

# 나노뿔 형태로 제작된 ZnO 나노선의 전계방출 특성

## Field Emission Property of ZnO Nanowire with Nanocone Shape

노 임 준\* · 신 백 균†  
(Im-Jun No · Paik-Kyun Shin)

**Abstract** - ZnO nanowires were fabricated by hydrothermal synthesis technique for field emission device application. Al-doped zinc oxide (AZO) thin films were prepared as seed layer of catalyst for the ZnO nanowire synthesis, for which conductivity of the seed layer was tried to be improved for enhancing the field emission property of the ZnO nanowire. The AZO seed layer revealed specific resistivity of  $7.466 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$  and carrier mobility of  $18.6 [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ . Additionally, upper tip of the prepared ZnO nanowires was treated by hydrochloric acid (HCl) to form a nanocone shape of ZnO nanowire, which was aimed for enhanced focusing of electric field on that and resultingly to improve field emission property of the ZnO nanowires. The ZnO nanowire with nanocone shape revealed decreased threshold electric field and increased current density than those of the simple ZnO nanowires.

**Key Words** : Nanocone, Nanowires, Field emission, ZnO

### 1. 서 론

산화아연은 II-VI 화합물 반도체 물질로서 아연과 산소의 결합으로 만들어진다. 산화아연은 3.37[eV]의 넓은 밴드갭을 가진 화합물 반도체 재료로서 우수한 전기적, 광학적, 기계적 특성들 때문에 주목을 받고 있고 다양한 전자소자 응용 분야에서 많은 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 이러한 산화아연은 일차원 형태로 쉽게 형성이 가능하고 잘 정렬된 산화아연 나노선은 우수한 전계방출의 특성을 가지게 된다[1-2]. 또한 합성을 통해 생성된 1차원 산화아연 나노구조체는 2차원인 산화아연 박막과는 또 다른 특성을 갖는다. 최근 일차원 구조 물질의 기능성 나노소자를 개발하기 위한 연구는 물질합성, 조작 및 분석 단계를 넘어 활용 분야에 이르기까지 광범위하게 이루어지고 있다[3]. 현재 산화아연 나노선의 응용범위로는 박막 트랜지스터, 태양전지, 광전소자, 전계방출소자, 센서 등 반도체 소자 전반에 이용이 가능하다[4]. 특히 산화아연 나노선을 이용한 전계방출 소자는 여러 가지 장점을 가지고 있어 탄소나노튜브가 극복하지 못하는 문제점을 뛰어 넘어 이를 대체할 물질로서 각광받고 있다[5]. 탄소나노튜브는 좋은 전도율과 높은 종횡비로 전계방출 효율이 좋으나 특정 위치에 부분적으로 합성하는 것이 어렵고 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 이에 반해 산화아연 나노선은 탄소나노튜브에 비해 종횡비는 낮지만, 특정한 성

장조건 하에서는 전계방출 특성을 결정짓는 전계방출지수( $\beta$ )가 스크린 프린팅으로 제작된 탄소나노튜브 방출 소자보다 높게 나오는 경우가 많이 보고되고 있다[6]. 일반적으로 산화아연 나노선의 합성법에는 기상합성법과 액상합성법 두 가지가 있다. 기상합성법의 경우 양질의 나노선과 선택적 합성이 용의하지만 비용이 많이 들고 대면적화가 어렵다는 단점이 있는 반면 액상합성법은 저렴한 공정비용 대면적화가 가능하다[3-4]. 본 연구에서는 우수한 전계방출 소재로 주목받고 있는 산화아연 나노선을 수열합성법에 의해 성장시켜 전계방출소자를 제작하고 그 특성을 분석하였다. 특히 소자의 효율향상을 위하여 나노선을 성장시킬 때 나노선과 하부전극 사이에 반드시 필요한 촉매층의 전도성을 향상시켰고, 전기장을 잘 집중시킬 수 있도록 습식식각을 통해 나노선을 식각하여 나노뿔을 형성하여 향상된 전계방출 특성을 관찰하였다.

### 2. 실 험

#### 2.1 실험 방법

##### 2.1.1 산화아연 나노선의 합성

산화아연 나노선을 합성하기 위하여 수열합성법을 이용하였다. 나노선을 성장시킬 기판으로 Indium-Tin Oxide(ITO)가 200nm 증착된 코닝 글라스를 이용하였다. 먼저 기판을 아세톤(10분), 에탄올(10분), 이소프로필알콜(10분), DI-water(10분)의 순서로 초음파세척기를 사용하여 각각 세척 하였다. 세척을 마친 기판은 질소가스를 이용하여 건조시켰다. 세척

\* 정 회 원 : 인하대학교 전기공학부 박사과정

† 교신저자, 정회원 : 인하대학교 전기공학부 부교수

E-mail : shinsensor@inha.ac.kr

접수일자 : 2012년 2월 7일

최종완료 : 2012년 3월 12일

을 마친 기판 샘플은 촉매층 증착을 위해 스퍼터 챔버에 설치하여 알루미늄이 도핑된 산화아연 박막(AZO)을 증착하였다. 촉매층 제작을 위한 스퍼터링 타겟은 알루미늄이 도핑된 산화아연 (AZO) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2%, Zn 98%)을 이용하였고, 45nm 두께의 AZO 박막을 촉매층으로 증착하였다. 증착은 2×10<sup>-6</sup>[torr]의 고진공에서 이루어 졌으며 분위기 가스는 Ar/O<sub>2</sub> (40/0.5 sccm) 공정압력 5 mtorr 기판온도 200℃ 로 하였고 DC pulse 100 w, 1.1 μs, 350 kHz를 인가하였다. AZO 촉매층 증착을 마친 샘플은 Autoclave형 나노구조체 성장장비의 홀더에 고정시키고 zincnitratehexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)(0.015M), hexa-methylenetetramine(HMTA)(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)(0.015M) Polyethylenimine(PEI) (0.03M) 및 Ammonium chloride(AC) (0.05~0.11 M)이 혼합된 수용액 400 ml 안에 담그었다. 이후 온도를 90℃로 고정된 후 180분 동안 산화아연 나노선을 합성하였다. 합성된 나노선을 수용액에서 빼낸 후 DI-water에서 수차례 세척하였고, 세척을 마친 후 질소가스를 이용하여 건조시키고 70℃오븐에서 30분 동안 완전 건조시켰다.

2.1.2 나노빔의 형성

초순수 500 ml가 채워진 비이커를 교반기 위에 놓고 마그네틱바를 이용하여 회전시켰다. 이때 온도는 35℃로 고정하였다. pH측정기의 프로브를 비이커에 넣고 마이크로피펫을 이용하여 염산을 비이커에 추가하여 pH가 3.0이 되도록 맞추었다. 이렇게 만들어진 식각용액 내에 건조된 산화아연 나노선을 담근 후 3분 동안 식각을 하였다. 식각을 끝마친 샘플은 초순수에 담귀 깨끗이 세척한 후 질소로 건조 후 70℃오븐에서 30분 동안 건조 시켰다[8].

2.1.2 전계방출특성 측정

합성된 산화아연 나노선의 전계방출 특성은 다음과 같이 측정하였다. 측정하기 위하여 상부전극과 하부전극 사이에 스페이서를 이용하였고 스페이서의 두께는 80 μm로 하였다. 상부전극과 하부전극이 움직이지 않게 잘 고정된 후 산화아연 나노선을 성장한 기판전극에 음극을 연결하고 상부 전극에 양극을 연결한 후 측정 챔버 내 홀더에 고정시키고 로터리 펌프와 터보펌프를 이용하여 챔버 진공을 1×10<sup>-7</sup> torr로 유지 시킨 다음 전계 방출 특성을 관찰 하였다. 인가 전계는 약 12.27 V/μm까지 인가하였고 인가 전계변화에 대한 전류밀도 변화를 관찰하였다. 그림 1에 산화아연 나노선의 전계방출 측정 시편의 개략도를 나타내었다.

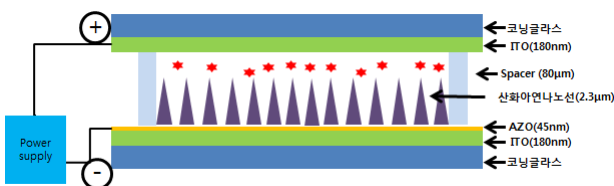


그림 1 전계방출특성 평가 시편 개략도  
Fig. 1 A schematic of test specimen for field emission characteristic

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 촉매층의 특성

산화아연 나노선을 성장시키는데 꼭 필요한 것이 박막형태의 촉매층이다. 촉매층의 특성은 합성된 나노선의 특성 조절에 매우 중요한 역할을 한다. 예를 들어 나노선의 직경, 밀도, 길이 등이 그것이다. 또한, 산화아연 박막은 증착 방법에 따라 전도체, 반도체, 부도체 특성을 모두 구현할 수 있다. 특히 나노선을 이용한 반도체 소자를 구현하기 위해 제작된 촉매층이라면 결코 이점을 무시할 수 없다. 만약 본 연구에서 쓰이는 산화아연 촉매층이 반도체나 부도체 특성을 띠게 된다면 전극으로부터 주입되는 전하가 나노선으로 이동하는 것이 어려워 질수 있으므로 촉매층의 전기적, 구조적 특성이 매우 중요하다. 따라서, 먼저 본 연구에서는 제작한 AZO 촉매층의 전기적 및 구조적 특성을 조사하였다. 그 전기적 특성은 홀 효과 측정시스템을 사용하여 측정한 결과, 비저항 7.466×10<sup>-4</sup> Ω·cm, 이동도 18.6 cm<sup>2</sup>/Vs, 캐리어 농도 4.488×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> 이었으며, Kelvin Probe를 이용하여 일함수를 측정한 결과 약 5.2 eV인 것을 확인할 수 있었다. 이는 기존 상용 투명전도막인 ITO와 비슷한 전도성과 일함수 값을 갖는 것으로 나타났으며, 결과적으로 이를 사용하여 제작되는 산화아연 나노선의 전계방출특성이 양호할 것을 예상할 수 있다. 또한 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 촉매층의 구조적 특성을 확인해 보았다. 그림 2는 분석된 XRD 패턴과 반폭치(FWHM)값을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 제작된 촉매박막은 우수한 (002)방향의 c-축 배향성인 것을 확인할 수 있었다.

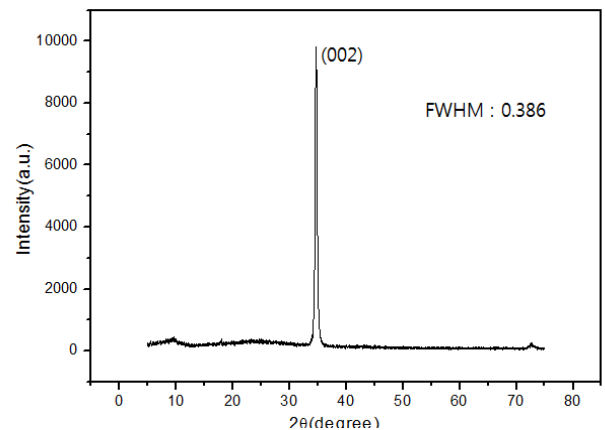


그림 2 AZO 촉매층의 XRD 패턴과 반폭치  
Fig. 2 XRD pattern and FWHF value of the AZO catalyst layer

3.2 산화아연 나노선의 성장 및 식각

산화아연 나노선은 zincnitratehexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (0.015M)와 hexamethylenetetramine(HMTA)(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)(0.015M)을 1:1 비율로 탈이온수 내에 혼합한 후 거기에 나노선의 성장을 돕고 밀도조절을 위한 캡핑제로서 Polyethylenimine

(PEI)(0.03M) 및 Ammonium chloride(A.C)(0.05~0.11 M)를 첨가하여 제작된 합성수용액 내에서 성장시켰다[7]. 이렇게 제작된 수용액 내에 AZO 촉매층이 형성된 ITO 기판을 수직으로 담근 후 Autoclave형 나노구조체 성장장비 내에서 90℃ 온도에서 180분 동안 산화아연 나노선을 합성하였다. 합성된 산화아연 나노선은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 그 형태를 살펴보았다. 그림 3은 성장된 산화아연 나노선의 FE-SEM 이미지이다.

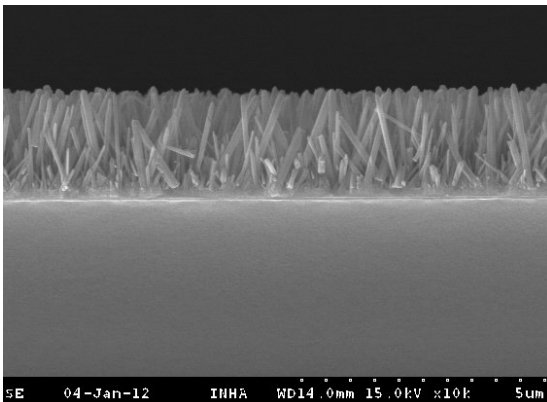
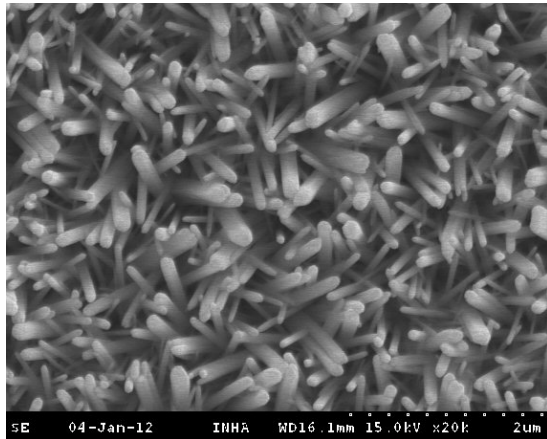


그림 3 합성된 산화아연 나노선의 FE-SEM 이미지  
Fig. 3 FE-SEM image of synthesized ZnO nanowire

합성된 나노선의 길이는 약 2.3  $\mu\text{m}$  이고 섬유아연식 구조로 육각기둥 형태의 전형적인 산화아연 나노선의 형상을 보여주고 있다. 하지만 이러한 형상에서는 전기장의 집중이 어려워 전계방출 효율이 감소된다. 하여 이러한 문제의 해법으로 본 연구에서는 염산용액의 이용한 습식 식각을 통해 이방성 식각률을 이용하여 육각기둥 형태의 나노선의 끝단을 나노뿔 형태로 식각하여 전기장이 더 잘 집중되어 전계방출 효율을 증대시키도록 하였다. 이러한 식각 공정에 있어 중요한 것은 바로 염산용액의 산도이다. 산도가 작게 되면 식각은 거의 이루어지지 않고 반면에 산도가 강하게 되면 나노선은 모두 식각되어 버리기 때문이다. 하여, 본 연구에서는 다양한 산도에서 산화아연 나노선의 식각특성을 분석하였으며, 그 결과 pH 3.0에서 약 3분 동안 식각하였을 때 가장 우수한 나노뿔을 얻을 수 있었다. 그림 4는 습식

식각한 후 끝단이 가공된 산화아연 나노선의 나노뿔 형태를 FE-SEM 이미지를 통해 나타내었다.

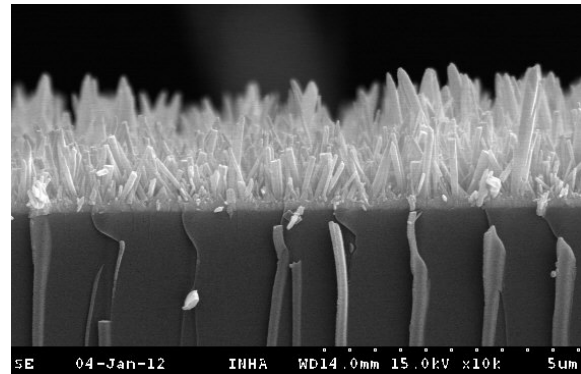
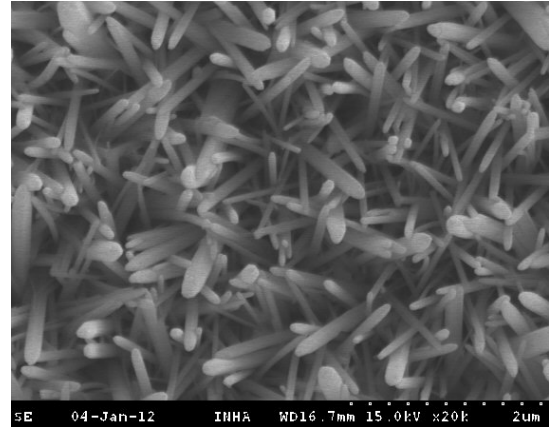


그림 4 식각된 산화아연 나노선의 FE-SEM 이미지  
Fig. 4 FE-SEM image of etched ZnO nanowire

### 3.3 산화아연 나노선의 물성 및 전계방출 특성

산화아연 나노선의 성분을 분석하기 위해 x-선 분광분석(EDS)장치를 이용하여 정성분석을 하였다. 분석결과 나노선은 불순물 성분이 포함되지 않은 순수한 산화아연 나노선임을 스펙트럼을 통해 알 수 있다. 나노선 샘플의 분석범위 내 원자 성분비는 Zn: 61.17%, O: 38.83% 임을 확인할 수 있었다. 그림 5는 산화아연 나노선의 투과전자현미경 이미지와 EDS 스펙트럼이다.

습식 식각을 끝마친 산화아연 나노선은 그림 1과 같은 구조로 만든 후 전계방출특성 측정을 수행하였다. 전계방출특성은 고진공 상태에서 보다 신뢰성 있는 측정결과를 구할 수 있으므로, 본 연구에서는  $1 \times 10^{-7}$  torr의 고진공 상태에서 전계를 인가하였으며, 스페이서는 80  $\mu\text{m}$ 의 간격으로 두었다. 전계방출특성 측정은 각각 식각을 하지 않은 상태의 나노선과 식각을 통해 나노뿔이 형성된 두 개의 시편을 비교하여 측정해 보았고, 전계는  $\sim 12.27[\text{V}/\mu\text{m}]$ 까지 인가하였다. 전계가 인가되면 산화아연 나노선과 나노뿔에서 전자가 방출되는데, 그 때 흐르는 전류량을 측정하여 전류밀도를 구하였고, 그 결과가 그림 6에 나타나 있다. 전계방출특성 측정에서 문턱 전계는 약  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  로 정하였다. 문턱 전계값은 식각을 하지 않은 나노선에서 약  $9.09 \text{ V}/\mu\text{m}$  이고, 식각된 나

노뿔 형태 나노선에서 약  $8.18 \text{ V}/\mu\text{m}$  로 측정되었다. 즉, 산화아연 나노선의 문턱 전계가 식각되지 않았을 경우보다 식각되어 나노뿔을 형성할 경우 약  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  정도 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한 전류 밀도는  $12.27 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 인가 전계에서 식각을 하지 않은 나노선의 경우  $1.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 나노뿔 형태 나노선에서는  $5.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  로 증가하는 것을 확인하였다. 결과적으로 일반적인 나노선의 비해 염산용액을 이용한 식각을 통하여 나노뿔 형상으로 가공된 경우 전자가 더 잘 방출될 수 있다는 것을 확인하였다.

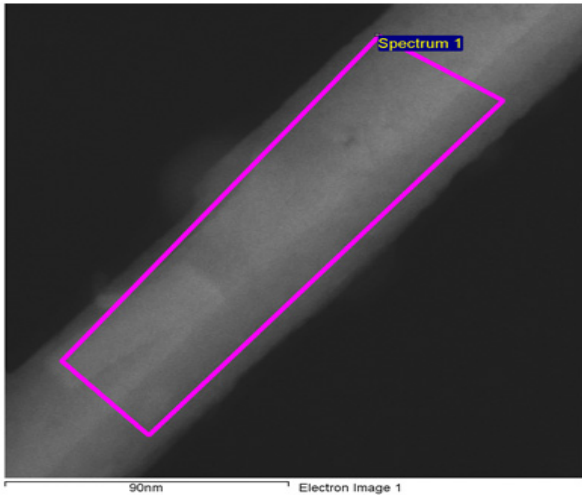


그림 5 산화아연 나노선의 투과전자현미경(TEM) 이미지와 EDS 스펙트럼

Fig. 5 TEM image and EDS spectrum of ZnO nanowire

작법에 의해 AZO 박막으로 증착하였다. 제작된 AZO 촉매층은 비저항  $7.466 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 이동도  $18.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 캐리어 농도  $4.488 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 전기적 특성과 약  $5.2 \text{ eV}$ 의 일함수를 가짐을 확인하였다. 또한 우수한 (002) c-축 배향성을 갖는 구조를 보였다. AZO 촉매층 위에 수열합성법으로 성장시킨 산화아연 나노선은 길이가 약  $2.3 \mu\text{m}$  이며 전형적인 육각기둥의 나노선 형태였고, X-선 분광분석(EDS)을 이용하여 그 성분을 분석한 결과 불순물을 포함하지 않는 순수한 산화아연 성분을 가짐을 확인하였다. 전계방출 특성을 향상시키기 위해 산화아연 나노선의 끝단을 염산을 사용하여 이방성 습식 식각을 수행하여 나노뿔 형상으로 가공하였다. 식각되지 않은 나노선과 끝단이 나노뿔 형상으로 가공된 나노선의 전계방출 특성을 측정해본 결과, 문턱 전계는 나노뿔 형상으로 가공했을 때 약  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  정도 더 낮아졌다. 전류 밀도는  $12.27 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 인가 전계에서 식각되지 않은 나노선에서는  $1.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이었으나, 나노뿔 형태로 가공된 나노선에서는  $5.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이었다. 따라서 산화아연 나노선을 나노뿔로 가공하였을 때 문턱전계는 낮아지고 전류밀도는 크게 향상되는 것을 알 수 있다. 결과적으로 산화아연 나노선의 전계방출 소자 응용에 있어 식각을 통한 나노뿔의 형성으로 더욱 향상된 전계방출 소자특성을 구현할 수 있다.

#### 감사의 글

본 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2011-0011513).

#### 참고 문헌

- [1] Debasish Banerjee, Sung Ho Jo, Zhi Feng Ren, "Enhanced Field Emission of ZnO Nanowires", Adv. Mater., vol. 16, no. 22, pp. 2028-2032, November 2004.
- [2] Hong Sheng Chen, Jun Jie Qi, Yue Zhang, Qing Liang Liao, Xiao Mei Zhang, Yun Hua Huang, "Field emission characteristics of ZnO nanotetrapods and the effect of thermal annealing in hydrogen", Chinese Science Bulletin, vol. 52, no. 9, pp.1287-1290, May 2007.
- [3] Sunandan Baruah, Joydeep Dutta, "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures", Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 10, pp. 013001-013019, January 2009.
- [4] Satyanarayana V.N.T.Kuchibhatla, A.S.Karakoti, Debasis Bera, S. Seal, "One dimensional nanostructured materials", Progress in Materials Science, vol. 52, pp 699-913, August 2006.
- [5] S. J. Pearton, et al., "Recent progress in processing and properties of ZnO", Progress in Materials Science, vol. 50, pp. 293-340, 2005.
- [6] S. H. Jo, et al., "Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires", Appl. Phys. Lett., vol. 83,

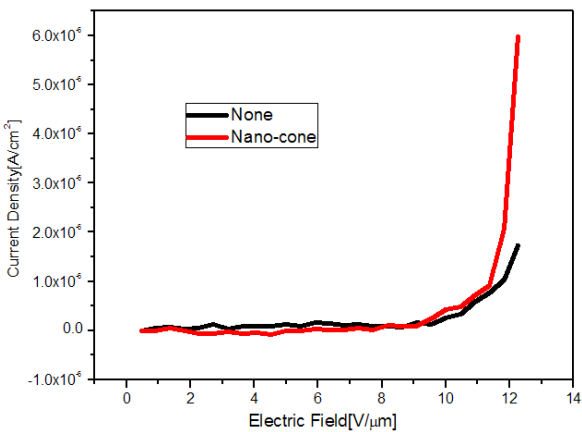


그림 6 산화아연 나노선의 인가전계에 따른 전류밀도 특성  
Fig. 6 Current density characteristic of ZnO nanowire according to applied electric field

#### 4. 결 론

수열합성법을 이용하여 합성된 산화아연 나노선의 전계방출특성 향상을 위한 연구를 수행하였다. 산화아연 나노선의 합성을 위해 필요한 촉매층은 그 전기전도성의 향상을 위해 알루미늄이 도핑된 산화아연 타겟을 사용하고 스퍼터링 증

no. 23, pp. 4821-4823, December 2003.

- [7] Chengkun Xu, et al., "Preferential Growth of Long ZnO Nanowire Array and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells", J. Phys. Chem. C, vol. 114, pp. 125-129, October 2009.
- [8] Naoki Ohashi, et al., "Fabrication of ZnO Microstructures by Anisotropic Wet-Chemical Etching", Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, pp. D82-D87, December 2006.

## 저 자 소 개



### 노 임 준 (魯 林 俊)

1979년 1월 3일생. 2006년 명지대학교 전기공학과 졸업(학사). 2008년 인하대학교 전기공학과 졸업(석사). 2008년-현재 인하대학교 전기공학과 박사과정

Tel : 032-860-7393

Fax : 032-863-5822

E-mail : oknhij@hotmail.com



### 신 백 균 (申 白 均)

1967년 1월 16일 생. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업(학사). 1992년 인하대학교 전기공학과 졸업(석사). 2000년 Univ. Erlangen-Nuernberg (독일) 전기공학부 졸업(박사). 2004년-현재 인하대학교 전기공학부 조교수/부교수.

Tel : 032-860-7402

Fax : 032-863-5822

E-mail : shinsensor@inha.ac.kr