

DC 바이어스를 인가하여 수열합성법으로 성장시킨 ZnO 나노와이어의 성장 특성

임영택¹, 신백균^{1,a}

¹ 인하대학교 전기공학과

Growth Characteristics of the ZnO Nanowires Prepared by Hydrothermal Synthesis Technique with Applied DC Bias

Young-Taek Lim¹ and Paik-Kyun Shin^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received January 22, 2014; Revised February 3, 2014; Accepted April 2, 2014)

Abstract: Hydrothermal synthesis technique could be carried out for growth of ZnO nanowires at relatively low process temperature, and it could be freely utilized with various substrates for fabrication process of functional electronic devices. However, it has also a demerit of relatively slow growth characteristics of the resulting ZnO nanowires. In this paper, an external DC bias of positive and negative 0.5 [V] was applied in the hydrothermal synthesis process for 2~8 [h] to prepare ZnO nanowires on a seed layer of AZO with high electrical conductivity. Growth characteristics of the synthesized ZnO nanowires were analyzed by FE-SEM. Material property of the grown ZnO nanowires was examined by PL analysis. The ZnO nanowires grown with positive bias revealed distinctively enhanced growth characteristics, and they showed a typical material property of ZnO.

Keywords: Hydrothermal synthesis, ZnO nanowires, Al-doped ZnO, DC bias

1. 서 론

ZnO는 Wurzite 구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 3.37 eV의 깊은 밴드 갭과 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지 가지기 때문에 광전소자용 재료로 널리 이용되고 있다 [1]. 또한, 광전소자, 자외선 (UV) 레이저 발광소자, 발광 다이오드, 전계 방출 소자, 고성능 나노센서, 태양 전지 및 압전

나노 발전소자와 같이 다양한 전자 소자 등에 이용될 수 있음이 발표되었다 [2-6].

일반적으로 나노와이어는 기체-액체-고체 합성과정을 이용하는 공정을 사용하여 합성하는 공정 [7-9]과 촉매 없이 금속-유기 화학기상증착 (MOCVD) 공정 등으로 합성될 수 있다 [6]. 상기 합성기술들은 높은 공정 온도에서 수행되므로 기판의 사용이 극히 제한이 되는 단점이 있다 [10,11]. 이에 반해, 수열합성법 (hydrothermal synthesis method)은 100°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 수행될 수 있는 공정기술이므로 기판 선택에 제한을 받지 않는다. 그러나 수열합성법에서는 나노와이어의 성장 속도가 비교적 느림으로 인해 상기 다른 공정들에 비해 그 공정시간이 길

a. Corresponding author; shinsensor@inha.ac.kr

다는 문제점이 있다.

따라서 본 논문에서는 긴 공정시간의 단점을 개선하기 위해 외부 바이어스를 인가하는 수열합성공정을 수행하여 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. 바이어스를 인가한 수열합성법에 의해 성장된 ZnO 나노와이어와 바이어스를 인가하지 않은 수열합성법에 의해 성장된 ZnO 나노와이어의 특성을 비교하고, 인가된 바이어스가 수열합성법에서 ZnO 나노와이어의 성장에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 논문에서 성장시킨 ZnO 나노와이어는 압전 나노발전소자 등 에너지 발생 소자에 응용하기 위해 우수한 전도성을 가지는 전극층과 접해야 하므로, 수열합성법에서 필수적인 촉매층으로 일반적인 반도체성 ZnO 박막을 사용하지 않고 전기전도성이 향상된 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막을 사용하였다. AZO 촉매층은 Al₂O₃(2%)-Zn(98%)의 조성을 가지는 타겟을 이용한 DC 스퍼터링 공정을 사용하여 ITO가 코팅된 유리기판 (Samsung Corning) 위에 증착하였다.

표 1에 ZnO 나노와이어를 성장시키기 위한 수열합성법에서 seed layer로 사용된 AZO 박막의 DC 스퍼터링 공정 조건을 제시하였다. 제작된 AZO 박막은 45 [nm]의 두께를 보였으며, XRD 분석법으로 그 결정 특성을 조사하였다. AZO seed layer가 증착된 ITO 유리기판의 시편은 1 [cm] × 2 [cm]의 크기로 절단하여 수열합성 공정에 사용하였다. ZnO 나노와이어의 수열합성 공정은 서큐레이터 (항온수조) 내에서 온도를 90°C로 일정하게 유지시키면서 수행하였다.

Table 1. Process conditions for the AZO thin film deposition by sputtering.

Parameter	Value
Target	Al ₂ O ₃ (2%):Zn(98%)
DC power	100 [W]
Base vacuum	2.5×10 ⁻⁶ [Torr]
Working pressure	5.0×10 ⁻³ [Torr]
Ar/O ₂ gas ratio	40/0.5 [sccm]
Substrate temp.	200 [°C]
Deposition time	7 [min]

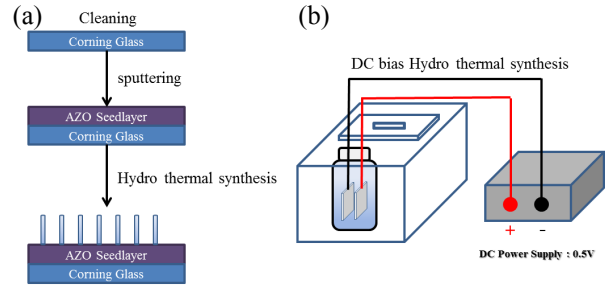
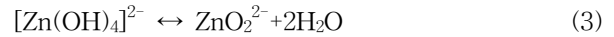


Fig. 1. Schematics of the hydrothermal synthesis of ZnO nanowires with applied DC bias. (a) ZnO nanowires and (b) process configuration.

항온수조 내에서 일정한 온도로 수행되는 수열합성법에서 나노와이어의 성장 촉매 역할을 하는 seed layer가 증착된 기판을 합성용액 내에 놓아두면, 다음과 같은 반응식에서 제시하는 화학반응에 의해 seed layer 위에 ZnO 나노와이어가 성장된다 [12,13].



AZO 박막을 seed layer로 사용하여 ZnO 나노와이어를 성장시키는 수열합성 공정은 탈이온수 7 [ℓ]에 hexamethylenetetramine을 0.015 [mol/ℓ], zinc nitrate hydrate를 0.015 [mol/ℓ]의 비율로 혼합하여 1시간 동안 150 [rpm]으로 교반한 합성용액을 사용하여 수행하였다. 수열합성 공정 중 DC 바이어스를 인가하기 위한 전극은 seed layer로 이용된 AZO 박막을 사용하였으며, ITO위해 증착된 AZO 박막은 우수한 전기전도성을 보였다. 수열합성 공정 중에 인가된 바이어스는 DC power supply를 이용하여 각각 +0.5 [V] 및 -0.5 [V]를 인가하였으며 그림 1에 수열합성 공정에 사용된 시편 및 공정 개략도를 제시하였다.

동일한 시편에 각각 +0.5 [V]와 -0.5 [V]의 DC 바이어스를 인가한 수열합성법 및 바이어스를 인가하지 않은 수열합성법으로 각각 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. 바이어스 인가 효과가 ZnO 나노와이어의 성장 시간에 미치는 영향을 조사하고자, 2, 4, 6, 8 [h]로 각각 성장 시간을 달리하여 합성된 ZnO 나노와이어

의 특성을 비교 분석하였다. ZnO 나노와이어의 성장 특성은 FE-SEM 분석으로 조사하였다. 성장된 ZnO 나노와이어의 물성은 PL (photoluminescence) 분석을 통해 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

수열합성법에 의한 ZnO 나노와이어의 성장에 사용된 AZO seed layer를 DC 스퍼터링을 이용하여 45 [nm] 두께로 ITO/glass 기판에 증착하였으며, AZO 박막의 결정성은 XRD 분석법으로 조사하였다.

그림 2에 그 결과가 나와 있다. Seed layer는 수열합성 공정으로 성장된 나노와이어의 길이, 직경 및 물성에 결정적인 영향을 줄 수 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이 본 연구에서 제작된 AZO 박막은 (002) 방향의 우수한 c-축 배향성을 가지며 일반적인 ZnO와 유사한 hexagonal wurzite 결정 구조를 보인다. 따라서 본 연구에서 제작된 AZO 박막은 수열합성법에 의해 ZnO 나노와이어를 성장시키기 위한 seed layer로 적합함을 볼 수 있다.

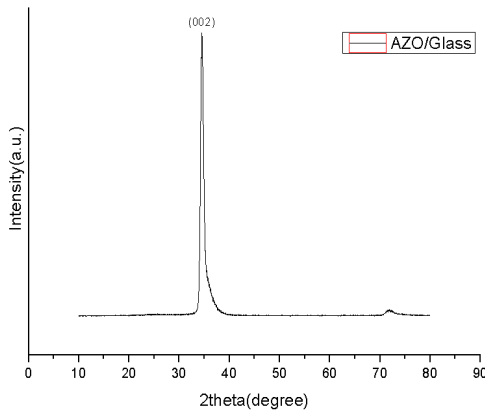


Fig. 2. XRD spectrum of the AZO prepared by DC sputtering process.

바이어스를 인가하지 않고 수열합성법으로 2, 4, 6, 8 [h] 동안 성장시킨 ZnO 나노와이어의 수직단면 및 표면을 FE-SEM으로 분석한 사진을 그림 3에 제시하였다: (a) 2 [h], (b) 4 [h], (c) 6 [h], (d) 8 [h]. +0.5 [V]의 바이어스를 인가하여 수열합성법으로 2, 4, 6, 8 [h] 동안 성장시킨 ZnO 나노와이어의 수직단면 및 표면을 FE-SEM으로 분석한 사진은 그림 4에

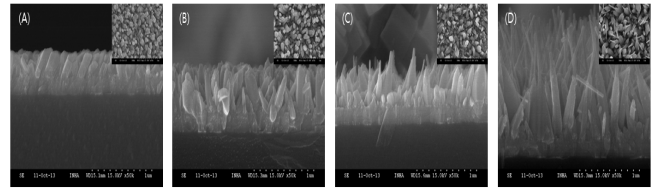


Fig. 3. FE-SEM images of the ZnO nanowires grown for 2, 4, 6, and 8 [h] by hydrothermal synthesis technique without external bias: (a) 2 [h], (b) 4 [h], (c) 6 [h], and (d) 8 [h]. [Inset is surface image of the ZnO nanowires].

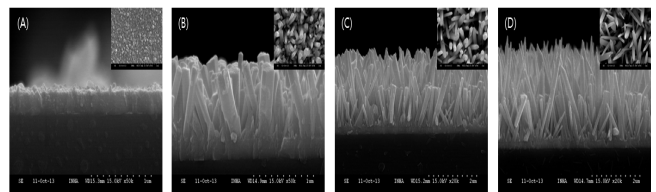


Fig. 4. FE-SEM images of the ZnO nanowires grown for 2, 4, 6, and 8 [h] by hydrothermal synthesis technique with external bias of +0.5 [V]: (a) 2 [h], (b) 4 [h], (c) 6 [h], and (d) 8 [h]. [Inset is surface image of the ZnO nanowires].

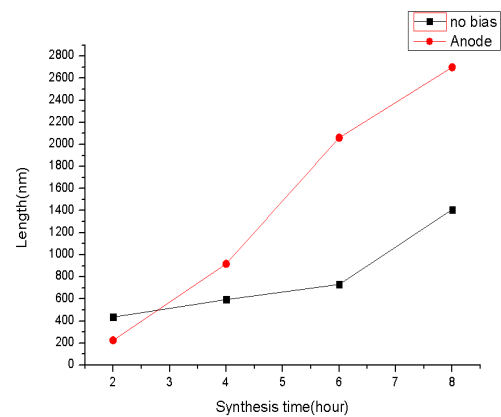


Fig. 5. Length variation of the ZnO nanowires grown for 2~8 [h] by hydrothermal synthesis technique with and without external bias.

제시하였다: (a) 2 [h], (b) 4 [h], (c) 6 [h], (d) 8 [h]. 바이어스를 인가하지 않고 성장시킨 ZnO 나노와이어 시편과 바이어스를 인가하여 성장시킨 ZnO 나노와이어 시편의 2~8 [h] 성장시간 변화에 따른 성장 길이 변화 추이를 그림 5에 제시하였다.

그림 3 및 그림 4에 제시된 ZnO 나노와이어의 FE-SEM 분석 사진을 보면 바이어스를 인가한 경우에 수열합성법에 의해 ZnO 나노와이어가 월등하게 우수한 성장 결과를 보임을 알 수 있으며 성장된 ZnO 나노와이어의 표면이 4시간 이후부터 tapered 형상으로 변하는 것이 뚜렷이 관찰 되었다. Tapered 형상으로 표면이 형성된 ZnO 나노와이어는 다른 압전물질을 그 위에 도포하여 압전 특성을 향상시킬 경우 표면적의 증대 효과를 보일 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 그림 5에 제시된 성장 시간별 ZnO 나노와이어의 길이 결과를 보면, 수열합성 공정 중에 바이어스를 인가하여 제작된 ZnO 나노와이어가 바이어스를 인가하지 않은 시편에 비해 2배 이상의 성장 길이를 보임을 알 수 있다. 따라서 바이어스를 인가하여 수열합성법으로 ZnO 나노와이어를 성장시킬 경우 성장 속도가 현저히 향상됨이 확인되었다.

수열합성 공정 중에 반응식 (1)~(4)에 제시된 화학 반응들이 양쪽 방향으로 진행되면서 최종적으로 반응식 (5)에 제시된 화학반응에 의해 ZnO 나노와이어가 seed layer와의 촉매반응에 의해 성장된다. 양극성의 바이어스를 인가할 경우, 중간 단계 화학반응 과정 중 ZnO_2^{2-} 및 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 등의 음이온들이 양극성의 바이어스를 인가하여 형성된 전계의 영향으로 seed layer에 보다 원활히 이끌리게 되고, 그에 따라 ZnO 나노와이어의 성장에 기여하는 합성반응이 더 활성화되는 것으로 예상할 수 있으며 그 결과 양극성의 바이어스를 인가할 경우 ZnO 나노와이어의 성장이 월등히 빠른 속도로 진행된 것으로 생각할 수 있다. ZnO 나노와이어는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 프리커서의 수용액 내의 화학반응에 의해 성장하는 것으로 잘 알려져 있다 [14]. HMTA 분자는 수용액 내에서 천천히 가수분해하고, 그 결과로 용액의 pH를 증가시키며 ZnO 나노와이어의 형성을 유도하는 것으로 알려져 있다. 그 과정에서 양극성의 바이어스를 인가할 경우, 양극의 표면에 ZnO 핵의 hydroxyl ions이 보다 원활히 이끌리게 되어 나노와이어의 성장 속도가 증대될 수 있을 것으로 생각된다.

그림 6은 수열합성법에 의해 ZnO 나노와이어를 성장시킬 때 +0.5 [V]와 -0.5 [V]로 각각 극성이 다른 바이어스를 인가한 경우를 비교한 FE-SEM 사진이다. 그림 6(a)에서 보는 바와 같이 양극성의 바이어스를 인가한 경우, 바이어스를 인가하지 않은 경우에 비해 현저히 향상된 성장 특성을 보이는데 비해, 그림 6(b)에서 제시하는 음극성의 바이어스를 인가한

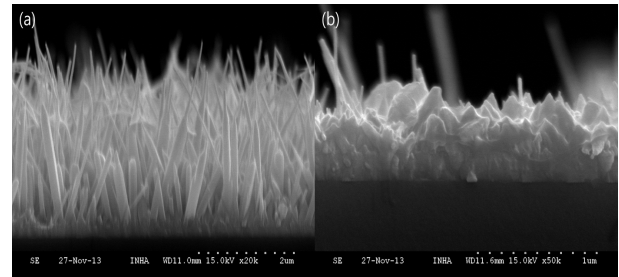


Fig. 6. FE-SEM images of the ZnO nanowires grown by hydrothermal synthesis technique with applied external bias: (a) +0.5 [V] and (b) -0.5 [V].

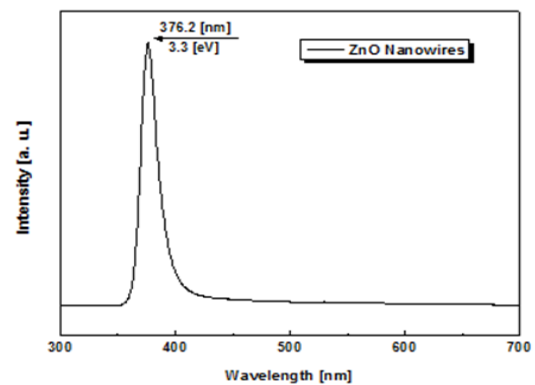


Fig. 7. PL spectrum of the ZnO nanowires grown by hydrothermal synthesis technique with applied DC bias of +0.5 [V].

수열합성법의 경우 ZnO 나노와이어의 성장이 오히려 바이어스를 인가하지 않은 경우에 비해 현저히 억제된 것을 볼 수 있다. 따라서 수열합성법에 의해 본 연구에서 사용한 합성용액으로 ZnO 나노와이어를 성장시킬 경우 양극성의 바이어스를 인가하는 것이 보다 효과적이며, 바이어스를 인가하지 않은 경우에 비해 현저히 증대된 성장 결과를 달성할 수 있음을 알 수 있다.

+0.5 [V]의 바이어스를 인가하고 수열합성법으로 성장시킨 ZnO 나노와이어 물성을 PL 특성으로 분석하였으며 그림 7에 그 결과를 제시하였다. PL 특성 분석 결과, 양극성의 바이어스를 인가하여 합성된 ZnO 나노와이어가 376.2 [nm] 파장에서 강한 피크를 보이고 그 이외의 파장에서는 발광 피크를 보이지 않아 불순물이 없는 순수한 ZnO의 물성을 나타내고 있으며, 3.3 [eV]의 전형적인 밴드갭을 보임을 확인할 수 있다.

4. 결론

저온 합성이 가능하여 기관의 선택이 자유로운데 반해 성장 속도가 비교적 느린 수열합성법의 단점을 해결하기 위해 DC 스퍼터링 공정으로 ITO/glass 위에 증착된 AZO 박막을 촉매층으로 하여 +0.5 [V] 및 -0.5 [V]의 외부 바이어스를 인가한 수열합성법으로 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. 바이어스를 인가하지 않고 동일한 합성 용액과 합성 조건을 사용하여 수열합성법으로 성장시킨 ZnO 나노와이어와 양극성 및 음극성의 외부 바이어스를 인가하여 성장시킨 ZnO 나노와이어의 성장 특성을 FE-SEM 분석을 통하여 비교하였다.

양극성의 바이어스를 인가할 경우 수열합성 공정 중 ZnO 나노와이어의 성장 특성이 현저히 개선되어 바이어스를 인가하지 않은 경우에 비해 2배 이상의 성장 길이를 보임을 확인하였다. 음극성의 바이어스를 인가할 경우에는 바이어스를 인가하지 않은 경우에 비해 더 ZnO 나노와이어의 성장이 억제되었으며, 수열합성법에서 적합하지 않음을 확인하였다. 또한, PL 분석 결과, 수열합성 공정 중 양극성의 바이어스를 인가하여 현저히 개선된 성장 특성을 보이는 ZnO 나노와이어가 순수한 ZnO의 물성을 보였다. 따라서 본 연구에서 제시하는 바이어스 인가에 의한 수열합성법으로 ZnO 나노와이어의 제작하는 공정은 수열합성법의 단점을 해결하기 위한 대안이 될 수 있을 것이다. 향후 바이어스 전압의 변화 및 여타 합성공정 조건의 변화에 따른 ZnO 성장 특성 분석을 위한 후속 연구를 통해 우수한 특성을 보이는 ZnO 나노와이어의 최적 공정조건의 확보 및 성장 특성의 개선이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부 (교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2011-0011513).

REFERENCES

- [1] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998).
- [2] Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, F. Pearton, and S. J. LaRoche, *Mat. Sci. Eng.*, **47**, 147 (2004).
- [3] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. D. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [4] D. S. Mao, X. Wang, W. Li, X.H. Liu, Q. Li, and J. F. Xu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20**, 278 (2002).
- [5] T. Y. Wei, P. H. Wei, and Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17690 (2009).
- [6] Z. L. Wang, *Mater. Today*, **10**, 20 (2007).
- [7] M. H. Huang, Y. Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. D. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).
- [8] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, and B. Fang, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 407 (2001).
- [9] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 323 (2002).
- [10] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3350 (2001).
- [11] P. X. Gao, J. Song, J. Liu, and Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, **19**, 67 (2007).
- [12] L. N. Demianets and D. V. Kostomarov, *Ann. Chem. Sci. Mat.*, **26**, 193 (2001).
- [13] L. N. Demianets, D. V. Kostomarov, and I. P. Kuzmina, *Inorg. Mater.*, **38**, 124 (2002).
- [14] L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, **15**, 464 (2003).