

## ZnO 나노선의 합성에서의 미량산소의 영향

박경수 · 최영진 · 박재관 · 강교성\* · 임동건\* · 박재환\*†

한국과학기술연구원 나노과학연구본부 나노재료연구센터

\*충주대학교 첨단과학기술대학 전자공학과

### Effect of Oxygen in the Synthesis of ZnO Nanowires

Kyung-Su Park, Young-Jin Choi, Jae-Gwan Park, Gyo-Sung Kang\*, Dong-Gun Lim\* and Jae-Hwan Park\*†

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

\*Department of Electronic Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea.

(2007년 7월 1일 받음, 2007년 8월 30일 최종수정본 받음)

**Abstract** The effect of oxygen in the synthesis of oxide nanowires by using carbothermal reduction process have been studied thermodynamically and kinetically. By using laboratory air, ZnO nanowires could be fabricated in the carbothermal reduction process and a metal oxidation process. As the processing pressure decreases, the diameter of the nanowires decreases and the oxygen vacancy increases. As the processing pressure increases, the oxygen vacancy decreases and the shape of the ZnO becomes plate-like.

**Key words** Nanowire, ZnO, Oxygen, Carbothermal reduction process

## 1. 서 론

나노선 및 나노로드로 대표되어지는 1차원 나노구조체는 bottom-up 관점에서의 다양한 나노소자의 구현 가능성을 확인하기 위해 지난 10년 이상의 기간동안 집중적인 연구가 이루어져 왔다.<sup>1)</sup> 특히 반도체 나노선의 경우 비슷한 1차원 형태의 나노소재인 카본나노튜브에 비하여 훨씬 다양한 조성을 구현할 수 있고, 광특성을 포함한 다양한 전자적 특성을 얻어낼 수 있는 장점들을 가지고 있어 국내외적으로 많은 관심을 받아 왔다.<sup>1-6)</sup>

그러나 최종적으로 나노선 기반의 소자를 산업적으로 구현하기 위해서는 풀어야 할 숙제도 많다고 보여 진다. 가장 대표적인 문제점들을 살펴보면 먼저 나노선 일라인먼트의 어려움이다. Bottom-up 접근방법에 의한 소자구현 과정에서 항상 대두되는 어려움으로서, 반도체 표준공정에 의하여 전극위에 나노선을 어떻게 올려줄 것인가 하는 문제이다. 또 하나의 큰 숙제는 나노선 형상(직경, 길이 등) 제어가 균일하게 되지 않는다는 점이다. 예컨대, 어떤 합성공정을 사용하더라도 동일한 직경과 형상을 갖는 나노선을 일괄적으로 제조하기란 불가능에 가깝다. 또한 나노선의 직경을 10 nm 이하로 합성하기란 거의 불가능하며 왜 그런한지에 대한 정확한 이해가 부족하다. 결국 나노선의 합성, 변조, 소자응용에 대한 광범위한 연구가

이루어졌음에도 불구하고 나노선의 합성기구에 대한 이해가 여전히 부족한 현실이라고 볼 수 있다.

산화물 나노선의 경우 반도체인 ZnO 및 SnO<sub>2</sub> 나노선이 가장 널리 연구된 바 있으며 주로 탄소열분해법(carbothermal reduction), 금속산화법, 직접가열법, MOCVD 법 등의 공정으로 나노선 합성을 하고 있다.<sup>1-6)</sup> 금속산화물 나노선이 성장하기 위해서는 M(g)/O<sub>2</sub>(g) 혹은 MO(g) 원료가 기판으로 공급되어야 하며 이 과정에서 여러 열역학적 동역학적 요인들이 관계된다.<sup>6)</sup> 많은 문헌들을 종합적으로 검토해 볼 때, 열역학적으로 비평형 상태에서 매우 좁은 공간적 위치에서 나노선이 합성된 것이 대부분이고 열역학적 동역학적으로 계산되고 제어된 가운데 합성이 이루어지지 않은 측면이 강하다.

본 고찰에서는 산화물 나노선 가운데 가장 널리 연구된 바 있는 ZnO 나노선의 합성과 관련하여 먼저 열역학적, 동역학적 측면에서 산화물 나노선의 합성공정을 간략히 살펴보고 특별히 하나의 흥미로운 응용사례로서 실내 대기를 활용한 ZnO 나노선의 합성에 대하여 연구하였다. 이를 통해 대기중에 포함된 21%의 산소가 나노선의 합성과정에 참여할 수 있다는 점과 합성과정에서의 산소함량의 역할을 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 ZnO 나노선의 합성은 탄소열분해법 및 금

†Corresponding author

E-Mail : pjh@cjnu.ac.kr (J. H. Park)

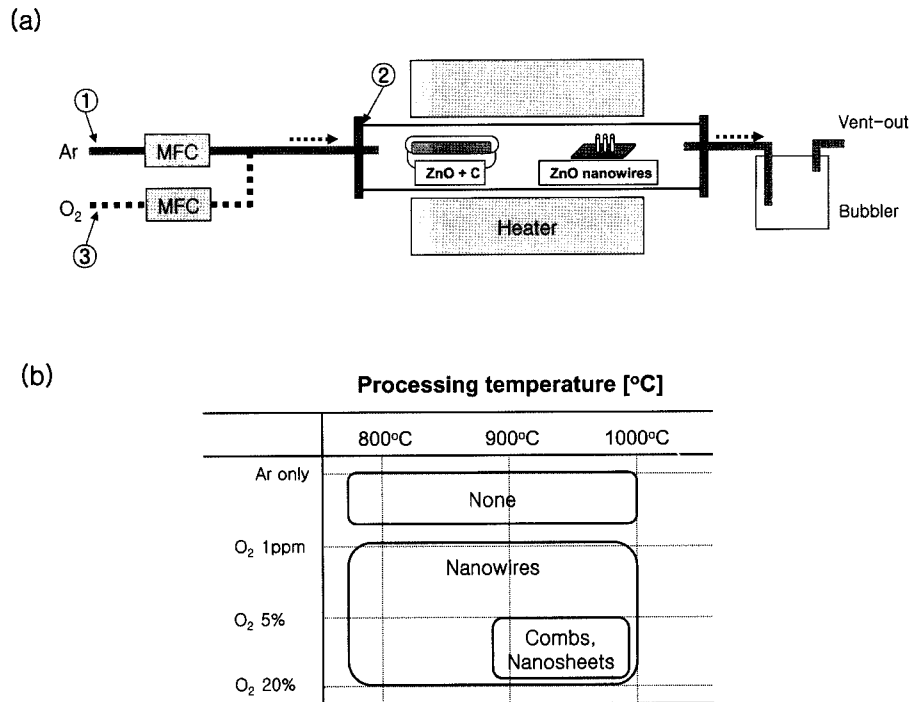


Fig. 1. (a) A schematic summary of a carbothermal reduction process and (b) the predominant ZnO nanostructures under certain processing temperatures and oxygen contents.

속산화법을 이용하였다.<sup>1-2)</sup> Fig. 1 (a)에 나타난 바와 같이 1 튜브를 이용하였고 MFC를 이용하여 캐리어가스 (Ar)를 50sccm으로 주입하였고 필요한 경우 산소가스를 조절하여 공급하였다. 합성온도는 800~1000°C의 온도범위에서 5~20분 정도 유지하였다.

탄소열분해법의 경우 ZnO 및 그래파이트를 각각 1 gr 씩 혼합하여 튜브로의 중앙부위에서 가열하면서 하부위치에 있는 실리콘기판 위에서 나노선을 얻었다. 실리콘기판 위에는 20Å의 금을 증착하여 V-L-S(Vapor-Liquid-Solid) 성장기구에 의한 ZnO 나노선의 합성을 유도하였다.<sup>6-7)</sup> 금속산화법의 경우는 1 gr의 Zn 메탈을 원료로 하여 튜브로의 중앙부위에 위치시키고 알곤가스와 산소가스를 동시에 주입하면서 하부위치에 있는 실리콘기판상에서 나노선을 얻었다. 상압 공정의 경우 반응가스는 버블러를 통하여 배출하고, 저압 공정의 경우 진공펌프를 통하여 강제적으로 배기가스를 배출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

탄소열환원법의 경우 Fig. 1 (a)에 나타난 바와 같이 언뜻 보면 매우 단순해 보이지만 열역학적으로 해석하기가 매우 어려운 난해한 시스템이다. 먼저 열역학적 측면에서 카본과 ZnO의 반응에 대하여 살펴보면 ZnO와 그래파이트가 위치한 도가니 근처에서의 열역학적 반응식은 다음과 같다.<sup>6,8-10)</sup>



대략 원료 재료가 놓여진 위치의 온도 범위인 800~1000°C 정도에서의 산소의 평형 부분압은  $10^{-22} \sim 10^{-18}$ 으로 계산되어진다.<sup>6)</sup> 이전 보고에서 실험적으로 검증된 바와 같이 탄소열환원법에 의한 ZnO 나노선의 합성과정에서는 미량산소가 반드시 필요하며 Fig. 1에서 ③으로 표기된 바와 같이 산소가스를 추가로 투입해야 함을 반복적인 실험을 통하여 확실하게 검증하였다. 만약 순수하게 Ar 분위기 가스만을 사용하여 ZnO 나노선을 합성하였다면 이는 저순도 (5N 이하)의 Ar 가스를 사용하였거나, 혹은 반응관의 기밀성이 치밀하지 못함으로 인해 미량의 실내 공기가 유입된 결과로 사료된다 (Fig. 1 (a)에서 ①, ②로 표시).

Fig. 1 (b)에서는 Ar 가스와 병행하여 투입되는 미량산소의 함량에 따른 합성 미세구조의 개략적 분포를 정리하여 나타내었다. 먼저 고순도 (6N)의 Ar 가스만을 흘렸을 때는 ZnO 나노선은 물론이고 박막 형태의 구조도 전혀 합성되지 않았다. 최소 산소를 1ppm 이상 포함시켰을 때 ZnO 나노선의 합성이 가능하였다. 또한 산소를 5% 이상 더 올려주게 되면 ZnO의 구조가 나노선의 형태에서 comb 구조, sheet 구조로 쉽게 변화하였으며 이는 산소가 ZnO의 결정성장에 큰 역할을 하고 있다는 것을 암시한다.

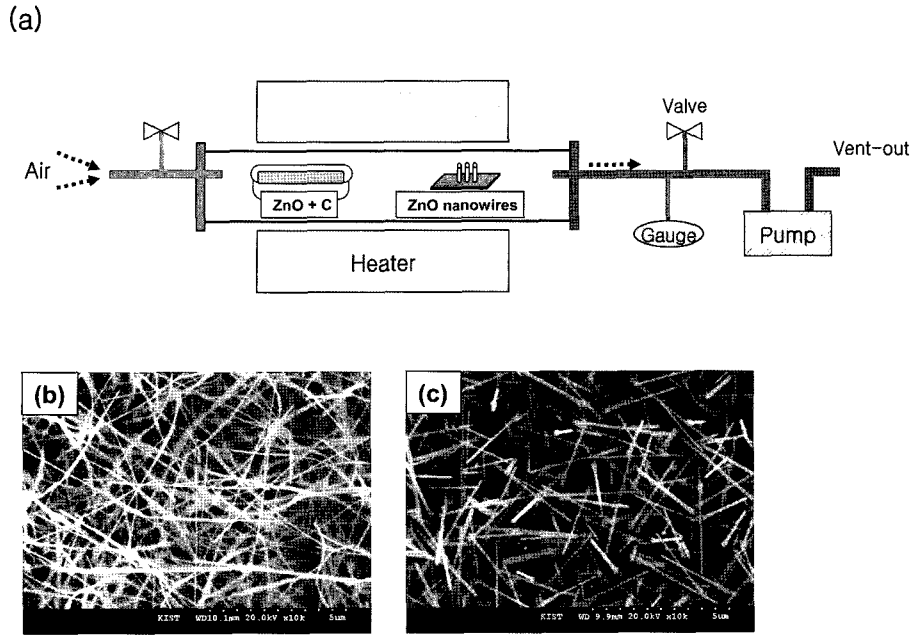


Fig. 2. (a) A schematic summary of a carbothermal reduction process using laboratory air. (b) ZnO nanowires fabricated at 800°C(10 min), 10 torr. (c) ZnO nanowires fabricated at 800°C(10 min), 1 atm.

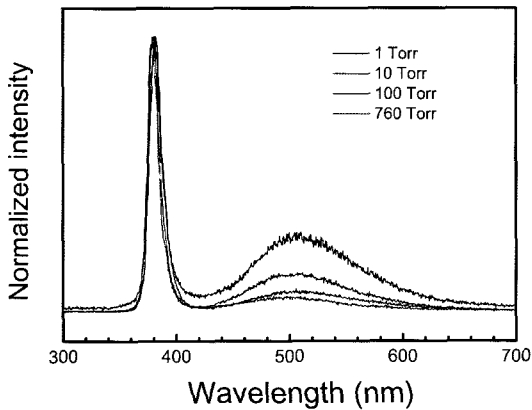


Fig. 3. Photoluminescence spectra of ZnO nanowires fabricated at 800°C(10 min) at selected pressures.

이와 같이 탄소열분해법에 의한 ZnO 나노선의 합성에는 반드시 미량의 산소가 필요하다는 사실에 착안하여 대기 (실험실에 있는 생활 공기)를 주입하여 나노선을 합성하는 것을 시도하였다. Fig. 2 (a)에 나타난 바와 같이 가스공급라인을 모두 제거하고 진공펌프에 의해 배기를 하면서 좌측밸브에 의해 실내 대기가 미량 유입되도록 하였다. 대기는 대부분 비활성 성분(N<sub>2</sub> 78%, Ar 1%)이며 산소가 21% 포함되어 있어서 21% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> balanced gas라고 볼 수 있다. 선행실험을 통하여 ZnO 나노선의 합성과정에서 상압분위기에서 공기만을 흘려주면 산소량이 과도하게 됨을 확인하였다. 따라서 밸브 1, 2의 개폐도를 적당히 제어하면서 진공펌프를 작동시키면 공기

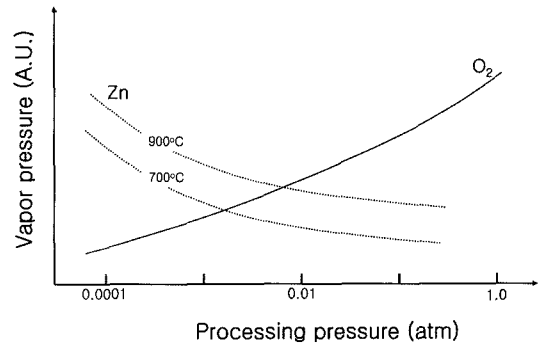


Fig. 4. Estimated effect of the processing pressure and temperature on the vapor pressure of O<sub>2</sub> and Zn.

의 흐름이 계속 일정하게 유지되는 가운데 반응관내 압력을 적절하게 제어하면서 ZnO 나노선을 합성하였다. 몇 가지 조건에 의해 합성된 ZnO 나노선의 사례를 Fig. 2 (b)-(c)에 나타내었다. 반응관내 압력이 낮으면 나노선의 직경이 감소하면서 1차원적인 형태를 나타내었고 반응관 압력이 상압에 가까울수록 나노선의 형상보다는 플레이트 형태의 벌크구조로 접근함을 볼 수 있었다. 이는 공정압력이 상압에 가까워지면서 산소의 공급량이 크게 증가하여 ZnO의 미세구조가 1차원에서 2~3차원으로 발달하는 것으로 이해된다.

산소의 영향을 좀 더 구체적으로 살펴보기 위하여 공정압력의 변화에 따라 합성된 ZnO 나노선의 광학특성을 살펴보았다. Fig. 3에는 반응관의 압력을 1 torr에서 상압까지 변화시킴에 따라 합성된 ZnO 나노선의 photolumi-

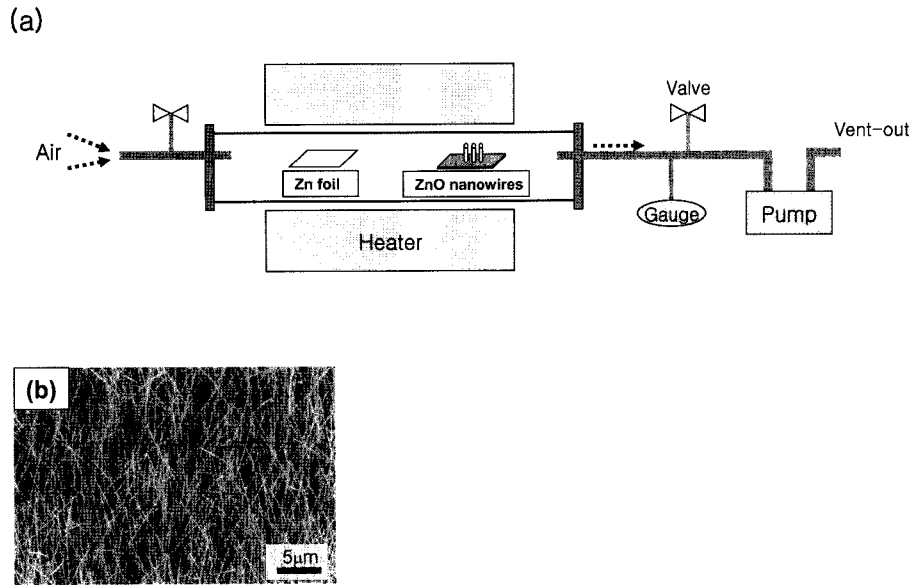


Fig. 5. (a) A schematic summary of a metal oxidation process using laboratory air. (b) ZnO nanowires fabricated at 700°C(10 min), 0.1 torr.

nescence 결과를 정리하여 나타내었다. 390 nm 부근에 나타나는 밴드갭에 의한 주방출 피크는 동일하게 나타나고 있으며 500 nm 부근에 형성되는 산소 공공에 의한 피크는 공정압력별로 차이가 나타나는 것을 볼 수 있다. 공정압력이 상압에 가까울수록 이 피크가 사라지는 것을 볼 수 있는데 이는 공정압력이 상압에 가까울수록 ZnO 나노선의 합성과정에서 산소의 분압이 증가하였기 때문에 산소 공공이 줄어든 결과로 이해된다. Fig. 2~3의 결과를 종합해 보면 대기를 이용한 ZnO 나노선의 합성에서 공정압력을 감소시키면 나노선의 직경은 감소하지만 산소공공의 양이 증가하게 되고 공정압력이 증가하면 산소공공의 양은 줄일 수 있으나 나노선의 형상이 플레이트의 형상으로 변화되는 것을 볼 수 있다.

이상의 실험적 결과를 통하여 반응관내 압력과 합성온도에 따른 산소분압 및 Zn 증기압의 변화를 예상하여 Fig. 4에 개략적으로 나타내었다. 반응관내 압력이 상압으로부터 감소하기 시작하면 비례적으로 ZnO의 합성과정에서의 산소분압도 감소할 것으로 예상된다. 이는 궁극적으로 ZnO 나노선의 합성과정에 참여하는 산소의 감소를 의미하며 나노선의 직경 및 형상을 제어할 수 있게 된다. 한편 Zn 증기압의 경우는 반응관내 압력이 감소할수록, 반응관의 온도가 증가할수록 더 증가하게 될 것이다. 결국 전체적으로 반응관 내부의 압력과 온도를 적절하게 제어함으로써 공기를 이용한 산화물 나노선의 합성조건을 적절하게 설정할 수가 있을 것으로 예상된다. ZnO 뿐만 아니라 SnO<sub>2</sub> 산화물 나노선의 경우도 이와 동일한 방법을 사용하여 합성할 수 있었으며 형상도 적절하게 제어할 수 있었다.

이와 같은 실내 대기를 이용한 나노선의 합성은 탄소 열분해법 뿐 아니라 금속산화법 공정을 적용할 경우에도 적용이 가능하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 Zn 메탈을 원료로 하고 대기를 주입하면서 실리콘기판 위에서 ZnO 나노선을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

반도체 나노선의 소자화, 산업화를 위하여는 근본적으로 나노선의 합성 메커니즘에 대한 더욱 엄밀한 이해와 이를 바탕으로 한 나노선의 형상제어가 필수적이다. 이러한 관점에서 본 고에서는 산화물 나노선의 합성과 관련하여 먼저 열역학적 동역학적 관점에서 미량산소의 영향을 고찰하였다. 아울러 하나의 흥미로운 사례로서 실내 대기에 포함된 산소를 활용한 나노선의 합성에 대해서도 보고하였다. 공정압력이 낮아질수록 나노선의 직경이 감소하면서 산소공공이 증가하는 경향성을 나타내었으며 공정압력이 상압부근으로 증가하면서 산소공공의 양은 감소하지만 ZnO의 1차원 구조는 두터운 플레이트 형태로 변화하였다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mat.*, 15, 353-372 (2003).
2. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, *Adv. Mater.*, 13, 113-116 (2001).
3. Z. Chen, Z. Shan, S. Li, C. B. Liang and S. X. Mao, *J. Crystal Growth*, 265, 482-487 (2004).

4. J. H. Park, H. J. Choi, Y. J. Choi, S. H. Shon and J. G. Park, *J. Mater. Chem.*, 14, 35-37 (2004).
5. S. H. Cho, H. J. Oh, C. S. Park, J. M. Chang and C. S. Chi, *Kor. J. Mater. Res.*, 12, 121-128 (2002).
6. J. H. Park, Y. J. Choi and J. G. Park, *J. Crystal Growth*, 280, 161-167 (2005).
7. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, 35, 444-446 (1964).
8. M. Stammer, *Metall*, 14, 796 (1960).
9. Z. Horvath, *Kohaszati Lapok* 90, 112 (1957).
10. D. R. Gaskell, *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> Ed. Hemisphere Publishing. (1986)