



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](#)

工學碩士 學位論文

수열합성법으로 플렉서블 기판에 성장된
Al doped ZnO(AZO) nanorods의 성장
조건에 따른 특성 연구

A study on characteristics of Al doped ZnO(AZO) nanorods
under the varied doping conditions on flexible substrate by
hydrothermal methods

指導教授 張樂元

2016 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

電氣電子工學科

玉宰憲

本 論 文 을 李 賢 敏 의
工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長 金 泓 承 (印)

委 員 張 樂 元 (印)

委 員 全 泰 寅 (印)



2016 年 2 月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

목 차

목차	i
표 목차	iii
그림 목차	iv
Abstract	vi
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 Al-doped ZnO(AZO)의 기본적 특성	9
2.2.1 구조적 특성	10
2.2.2 전기적 특성	12
2.2.3 1차원 나노구조	14
제 3 장 실험 및 특성 측정	15
3.1 실험 방법	15
3.1.1 buffer layer 증착	15
3.1.2 AZO nanorods 성장	17
3.1.3 전극형성	20
3.2 특성 평가 방법	21
3.2.1 구조적 특성 평가	21
3.2.2 전기적 특성 평가	22
3.2.3 광학적 특성 평가	23

제 4 장 결과 및 고찰	24
4.1 buffer layer에 따른 ZnO nanorods의 특성	25
4.1.1 Bare substrate에 성장된 ZnO nanorods	25
4.1.2 buffer layer의 두께에 따른 ZnO nanorods의 특성	27
4.2 성장 조건에 따른 ZnO nanorods의 특성	30
4.2.1 성장 온도에 따른 ZnO nanorods	30
4.2.2 수용액의 농도에 따른 ZnO nanorods	31
4.3 Al doped ZnO nanorods	32
4.3.1 도핑 방법에 따른 AZO nanorods	32
4.3.2 도핑 시기에 따른 AZO nanorods	35
4.4 dopant 농도에 따른 AZO nanorods의 특성	37
4.4.1 구조적 특성	37
4.4.2 전기적 특성	41
4.4.3 광학적 특성	42
제 5 장 결론	43
참고문헌	44

List of Tables

- Table 1. ZnO 물성
- Table 2. ZnO 박막의 성장 조건
- Table 3. The growth condition of AZO nanorods.
- Table 4. The growth condition of electrode.
- Table 5. Grain size and RMS (measured by AFM) of ZnO buffer layer with different thickness. (a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.
- Table 6. EDAX data of AZO nanorod with Al powder.
- Table 7. EDAX data of AZO nanorod with Al solution.
- Table 8. EDAX data of AZO nanorod according to dopant input timing at the growth temperature of 90°C
(a) 반응초기, (b) 30분 후, (c) 60분 후

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. ZnO의 결정구조 특성. (회색과 검은색은 각각 Zn와 O)
(a) cubic rock salt , (b) cubic zinc blende , (c) wurzite hexagonal
- Fig 6. Wurzite ZnO의 결정구조 특성
- Fig 7. ZnO 의 에너지 밴드 구조
- Fig 8. The application of ZnO nanorod and nanowire. (a) Nano laser, (b) transparent flexible transistor, and (c) nano sensor.
- Fig 9. The schematic of RF magnetron sputtering system
- Fig 10. Schematic of the reactor system used for the growth of AZO nanorods on various substrates.
- Fig 11. Schematic diagram for the growth of ZnO nanorods using hydrothermal methods on PET substrates.
- Fig 12. The pattern of dot mask.
- Fig 13. Schematic describing the operation of the SEM.

- Fig 14. 4-point probe
 (a) Sheet resistance measurement by 4-point probe
 (b) 4-point probe method
- Fig 15. UV/Vis spectrophotometer.
- Fig 16. Schematic of typical growth process for the synthesis of ZnO nanorods.
- Fig 17. SEM images of ZnO nanorod grown on (a) bare substrate and (b) ZnO deposited substrate.
- Fig 18. AFM images of ZnO buffer layer with different thickness.
 (a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.
- Fig 19. SEM images of ZnO nanorod on ZnO buffer layer with different thickness. (a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.
- Fig 20. XRD patterns of ZnO nanorods with different buffer layer thickness.
 (a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.
- Fig 21. FE-SEM images of ZnO nanorods with different growth temperature.
 (a) 90, (b) 110, and (c) 130 °C
- Fig 22. FE-SEM images of ZnO nanorods with different concentration
 (a) 0.05, (b) 0.1, and (c) 0.3 M
- Fig 23. FE-SEM images of AZO nanorods with Al powder.
- Fig 24. FE-SEM images of AZO nanorods with Al solution.
- Fig 25. The result of FE-SEM about AZO nanorods according to dopant input timing at the growth temperature of 90°C
 (a) 반응초기, (b) 30분 후, (c) 60분 후
- Fig 26. The result of FE-SEM about AZO nanorods according to dopant concentration
 (a) 5, (b) 10, (c) 25 wt.%
- Fig 27. The Al content (EDAX) value of Al-doped ZnO nanorod with different Al source varied from 5 to 25 wt.%

Fig 28. XRD patterns of Al doped ZnO nanorods with different dopant concentration.

Fig 29. The Sheet resistance of AZO nanorods according to Al source

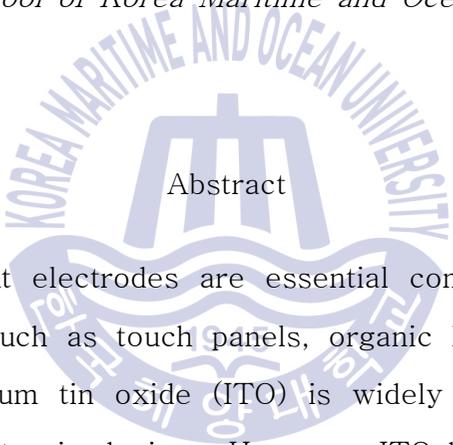
Fig 30. The Transmittance of AZO nanorods according to Al source



A study on characteristics of Al doped ZnO(AZO) nanorods
under the varied growth conditions on flexible substrate by
hydrothermal methods

JaeHeon Ock

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



Abstract

Flexible transparent electrodes are essential components for flexible electronic devices, such as touch panels, organic light-emitting diodes, and solar cells. Indium tin oxide (ITO) is widely used as transparent electrode in optoelectronic devices. However, ITO has certain problems, mainly centered on its scarcity of supply, and its ceramic nature. Therefore, alternative transparent electrodes with excellent optical, electrical performance and mechanical flexibility will be greatly demanded.

Flexible electronic devices should be made under comparatively low temperature condition because of plastic's low melting point. So it is difficult to obtain good properties.

Recently ZnO, possible to process in low temperature condition and

have fast electron mobility, is received attention for material used in the flexible electronic devices. ZnO, representative II-VI oxide semiconductor, is chemically stable material having high exciton energy and comparatively wide band gap energy.

The substitution of Zn^{2+} ions with group III ions (B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+}) generates extra electrons and improves ZnO optical, electrical, thermal, and magnetic properties. And Al^{3+} has been the most used dopant element due to its small ionic radius and low material cost.

Therefore, in this study, In the chapter 1, introduction about this study was briefly described. The chapter 2 introduce theoretical background of nanotechnology, characterization of nanostructure, 1-D ZnO, AZO and growth process by hydrothermal method.

The chapter 3 explains the effects of buffer layer on the growth of ZnO nanorods. The structure, electrical and optical properties of AZO nanorods were investigated by X-ray spectroscopy, field emission scanning electron microscopy and Hall effect measurement system.

And growth of AZO nanorods with several kinds of conditions, such as doping time and concentration, were explained at hydrothermal method. Finally, in chapter 5, results were summarized and concluded.

제 1 장 서 론

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

또한, 최근 LED와 태양 전지의 기술 발전에 따라 투명전극 재료인 투명 전도 산화막(TCO)에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. TCO 물질 중 현재 가장 많이 사용되고 있는 물질은 ITO (indium tin oxide)로 낮은 비저항과 높은 투명도를 가지고 있다.[2] 하지만, Indium은 적은 매장량, 독성 및 높은 확산력으로 인한 소자 신뢰성 문제를 가지고 있다. 이로 인해 대체물질에 대한 연구가 진행되고 있고 그중 도핑된 ZnO가 주목을 받고 있다.[3-5]

ZnO(Zinc oxide)는 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 가지므로 많은 분야에서 각광받고 있다.[6-9] 특히 저온에서 성장 가능하여 비교적 성장 방법이 쉽고 녹는점이 200 °C 이하인 플라스틱 기판에도 적용 가능하여 플렉서블 소자의 재료로서 많은 장점을 가지고 있으며, 80 % 이상의 우수한 투명성으로 투명 소자의 응용에 또한 관심을 받고 있다.[10]

또한 Zn^{2+} 이온보다 높은 결합가를 가지고 있는 Al, Ga, In 등의 3족 원소를 도핑함으로써 낮은 저항성과 가시광선 영역에서의 높은 투과율을 가질 수 있다.

특히, Al이 도핑된 ZnO(AZO)는 우수한 전기적, 광학적 특성뿐만 아니라 풍부한 매장량으로 인한 낮은 원가, 낮은 제조 비용과 제조의 용이성과 같은 많은 장점을 갖고 있다.[11-13]

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

nanostructure는 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 가능성이 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[14-17].

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 대면적으로 유리하다는 장점이 있다[18-20]. 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[21-23].

따라서 본 연구에서는 간편한 공정으로 양질의 1차원 AZO 나노구조체를 성장 및 제어하기 위한 노력의 일환으로 수열합성법을 이용한 AZO nanorods 성장의 조건에 관한 연구를 수행하였다. ZnO nanorods의 성장에 있어서 buffer layer의 영향을 고찰하고 buffer layer의 구조적 특성에 따라 성장된 ZnO nanorods를 연구하였다. 또한 우수한 특성을 얻기 위해 Al을 도핑하고, Al의 도핑시기와 도핑농도에 따른 특성을 구조적, 전기적으로 분석하여 특성 제어의 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 밴드사이 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 관계사이에서 생각되어질 수 있다.

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

..... 식 (1)

이때, 결정 운동량 p 의 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.

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{(\hbar k)^2}{2\mu}$$

..... 식 (2)

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

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

..... 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 Fig 1과 Fig 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 적은 영역에서 응고하여 1차원 나노 구조가 성장되는 것으로 Fig 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 원자·분자는 서로 응집하여 클러스터로부터 결정 핵(crystal nuclei)이 생겨나며, 결정성장 또는 입자간 합체를 통하여 성장하게 된다. 시간이 증가함에 따라 입자성장과 함께 물질농도는 감소하므로 핵생성은 줄어들고 입자성장만이 진행된다. Fig 1는 SLS 성장 방법의 개요를 나타내고 있다.

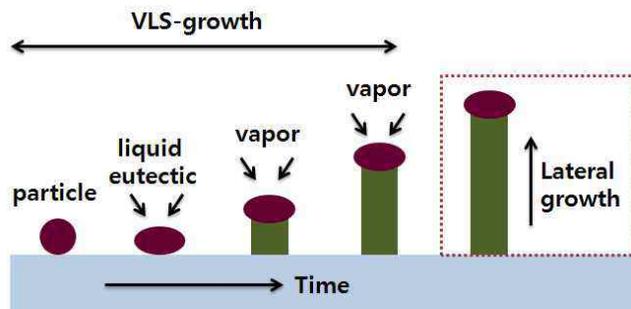


Fig 1. Schematic illustration VLS growth mechanism with increasing time.

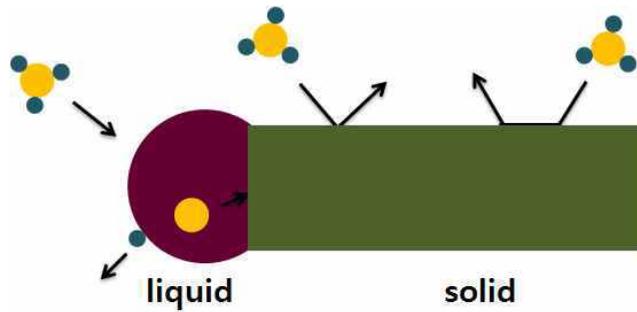


Fig 2. Schematic illustration of VLS growth at vapor step for nanowire growth.

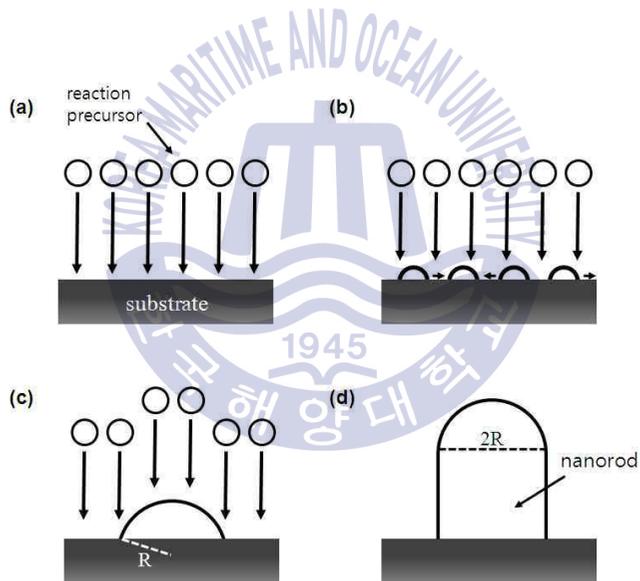


Fig 3. Schematic illustrating VS nanowire growth mechanism including four stages: (a) reaction precursor, (b) cluster migration, (c) nucleation on substrate surface, (d) anisotropic 1-D growth of nanorod.

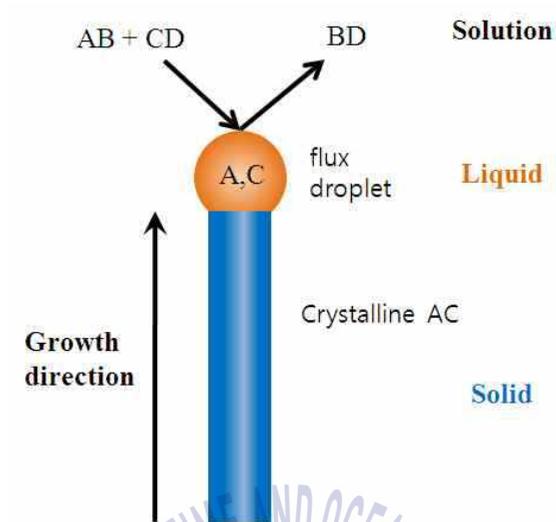
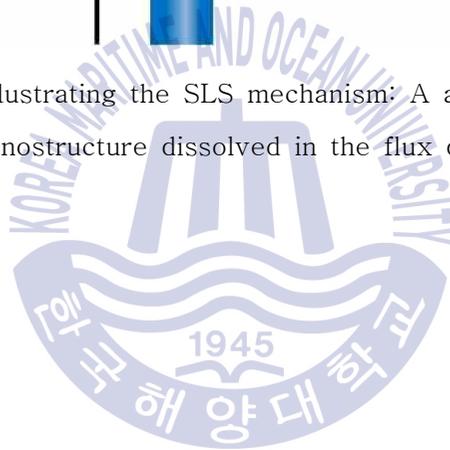


Fig 4. Schematic illustrating the SLS mechanism: A and C are elements of the nanostructure dissolved in the flux droplet.



2.2 Al-doped ZnO(ZnO)의 기본적 특성

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

Table 1. ZnO 물성

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	$5 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Hole effective mass	0.59
Work function	4.5 eV

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 Fig 5에 나타내었다. ZnO 는 상온에서 우르짜이트 구조이며, ZnS 구조는 기판이 입방정일 때 경우 그리고 암염 구조는 고압하에서만 안정하다 [24,25]. 상온에서의 ZnO 우르짜이트 구조는 Fig 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, Al-doped ZnO의 경우 Al 원자는 치환형 (substitutional) 원자로서 Zn 원자 자리에 있을 것으로 사료된다.[26]

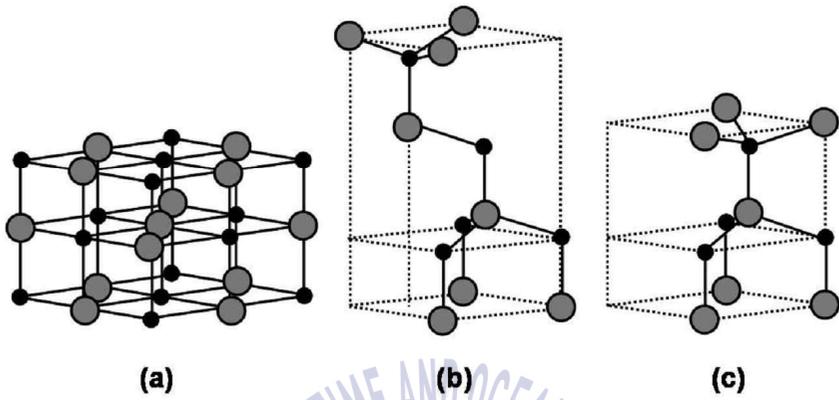


Fig 5. ZnO의 결정구조 특성. (회색과 검은색은 각각 Zn와 O)
 (a) cubic rock salt , (b) cubic zinc blende , (c) wurzite hexagonal

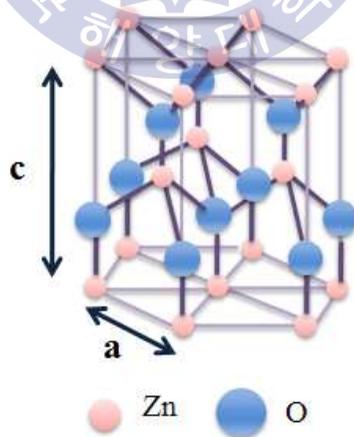


Fig 6. Wurtzite ZnO의 결정구조 특성

2.2.2 전기적 특성

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

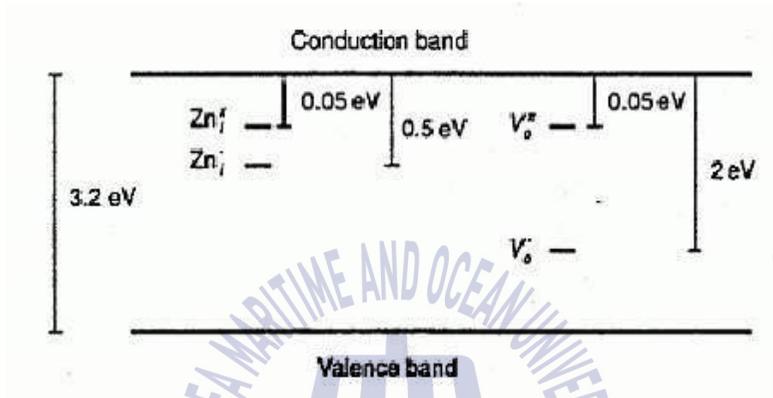


Fig 7. ZnO 의 에너지 밴드 구조

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_o 는 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 Zn^{2+} 와 O^{2-} 의 이온 결합을 하고 있기 때문에 침입형 Zn 이 되면 격자 사이에 들어간 Zn는 산소와 결합하지 못한 상태에서 이온화 되어 Zn^{2+} 가 되고 전자 2개를 내놓게 되는데 이 전자는 자유롭게 되므로 침입형 Zn은 도너가 된다. 산소 공공의 경

우를 보면 산소 공공의 위치에서는 Zn^{2+} 가 전자 2개를 내놓고 산소와 결합해야 하나 결합할 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 Al, 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.[27]

2.2.3 1차원 나노구조

ZnO의 1차원 나노구조인 나노막대 및 나노선은 체적대비 큰 표면적으로 인한 탁월한 감도와 생체 내에서 안정한 특성을 가지기 때문에 흡착중에 따른 표면의 전하 분포 변화를 바탕으로 하는 가스 및 화학센서 또는 화학센서, 생체의료 분야로의 응용에 유리하다. 핵 생성 위치를 제어 할 수 있다는 점은 마이크로 레이저 및 기억 소자 어레이로 응용이 가능하다. 뿐만 아니라 낮은 온도에서 유리나 폴리머기판 위에 성장시킬 수 있기 때문에 투명한 플렉서블 디스플레이 소자 제작에도 적용이 가능하다. 현재 위와 같은 유용한 성질들을 가진 ZnO nanorods 및 nanowire을 활용하여 높은 전하이동·양자효율 및 화학적, 기계적 안전성 등을 가지는 차세대 고성능 소자를 구현하기 위한 기술적인 시도가 이루어지고 있다. ZnO nanorods 및 nanowire의 대표적인 응용 사례를 그림 8에서 볼 수 있다.

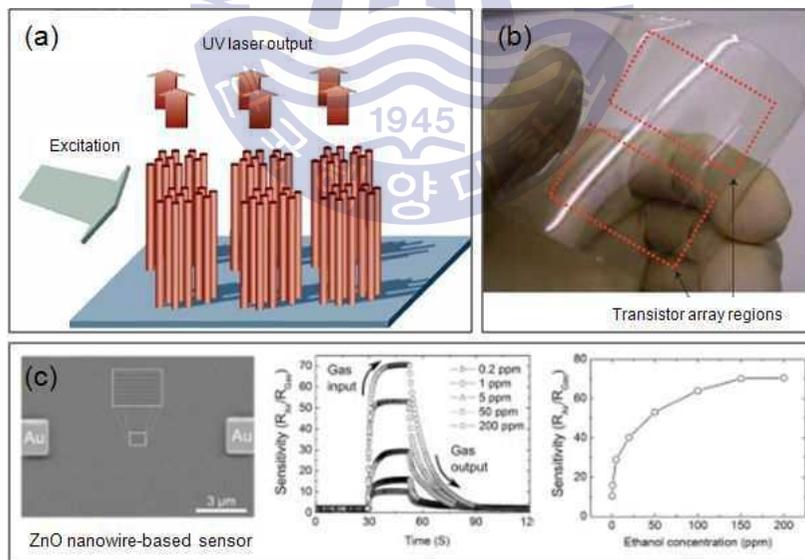


Fig 8. The application of ZnO nanorod and nanowire. (a) Nano laser, (b) transparent flexible transistor, and (c) nano sensor.

제 3 장 실험 및 특성 측정

3.1 실험 방법

3.1.1 buffer layer 증착

ZnO 박막을 성장시키기 전 사용된 PET 기판은 유기물과 오염물을 제거하기 위하여 메탄올과 초순수 (deionized water, DI)로 유기 세척한 후 질소가스(N_2 , 99.99% purity)로 건조시켰다. 유기 세척이 끝난 PET 기판은 표면의 불순물이 최소인 상태에서 곧바로 sputter system에 장착하여 박막 증착에 사용하였다.

ZnO 박막은 ZnO (4 inch, 99.99%) 타겟을 사용하여 sputtering 법으로 성장시켰으며 증착 전 chamber 내의 압력을 약 6×10^{-6} Torr까지 진공도를 유지시켰다. ZnO 박막 증착을 위해 MFC gas valve를 통해 Ar을 20 sccm 주입하여 cathode로부터 방출된 전자들과의 충돌로 이온화 시킨다. Ar gas가 여기되면서 전자와 에너지를 방출하고, 이때 발생된 glow discharge로 plasma를 발생 시킨다. 이때 전체 진공도를 5 mTorr로 조절하였고 RF 파워는 100 W로 유지하였다. ZnO를 증착하기전에 ZnO 타겟 표면의 오염을 제거하기 위하여 10분 동안 예비 스퍼터링 (pre-sputtering) 공정을 진행하였으며 박막 증착은 셔터를 연 후 부터 30분 동안 진행되어 약 50 nm 두께의 ZnO 박막을 증착하였다. RF sputtering은 막 두께의 균일함과 박막의 밀착력이 우수하고 산화물의 증착이 가능하다는 장점이 있기 때문에 채택한 방법이다. 박막의 성장 조건은 표 2에 나타내었고, 그림 9는 RF magnetron sputtering system의 개략도이다.

Table 2. ZnO 박막의 성장 조건

Parameter	Deposition conditions
Target	ZnO (99.99%)
Substrate	PET
Deposition time	30 minute
Deposition Temperature	Room temperature
Vacuum level	5 mTorr
Ar gas	20 sccm
Thickness	50 nm

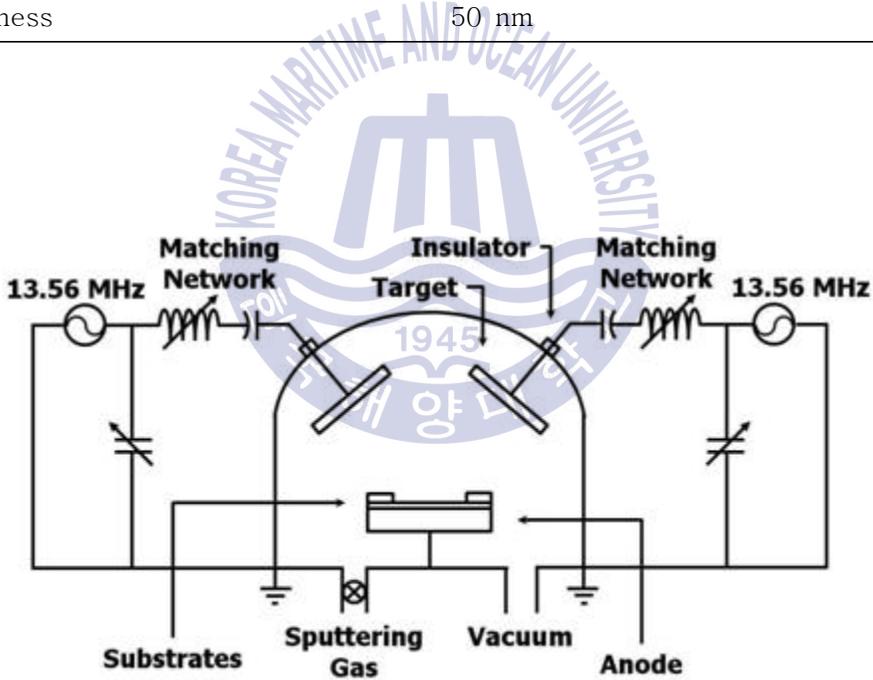


Fig 9. The schematic of RF magnetron sputtering system

3.1.2 AZO nanorods 성장

본 실험에서는 수열합성법을 이용하여 AZO nanorods를 성장시켰으며 본 연구에서 수행한 수열합성법의 개략도는 그림 10에 나타내었다.

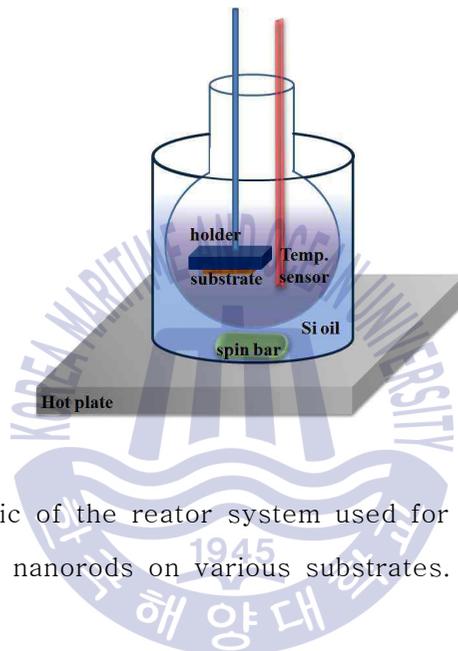


Fig 10. Schematic of the reactor system used for the growth of AZO nanorods on various substrates.

AZO nanorods 성장을 위해 0.3 M의 Zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)와 0.3 M의 hexamethylenetetramine (HMT, $(CH_2)_6N_4$)는 각각 100 ml의 DI water에 10 분 동안 용해시킨 후, Al 도핑을 위한 aluminum(III) nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 와 함께 둥근 플라스크에 교반 시켰다. 수용액이 든 플라스크는 공정 시간 동안 균일한 온도 유지를 위해서 Si oil이 든 비커에 넣어 중탕을 시켰고, 수용액 온도가 안정이 되면 기판의 성장 면을 아래 방향으로 하게 하여 용액의 중앙 위치에 평행하게 설치하였다. 성장이 끝난 시료는 DI water로 행구어 주고, 질소 가스로 물기를 제거하였다. 실험 과정의 개요는 그림 11에 나타내었으며 자세한 실험 조건은 표 3에 표기하였다.

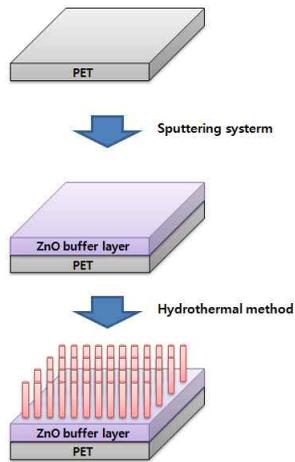
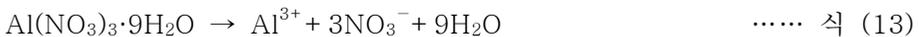


Fig 11. Schematic diagram for the growth of ZnO nanorods using hydrothermal methods on PET substrates.

Table 3. The growth condition of AZO nanorods.

실험 변수	범위	비고
Substrate	PET substrate	
Seed layer	ZnO	
Thickness of seed layer	50 nm	
Growth of ZnO nanorods	Temperature [°C]	90
	Concentration [M%]	0.3
	Growth time [h]	1 hour
Al dopant	Timing [m]	0, 30, 60
	Concentration [wt.%]	5, 10, 25

세 시약의 반응은 아래의 식과 같이 HMT를 DI water에 용해시키면 포름알데히드(HCHO)와 암모니아 (NH₃)로 분해되고, 이 때 NH₃는 용액 안에서 다시 암모늄 이온(NH₄⁺)과 수산화 이온(OH⁻)으로 이온 분해된다. Zn(NO₃)₂·6H₂O는 DI water에 용해되어 Zn²⁺으로 분해되고, 식 10번에서 HMT에서 얻은 OH⁻와 이온 결합을 하여 Zn(OH)₂가 합성된다. 용액 안의 Zn(OH)₂는 수열(hydrothermal)에 의한 에너지를 받으면 ZnO를 얻게 된다. Al(NO₃)₃·9H₂O는 수용액 속에서 알루미늄 이온(Al³⁺)과 수산화질소(NO₃)로 분해되고, 이 때 식 10번에서 HMT에서 얻은 OH⁻와 이온 결합을 하여 Al₂O₃가 합성된다.



3.1.3 전극 형성

플렉서블 기판에서 AZO nanorods의 전기적 특성에 관해 연구하기 위해 E-beam evaporator를 사용하여 Au/Ti 전극을 형성하였다. Ti를 10 nm 증착한 후 Au를 50 nm 증착하는 방법을 사용하였으며, 먼저 증착된 Ti는 전도성과 더불어 AZO nanorods와 Au 전극의 접촉성을 향상시키기 위해 사용되었다. 전극의 모양은 Dot mask 를 사용하였으며, mask의 모양은 그림 12에, 전극 형성 조건은 표 4 에 나타내었다.



Fig 12. The pattern of dot mask.

Table 4. The growth condition of electrode

실험 변수	범위	비고
Substrate	PET substrate	
The structure of surface	AZO nanorods	
Thickness of buffer layer	50 nm	
Formation condition of electrode	Titanium Working pressure	4.5×10^{-6} [Torr]
	Thickness	10 nm
	Aurum Working pressure	4.5×10^{-6} [Torr]
	Thickness	50 nm

3.2 특성 평가 방법

3.2.1 구조적 특성 평가

ZnO buffer layer가 증착된 PET substrate의 표면 및 구조적 특성을 확인하기 위해 원자 힘 현미경(Atomic Force Microscope ; AFM)과 X선 회절 장치 (x-ray diffraction; XRD)를 이용하여 측정하였고,

수열합성법(Hydrothermal methods)에 의해 성장된 AZO nanorods의 형상과 구조적 특성을 측정하기 위하여 전계 효과 주사 현미경(Field Effect-Scanning Electron Microscope ; FE-SEM)과, EDS(Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy)를 사용하였다. 그림 13는 SEM의 기본 동작 원리를 설명한 개략도이다.

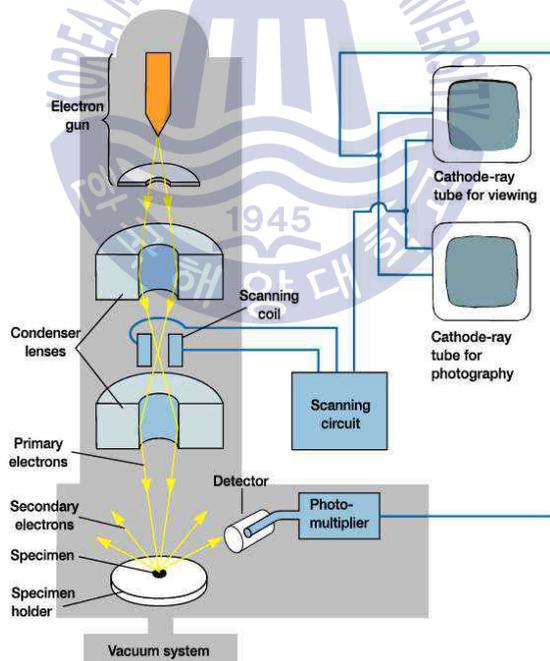


Fig 13. Schematic describing the operation of the SEM.

3.2.2 전기적 특성 평가

수열합성법(Hydrothermal methods)에 의해 성장된 AZO nanorods의 전기적 특성을 측정하기 위하여 Hall measurement system을 사용하여 면저항을 측정하였다.

그림 14.(a)와 같은 임의의 사각형 시편의 표면저항 R 은 식 (15)와 같이 정의된다.

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

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_s 를 표면저항이라고 하며 시편의 한 사각형의 표면저항이고 사각형의 크기에는 무관하다. 표면저항은 ohms/square로 표현된다. 그림 14.(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.

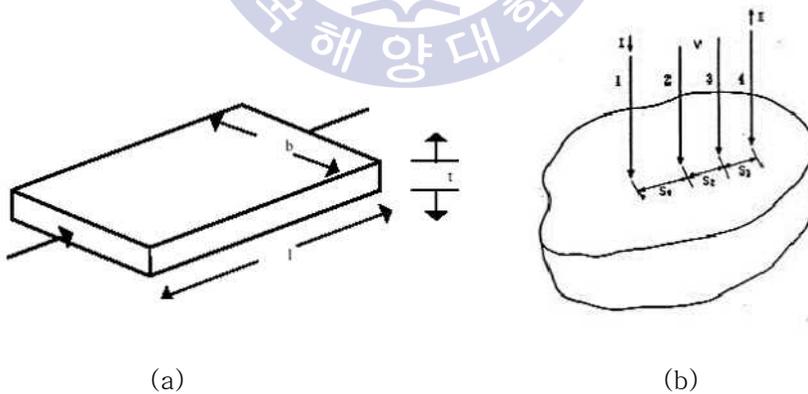


Fig 14. 4-point probe

(a) Sheet resistance measurement by 4-point probe

(b) 4-point probe method

3.2.3 광학적 특성 평가

Flexible 투명전극 제작에 있어서 400 nm에서 800 nm 사이의 투과율은 매우 중요하다. 본 연구에서 제작한 AZO nanorods의 투과율을 평가하기 위해 UV/Vis spectrophotometer (SCINCO-S3100 spectrophotometer, UV-Vis lamp, Korea)를 사용하였고, 그림 15에 나타내었다.

에너지 밴드갭 보다 큰 에너지를 가지는 빛이 입사되면 가전자대에 존재하던 전자가 이 빛을 흡수하여 전도대로 천이하여 에너지 밴드갭 이상의 영역에서는 큰 흡수도를 보이게 된다. 가시광 영역에 입사되는 빛의 진동수는 AZO nanorods 내의 자유전자를 공진시키기에는 크기 때문에 AZO nanorods는 마치 전자들이 없는 것과 같은 상태가 된다. 따라서 입사되는 빛은 통과되어 일반적인 유전체 물질과 같이 작용하고 이상적으로 흡수 계수는 0이 된다. 그러나 자유전자가 결정립계에서 산란되거나 이온화된 불순물이 점전하로서 미소장을 형성시키기 때문에 다소의 광 흡수 및 반사 손실을 보인다.



Fig. 15. UV/Vis spectrophotometer.

제 4 장 결과 및 고찰

본 실험에서는 ZnO 박막을 이용한 플렉서블 기판에서의 나노 막대 성장을 위하여 Sputtering 공정과 수열 합성법을 사용하였다.

buffer layer의 성장 조건은 표 2에 나타내었다. PET 기판의 공정 최대 온도인 256°C를 고려하여 열처리는 하지 않았으며 내부 진공도는 N₂ gas를 이용하여 5 mTorr를 유지하였다. ZnO buffer layer를 증착하기 위해 ZnO(99.99%) 4 inch 타겟을 사용하였고, buffer layer 증착 전, 메탄올과 DI water를 사용하여 초음파 세척을 하였으며, 유기 세척 후 N₂(99.99%) gas를 이용하여 건조하였다. 챔버 내부의 초기 진공도는 TMP(Turbo Molecular Pump)를 이용하여 6×10^{-6} Torr의 상태로 형성하였다.

AZO nanorods의 성장 조건은 표 3에 나타내었다. AZO nanorods의 성장을 위해 Zinc nitrate hydrate(Zn(NO₃)₂·6H₂O, 99%)와 hexa hydrate diamine(HMT, (CH₂)₆N₄, 99%)를 DI water에 용해시켜 교반하였고, Al 도핑을 위하여 aluminum(III) nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃·9H₂O) 첨가하였다. 성장 시간은 1시간으로 고정하였으며, 성장 조건에 따른 AZO nanorods의 구조적, 전기적 특성을 분석하였다. 특성의 분석은 XRD, AFM, FE-SEM, EDS, Hall Effect measurement system, UV-visible Spectrophotometry를 사용하였다.

4.1 buffer layer에 따른 ZnO nanorods의 특성

4.1.1 Bare substrate에 성장된 ZnO nanorods

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

본 절에서는 bare 상태의 PET 기판에서 ZnO nanorods를 성장시켰으며 성장된 ZnO nanorods의 FE-SEM image는 그림 17 (a)에 정리하였다. 그림 17 (a)의 결과와 같이 buffer layer가 존재 하지 않은 bare 상태의 기판에 성장한 ZnO nanorods는 방향성이 무질서 하며 크기 또한 μm 단위로 큰 직경과 길이를 가진 ZnO nanorods가 성장하는 것을 알 수 있다. 또한 ZnO nanorods의 방향성은 수평한 방향에 가까우며 nanorods가 위치하는 영역 또한 매우 불규칙하다. 따라서 전면적에 크기가 균일하고 수직한 방향으로 성장된 ZnO nanorods를 제작하기 위해서는 기판 표면의 후속 처리가 필요하며 본 연구에서는 동종접합 (homojunction) 물질인 ZnO 박막을 도입하였다. ZnO 박막은 다양한 기판과 ZnO의 격자 상수 차이를 줄이는 완충층 역할을 하며 ZnO 핵의 흡착이 용이하도록 buffer layer 역할을 한다. ZnO 씨앗층을 도입한 결과 그림 17 (b)의 결과와 같이 균일한 ZnO nanorods가 성장 되었으며, 이는 녹는점이 약 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 고온을 필요로 하는 장비에서 사용하지 못했던 다양한 플라스틱 기판도 ZnO buffer layer를 이용하면 수열합성법으로도 간단하게 성장이 가능함을 말한다. 이러한 buffer layer 표면의 거칠기와 grain 크기는 성장되는 ZnO nanorods의 특성에 중요한 변수로 작용하며 buffer layer의 구조적 특성 및 거칠기 영향은 4.1.2절에 다루었다.

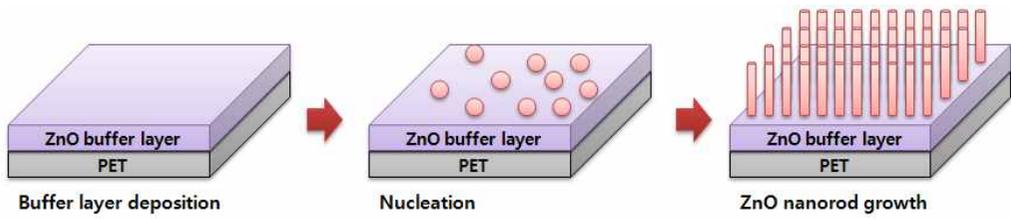


Fig.16 Schematic of typical growth process for the synthesis of ZnO nanorods.

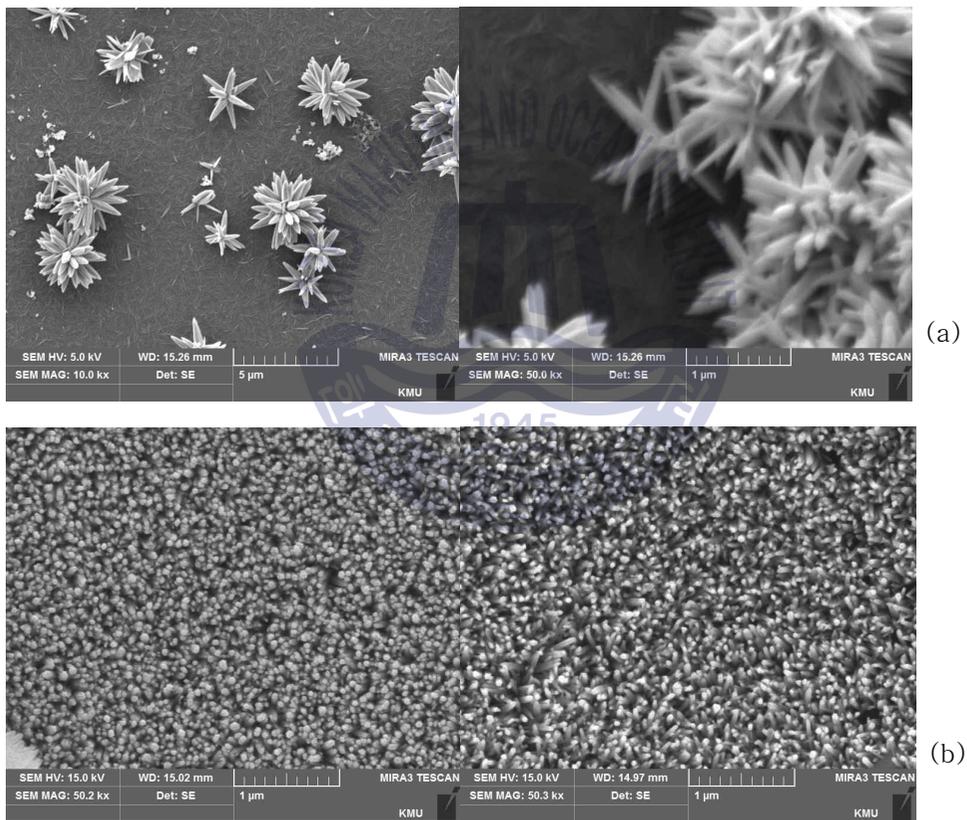


Fig. 17 SEM images of ZnO nanorod grown on (a) bare substrate and (b) ZnO deposited substrate.

4.1.2 buffer layer의 두께 따른 ZnO nanorods의 특성

본 절에서는 이러한 ZnO buffer layer의 두께가 수열합성법으로 성장된 ZnO nanorods 성장에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 실험을 진행하였다.

스퍼터 시스템의 증착 시간을 조절하여 ZnO buffer layer의 두께를 약 50, 100, 150 nm로 PET 기판위에 증착시키고, 각각의 기판위에 수열합성법으로 ZnO nanorods를 성장시켰다. 그림 18은 다양한 두께로 증착된 ZnO buffer layer의 AFM image이며 AFM 결과로부터 도출한 grain size와 RMS의 값은 표 5에 정리하였다.

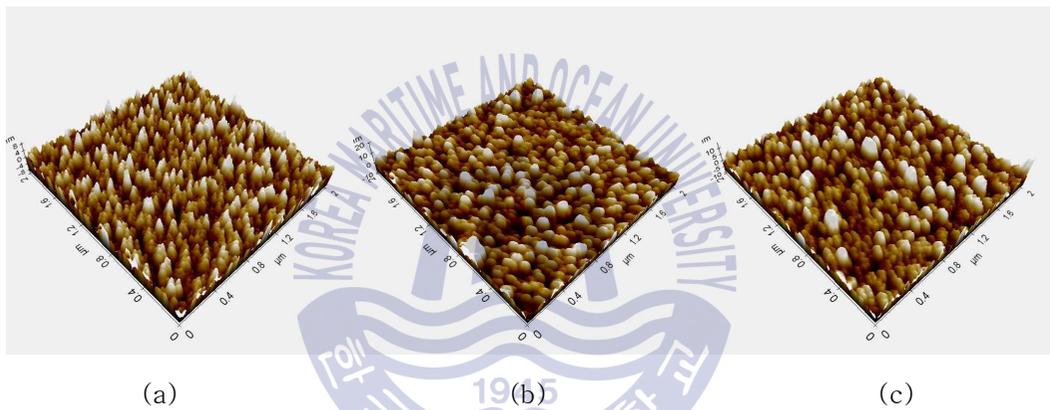


Fig. 18. AFM images of ZnO buffer layer with different thickness.
(a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.

Table. 5. Grain size and RMS (measured by AFM) of ZnO seed layer with different thickness. (a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.

	(a)	(b)	(c)
Grain Size [nm]	75.249	67.824	73.082
RMS [nm]	2.415	3.284	3.195

그 결과 두께가 150 nm로 가장 두꺼운 ZnO buffer layer는 3.195 nm로 가장 거친 표면 형상을 보였으며 50 nm의 두께를 가진 ZnO 씨앗층은 거칠기가 2.415 nm로 가장 smooth한 표면 형상을 나타내었다. grain size는 두께에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 특성을 지니는 buffer layer에 각각 성장된 ZnO nanorods의 FE-SEM 형상 및 구조적 특성은 SEM, XRD로 측정되었다.

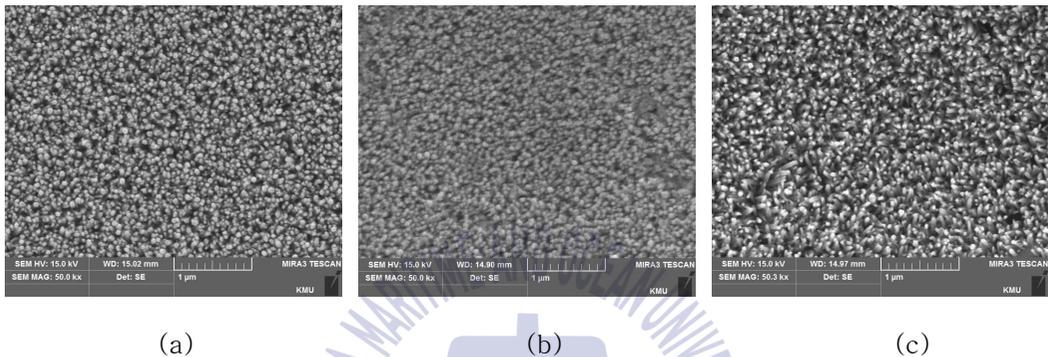


Fig. 19. SEM images of ZnO nanorod on ZnO buffer layer with different thickness. (a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.

그림 19의 FE-SEM image로부터 각 기판에 성장된 ZnO nanorods는 육방정계의 모양을 나타내며 ZnO 고유의 형상으로 성장이 된 것을 알 수 있다. 그 결과로부터 ZnO buffer layer의 두께가 두꺼워 질수록 ZnO nanorods의 직경이 증가함을 알 수 있다. 즉, 가장 거친 표면을 가진 ZnO buffer layer에서 성장된 ZnO nanorods가 가장 큰 직경을 가졌으며 이는 수열합성법에서 성장 과정 시 공급되는 ZnO 입자가 직경의 방향으로도 성장이 활발하게 진행 된 것으로 생각되어진다. 하지만 ZnO nanorods는 수직 방향으로 우선 성장되는 특성을 가지고 있으므로 직경 방향으로 성장이 활발하다는 것은 많은 결함을 내포할 것으로 예상되어지며 그의 결과는 XRD 결과로부터 분석 되었다.

그림 20으로부터 가장 거친 표면에서 성장된 ZnO nanorods는 상대적 XRD (002) peak가 비교적 넓은 반치폭을 나타내었다. 반대로 가장 smooth한 기판에 성장된 ZnO nanorods는 가장 좁은 반치폭을 나타냈다.

따라서 ZnO nanorods 성장에 있어서 buffer layer의 두께에 따른 표면의 거칠기는 ZnO nanorods의 크기 뿐 만 아니라 구조적 특성에 영향을 끼치는 것으로 판단 된다.

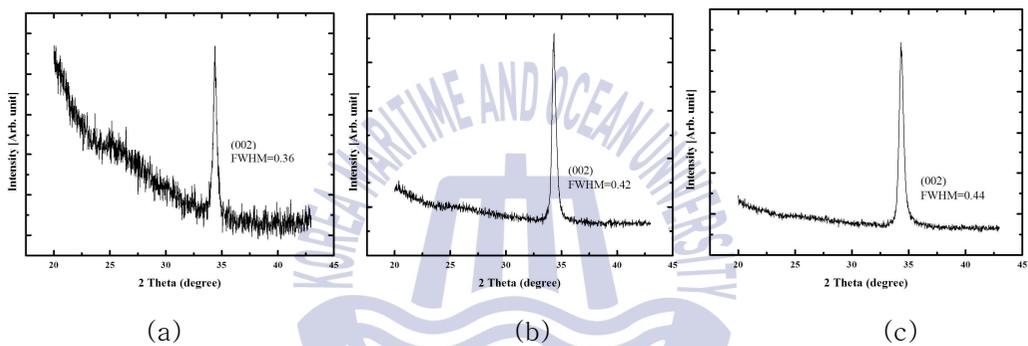


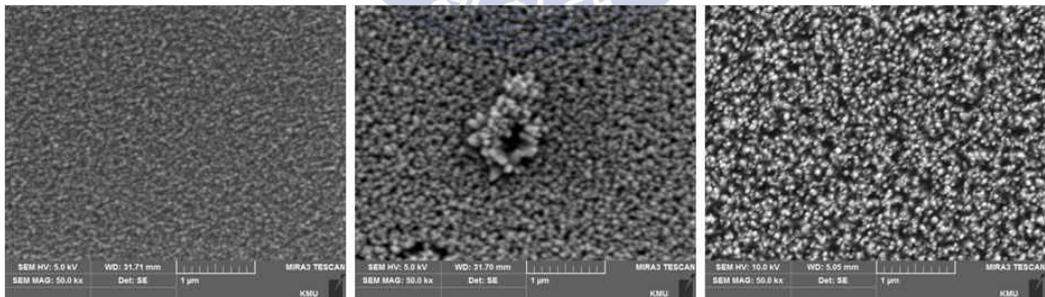
Fig. 20. XRD patterns of ZnO nanorods with different buffer layer thickness. (a) 50, (b) 100, and (c) 150 nm.

4.2 성장 조건에 따른 ZnO nanorods의 특성

4.2.1 성장 온도에 따른 ZnO nanorods

수열합성법으로 성장 시 성장 온도의 증가에 따른 ZnO nanorods의 성장 특성을 알아보기 위하여 solution의 온도를 90, 110, 130℃로 변화시키며 실험을 진행하였으며 농도는 0.3M 로 고정하였다. 성장된 ZnO nanorods는 FE-SEM으로 분석하였다. 사용된 PET 기판은 sputter 시스템을 이용하여 약 50nm의 ZnO buffer layer를 증착하였다. buffer layer가 성장된 샘플은 수용액의 온도가 안정화 되었을 때 샘플을 장착하여 1시간동안 성장시켰다.

그림 21은 성장 농도에 따른 ZnO nanorods의 FE-SEM image를 관찰하기 위한 SEM image이다. 농도에 증가함에 따라 성장된 ZnO nanorods의 직경은 성장 최대 온도인 130℃ 까지 선형적으로 증가하며 큰 변화를 보이는 반면, 길이는 온도에 관계없이 비교적 균일한 크기를 가졌다. 이로써 ZnO nanorods는 수직 방향으로 우선 성장하며, 그 후에 주어진 ZnO 입자는 직경방향으로 성장하는데 공급되어 과포화된 solution에서의 성장은 직경방향으로 활발한 형상을 보여준다. ZnO nanorods의 구조적 특성은 대체적으로 수직 성장함을 알 수 있었지만, 130℃ 이상의 온도에서 열 에너지의 과잉으로 다결정 구조로 여러 방향성을 가지며 성장한 것을 알 수 있다.



(a)

(b)

(c)

Fig. 21. FE-SEM images of ZnO nanorods with different growth temperature.

(a) 90, (b) 110, and (c) 130 °C

4.2.2 수용액의 농도에 따른 ZnO nanorods

수열합성법으로 성장 시 수용액 농도에 따른 ZnO nanorods의 성장 특성을 알아보기 위하여 solution의 농도를 0.05, 0.1, 0.3 M로 변화시키며 실험을 진행하였으며 성장 온도는 90°C로 고정하였다. 성장된 ZnO nanorods는 FE-SEM으로 분석하였다. 사용된 PET 기판은 sputter 시스템을 이용하여 약 50nm의 ZnO buffer layer를 증착하였다. buffer layer가 성장된 샘플은 수용액의 온도가 90°C로 안정화 되었을 때 샘플을 장착하여 1시간동안 성장시켰다.

그림 22은 수용액의 농도에 따른 ZnO nanorods의 FE-SEM image를 관찰하기 위한 SEM image이다. 농도에 증가함에 따라 성장된 ZnO nanorods의 직경은 성장 최대 농도인 0.3 M% 까지 선형적으로 증가하며 큰 변화를 보이는 반면, 길이는 농도에 관계없이 비교적 균일한 크기를 가졌다. 이로써 ZnO nanorods는 수직 방향으로 우선 성장하며, 그 후에 주어진 ZnO 입자는 직경방향으로 성장하는데 공급되어 과포화된 solution에서의 성장은 직경방향으로 활발한 형상을 보여준다.

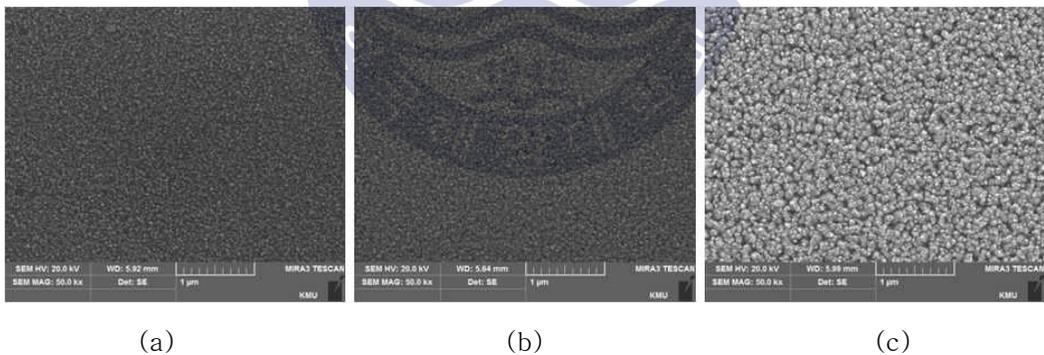


Fig. 22. FE-SEM images of ZnO nanorods with different concentration

(a) 0.05, (b) 0.1, and (c) 0.3 M

4.3 Al doped ZnO nanorods

4.3.1 도핑 방법에 따른 AZO nanorods

저온공정인 수열합성법에서 Al을 성공적으로 도핑하기 위하여 Al dopant를 분말 형태와 용액형태 두가지 방법으로 투입하여 AZO nanorods를 성장시켰고 수용액의 농도와 온도는 각각 0.3M, 90℃로 고정하였다. 성장한 AZO nanorods 는 FE-SEM, EDAX로 분석하였다. 사용된 PET 기판은 sputter 시스템을 이용하여 약 50nm의 ZnO buffer layer를 증착하였다. buffer layer가 성장된 샘플은 수용액의 온도가 90℃로 안정화 되었을 때 샘플을 장착하여 1시간동안 성장시켰다.

1) Al을 분말형태로 투입

AZO nanorods의 성장을 위해 Zinc nitrate hydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%)와 hexa hydrate diamin(HMT, $(CH_2)_6N_4$, 99%)를 DI water에 용해시켜 교반하였고, Al 도핑을 위하여 aluminum(III) nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 분말형태로 첨가하였다. 그림 23는 dopant 투입 형태에 따른 AZO nanorods의 FE-SEM image를 관찰하기 위한 FE-SEM image이며, AZO nanorods의 성분을 분석한 EDAX data는 표 6 에 나타내었다. FE-SEM image와 EDAX data 결과를 통해 Al 을 분말형태로 투입하게 되면, 고르게 용해되지 않아 부분적으로 Al이 과포화되어 이상 성장 하는 것으로 보인다.

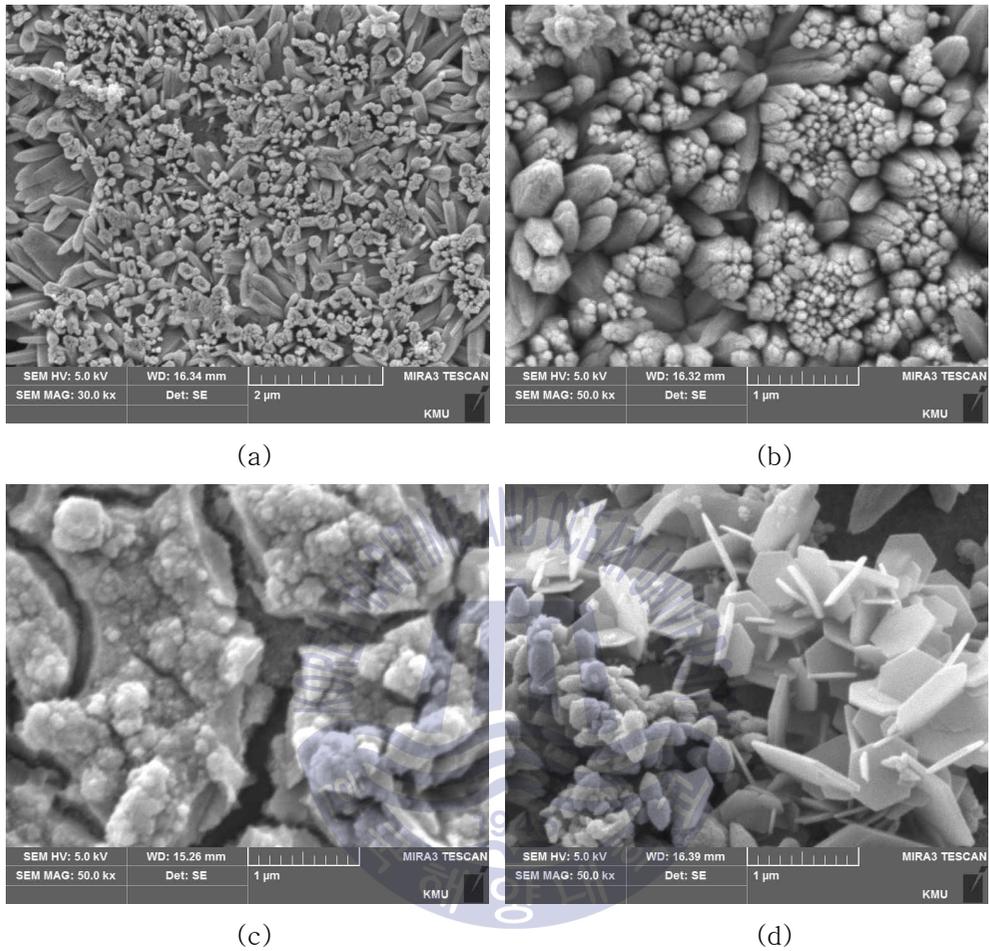


Fig. 23. FE-SEM images of AZO nanorods with Al powder.

Table. 6. EDAX data of AZO nanorod with Al powder.

	(a)		(b)		(c)		(d)	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
Al	0.88	1.50	0.98	1.70	31.80	27.92	7.20	10.09
Zn	85.88	60.44	86.50	61.78	25.83	9.36	72.48	41.91
O	13.24	38.07	12.52	36.53	42.37	62.73	20.32	48.01

2) Al을 용액형태로 투입

AZO nanorods의 성장을 위해 Zinc nitrate hydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%)와 hexa hydrate diamin(HMT, $(CH_2)_6N_4$, 99%)를 DI water에 용해시켜 교반하였고, Al 도핑을 위하여 aluminum(III) nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)을 DI water에 용해시켜 용액형태로 첨가하였다. 그림 24은 dopant 투입 형태에 따른 AZO nanorods의 FE-SEM 를 관찰하기 위한 FE-SEM image이며, AZO nanorods의 성분을 분석한 EDAX data는 표 7에 나타내었다. FE-SEM image와 EDAX data 결과를 통해 Al powder를 DI water에 용해시켜서 투입하면 Al이 골고루 용해되어, 기관의 모든 표면에 고르게 성장한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Al은 DI water에 용해시켜 용액형태로 투입하면 고르게 도핑되는 것을 확인할 수 있었다.

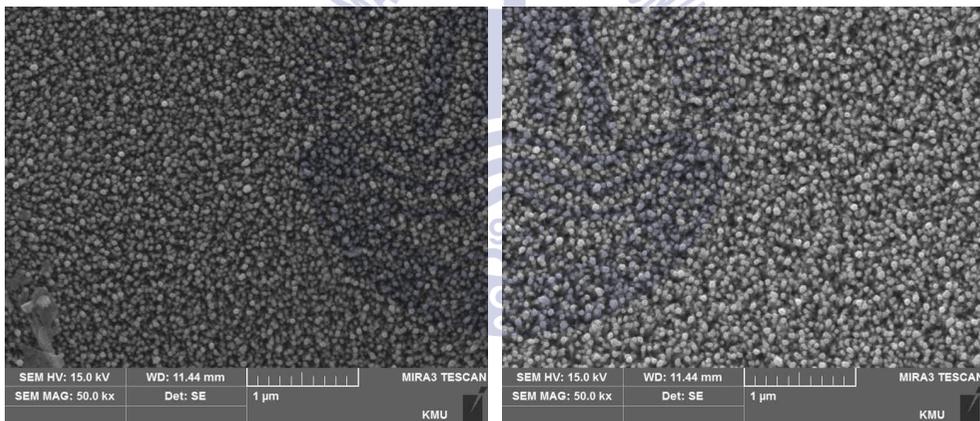


Fig. 24. FE-SEM images of AZO nanorods with Al solution.

Table. 7. EDAX data of AZO nanorod with Al solution.

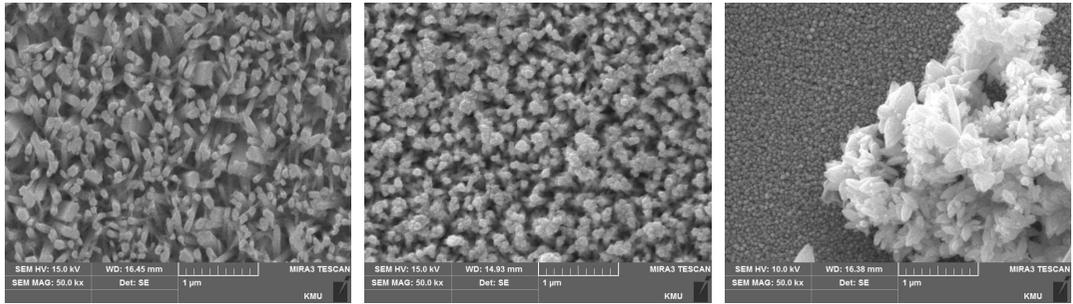
	wt.%	at.%
Al	1.46	2.40
Zn	83.75	56.70
O	14.79	40.90

4.3.2 도핑 시기에 따른 AZO nanorods

수열합성법으로 성장 시 도핑하기가 어렵기 때문에 ZnO를 성장시킨 후 dopant를 투입하였고, 도핑시기에 따른 AZO nanorods의 성장 특성을 알아보기 위하여 dopant의 투입시기를 반응초기, 30분 후, 60분 후로 변화시키며 실험을 진행하였으며 도핑시간은 1시간, dopant 농도는 5 wt.% 로 고정하였다. 성장된 AZO nanorods는 FE-SEM으로 분석하였다. 사용된 PET 기판은 sputter 시스템을 이용하여 약 50nm의 ZnO buffer layer를 증착하였다. buffer layer가 성장된 샘플은 수용액의 온도가 90℃로 안정화 되었을 때 샘플을 장착하여 성장시켰다.

도핑시기에 따른 AZO nanorods의 FE-SEM image를 그림 25에 나타내었다. 구조적 특성을 분석하기 위해 EDAX를 이용하여 샘플의 성분을 분석하였고, 그 결과는 표 8에 나타내었다.

AZO nanorods의 직경은 dopant가 반응초기에 투입되었을 때 전구체와 dopant가 경쟁적으로 반응하여 직경이 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. ZnO nanorods를 30분 성장 시킨 후 dopant를 투입하였을 땐 nanorods의 끝부분만 Al이 부분적으로 도핑된 것을 확인하였고, ZnO nanorods를 1시간 성장 시킨 후 dopant를 투입하였을 땐 이미 Zinc의 반응이 끝난 후여서 Al이 도핑되지 않았다.



(a)

(b)

(c)

Fig 25. The result of FE-SEM about AZO nanorods according to dopant input timing at the growth temperature of 90°C

(a) 반응초기, (b) 30분 후, (c) 60분 후

Table. 8. EDAX data of AZO nanorod according to dopant input timing at the growth temperature of 90°C

(a) 반응초기, (b) 30분 후, (c) 60분 후

	(a)		(b)		(c)	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
Al	1.29	2.13	0.87	1.51	0.27	0.41
Zn	84.15	57.34	86.63	61.97	81.39	51.48
O	14.56	40.53	12.50	36.52	18.35	47.75

4.4 dopant 농도에 따른 AZO nanorods의 특성

수열합성법으로 성장 시 dopant 농도의 증가에 따른 AZO nanorods의 성장 특성을 알아보기 위하여 dopant의 농도를 5, 10, 25 wt.%로 변화시키며 실험을 진행하였으며 도핑시기는 반응초기로 고정하였다. 성장된 AZO nanorods는 Hall effect measurement system, FE-SEM, AFM, XRD, UV-Visible Spectrophotometry로 분석하였다. 사용된 PET 기판은 sputter 시스템을 이용하여 약 50nm의 ZnO buffer layer를 증착하였다. buffer layer가 성장된 샘플은 수용액의 온도가 안정화 되었을 때 샘플을 장착하여 1시간동안 성장시켰다.

4.4.1 구조적 특성

그림 26는 dopant 농도에 따른 AZO nanorods의 FE-SEM image를 관찰하기 위한 SEM image이다. dopant 농도가 증가함에 따라 성장된 AZO nanorods의 직경은 농도가 증가할수록 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 27은 EDAX 결과로, Al source가 증가할수록 nanorods에서 검출되는 Al은 많아 지는 것을 확인 할 수 있었으나, Al source의 증가량에 비해 AZO nanorods에서 검출되는 Al은 크게 증가하지 않았다.

따라서 저온공정인 수열합성법에서 Al을 도핑 하는 것은 매우 어렵다는 것을 확인 할 수 있었다.

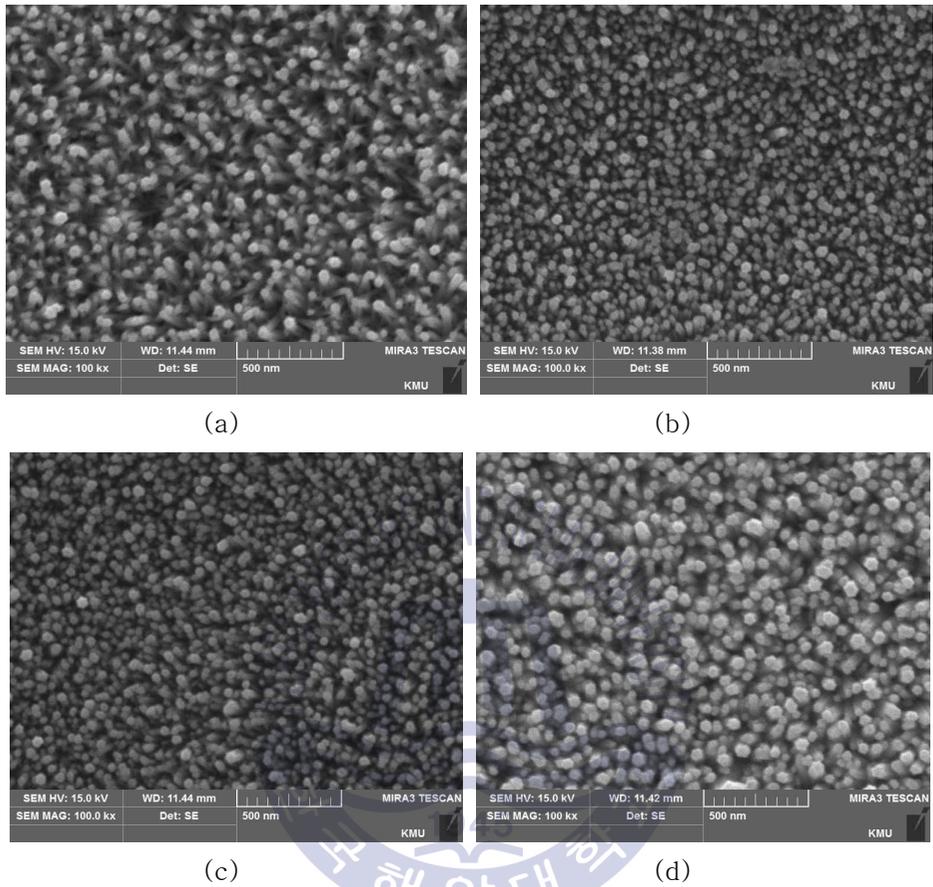
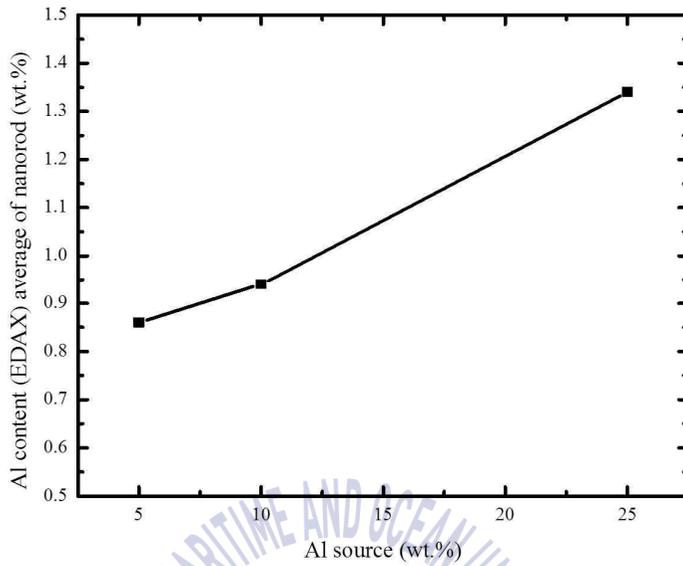


Fig 26. The result of FE-SEM about AZO nanorods according to dopant concentration

(a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 25 wt.%



Al source[wt.%]	5	10	25
Al content average of nanorods[wt.%]	0.86	0.94	1.34

Fig 27. The Al content (EDAX) value of Al-doped ZnO nanorod with different Al source varied from 5 to 25 wt.%

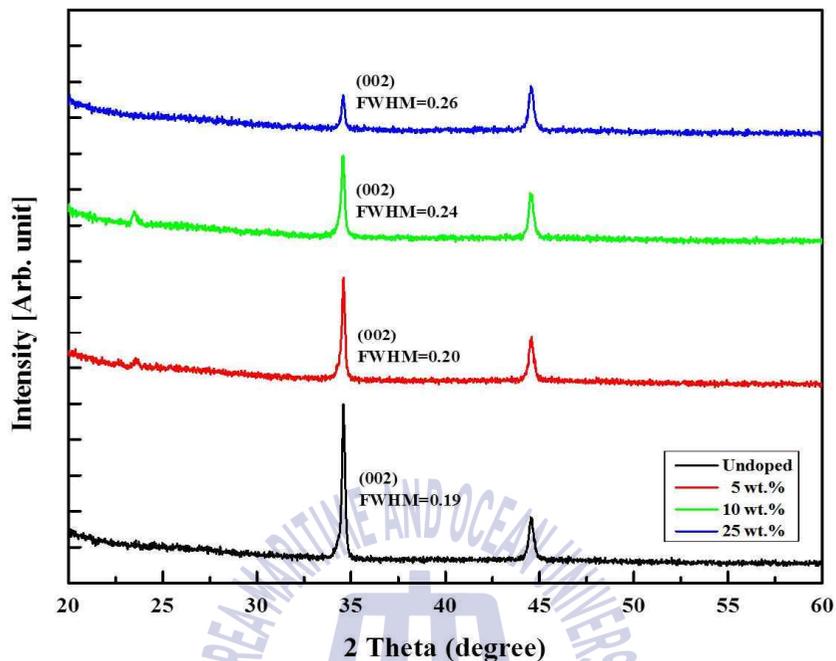


Fig 28. XRD patterns of Al doped ZnO nanorods with different dopant concentration.

그림 28는 AZO nanorods의 XRD patterns을 나타내었다. XRD 결과, 34도 부근의 (002) peak를 통해 결정화가 잘 일어났다는 것을 확인할 수 있었으며, 도핑하지 않은 ZnO nanorods가 가장 우수한 (002) peak 강도와 가장 낮은 반치폭 값을 가졌다. 불순물인 Al이 첨가 될수록 peak의 강도가 약해지며, 반치폭 값이 넓어지는 것을 확인할 수 있었고, 가장 도핑이 많이 된 25 wt.%에서 반치폭 값은 0.26이었다. 이 결과를 통해 도핑농도가 높아질수록 결정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

4.4.2 전기적 특성

전기적 특성은 dot mask를 이용하여 형성한 4개의 전극을 이용하여 Hall effect measurement system을 통해 면저항을 측정하였다. 그림 29은 도핑농도에 따른 면저항이다. 도핑되지 않은 ZnO nanorods의 면저항은 $100 \Omega/\square$ 내외로 측정되었고, 도핑농도가 높아질수록 면저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. Al source가 25 wt.%를 투입하였을 때 AZO nanorods의 면저항은 $70 \Omega/\square$ 까지 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 AZO nanorods는 투명전극에 응용이 가능할 것으로 보여진다.

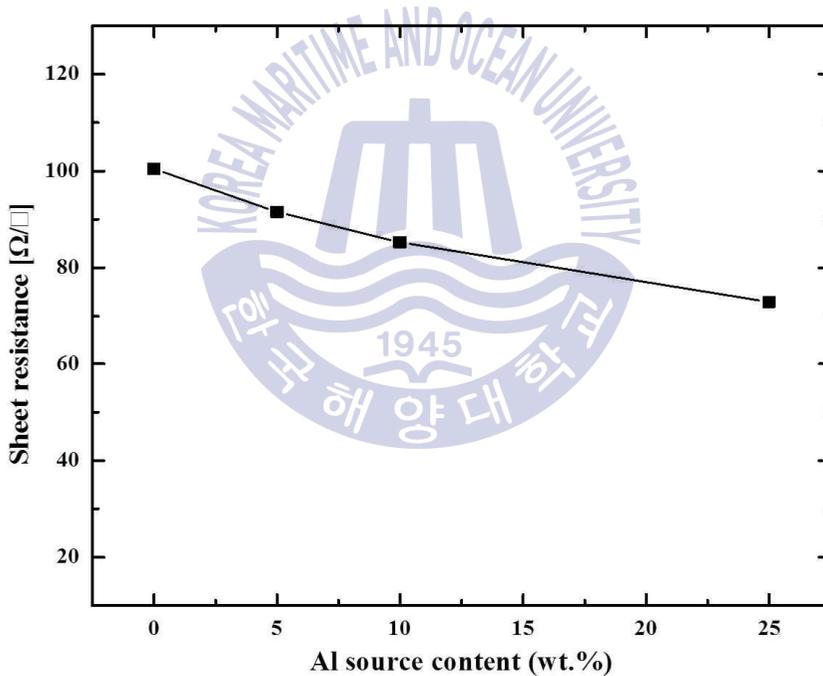


Fig 29. The Sheet resistance of AZO nanorods according to Al source

4.4.3 광학적 특성

AZO nanorods의 광학적 특성을 보기 위하여 UV-Visible Spectrophotometry를 이용하여 투과도를 측정하였다. 그림 30은 도핑농도에 따른 투과도이다. Al이 도핑된 ZnO nanorods는 가시광 영역인 400 ~800 nm에서 80% 이상의 우수한 투과율을 나타내었다. 하지만 도핑 농도가 높아질수록 높은 조성비로 인하여 광학적 흡수가 덜 일어난 것을 확인할 수 있었다. 이는 Al의 조성비에 따라 결정성이 떨어지는 것을 나타내며, AZO nanorods를 Flexible 투명전극에 응용하기 위하여 조성비를 적정수준으로 조절할 필요가 있음을 나타낸다.

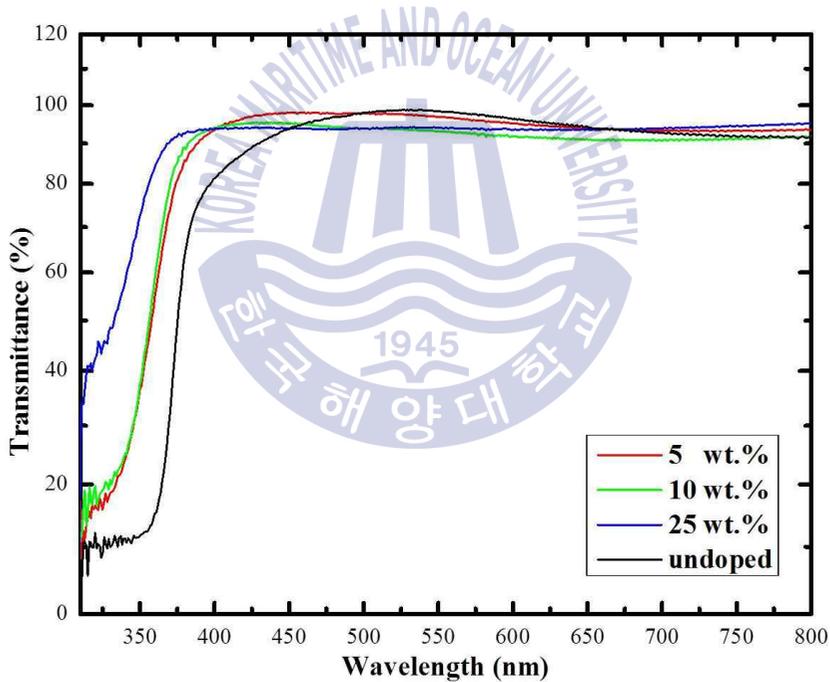


Fig 30. The Transmittance of AZO nanorods according to Al source

제 5 장 결 론

본 연구에서는 ITO를 대체하여 플렉서블 투명전극에 응용하기 위한 AZO nanorods를 수열합성법으로 성장시키고 성장 조건에 따른 특성에 대해 연구하였다. 플라스틱 기판에 nanorods를 성장시키기 위하여 buffer layer를 도입하였고 RF magnetron sputter를 사용하였다. 이후 수열합성법으로 ZnO nanorods를 성장시켰고, Al을 도핑하기 위하여 도핑 방법에 관한 연구를 진행하였다. 성장된 AZO nanorods의 특성을 분석한 결과 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 녹는점이 낮아 고온 공정이 불가능한 비정질의 Plastic 기판에 ZnO nanorods를 성공적으로 성장시키기 위하여, ZnO buffer layer를 도입하여 수열합성법으로 ZnO nanorods를 성장시켰다.

2. buffer layer의 두께에 따른 ZnO nanorods의 특성을 분석한 결과 두께가 150 nm의 두께로 가장 거친 표면을 가진 ZnO buffer layer에서 성장된 ZnO nanorods는 큰 직경을 가졌으며 방향성이 없이 성장하였다. 반면 50 nm의 두께로 부드러운 표면에서 성장된 ZnO nanorods는 가장 작은 직경을 가졌으며, XRD 결과로부터 가장 우수한 특성을 나타내었다.

3. ZnO nanorods에 Al을 도핑하기 위해 Al dopant의 투입형태와 투입시기를 변화시킨 결과, 용액형태로 기판과 동시에 투입하는 것이 가장 효과적인 것으로 판단되었다.

4. Al dopant의 농도에 따른 Al doped ZnO(AZO) nanorods의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 분석한 결과, 도핑 농도가 증가함에 따라 면저항은 낮아졌지만, 결정성은 조금 열화되었다. 광학적 특성은 가시광 영역에서 80%이상의 우수한 투과율을 나타내었다.

5. AZO nanorods를 성장시키고 특성을 분석한 결과, AZO nanorods는 우수한 특성을 가졌으며, 투명전극의 조건인 면저항 $\leq 100 \Omega/\square$, 투과도 $\geq 80\%$ 을 만족하여 투명전극에 사용하기 적합하다고 판단되었다.

참고문헌

- [1] M.Y Jin, J.H Kim, "Flexible Display Technology and Market", Displaybank, Physics and high-tech, pp33-39 (2008)
- [2] Roy G. Gordon, MRS Bull. vol 25, no. 16, pp. 52`57, (2000)
- [3] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films, vol. 102, no 1, pp. 1-35, (1983)
- [4] A. L. Dawar and J. C. Joshi, J. Mater. Sci. 19, p. 1, (1984)
- [5] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Chap.2(Institute of Physics, Bristol), (1995)
- [6] W. W. Wensa, A. Yamada, K. Takahashi. M. Yoshino and M. Konagai, J. Appl. Phys. 70, 7119 (1991).
- [7] D. C. Reynolds, D. C. Look and B. Jogai, Solid State Commun. 99, 873 (1996).
- [8] D. C. Look, Mater. Sci. Eng. B. 80, 383 (2001).
- [9] H. S. Kang, J. W. Kim and S. Y. Lee, J. Appl. Phys. 95, 1246 (2004).
- [10] Gyu-Chul Yi, Chunrui Wang, Won Il Park, Semicond. Sci. Technol. 20, S22-S34 (2005)
- [11] B.Z. Dong, G.J. Fang, J.F. Wang, W.J Guan, and X.Z. Zhao J. Appl. Phys., 101, 033713 (2007).
- [12] T. Minami, Y. Minamino, S. Ida and T. Miyata, Thin Solid Films, 416, 92- 96 (2002).
- [13] 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).
- [14] S. Nakamura, Jpn. Appl. Phys 30. L1705 (1991)
- [15] Y. Chen, D. Bangnall and T. Yao, Master. Sci. Eng. B75, 190 (2000)
- [16] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters 38, L1205 (1999)
- [17] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 84. 4562(2004)
- [18] M. H. Francombe and S. V. krishnaswamy, J. Vac. Sci. Technol. A8, 1382, (1990)

- [19] S. Limpijumnong and S. Jungthawan, Phys. Rev. B 70, 054104 (2004)
- [20] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters 38, L1205 (1999)
- [21] 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)
- [22] S. Limpijumnong and S. Jungthawan, Phys. Rev. B 70, 054104 (2004)
- [23] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 84, 4562(2004)
- [24] 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).
- [25] S. Limpijumnong and S. Jungthawan, Phys. Rev. B, 70, 054104 (2004).
- [26] K. L. Chopra et al. Thin Solid Films 102(1983)
- [27] E. Leja, A. Kolodziei, T. Pisarkiewicz and T. Stapinski, Thin Solid Films, 76, p. 283 (1981)