

논문 21-8-14

Thermal Evaporation법으로 제작한 ZnO 나노선의 온도와 산소유량에 따른 성장 특성

Characteristics of ZnO Nanowire Fabricated by Thermal Evaporation Method Depending on Different Temperatures and Oxygen Pressure

오원석¹, 장건익^{1,a}
(Won-Seok Oh¹ and Gun-Eik Jang^{1,a})

Abstract

Zinc oxide (ZnO) nanowires were prepared on Si substrates by a thermal evaporation method at different temperatures and O₂ pressure. Microstructural analysis of the obtained ZnO nanowires was performed by using transmission electron microscopy(TEM) and scanning electron microscopy(SEM). Phase analysis was done using X-ray diffraction(XRD). As the deposition temperature and oxygen pressure were increased, the diameter and length of ZnO nanowires had a tendency to increase. Based on TEM and XRD analyses, the nanowires are single crystalline in nature and consist of a single phase. According to the measurements, the ZnO nanowires grown at 1100 °C, Ar 50 sccm, O₂ 10 sccm have good properties.

Key Words : ZnO, Nanowire, Thermal evaporation

1. 서론

탄소나노튜브의 발견이후 나노선 및 나노로드로 대표되어지는 1차원 구조를 갖는 나노물질의 합성과 다양한 나노소자의 구현에 관련된 연구가 지난 10년 이상의 기간동안 활발히 진행되고 있다[1]. 나노선은 크기효과뿐만 아니라 단결정성, 1차원성으로 인해 새로운 물리적, 화학적 특성을 가지며 표면보호, 전기주입, 소자공정의 수월성 등으로 bottom-up방식의 반도체 나노소자 구현의 가능성을 높이 평가받고 있다. 이러한 연구의 결과로 다양한 방법으로 SnO₂, GaN, SiGe, ZnO 등 다양한 재료의 나노선을 제작할 수 있게 되었다[2-5]. II-VI족 화합물인 ZnO 나노선은 큰 밴드갭 에너지(E_g = 3.37 eV)를 가지며 우수한 광특성, 생체 안정성,

높은 감도 등으로 전계효과트랜지스터(Field Effect Transistor), 발광소자, 바이오 및 화학센서 등 나노소자로의 응용이 활발히 진행되고 있다. 이러한 나노소자로의 ZnO 나노선 응용을 위해서는 필요에 따른 특성을 갖는 나노선의 직경 및 길이의 제어 가 필요하지만 원하는 직경과 길이를 균일하게 일괄적으로 제조하는 것은 거의 불가능한 실정이다. 최근 ZnO 나노선 합성에 있어서 증착 시 산소가 ZnO 결정성장에 큰 영향을 미친다는 연구 사례가 발표되어 이를 조절함으로써 나노선의 형상 제어 가능성을 언급하고 있다[6]. 본 연구에서는 열증발증착법(Thermal evaporation)을 이용하여 ZnO 나노선의 증착온도 및 산소유량의 변화에 따른 성장특성을 확인하려 하였다.

1. 충북대학교 신소재공학과

(충북 청주시 흥덕구 개신동 산 12)

a. Corresponding Author : gejang@chungbuk.ac.kr

접수일자 : 2008. 4. 29

심사완료 : 2008. 5. 22

2. 실험

본 연구에서 ZnO 나노선의 합성은 촉매를 사용하지 않고 열증발 증착법을 이용하여 진행되었다.

ZnO 나노선의 합성원료로는 순도 99.999 %, 입도 200 mesh 이하의 ZnO 분말과 순도 99.9 %의 graphite 분말을 1:1로 혼합하여 사용하였다. 그림 1에 나노선 합성에 사용된 열증발증착기(thermal evaporator)의 개략적인 모습을 나타내었다.

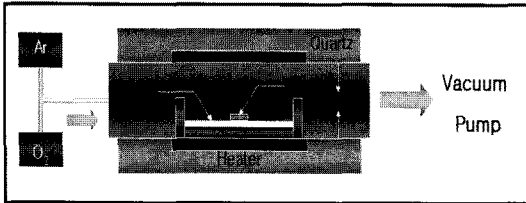


그림 1. 열증발증착기의 개략도.
 ① ZnO 분말 + 흑연, ② Si 기판
Fig. 1. A schematic diagram of thermal evaporator: ① ZnO powder + graphite and ② Si substrate.

수평 석영관의 중앙부에 혼합된 분말을 3 g을 알루미나 보트에 넣고 900~1100 °C, O₂가스의 비율을 변화하며 30분간 증착하였다. 900~1100 °C까지 승온 시에는 목표온도 도달 전에 혼합된 분말이 다른 가스와의 반응하지 않도록 하기 위하여 50 sccm의 Ar 가스를 주입하여 충분히 Ar분위기를 조성하였으며 이후 공정변수는 표 1에 나타내었다.

표 1. 나노선 제작 조건.

Table 1. Fabrication condition of nano wire.

tem.(°C)	gas flow rate Ar:O ₂ (sccm)	tem.(°C)	gas flow rate Ar:O ₂ (sccm)
900	50 : 20	1100	50 : 10
1000	50 : 20	1100	50 : 30
1100	50 : 20	1100	50 : 40

초기 실험은 가스유량을 Ar 20 sccm, O₂ 20 sccm으로 고정하여 온도의 변화만 주었고 그중 결과가 좋은 공정온도(1100 °C)에서 가스유량만을 변화시켜 산소유량에 따른 나노선의 성장 특성을 확인하였다. 나노선 증착은 (100)방향으로 배향된 10 mm × 10 mm의 크기의 Si 기판을 사용하였다. 제작된 ZnO 나노선은 X선 회절분석(XRD)과 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 제작된 ZnO 나노선의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

열증발 증착법을 이용하여 가스유량을 Ar 50 sccm, O₂ 20 sccm으로 주입하고 900, 1000, 1100 °C에서 증착된 ZnO 나노선의 미세구조 사진을 그림 2에 나타내었다.

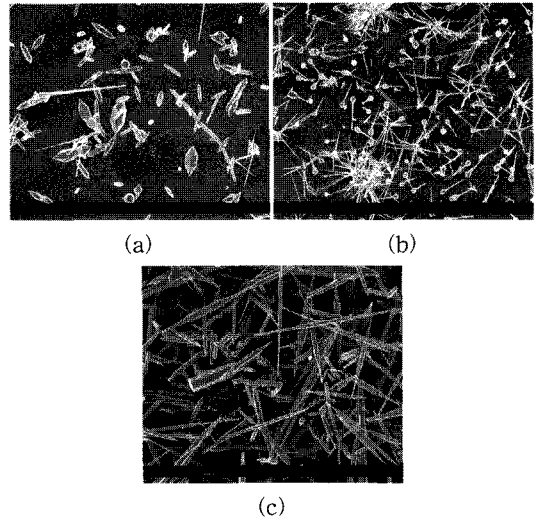


그림 2. 증착 온도에 따른 ZnO 나노선의 SEM 사진.

(a) 900 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1100 °C

Fig. 2. SEM micrographs of ZnO nanowire depending on deposition temperatures: (a) 900 °C, (b) 1000 °C and (c) 1100 °C.

ZnO 나노선 합성 시 온도가 올라감에 따라 ZnO 나노선의 성장이 뚜렷하게 많아진 것을 확인할 수 있다. 900 °C에서 증착된 시편은 나노선의 성장이 거의 되지 않고 기판위에 랜덤한 모양의 ZnO 합성물을 확인할 수 있었다. 1000 °C에서 증착된 시편은 직경 100 nm, 길이 0.5-1 μm로 성장하였으나 기판 내에 조밀한 나노선이 합성되지 않았다. 1100 °C에서 증착된 시편은 직경 150-200 nm, 길이는 5-10 μm정도의 나노선이 성장되었고 기판 위에 다량의 나노선이 증착되었음을 확인하였다. 이는 ZnO 나노선의 합성온도가 높아지면서 ZnO 분말이 기판에 보다 원활히 공급되어 나노선의 직경과 길이, 증착된 나노선의 양이 증가되었음을 알 수 있다. 또한 그림 2(b)와 같이 한점을 기점으로 나노선이 성장하였음을 확인할 수 있는데 초기 반응시 ZnO의 작은 분자들이 기판에 증착되

어 seed 역할을 하여 증착된 분자를 기반으로 우선 성장함을 알 수 있다.

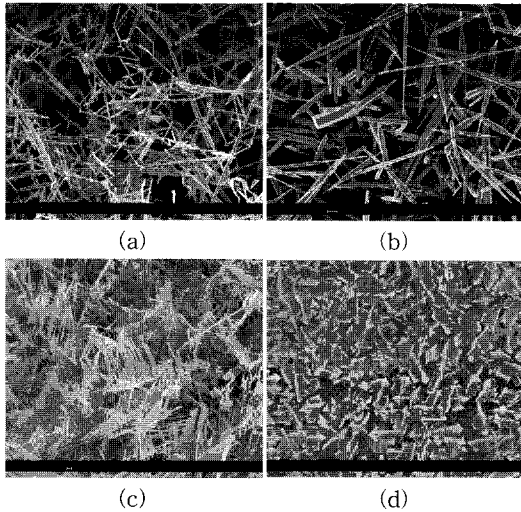


그림 3. O₂ 유량 변화에 따른 ZnO 나노선의 SEM 사진.

(a) 10 sccm, (b) 20 sccm, (c) 30 sccm, and (d) 40 sccm

Fig. 3. SEM micrographs of ZnO nanowire depending on O₂ gas flow rate: (a) 10 sccm, (b) 20 sccm, (c) 30 sccm and (d) 40 sccm.

그림 3은 1100 °C에서 O₂ 가스의 유량을 10-40 sccm으로 변화하였을 때 합성된 ZnO 나노선의 미세구조 사진이다. 반응 챔버 내에 O₂ 가스의 유량이 많아짐에 따라 나노선의 직경과 길이가 커지며 40 sccm의 O₂ 가스를 주입하였을 때에는 나노선이 아닌 ZnO 박막에 가까운 합성물이 형성된 것을 확인 할 수 있다. 동일한 증착시간에 산소의 유량이 늘어나면서 graphite와의 반응이 많아져 나노선의 성장이 촉진된 것으로 판단된다. 한국과학기술 연구원과 충주대학교의 공동연구로 발표된 연구 결과에 의하면 산소의 분압이 일정량 이상이 되면 ZnO 나노선의 구조가 나노선 형태에서 comb구조나 sheet 구조로 쉽게 변한다는 결과와 일치한다고 할 수 있다[6]. 온도 1100 °C, 가스유량 Ar 50 sccm, O₂ 20 sccm에서 성장된 나노선의 결정성을 확인하기 위하여 x-ray 회절패턴 분석과 HRTEM, SAED 분석을 실시한 결과를 그림 4에 나타내었다. 촉매를 사용하지 않았음에도 (0002)방향으로 배열

된 단결정의 ZnO 나노선을 확인하였으며 격자거리는 0.2 nm로 일정한 간격을 유지하고 있었다.

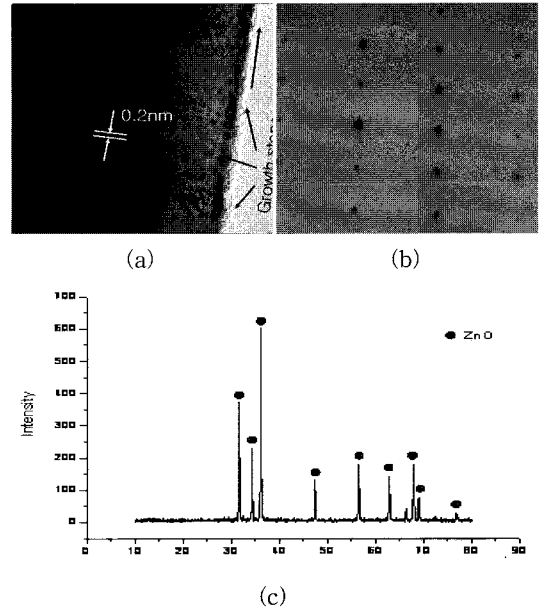


그림 4. (a) HRTEM 분석결과, (b) SAED 분석결과 and (c) XRD 회절 패턴.

Fig. 4. (a) HRTEM and (b) SAED analysis and (c) XRD diffraction patterns.

4. 결론

본 연구는 촉매를 사용하지 않고 thermal evaporation법을 이용하여 온도와 산소 유량의 변화에 따른 ZnO 나노선의 성장 특성을 확인하려 하였다. 실험 시 합성된 나노선의 직경이 100 nm 이상으로 상당히 두꺼웠지만 온도와 산소유량의 변화가 ZnO 나노선의 성장에 지대한 영향을 미친다는 결과를 얻는데 충분하였다. 제작된 ZnO 나노선은 단결정으로 성장하였고 나노선 합성 시 반응 챔버 안의 온도와 산소 유량의 조절로 ZnO 나노선의 성장을 제어할 수 있다고 사료된다.

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아

수행된 연구임(지방연구중심대학육성사업/충북BIT 연구중심대학육성사업단).

참고 문헌

- [1] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, p. 1579, 1992.
- [2] G. T. Wang, A. A. Talin, D. J. Werder, J. R. Creighton, E. Lai, R. J. Anderson, and I. Arslan, "Highly aligned, template-free growth and characterization of vertical GaN nanowires on sapphire by metal-organic chemical vapour deposition", *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 23, p. 5773, 2006.
- [3] Z. Fan, D. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng, and J. G. Lua, "ZnO nanowire field effect transistor and oxygen sensing property", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 24, p. 5923, 2004.
- [4] S. E. Ahn, J. S. Lee, H. Kim, B. H. Kang, K. H. Kim, and G. T. Kim, "Photoresponse of sol-gel-synthesized ZnO nanorod", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 24, p. 5022, 2004.
- [5] M. Kirkham, X. Wang, Z. L. Wang, and R. L. Snyder, "Solid Au nanoparticles as a catalyst for growing aligned ZnO nanowires: a new understanding of the vapour-liquid-solid process", *Nanotechnology*, Vol. 18, No. 36, p. 365304, 2007.
- [6] K. S. Park, Y. J. Chio, J. G. Park, G. S. Kang, D. G. Lim, and J. H. Park, "Effect of Oxygen in the synthesis of ZnO nanowires", *Kor. J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 9, p. 458, 2007.