

논문 21-7-3

습식화학방법에 의해 다양한 기판위에 ZnO 나노구조물의 성장

Growth of ZnO Nanostructures on Various Substrates by Simple Aqueous Solution Method

이삼동¹, 진미진¹, 신경식¹, 정순욱¹, 김상우^{1,a}

(Sam-Dong Lee¹, Mi-Jin Jin¹, Kyung Sik Shin¹, Soon-Wook Jeong¹, and Sang-Woo Kim^{1,a})

Abstract

Growth of well-aligned ZnO nanostructures on various substrates such as GaN, ITO/glass, and sapphire was realized via a simple aqueous solution method at low temperature of 90 °C. Morphology of ZnO nanostructures grown on various substrates as function of substrate was studied. It was found that ZnO nanostructures is a strong function of substrate. It was clearly observed that the morphology of ZnO nanostructures could be varied by change of substrate. Morphology, crystallinity, and crystal characteristics were carried out by FE-SEM, synchrotron x-ray scattering measurements, and high-resolution electron microscopy, respectively.

Key Words : Zinc oxide, Solution, Epitaxy, Nanorods, Nanowall

1. 서 론

최근, ZnO의 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 exciton-binding energy를 갖는 우수한 물성 때문에 광학적, 화학적, 전기적 나노소자 같은 차세대 나노응용소자를 위해 ZnO의 다양한 나노구조물의 합성과 그 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 현재, ZnO 나노구조물 합성에 있어서 주로 thermal chemical vapor deposition (thermal CVD), metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), molecular beam epitaxy (MBE) 등의 방법을 이용하고 있다[4-6]. 그러나 이들은 고온공정이 필수 불가결하며, 고가의 장비, 극히 제한적인 성장환경, 대량생산의 어려움, 제한적인 기판선택 등의 많은 단점이 있다. 특히, thermal CVD의 경우, ZnO 나노구조물을 형성하기 위해서 700 °C 이상의 고온 공정이 필요하게 된다. 그러나 이러한 고온 공정은 소자 응용에 극히 제

한적이고 성장된 나노구조물에 열적 변형을 증가시킨다. 이와 같은 문제점으로 인해 저온에서 ZnO 나노구조물을 쉽게 합성 할 수 있는 대체 방법들이 연구되어지고 있다[7,8]. 그 중, solution을 이용한 습식화학방법은 저온에서 ZnO 나노구조물을 단순한 공정을 통해 쉽게 합성 할 수 있고 형상제어 및 도핑이 가능하여 최근 많은 연구가 이루어지고 있다. 활발한 연구에도 불구하고, 습식화학방법에서 기판 선택에 따른 ZnO 나노구조물의 합성 및 모폴로지 변화에 대한 연구가 전무하다.

본 연구에서는 합성 공정이 단순한 습식화학방법을 이용하여 저온에서 다양한 기판위에 ZnO 나노구조물을 합성하였다. 습식화학방법에 있어서 기판의 선택에 따른 ZnO 나노구조물의 형태 변화 및 물성에 대해 연구하였다.

2. 실험

먼저, GaN, ITO/glass, Al₂O₃ 기판을 아세트과 메탄올 용액에서 각각 5분씩 ultra sonic 처리를 한 후 DI water에 헹궈 세척하였다. ZnO 나노구조물의 성장을 위해서 기판위에 씨드 형성 용액으로

1. 김오공과대학교 신소재시스템공학부
(경북 구미시 양호동 1)

a. Corresponding Author : kimsw@kumoh.ac.kr
접수일자 : 2008. 4. 11
심사완료 : 2008. 4. 24

zinc acetate (5 mM)와 DI water 혼합용액을 준비하고, 이 혼합 용액에 각각 2개의 GaN, ITO/glass, Al₂O₃ 기판을 담귀 5분과 20분 동안 각각의 기판 위에 ZnO 씨드를 형성시켰다. 씨드 형성 후, 기판과 ZnO 씨드 층의 접착성을 높이기 위해 샘플을 100 °C에서 20분 동안 열처리하였다. 그 후, 씨드가 형성된 기판을 zinc nitrate hexahydrate (25 mM), hexamethylenetetramine (25 mM, HMT), DI water 혼합용액에 90 °C에서 4시간동안 담귀 각각의 기판위에 형성된 ZnO 씨드위에 ZnO 나노구조물을 성장시켰다. 성장된 샘플을 용액에서 꺼낸 후, 용액 내에서 성장된 프리스탠딩 ZnO 나노구조물을 기판 위에 성장된 나노구조물에서 제거하기 위해, DI water에서 30초 동안 ultra sonic 후 N₂ 가스로 불어주었다. 그리고 60 °C로 유지되는 건조기에서 건조되었다.

성장된 샘플의 표면 형상 관찰과 기판과의 관계, 결정학적 분석, 광학적 특성 등의 관찰을 위해 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), synchrotron x-ray scattering measurements, high-resolution transmission microscopy (HR-TEM) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 습식화학방법을 통해 성장된 각각의 기판위에 성장된 ZnO 나노구조물의 FE-SEM 이미지이다. 그림 (a), (c), (e)는 씨드 형성 시 5분, (b), (d), (f)는 씨드형성시 20분동안 담군 후 이를 이용하여 성장시킨 ZnO 나노구조물이다. 그림 (a)와 (b)는 GaN 위에서 성장된 ZnO 나노구조물의 이미지이다. 그림에서 보는 바와같이 (a)는 기판위에 (002) 면으로 수직 성장하였으며 (b)는 기판을 따라 ZnO 나노로드가 형성되었음을 볼 수 있다. 이는 씨드형성시 dipping 시간에 따른 씨드 형태 및 방향성에 영향을 받는 것으로 판단된다. 즉, GaN 기판과 ZnO는 결정구조가 같고 lattice mismatch가 1.9 %로 매우 작아 ZnO 씨드가 GaN 기판 위에서 씨드 형성 시 (002) 면으로 epilayer를 형성하게 되어 수직 성장이 가능하게 된다. 그러나 씨드 형성 시간이 증가함에 따라 epilayer 성장 후 계속해서 위에 씨드가 쌓이게 되고 결국 랜덤하게 씨드가 형성되어 기판위에서 랜덤하게 나노로드가 형성하게 된다. 그림 (c)와 (d)는 ITO 기판위에서 성장한 ZnO 나노로드의 이미지이다. 씨드 dipping 시간이 증가함에 따라 성장된 나노로드의 밀도가

증가하고 나노로드간의 상호 반발력에 의한 수직 배향이 가능함을 볼 수 있다. 즉, 씨드의 형성시간에 따라 성장된 나노로드의 밀도 및 배향성을 조절할 수 있음을 알 수 있다. 그림 (e)와 (f)는 Al₂O₃ 기판위에서 성장한 ZnO 나노구조물의 이미지이다. (e)는 ZnO 나노월위에 나노팁이 형성되었으며 (f)는 나노로드가 랜덤하게 형성되었다.

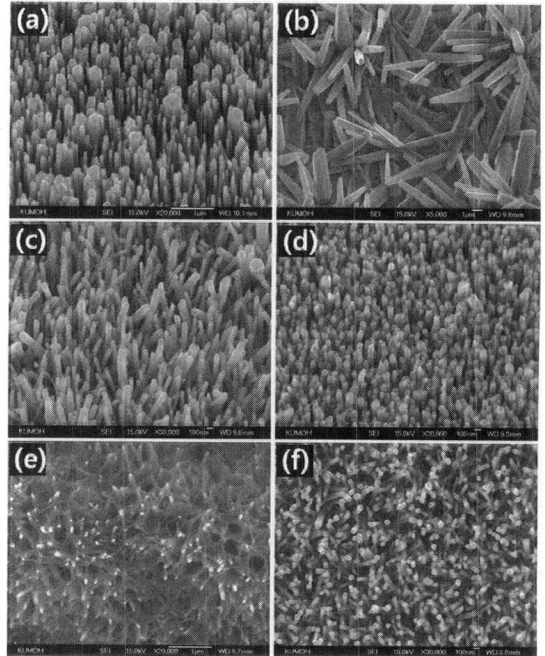


그림 1. 다양한 기판위에 성장된 ZnO 나노구조물의 FE-SEM 이미지. 각각 (a)&(b) GaN, (c)&(d) ITO, (e)&(f) Al₂O₃ 위에 성장된 ZnO 나노구조물의 이미지.

Fig. 1. FE-SEM images of ZnO nanostructures grown on various substrates. ZnO nanostructures grown on (a)&(b) GaN, (c)&(d) ITO, (e)&(f) Al₂O₃, respectively.

그림 2(a)는 GaN 기판위에 ZnO 씨드를 5분 동안 형성시킨 시편위에 90도에서 4시간 동안 성장된 ZnO 나노로드의 powder x-ray diffraction measurement 결과이다. 이를 통해 성장된 ZnO 나노로드는 기판에 대해 (0002) 면으로 수직성장 하였음을 알 수 있다. 그림 2(b)는, 동일 시편에 대한 ZnO (10 $\bar{1}$ 2)와 GaN (10 $\bar{1}$ 2)면을 따라 phi scans 한 결과이다. 그 결과 그림에서 보는 바와

같이 성장된 ZnO 나노로드들은 GaN 박막위에서 에피택시 성장하였음을 확인할 수 있었다. 이는 습식 화학방식을 통해 GaN 기판위에 성장한 ZnO 나노로드 또한 CVD에서 성장한 ZnO 나노로드와 마찬가지로 기판에 대해 에피택시 성장함을 알 수 있다.

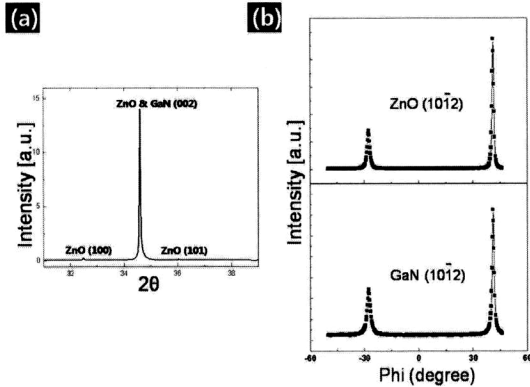


그림 2. GaN 기판위에 성장된 ZnO 나노로드의 synchrotron x-ray scattering measurements 이미지. (a) The bragg reflection of ZnO nanorods and GaN, (b) ZnO (101̄2)와 GaN (101̄2)을 따라 Phi scan 한 결과.

Fig. 2. Images of synchrotron x-ray scattering measurements of ZnO nanorods grown on GaN substrates. (a) The bragg reflection of ZnO nanorods and GaN, (b) Phi scans along the azimuth circles of ZnO (101̄2) and GaN (101̄2) nonspecular reflections.

그림 3은 GaN 기판위에 성장한 ZnO 나노로드의 TEM 측정 결과이다. 그림 3(a)는 성장된 ZnO 나노로드의 bright-field TEM 이미지이며, 3(b)는 high-resolution TEM 이미지이다. 이를 통해 성장된 ZnO 나노로드들은 (0002) 원자면, 즉 [0001] 방향으로 c-축 성장 함을 알 수 있다. 이와 같은 [0001] 방향으로 ZnO 나노로드의 비등방성 성장은 ZnO c-축 고유의 극성의 성질 때문이라고 사료된다. TEM 결과에서도 알 수 있듯이 습식화학방식으로 통해 성장된 ZnO 나노로드는 단결정이며 c-축 성장을 함을 알 수 있다.

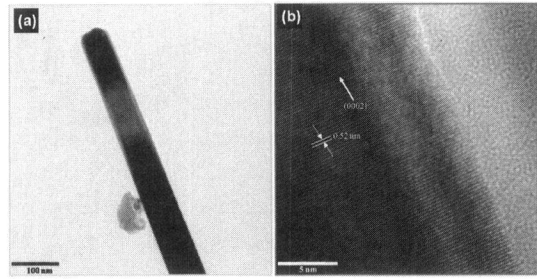


그림 3. GaN 기판위에 성장한 ZnO 나노로드 TEM 이미지. (a) 단일 ZnO 나노로드의 BF TEM 이미지 (b) HR-TEM 이미지.

Fig. 3. TEM image of ZnO nanorod grown on GaN substrates. (a) BF TEM image of a single ZnO nanorod, (b) HR-TEM image taken from the single nanorod.

4. 결 론

본 연구는 습식화학방법을 통하여 90 °C의 저온에서 GaN, ITO, Al₂O₃의 다양한 기판위에 ZnO 나노구조물을 성장 시켜 기판에 따른 ZnO 나노구조물의 성장에 대한 영향을 연구하였다. FE-SEM 분석 결과 기판에 따라 성장된 ZnO 나노구조물의 형태 및 나노구조물이 영향을 받음을 확인할 수 있었다. Lattice mismatch가 작은 물질의 경우 수직성장이 가능하였으며, lattice mismatch가 큰 물질의 경우 기판의 영향을 받아 랜덤하게 ZnO 나노구조물이 성장하였다. 또한 ZnO 씨드층의 밀도 조절을 통해 ITO 기판위에 나노로드를 수직성장 시켰으며, GaN 기판면을 따라 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 이를 통해 씨드층의 조절을 통해 나노구조물의 형태 및 방향성을 변화 시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 기판과 성장된 ZnO 나노구조물과의 에피택시 관계를 확인하였다.

Synchrotron x-ray scattering measurements와 TEM 분석을 통해 습식화학방법을 통해 성장된 ZnO 나노로드 또한 기존의 다른 방법으로 형성된 ZnO 나노로드와 마찬가지로 고품질의 단결정 나노 와이어이며 비등방성의 c-축 성장을 통해 나노로드 형태의 ZnO 나노구조물을 형성함을 볼 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-313-D00475).

참고 문헌

- [1] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers", *Science*, Vol. 292, p. 1897, 2001.
- [2] Y. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev, and D. M. Bagnall, "Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, p. 4719, 2003.
- [3] J. Song, J. Zhou, and Z. L. Wang, "Piezoelectric and semiconducting coupled power generating process of a single ZnO belt/wire. A technology for harvesting electricity from the environment", *Nano Lett.*, Vol. 6, p. 1656, 2006.
- [4] P. X. Gao, Y. Ding, and Z. L. Wang, "Crystallographic orientation-aligned ZnO nanorods grown by a tin catalyst", *Nano Lett.*, Vol. 3, p. 1315, 2003.
- [5] S.-W. Kim, S. Fujita, M.-S. Yi, and D. H. Yoon, "Catalyst-free synthesis of ZnO nanowall networks on Si₃N₄/Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 253114, 2006.
- [6] L. C. Tien, D. P. Norton, S. J. Pearton, H.-T. Wang, and F. Ren, "Nucleation control for ZnO nanorods grown by catalyst-driven molecular beam epitaxy", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, p. 4620, 2007.
- [7] M. Yang, G. Yin, Z. Huang, X. Liao, Y. Kang, and Y. Yao, "Well-aligned ZnO rod arrays grown on glass substrate from aqueous solution", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 254, p. 2917, 2008.
- [8] G.-W. She, X.-H. Zhang, W.-S. Shi, X. Fan, J. C. Chang, C.-S. Lee, S.-T. Lee, and C.-H. Liu, "Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, p. 053111, 2008.