

# 수열합성법에 의해 성장된 ZnO 나노와이어의 전계방출 특성

(Field Emission Characteristics of ZnO Nanowires Grown by Hydrothermal Method)

노임준\* · 김성현 · 신백균\*\*

(Im-Jun No · Sung-Hyun Kim · Paik-Kyun Shin)

## 요 약

본 논문은 수열합성법에 의해 합성된 ZnO 나노와이어의 전계방출 특성을 연구하였다. ZnO 나노와이어는 핫플레이트 위에서 90[°C]의 온도로 Au 박막위에서 합성되었으며, ZnO 나노와이어의 팁을 형성하기 위한 캡핑 재료로 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) 를 0.05~0.3[wt%] 용액에 혼합하였다. 2시간동안 수열합성 후 체인 형태의 ZnO 나노와이어가 성장되었다. 고순도의 ZnO 나노와이어는 울자이트(Wurtzite) 구조의 팁 형태를 보였으며, ZnO 나노와이어의 전계방출 특성은 고진공 챔버에서 측정하였고, 나노와이어의 턴-온 전계는 0.1[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]의 전류밀도에서 4.1[V/ $\mu\text{m}$ ]를 나타내었다.

## Abstract

We fabricated FEDs(Field emission devices) based on ZnO nanowires. The ZnO nanowires were synthesized on Au thin films by hydrothermal method at the temperature of 90[°C] on hot plate. In order to form tips of the ZnO nanowire, SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) was mixed in 0.05~0.3[wt%] solution as capping material. After 2 hour growth, we obtained nanowires of chain form. The high-purity nanowires showed sharp tip geometry with a wurtzite structure. The field emission properties of the ZnO nanowires were investigated in high vacuum chamber. The turn-on field for the ZnO nanowires was found to be about 4.1[V/ $\mu\text{m}$ ] at a current density of 0.1[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ].

Key Words : ZnO, Nanowire, Field Emission, Hydrothermal Method

## 1. 서 론

1차원적 zinc oxide는 낮은 제작비, 큰 밴드갭 및 발광특성들 때문에 중요한 기초 재료로서 많은 관심을 받고 있다. 또한 광촉매, 가스센서, 배리스터, 투명전도막 및 태양전지등과 같이 다양한 분야에 응용이 가능하다[1]. 현재 1차원적 zinc oxide 의

\* 주저자 : 인하대학교 대학원 전기공학과 박사과정  
 \*\* 교신저자 : 인하대학교 전기공학과 부교수 · 공학박사  
 Tel : 032-860-7402, Fax : 032-863-5822  
 E-mail : shinsensor@inha.ac.kr  
 접수일자 : 2009년 12월 30일  
 1차심사 : 2010년 1월 4일  
 심사완료 : 2010년 1월 18일

제작은 다양한 방법으로 널리 연구되고 있다. 예를 들어 vapor-liquid-solid epitaxy(VLSE), 열기상 증착법, 수열 합성법(hydrothermal methods), template-based growth, 화학기상 증착법, 그리고 pulsed laser deposition 있다[2]. 이들 방법 중 액상 공정중 하나인 수열합성법은 ZnO 합성법에서 가장 널리 이용되는 방법의 하나로 알려져 있는데, 제작 공정이 간단하고 재현성이 우수하며, 대면적화가 가능할 뿐만 아니라 제작비가 낮은 이점들이 있기 때문이다. 또한 rod-like, tube-like, glower-like 등과 같은 다양한 형태로 제작함이 가능하다. 1차원 나노구조를 기반으로 하는 양질의 전계방출원(field emitter)은 평판디스플레이, vacuum microwave amplifiers, x-ray sources 등과 같은 분야에서 전계방출 기반 소자로 응용이 가능하다. 나노 튜브와 나노 와이어와 같은 1차원 나노 구조들은 높은 고종횡비(aspect ratio) 때문에 낮은 전계에서 높은 전계방출전류를 얻을 수 있는 이상적인 재료이다. 낮은 동작전압을 얻기 위해서 Tip 은 매우 날카로운 형태이어야 한다[3]. 전계방출디스플레이(field emission display: FED)는 그 원리가 CRT와 비슷한 전자선 여기 발광이기 때문에 CRT의 완성도의 뒤를 잇는 평판 디스플레이로서 기대되고 있다. 전자방출 기구에는 열전자방출, 전계효과 전자방출, 광전자 방출, 2차 전자방출 등이 있다. 이 중 전계효과에 따라 방출되는 전자를 이용해서 전자선 여기 발광을 하는 디스플레이를 FED 라고 부른다. FED는 두께가 약 수 mm이고 화면의 굴곡이 없으며, 자발형광으로 CRT 에 필적하는 표시품위를 실현할 수 있다. 상하, 좌우 모두 160도 이상의 광시야각, 수[ $\mu$ s]의 고속응답 및 수신관에 필적하는 내 환경성을 얻을 수 있어, TFT 액정 디스플레이보다 낮은 소비전력이 기대된다. 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 액상에서 합성한 나노체인 형태의 ZnO nanowires를 성장시키고, 그 전계방출특성을 측정하여, FED 소자로의 응용가능성을 조사하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험 방법

#### 2.1.1 ZnO 나노와이어의 합성

ZnO 나노와이어는 수열 합성법(hydrothermal method)로 성장하였다. Si wafer를 나노와이어 성장 기판으로 사용 하였으며, 기판은 6:1 조성의 buffered oxide etch (B.O.E) 용액에 담가 자연 산화막을 제거한 후 아세톤(10분), 에탄올(10분), 이소프로필알콜(10분), DI water(10분)의 순서로 초음파세척기를 사용하여 세척하였다. 세척을 마친 wafer는 질소가스를 이용하여 건조시켰다. 다음으로, 세척된 기판 위에, e-beam evaporator를 이용하여 고진공 상태에서 Ni/Cr 20 [nm]를 증착시켰다. Ni/Cr 초박막은 Si wafer 위에 Au를 증착시키기전 흡착력을 향상시키기 위함이다. 그 위에 e-beam evaporator를 이용하여 ZnO 나노와이어의 Seed 역할을 하는 Au 박막을 100[nm] 증착시켰다. 이후 Au가 증착된 기판은 0.015M의 zincberatehexahydrate( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; Sigma-Aldrich), 0.015 [M]의 hexamethylene tetramine (HMTyl $C_6H_{12}N_4$ , Sigma-Aldrich) 및 0.05-0.3[wt.%]의 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate, Sigma-Aldrich) 등이 혼합된 수용액 안에 테프론 재질의 지그를 이용하여 성장면이 아래 쪽을 향하게 하여 담그고 핫플레이트를 이용하여 가열하였다. 합성온도는 90[ $^{\circ}$ C]로 고정하고, 합성시간은 2시간으로 하였다. 이 때 합성 중 온도의 오차범위는 90[ $^{\circ}$ C] $\pm$ 1 이었다. 합성이 끝난 후 DI water 를 이용하여 세척을 하고 oven에서 60[ $^{\circ}$ C]의 온도로 1시간동안 건조하였다. 이후 Scanning electron microscope (SEM) 이미지를 통해 나노와이어의 형태 및 밀도를 관찰하였다.

#### 2.1.2 Field emission 측정

합성된 ZnO 나노와이어는 그림 1에 나타난 바와 같은 field emission measurement system 을 이용하여 전계방출특성을 측정하였다. ZnO 나노와이어를 성장한 기판전극에 음극을 연결하고 상부 전극에 양극을 연결한 후 chamber내 홀더에 고정시키고 로터리 펌프

와 터보펌프를 이용하여 chamber 진공을  $1 \times 10^{-7}$  [torr]로 유지시킨 다음 전계 방출 특성을 관찰하였다. 전압은 3.7[kV]까지 인가하였고 그에 따른 전계에 대한 전류밀도를 관찰하였다.

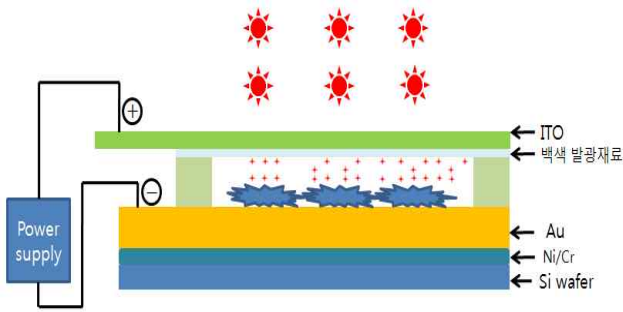


그림 1. 전계방출 특성평가 장치  
Fig. 1. Field Emission Property Measurement Equipment

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 ZnO 나노와이어의 형태

ZnO 나노와이어에서 전계방출이 쉽게 일어날 수 있도록 하기 위해 Capping 재료를 이용하였고, Capping 재료로는 SDS 계면활성제를 사용하였으며, 이를 수용액에 각각 0.05~0.3[wt%]를 혼합하여 합성하였다. 그림 2는 Capping 재료인 SDS를 사용하지 않고 합성된 ZnO 나노와이어의 SEM 이미지를 나타내었다. 그

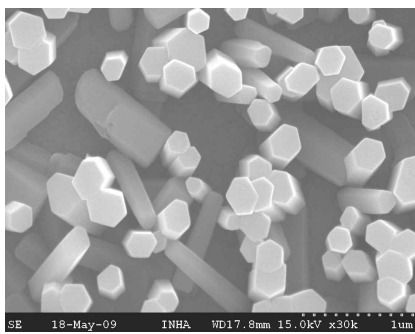


그림 2. Capping 재료를 포함하지 않고 합성된 ZnO 나노와이어  
Fig. 2. ZnO nanowires grown without capping materials

림에서 알 수 있듯이 와이어의 끝이 평평한 것을 알 수 있으며 직경이 약 200~300[nm]인 것을 알 수 있다. 이때 와이어의 전계방출 특성 실험결과 굉장히 빈약한 방출 특성을 보이는 것을 확인하였다.

그림 3은 Capping 재료를 여러 가지 혼합 비율로 합성 하였을 때 합성된 나노와이어의 형태를 SEM으로 분석한 결과이다.

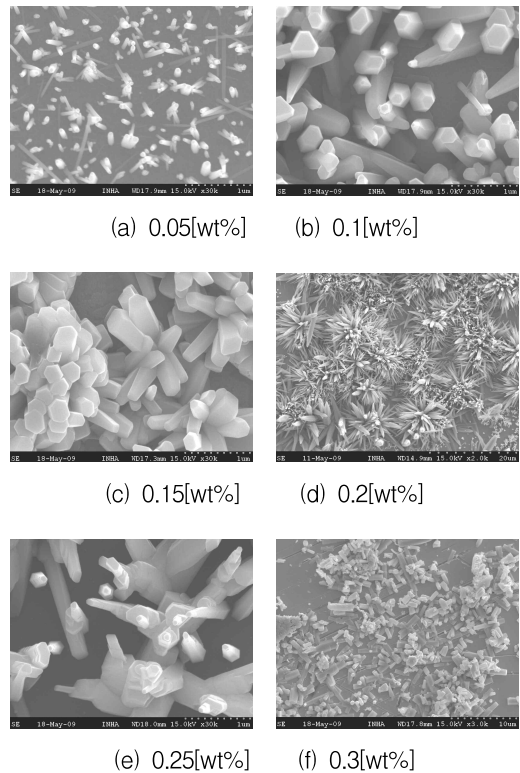


그림 3. Capping 재료의 혼합비에 따른 ZnO 나노와이어의 형태 변화

Fig. 3. Shape variation of ZnO nanowires by capping material mixing rate change

SEM 이미지를 통해 알 수 있듯이 SDS 계면활성제의 혼합비가 증가함에 따라 와이어의 끝이 날카로운 탐침의 형태로 되는 것을 볼 수 있다. 또한 와이어들이 일정한 고리모양의 번들 형태로 뭉쳐가며 나노체인 형태로 서로 연결 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 어느 정도의 혼합비가 넘게 되면 와이어가 합성되지 않는 결과를 보였다. 이는 전극 및 나노와이어의 Seed로 활용된 Au의 결정형태, 표면 거칠기 및 SDS

계면활성제의 영향으로 생각된다. 특히 계면활성제가 Au seed에 ZnO 나노와이어를 생성할 수 있는 영역을 미리 차지함으로써 그 양에 따라 나노와이어의 형태가 바뀌는 것으로 판단된다. 일반적인 전계방출 실험에서 Tip의 cone angle은 작을수록 동작 전압이 낮아지는 것으로 알려져 있다. 그러므로 본 논문의 나노와이어는 전계방출 실험에서 낮은 구동전압을 얻기 유리한 형태라는 것을 알 수 있다. 특히 SDS가 0.2[wt%] 혼합되어 합성된 나노와이어의 경우 가장 작은 cone angle의 형태를 띄우고 있으며 연속적인 나노 체인의 형상을 구현하고 있다. 그림 4는 0.2[wt%]가 혼합된 나노와이어의 배율에 따른 형태와 단면의 SEM 이미지이다.

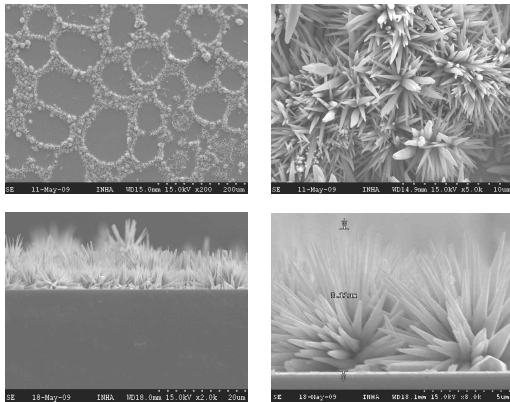


그림 4. SDS 계면활성제가 0.2[wt%]가 혼합된 수용액에서 합성된 ZnO 나노와이어의 표면 및 단면  
 Fig. 4. Surface and cut-off image of ZnO nanowires with SDS surface surfactant mixed with 0.2[wt%]

### 3.2 전계방출 특성

나노와이어의 전계방출 특성 평가는 그림 1과 같은 방법으로  $1 \times 10^{-7}$ [torr]의 고진공 chamber 내에서 이루어 졌다. 이 때 평가된 샘플은 2[wt%]로 계면활성제를 혼합하여 합성된 나노와이어로서, Si wafer 와 anode 의 gap은 300[μm]로 하였고 Duty 1/60일 때, 전계에 따른 전류밀도의 곡선을 그림 5에 나타내었다.

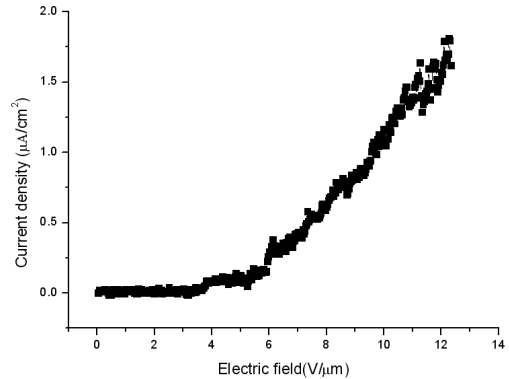


그림 5. ZnO 나노와이어의 전계방출 특성  
 Fig. 5. Field emission property of ZnO nanowire

그림에서  $0.1[\mu A/cm^2]$ 의 전류밀도를  $4.1[V/\mu m]$ 의 전계에서 얻을 수 있었다. 전계에 따른 턴-온 전압이 비교적 높게 형성되지만 전류밀도가 굉장히 낮은 것을 알 수 있다. 그 전계방출 특성에 있어 CNT에 비해 좋지 않지만, ZnO 나노와이어로 전계방출이 가능함을 보이고 있으며, 향후 여러 종류의 계면활성제를 통해 나노와이어의 aspect ratio 및 밀도 그리고 Cone angle의 적절한 조절을 통해 CNT를 능가하는 좋은 전계방출 특성을 보일 수 있을 것으로 기대된다. 그림 6에 실제 전계방출이미지를 나타내었다.

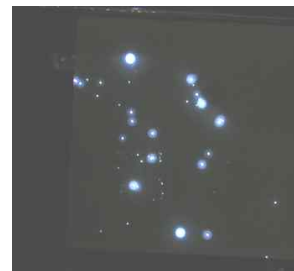


그림 6. ZnO 나노와이어의 전계방출 이미지  
 Fig. 6. Field emission image of ZnO nanowire

## 4. 결 론

수열 합성법을 이용하여 2시간동안 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. ZnO 나노와이어의 높은 aspect ratio와 field emission(FE)에서 낮은 구동전압을 얻기 유리한 날카로운 탐침의 형태를 얻기 위하여 Capping

재료로서 계면활성제로 SDS를 이용하였고, SDS의 혼합비에 따라 기존의 육각형태의 ZnO 나노와이어와 확연히 다른 형태의 나노와이어의 성장을 확인하였다. 이같이 다른 형태는 계면활성제의 화학적 반응에 의한 것으로서 향후 다양한 종류의 계면활성제를 적절히 이용한다면 나노와이어의 밀도, 직경, 형태 등을 실험의 필요조건에 따라 바꿀 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서 성장된 나노와이어는 진공 중 전계방출 실험을 통해 3.7[kV]까지 전압을 증가시키며 인가하였을 때 0.1[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]의 전류밀도를 4.1[V/ $\mu\text{m}$ ]의 전계에서 얻을 수 있었다. 따라서, 수열합성법으로 성장된 ZnO 나노와이어로 전계방출이 가능함을 확인하였으며, 향후 밀도, aspect ration 및 cone angle control 등의 조절을 통하여 저전압 구동 전계방출 소자를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

**감사의 글**

이 논문은 인하대학교의 교내연구비 및 지식경제부 국가 플랫폼 사업(10033707) 지원에 의해서 연구되었음.

**References**

[1] L. Liao, "Field emission property improvement of ZnO nanowires coated with amorphous carbon and carbon nitride films", Nanotechnology, Vol 16, no 6, pp. 985, 2005.  
 [2] Shaojing Bu, "Growth of ZnO Nanowires in Aqueous Solution by a Dissolution-Growth Mechanism", Journal of Nanomaterials, Vol 2008, No 15, pp 5, 2008.  
 [3] A. Wei and X. W. Sun, "Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol 88, pp. 213102, 2006.

◇ 저자소개 ◇

**노임준(魯林俊)**

1979년 1월 3일생. 2006년 명지대학교 전기공학과 졸업. 2008년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2008년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.  
 Tel : (032)860-7393  
 Fax : (032)863-5822  
 E-mail : oknhij@hotmail.com

**김성현(金成鉉)**

1974년 9월 25일생. 1997년 서울시립대학교 제어계측공학과 졸업. 2000년 동대학원 제어계측공학과 졸업(석사). 2000~2002년 미래로시스템. 2002년~현재 전자부품연구원 선임연구원.  
 Tel : (031)789-7462  
 Fax : (031)789-7469  
 E-mail : shkim@keti.re.kr

**신백균(申白均)**

1967년 1월 16일생. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000년 Univ. Erlangen-Nuernberg(독일) 대학원 전기공학과 졸업(박사). 2004년~현재 인하대학교 전기공학부 조교수/부교수. 2008년~현재 인하대학교 IT공과대학 부학장. 2008~2009년 한국조명·전기설비학회 평의원.  
 Tel : (032)860-7393  
 Fax : (032)863-5822  
 E-mail : shinsensor@inha.ac.kr