구조를 가지면서 밴드갭 에너지(3.37eV)로 자외선 영역의 발광이 가능하고, 엑시톤 결합에너지가 GaN, ZnSe 등에 비하여 월등하여 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 이러한 ZnO는 최근 나노과학과 결합하며 나노소자의 중요한 소재로 새롭게 인식되고 있다. 이는 나노소자에서 발생하는 새로운 물성들과 연관 지어 설명할 수 있는데 반도체 소재는 크기가 줄어들면 전자 상태 밀도 함수의 형태가 변화하여 불연속적인 에너지 준위가 형성되고 이러한 새로운 전자상태는 ZnO의 가장 큰 특징인 광학적인 효율을 크게 증폭시키기 때문이다. 또한, 현재 나노소자의 제조방법으로 각광받고 있는 bottom up 방식의 자발적인 형성(self assembly) 과정은 고순도의 단결정 소재를 합성하는 것이 가능하여 소자효율의 향상을 가져올 수 있다.

일반적으로 나노 소재는 크기가 수 나노에서 수백 나노미터 정도로 소형화 및 고성능화가 가능하며 레이저 다이오드, 자외선 검출기 및 극소형 발광다이오드 등에 적용이 가능하여 응용범위는 더욱 확대될 것이다. 이 글에서는 현재 ZnO를 이용한 1차원 나노소재로 많은 기술적 시도가 이루어지고 있는 ZnO 나노



선의 광 및 전자소자로의 응용에 관한 연구동향을 살펴보고자 한다.

2. 전계방출소자

ZnO 나노선 합성기술이 고도화 되어감에 따라 수직으로 잘 정렬된 나노선들이 나타나기 시작하였다. 이들 ZnO 나노선은 전계방출소자(Field Emission Display)로 사용될 수 있으며 전계방출 특성에 대한 연구결과들이 보고되고 있다[1,2]. 전계방출소자의 작동원리는 CRT와 동일하며, 전자방출원(전자총, cathode)과 형광막(anode)으로 구성되어 있는 내부가 진공으로 유지되는 표시소자이다. 이중 전자 방출원에 ZnO 나노선을 이용하여 제작하려는 연구가 진행되고 있다. 2003년 수직정렬 되어있고 끝이 바늘모양을 하는 나노선에 대하여 전계방출특성에 대한 연구결과가 발표되었다[1]. 이는 ZnO 나노선이 큰 aspect ratio와 negative electron affinity를 가지고 있기 때문에 높은 전계방출효율을 가질 것으로 기대되기 때문이다.

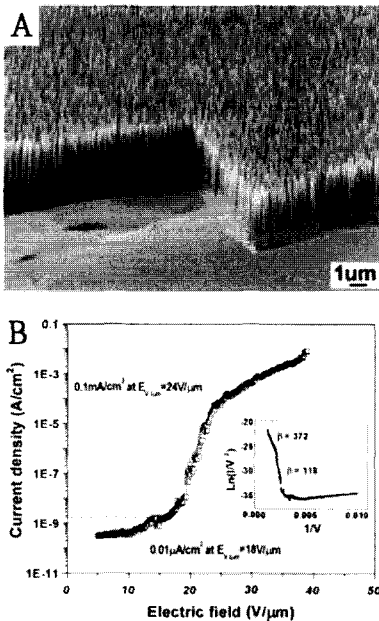


그림 1. (A) Ga가 도핑된 ZnO 기판에서 수직 성장된 바늘형태의 나노선, (B) 나노선으로부터 측정된 전계방출 특성.

그림 1(B)에서 I-V는 다른 특성을 가지는 3영역으로 구분 지을 수 있는데, 낮은 전압영역 ($V < 400V$)에서 방출 전류는 주어진 전계에 독립적인 특성을 보이고 있다. 하지만 360V이상의 전계가 가해질 때 전류는 비약적으로 상승하여 약 $18V/\mu m$ 에서 작동하기 시작한다. 이때 ZnO 나노선의 전류밀도는 약 $0.1mA/cm^2$ 을 보인다. 하지만, 가해진 전류가 540V이상이 되면서 전압 대비 전류 특성은 완만한 상승곡선으로 변화하고 있다. 이러한 전계 방출 특성은 광전자 소자에서 ZnO 나노선이 이용될 가능성을 보여주기에 충분하다.

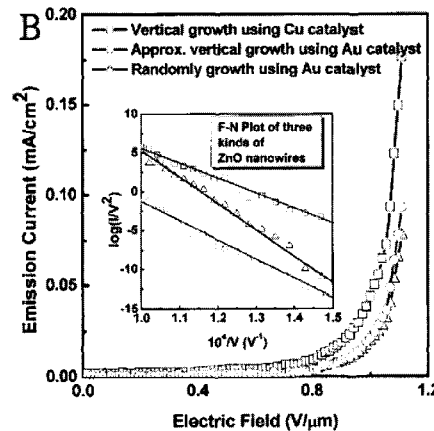
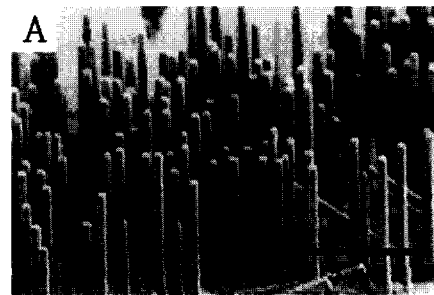


그림 2. (A) 구리 촉매를 이용하여 수직으로 성장된 나노선, (B) 여러 가지 촉매를 사용하여 성장시킨 나노선의 전계방출 특성.

최근 보고된 연구결과와 이러한 ZnO 나노선의 전계방출 특성의 비약적인 향상을 보여주고 있다[2]. 그림 2에서는 구리와 금을 촉매로 이용하여 정렬한 나노

선과 금을 이용하여 정렬하지 않은 나노선에 대하여 I-V를 측정하였는데, 구리를 사용한 나노선의 경우 전계방출 면적 지수(field emission area factor, β)가 7.18×10^3 으로 나타났으며 이외의 금을 이용하여 정렬하고 정렬하지 않은 나노선에서도 4.70×10^3 과 3.81×10^3 을 나타냈다. 이는 기존에 ZnO 나노선을 이용한 전계방출 면적지수($\beta=847$)를 넘어서는 큰 수치이며 심지어 탄소나노튜브의 1.1×10^3 을 증가하고 있다. 이는 ZnO의 합성원리를 통하여 설명이 가능한데, ZnO의 합성기술의 발달과 더불어 정확하게 수직으로 성장시키는 것이 가능하여졌으며 자발적인 형성과정의 특성상 높은 결정성을 가지고 있기 때문이다. 또한, 그림 2(B)에서 볼 수 있듯이 구리를 촉매로 이용한 나노선의 구동전계는 약 $0.8V/\mu m$ 를 가지며 방출 전류밀도는 약 $1.5 mA/cm^2$ 을 나타내고 있다. 이러한 연구결과는 현재 탄소나노튜브에 의한 전계방출소자 이외에 ZnO 나노선의 전계방출 소자로의 응용가능성을 제시하고 있으며 향후 ZnO 나노선 전계방출소자에 의한 평면 디스플레이의 탄생을 예고하고 있다.

3. 레이저

나노선은 긴 원통형 구조를 가지고 있으며 이러한 구조의 나노선 하나하나에서 레이저의 공동(cavity)이 일어나 그 끝부분에서 응집성이 강한 나노 크기의 lasing이 가능한 것으로 알려져 있다. 이중 ZnO 나노선은 ZnO가 가지는 물리적, 화학적 특성의 이점으로 인하여 기술적 시도로써 많은 연구가 이루어지고 있다[34]. ZnO는 결정성장 과정에서 Zn 침입형 원자나 산소공공과 같은 결함들을 결정내에 포함하기 때문에 Zn와 O의 비율이 1:1을 벗어나는 구조를 갖게 된다. 이러한 결정결함들은 음의 전하를 띄게 되어 전기전도도에 기여하게 된다. 따라서 ZnO는 성장 직후 상온에서 $10^{17} \sim 10^{18} cm^{-3}$ 의 n형 전기전도성을 가지게 된다. 또한 cohesive 에너지의 경우 1.89eV로 GaN에 비해 약간 낮으나, SiC, ZnSe등에 비하여 우수한 성질을 가지고 있으며 결함형성 에너지가 높아서 양질의 광소자에 적합하다. 이러한 유사성 이외에 상온에서의 엑시톤 결합에너지가 60meV로 GaN(21meV), ZnSe(20meV)에 비하여 약 3배정도 높아서 엑시톤을

기저로한 광소자의 활용에 있어서 큰 oscillator strength로 고효율의 lasing 현상을 기대할 수 있고 비선형성이 강한 특성을 가지고 있다. 미국의 Yang 그룹은 2001년 사파이어 기판위에 ZnO 나노선을 성장하여 상온에서의 UV lasing 효과에 대한 연구결과를 발표하였다[3].

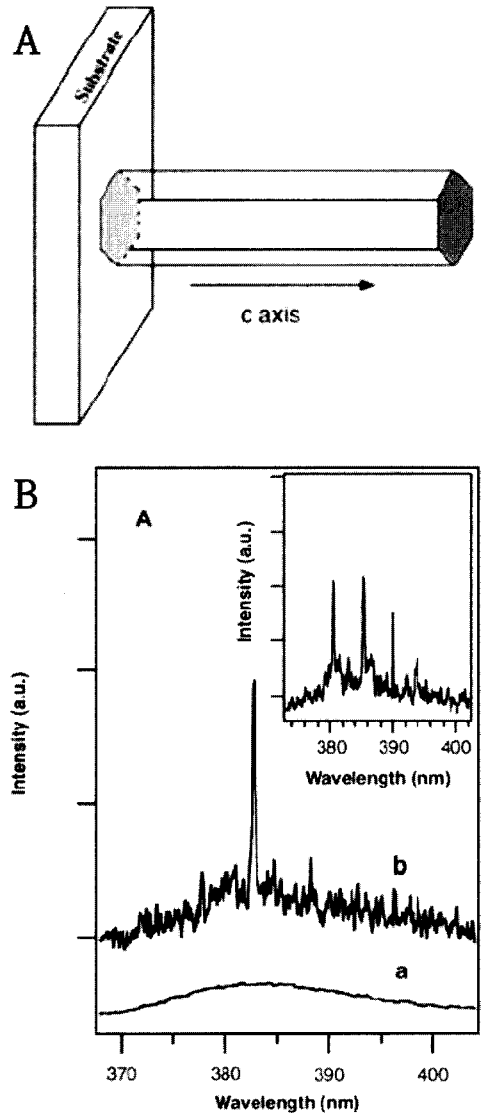


그림 3. (A) 나노선의 양쪽 끝이 거울과 같이 작용하여 공동현상이 일어남을 보기위한 개략도, (B) lasing 문턱 전압 이하(a)와 이상(b)에서의 발광 스펙트럼.



그림 3(B)에서 (a)는 펌핑파워가 문턱전압보다 작기 때문에 나타나는 피크이며, 엑시톤의 재결합과정을 통하여 나타나는 피크이다. 이에 반하여 (b)는 펌핑파워가 문턱전압 이상으로써 보여지듯이 반치폭이 매우 좁은 피크가 생성되어 lasing 되고 있음을 보여주고 있다. ZnO 나노선은 박막에 비해 성장이 비교적 쉽고 성장 직후 우수한 결정성을 가질 뿐만 아니라 물리적 크기 제한으로 인한 양자크기 효과가 나타나는 특징을 가지고 있다. 따라서 이러한 반도체 나노선을 레이저 소자로 이용할 경우 고효율 및 낮은 문턱 전압을 기대할 수 있고, 벌크 상태보다 단파장의 레이저를 발진시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

또한 이러한 나노선 레이저는 하나의 단일 나노선 레이저가 가능하다[4]. 광 컴퓨팅 및 정보저장 등에 이용될 것으로 예상되고 있다.

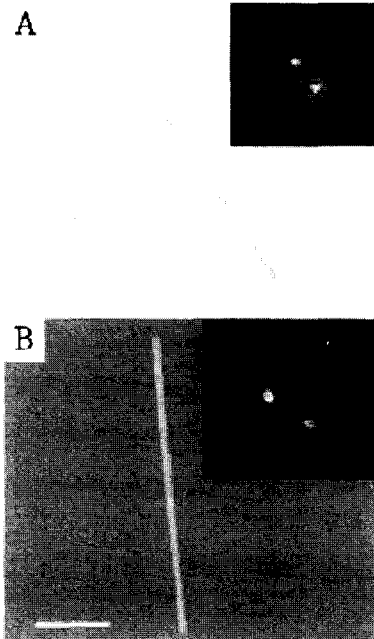


그림 4. (A) 단일 나노선 레이저, (B) 단일 나노벨트 레이저.

4. 광검출기

ZnO나노선의 응용부분 중 광검출기는 가장 중요

한 분야 중의 하나이다. 최근에 한 개의 나노선을 이용하여 UV에 민감하게 반응하는 전기적 스위치가 구현되어 그 응용가능성이 대두되고 있다[5]. 이는 나노선의 경우 단결정의 성장이 박막에 비하여 용이하기 때문이다. 또한, 나노선의 빛에 대한 반응은 공기 중 산소와의 결합과 밀접한 관계를 가지고 있는데 나노선은 작은 크기로 인하여 체적대비 표면적 비가 다른 벌크나 박막에 비하여 월등하다. Yang 그룹은 전자빔 리소그래피를 통해서 전극을 만들고, 그 전극위에 ZnO 나노선을 형성하여 ZnO나노선의 UV반응에 대한 연구를 발표하였다.

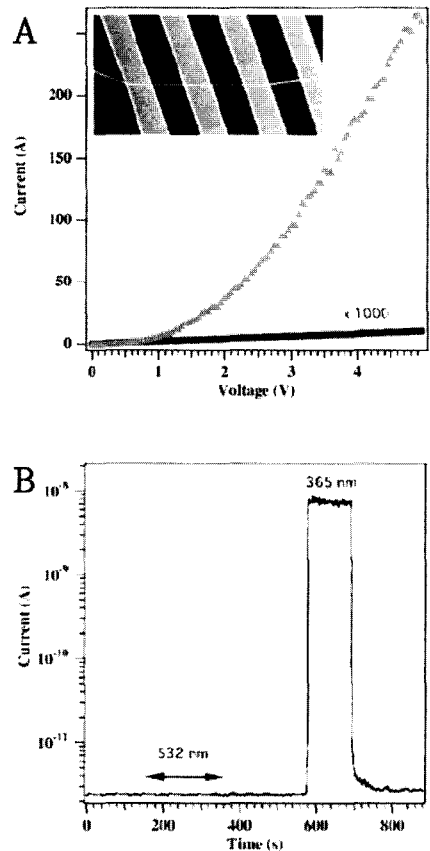


그림 5. (A) 한 개의 ZnO 나노선에 365nm의 빛을 조사 시 암전류 및 광전류 I-V곡선, (삽입) Au 전극위에 걸쳐있는 60nm ZnO 나노선, (B) 빛의 파장에 따른 ZnO 나노선의 광응답도.

그림 5(A)는 ZnO 나노선에 UV를 비출 때와 그렇지 않을 때의 I-V 그래프이다. 빛을 비추지 않았을 때에는 ZnO 나노선에 약간의 암전류(dark current)만 흐르기 때문에 절연역할을 하는 것을 알 수 있고, UV를 비추어 주었을 때에는 UV에 의해서 광전류가 형성된다는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 전도특성은 파장에 따른 선택성에 의해서 좌우되는데 그림 5(B)에서와 같이 나노선에 조사된 빛의 파장이 532nm 일 때는 전류가 흐르지 않고 ZnO의 밴드갭보다 큰 에너지를 가지는 365nm 파장이 조사될 때는 광전류가 흐르는 것을 알 수가 있다. ZnO 나노선에서 광전류는 광에 의해 형성된 전자, 정공과 ZnO 표면에 흡착된 산소와 관련이 있다고 알려져 있다. 즉, 광을 조사하지 않았을 때에는 공기 중의 산소가 나노선 표면으로부터 전자를 받으며 음 이온화 되며 ZnO 나노선 표면에 흡착되는데, 이때 ZnO 나노선의 표면 근처에서는 전자가 없는 공핍층이 형성된다. 이 ZnO 나노선에 UV를 조사하면 광에 의하여 전자와 정공이 형성되고, 전자는 공핍층으로 이동하여 공핍층을 얇게 해서 ZnO 나노선에 흐르는 전도도의 현저한 증가를 가져오게 된다.

5. 나노선 자성 소재

Diluted Magnetic Semiconductors(DMSs)는 II-VI 및 III-V 족 화합물 반도체에 II 내지 III 족 전이금속을 도핑하여 전이금속 이온의 스핀들과 밴드전자들의 상호작용으로 인하여 광자기 특성을 가지는 소재로 지난 20여 년간 주목으로 받아왔다. 특히, DMSs는 광학적, 전기적, 자기적 특성을 한 가지의 재료에서 모두 구현이 가능한 것으로 알려져 있어 미래 스핀 전자 재료 부분에서 중요한 소재이다. 하지만 이러한 DMSs 소재들은 낮은 Curie 온도를 가지는 것으로 낮은 온도에서만 강자성을 띠는 문제로 인하여 소자 적용에 어려움이 있어 높은 Curie 온도를 가지는 소재의 연구가 진행되어왔다. 한편, Dietl 은 ZnO와 GaN에 Mn이 도핑된 소재가 상온에서도 동작하는 높은 Curie 온도를 가지고 있음을 발견하였는데 이후 GaN과 ZnO는 DMSs를 이용한 소자의 개발에서 중추적인 역할을 할 것으로 기대되어 많은 연구가 뒤따르고 있다. 또한 그 중에서도 ZnO의 경우 다른 DMSs 소재와 비교하여

큰 전자질량을 가지고 있고 높은 발광특성을 가지고 있어 큰 관심을 모으고 있다. 최근의 연구에서 이러한 ZnO 를 이용한 DMSs 소재의 연구가 이루어지고 있으며 현재 박막 ZnMnO 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 나노과학이 새로운 학문의 트렌드로 자리잡아가며 ZnO 나노선을 이용하는 DMSs 소재의 개발이 시도 되고 있다. 최근 이러한 ZnMnO 나노선 소재에 대한 연구 논문이 보고되었으며 성장과정에서의 도핑 또는 이온주입방법으로 ZnMnO 나노선이 제작되고 있다[6,7].

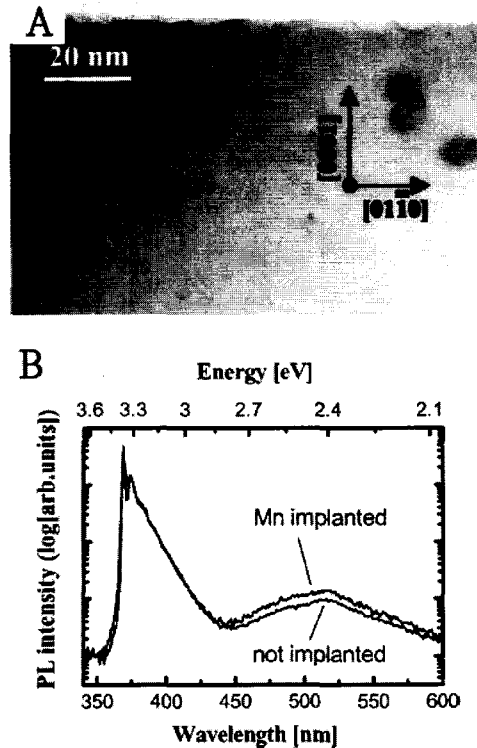


그림 6. (A) 이온주입형으로 Mn이 도핑된 ZnO 나노벨트, (B) Mn이 도핑된 ZnO 나노벨트의 광학적 특성.

그림 6(A)는 ZnO 나노벨트에 Mn을 이온주입방법으로 도핑한 SEM 사진이다. 여기에서 볼 수 있는 검은 나노크기의 반점들이 열처리 이후에 보여지는 Mn의 결합부분의 격자이다. 그림 6(B)는 그 PL 스펙트럼이



며 불순물과 관련이 있는 녹색부분의 발광이 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 결과 GaMnN의 피크와 조금 다른 양상을 띠며 Mn 고유의 전이에 의한 피크들은 잘 나타나지 않는다[6].

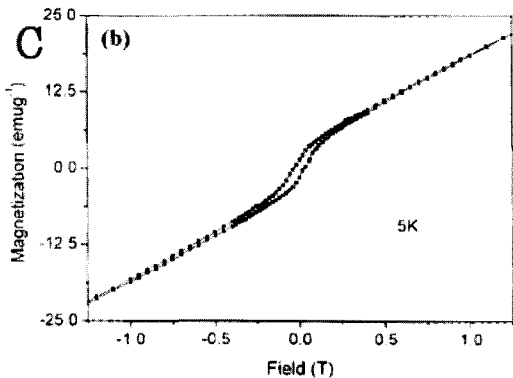
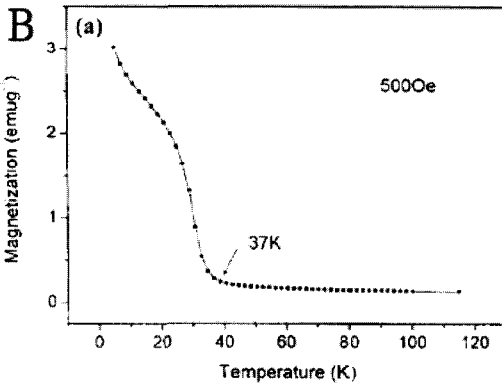
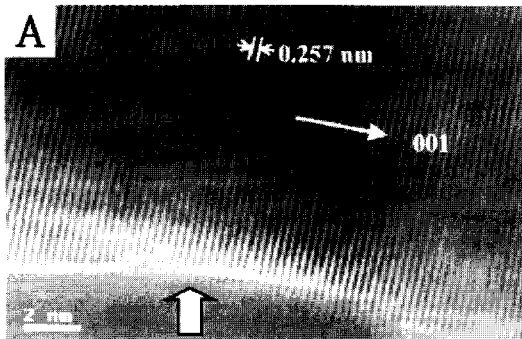


그림 7. (A) 합성된 ZnMnO 나노선의 TEM사진, (B) ZnMnO 나노선의 Curie 온도, (C) ZnMnO 나노선의 히스테리 곡선.

그림 7은 합성과정에서 형성시킨 ZnMnO 나노선이다[7]. 미소량의 격자간격의 차이를 보이며 약 37K의 Curie 온도를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 예측되었던 상온에서 구동이 가능한 소자의 수준은 미치지 못하고 있으며, 나노선 DMSs 소재가 아직 미개척 분야임을 보여주고 있다. 하지만 최근 2003년 말 이후 속속 새로운 연구결과들이 나타나고 있어 곧 가까운 장래에 실온에서 동작하는 ZnMnO 나노선 DMSs 소재의 개발을 예고하고 있다.

5. 결론

최근 많은 기술적인 시도들 중에서 나노과학과 화학물 반도체를 결합하는 작업이 새로운 트렌드로 자리잡아가고 있다. 이제는 제법 낮은 나노과학은 단순한 크기의 축소에 의한 집적화 이외에도 크기의 축소에 의해 새롭게 생겨나는 양자현상이라는 새로운 물리적 특성을 이용하며 활발한 연구가 진행 중에 있다. 이러한 트렌드와 함께 현재 ZnO 나노선은 앞서 언급하였던 연구 동향을 비롯한 다양한 부분에서 활발한 기술적 시도가 이루어지고 있다.

이는 1차원 나노선이 원통형의 구조를 가지고 있고 높은 체적대비 면적비를 가지고 있고, 우수한 결정성으로 인한 향상된 전기적 특성을 지니고 있으며, 무엇보다도 bottom up 방식으로 구현되어 간편한 방법으로 대량합성이 가능한 소재로 인식되고 있기 때문이다.

하지만 ZnO 나노선을 소자에 응용하기 위해서는 해결해야 할 과제들이 많이 남아있다. 나노선이라는 소재의 특성이 당장 소자에 이용될 수 있을 만큼 특성이 규명되지 않았으며 bottom up 방식을 기반으로 하는 새로운 설계기술과 이를 뒷받침 할 수 있는 제조 및 성장 제어기술이 필요하기 때문이다. 또한 p-형 ZnO 나노선 제조기술이 개발되어야 한다. 최근 ZnO박막의 경우 Ga와 N을 co-doping 하거나 As을 도핑하여 p-형 ZnO를 제조하는 것이 가능함이 밝혀져 연구가 활기를 띠고 있으나 현재 ZnO 나노선에서의 p-형 도핑은 전무한 실정이다. 하지만 그럼에도 불구하고 ZnO 나노선은 성공하였을 경우 저가의 고품질을 가지는 소자를 개발할 수 있다는 점에서 큰 이점을 가지

고 있어 많은 부분에서 연구가 진행되고 있으며 문제들을 해결하기 위한 방안이 모색되고 있다.

불과 십여 년 전에 보고되기 시작한 탄소나노튜브 소재가 현재 미국에서 3년 내에 비휘발성메모리 시작품 제작을 목표로 연구가 진행되고 있다. 이는 나노과학이 단지 꿈이 아닌 현실임을 말하고 있으며 현재가 나노소재의 높은 잠재력을 깨우고 있는 단계임을 나타낸다. ZnO 나노선 또한 현재의 많은 문제점을 극복하기 위한 연구가 계속되어야 하며 다양한 접근과 시도가 이루어져야 할 것이다.

참고 문헌

- [1] Y.-K. Tseng, et al., Adv. Funct. Mater., Vol. 13, p. 812, 2003.
- [2] Li, et al., J. Appl. Phys., Vol. 95, p. 3713, 2004.
- [3] M. H. Huang, et al., Science, Vol. 292, p. 1897, 2001.
- [4] J. C. Johnson, et al., Nano Lett., Vol. 4, p. 199, 2004.
- [5] H. Kind, et al., Adv. Mater., Vol. 14, p. 159, 2002.
- [6] C. Ronning, et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 84, p. 785, 2004.
- [7] Y. Q. Chang, et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 4021, 2003.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 심성규

◆ 학력

- 2002년 광운대 전자재료공학과 공학사
- 2003년 - 현재 고려대 대학원 전기공학과 석사과정

성명 : 이종수

◆ 학력

- 1994년 전북대 금속공학과 공학사
- 1996년 전북대 대학원 금속공학과 공학석사
- 1999년 전북대 대학원 금속공학과 공학박사

◆ 경력

- 2001년 - 현재 고려대 BK21 정보기술사업단 계약교수

성명 : 김상식

◆ 학력

- 1985년 고려대 물리학과 이학사
- 1987년 고려대 대학원 물리학과 이학석사
- 1996년 Columbia Univ. 응용물리학 이학박사

◆ 경력

- 1996년 - 1999년 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign 전기공학과
- 1999년 - 현재 고려대 전기공학과 교수

