

사파이어 기판 위에 성장시킨 ZnO 나노와이어의 구조적 특성조사

박노국, 이유진, 한기보, 윤석훈, 류시옥, 이태진*, 이원근¹, 배영제¹
 영남대학교 디스플레이화학공학부; ¹TPS Inc.
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

Structural property of ZnO nanowires grown on sapphire substrate

No-Kuk Park, You Jin Lee, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 Won Gun Lee¹, Young Jae Bae¹
 School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University; ¹TPS Inc.
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

현재 많은 연구자들에 의해서 실리콘이나 사파이어기판 위에 Au 또는 Ni 등의 촉매층을 만들고 이들 촉매층 위에 ZnO 나노와이어를 성장시키고 있다[1]. 그러나 촉매를 사용할 경우 합성된 ZnO를 광소자로 제조하는 과정에서 촉매층을 제거해야 하는 어려운 공정이 요구되기 때문에 최근에는 촉매를 사용하지 않고 ZnO 나노와이어를 성장시키는 방법들이 제안되고 있다. MOCVD나 MBE 등이 이에 해당되는 기술이다[2]. 그러나 이들 방법은 ZnO 나노와이어의 성장을 위하여 설치된 장치의 가격이 비싸고 복잡하다는 것이 단점이다. 본 연구에서는 thermal evaporation 법으로 c-plane과 r-plane 사파이어기판 위에 impinging flow reactor system을 이용하여 ZnO 버퍼층을 낮은 온도에서 증착시킨 후, ZnO 나노와이어가 합성되었다. 사파이어기판 위에 성장된 ZnO 나노와이어의 크기와 방향성이 scanning electron microscopy(SEM; Hitachi S-4100)에 의해 확인되었고, X-ray diffraction(XRD; Rigaku D/MAX-2500)로 ZnO 버퍼층 위에 성장된 ZnO 나노와이어의 결정학적 성장방향이 조사되었다.

실험방법

본 연구에서는 결정성장면이 c-축과 r-축인 두 종류의 사파이어기판이 사용되었다. 이들 기판 위에 ZnO 버퍼층을 증착시키기 위하여 impinging flow reactor system을 사용하였다[3,4]. 이 방법은 아연성분이 함유된 전구물질과 침전제 그리고 착화제를 작은 튜브에 흘리고, T-mixer를 이용하여 이들을 혼합시켜 가열된 기판 위에 직접 흘리면서 ZnO로 산화시켜 박막을 제조하는 방법이다. 이때 전구물질은 0.005M zinc acetate, 침전제는 0.005M NaOH 그리고 착화제는 0.25M CH₃COONH₃이 사용되었다. 한편 10 mm X 10 mm 크기의 기판을 hot plate위에 고정하여 100 °C정도로 유지되었으며, water bath에서 80 °C정도로 예열된 전구물질과 산화제 그리고 착화제의 혼합물은 약 14.85 ml/min정도의 유속으로 기판의 표면에 3 min정도 흘리면서 박막을 성장시켰다. 이때 제조된 ZnO 박막을 이용하여 thermal evaporation 법으로 ZnO 나노와이어가 합성되었다. Thermal evaporation 방법은 800 °C이상의 고온에서 아연의 휘발에 의해서 기판 위에 ZnO가 증착되면서 나노와이어를 성장시키는 방법이다. 본 연구에서는 직경 2 inch, 길이

50 cm인 석영관을 반응기로 사용하였으며 수평형 튜브전기로에 반응기를 설치하였다. 반응기 내부에는 전구물질이 담겨진 알루미나 보트를 반응기 중앙부분에 설치하고 전구물질과 아주 가까운 위치에 기판을 올려놓았다. 반응기 내부에는 기체가 흐르도록 하였으며, 이 기체는 질소와 산소가 약 99.8%, 0.2%정도의 조성으로 혼합된 것이다. 0.2%의 산소는 전구물질에서부터 휘발된 아연을 산화시키기 위한 것이며, 가급적 0.2%를 넘지 않도록 유지하였다. ZnO 나노와이어를 성장시키기 위한 전구물질은 본 연구에서 제조한 시료를 사용하였는데, 이 시료는 표면적이 넓은 활성탄에 zinc nitrate를 약 20%정도 담지 하여 제조된 것이다. 준비된 전구물질을 알루미나 보트에 약 0.2 g 정도 충전한 다음 미량산소가 함유된 질소를 약 184 ml/min의 유속으로 흘리면서 반응온도를 실온에서 800 °C까지 약 38.7 °C/min의 속도로 승온하였으며 800 °C에서 2 시간동안 유지한 후 반응기를 자연 냉각시켰다. 두 종류의 사파이어기판 위의 ZnO 버퍼층 위에 성장된 ZnO 나노와이어의 특성을 조사하기 위하여 SEM과 XRD분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

Impinging flow reactor system을 이용하여 c-plane과 r-plane 사파이어기판 위에 ZnO 버퍼층을 올린 후 SEM 분석을 통해 관찰한 결과, Fig. 1에 나타낸 것과 같이 박막이 형성되지는 않았다. 두 종류의 사파이어기판에는 조금 다른 꽃 모양의 결정들이 적당한 간격을 유지하면서 성장된 것이 확인되었다. 동일한 방법과 조건에서 ZnO 버퍼층을 성장시켰으나 결정성장면이 다른 c-plane과 r-plane 사파이어기판 위에서 성장된 ZnO 결정은 서로 다른 형상을 가지는 것으로 나타났다. 각각의 사파이어기판 위에 형성된 ZnO 결정은 박막이라 할 수 없는 특정한 모양이 유지되었다. 특이한 것은 사파이어 기판 위에 성장된 꽃 모양의 결정이 결정성장면이 다른 두 기판의 결정성장 방향에 따라 모양이 다르게 형성되었다는 것이다. 이상의 결과로부터 동일한 방법으로 같은 조건에서 ZnO 버퍼층을 증착시켰으나 사파이어기판의 결정성장면에 따라 성장된 ZnO의 표면형상과 결정성이 다르다는 것이 확인되었다.

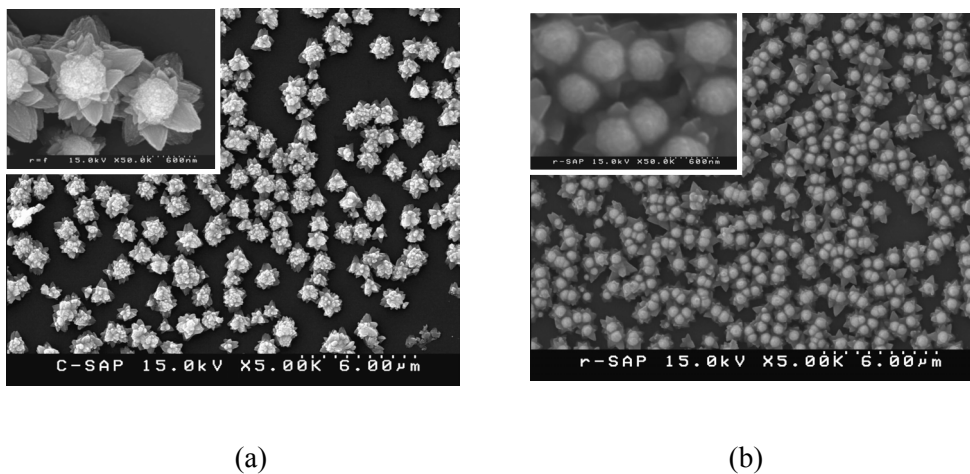


Fig. 1. SEM images of ZnO buffer layers synthesized on (a) on the c-plane sapphire, (b) on the r-plane sapphire.

Impinging flow reactor system을 이용하여 제조한 ZnO 버퍼층을 위에 ZnO 나노와이어가 합성되었다. 이때, SEM으로 관찰된 ZnO 나노와이어의 형상을 Fig. 2에 나타내었다. C-plane 사파이어기판 위에 성장시킨 ZnO 나노와이어의 형상은 Fig. 2(a)에 나타낸 것과 같이 기판의 표면에 침적된 종자를 기준으로 사방으로 성장된 것을 확인할 수 있다. 한편 rplane 사파이어 기판위에 성장된 산화아연 나노와이어는 Fig. 2(b)에 나타낸 것과 같이 일정한 방향성을 가지는 것으로 관찰되었다. 결정성장면이 다른 c-plane 사파이어기판 위에 성장된 것과는 다른 형상으로 성장된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 기판의 결정성장 방향이 다른 경우에 기판 위에 성장되는 ZnO 나노와이어의 결정성장 특성이 달라질 수 있다는 것을 확인하였다. 비록 ZnO 버퍼층이 존재하지만, 버퍼층 또한 기판의 종류에 따라 결정성장에 영향을 받을 수 있기 때문에 결과적으로 버퍼층 위에 성장되는 ZnO 나노와이어의 결정성장에 큰 영향을 미칠 수 있다.

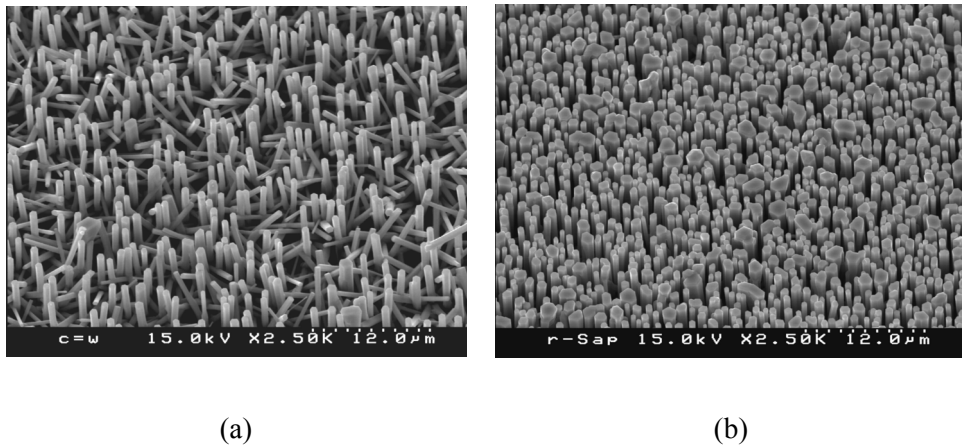


Fig. 2. SEM images of ZnO nanowires synthesized over the ZnO buffer layers deposited (a) on the c-plane sapphire, (b) on the r-plane sapphire.

두 종류의 사파이어 기판에 성장된 ZnO 나노와이어의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. C-plane 사파이어 기판에서 성장된 산화아연 나노와이어의 XRD pattern은 Fig. 3(a)에 나타낸 것과 같이 2세타 34.4도의 (0 0 2) 결정면의 피크의 세기가 가장 높게 나타났으며 2세타 36.2도의 (1 0 1) 결정면의 피크세기도 높게 나타났다. 이와 같은 XRD 결과는 다결정 wurtzite ZnO와 단결정 ZnO가 함께 존재한다는 것을 의미한다. Fig. 3(a)의 SEM으로 관찰된 형상에서 기판의 수직방향으로 성장된 산화아연이 단결정과 함께 기판과 접촉된 부분에서 여러 방향으로 성장된 결정들이 확인되는데, 각 방향으로 성장하기 시작하는 핵성장의 중심부에 다결정 ZnO가 형성된 것이라 판단된다. 그러나 rplane 사파이어기판 위에 성장된 ZnO 나노와이어의 XRD 결과는 Fig. 3(b)에 나타낸 것과 같이 2세타 34.4도의 (0 0 2) 결정면으로 성장된 단결정 산화아연이라는 것을 확인할 수 있다. 앞서 SEM으로 관찰된 형상과 잘 일치하는 결과라 할 수 있다. 결과적으로 기판의 종류에 따라 ZnO 버퍼층의 성장특성이 달라지며, 버퍼층의 성장특성 또는 결정구조에 따라 버퍼층 위의 성장된 ZnO 나노와이어의 결정성장특성이 달라진다는 것이 확인되었다.

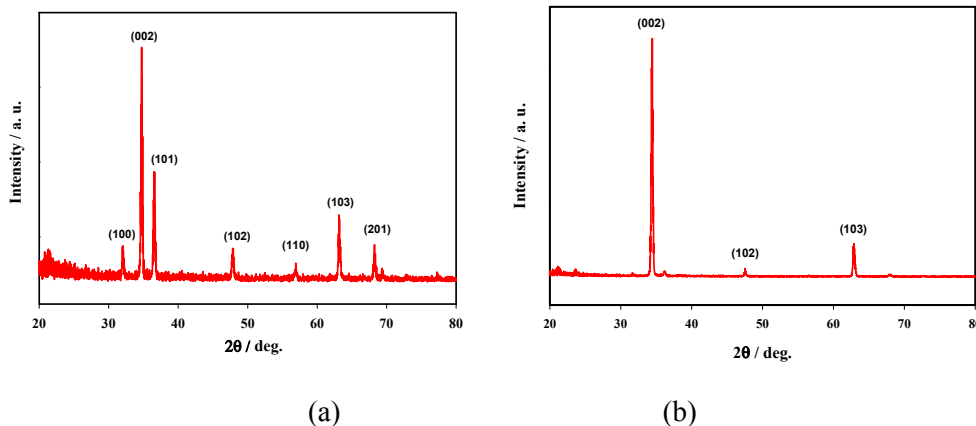


Fig. 3. (a) XRD pattern and (b) PL spectra of ZnO nanowires synthesized over the ZnO buffer layers deposited (a) on the c-plane sapphire, (b) on the r-plane sapphire.

결론

본 연구에서는 c-plane, r-plane 두 종류의 사파이어 기판 위에 촉매층 대신에 ZnO 박막을 버퍼층으로 이용하여 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. Plane이 다른 두 종류의 사파이어 기판 위에 증착된 ZnO 버퍼층 seed로 하여 성장된 ZnO 나노와이어는 서로 다른 구조적 특성을 가지는 것이 SEM과 XRD 분석을 통해 확인되었다. ZnO 나노와이어를 제조하는 과정에서 기판의 종류에 따른 영향을 조사하였는데, 동일한 방법으로 박막을 제조하더라도 기판의 종류에 따라 ZnO 박막의 결정성장 특성이 달라질 수 있음이 확인되었다. 또한 나노와이어의 결정성장 특성이 기판 위에 형성된 버퍼층의 결정성장 특성에 영향을 받는다는 것이 확인되었다. C-plane 사파이어 기판 위에 합성된 ZnO 나노와이어는 기판의 수직방향으로 성장된 산화아연이 단결정과 함께 기판과 접촉된 부분에서 여러 방향으로 성장된 결정들이 tetrapod 구조로 이루어져 있는 것이 확인되었고, r-plane의 사파이어 기판위에 합성된 ZnO 나노와이어는 다결정 구조가 아닌 단결정의 ZnO 나노와이어가 수직방향으로 성장되는 것이 관찰되었다.

감사

본 연구는 한국산업자원부와 한국산업 기술재단에서 지원하는 지역인력양성사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. -K. Li, D. -Z Wang, Y. -W Ding, X. -Y. Guo, S. Ding and H. Jin, Materials Science and Engineering article in press, (2006).
- [2] H. Cheng, J. Cheng, Y. Zhang and Q. -M. Wang, Journal of Crystal Growth, 299, 34(2007).
- [3] S. -Y. Han, Y. J. Chang, D. H. Lee, S. O. Ryu, T. J. Lee and C. J. Chang, Electrochemical and solid-state letters, 10, K1-K5(2007).
- [4] E. Hosono, S. Fujihare and T. Kimura, Electrochimica Acta, 49, 2287(2004).