



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

學碩士 學位論文

수열합성법으로 유연기판에 성장된
Mg-doped ZnO(MZO) nanorods 의
전기·광학적 특성 연구

A Study on Electrical-optical Characteristics of
Mg-doped ZnO(MZO) Nanorods Grown on Flexible Substrate
by Hydrothermal Methods.

指導教授 張樂元

2017 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

電氣電子工學科

吳在玹

論文 吳在玆의

工學 士學位論文으로 認准함.

委員長 金泓承 (印)

委員 張樂元 (印)

委員 全泰寅 (印)



2017 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

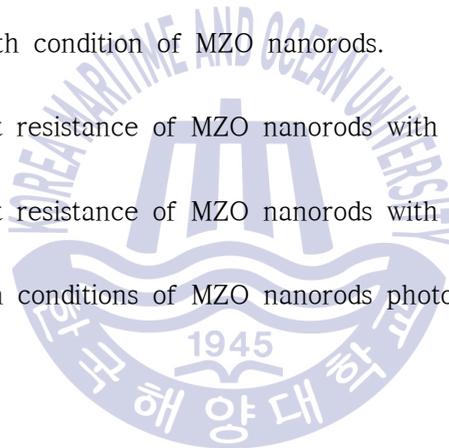
목 차

목차	i
표 목차	iii
그림 목차	iv
Abstract	vii
제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2.1 나노 물질	3
2.1.1 나노 물질 특성	3
2.1.2 나노 물질 제조	6
2.2 Mg-doped ZnO(MZO)의 기본적 특성	9
2.2.1 구조적 특성	10
2.2.2 전기적 특성	12
제 3 장 실험 및 특성 측정	14
3.1 씨앗층 제작	14
3.1.1 Sputtering system	14
3.1.2 ZnO 씨앗층 증착	15
3.1.3 MgZnO 씨앗층 증착	16
3.2 전극 형성	17
3.3 MZO 나노막대 성장	18
3.3.1 수열합성법 시스템	18
3.3.2 시약 및 화학반응식	20

3.3.3 MZO 나노막대 성장	21
3.4 특성 평가 방법	23
3.4.1 구조적 특성 평가	23
3.4.2 전기적 특성 평가	24
제 4 장 결과 및 고찰	27
4.1 씨앗층의 종류에 따른 MZO 나노막대의 특성	27
4.1.1 구조적 특성	28
4.1.2 전기적 특성	30
4.2 도핑 전구체의 종류에 따른 MZO 나노막대의 특성	32
4.2.1 구조적 특성	32
4.2.2 전기적 특성	34
4.3 도핑 농도에 따른 MZO 나노막대의 특성	36
4.3.1 구조적 특성	36
4.3.2 전기적 특성	39
4.4 MZO 나노막대 광검출기의 제작	41
4.4.1 MZO 나노막대의 시간에 따른 미세 구조 특성	44
4.4.2 MZO 나노막대의 광 응답 특성	45
제 5 장 결론	47
참고문헌	49

List of Tables

- Table 1. The properties of ZnO
- Table 2. The growth condition of ZnO seed layer
- Table 3. The growth condition of MZO seed layer
- Table 4. The coating condition of electrode
- Table 5. The growth condition of MZO nanorods.
- Table 6. The Sheet resistance of MZO nanorods with different seed layer
- Table 7. The Sheet resistance of MZO nanorods with different precursor
- Table 8. Production conditions of MZO nanorods photodetector



List of Figures

- Fig. 1. Schematic illustration VLS growth mechanism with increasing time.
- Fig. 2. Schematic illustration of VLS growth at vapor step for nanowire growth.
- Fig. 3. Schematic illustrating VS nanowire growth mechanism including four stages: (a) reaction precursor, (b) cluster migration, (c) nucleation on substrate surface, (d) anisotropic 1-D growth of nanorod.
- Fig. 4. Schematic illustrating the VLS mechanism: A and C are elements of the nanostructure dissolved in the flux droplet.
- Fig. 5. The crystalline structural properties of ZnO
(The gray color is Zn and black color is O)
(a) cubic rock salt , (b) cubic zinc blende , (c) wurzite hexagonal
- Fig. 6. The crystalline structural property of Wurzite ZnO
- Fig. 7. The energy band structure of ZnO
- Fig. 8. The schematic of RF magnetron sputtering system
- Fig. 9. The pattern of shadow mask.
- Fig. 10. Schematic diagram for the growth of ZnO nanorods using hydrothermal methods on PES substrates.
- Fig. 11. The schematic diagram for experiment overview
- Fig. 12. The schematic describing the operation of the SEM.
- Fig. 13. The principle of HP 4145 semiconductor parameter analyzer
(a) Power supply unit and (b) wiring to semiconductor
- Fig. 14. 4-point probe
(a) Sheet resistance measurement by 4-point probe
(b) 4-point probe method

- Fig. 15. The schematic of typical growth process for the synthesis of ZnO nanorods.
- Fig. 16. The FE-SEM images of MZO nanorods with different seed layer.
(a) ZnO (b) MgZnO
- Fig. 17. The XRD pattern of MZO nanorods with different seed layer.
(a) ZnO (b) MgZnO
- Fig. 18. The I-V curve of MZO nanorods with different seed layer
- Fig. 19. The FE-SEM images of MZO nanorods with different precursor.
(a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Fig. 20. The XRD pattern of MZO nanorods with different precursor.
(a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Fig. 21. The I-V curve of MZO nanorods with different precursor
- Fig. 22. The FE-SEM images of MZO nanorods with varied doping concentration
(a) 1 at.% (b) 3 at.% (c) 5 at.% (d) 10 at.%
- Fig. 23. The XRD pattern of MZO nanorods with varied doping concentration
- Fig. 24. The I-V curve of MZO nanorods with varied doping concentration
- Fig. 25. The sheet resistance of MZO nanorods with varied doping concentration
- Fig. 26. The schematic diagram of MZO nanorods photodetector under UV illumination
- Fig. 27. The schematic diagram of production process about MZO nanorods photodetector
- Fig. 28. The FE-SEM image of selectively grown MZO nanorods on patterned ZnO seed layer
- Fig. 29. The FE-SEM image of MZO nanorods with varied growth time

Fig. 30. The schematic diagram of experiment condition in (a) darkroom (b) UV illuminating

Fig. 31. The Photoresponse measurements of the MZO nanorods upon UV (365nm) illumination being turned on and off at 1V bias



A Study on Electrical-optical Characteristics of Mg-doped ZnO(MZO) Nanorods Grown on Flexible Substrate by Hydrothermal Methods.

Jae Hyeon Oh

Division of Electrical and Electronics Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Recently, photodetector such as wearable optical sensor or portable photoconductive devices have been widely studied. And as global warming accelerates, the rate of harmful ultraviolet rays entering the earth is increasing, so photodetector research is underway to prevent diseases caused by ultraviolet rays. For the fabrication of flexible photodetector, hydrothermal methods which can grow at low temperature was introduced by using PES substrate. In order to grow Mg-doped ZnO (MZO) nanorods on amorphous plastic substrates, ZnO and MgZnO seed layer were deposited by a sputtering system and the characteristics of seed layer were analyzed according to the type of seed layer. ZnO nanorods were doped with $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ precursor to dope Magnesium. And the precursor species and doping concentration were analyzed. We fabricated a flexible photodetector using MZO nanorods according to the growth time

and analyzed structural, optical–electrical characteristics. The structural characteristics of the MZO nanorods grown on the ZnO seed layer were superior to those of the MgZnO seed layer. The structural and electrical properties of the MZO nanorods doped by $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ precursors were excellent. The nanorods doped at 3 at.% using the $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ precursor on the ZnO seed layer had the best electrical properties and are considered to be applicable to photodetectors. MZO nanorods photodetectors fabricated using $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ precursors on the ZnO seed layer are most stable when grown for 2 hours. It is expected that a photodetector of better quality can be obtained by future electrode structure and process optimization.

KEY WORDS: Nanorods, Mg-doped ZnO, Flexible device, Photodetector



제 1 장 서 론

유연 소자는 기존에 사용하던 소자에 비해 유연성, 초경량화에 의한 경제성 등의 장점으로 다방면으로의 응용가능성을 가지고 있고 미래의 전자 산업에 지대한 영향을 끼칠 것으로 전망하고 있다. 하지만 유연 소자는 고유의 특성상 플라스틱 기판위에 제작되어야 하는데, 플라스틱기판은 연화점이 낮아 저온 공정으로 제작되어야 한다. 따라서 우수한 구조적 혹은 전기적 특성을 얻기 어렵다.[1]

산화아연은 직접 천이형 반도체로서 3.37 eV의 큰 밴드갭 에너지와 상온에서 높은 exciton binding energy (60 meV) 특성을 가짐에 따라 전기적·광학적 소자에 응용하기에 우수한 특성으로 가지고[2-5] 특히 저온에서 성장 가능하여 비교적 성장 방법이 쉽다. 또한, 녹는점이 200 ° C 이하인 플라스틱 기판에도 적용 가능하여 유연 소자의 재료로서 많은 장점을 가지고 있으며, 80 % 이상의 우수한 투과도로 투명 소자의 응용에 있어 많은 관심을 받고 있다.[6] 그러므로 산화아연은 그 고유한 특성으로 인해 여러 전자 소자에서 핵심적인 기능을 할 수 있는 산화물이고 나노막대와 같은 산화아연 1차원 구조는 나노스케일의 광검출기(photodetector), 가스 센서, 레이저 다이오드(laser diodes), surface acoustic wave 소자 등에 응용할 수 있는 가능성을 지니고 있다.

이미 이전의 연구에서 단일 산화아연 나노 와이어를 기반으로한 UV 광전도 센서(UV photoconductive sensor)의 연구가 진행된 바 있고, UV 조사에 따른 명백한 응답을 보인 적이 있다. [7]

나노막대를 성장시키는데 있어 Zn^{2+} 이온보다 높은 결합가를 가지고 있는 Al, Ga, In 등의 3족 원소 혹은 2족의 Mg을 도핑함으로써 특성 조절이 가능한데, 특히, Mg이 도핑된 산화아연(MZO)은 deep UV 파장 영역에서의 센서로서의 기능이 탁월하고, 전기적, 광학적 특성뿐만 아니라 Mg의 풍부한 매장량으로 인한 원가 절감, 제조비용의 절감과 제조의 용이성과 같은 많은 장점을 갖고 있다.[8-10]

이에 더해 수직 배향된 반도체 나노 구조물은 기존의 패터닝 작업과 에칭공정 등의 복잡한 공정을 거치는 기존의 기술을 대신할 수 있는 기술이며, 수직배열 된 나노막대는 제조가 간단하고 공정이 단순하여 생산비를 절감할 수 있는 이점이 있다.

나노구조체는 거대분자(macromolecule), 양자점(quantum dot)과 같은 영차원 나노입자, 나노와이어(nanowire), 나노막대(nanorod), 나노리본(nanoribbon) 등과 같은 직경이 100 nm 이하인 일차원 구조의 나노물질 및 나노박막과 기타 100 nm 이하의 나노구조물들로 분류된다. 이 중 일차원 구조의 나노물질은 트랜지스터, 다이오드, light emitting diode, solar cell, 센서 등 전자·광학 소자에 직접 응용이 가능함이 입증되면서부터 이러한 기술을 실용화시키기 위한 연구가 시작되었다. 그러나 이러한 기술이 실용화되기 위해서는 일차원 구조의 결정성장을 정밀하게 조절할 수 있는 합성 기술, 합성된 일차원 나노물질들의 물리적 특성에 영향을 미치는 변수들과 물리적 특성들과의 상관관계 정립 및 일차원 구조를 직접 응용한 나노소자를 구현하는 조립 기술 등 해결해야 할 많은 기술적 문제들이 존재한다[11-14].

1차원 나노구조물의 성장방법으로 bottom up 방식의 접근이 가능하며, 나노 구조물의 형태와 사이즈를 성장 조건에 따라 다르게 성장시킬 수 있기 때문에 이를 제어하기 위한 다양한 방법들이 제안되어 왔다. 하지만 이런 기존의 방법들은 MBE(molecular beam epitaxy), PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition), PLD(pulsed laser deposition) 등 높은 온도가 필요하거나 진공 시스템이 필요한 고가의 장비를 이용하는 등 복잡한 공정들이 요구되었다. 그에 반해 수열합성법(hydrothermal method)은 균일한 결정성을 가지는 고용체 화합물을 얻을 수 있는 액상 방법 중 하나로, 비교적 저가의 간단한 장비로 구동되며 낮은 온도($\sim 100^\circ\text{C}$), 고압에서 이용 가능하고 대면적에 유리하다는 장점이 있다[15-17]. 하지만 위에서 언급한 바와 같이 나노구조체를 실용화에 직접 응용하기 위해서는 나노 사이즈의 크기 제어 및 양질의 구조체 제작이 요구되며, 나노소자를 구현을 위한 조립 기술 확립이 확립되어야 한다[18-20].

따라서 본 연구에서는 유연 광소자를 개발하기 위해 PES기판 위에 저온 공정으로 양질의 1차원 MZO 나노구조체를 성장 및 제어하기 위한 노력의 일환으로 수열합성법을 이용하여 MZO 나노막대 성장의 조건에 관한 연구를 수행하였다. MZO 나노막대 성장에 있어서 전구체의 종류와 농도가 끼치는 영향을 고찰하고 유연한 광검출기(photodetector)로의 응용에 대한 가능성을 제시하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 나노 물질

2.1.1 나노 물질 특성

과학 기술의 발전 속도는 인류의 삶의 변화속도를 반영하며 매우 빠르게 변화하고 있는 가운데 종래의 과학 기술은 나노 미터 수준의 현상을 규명하고 제어하기 위한 나노 과학 기술(nanotechnology, NT)이 활발히 연구되고 있다. 나노 과학 기술이란 나노 크기의 물질을 물리적 혹은 화학적으로 제어하는 기술로 물리·재료·전자 등 기존의 재료 분야들을 서로 융합함으로써 새로운 기술영역을 구축하고, 크기를 최소화하면서도 최고의 성능을 구현할 수 있는 기술로 기대 받고 있다. 나노 과학 기술은 나노 크기의 물질에서부터 시작하므로 나노 과학 기술의 발전을 위해서는 나노 물질의 특성을 분석하는 일은 매우 중요하다. 나노 크기의 물질은 기존의 벌크(bulk) 상태와 비교하여 부피에 비해 표면적이 매우 크다는 점 때문에 독특한 물성을 가지게 된다. 즉, 일반적으로 고체 물질의 표면 원자들은 내부 원자들에 비해 자유 에너지에 큰 기여를 하므로, 나노 물질들은 벌크 상태의 물질들 보다 단위 원자 당 에너지가 훨씬 높아지게 되는 것이다. 또한 입자수가 수 억개 이상으로 이뤄진 벌크 물질과 몇 개의 원자와 분자로 된 물질은 각각 연속적 에너지 준위와 불연속적 에너지 준위를 가지게 되는데 나노 물질들은 이 두 가지 특성을 모두 가지게 된다. 따라서 광학적, 전기적 특성은 벌크 성질과 원자 및 분자의 성질과는 다른 성질을 나타내게 되며 이를 양자 크기 효과(quantum size effect)라 한다. 이러한 효과는 금속, 절연체, 분자 결정, 반도체 등의 모든 경우에서 나타나지만, 특히 반도체 나노 물질의 경우 그 특성이 더욱 두드러지게 나타난다. 즉, 결정이 성장함에 따라 밴드가 형성될 때 밴드의 중앙이 먼저 형성된 후 모서리 밴드(edge-band)가 형성이 되는데, 페르미 레벨이 밴드의 중앙에 있는 금속의 경우 매우 작은 나노 물질에서도 광학 및 전기적 성질을 나타내는 HOMO(highest

occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)간의 에너지 준위 변화가 매우 작기 때문에 수 K 이상의 온도만 되어도 이미 밴드가 거의 연속적으로 나타나 벌크와 비슷한 성질을 보이게된다. 반면 반도체 나노 결정의 경우 페르미 레벨이 밴드사이에서 존재하기 때문에 밴드의 모서리는 불연속적인 에너지 상태로 존재하게 되고 이에 따라 광학 및 전기적 성질에 큰 영향을 받게 된다. 따라서 반도체 나노 결정의 경우 밴드 갭을 가로지르는 광학적 전이(optical transition)나 전자적 전이(electronic transition) 성질에 큰 변화가 나타나게 된다. 이와 같이 반도체에서 나타나는 양자 크기 효과를 특별히 양자 제한 효과(quantum confinement effect)라고 부른다. 양자 제한 효과에 따른 밴드 갭 변화는 식 (1)과 같이 Heisenberg의 불확정성 원리에 의해 단순한 위치와 운동량의 관계 사이에서 생각되어질 수 있다.

$$\Delta \Delta x = \frac{\hbar}{2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \dots\dots \text{식 (1)}$$

이때, 결정 운동량 p의 변화량은 양자 제한이 일어날수록 커지게 된다. 운동량의 변화는 결정 에너지의 변화를 의미하며, k 상태간의 에너지 전이를 뜻한다. 즉 양자 제한이 커질수록 운동량의 변화량, 즉 k 상태간의 에너지 전이가 증가하게 된다. 벌크 상태의 에너지는 아래의 식 (2)와 같이 표현된다.

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{(\hbar k)^2}{2\mu} \quad \dots\dots \text{식 (2)}$$

여기서, k 는 결정 모멘트 양자수, μ 는 전자와 전공의 유효질량이며, k 상태간의 전이에너지는 다음과 같이 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$E = E_0 + \frac{(\hbar\pi)^2}{2r^2\mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 r} \quad \dots\dots \text{식 (3)}$$

여기서, r 은 나노결정의 반지름, ϵ_2 은 이차 유전율 상수이다. 따라서 나노결정의 경우 양자제어가 가능하기 때문에 벌크 상태간의 에너지 전이보다 전이 에너지 차이가 증가하게 된다. 그러나 k 는 결정의 크기에 역비례 하므로 결국 전이 에너지는 $1/r^2$ 에 비례하여 더 커지게 된다. 이러한 근사를 단순 유효 질량 근사라 하는데, 이 식으로부터 입자의 크기가 매우 작아지면 반도체의 밴드 갭이 더 커지게 됨을 알 수 있다. 이를 토대로 Si 나노결정이 1 nm 정도의 크기가 될 때, Si 원래의 밴드 갭인 1.12 eV에도 불구하고 blue emission이 가능하다는 가능성이 제시되었으며 선형구조를 갖는 나노물질의 경우, 단축의 길이가 양자 크기 효과를 나타내는 범위에 속하고 장축의 길이가 수십 nm 이상이어서 양자 크기 효과가 나타나지 않는 경우 특정한 방향의 빛을 흡수하는 편광 현상을 나타내는 나노막대에 대한 보고가 있다. 양자 크기 효과는 물질의 광학적, 자기적 특성에도 나타나는데 자성재료의 결정립이 작아짐에 따라 초상자성이나 거대자기저항을 나타내는 경우가 보고되기도 하였다.



2.1.2 나노 물질 제조

1차원 나노 물질의 성장을 유도하는 방법으로 반응에 관여하는 물질의 상 (phase)의 종류와, 가지 수에 따라 VLS (vapor-liquid-solid), VS (vapor-solid), SLS (solution-liquid-solid) 등으로 나뉜다. VLS 방법은 그림 1과 그림 2와 같이 기체 상태의 반응물이 나노미터 크기의 금속 촉매의 액체 방울에 도달하면 촉매 내부로 확산이 이루어지고 과포화 되어 핵이 생성되고, 이 핵으로부터 일정한 방향으로 단결정 막대가 성장하는 방법이다. 이때 일차원방향의 성장은 금속 액체 방울에 의해 유도되고 지배되므로 VLS 방법으로 성장된 나노 물질의 직경은 pore 방울의 직경에 의해서 결정된다. VS 방법은 VLS 방법과 달리 특정 촉매를 필요로 하지 않는 방법이다. 즉, 성장시킬 물질을 고온에서 증발시켜 그 증기가 저온 영역에서 응고하여 1차원 나노 구조가 성장되는 것으로 그림 3에 개략적으로 나타내었다. SLS 방법은 VLS 방법과 원리가 유사하지만 고온과 진공이 요구되지 않는 조건하에서 성장이 가능하므로 VLS 대안으로 사용되고 있다. SLS 방법은 반응물이 녹아있는 용액 안에서 화학반응에 의해 석출되는 물질의 농도가 과포화 한계를 넘어 증가되면 원자분자는 서로 응집하여 클러스터로부터 결정핵(crystal nuclei)이 생겨나며, 결정성장 또는 입자간 합체를 통하여 성장하게 된다. 시간이 증가함에 따라 입자성장과 함께 물질농도는 감소하므로 핵생성은 줄어들고 입자성장만이 진행된다. 그림 1은 SLS 성장 방법의 개요를 나타내고 있다.

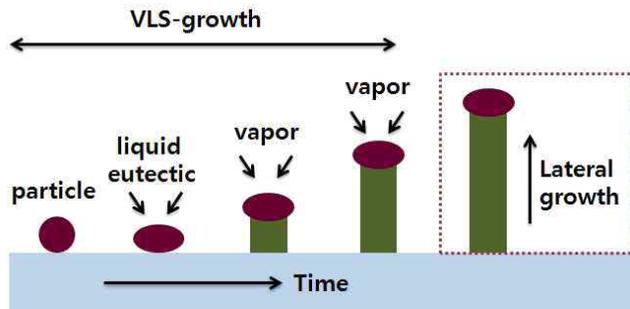


Fig. 1. Schematic illustration VLS growth mechanism with increasing time.

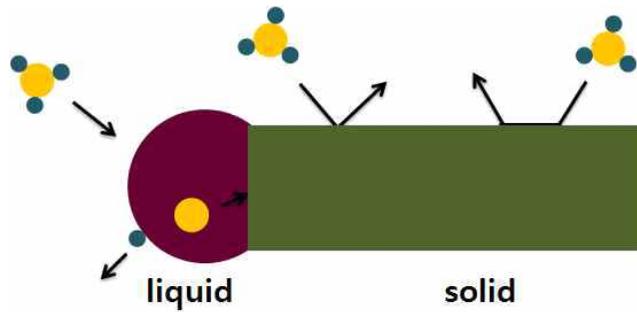


Fig. 2. Schematic illustration of VLS growth at vapor step for nanowire growth.

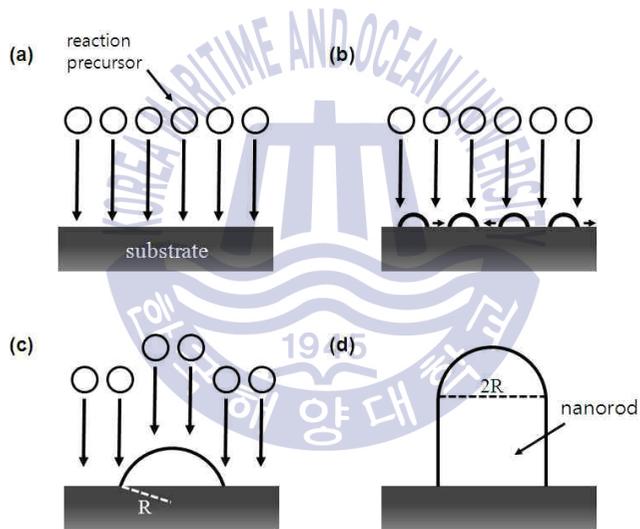


Fig. 3. Schematic illustrating VS nanowire growth mechanism including four stages: (a) reaction precursor, (b) cluster migration, (c) nucleation on substrate surface, (d) anisotropic 1-D growth of nanorod.

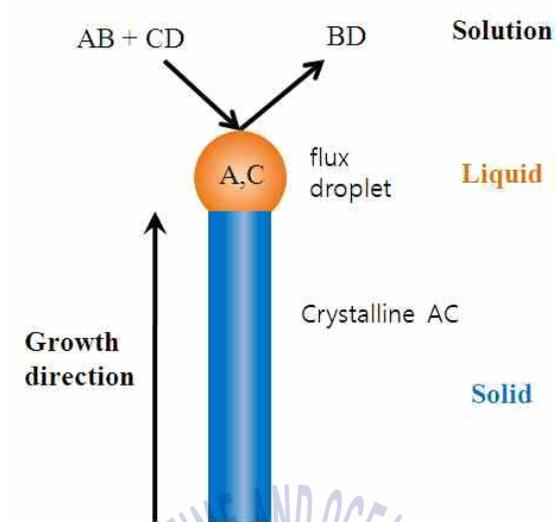
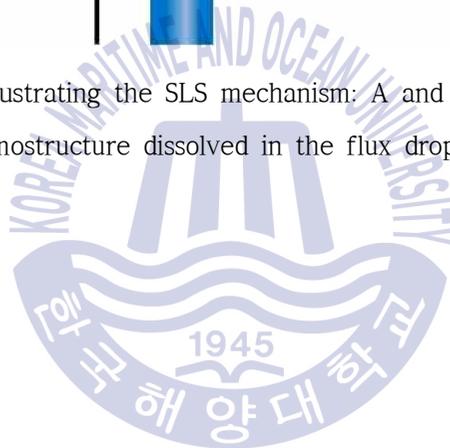


Fig. 4. Schematic illustrating the SLS mechanism: A and C are elements of the nanostructure dissolved in the flux droplet.



2.2 Mg-doped ZnO(ZnO)의 기본적 특성

ZnO 물질의 기본적인 특성을 Table 1 에 나타낸 후, 세부적인 구조적 특성과 전기적 특성에 대하여 기술하였다.

Properties	Value
Lattice constants at 300 K	a = 3.251 Å b = 5.206 Å
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Linear expansion coefficient (/°C)	a : 6.5×10^{-6} c : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Bandgap energy	3.36 eV
Intrinsic carrier concentration	$< 10^6 / \text{cm}^3$ (max: n-type doping $> 10^{20} / \text{cm}^3$ electrons, max: p-type doping $< 10^{17} / \text{cm}^3$ holes)
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Hole mobility at 300 K for low p-type conductivity	5 ~ 50 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Hole effective mass	0.59
Work function	4.5 eV

Table 1. The properties of ZnO

2.2.1 구조적 특성

ZnO는 II-VI 화합물 반도체로 산소 공공이나 침입형 Zn 등의 자체 결함으로 n형 반도체 특성을 가지며 상온에서 육방정 우르짜이트 (hexagonal wurtzite), 입방정 징크블렌드 (cubic zinc blende), 입방정 암염 (cubic rocksalt) 구조의 세가지 결정구조를 가진다. 육방정 우르짜이트 (hexagonal wurzite), 입방정 징크 블렌드 (cubic ZnS), 입방정 암염 (cubic rock salt) 구조를 그림 5에 나타내었다. ZnO 는 상온에서 우르짜이트 구조이며, ZnS 구조는 기판이 입방정일 때 경우 그리고 암염 구조는 고압하에서만 안정하다 [21,22]. 상온에서의 ZnO 우르짜이트 구조는 그림 6에 나타내고 있다. ZnO는 O 이온이 hexagonal site에 위치하고 Zn 이온은 tetrahedral interstitial site에 위치하여 Zn층과 O층이 교대로 구성되고 있음을 볼 수 있다. ZnO의 결정구조가 O 이온이 육방정 자리에 위치하며 Zn 이온이 사면체자리에 과반수가 점유되어 있는 형태이기 때문에 Zn와 O의 직경차이로 인하여 비교적 큰 사면체 간격이 형성되고 Zn 원자가 이들 자리에 침투하여 침투 형 Zn이 존재한다. 다른 이온 간의 거리보다 짧은 c-축 방향의 간격으로 인하여 유효 이온 전하 비율이 1: 1.2로 항상 사면체 등방성이 아니다. $a = 3.251 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$ 의 평균격자 상수를 가지고 있으며, Mg-doped ZnO의 경우 Mg 원자는 치환형 (substitutional) 원자로서 Zn 원자 자리에 있을 것으로 사료된다.[23]

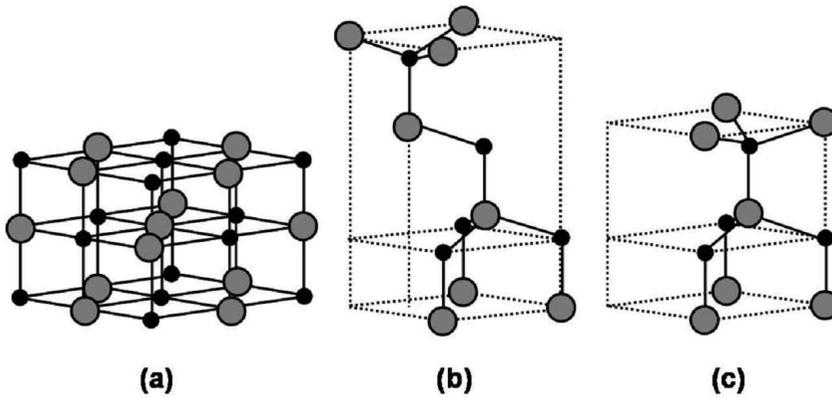


Fig. 5. The crystalline structural properties of ZnO

(The gray color is Zn and black color is O)

(a) cubic rock salt , (b) cubic zinc blende , (c) wurzite hexagonal

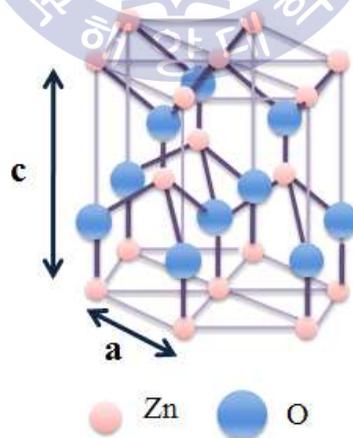


Fig. 6. The crystalline structural property of Wurzite ZnO

2.2.2 전기적 특성

투명 전도막으로 사용되는 ZnO는 구조결함 또는 미량첨가에 의해 n 형 반도체 특성을 나타낸다. 이것의 에너지밴드 구조를 그림 7에 나타내었다.

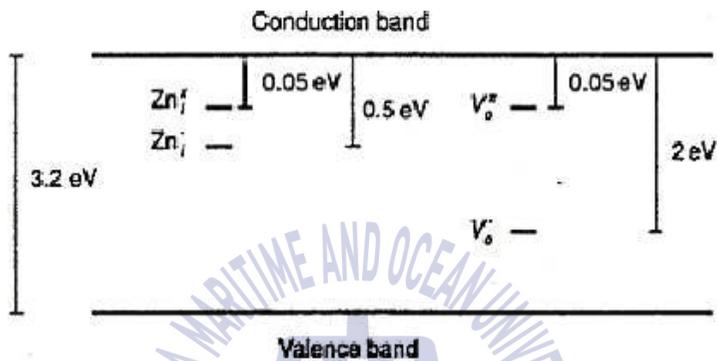


Fig. 7. The energy band structure of ZnO

그림 7 에서 Zn_i 는 침입형 Zn에 기인한 준위이고 Zn_i⁺ 는 침입형 Zn 에 의한 것이다. V_o^{*}는 2개의 전자에 의해 점유된 산소 공공이며 V_o는 1개의 전자에 의해 점유된 산소 공공이다. 즉, 구조적 특성에서 보인 산소 공공이나 침입형 Zn이 결합이 되어 도너(donor)로 작용하기 때문이다. 이런 결합이 도너가 됨을 살펴보면 식 (4), (5)와 같다.



ZnO는 Zn²⁺와 O²⁻의 이온 결합을 하고 있기 때문에 침입형 Zn 이 되면 격자 사이에 들어간 Zn는 산소와 결합하지 못한 상태에서 이온화 되어 Zn²⁺가 되고 전자 2개를 내놓게 되는데 이 전자는 자유롭게 되므로 침입형 Zn은 도너가 된다. 산소 공공의 경우를 보면 산소 공공의 위치에서는 Zn²⁺가 전자 2개를 내놓고 산소와 결합해야 하나 결

합할 산소가 없으므로 전자 2개는 자유롭게 된다. 이 경우 결합 방정식은 다음 식 (6), (7), (8)과 같다.

$$O = Vo^x + 1/2 O \quad \dots\dots \text{식 (6)}$$

$$Vo^x = Vo^+ + e^- \quad \dots\dots \text{식 (7)}$$

$$Vo^+ = Vo^{2+} + e^- \quad \dots\dots \text{식 (8)}$$

위와 같이 ZnO 박막의 구조적 결합에 의한 전도 특성 향상 외에 인위적으로 외부에서 다른 원소가 첨가되는 경우에는 전기 전도성이 향상되게 된다. Li와 Ni과 같이 원자 반경이 작은 원소가 첨가되어 침입형 dopant로 작용하거나 Mg, Ga, In, Sn 등과 같이 Zn과 원자 반경이 비슷하지만 원자가 전자가 다른 3-5족 원자가 첨가되어 Zn 원자를 치환하는 치환형 dopant로 작용하는 경우, 이들은 밴드갭 내부에 doping level을 형성하며 전도대 단(edge)에서 0.025~2.2eV 만큼 떨어져 위치 하여 전도 레벨(conduction level)에 들어갈 수 있는 에너지만 주어진다면 전자를 생성하여 쉽게 전도성을 향상시킬 수 있다. 다른 성분의 첨가 없이, 낮은 비저항을 갖는 ZnO 박막을 제조하는 것이 가능하지만 이 박막이 대기중에 노출되면 표면과 결정립계에 과다 산소 흡착으로 인해 시간에 따라 비저항이 급격히 커지는 특성을 가지기 때문에 전극 등에 실제로 응용하기에는 문제가 있는 것으로 알려져 있어 실제 ZnO 박막의 전기 전도도를 향상시키기 위해서는 금속원소를 도핑하는 외인성 방법이 주로 쓰이고 있다.[24]

제 3 장 실험 및 특성 측정

3.1 씨앗층 제작

3.1.1 Sputtering system

본 연구에서 수행한 씨앗층 증착에 사용된 RF 마그네트론 Sputter의 개략도는 그림 8에 나타내었으며 진공 펌프로는 저진공에서 로터리 펌프를 사용하였고, 중·고진공에서는 터보 분자 펌프(Turbo Molecular Pump, TMP)를 사용하였다. Sputtering에 사용되는 Plasma 생성 가스는 O_2 와 Ar를 사용할 수 있으며, 가스의 공급량을 제어하기 위해 가스유량 제어장치(Mass Flow Controller, MFC)를 사용하였다. 또 Sputtering을 위한 전력 공급을 위해 13.56 MHz RF power supply 두 대와 1 kW DC power supply 한 대가 연결되어 있다. Chamber에는 총 3개의 Cathode가 있어 복수의 타겟을 설치 가능하고, 장착 가능한 타겟의 크기는 4 inch이다. Anode에는 온도 조절 장치가 설치되어 있으며 씨앗층의 균일도를 증가시키기 위해 회전할 수 있도록 되어 있다. 또 Cathode와 각 Anode와의 거리는 13cm이다.

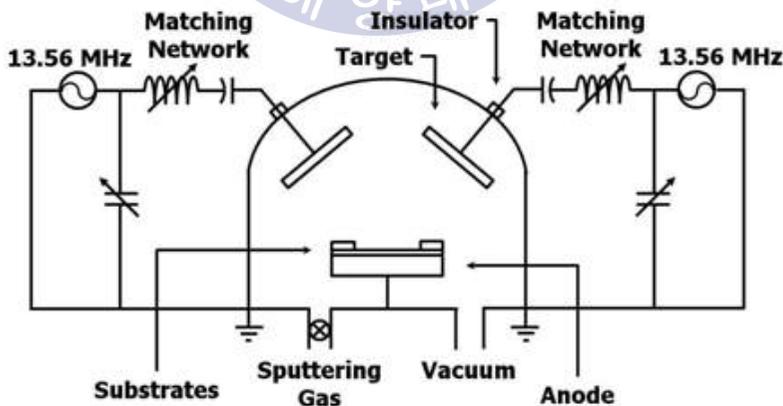


Fig. 8. The schematic of RF magnetron sputtering system

3.1.2 ZnO 씨앗층 증착

ZnO 씨앗층의 성장에는 PES 기판(1 cm×1 cm)을 사용하였다. ZnO 씨앗층을 성장시키기 전에 유기물 및 오염 물질을 제거하기 위해 PES 기판은 Methanol과 초순수 (deionized water, DI water)로 유기 세척한 후 질소 가스(N₂, 99.99% purity)로 건조시켰다. 유기 세척이 끝난 PES 기판은 표면의 불순물이 최소인 상태에서 sputtering system에 장착하여 씨앗층 증착에 사용하였다.

ZnO 씨앗층은 ZnO (4 inch, 99.99%) 타겟을 사용하여 Sputtering 법으로 성장시켰으며 증착 전 Chamber 내의 압력을 약 6×10^{-6} Torr까지 유지 시켰다. ZnO 씨앗층 증착을 위해 MFC gas valve를 통해 Ar 20 sccm 주입하여 cathode로부터 방출된 전자들과의 충돌로 이온화 시키는데, Ar gas가 여기되면서 전자와 에너지를 방출하고, 이 때 발생된 glow discharge로 plasma를 발생 시킨다. 이 때 전체 진공도를 5 mTorr로 조절하고 RF 파워는 100 W로 유지하였다. ZnO 씨앗층을 증착하기 전에 ZnO 타겟 표면의 오염을 제거하기 위하여 10분 동안 예비 스퍼터링 (pre-sputtering) 공정을 진행하였으며 씨앗층 증착은 셔터를 연 후부터 60분 동안 진행되어 약 100 nm 두께의 ZnO 씨앗층을 증착하였다. 씨앗층의 성장 조건은 표 2에 나타내었다.

Parameter	Deposition conditions
Target	ZnO (99.99%)
Substrate	PES
Deposition time	60 minute
Deposition Temperature	Room temperature
Vacuum level	5 mTorr
Ar gas	20 sccm
Thickness	100 nm

Table 2. The growth condition of ZnO seed layer

3.1.3 MgZnO 씨앗층 증착

MgZnO 씨앗층의 성장에는 ZnO 씨앗층 성장 실험과 동일하게 PES 기판을 사용하였으며 유기물 및 오염 물질 제거를 위한 Methanol 용액과 초순수를 이용한 초음파 세척, 질소 가스를 사용한 건조를 수행한 후 씨앗층 증착에 사용하였다. MgZnO 씨앗층은 MgZnO(30 at.%, 99.99% purity) 타겟을 사용하여 sputtering 법으로 증착을 수행하였다. 씨앗층의 성장 조건은 표 3에 나타내었다.

Parameter	Deposition conditions
Target	MgZnO (99.99%)
Substrate	PES
Deposition time	60 minute
Deposition Temperature	Room temperature
Vacuum level	5 mTorr
Ar gas	20 sccm
Thickness	100 nm

Table 3. The growth condition of MgZnO seed layer

3.2 전극 형성

유연 기판에서 MZO 나노막대의 전기적 특성에 관해 연구하기 위해 Pt Coater를 사용하여 Pt 전극을 형성하였다. 전극의 모양은 Shadow mask 를 사용하였으며, mask의 모양은 그림 9에, 전극 형성 조건은 표 4 에 나타내었다.

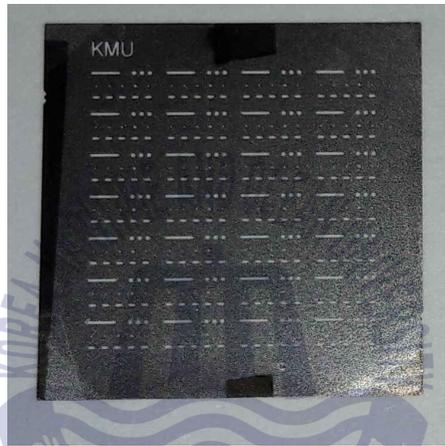


Fig. 9. The pattern of shadow mask.

Parameter	Range	Note
Material	Pt	
Substrate	PES substrate	
The structure of surface	ZnO, MgZnO Seed layer	
The coating time [sec]	300	

Table 4. The coating condition of electrode

3.3 MZO 나노막대 성장

3.3.1 수열합성법 시스템

본 실험에서는 수열합성법을 이용하여 MZO 나노막대를 성장시켰으며 본 연구에서 수행한 수열합성법의 개략도는 그림 10에 나타내었다. 수열합성법에 필요한 반응 자치로는 수용액 온도를 조절할 수 있는 온도 조절 장치 (temperature sensor), 열을 가할 수 있는 핫 플레이트 (hot plate), 수용액을 담은 넓적 바닥 플라스크 (flat bottom flask), Si oil을 담고 있는 비커, 샘플 홀더 등으로 구성되어 있다.

Si oil은 넓적 바닥 플라스크에 담긴 수용액 높이만큼 충분한 양을 공급하고 spin bar를 이용하여 MZO 나노막대 성장 시간 동안 Si oil를 균일하게 교반시켜 줌으로서 수용액 온도를 균일하게 유지 시킬 수 있도록 도와준다. 사용된 온도 센서는 지정된 온도로 유지하기 위하여 핫플레이트에 가해지는 전력의 양을 조절할 수 있도록 장치되어 있으므로 성장시간동안 온도를 균일하게 만들어 주며, 특히 온도 센서가 위치하는 끝부분은 기관의 위치와 동일하게 세팅하여 온도차의 범위를 최소화 하였다.

가해진 열로 인하여 둥근 플라스크 안의 수용액이 95 ℃로 안정되면 샘플 홀더를 이용하여 샘플을 부착 하고 용액의 중각 부분에 위치하도록 고정시켜 준다. 기관은 샘플 홀더 밑 부분에 부착하여 아래쪽을 향하게 하며 이는 성장 과정동안 생성되는 MZO 벌크 또는 파티클이 MZO 나노막대의 성장을 방해하는 것을 방지하고 균일한 MZO 나노막대를 생성 할 수 있도록 한다.

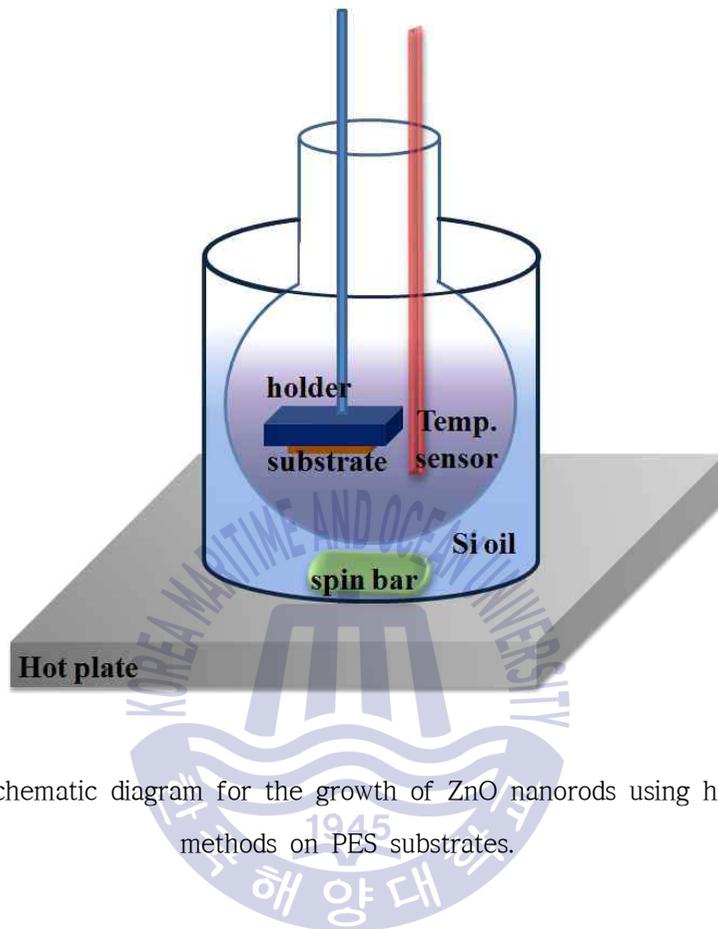
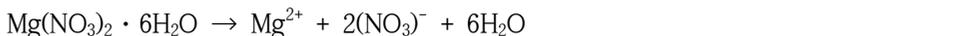
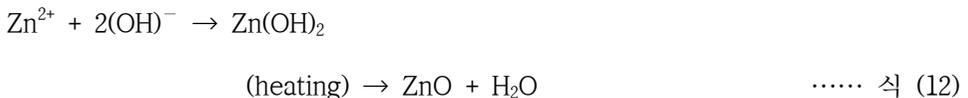
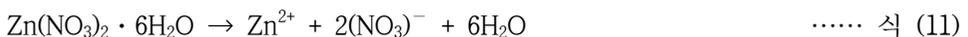


Fig. 10. Schematic diagram for the growth of ZnO nanorods using hydrothermal methods on PES substrates.

3.3.2 시약 및 화학반응식

본 실험에서 사용된 시약은 Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, purity 99%), hexamethylenetetramine (HMT, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Kanto Chemical, purity 99%), magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 대정화금(주), purity 98%) 그리고 magnesium acetate tetrahydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 대정화금(주), purity 98%) 이며 각각 초순수에 용해시켜 사용하였다.

기본적으로 ZnO 나노막대가 생성되는 반응은 아래의 식과 같이 HMT를 초순수에 용해시키면 포름알데히드 (HCHO)와 암모니아 (NH_3)로 분해되고, 이 때 NH_3 는 용액 안에서 다시 암모늄 이온(NH_4^+)과 수산화 이온(OH^-)으로 분해된다. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 초순수에 용해되어 각각 Zn^{2+} 으로 분해되고, 식 5번의 HMT에서 얻은 OH^- 와 이온 결합하여 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 합성된다. 용액 안의 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 는 수열(hydrothermal)에 의한 에너지를 받으면 ZnO를 얻게 된다. 그리고 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 또한 초순수에 용해되면 Mg^{2+} 이온이 생성되고 생성된 ZnO에 화학적 치환되어 MZO가 합성된다.



3.3.3 MZO 나노막대 성장

ZnO와 MgZnO 씨앗층이 증착된 샘플은 수열합성법에 의해 MZO 나노막대가 성장되었다. 실험 조건에 따라 먼저 0.2 M의 Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 0.2 M의 hexamethylenetetramine (HMT, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) 시료를 준비하고, Mg 도핑을 위해 농도와 전구체에 따라 magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), magnesium acetate tetrahydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 시료를 준비하였다. 그리고 정확한 농도의 수용액을 만들기 위하여 매스실린더에 앞서 준비한 시료에 초순수를 조금씩 넣어 용해시키면서 250 ml를 맞추어 10분간 교반하여 넓적 바닥 플라스크에 옮겨 담는다. 수용액이 든 플라스크는 공정 시간 동안 균일한 온도 유지를 위해서 Si oil이 든 비커에 넣어 중탕시켰고, 수용액 온도가 90 °C로 안정되면 기판의 성장면을 아래 방향으로 하게 하여 용액의 중앙 위치에 평행하게 설치하였다. 성장이 끝난 시료는 초순수로 행구고 초음파 세척기에서 약 30초간 세척하였으며 질소 가스로 표면의 수분을 제거하였다. 실험 과정의 개요는 그림 11에 나타내었으며 자세한 실험 조건은 표 5에 표기하였다.

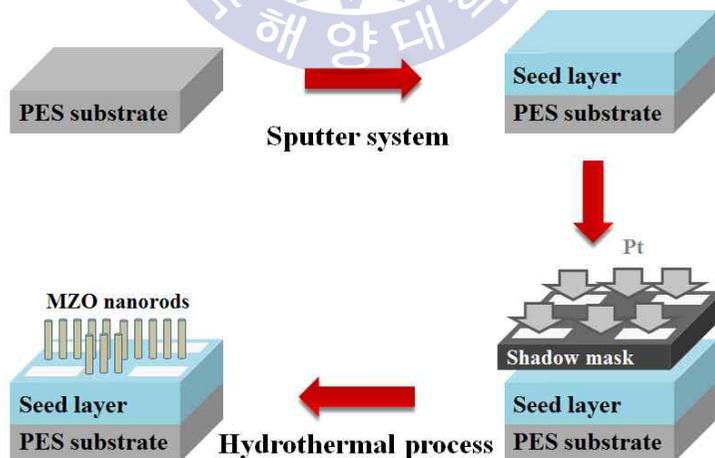


Fig. 11. The schematic diagram for experiment overview

Parameter		Range	Note
Substrate		PES substrate	
Seed layer		ZnO, MgZnO	4.1 절
Thickness of seed layer		100 nm	
Doping precursor		Mg(NO ₃) ₂ , (CH ₃ COO) ₂ Mg	4.2 절
Doping Concentration	Mg(NO ₃) ₂ [at.%]	0, 1, 3, 5, 10	4.3 절
	(CH ₃ COO) ₂ Mg [at.%]	5	4.2 절
Growth of MZO nanorods	Temperature [°C]	90	
	Concentration [M]	0.2	
	Growth time [h]	1, 2, 3	4.4 절

Table 5. The growth condition of MZO nanorods.

3.4 특성 평가 방법

3.4.1 구조적 특성 평가

ZnO 씨앗층이 증착된 PES substrate의 표면 및 구조적 특성을 확인하기 위해 X선 회절 장치 (x-ray diffraction; XRD)를 이용하여 측정하였고, 수열합성법에 의해 성장된 MZO 나노막대의 미세 형상을 분석하기 위하여 전계 효과 주사 현미경(Field Effect-Scanning Electron Microscope ; FE-SEM)을 사용하였다. 그림 12는 SEM의 기본 동작 원리를 설명한 개략도이다.

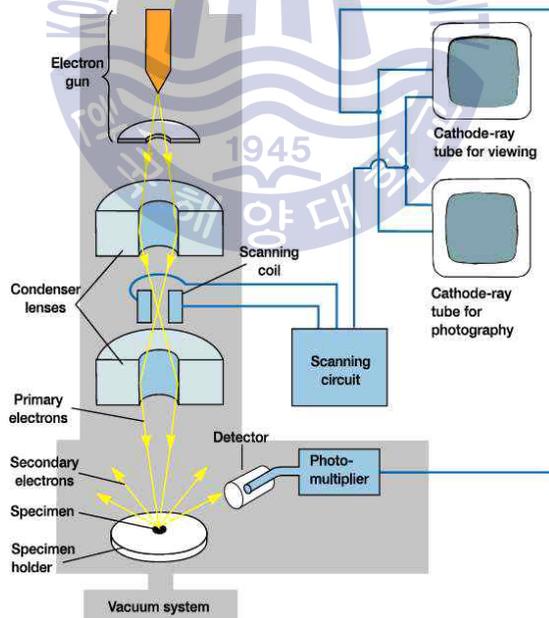


Fig. 12. The schematic describing the operation of the FE-SEM.

3.4.2 전기적 특성 평가

수열합성법에 의해 성장된 MZO 나노막대의 전기적 특성을 측정하기 위하여 HP 4145B semiconductor parameter analyzer와 Hall measurement system을 사용하여 전압-전류 특성과 면저항을 측정하였다.

먼저 HP 4145B semiconductor parameter analyzer는 LabVIEW와 연동하여 반도체 소자의 전기적 특성을 확인할 수 있는 장비이다. HP 4145B semiconductor parameter analyzer는 크게 2가지 part로 나뉘어져 있으며 LabVIEW와 연동하여 전압을 인가하는 부분과, 측정된 전류를 읽고 다시 LabVIEW로 전송하는 부분으로 구성되어 있다. 프로브는 최대 4개를 사용할 수 있으며, 소자의 종류와 전극의 수에 따라 프로브를 선택적으로 사용할 수 있다.

전압을 인가하는 부분의 구조는 기본적으로 digital power supply와 유사하다. 기본적으로 교류를 직류로 변환한 뒤 전압을 조절할 수 있는 직류 전원 장치이다. 프로그램과 연동하여 인가하는 전압의 크기와 시간을 조절할 수 있으며, 일반 power supply와는 4개의 프로브를 이용한다는 차이점이 있다.

인가한 전압에 따른 반도체 소자의 특성을 측정하는 부분의 구조는 digital multimeter와 유사하며 내부 저항은 0Ω 에 가깝다. 외부 소자에 흐르는 전류에 따라, 멀티미터 내부의 저항값을 바꾸어 전압을 측정한다. 입력된 전압을 ADC를 통해 digital화 한 후, LCD 숫자창에 표시한다. HP 4145B semiconductor parameter analyzer의 기본 원리를 그림 13에 나타내었다.

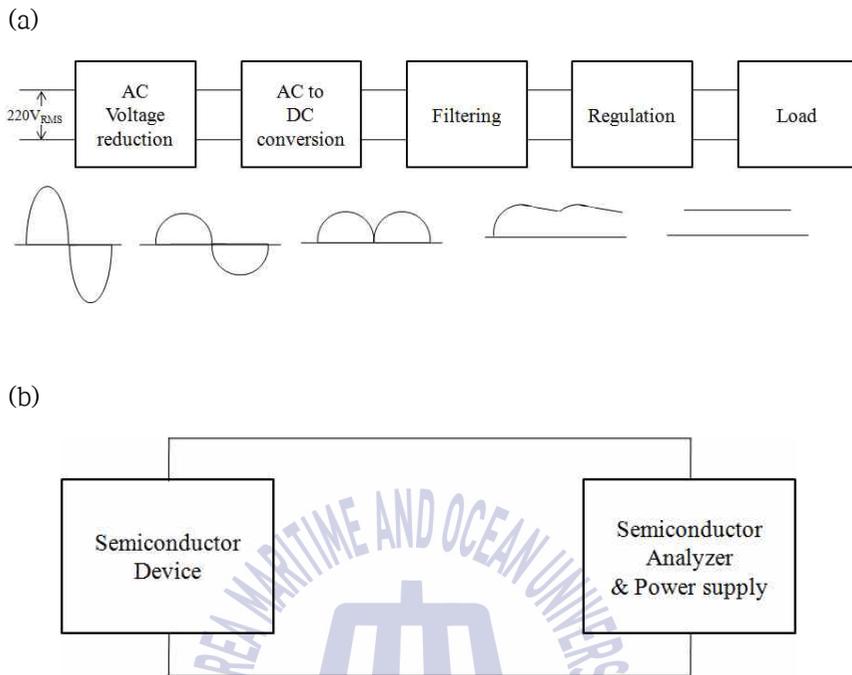


Fig. 13. The principle of HP 4145 semiconductor parameter analyzer
 (a) Power supply unit and (b) wiring to semiconductor

그리고 Hall measurement system의 기본 원리는 다음과 같다. 그림 14의 (a)와 같은 임의의 사각형 시편의 표면저항 R은 식 (15)와 같이 정의된다.

$$\rho \times \left(\frac{l}{bt} \right) \quad \dots\dots\dots \text{식 (15)}$$

이 식에서 l 은 시편의 길이, b 는 시편의 폭, t 는 시편의 두께를 의미한다. 시편이 정사각형일 때에는 l=b 이므로 R= $\rho/t=R_s$ 이다. 여기서 R_s를 표면저항이라고 하며 시편의 한 사각형의 표면저항이고 사각형의 크기에는 무관하다. 표면저항은 ohms/square로 표현된다. 그림 14의 (b)처럼 4-point probe에는 4개의 탐침이 일렬로 존재하는데 바깥쪽의 두 탐침 사이에 전류를 흘려주고 가운데 두 탐침 사이에서 전압을 측정함으로써 흐르는 저항값을 얻은 후, 보정하여 면저항 R_s 값을 도출하게 된다. 그리고 R_s 값에 박막 두께를 곱하여 비저항을 산출하게 된다.

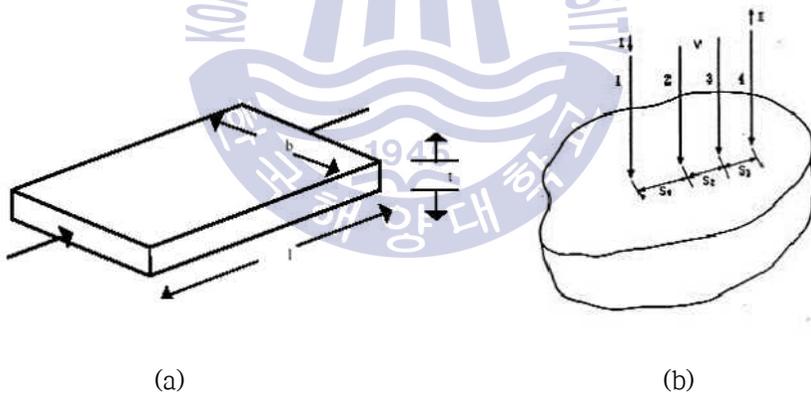


Fig. 14. 4-point probe
 (a) Sheet resistance measurement by 4-point probe
 (b) 4-point probe method

제 4 장 결과 및 고찰

본 실험에서는 ZnO와 MZO 씨앗층을 이용한 유연 기판에서의 MZO 나노막대 성장을 위하여 Sputtering 공정과 수열합성법을 사용하였다.

4.1 씨앗층의 종류에 따른 MZO 나노막대

비정질인 PES 기판 위에서는 격자상수차이에 의해 나노막대의 성장이 힘들다. 따라서 동종접합 물질인 ZnO 혹은 MgZnO 씨앗층을 증착하면 기판과 ZnO의 격자 상수 차이를 줄이고 ZnO 핵의 흡착이 용이하도록 완충층 (buffer layer) 역할을 하게 되는데 이는 녹는점이 약 120 °C 이하로 고온을 필요로 하는 장비에서 사용하지 못했던 다양한 플라스틱 기판도 동종접합 가능한 씨앗층을 이용하면 수열합성법으로도 간단하게 성장이 가능함을 보여준다. 본 절에서는 ZnO와 MgZnO 씨앗층이 MZO 나노막대의 성장에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 실험을 진행하였다.

수열합성법으로 성장된 MZO 나노막대의 성장 매커니즘은 그림 16과 같이 반응 온도 이상의 수용액으로부터 MZO의 핵이 생성되며 공급된 핵은 기판위에 도달하게 된다. 기판 표면에 도달한 MZO 핵은 안전한 위치를 찾아 흡착되며, 흡착된 위치에서부터 MZO 나노막대가 성장된다. 따라서 MZO의 핵이 흡착할 수 있는 기판 표면의 상태는 성장특성에 있어서 큰 영향을 미치며 중요한 변수로 작용한다.

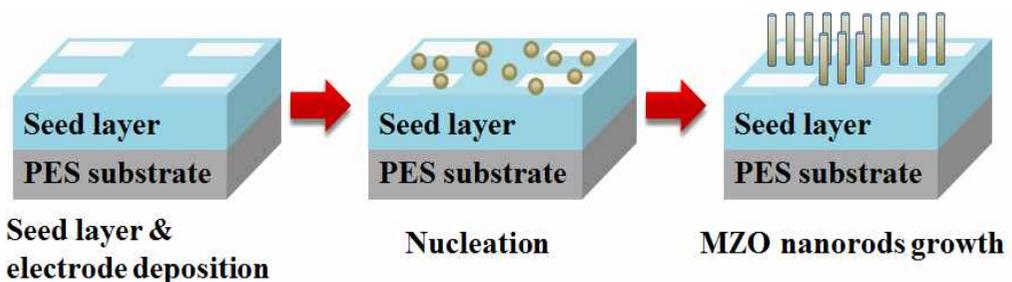
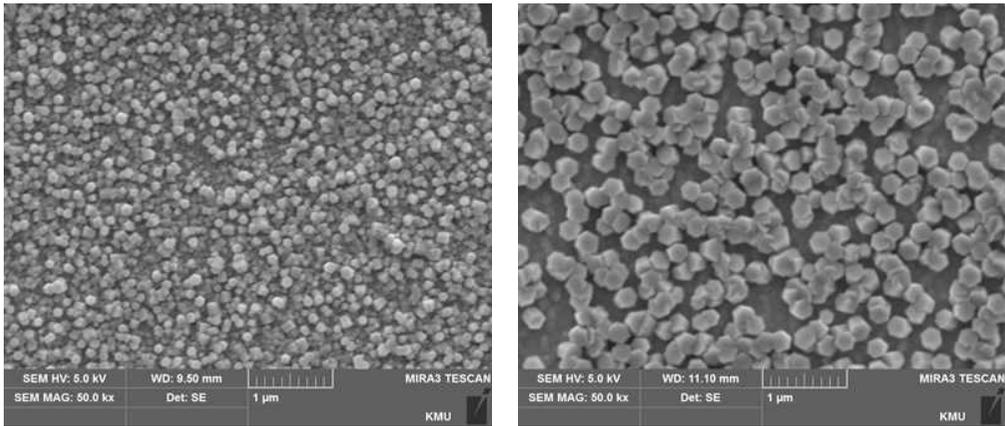


Fig. 15. The schematic of typical growth process for the synthesis of ZnO nanorods.

4.1.1 구조적 특성

Sputtering 시스템으로 한 시간 동안 100 nm 가량의 두께로 ZnO와 MgZnO 씨앗층을 PES 기판 위에 증착시키고, 그 씨앗층 위에 수열합성법을 사용하여 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체로 3 at.% 농도만큼 도핑하여 2 시간 동안 MZO 나노막대를 성장시켰다. 성장된 MZO 나노막대의 미세 구조 특성을 알아보기 위한 FE-SEM image는 그림 16에 정리하였다. 그림 16의 결과와 같이 ZnO와 MgZnO 씨앗층 위에 성장된 MZO 나노막대는 균일하게 육방정계의 모양을 나타내며 ZnO 고유의 형상으로 성장이 된 것을 알 수 있다. 하지만 ZnO 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대가 MgZnO 씨앗층에서의 나노막대보다 직경이 더 작고 밀도가 더 높은 것으로 나타나는데, 이것은 ZnO 씨앗층에서 MZO 나노막대가 합성될 때 ZnO 입자가 MgZnO 씨앗층보다 더 균일하게 씨앗층에 도달하여 구조적으로 우수하게 성장한 나타낸다. 그리고 그림 17은 성장된 MZO 나노막대의 결정성을 파악하기 위한 XRD 패턴인데, 여기서 Deg는 peak이 발생한 각도이고 FWHM은 반치폭이다. Peak이 발생하는 각도가 34° 부근일 경우 육방정계의 모양을 가진다는 의미이고 반치폭은 낮을수록 그 결정성이 우수하다는 것을 나타낸다. 두 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대 모두 34° 부근의 (002)면 peak가 발생했는데, 반치폭 값에서 그 차이가 0.0082로 큰 차이를 보이지 않았다. 즉, ZnO 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대가 미세 형상 구조면에서 더 우수한 특성을 가진다는 것을 알 수 있다.

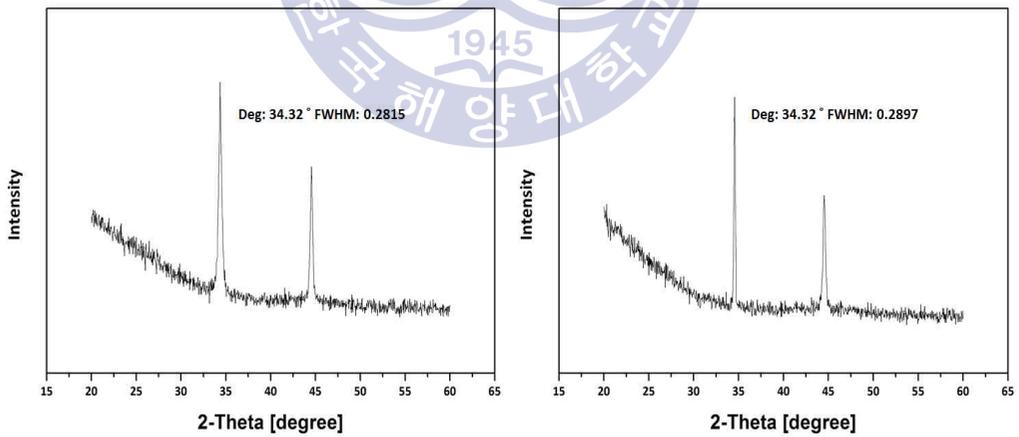


(a)

(b)

Fig. 16. The FE-SEM images of MZO nanorods with different seed layer.

(a) ZnO (b) MgZnO



(a)

(b)

Fig. 17. The XRD pattern of MZO nanorods with different seed layer.

(a) ZnO (b) MgZnO

4.1.2 전기적 특성

전기적 특성은 HP4145B semiconductor parameter analyzer와 Hall effect measurement system을 사용하여 전압-전류 곡선과 면저항을 측정하였다. 이는 각각 그림 18와 표 6에 나타내었다. 그림 19는 -4 V 부터 4 V 까지 전압을 인가하고 그에 따른 전류값의 변화를 나타내는데 ZnO 씨앗층과 MgZnO 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대에서 전압-전류 곡선 기울기와 전압에 따른 전류값의 차이가 거의 발견되지 않았다.

표 6은 씨앗층의 종류에 따른 MZO 나노막대의 면저항값을 나타내는데, ZnO 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대의 면저항값이 약 $4 \Omega/\square$ 작게 나타났음을 알 수 있다.

따라서 4.1.1의 구조적 특성과 본 절의 전기적 특성을 종합하면 씨앗층에 따른 전기적 특성과 결정 구조 특성에는 큰 차이가 없지만 미세 구조 형상에서 ZnO 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대가 조금 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

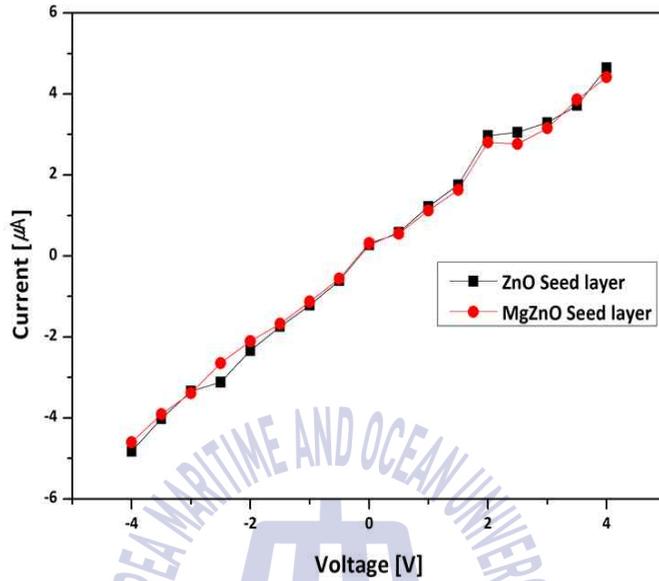


Fig. 18. The I-V curve of MZO nanorods with different seed layer

Seed layer	Sheet resistance [Ω/\square]
ZnO	75
MgZnO	79

Table 6. The Sheet resistance of MZO nanorods with different seed layer

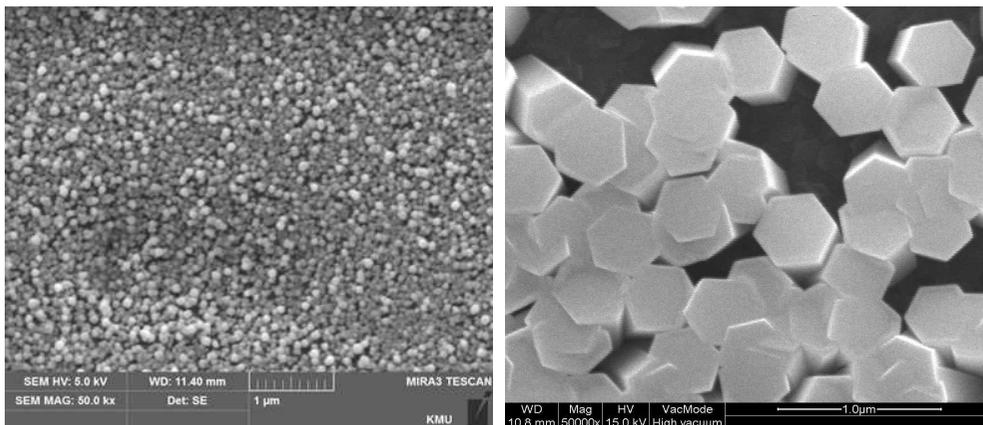
4.2 도핑 전구체의 종류에 따른 MZO 나노막대

수열합성법으로 ZnO 나노막대에 Mg를 도핑하려면 Mg^{2+} 이온을 가진 전구체가 필요하다. 따라서 본 절에서는 전구체로써 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$ 를 선정하였고, 도핑 전구체의 종류에 따른 MZO 나노막대의 성장 특성을 알아보기 위하여 각전구체를 5 at.%만큼 도핑한 MZO 나노막대를 성장시켰다. 사용된 PES 기판은 sputtering 시스템을 이용하여 약 100 nm의 ZnO 씨앗층을 증착하였다. 씨앗층이 증착된 샘플은 수용액의 온도가 안정화 되었을 때 샘플을 장착하고 2 시간 동안 성장시켰다. 그리고 성장된 MZO 나노막대의 미세 구조 특성은 FE-SEM으로 분석하였다.

4.2.1 구조적 특성

그림 19는 각기 다른 전구체로 5 at.%가 도핑된 ZnO 나노막대의 미세 구조 특성을 관찰하기 위한 FE-SEM image이다. FE-SEM image를 보면 두 전구체를 사용하여 도핑한 MZO 나노막대 모두 육방정계 모양을 나타내며 ZnO 고유의 형상으로 성장이 된 것을 알 수 있다. 하지만 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체가 5 at.% 도핑된 MZO 나노막대는 $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$ 전구체가 5 at.% 도핑된 샘플과 비교하여 직경이 작고 높은 밀도로 분포한 것을 알 수 있다.

그림 20은 두 전구체로 도핑하여 성장된 MZO 나노막대의 결정 구조 특성을 알아보기 위한 XRD 패턴이다. XRD 패턴을 보면 두 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대 모두 34° 부근의 (002)면 peak이 발생한 것을 통해 결정화가 잘 일어난 것을 확인할 수 있지만 각각의 반치폭 값은 0.2815, 0.5132으로 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체를 사용한 쪽의 MZO 나노막대가 결정성이 더 우수하다는 것을 보여준다.



(a)

(b)

Fig. 19. The FE-SEM images of MZO nanorods with different precursor.

(a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

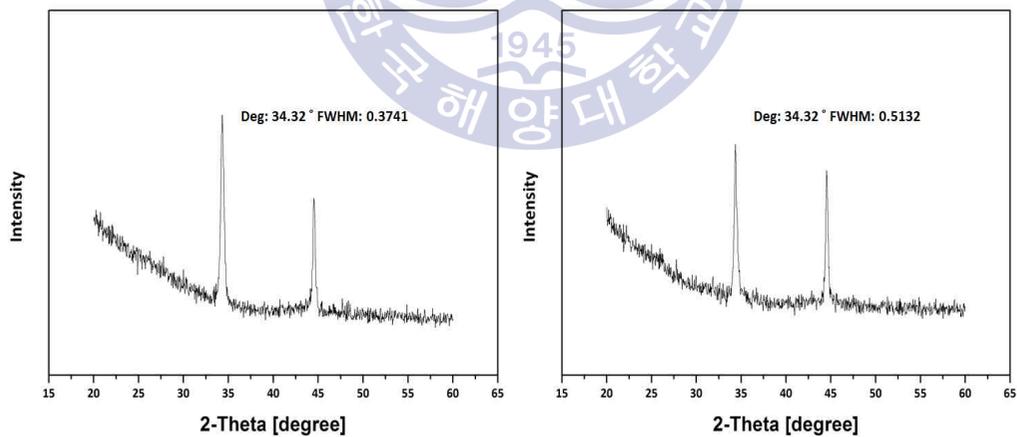


Fig. 20. The XRD pattern of MZO nanorods with different precursor.

(a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

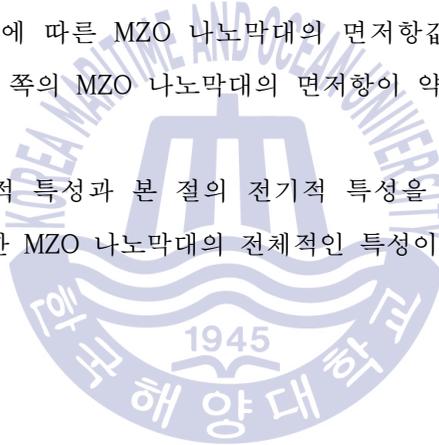
4.2.2 전기적 특성

전기적 특성은 HP4145B semiconductor parameter analyzer와 Hall effect measurement system을 사용하여 전압-전류 곡선과 면저항을 측정하였다. 이는 각각 그림 21과 표 7에 나타내었다.

그림 21은 -4 V 부터 4 V 까지 전압을 인가하고 그에 따른 전류값의 변화를 나타내는데 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체로 도핑하여 성장된 MZO 나노막대의 전압-전류 곡선 기울기는 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 사용하여 도핑한 MZO 나노막대 보다 경사가 더 급하게 측정되었다.

표 7은 씨앗층의 종류에 따른 MZO 나노막대의 면저항값을 나타내는데, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 사용한 쪽의 MZO 나노막대의 면저항이 약 $21 \Omega/\square$ 작게 나타났음을 알 수 있었다.

따라서 4.2.1 의 구조적 특성과 본 절의 전기적 특성을 종합하면 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 사용하여 도핑한 MZO 나노막대의 전체적인 특성이 더 우수함을 알 수 있다.



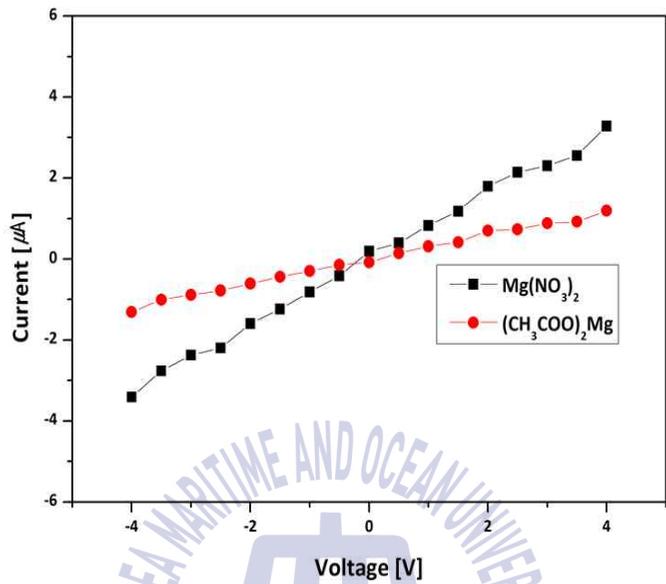


Fig. 21. The I-V curve of MZO nanorods with different precursor

Precursor	Sheet resistance [Ω/\square]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	79
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100

Table 7. The Sheet resistance of MZO nanorods with different precursor

4.3 도핑 농도에 따른 MZO 나노막대의 특성

저온공정인 수열합성법에서 Mg를 성공적으로 도핑하고 광검출기에 응용하기 위하여 도핑 농도가 MZO 나노막대에 어떤 영향을 미치고 최적의 도핑 농도는 얼마인지 알아 볼 필요가 있다. 따라서 본 절에서는 도핑 농도에 따라 성장된 MZO 나노막대의 구조적, 전기적 특성을 분석하였다.

4.3.1 구조적 특성

MZO 나노막대의 성장을 위해 0.2 M의 zinc nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%)와 hexamethylenetetramin(HMT, $(CH_2)_6N_4$, 99%)를 초순수에 용해시켜 교반하였고, Mg 도핑을 위하여 magnesium nitrate hexahydrate ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 첨가하였다. 그림 22는 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체를 사용하여 다른 도핑 농도에서의 성장 패턴과 미세 구조 특성을 관찰하기 위한 FE-SEM 이미지이고, 도핑 농도에 따른 MZO 나노막대의 결정성을 파악하기 위한 XRD 패턴은 그림 23에 나타내었다. 그림 22의 FE-SEM image로부터 ZnO 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대는 육방정계의 모양을 나타내며 ZnO 고유의 형상으로 성장이 된 것을 알 수 있고, 도핑 농도가 증가함에 따라 나노막대의 직경이 점차 감소하는 경향을 보이는데 5 at.% 이상의 도핑농도에서 밀도가 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 또, 그림 23의 XRD 패턴을 보면 모든 MZO 나노막대는 34° 부근에서 (002) peak이 발생했고, 3 at.%로 도핑된 MZO 나노막대의 반치폭이 0.2815로 가장 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 그리고 5 at.% 이상의 농도에서 성장된 MZO 나노막대는 반치폭이 점점 커지는 것으로 보아 도핑 농도가 증가함에 따라 결정성이 열화된다는 것을 알 수 있다. FE-SEM image와 XRD 패턴을 통해 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체가 도핑된 나노막대는 3 at.%에서 가장 우수한 구조적 특성을 가진다는 것이 확인되었다.

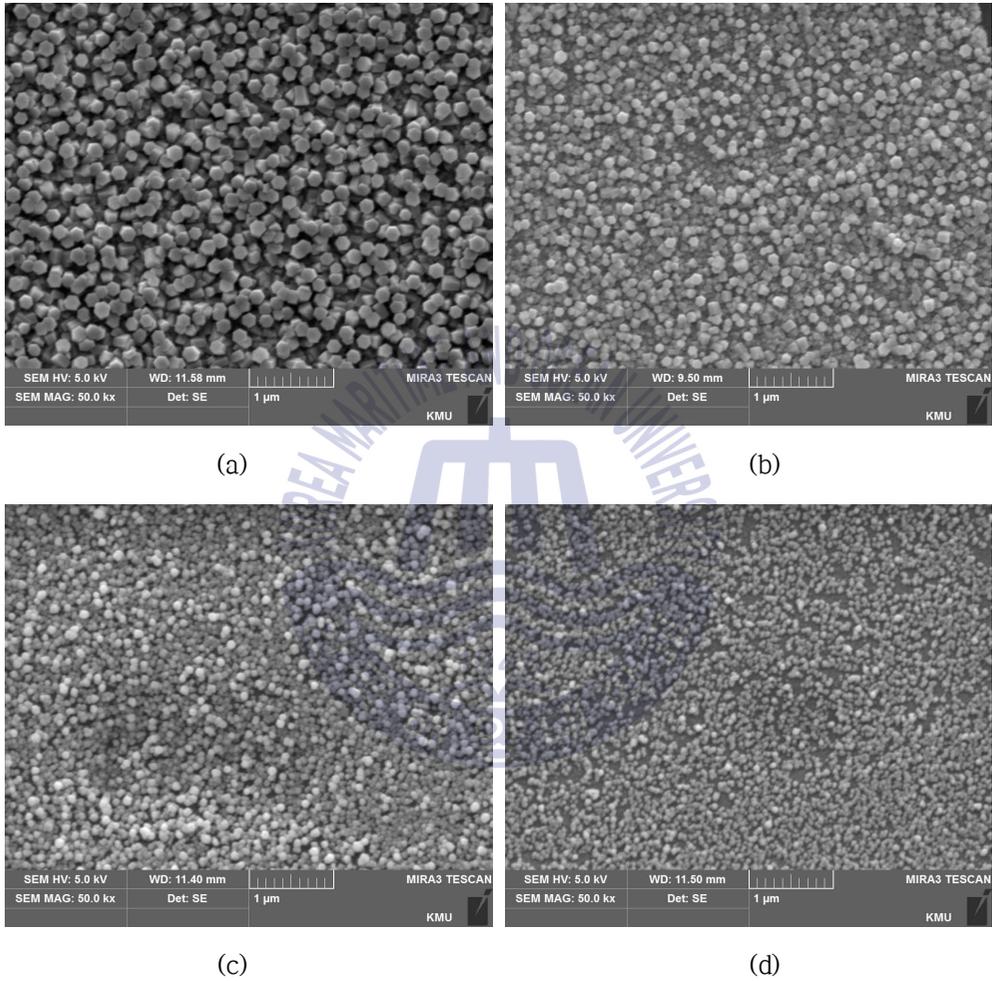


Fig. 22. The FE-SEM images of MZO nanorods with varied doping concentration
 (a) 1 at.% (b) 3 at.% (c) 5 at.% (d) 10 at.%

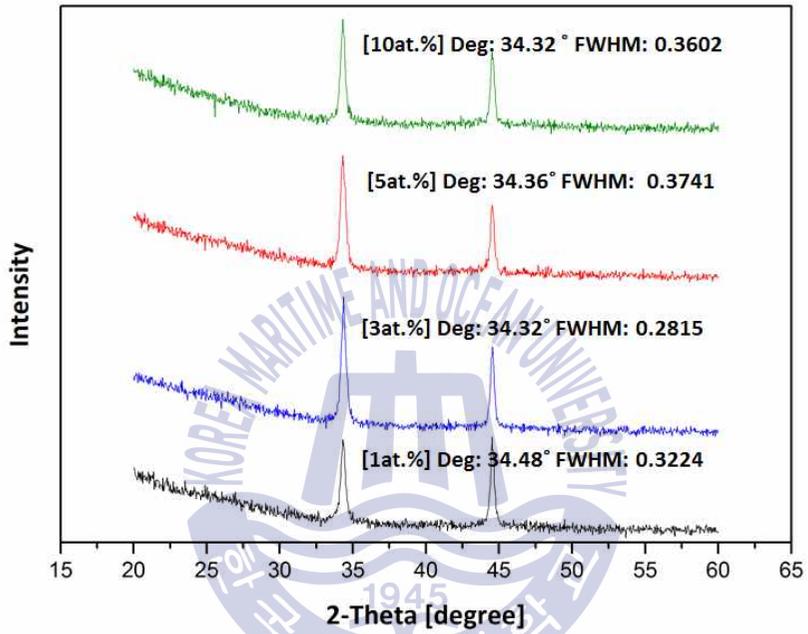


Fig. 23. The XRD pattern of MZO nanorods with varied doping concentration

4.3.2 전기적 특성

전기적 특성은 shadow mask를 이용하여 형성한 일정 패턴의 전극을 이용하여 HP4145B semiconductor parameter analyzer와 Hall effect measurement system을 통해 전압-전류 곡선과 면저항을 측정하였다.

그림 24는 -4 V 부터 4 V 까지 전압을 인가하고 그에 따른 전류값의 변화를 나타내는데 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 3 at.%만큼 도핑하여 성장된 MZO 나노막대의 전압-전류 곡선 기울기가 가장 크다는 것을 알 수 있다.

그림 25는 도핑 농도에 따른 MZO 나노막대의 면저항값의 변화를 나타내는데 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 3 at.%만큼 도핑한 쪽의 MZO 나노막대의 면저항이 약 $75 \Omega/\square$ 로 가장 낮았고, 10 at.%만큼 도핑한 쪽의 면저항은 약 $104 \Omega/\square$ 로 가장 크다는 것이 확인되었다.

따라서 4.3.1 의 구조적 특성과 본 절의 전기적 특성을 종합하면 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 사용하여 3 at.%만큼 도핑한 MZO 나노막대의 전체적인 특성이 가장 우수함을 알 수 있다.

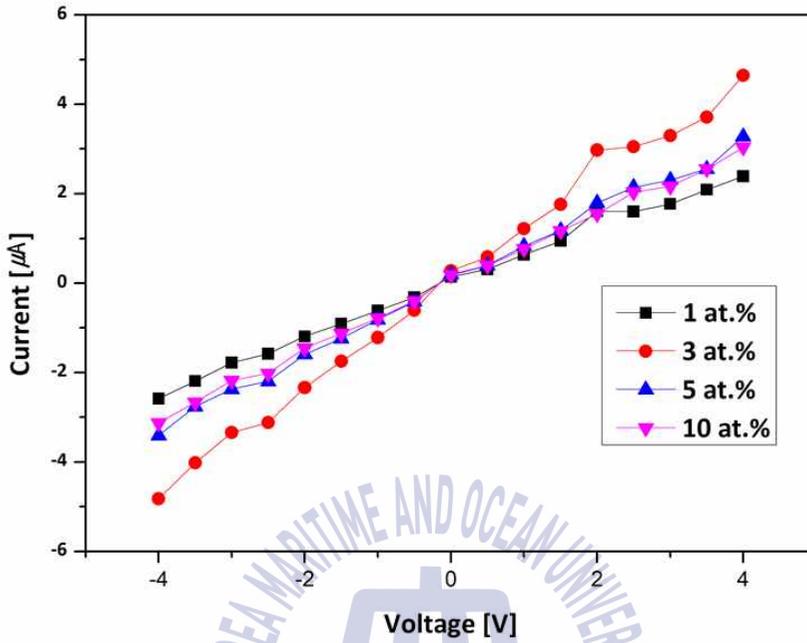


Fig. 24. The I-V curve of MZO nanorods with varied doping concentration

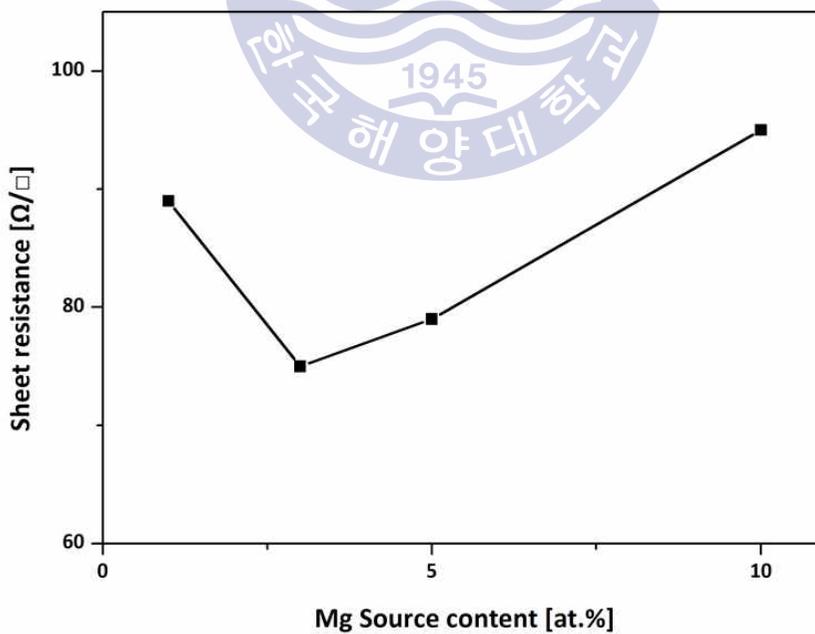


Fig. 25. The sheet resistance of MZO nanorods with varied doping concentration

4.4 MZO 나노막대 광검출기의 제작

본 연구에서는 MZO 나노막대 광검출기를 제작하고 그 성능을 확인하고자 하였다. MZO 나노막대를 사용하여 제작된 광검출기의 제작 조건은 표 8에, 구조와 원리는 그림 26에 나타내었다.

MZO 나노막대 광검출기의 원리는 다음과 같다. MZO 나노막대의 표면 대 체적 비율이 높으므로 MZO 나노막대 표면에서 산소의 흡착을 촉진하게 된다. 그래서 UV가 조사되기 전에는 산소분자가 흡착되어 있으므로 MZO 나노막대 표면 근처에서 낮은 전도도의 공핍층이 형성된다. 그리고 그림 26의 오른쪽과 같이 나노막대를 UV에 노출시키면 전자-정공 쌍을 생성하고 표면의 전자-정공 재결합을 통해 흡착된 산소 이온을 방출하여 공핍층의 폭이 감소되므로 나노막대의 전도도가 증가하게 된다.

MZO 나노막대 광검출기의 제작과정은 그림 27에 나타내었다. 먼저 Bare한 PES 기판위에 100 nm가량의 ZnO 씨앗층을 Sputter system을 사용하여 증착하고, 일정한 패턴의 Shadow mask를 사용하여 Pt 전극을 Pt coater로 5분간 선택적으로 코팅한다. MZO 나노막대 성장을 위한 수열합성법 시 수용액은 90 °C로 유지되었으며 농도는 0.2 M로 고정시키고 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체를 3 at.%만큼 도핑하여 1, 2, 3 시간 동안 실험을 진행하였다.

그림 28은 Pt 전극과 MZO의 격자 상수 차이에 의하여 코팅된 Pt 전극 영역보다 ZnO 씨앗층 위에 선호적으로 MZO 나노막대가 성장되어 선택적인 성장이 가능하다는 것을 보여준다. 이렇게 선택적으로 성장된 MZO 나노막대는 소자로서의 응용 또한 가능하다는 점에서 큰 의미가 있다고 할 수 있다.

	Parameter	Range	Note
	Substrate	PES substrate	
	Seed layer	Target	ZnO
	deposition	Thickness of seed layer [nm]	100
	Growth of ZnO nanorods	Temperature [°C]	90
		Concentration [M]	0.2
		Growth time [h]	1, 2, 3
	Mg dopant	Mg(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O [at.%]	3

Table. 8. Production conditions of MZO nanorods photodetector

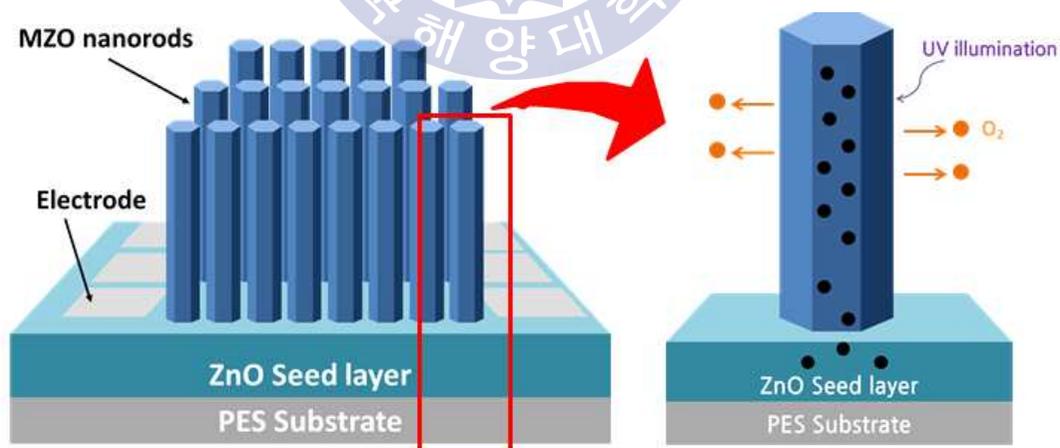


Fig. 26. The schematic diagram of MZO nanorods photodetector under UV illumination

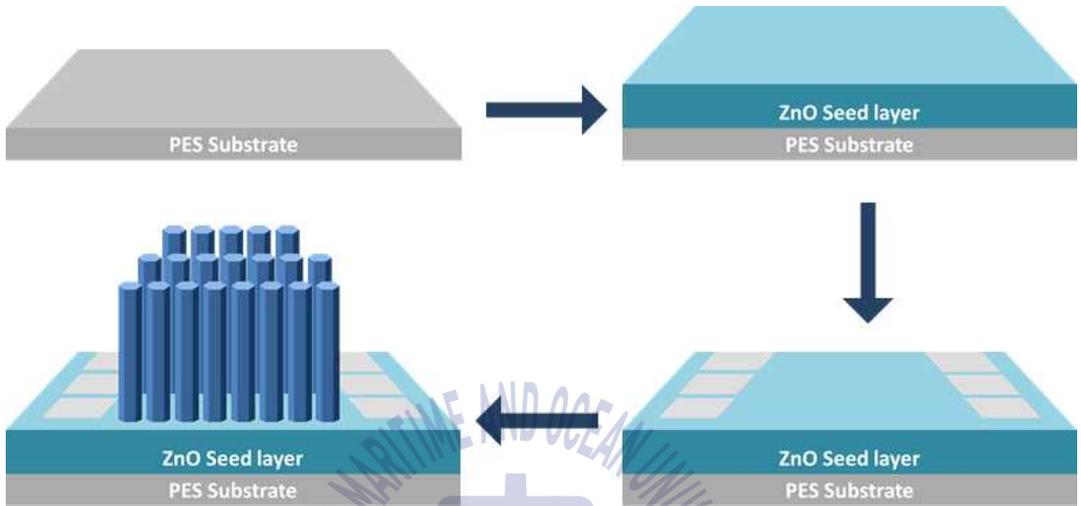


Fig. 27. The schematic diagram of production process about MZO nanorods photodetector

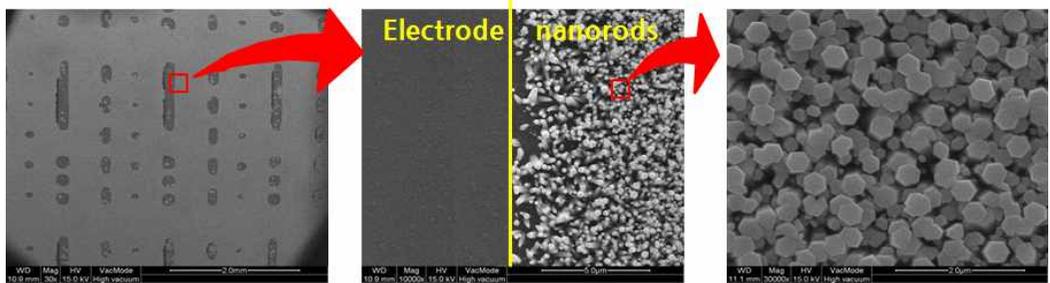


Fig. 28. The FE-SEM image of selectively grown MZO nanorods on patterned ZnO seed layer

4.4.1 MZO 나노막대의 시간에 따른 미세 구조 특성

그림 29는 Pt 전극 영역을 제외한 나머지 ZnO 씨앗층 영역에서 성장 시간에 따라 성장된 MZO 나노막대의 FE-SEM image이다. 그림 29의 큰 그림을 보면 성장 시간이 1시간, 2시간 그리고 3시간으로 늘어날수록 나노막대의 직경이 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 또, 그림 29의 작은 그림은 같은 배율로 분석한 MZO 나노막대의 단면 FE-SEM image인데, 시간에 따른 나노막대의 길이 변화는 크지 않다는 것을 확인할 수 있다. 또, 추가적으로 15분, 30분 그리고 45분 동안 MZO 나노막대를 성장시켜보았다. 시간이 짧을수록 나노막대의 성장이 불안정한 탓인지 측정을 위해 기판을 옮기던 중 씨앗층에서 전부 탈착되어 측정이 불가능하였다. 최소 한 시간 이상은 수열합성법으로 성장을 시켜야 어느 정도 나노막대가 안정적으로 성장되는 것으로 추측된다.

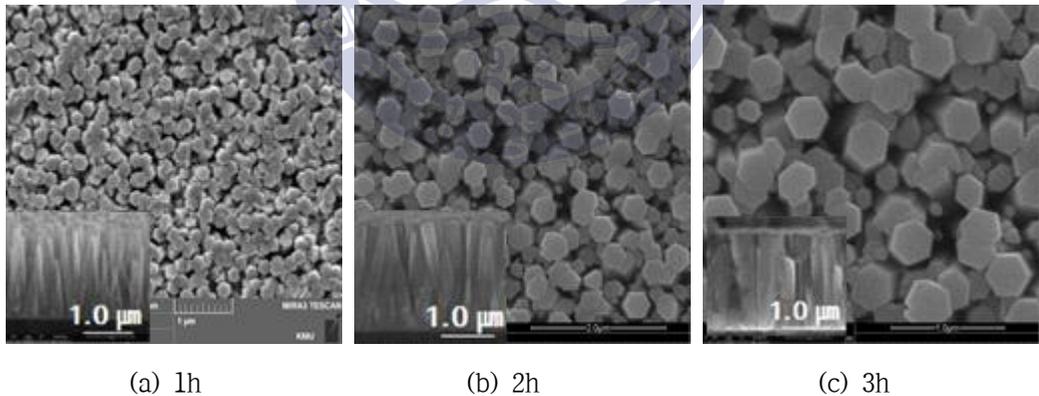


Fig. 29. The FE-SEM image of MZO nanorods with varied growth time

4.4.2 MZO 나노막대의 광 응답 특성

MZO 나노막대 광검출기의 광 응답 특성을 분석하기 위해 EL-420C 반도체 분석기를 사용하여 암실 환경과 UV 조사 환경(파장 365 nm)하에서 성장시간에 따라 제작된 MZO 나노막대 광검출기의 시간에 따른 전류의 변화를 측정하였다. 측정환경은 그림 30에 나타내었다. 전압은 1 V로 500초 동안 인가하였고 UV LED를 100초 단위로 on/off 하였다. 그에 따른 그래프는 그림 31에 나타내었다.

UV 조사 환경에서 MZO 나노막대 광검출기의 1 V 인가 전압에 따른 최대 전류는 먼저 1시간 동안 성장시킨 MZO 나노막대에서 약 1.6 μA 로 측정되었고 2시간 동안 성장시킨 MZO 나노막대는 약 1.9 μA , 3시간 동안 성장시킨 MZO 나노막대는 약 1.7 μA 로 측정되어 평균값은 약 1.8 μA 로 계산된다. 그리고 평균 상승 시간은 약 21초, 평균 감쇠시간은 약 17초로 나타났다. on/off 전류비값은 1시간 조건에서 1.57×10^2 , 2시간 조건에서 1.96×10^2 , 3시간 조건에서 1.86×10^2 로 측정되었다. 여기서 2시간동안 성장시킨 MZO 나노막대의 on/off 전류비값이 가장 큰 것으로 확인되었다. 측정된 값은 기존의 연구와 비교하여 상승, 감쇠 시간에는 큰 차이가 없었지만 인가 전압에 따른 최대 전류와 on/off 전류비 값은 본 연구에서 제작한 MZO 나노막대 광검출기가 약 4배 가량 차이를 보였다. 이러한 광 응답 특성으로 미루어보아 MZO 나노막대 광 검출기는 안정적이고 구현이 가능할 것으로 보인다.

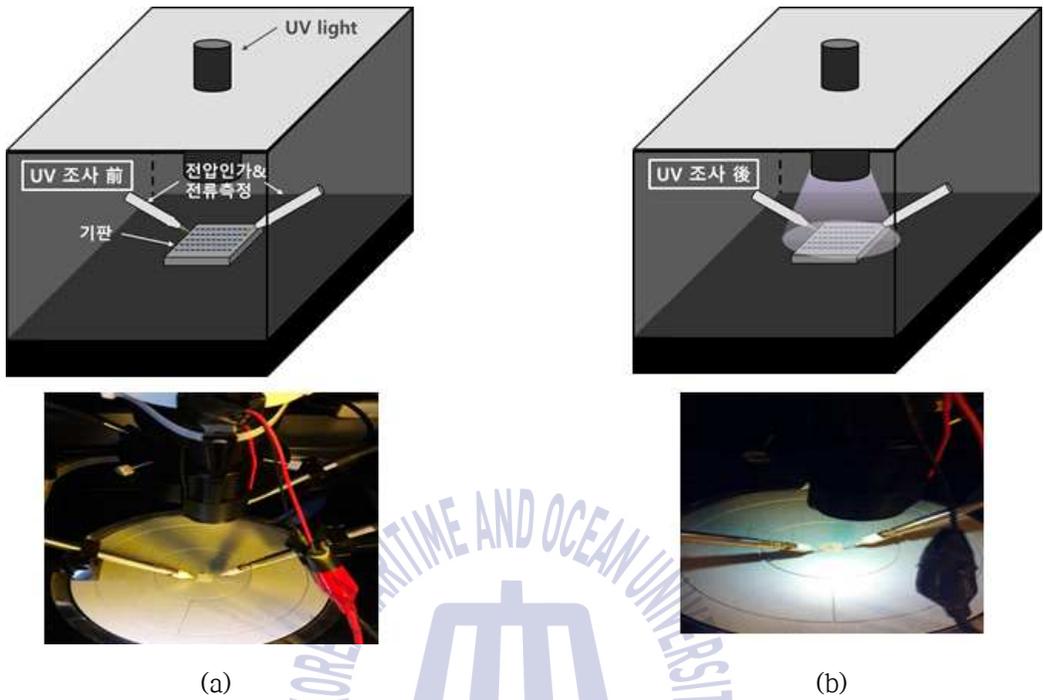


Fig. 30. The schematic diagram of experiment condition in (a) darkroom (b) UV illuminating

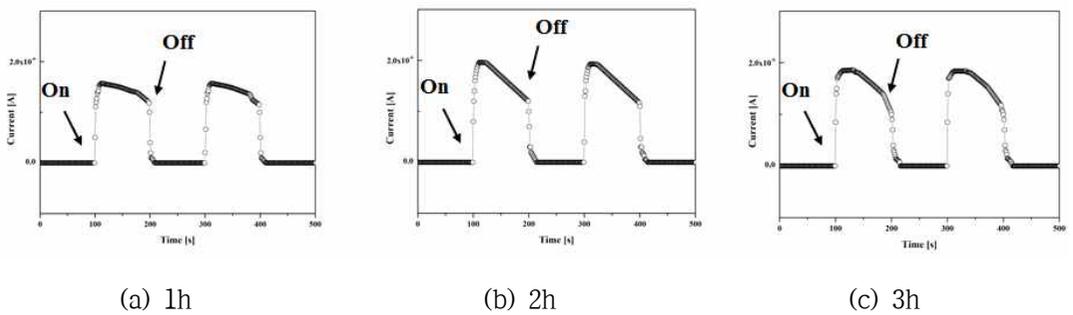


Fig. 31. The Photoresponse measurements of the MZO nanorods upon UV (365 nm) illumination being turned on and off at 1V bias

제 5 장 결 론

본 연구에서는 광검출기에 응용하기 위해 플라스틱 기판에 MZO 나노막대를 수열합성법으로 성장시키고 성장 조건에 따른 특성에 대해 연구하였다. 성장된 MZO 나노막대의 특성을 분석한 결과 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 플라스틱 기판에 MZO 나노막대를 성장시키기 위하여 seed layer를 도입하였다. ZnO 씨앗층과 MgZnO 씨앗층에서 성장된 MZO 나노막대의 전기적 특성은 큰 차이를 보이지 않았으나 ZnO 씨앗층에서 성장된 나노막대의 직경이 더 작고 밀도는 높은 것으로 나타났다.

2. 전구체로서 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $(CH_3COO)Mg_2 \cdot 4H_2O$ 를 사용하였다. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체를 사용하여 성장된 MZO 나노막대의 직경이 약 200nm 더 작고 밀도가 더 높았다. 또, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체를 사용한 쪽의 면저항값이 약 $21 \Omega/\square$ 더 작았다.

3. Mg 도핑 농도가 증가함에 따라 MZO 나노막대의 직경이 작아졌지만 5 at.% 부터는 밀도가 낮아지는 경향을 보였다. 3 at.%의 도핑 농도에서 면저항이 약 $75 \Omega/\square$ 로 가장 낮았다.

4. 2 시간 동안 성장시킨 MZO 나노막대 광검출기의 on/off 전류비가 1.96×10^2 로 가장 높았고 평균 상승시간은 21초, 감쇠시간은 17초로 나타났다.

참고문헌

- [1] M.Y Jin, J.H Kim, “Flexible Display Technology and Market” , Displaybank, Physics and high-tech, pp33-39 (2008)
- [2] W. W. Wensa, A. Yamada, K. Takahashi. M. Yoshino and M. Konagai, J. Appl. Phys. 70, 7119 (1991).
- [3] D. C. Reynolds, D. C. Look and B. Jogai, Solid State Commun. 99, 873 (1996).
- [4] D. C. Look, Mater. Sci. Eng. B. 80, 383 (2001).
- [5] H. S. Kang, J. W. Kim and S. Y. Lee, J. Appl. Phys. 95, 1246 (2004).
- [6] Gyu-Chul Yi, Chunrui Wang, Won Il Park, Semicond. Sci. Technol. 20, S22-S34 (2005)
- [7] S. Hong, et al., “Low-temperature rapid fabrication of ZnO nanowire UV sensor array by laser-induced local hydrothermal growth,” J. Nanomater., vol. 2013, no. 2, pp. 246328-1--246328-7, Jun. 2013.
- [8] B.Z. Dong, G.J. Fang, J.F. Wang, W.J Guan, and X.Z. Zhao J. Appl. Phys., 101, 033713 (2007).
- [9] T. Minami, Y. Minamino, S. Ida and T. Miyata, Thin Solid Films, 416, 92- 96 (2002).
- [10] R.E. Marotti, C.D. Bojorge, E. Broitman, H.R. Cáanepa, J.A. Badáan, E.A. Dalchiele, and A.J. Gellman, Thin Solid Films, 517, 1077 (2008).
- [11] S. Nakamura, Jpn. Appl. Phys 30. L1705 (1991)
- [12] Y. Chen, D. Bangnall and T. Yao, Master. Sci. Eng. B75, 190 (2000)
- [13] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters 38, L1205 (1999)
- [14] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 84. 4562(2004)
- [15] M. H. Francombe and S. V. krishnaswamy, J. Vac. Sci. Technol. A8, 1382, (1990)
- [16] S. Limpijumnong and S. Jungthawan, Phys. Rev. B 70, 054104 (2004)
- [17] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters 38, L1205 (1999)
- [18] Ü Ögü, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys. Stat. Sol, (a)201, 2203(2004)

- [19] S. Limpijumnong and S. Jungthawan, Phys. Rev. B 70, 054104 (2004)
- [20] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 84, 4562(2004)
- [21] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. -J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- [22] S. Limpijumnong and S. Jungthawan, Phys. Rev. B, 70, 054104 (2004).
- [23] K. L. Chopra et al. Thin Solid Films 102(1983)
- [24] E. Leja, A. Kolodziej, T. Pisarkiewicz and T. Stapinski, Thin Solid Films, 76, p. 283 (1981)

