

## LP-MOCVD법으로 합성된 ZnO 나노선의 구조 및 광학적 특성

최영진 · 박재환 · 박재관\*

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

### Structural and Optical Properties of ZnO Nanowires Synthesized by LP-MOCVD Process

Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park\*

Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

#### 요 약

MOCVD 공정방법에 의해 수직정렬된 ZnO 나노선을 합성하고 공정조건 제어에 의해 합성되는 나노선의 물리적, 광학적 특성이 어떻게 변화하는지를 고찰하고자 하였다. 온도 및 산소분압제어 등의 공정변수 제어를 통하여 ZnO 나노 구조체는 나노선, 나노로드 뿐만 아니라 나노바늘 (nanoneedle) 등 다양한 구조로 변화되었으며 그 직경 및 길이도 제어가 가능하였다. 전체적으로 양호한 특성의 wurzite 구조를 나타내었으며 기판에 수직인 방향으로 [0001] 방향으로 성장하였다. 광학 특성에서는 나노선 직경이 작아질수록 주방출 피크의 천이현상이 관찰되었다.

#### 1. 서 론

21세기에 들어와서 정보통신 및 관련 소재의 연구방향은 기존의 패러다임을 뛰어넘는 새로운 기능성의 확보, 극한적 제어성 및 정밀성 확보, 복합 및 융합이라는 경향으로 발전해 가고 있다. 실리콘 (silicon)을 기반으로 하는 반도체 기술 분야에서는 현재의 공정적 한계를 극복하고 새로운 기능성을 부여하기 위해 나노 합성과 배열을 기본으로 하여 bottom-up 방식으로 나노소자를 구현하는 것이 큰 주목을 받고 있다. 이러한 가능성을 구현할 수 있는 나노 소재로서 0차원 나노 구조를 갖는 양자점 (quantum dot) 과 1차원 나노 구조를 갖는 양자선 (quantum wires) 혹은 나노선 (nanowires)이 제안되고 있다. 나노선의 경우 나노스케일의 dimension, 양자 제한 효과, 탁월한 결정성, self-assembly, internal stress, 고비표면적 등 기존의 벌크형 소재에서 발견할 수 없는 새로운 기능성이 나타나고 있어서 바이오, 에너지, 구조, 전자, 센서 등의 분야에서의 활용이 가능하다.<sup>1-3)</sup>

한편 ZnO는 광대역 반도체 (상온에서 3.37 eV) 화합물 반도체로서 직접천이형 밴드갭구조를 갖고 있어 단파장 광전소자로서의 응용에 매우 적합한 재료이다. 또한 ZnO는 낮은 여기에너지로도 엑시톤 (exciton)에 의한 높은 발광특성을 나타내는 우수한 광학특성으로 인하여 청색 및 UV용 발광소자 개발을 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 뿐만 아니라, 압전재료 및 센서재료로서도 활발히 연구되어온 재료이다. 나노선 분야에서도 ZnO는 여러 가지 방법에 의해 그 합성이 보고된 바 있으며 광센서, 화학센서, 광전소자 등의 응용가능성이 확인된 바 있다.<sup>4,10)</sup> 본 연구에서는 LP-MOCVD법에 의해 ZnO 나노선을 합성하며, 그 공정조건 제어에 의해 합성되는 나노선의 물리적, 광학적 특성이 어떻게 변화하는지를 고찰하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

MOCVD 방법으로 ZnO 나노선을 합성하기 위해 사용한 LP-MOCVD (Low-pressure Metal-Organic

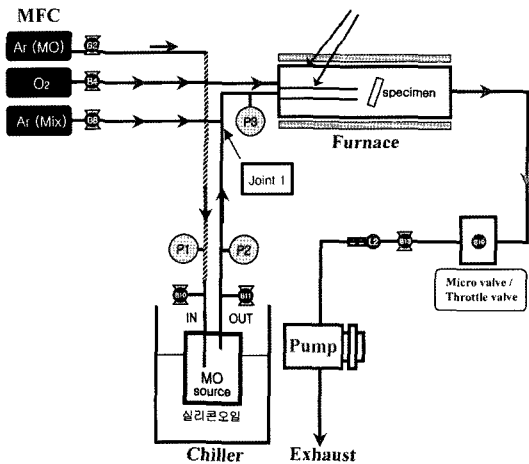


Fig. 1. Schematic diagram of LP-MOCVD process.

Chemical Vapor Deposition) 장치 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 기판은 (001) 방향의 사파이어 (sapphire) 기판을 사용하였다.

Zn 공급 원료로 DEZn(diethylzinc, 99.998%)와 산소 가스(99.999%), DEZn의 캐리어 가스(carrier gas)와 희석가스(dilute gas)로서 고순도 Ar (99.9999%)을 사용하였다. DEZn는 상온에서의 vapor pressure가 상당히 높기 때문에 냉각조에서 온도를 -20~10°C의 범위로 온도를 제어하면서 MO 원료의 발생량을 제어하였다. MO 원료를 운반하기 위해 Ar 캐리어 가스를 1~10 sccm 범위로 제어하였다. 반응온도는 탄소환원 열분해법보다 낮은 온도인 400~600°C 범위의 온도에서 반응시켰으며, 반응 온도에서 산소 가스를 1~10 sccm을 반응관 내로 유입시켰다. 이 때 반응관 내의 압력은 5 torr로 유지하고 희석기체인 Ar을 100~500 sccm 흘리는 가운데 1~2시간 동안 반응시켜 ZnO 나노선을 합성하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 LP-MOCVD 방법으로 합성한 ZnO 나노 구조체의 전형적인 XRD 회절 패턴이다. 결과에서 볼 수 있듯이 LP-MOCVD 방법으로 합성한 ZnO 나노 구조체는  $2\theta=34.4^\circ$  부근에서 회절 강도가 상대적으로 높은 것으로 보아 합성된 ZnO 나노 구조체가 (001) 방향으로 성장하였다고 추측할

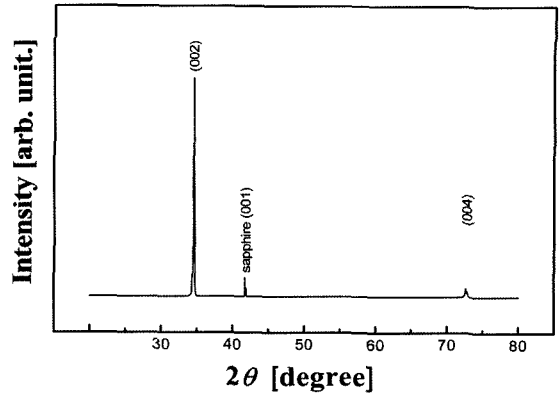


Fig. 2. XRD patterns of ZnO nanowires synthesized with various processing conditions : (1)  $O_2/Ar=0.2\%$ , (2)  $O_2/Ar=0.5\%$ , and (3)  $O_2/Ar=1.5\%$ .

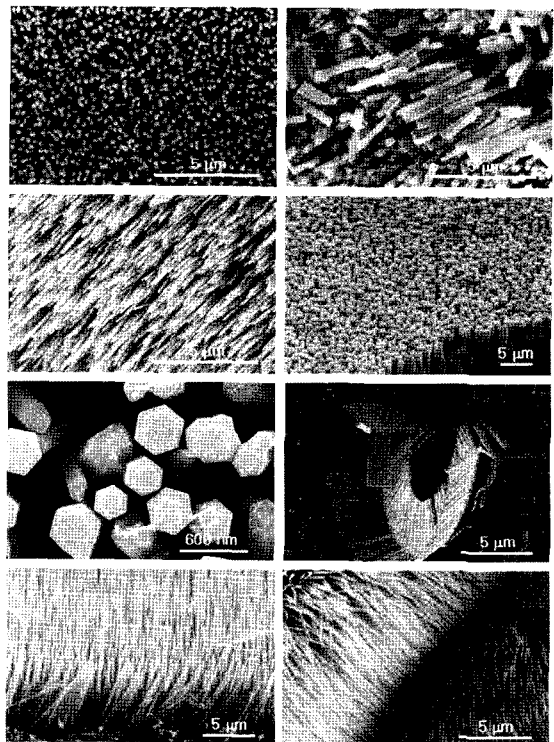


Fig. 3. Various SEM images of ZnO nanostructure by LP-MOCVD.

수 있다. 또한 상대적으로 높은 회절 peak 강도로부터 본 연구에서 합성된 ZnO 나노 구조체는 우수한 결정성을 갖는 wurzite 구조의 ZnO 나노 구조체가 합성된 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 LP-MOCVD 방법으로 합성된 여러 가

지 형상을 가지는 ZnO 나노 구조체의 SEM 사진이다. LP-MOCVD 방법으로 합성한 ZnO 나노 구조체는 나노선, 나노로드 뿐만 아니라 나노바늘 (nano-needle) 등 그림과 같이 여러 가지 형상을 가지고 있으며, 그 크기 및 길이는 합성 조건 및 공정제어를 통해 변화되는 것을 관찰하였다. 이러한 다양한 나노 구조체들을 소자화 하기 위해서는 나노 구조체의 크기 및 형상을 제어하는 기술이 중요하다. 이러한 차원에서 LP-MOCVD 방법에서 여러 조건 및 공정을 변화를 통한 나노 구조

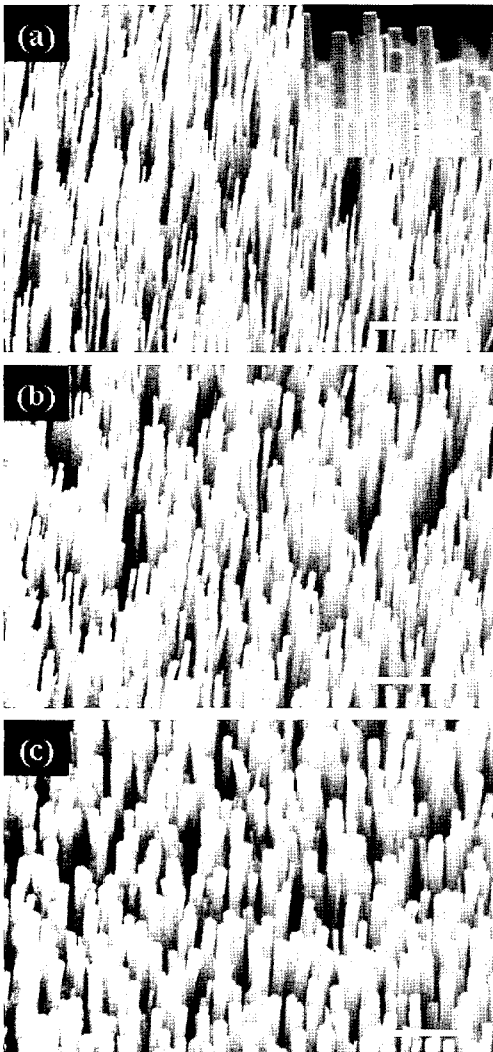


Fig. 4. SEM images of ZnO nanorods with diameter of (a)  $< 50\text{ nm}$ , (b) 100~150 nm, and (c) 200~300 nm (Scale bar=1  $\mu\text{m}$ ).

체의 크기 제어에 관한 연구를 진행하였다. LP-MOCVD로 합성시킨 나노 구조체는 금속촉매를 사용하여 합성하는 VLS 기구와는 달리 금속촉매를 사용하지 않으므로 Au 촉매의 두께 등이 변수가 될 수 없으며, MO 원료 및 산소 공급량을 적정히 제어함으로써 수직 배향 및 나노선의 구경 제어가 가능하였다.

먼저 나노 구조체의 크기를 제어와 관련해서는 반응관 내의 DEZn와  $\text{O}_2$ 의량을 변화시켜 구조체의 크기를 수십 나노~수백 나노의 크기로 제어할 수 있었다. Fig. 4는 LP-MOCVD 방법으로 합성된 나노 구조체의 SEM 사진이다. 그림과 같이 나노 구조체는 기판에 수직하게 한 방향으로 잘 배향된 것을 관찰할 수 있었으며, 육방(hexagonal) 형태의 단면을 가지고 있었다. Fig. 4(a)의 경우에는 희석가스인 Ar량을 과량으로 주입하여 반응관 내의 Zn 증기 및  $\text{O}_2$ 의량을 희박하게 해주었다. 유속의 증가는 ZnO의 생성량을 저하시키지만 작은 크기의 직경을 가지는 나노 구조체를 얻을 수 있었다. Fig. 4(b)의 경우에는 Ar의량을 조절하여 100~150 nm의 직경을 갖는 나노 구조체의 SEM 사진이다. 이 경우에는 (a)의 경우에 비해 희석기체인 Ar의량을 줄여 반응관 내의 유속을 감소시켰다. Fig. 4(c)의 경우에는 (b)의 경우와 같은 양의 Ar을 주입하고 반응관 내의 온도를 고온으로 올린 경우이다. 이 경우 나노 구조체의 직경이 200~300 nm로 증가하였다. 결과적으로 나노 구조

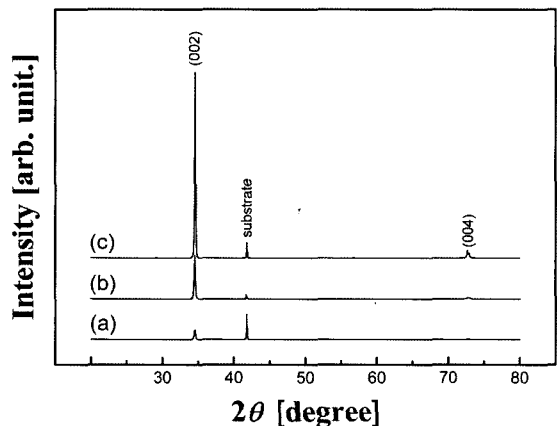


Fig. 5. XRD patterns of ZnO nanorods with diameter of (a)  $< 50\text{ nm}$ , (b) 100~150 nm, and (c) 200~300 nm.

체의 형상과 크기는 반응관 내의 반응온도와 Ar 및 O<sub>2</sub>의 량을 제어하여 직경이 다른 나노 구조체를 얻을 수 있었다. Fig. 5는 크기가 다른 나노 구조체의 XRD 패턴이다. Fig. 5(a)의 경우 50 nm 이하의 크기를 가지는 나노 구조체의 XRD 패턴이다. 상대적으로 나노 구조체의 크기가 큰 (c)의 경우 보다 기판에서 성장한 나노 구조체의 상대적 인 회절 peak의 강도가 작은 것을 관찰 할 수 있었으며, 양질의 wurzite 구조를 가지는 ZnO 나노 구조체가 합성된 것을 관찰 할 수 있다. 이는 나노 구조체의 크기가 작아질수록 기판에 배향된

나노 구조체의 면밀도가 떨어지기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

LP-MOCVD 방법으로 합성된 나노 구조체의 자세한 형상 및 구조적 정보를 얻기 위해 TEM 분석을 시행하였다. Fig. 6은 전형적인 나노 구조체의 고분해능 전자 현미경 사진이다. 그림의 격자 이미지 (lattice fringe)를 보면 알 수 있듯이 결합 (defect)이 없는 단결정 ZnO 나노 구조체가 합성 되었음을 알 수 있다. 그러나 제한시야 회절 패턴 (SAED)에서 보듯이 합성된 나노 구조체의 성장 방향은 탄소환원 열분해법에 의해 합성된 나노 구조체의 성장방향과 다르다는 것을 알 수 있다. 즉, 탄소환원 열분해법에 의해 합성된 나노 구조체 성장 방향과 LP-MOCVD 방법으로 합성된 나노 구조체의 성장 방향은 90도를 이루고 있으며 [0001] 방향으로 성장한다. 이는 기판의 종류보다는 ZnO 나노 구조체의 성장(합성) 메커니즘이 다른 것으로 사료된다.

Fig. 7은 탄소환원 열분해법에 의해 합성된 전형적인 나노 구조체 및 직경이 다른 ZnO 나노 구조체의 상온에서의 광특성이다. Fig. 7(a)는 참고적으로 나타낸 것으로서 탄소환원 열분해법에 의해 합성된 전형적인 나노 구조체로 500 nm에서 이온화된 산소 공공에 의한 defect 피크가 관찰되었으나 LP-MOCVD 방법에 의해 합성된 Fig.

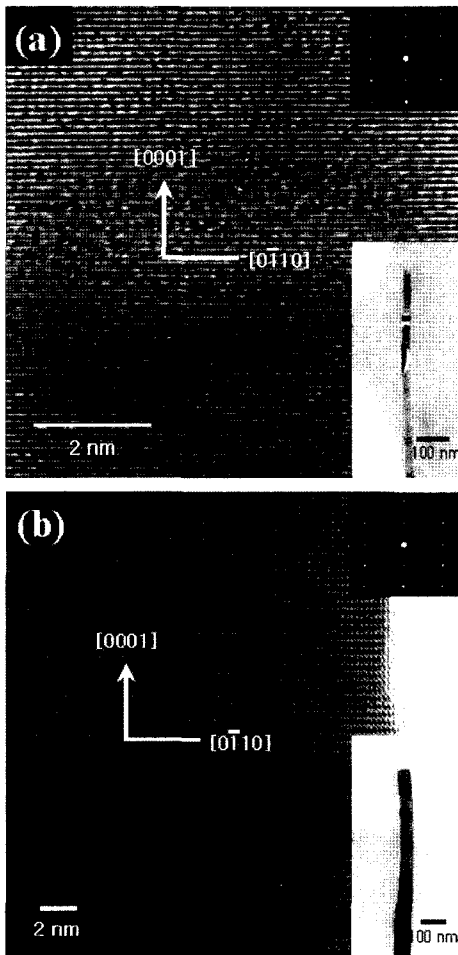


Fig. 6. HRTEM images of ZnO nanorods. The inset is the selected-area electron diffraction patterns with zone axis of [2110] (Inset show bright field TEM image of ZnO nanorods).

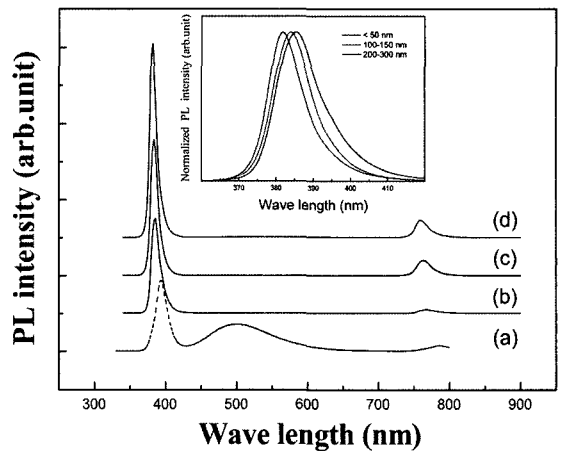


Fig. 7. Room temperature photoluminescence spectrum of ZnO nanorods grown by LP-MOCVD: (a) carbonothermal reduction process, (b) <50 nm, (c) 100~150 nm, and (d) 200~300 nm.

7(b~d)에는 이러한 defect 피크가 없는 밴드에서 부근의 UV 방출 피크만이 관찰되었다. 또한 노말라이즈된 삽입 (inset) 그림을 보면 나노 구조체의 직경이 작아질수록 green emission peak 이 청색천이(blue-shift) 되는 것을 볼 수 있다.<sup>11,12)</sup> 이는 사이즈 수축효과에 의한 구조변이에 기인한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

MOCVD에 의해 수직정렬된 ZnO 나노선을 합성하였다. 온도 및 산소분압제어 등의 공전변수 제어를 통하여 ZnO 나노 구조체는 나노선, 나노로드 뿐만 아니라 나노바늘(nano-needle) 등 다양한 구조로 변화되었으며 그 직경 및 길이도 제어가 가능하였다. 전체적으로 양호한 특성의 wurzite 구조를 나타내었으며 기판에 수직인 방향으로 [0001] 방향으로 성장하였다. 광학특성에서는 나노선 직경이 작아질수록 주방출 피크가 청색천이 되었으며 이는 사이즈 수축효과에 의한 구조변이

에 기인한 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- 1) Xia, Y., *et al.*, *Adv. Mat.*, **15**, 353 (2003).
- 2) Lee, S. T., *J. Mater. Res.*, **14**, 4503 (1999).
- 3) Nalwa, H. S., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 327 (2004).
- 4) Huang, M. H., *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).
- 5) Park, W. I., *Adv. Mater.*, **14**, 1841 (2002).
- 6) Yan, H. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4728 (2003).
- 7) Dai, Z. R., Pan, Z. W. and Wang, Z. L., *Adv. Funct. Mat.*, **13**, 9 (2003).
- 8) Park, J. H., Choi, H. J. and Park, J. G., *J. Cryst. Growth*, **263**, 237 (2004).
- 9) Park, J. H., Choi, H. J., Choi, Y. J., Sohn, S. H. and Park, J. G., *J. Mater. Chem.*, **14**, 35 (2004).
- 10) Huang, M. H., *Science*, **292**, 1897 (2001).
- 11) Lu, S. G., *Microelec. Eng.*, **66**, 171 (2003).
- 12) Katsuyama, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 224 (1995).