

수용액에서 합성한 ZnO 나노구조체의 형상

장연익 · 박 훈 · 이승용 · 안재평 · 박종구*
한국과학기술연구원 나노재료연구센터

Shapes of ZnO Nanostructures Grown in the Aqueous Solutions

Yeon-Ik Jang, Hoon Park, Seung Yong Lee, Jae-Pyoung Ahn and Jong-Ku Park*

Nano-Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received July 20, 2005; Accepted August 13, 2005)

Abstract ZnO nanostructures with various shapes were synthesized under ambient pressure condition by a wet chemical reaction method. Nanorods of ZnO with hexagonal cross-section and their aggregates with radiate shape were synthesized. Precursor concentration affected considerably the shape evolution of ZnO nanorods. Low precursor concentration was proved to be more preferable to the growth of ZnO nanorods, which is attributed to the intrinsic characteristics of chemical reaction in the synthesis of ZnO from zinc compounds.

Keywords : ZnO nanostructures, ZnO growth behavior, Wet chemical reaction method

1. 서 론

산화아연(ZnO)은 넓은 띠틈 에너지(bandgap energy)를 갖는 산화물 반도체 물질이다¹⁾. ZnO가 갖고 있는 반도체 특성은 각종 센서, 표시소재(형광체), 전계 방출 소재 등의 다양한 분야에 응용될 수 있기 때문에 ZnO에 대한 연구가 대단히 활발하다²⁻³⁾. 최근 탄소나노튜브를 필두로 한 일차원 나노소재(나노선, 나노튜브, 나노막대 등)에 관한 연구가 대단히 활발하며 ZnO의 나노막대 혹은 나노선은 가장 많이 연구되고 있는 일차원 소재 중의 하나이다⁴⁾.

ZnO는 다양한 공정의 기상합성법⁵⁾, 액상합성법⁶⁾으로 합성되며 나노입자(나노분말)⁷⁾, 나노선⁸⁾, 나노막대⁹⁾, 나노리본¹⁰⁾, 나노판(nanosheet)¹¹⁾, 나노콤(nanocomb)¹²⁾ 등 합성되는 형태가 매우 다양하다. 이 중에서 관심을 끄는 형태는 나노입자와 나노막대(혹은 나노선)이다. ZnO 나노분말은 광촉매¹³⁾, 자외선 차단제¹⁴⁾, 태양전지 소재^{15,16)} 등으로 다양하게 사용되고 있거나 응용될 전망이다. 이미 활용되고 있는 ZnO 나노분말과 달리 ZnO 나노막대는 소자로서의

다양한 응용가능성 때문에 최근 연구가 매우 활발하다¹⁷⁾. ZnO 나노막대는 화학적인 방법보다는 주로 기상합성법인 탄소열환원법¹⁸⁾, 화학증착법¹⁹⁾ 등으로 제조되고 있다. 기상합성법이 기판 위에 박막형태·혹은 정렬된 형태의 나노막대를 합성하는데 유리하기 때문이다²⁰⁾. 기상합성법은 합성공정이 매우 단순해서 편리한 반면 합성공정을 일정하게 제어하는 것이 쉽지 않기 때문에 재현성 있는 결과를 얻기 어려운 문제점을 갖고 있다. 최근에는 잘 정렬된 ZnO 나노막대를 가진 막을 액상법으로 제조한 결과가 발표되고 있다²¹⁾.

본 연구에서는 액상법으로 ZnO 나노막대를 합성할 때 ZnO 나노막대의 형상 발달에 미치는 합성조건(전구체 농도, 합성시간)의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

ZnO 나노막대 합성에 사용된 원재료(전구체)는 질산아연염(zinc nitrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, methenamine ($C_6H_{12}N_4$))이었다. 용매로는 MilliQ(중성물; neutral

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5492; E-mail : jkpark@kist.re.kr]

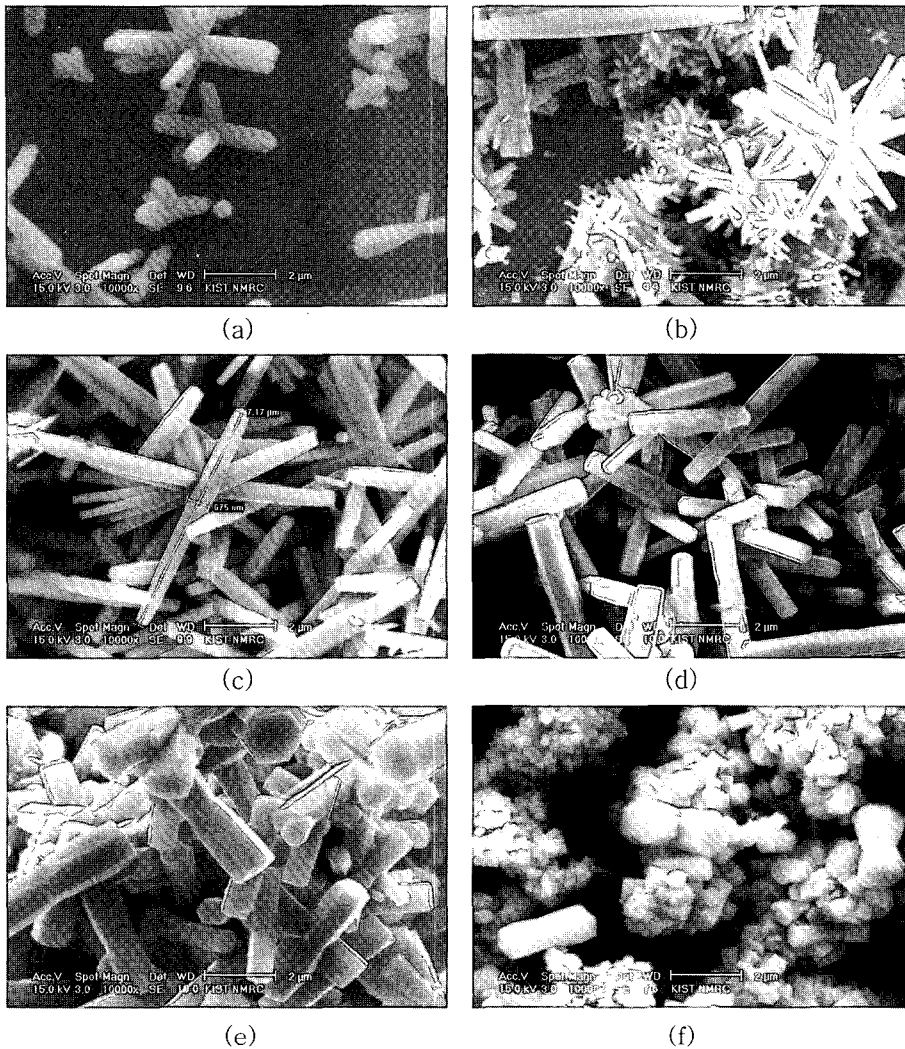


Fig. 1. Morphology of ZnO nanostructures synthesized at each precursor concentration: (a) 0.001M, (b) 0.005M, (c) 0.01M, (d) 0.03M, (e) 0.05M, (f) 0.1M. (The temperature and holding time at the synthesis condition were 95°C and 8h.)

water)을 사용하였다. 먼저 두 종류의 전구체를 같은 물비로 비커에 넣고 균일하게 용해시킨 다음 비커를 95°C로 유지된 오븐에 넣고 1~8시간 동안 유지시켰다(8시간 동안 유지한 경우에도 용액의 증발 손실이 크지 않았으므로 증발에 의한 용액의 농도변화는 무시하였다). ZnO 나노막대의 형상 발달에 미치는 전구체 농도의 영향을 조사하기 위하여 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를 0.001~0.1M 사이에서 변화시켰다. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를 변화시킬 때 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 의 농도도 항상 같은 물비로 변화시켰다. 합성시간의 영향을 조사하기 위하

여 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를 고정(0.03M)하고 합성시간을 1시간으로부터 8시간까지 변화시켰다. 일부 실험은 용매 조성의 영향을 조사하기 위하여 에탄올과 물의 비율(부피비)을 20:80으로부터 100:0까지 변화시켰다. 일정 시간 동안 유지시킨 용액을 상온에서 건조하였다. 건조된 하얀 색의 분말 형태의 물질은 X선 회절법(X-ray diffraction method)을 써서 상(phase)을 조사하였으며 환경주사전자현미경(E-SEM, Environmental Scanning Electron Microscope)을 써서 형상을 관찰하였다.

3. 실험결과

3.1. ZnO 형상 발달에 미치는 $Zn(NO_3)_2$ 농도의 영향

$Zn(NO_3)_2$ 의 농도를 0.001M로부터 0.1M까지 변화시키면서 95°C에서 8시간 동안 합성하였을 때 각 농도 조건에서 나타난 ZnO 나노막대의 형상을 그림 1에 나타내었다. 0.001M 농도 조건에서는 몇 개의 팔을 가진 방사체 모양의 ZnO가 형성되었다. 각각의 팔은 육각모양의 각진 형태를 갖고 있으나 끝부분이 둥그스름하였다(그림 1(a)). 전체적으로는 입자마다 형상 발달의 정도가 달랐으며 입자의 수도 많지 않았다. 0.005M 농도 조건에서는 잘 발달한 방사체 모양의 ZnO가 형성되었다(그림 1(b)). 일부의 ZnO 입자는 0.01M 농도 조건인 그림 1(c)에서 나타나는 각진 홍두깨 모양과 같았다. 방사체 모양을 이루는 각 막대의 형상은 중간이 굵고 끝으로 갈수록 가늘어지는 형상을 갖고 있었다. 그림 1(c)에 나타난 각진 홍두깨 모양의 ZnO 나노막대는 중간부분 직경이 약 700 nm, 길이가 약 7 μm 이었다(장경비 ~10). 0.03M 농도에서 합성한 ZnO 나노막대는 굵기가 균일한 육각

봉의 모양을 나타내었다(그림 1(d)). ZnO 나노막대의 길이는 약 6 μm 이었다. 용액 농도 0.05M 조건에서 합성한 ZnO 나노막대는 중간이 잘룩한 육각봉 형태였다(그림 1(e)). ZnO 육각봉은 그림 1(d)에 비하여 굵기가 더욱 굵어졌고 길이는 짧아졌다. 0.1M 농도 조건인 그림 1(f)에서는 육각 장고형의 ZnO 나노막대가 형성되었다. ZnO 나노막대가 큰 것에서부터 매우 작은 것까지 크기의 폭이 넓었으며 ZnO 입자간 문침이 심하였다.

3.2. ZnO 형상 발달에 미치는 합성시간의 영향

그림 1에서 육각봉 형태의 ZnO 나노막대가 형성되는 전구체 농도 조건에 해당하는 0.03M 농도 조건에서 합성시간을 변화시키면서 ZnO 입자의 형상 변화를 관찰하였다(그림 2). 1시간 동안 합성했을 때 나타난 ZnO 입자는 매우 짧은 육각기둥 형태를 하고 있었다(그림 2(a)). 육각기둥은 중간이 약간 잘룩한 모양이었다. 2시간이 경과한 후에는 ZnO 육각막대가 길어졌으며 약간 굵어졌다(그림 2(b)). 4시간 경과 후에는 ZnO 육각막대가 더욱 길어지고 굵어졌다(그림 2(c)). 4시간 경과한 시료에서 ZnO 나노막대

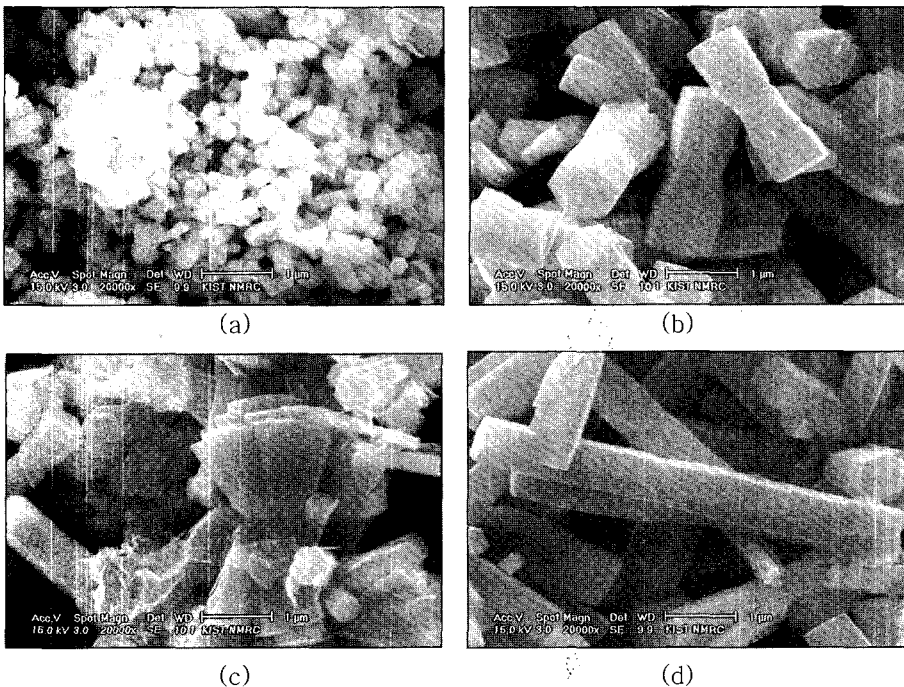


Fig. 2. Morphology of ZnO nanostructures synthesized at the precursor concentration of 0.03M with holding time: (a) 1h, (b) 2h, (c) 4h, (d) 6h. (Synthesis temperature is 95°C)

부분에서 다른 막대가지가 성장하는 것이 관찰되기 시작하였다. 6시간 경과한 조건에서는 방사형의 ZnO 입자들이 많이 형성된 것을 볼 수 있었다(그림 2(d)).

3.3. ZnO 형상 발달에 미치는 용매 조성의 영향

전구체 농도를 0.03M로 일정하게 하고 용매인 에탄올:물의 비율을 20:80으로부터 100:0까지 변화시키면서 8시간 동안 합성한 ZnO의 형태를 그림 3에 나타내었다. (에탄올 : 물=20:80)의 조건에서는 모양이 다소 불규칙한 육각막대 형태의 ZnO가 형성되었다.

ZnO 입자의 크기는 다른 조건에 비하여 상당히 컸다(그림 3(a)). (에탄올 : 물=35:65)의 조건에서는 방사체 형태의 ZnO 입자가 잘 발달하였다. ZnO 팔의 모양은 끝으로 갈수록 가늘어지는 형태였으며 끝부분은 움푹 팬 면을 갖고 있는 것이 많았다(그림 3(b)). (에탄올 : 물=50:50)의 조건에서는 굵기가 일정한 팔을 가진 ZnO 방사체가 잘 발달하였다(그림 3(c)). (에탄올 : 물=65:35)의 조건에서는 굵기가 일정하지 않은 육각막대 형태의 ZnO 입자가 합성되었으며 ZnO 육각막대들이 불규칙하게 붙어있는 형상을 갖고 있었

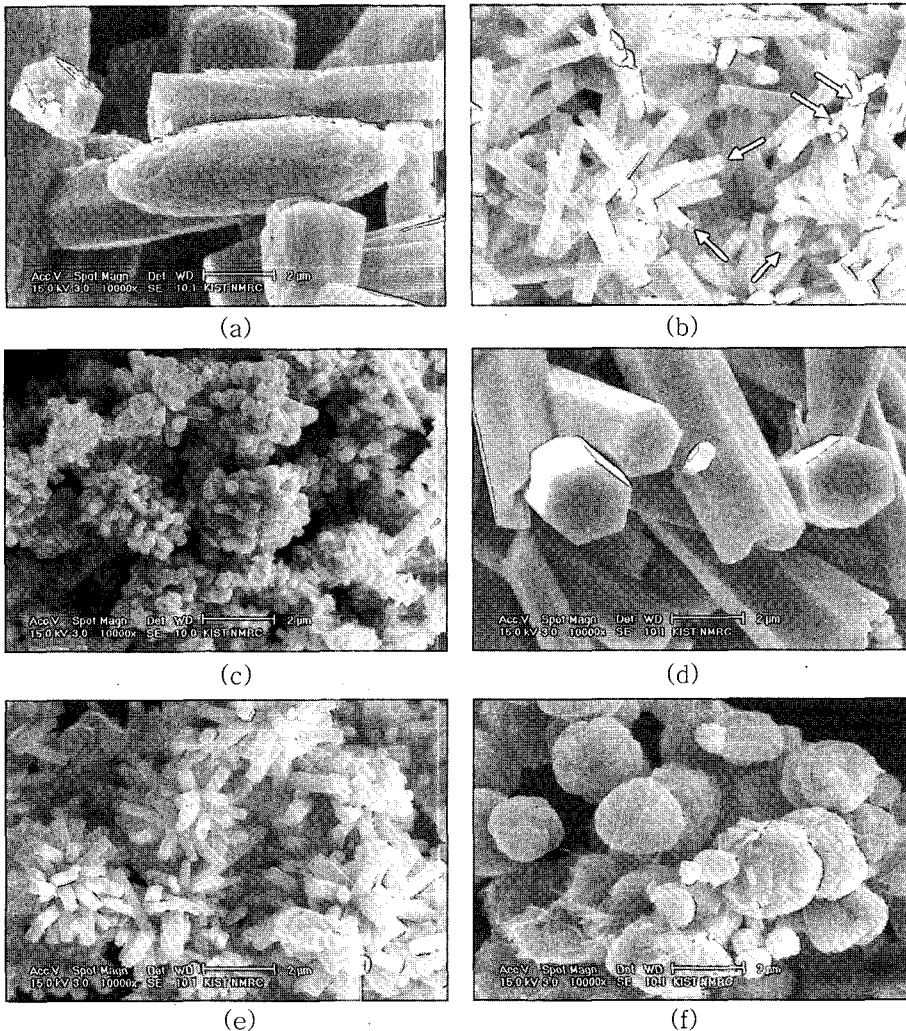


Fig. 3. Morphology change of ZnO nanostructures synthesized at the precursor concentration of 0.03M with varying the solvent composition of ethanol-water solution: (a) (20:80), (b) (35:65), (c) (50:50), (d) (65:35), (e) (80:20), (f) (100:0). (The ratio is ethanol: water by volume.)

다(그림 3(d)). 전체적으로는 ZnO 육각막대의 굽기가 굽었다. 그림 3(e)는 (에탄올 : 물=80:20)의 조건에서 합성된 ZnO의 모양이다. 전체적으로는 방사체 형태를 나타내고 있지만 ZnO 막대들이 얽혀있는 모양을 하고 있었다. 순수 에탄올의 경우(그림 3(f))에는 전구체의 용해도가 낮기 때문에 전구체의 분해반응이 용이하지 않은 관계로 모양이 발달하지 못한 구형의 ZnO 입자가 형성되었다.

4. 고 찰

4.1. ZnO 결정의 성장 기구

ZnO 결정이 성장하기 위해서는 먼저 ZnO 결정핵이 형성되어야 한다. ZnO zincite(wurtzite 구조)의 결정은 그림 4와 같은 모양을 갖는다. 따라서 ZnO의 결정핵은 육각 판상(sheet 혹은 plate)의 형태를 갖는다. ZnO 결정핵은 {001} 면에 수직인 [001] 방향 또는 {100} 면에 수직인 [100] 방향으로 성장한다. [001] 방향의 성장이 지배적이면 ZnO 결정의 모양은 길어지며 [100] 방향으로 우선 성장하면 ZnO 결정은 굽어진다.

그림 1에 나타난 ZnO 결정의 모양은 전구체 용액 농도가 짙어짐에 따라 [100] 방향의 성장이 상대적으로 빨라져서 굽은 육각기둥 모양의 ZnO 결정이 형성되는 것을 나타낸다. 그림 1(e)와 그림 1(f)에서 확인할 수 있는 것은 판상 ZnO 결정핵이 성장할 때 {001} 면의 양쪽에 해당하는 [001] 및 $[00\bar{1}]$ 두 방향으로 같은 길이로 자란다는 점이다. 전체적으로는 두께(굽기) 방향인 [100] 방향보다는 길이 방향인 [001] 방향으로 빨리 성장함을 알 수 있다. ZnO 결

정모양은 대략 0.02M 농도 조건을 경계로 달라진다. 0.02M보다 낮은 농도 조건에서는 끝으로 갈수록 가늘어지는 형상을 갖게 되며 0.02M보다 높은 농도 조건에서는 전체적으로 같은 굽기를 갖거나 끝으로 갈수록 굽어지는 형상을 갖게 된다. 이러한 ZnO의 성장거동은 본 실험조건에서 대략 0.01~0.1M 농도 범위에서 ZnO 결정 성장이 진행되기 전, 형성되는 ZnO 결정핵의 크기가 거의 유사함을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 같은 크기의 ZnO 결정핵으로부터 [001] 방향으로 성장하는 패턴은 그림 5와 같이 나타낼 수 있다. 그림 5(a)와 같이 성장하는 경우는 (001) 면에서의 2차원 핵생성이 용이한 경우로 새로 형성된 (001) 층이 바닥면을 모두 덮기 전에 또 다른 층이 생성되므로 [001] 방향으로의 성장에 따라 점차 (001) 면의 넓이가 감소하게 된다. 반면에 그림 5(b, c)의 경우는 (001) 면 위에 새로운 층이 핵생성되는 것이 어려운 경우에 해당한다. 생성된 새로운 층이 완전히 바닥면을 채울 때까지 새로운 층이 형성되지 않는다. 충분한 구동력(2차원 핵생성에 필요한 과잉농도)이 얻어져야만 새로운 층이 형성된다(그림 5(b)). 새로운 층을 형성하는데 필요한 구동력을 얻는데 시간이 많이 걸리는 경우 이미 성장한 면의

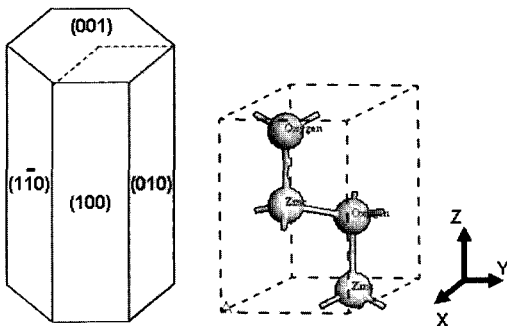


Fig. 4. Equilibrium shape of ZnO crystal (wurtzite structure).

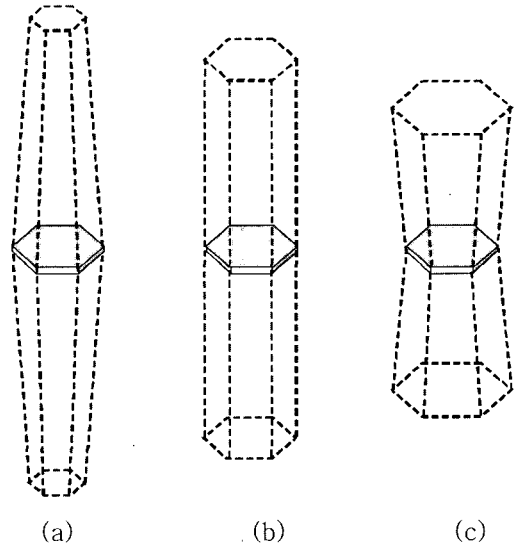


Fig. 5. Variation of growth shape of ZnO crystal with precursor concentration: (a) at the low precursor concentration, (b) at the medium precursor concentration, (c) at the high precursor concentration.

가장자리에 석출함으로써 (001) 결정면의 면적이 점차 넓어지는 결정모양을 갖게 된다(그림 5(c)). 결국 그림 5(a)와 그림 5(c)의 차이는 {001} 면과 {100} 면의 상대적인 성장속도 차이에 의해서 결정된다. 그림 5(a)는 {100} 면의 성장속도보다 {001} 면의 성장속도가 대단히 빠를 때 나타나는 결정모양이며 그림 5(c)는 반대로 {001} 면의 성장속도보다 {100} 면의 성장속도가 상대적으로 빠를 때 나타나는 결정모양이다.

그림 5(a)에서의 (001) 면이 그림 5(c)에서의 (001) 면보다 빨리 자란다는 것을 나타내는 증거는 그림 5(a)의 (001) 면이 평탄하지 않고 중간이 움푹 들어간 것이었다(그림 3(b)). 결정면이 잘 발달된 결정이 자라기 위해서는 생성된 새로운 층이 이미 존재하고 있는 결정면을 이동하여 완전히 덮는 과정이 필요한데, 이 과정에서 기존 층의 표면에 흡착되어 있던 불순물을 제거(scavengering)하는 것이 필요하다. 그런데 새로운 층의 이동속도가 대단히 빠르면 이동하는 계단(ledge) 전면에 많은 불순물이 집적되어 점차 계단의 이동을 방해하게 된다. 계단의 이동이 억제되면 불순물을 면 중앙에 남긴 채 새로운 층이 형성되어 같은 과정을 반복하게 된다. 이 결과 [001] 방향으로 빠르게 성장하는 반면 면 중앙부에 집적된 불순물의 방해로 결정면이 평탄하게 성장하지 못하고 오목한 면이 형성된다.

4.2. 전구체 농도(용매 조성)의 영향

Vayssieres는 리간드 안정화 에너지가 낮고, 아연 착이온(Zn^{II} aqua complex)의 팔면체-사면체 평형에 미치는 수소이온 농도(pH) 및 이온 강도(ionic strength)의 영향이 약하고 물(H_2O)로는 상압에서 수화된 2가 금속 양이온에서 수소 이온을 뺄 수 없는 점 때문에, 아연염으로부터 ZnO를 얻기 위해서는 수열합성법을 이용하거나 중성 용액에서 합성하여야 한다고 보고하였다²²⁾. 또 상압에서 형상이방성이 큰 ZnO를 합성하기 위해서는 전구체의 비 $Zn(NO_3)_2 : C_6H_{12}N_4$ 를 1:1로 유지하고 낮은 전구체 농도를 사용하는 것이 바람직하다고 보고하였다²²⁾.

그림 1에서 낮은 전구체 농도 조건에서 굽기가 가는 ZnO 나노막대가 얻어지는 것은 아연 착이온(Zn^{II} aqua complex 혹은 Zn^{II} amino complex)의 이러한 성질 때문이다. 용매의 조성을 달리하였을 때 나타난

그림 3의 결과 역시 전구체 농도의 관점에서 설명할 수 있다. 전구체로 사용한 $Zn(NO_3)_2$ 와 $C_6H_{12}N_4$ 모두 물에는 대단히 잘 녹는 반면 에탄올에는 일부가 녹는다. 따라서 용매 성분 중 에탄올의 양이 적어지면 상대적으로 물의 양이 많아지므로 낮은 전구체 농도와 같은 효과를 주는 것으로 생각할 수 있다. 그림 1과 그림 3에서 낮은 전구체 농도에서 굽기가 가는 ZnO 나노막대 결정이 얻어지는 본 연구에서의 결과는 전구체의 농도가 낮아지면 ZnO 막대의 직경이 작아진다는 이전의 결과²²⁾와 일치하는 결과이다.

Vayssieres는 전구체 농도의 감소에 따라 ZnO 막대결정의 직경이 작아지는 것은 단량체의 임계확산에 기인하고 성장을 제한하기 때문이라고 하였다²²⁾. 본 연구에서의 결과는 전구체 확산의 제한보다는 전구체 농도가 낮아질수록 전구체가 쉽게 분해되어 ZnO 상을 형성하는 속도가 빨라지기 때문으로 해석할 수 있다. 즉 전구체의 농도가 낮아질수록 ZnO 상이 석출하는 구동력은 증가한다. 그러나 전구체 농도가 어느 한계 이하로 낮아지면 전구체의 확산거리가 멀어져서 전구체 확산이 ZnO 결정성장에 영향을 미치게 된다. 0.001M의 낮은 전구체 농도에서 합성된 ZnO 입자는 크기도 작을뿐더러 육각형상의 발달도 분명하지 않다(그림 1(a)).

4.3. 합성시간의 영향

그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 합성시간이 경과함에 따라 ZnO 나노막대의 길이는 시간에 비례하여 증가하는 반면 중간 부분의 직경은 크게 달라지지 않는다. 이는 그림 5의 개략적인 ZnO 성장형의 중간 부분에 있는 결정핵에 해당하는 부분이 일단 형성된 후에는 거의 성장하지 않는다는 것을 나타낸다. 거의 동일한 직경을 갖는 ZnO 육각판상 결정핵이 형성되는 기구는 밝힐 수 없었으며 향후 합성온도, 합성시간, 전구체 농도를 정밀하게 제어하여 ZnO 핵생성 기구를 밝힐 필요가 있다.

합성시간이 경과함에 따라 ZnO 결정이 길이방향으로 성장하는 것과 함께 중간 부분에서 다른 막대결정이 생성되어 방사체 형상을 갖추어간다. ZnO 막대결정의 중간 부분에서만 다른 가지가 성장하는 것은 그림 5에서의 결정핵과 관련이 있는 것으로 추측할 수 있지만 본 연구에서는 그 원인을 밝히지 못하였다.

5. 결 론

주형(template)이나 기판(substrate)을 사용하지 않고 습식화합법으로 다양한 형태의 ZnO 나노막대를 합성하였다. ZnO 나노막대 결정은 성장 시 먼저 육각판 형태의 결정핵이 형성되고 이 결정핵을 중심으로 양쪽의 [001] 방향으로 우선 성장함으로써 나타나는 모양임을 알았다. ZnO 나노막대의 형상은 {100} 결정면과 {001} 결정면의 상대성장속도에 의해서 결정되는 것으로 해석되었다. 전구체의 농도가 낮은 조건에서는 육모방망이 형태의 ZnO 나노결정이 합성되었으며 전구체의 농도가 높은 조건에서는 중간이 잘룩한 육각 나노막대 결정이 합성되었다. ZnO 나노막대 결정의 모양이 전구체의 농도와 관련되어 있다는 것은 용매의 조성을 바꾼 실험결과에서도 확인하였다. 상압에서 전구체의 농도가 낮을수록 직경이 작은 육각막대 모양의 ZnO 나노구조체가 합성되는 것은 낮은 전구체 농도에서 전구체가 쉽게 분해되어 ZnO 나노막대가 잘 형성되기 때문으로 해석되었다. 합성시간이 길어짐에 따라 방사체형의 ZnO 나노구조체가 형성되는 것은 관찰하였으나 그 기구에 대해서는 설명할 수 없었다.

참고문헌

1. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang: *Science*, **292** (2001) 1897.
2. Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang and F. Phillipp: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 2011.
3. L. Dong, J. Jiao, D. W. Tuggle, J. M. Petty, S. A. Elliff and M. Coulter: *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1096.
4. Z. R. Dai, Z. W. Pan and Z. L. Wang: *Adv. Funct. Mater.*, **13** (2003) 9.
5. X. Liu, X. Wu, H. Cao and R. P. H. Chang: *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 3141.
6. L. Vayssieres: *Adv. Mater.*, **15** (2003) 464.
7. E. M. Wong and P. C. Searson: *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2939.
8. J. C. Johnson, K. P. Knutsen, H. Yan, M. Law, Y. Zhang, P. Yang and R. J. Saykally: *Nano Lett.* **4** (2004) 197.
9. J. B. Baxter, F. Wu and E. S. Aydil: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 3797.
10. J. G. Wen, J. Y. Lao, D. Z. Wang, T. M. Kraw, Y. L. Foo and Z. F. Ren: *Chem. Phys. Lett.*, **372** (2003) 717.
11. J. Q. Hu, Y. Bando, J. H. Zhan, Y. B. Li and T. Sekiguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 4414.
12. H. Q. Yan, R. R. He, J. Johnson, M. Law, R. J. Saykally and P. D. Yang: *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 4728.
13. D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, N. Saito and S. Hishita: *Thin Solid Films*, **486** (2005) 20.
14. G. P. Dransfield: *Rad. Protect. Dosimetry*, **91** (2000) 271.
15. H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, L. N. Wang and M. Muhammed: *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 2598.
16. K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstrom, S.-E. Lindquist and A. Hagfeldt: *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **73** (2002) 51.
17. M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally and P. Yang: *Nature*, **4** (2005) 455.
18. B. J. Chen, X. W. Sun, C. X. Xu and B. K. Tay: *Physica E*, **21** (2004) 103.
19. H. Yuan and Y. Zhang: *J. Cryst. Growth*, **263** (2004) 119.
20. J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, L. H. Haber, R. J. Saykally and P. Yang: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 11387.
21. L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist and A. Hagfeldt: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2005) 3350.
22. L. Vayssieres: *Adv. Mater.*, **15** (2003) 464.