

2005 Tech-Issue

Emerging S&T Report

ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

홍재민 · 이혁재

머 리 말

21세기는 지식과 정보가 그 국가의 경쟁력을 좌우하는 지식 기반 산업사회로 나아가고 있으며, 최고가 아니면 살아남을 수 없는 무한경쟁시대가 되어가고 있습니다. 이러한 변화 속에서 각 국가에서는 미래 유망기술(Emerging Technology)을 선정하여 국가 역량을 집중함으로써 차세대 국가경쟁력을 확보하려는 여러 가지 노력을 기울이고 있습니다.

최근 우리나라에서도 미래 유망기술에 대한 관심이 어느 때 보다도 증대되고 있는 가운데, 한국과학기술정보연구원에서는 과학계량학적인 방법으로 미래 국가 유망기술을 예측하기 위한 일련의 연구를 수행하고 있습니다.

본 보고서는 과학기술정보데이터베이스(SCIE)에서 최근 6년간 분야별 피인용도가 높은 핵심논문들을 가지고 정보계량학적인 분석을 행하여 선정된 핵심 유망 연구영역에 대해 관련 국내전문가들의 자문을 토대로 작성된 R&D 동향보고서입니다. 본 보고서가 관련 과학기술정보를 국내에 확산시키고, 미래 국가유망기술의 전략적 육성을 위한 연구개발 활동에 작으나마 도움이 되었으면 합니다.

마지막으로 본 보고서를 집필한 저자들의 노고에 감사드리며, 본고의 내용은 한국과학기술정보연구원의 공식의견이 아님을 밝혀둡니다.

2005년 12월

한국과학기술정보연구원

원 장 조 성 화

목 차

제1장 서 론	1
1. 연구의 배경	1
2. 연구의 방법	2
제2장 기술의 개요	3
1. 기술에 대한 정의	3
2. 중요성	4
3. ZnO 나노와이어 합성	5
제3장 국내외 기술개발동향	9
1. 국내외 연구개발 동향	9
가. 전자 소자	9
나. 광전소자	13
2. 특허기술 동향	21
가. 나노 와이어 특허 분석	21
나. ZnO 나노 와이어 특허 분석	23
3. ZnO 나노 와이어 연구동향	24
가. ZnO 나노 와이어 발표 논문	24
나. 국가별 ZnO 나노 와이어 논문 발표 현황	25
제4장 결론 및 제언	27
1. 현재 관심 연구영역	27
2. 향후 관심 연구영역	28
참고문헌	29

그림 목차

〈그림 2-1〉 Carbon thermal reduction vapor transport 방법에 의한 ZnO 나노 와이어의 합성	7
〈그림 2-2〉 n-type 실리콘 기판위에 잘 정렬된 나노 와이어의 SEM 사진	7
〈그림 2-3〉 전계방출 분석 시스템의 개략도	8
〈그림 2-4〉 550°C, 실리콘 기판에서 성장한 ZnO 나노 와이어의 방출 전류 밀도(4번 측정)	8
〈그림 3-1〉 수직 합성된 ZnO 나노선의 전자현미경 사진	12
〈그림 3-2〉 VSG-FET의 제작공정	13
〈그림 3-3〉 ZnO 나노선 레이저 구조 및 발광 스펙트럼	14
〈그림 3-4〉 ZnO 나노 와이어의 광응답	15
〈그림 3-5 (a)〉 Ga가 도핑 된 바늘형태의 ZnO	17
〈그림 3-5 (b)〉 Ga가 도핑 된 바늘형태의 ZnO 나노 와이어 전계방출 ..	17
〈그림 3-6〉 구리촉매로 성장된 ZnO 나노 와이어의 전계방출	18
〈그림 3-7〉 ZnO 나노 와이어의 SEM 이미지	20
〈그림 3-8〉 ZnO 트랜지스터의 산소 압력에 따른 current-voltage (I-V) 특성	21
〈그림 3-9〉 나노 와이어 연도별 공개 특허 수	22
〈그림 3-10〉 나노 와이어 연도별 공개 누적 특허 수	22
〈그림 3-11〉 ZnO 나노 와이어 연도별 공개 특허 수	23
〈그림 3-12〉 ZnO 나노 와이어 발표 논문 수	25
〈그림 3-13〉 국가 별 ZnO 나노 와이어 발표 논문 수	26

제 1 장

서 론

1. 연구의 배경

- 21세기 지식기반사회에서 과학기술경쟁력은 국가경쟁력의 원천이며, 이에 세계 각국들은 미래의 경쟁에 살아남기 위해 핵심기술과제를 선정하여 연구개발에 박차를 가하고 있음.
- 우리나라 과학기술부도 2005년 6월 ‘미래국가유망기술위원회’를 구성하여 ‘과학기술예측조사(2005-2030)’ 결과(2005년 5월, 국가과학기술위원회 보고)에서 도출된 기술후보군을 바탕으로 『미래 국가유망기술 21』을 선정하여 발표한 바 있음.
- 또한 한국과학기술정보연구원(KISTI)에서는 2005년 SCIE 논문데이터베이스를 이용한 정보계량학적 분석을 통해 『미래 유망연구영역 선정연구』를 시도하였으며, 본 보고서는 그 결과에 기초하여 최근 2~3년간 논문의 인용도가 급속히 높아지고 있는 유망 연구영역을 중심으로 기술논평 형식으로 풀이한 심층적 Expert Review임.

2. 연구의 방법

- 한국과학기술정보연구원에서는 SCIE 데이터베이스에 등록된 논문(1999~2005년 상반기까지 발표된 논문) 중에서, 각 연도 및 각 분야별(저널분류 22분야)로 피인용수가 상위 1%인 고인용 논문(HCP: Highly cited papers)을 추출하고 공인용분석(Co-citation analysis) 및 동시단어분석(Co-word analysis) 등의 과학계량학적 방법들과 전문가 평가(Expert evaluation)를 통해 ‘미래 유망연구영역’을 도출하였음.
- 상기 도출된 미래 유망연구영역 중에서 통계학적 방법으로 최근 논문의 인용도가 급격히 상승하는 연구영역을 과학기술 분야별로 추출하여 본 테크이슈 보고서의 주제로 삼았음.
- 본 보고서는 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용 분야에 있어서 최근 많이 발표되고 있는 논문들을 종합하여 관련 분야 연구에 대한 기초 지식과 함께 세계적인 연구동향을 개괄적으로 살펴보고, 미래 핵심기술로 자리잡기 위한 연구개발 전략을 제시하였음.



제2장

기술의 개요

1. 기술에 대한 정의

○ 나노와이어

- 나노와이어(nanowire)란 길이는 수 마이크로에서 수십 마이크로미터, 지름은 100 nm 이하의 장경비(aspect ratio)가 매우 큰 머리카락 모양의 1차원 나노 구조물을 가리킴. 나노와이어는 크기효과 (size confinement) 뿐만 아니라 단결정성(single crystallinity), 1차원성으로 인해 새로운 물리적, 화학적 성질을 가지면서도 면적 밀도(area density), 표면 보호(passivation), 공간고립(spatial isolation), 전기 주입, 소자공정의 수월성 등에서 상대적으로 우수하기 때문에 국내외 나노기술 연구그룹들의 집중 연구대상이 되고 있으며, bottom-up 방식의 반도체 나노소재/소자 구현에 있어 가장 유망한 기본단위(building blocks)로 널리 인정받고 있음.

2. 중요성

○ ZnO 나노와이어

- 최근 나노 재료의 합성에 많은 관심이 모아지고 있으며, 특히 기능성 나노 소자를 제조하기 위한 반도체 나노 와이어의 다양한 합성법이 속속 보고되고 있음. 또한 이들 재료를 이용한 전계효과 스위치(electric field-effect switching, FET), 단전자 트랜지스터(single electron transistor, SET), 바이오 및 화학센서, 발광(luminescence) 소자 등 나노 소자로서의 성능도 입증되고 있음. 이들 중 ZnO 는 $E_g = 3.35 \text{ eV}$ 의 직접 밴드갭 n-형 반도체로서 나노 소자로서의 응용이 특히 기대되는 물질임.
- ZnO는 흡착종에 따른 표면의 전하분포 변화를 바탕으로 하는 가스 센서로도 이용됨. 나노 구조체는 체적대비 표면적이 크기 때문에 감도가 탁월함. ZnO는 또한 압전 특성을 가지고 있기 때문에 표면 탄성과 소자로도 이용됨. Au 촉매 위의 특정 위치에서 고온 기상 증착법에 의하여 ZnO의 핵 생성 및 성장이 일어난다고 보고됨. 1-D ZnO 나노 구조체는 양자효과 및 나노 차원 전하이동 연구의 매력적인 후보 물질임.
- ZnO 나노로드의 큰 표면적과 생체 안정 특성은 가스 및 화학센서, 생체의료 분야로의 응용에 유리함. 핵 생성 위치를 제어할 수 있다는 점은 마이크로 레이저 및 기억 소자 어레이로서의 응용 가능성을 보여줌. 최근 대부분의 ZnO 관련 연구는 합성법 개발에 치중되어

있으며, 일부 산소 분위기 하에서 UV 조사에 따른 전도도의 변화와 같은 전기적 특성에 대하여 보고됨. 서로 다른 종의 가스에 대한 선택성은 하나의 칩 위에서 서로 다른 금속 산화물(예, SnO₂, ZnO, CuO, WO₃)로 이루어진 어레이에 의해 구현될 수 있음. ZnO는 유리와 같은 저가의 기판 위에서 낮은 온도로 성장시킬 수 있기 때문에 투명 전자 소자의 응용 가능함.^[1,2]

3. ZnO 나노와이어 합성

- ZnO 나노 와이어는 기체-액체-고체(vapor-liquid-solid) 메카니즘, 기상 반응 및 AAO(Anodic Aluminum Oxide) 기공 내의 금속의 산화 등의 방법으로 합성됨. 기본적인 물성 연구나 소자의 개념 확인은 하나의 소자 시제품을 통하여 가능하지만, 실용화를 위한 나노 소자의 집적에는 임의의 원하는 위치에 나노 와이어를 합성해야 하며 이를 위해서는 특정 위치에서 나노 와이어의 핵 생성과 성장이 일어나도록 제어할 수 있도록 하여야 하고, 원하는 디바이스 플랫폼과 호환성이 있어야 함. 원자 수준에서 제어가 가능한 기체 소스로부터 나노와이어를 합성한다면 길이 방향으로의 조성을 제어할 수 있음.^[1,2]

- MBE를 이용한 ZnO 나노와이어 합성

- 저온MBE (Molecular Beam Epitaxy) 조건을 제어하

6 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

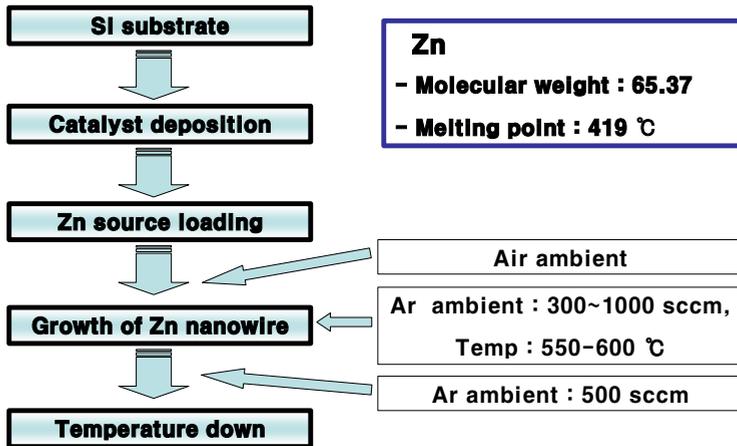
면 ZnO는 증착된 촉매 금속 위에서만 핵 생성 및 성장이 일어남. 이 방법으로 직경이 15 nm인 단결정 ZnO 나노 와이어를 특정 위치에만 성장시킬 수 있음. 일반적인 MBE 시스템에서 챔버 기본 압력을 $\sim 5 \times 10^{-8}$ mbar 로 유지하고, 플라즈마 방전 오존 발생기를 써서 제조한 O_3/O_2 비가 1-3 % 인 혼합 가스를 산화제로 사용함. 양이온은 고순도(99.9999%) Zn 금속을 이용한 Knudsen effusion cell에 의하여 공급하며, 양이온과 O_2/O_3 분압은 기판에 위치한 이온 게이지로 측정함. 오존 발생기와 챔버 사이의 리크 밸브를 조절함으로써 O_3/O_2 혼합물의 압력을 5×10^{-6} 에서 5×10^{-4} mbar 의 범위에서 변화시키고, Zn 의 압력은 5×10^{-7} 에서 4×10^{-6} mbar 범위에서 변화시킴. 기판은 native SiO_2 로 덮인 Si를 사용함.^[1]

○ CVD 를 이용한 ZnO 나노와이어 합성

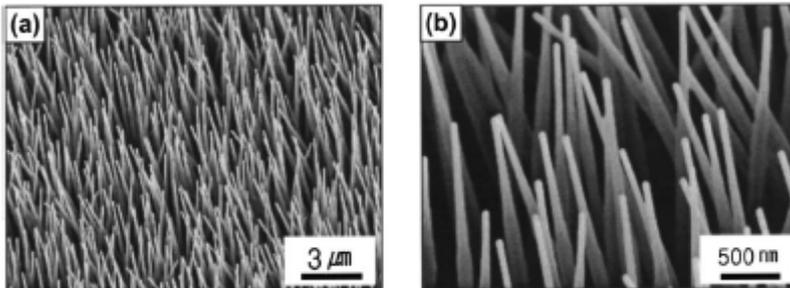
- 열화학기상증착 장치의 반응로 내부에 Zn powder를 장착하고, Ar 가스를 공급하여 Co 촉매금속이 증착된 n-type 실리콘 기판 위에 단결정 ZnO 나노 와이어를 수직으로 합성시킴. <그림 2-1>은 Carbon thermal reduction vapor transport 방법에 의한 ZnO 나노 와이어의 합성을 보여줌. <그림 2-2>는 합성된 ZnO 나노 와이어로 성장 길이는 15 μm 이고, 직경은 50 nm 정도로 aspect ratio 효과가 크게 나타남.
- 전계방출 특성 평가는 <그림 2-3>에 보안 바와 같이 2×10^{-7} torr 이하의 고진공 챔버에서 측정하며, <그림

2-4)는 측정 결과를 나타냄. 측정 결과 turn-on 전계가 $6.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 전류밀도가 $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 으로 측정되었고, $11.0 \text{ V}/\text{m}$ 에서의 최대 전류 밀도는 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 측정됨. 이러한 결과는 ZnO 나노와이어가 평판 디스플레이의 에미터로 적용되기에 충분한 가능성을 보여줌.^[3]

<그림 2-1> Carbon thermal reduction vapor transport 방법에 의한 ZnO나노와이어의 합성^[4]

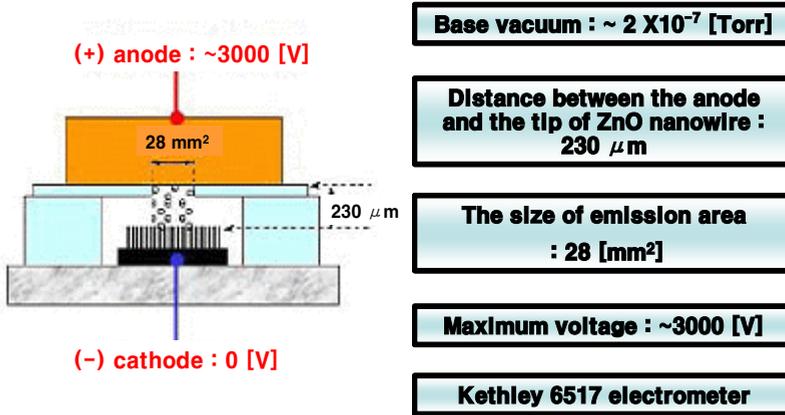


<그림 2-2> n-type 실리콘 기판위에 잘 정렬된 나노 와이어의 SEM 사진^[3]

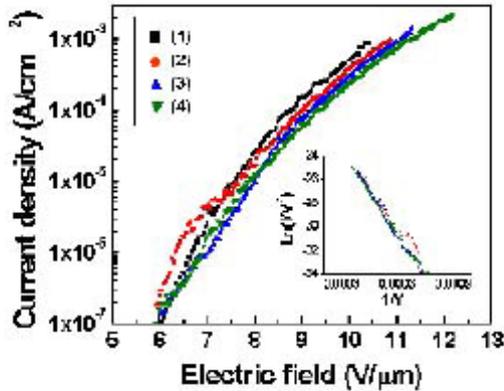


8 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

<그림 2-3> 전계방출 분석 시스템의 개략도^[4]



<그림 2-4> 550°C, 실리콘 기판에서 성장한 ZnO 나노 와이어의 방출 전류밀도(4번 측정)^[3]



제3장

국내외 기술개발동향

1. 국내외 연구개발 동향

가. 전자 소자

○ 반도체 나노 와이어 소자기술의 개요

- 현재의 반도체 소자제작 기술은 리소그래피 기술에 기반을 둔 Top-Down 방식을 기초로 하는 반면 나노 와이어 소자기술은 자발적인 형성 과정에 기반을 두고 있는 Bottom-Up 방식을 기초로 함. 이는 자연에 존재하는 원자들 사이의 결합력을 이용하여 나노크기의 구조를 형성하고 이러한 구조를 배열하여 소자를 만드는 방법임. 현재 이러한 방식은 원자 몇 개로 이루어진 수 나노 크기까지 작은 물질을 합성할 수 있으며 Top-Down 방식과 비교하여 불 때 기존의 공정을 단순화할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있어 나노기술의 새로운 경향으로 자리 잡아 가고 있음. 또한, 자발적인 형성은 일반적으로 높은 결정성을 가지게 되는데 이는 향상된 광학적·전기적 특성을 가지는 고품위의 소자를 제작하는 것을 가능하게 하여 Top-Down 방식의 소자

10 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

와의 차별성을 증대시킴.^[4]

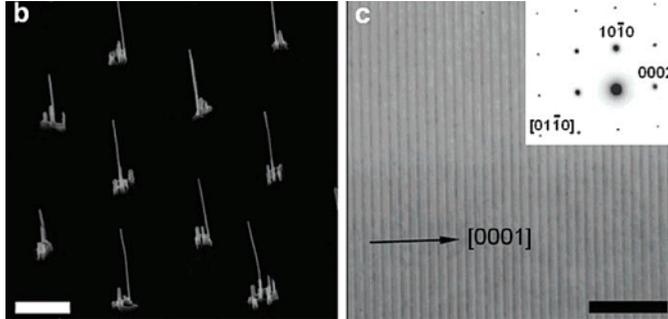
- 또한 반도체 나노 와이어 소자기술은 일반적인 고전 물리학 뿐 아니라 양자물리학의 영역에서 다루어지며, 반도체 소자기술에 양자 구속 효과에 의한 물리적인 성질을 새로이 적용시키려는 기술적인 변화를 기초로 함. 일반적으로 저차원 나노물질은 넓은 체적 대비 표면적과 양자 구속 효과로 인하여 벌크와는 다른 전기적, 광학적, 화학적, 열적 특성을 보임. 특히, 반도체 나노 와이어는 저차원 나노구조 중에서도 1차원 나노구조이며 이는 전하의 이동에 최적화된 가장 저차원의 나노구조로 알려짐.^[5]
- 0차원 나노구조의 경우 모든 방향에 대하여 양자 구속 효과가 나타나므로 높은 양자 효율을 가지고 있지만 각각의 나노구조가 점의 형태로 이루어져 전하의 이동 채널을 형성하기에 부적합하며, 2차원 나노구조의 경우는 한 방향으로만 전하가 구속되고 있어 상대적으로 1차원 나노구조에 비하여 양자효율이 떨어진다는 단점을 가짐. 이는 반도체 나노선이 다른 나노구조들과 비교하여 전자 소자의 단위소자구성에 적용되기에 적합함을 나타냄.
- 반도체 나노 와이어 소자기술은 위에서 언급한 바와 같이 자발적인 형성의 차별화된 공정을 통하여 얻어지는 높은 결정성의 나노 크기 반도체를 통하여 높은 전하 이동·양자 효율 및 높은 화학적, 기계적 안정성 등을 가지는 소자를 개발하는 것을 의미하며 차세대 고성능 소자를 제작하기 위한 새로운 접근으로써 다양한

기술적인 시도가 이루어지고 있음.

- 수직형 서라운드 게이트 나노 와이어 전계 트랜지스터
 - 소자의 플랫폼에 직접적으로 반도체 나노 와이어를 집적화하는 기술이 NASA의 나노 기술 연구센터에서 개발하였음.^[6] 현재까지의 일반적인 나노 와이어 소자화 기술이 나노 와이어를 합성된 기판 상에서 분리하여 다른 기판에 배열하는 방식의 접근으로 이루어졌다면 VSG-FET(Vertical Surround Gate Field-Effect Transistor)는 기판위에 수직으로 나노와이어를 형성하여 바로 집적화하는 공정을 사용하는 새로운 접근방식임.
 - 일반적인 분리-배열 공정은 시작품을 제작하기에는 적당하지만 고도의 리소그래피 기술을 요구하는 문제점을 가지고 있는 반면, 리소그래피와 에칭공정을 줄여주는 장점이 됨. 또한 나노 와이어를 완벽히 둘러싸고 있는 게이트 구조는 소자 동작특성의 향상을 가져올 것으로 예견됨.^[7,8]
 - <그림 3-1>은 마이크로패터닝된 Au촉매에서 수직으로 정렬되며 성장한 나노선의 전자현미경 사진으로 이들은 각각의 촉매에 의해 약 200 nm 정도로 분리되어 성장되었으며 약 40 nm 정도의 지름을 가짐. 이러한 수직합성을 위해 SiC(0001)의 박막이 형성된 4H-SiC 기판이 사용되었으며 기판의 p+, n+도핑에 따라서 제작된 VSG-FET가 각각 p채널과 n채널로 형성됨. <그림 3-2>는 제작공정을 나타냄.

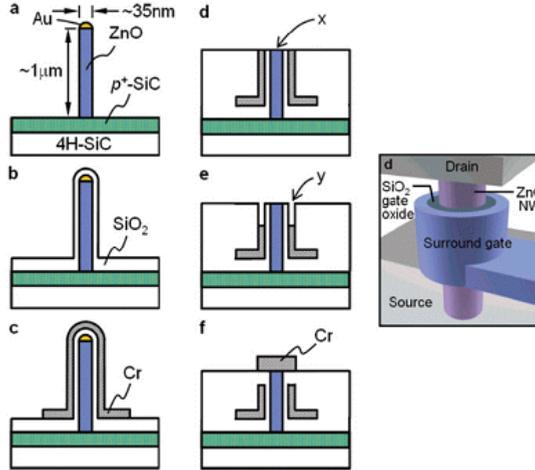
12 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

<그림 3-1> 수직 합성된 ZnO 나노선의 전자현미경 사진



- 제작된 나노선의 소자특성이 측정되었는데 전류이득의 경우 하나의 나노 와이어에서 n형의 경우 50 nS와 p형의 경우 35 nS($V_{DS} = 1$)를 나타냄. 유효 이동도 측정에서는 전자의 이동도가 $0.53 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 정공의 이동도가 $0.23 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 이 수치는 이전의 마이크로 스케일의 ZnO 박막 트랜지스터와 비슷한 정도임. 또한 sub threshold gradient는 n형과 p형에서 각각 170, 130 mV/decade를 나타내어 높은 값을 가지고 있으며 탄소나노튜브를 이용한 FET와 견줄만한 수치이지만 최상의 실리콘 FET(70 mV/decade)에는 미치지 못하는 결과로 VSG-FET의 제작에서 균일하고 높은 유전율의 유전막과 소스, 드레인에서의 전도 채널이 항상 등을 통하여 극복되어질 필요성을 가짐. 하지만 반도체 나노 와이어를 집적화하여 나노소자를 구현할 수 있는 구조를 제시하였다는 점에서는 큰 의미를 지내고 있음.

<그림 3-2> VSG-FET의 제작공정



나. 광전소자

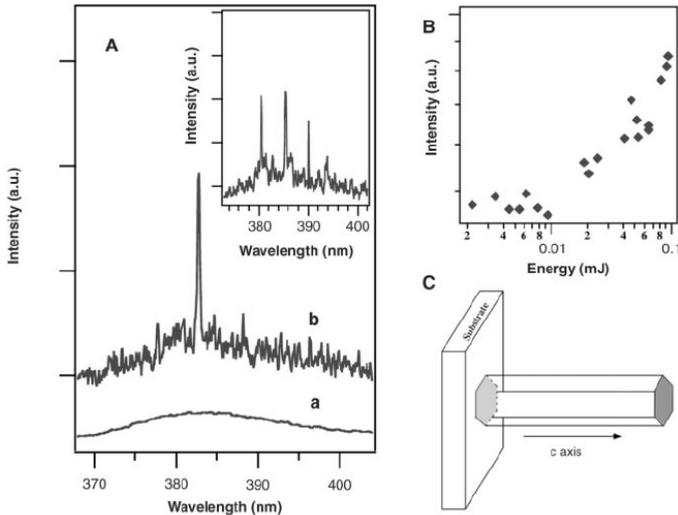
○ 나노레이저

- 반도체 나노 와이어의 끝부분에서 일어나는 응집성 강한 나노 크기 발광 현상에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있음.^[9,10] 2001년 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO 나노 와이어에 대한 상온에서의 UV 레이징(lasing) 효과에 대한 연구결과가 발표됨.^[10] (001)면을 갖는 육각형 ZnO 나노 와이어와 (110)면의 사파이어 기판 사이에 좋은 계면 상태를 갖기 때문에 사파이어 기판위에 수직 성장된 ZnO 나노와이어는 나노 발광 소자를 만들기에 좋은 조건을 가지고 있음. <그림 3-3>은 ZnO 나노 와이어에서 나타나는 PL 스펙트럼을 보여줌.

14 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

- <그림 3-3>에서 넓은 반치 폭을 갖는 아래 그림은 펄핑 파워가 문턱 전압보다 작기 때문에 나타나는 피크이며, 엑시톤의 재결합 과정인 엑시톤-엑시톤의 충돌 과정을 통해서 나타나는 피크임. 펄핑 파워가 문턱전압(threshold)을 넘어서게 되면 반치 폭이 매우 좁은 피크가 나타나는 것을 알 수가 있음.

<그림 3-3> ZnO 나노선 레이저 구조 및 발광 스펙트럼^[7]

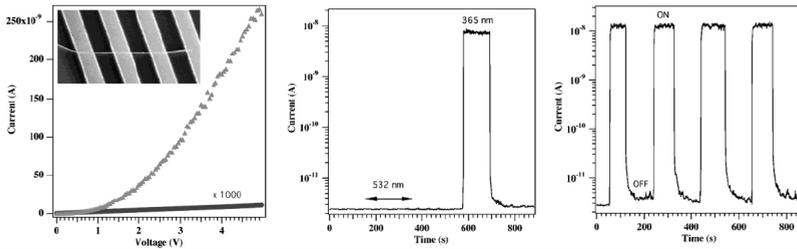


○ 포토디텍터 및 광학스위치

- P. Yang 그룹은 전자빔 리소그래피를 통해서 전극을 만들고, 그 전극 위에 ZnO 나노 와이어를 형성하여 ZnO 나노 와이어의 전기전도도가 UV에 굉장히 민감하게 반응한다는 것을 발견하였음.^[11]
- <그림 3-4>은 ZnO 나노 와이어에 UV를 비출 때와 그

렇지 않을 때의 I-V 그래프임. 빛을 비추지 않았을 때 ZnO 나노 와이어에는 약간의 암 전류(dark current)만 흐르기 때문에 절연역할을 하는 것을 알 수 있고, UV를 비추어 주었을 때에는 UV에 의해서 가전자 대역에서 존재하던 전자가 전도대역으로 펌핑이 되면서 광전류가 흐르게 됨을 알 수가 있음.

<그림 3-4> ZnO 나노 와이어의 광응답^[11]



- 이처럼 빛에 의해서 ZnO 나노 와이어는 절연특성에서 전도특성으로 바뀌는 과정에 의해서 On/Off 상태가 되는 스위치로 사용이 가능함. ZnO 나노 와이어는 파장 선택성을 보여주고 있는데, 나노 와이어에 조사된 빛의 파장이 532 nm 일 때는 광전류가 흐르지 않고 ZnO 밴드갭보다 큰 에너지인 365 nm의 파장이 조사될 때에는 광전류가 흐르는 것을 알 수 있음. ZnO에서의 광전류는 광에 의해 형성된 전자, 정공과 ZnO 표면에 흡착된 산소와 관련이 있다고 알려짐. 즉, 광을 조사하지 않았을 때에는 공기 중의 산소가 n형 ZnO 반도체에 존재하는 전자를 받아서 음 이온화된 산소가 ZnO 표면에 흡착되는데, 이때 ZnO 나노 와이어의 표

16 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

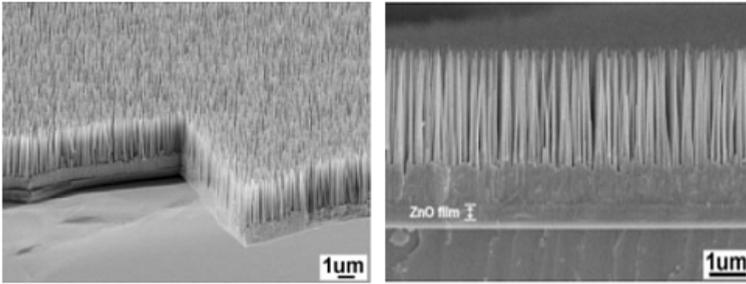
면 근처에서는 전자가 없는 공핍 층이 형성됨. 이 ZnO 나노 와이어에 자외선 광을 조사하면 광에 의해서 전자와 정공이 생기는데, 정공은 나노 와이어의 표면으로 이동하여 산소 음이온과 결합하고 산소는 나노선의 표면에서 탈착하게 됨. 동시에 전자는 공핍 층으로 이동하여 공핍 층을 얇게 해서 ZnO 나노와이어의 전기전도도를 현저하게 증가시킴.

○ 나노 와이어 전계방출소자

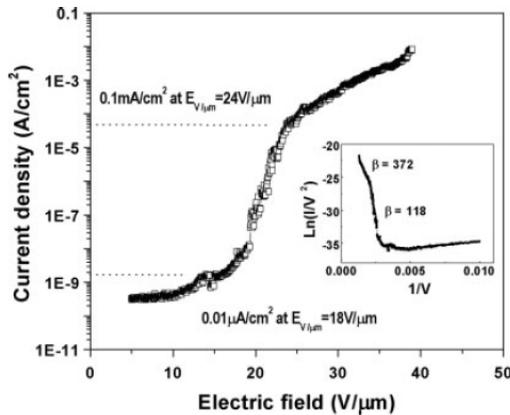
- 반도체 나노 와이어 합성기술이 고도화 되어감에 따라 수직으로 잘 정렬된 나노 와이어들이 등장. 이 중 ZnO 나노 와이어는 전계방출소자(Field Emission Display)로 사용될 수 있으며 전계 방출 특성에 대한 연구결과들이 보고됨.^[12,13] 전계방출소자의 작동원리는 CRT와 동일하며, 전자 방출원(전자총, cathode)과 형광막(anode)으로 구성되어 있는 내부가 진공으로 유지되는 표시소자임. 이중 전자 방출원에 ZnO 나노 와이어를 이용하여 제작하려는 연구가 진행되고 있음. 이는 ZnO 나노 와이어가 큰 aspect ratio와 negative electron affinity를 가지고 있기 때문에 높은 전계방출효율을 가질 것으로 기대되기 때문임. 2003년 수직정렬 되어있고 끝이 바늘모양을 하는 나노 와이어에 대하여 전계방출특성에 대한 연구결과가 발표됨.^[12]
- <그림 3-5 (a)>는 Ga가 도핑 된 ZnO 기판에서 수직 성장된 바늘형태의 나노 와이어를 나타냄. (b)에서 I-V는 다른 특성을 가지는 3영역으로 구분 지을 수 있는데, 낮

은 전압영역($V < 400 \text{ V}$)에서 방출 전류는 주어진 전계에 독립적인 특성을 보임. 하지만 360V 이상의 전계가 가해질 때 전류는 비약적으로 상승하여 약 $18 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 작동하기 시작함. 이때 ZnO 나노와이어의 전류밀도는 약 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 을 보임. 하지만, 가해진 전류가 540 V 이상이 되면서 전압 대비 전류 특성은 완만한 곡선으로 변화함. 이러한 전계 방출 특성은 광전자 소자에서 ZnO 나노와이어가 이용될 가능성을 보여주기엔 충분함.^[12]

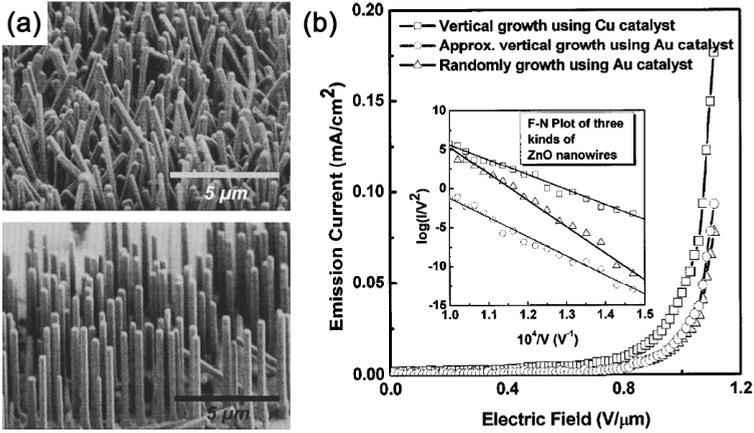
<그림 3-5 (a)> Ga가 도핑 된 바늘형태의 ZnO



<그림 3-5 (b)> Ga가 도핑 된 바늘형태의 ZnO 나노 와이어 전계방출



<그림 3-6> 구리촉매로 성장된 ZnO 나노 와이어의 전계방출^[13]



- 최근 보고 된 연구결과는 이러한 ZnO 나노 와이어의 전계방출 특성의 비약적인 향상을 보여줌.^[13] <그림 3-6 (a)>는 구리 촉매를 이용하여 수직으로 성장된 나노 와이어, <그림 3-6 (b)>는 여러 가지 촉매를 사용하여 성장시킨 나노 와이어의 전계방출 특성을 나타냄. 구리와 금을 촉매로 이용하여 정렬한 나노 와이어와 금을 이용하여 정렬하지 않은 나노 와이어에 대하여 I-V를 측정하였는데, 구리를 사용한 나노선의 경우 전계방출 면적 지수(field emission area factor, β)가 7.18×10^3 으로 나타났으며 이외의 금을 이용하여 정렬하고 정렬하지 않은 나노 와이어에서도 4.70×10^3 과 3.81×10^3 을 나타냈음. 이는 기존에 ZnO 나노 와이어를 이용한 전계방출 면적지수($\beta = 847$)를 넘어서는 큰 수치이며 심지어 탄소나노튜브의 1.1×10^3 을 능가하는 수치임. 이는 ZnO의 합성원리를 통하여 설명이 가능한데, ZnO의 합성기술의 발달과 더불어 정확하게

수직으로 성장시키는 것이 가능하여졌으며 <그림 3-6 (b)>에서 볼 수 있듯이 구리를 촉매로 이용한 나노 와이어의 구동 전계는 약 $0.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 를 가지며 방출 전류 밀도는 약 $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 을 나타냄. 이러한 연구결과는 현재 탄소나노튜브에 의한 전계방출소자 이외에 ZnO 나노 와이어의 전계방출 소자로의 응용 가능성을 제시하고 있으며 향후 ZnO 나노 와이어 전계방출소자에 의한 평면 디스플레이의 탄생을 예고함.

○ ZnO 나노 와이어 가스센서

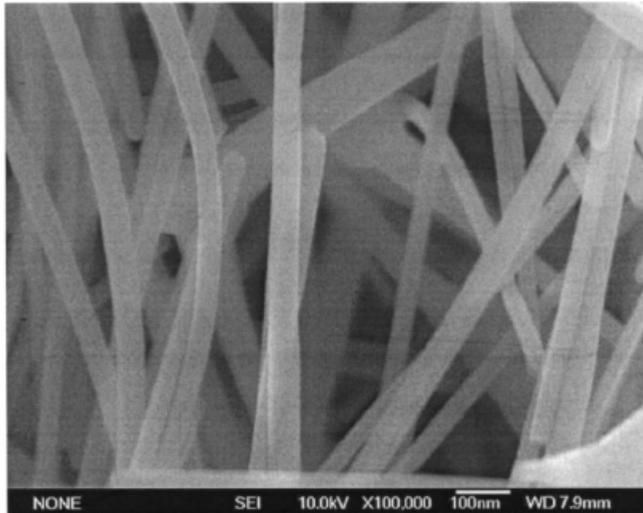
- ZnO 나노 와이어 트랜지스터를 이용한 가스센서 기술이 최근 발표 됨. ZnO 나노 와이어 / 나노 막대는 물질 특성상 광전소자에 주된 관심을 받고 있고 반도체 물질로서 전자소자 및 센서 응용이 가능.
- 최근에 발표 된 논문에 따르면 ZnO 나노 와이어 트랜지스터를 이용한 산소가스 센서기술이 소개됨.^[14]
- <그림 3-7>에 나타난 바와 같이 직경 40~60 nm의 ZnO 나노 와이어를 Zn 파우더와 산소가스를 이용하여 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 합성시킴.
- <그림 3-8>는 소스와 드레인 사이의 전압을 2 V로 일정하게 인가한 상태에서 게이트전압 (x 축)을 변화 시키면서 측정된 소스-드레인간 전류 (y 축)의 변화를 나타낸 그림임. 이때 각 그래프는 산소의 분압을 변화시켰을 때 얻은 것으로써, 그림에서 보는 바와 같이 산소의 분압이 커질수록 소스-드레인 전류가 급속히 작

20 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

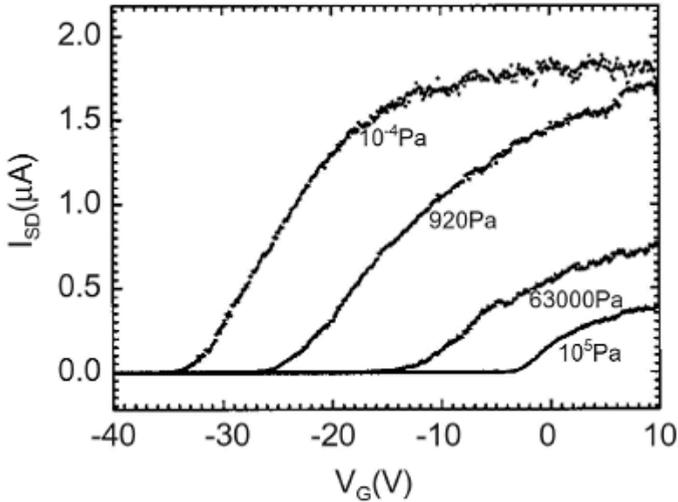
아지며 문턱전압(threshold voltage)이 + (양) 방향으로 이동. 이와 같은 현상은 ZnO 나노 와이어에 흡착된 물질의 특성에 따라서 전자의 이동도와 농도가 영향을 받는다는 것을 나타내며, 이 원리를 이용하여 센서가 작동함.

- 이 연구에서는 또한 ZnO의 감광성(photosensitivity)에 관한 내용도 소개함. 이는 ZnO 물질이 UV에 매우 민감하기 때문에 일정 조건에서 UV 빛을 주사할 때와 그렇지 않을 때 소스-드레인 전류가 민감히 반응하는 것도 함께 보여줌. 이는 ZnO 나노 와이어 센서가 가스센서 뿐 아니라 UV 감지기로도 응용될 수 있음을 나타냄.^[14]

<그림 3-7> ZnO 나노 와이어의 SEM 이미지^[14]



<그림 3-8> ZnO 트랜지스터의 산소 입력에 따른 current-voltage (I-V) 특성^[14]



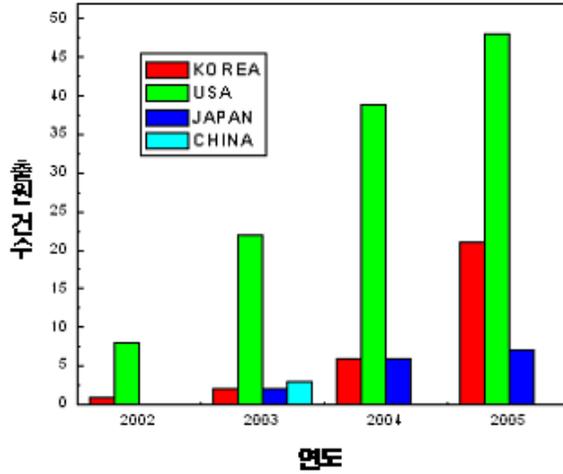
2. 특허기술 동향

가. 나노 와이어 특허 분석

- 대상 DB에 검색된 국내외의 특허의 출원건수는 2001년 이후 지금까지 꾸준한 증가세를 유지하고 있음.
- <그림 3-9> 는 연도별 출원건수를, <그림 3-10> 는 누적 출원건수를 나타낸 것으로 2002년 이후 조사 대상인 미국, 일본, 한국에서 약 150 여 건의 나노 와이어 관련 특허가 출원되었음을 알 수 있음.^[15]

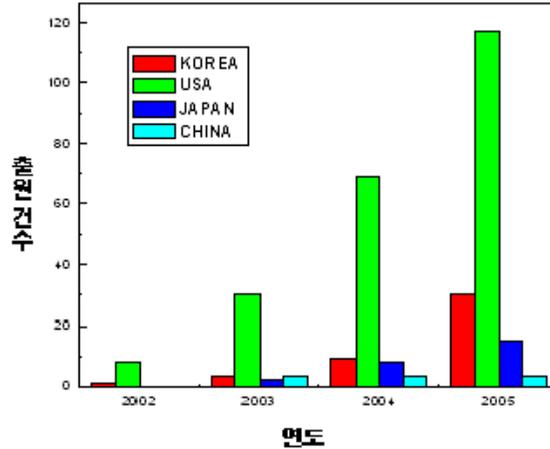
22 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

<그림 3-9> 나노 와이어 연도별 공개 특허 수



* 2005년은 11월까지

<그림 3-10> 나노 와이어 연도별 공개 누적 특허 수



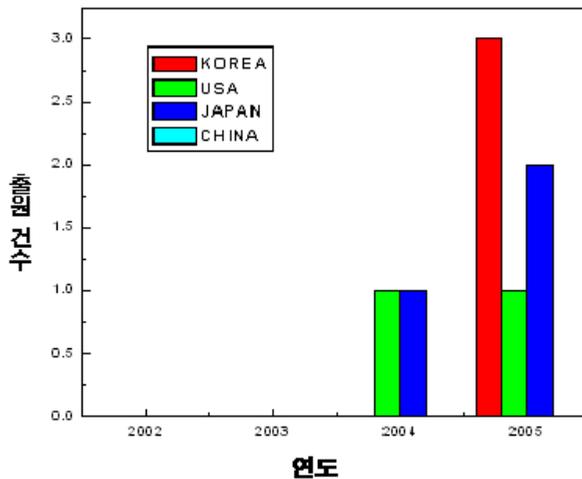
* 2005년은 11월까지

- 출처 : WIPS (Worldwide Intellectual Property Search)

나. ZnO 나노 와이어 특허 분석

- <그림 3-11>은 연도별 ZnO 나노 와이어의 출원 특허 수임. 최근 들어 ZnO 나노 와이어의 연구가 활발히 진행되고 있음을 알 수 있음.

<그림 3-11> ZnO 나노 와이어 연도별 공개 특허 수



* 2005년은 11월까지

○ 미국

- 미국의 나노 와이어 관련 특허는 2002년부터 시작된 것으로 나타나고 있으며, 그 이후 지금까지 급격한 증가를 나타냄.
- 2002년의 8 건을 비롯하여 2003년에는 11 건, 2004년에는 39 건 그리고 2005년에는 약 48 건으로 앞으로 더욱 증가할 것으로 예상됨.

24 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

- 한편 ZnO 나노 와이어에 대한 특허는 아직 초기 단계로 생각됨.

○ 일본

- 일본에서는 나노 와이어에 대한 특허가 1991년부터 출원되기 시작했으며 이후 완만한 성장을 보임.
- ZnO 나노 와이어 특허는 미국과 같이 초기 단계로 생각됨.

○ 한국

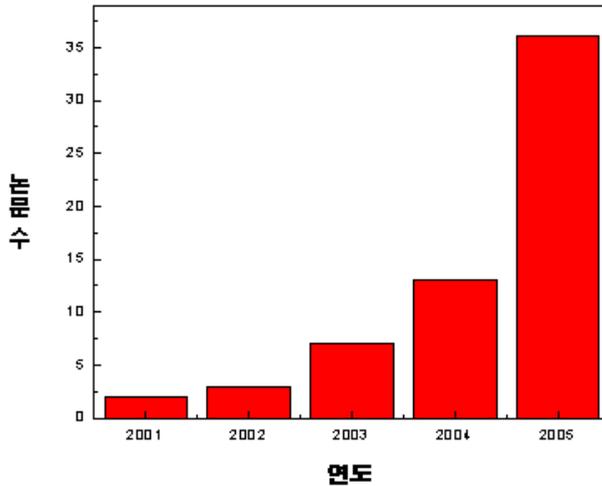
- 한국에서는 나노 와이어에 대한 특허가 2002년부터 출원되기 시작했으며 미국과 마찬가지로 급격한 증가를 보임.
- ZnO 나노 와이어 관련 특허는 2005년부터 출원되기 시작했으며 급격한 증가가 있을 것으로 예상됨.

3. ZnO 나노 와이어 연구동향

가. ZnO 나노 와이어 발표 논문

- 대상 DB에 검색된 국내외의 논문은 <그림 3-12>에 나타난 바와 같이 2001년 처음 발표된 뒤 급격한 증가를 보임.
- 최근 연구가 급증하였으며 앞으로도 큰 증가가 예상됨.^[16]

<그림 3-12> ZnO 나노 와이어 발표 논문 수



- 출처 : <http://www.sciencedirect.com>

나. 국가별 ZnO 나노 와이어 논문 발표 현황

- <그림 3-13>에 의하면 2001년 ZnO 나노 와이어에 대한 첫 논문이 발표된 후 급격한 증가를 보임. 특히 중국, 미국, 한국에서 활발한 논문 발표가 이루어짐.
- 미국
 - 미국의 ZnO 나노 와이어 관련 논문은 2004년에 처음 보이며 2005년에만 8편이 발표됨.
 - 차후 (2006년 이후) 급격한 논문의 증가가 기대됨.

26 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

○ 일본

- 일본에서는 ZnO 나노 와이어에 대한 논문이 2004년 한 편밖에 발표되지 않음.

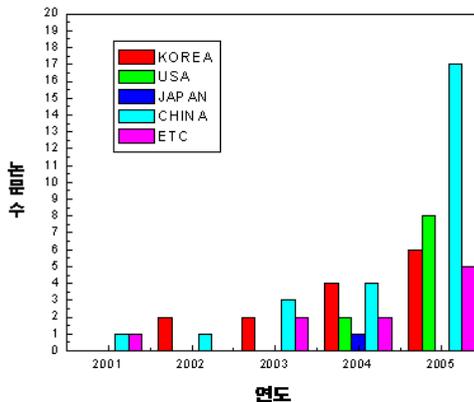
○ 한국

- 한국에서는 나노 와이어에 대한 논문 발표가 2002년부터 나타나기 시작했으며 2003년 2편, 2004년 4편, 2005년 6편 등 꾸준한 증가를 보임.

○ 중국

- 중국에서는 2001년 처음 논문이 발표된 후, 2002년 1편, 2003년 3편, 2004년 4편, 2005년 17편 등 급격한 증가를 보이고 있으며 현재 세계에서 가장 많은 ZnO 나노 와이어에 대한 논문이 발표됨.

<그림 3-13> 국가 별 ZnO 나노 와이어 발표 논문 수



- 출처 : <http://www.sciencedirect.com>

제4장

결론 및 제언

1. 현재 관심 연구영역

- 새로운 개념의 소자 응용 측면에서 탄소 나노 튜브 이외에 가장 많은 관심을 받고 있는 재료 중 하나가 ZnO 임. 최근에는 별도의 학회까지 조직될 정도로 활발한 연구가 이루어짐.
- 현재 ZnO와 관련된 연구영역 중에서 많은 관심을 받고 있는 연구분야는 다음과 같음.
 - 나노 소자화 및 집적화 측면에서 유리한 ZnO 나노와이어 또는 나노 로드 구조 및 물성 제어가 용이한 효율적 합성기술
 - 나노 와이어를 원하는 위치에 정렬시키고 패터닝하여 소자화, 집적화하는 기술
 - 제조된 소자의 물성 측정 기술
 - 전산 모사를 이용한 물성 예측 및 해석 등
- 국내에서도 이미 ZnO 합성과 관련된 많은 연구가 진행 중이며 일부 광발광 소자, 나노 레이저 다이오드, 가스 및 화학물 센서 소자로 응용하기 위한 소자의 기초 특성

28 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

연구가 시도되고 있음.

2. 향후 관심 연구영역

- 향후에는 단일 성분 ZnO 나노 와이어의 단순한 합성, 임의의 위치에 나노 와이어를 뿌리고 e-beam 리소그래피 방법으로 하나의 소자를 제작하는 기초적인 수준의 연구 단계를 넘어선 다음과 같은 기술이 각광을 받을 것으로 예상됨.
 - n-형/p-형 ZnO 접합 나노 다이오드 성장
 - 코어-셸 구조 또는 길이 방향 초격자 구조의 이종구조 ZnO 나노 와이어 합성
 - 전이 금속 도핑을 통한 전하 운반자 농도의 자유로운 제어 등과 관련된 새로운 합성 기술
 - 원하는 위치에서 단일 ZnO 나노와이어를 성장시키는 기술
 - 용액법으로 대량 합성한 나노 와이어를 자기 조립 등의 방법으로 원하는 위치에 정렬시켜 어레이화 집적화하는 기술 등

참고문헌

1. Heo YW, Norton DP, Tien LC, et al. "ZnO nanowire growth and device", Materials science and engineering R 47, pp.1-47, 2004
2. D. C. Look "Recent advances in ZnO materials and devices", Materials science and engineering B-solid state materials for advanced technology 80 (1-3), pp. 383-387, Sp. Iss. SI, 2001
3. Lee CJ, Lee TJ, Lyu SC, et al. "Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature", Applied physics Letters, 81 (19), pp.3648-3650, 2002
4. http://home.hanyang.ac.kr/~nanotube/study__4.html
5. Chen YF, Bagnall D, Yao TF et al. "ZnO as a novel photonic material for the UV region", Materials science and engineering B-solid state materials for advanced technology. 75(2-3), pp.190-198, 2000
6. C. M. Lieber et al, "The incredible shrinking circuit", Scientific American, 285(3), pp.58-64, 2001
7. M. H. Huang et al, "Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers", Science, 292(5523), pp.1897-1899, 2001
8. C. P. Auth and J. D. Plummer, "A Simple Model for Threshold Voltage of Surrounding-Gate MOSFET's", IEEE Trans. Electron Devices, 45(11), pp.2381-2383, 1998
9. A. Kranti et al, "Design and optimization of thin film fully depleted vertical surrounding gate (VSG) MOSFETs for

30 ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

- enhanced short channel immunity”, *Solid-State Electron.*, 46 (9), pp.1333-1339, 2002
10. X. Duan et al, "Single - nanowire electrically driven lasers", *Nature*, 421(6920), pp.241-245, 2003
 11. H. Kind et al, "Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches", *Adv. Mater.*, 14(2), pp.158-160, 2002
 12. Y.-K. Tseng et al, "Characterization and Field-Emission Properties of Needle - like Zinc Oxide Nanowires Grown Vertically on Conductive Zinc Oxide Films", *Adv. Funct. Mater.*, 13(10), pp. 811-814, 2003
 13. Li et al, "Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process", *J. Appl. Phys.*, 95(7), pp.3711-3716, 2004
 14. Q. H. Li et al. "Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors", *Applied Physics Letters*, 85(26), pp.6389-6391, 2004
 15. <http://www2.wips.co.kr>
 16. <http://www.sciencedirect.com>

저자소개

홍재민

- 공학박사
- 현, 한국과학기술연구원 책임연구원

이혁재

- 이학박사
- 전, 한국과학기술기획평가원 선임연구원
- 현, 한국과학기술정보연구원 선임연구원
- 저서: BT분야 국가연구개발 심층분석
및 평가 등

자문위원

김일두

- 공학박사
- 현, 한국과학기술연구원 선임연구원

BB099

홍재민 · 이혁재

ZnO 나노와이어의 합성과 디바이스 응용

2005년 12월 19일 인쇄

2005년 12월 23일 발행

발행처



서울특별시 동대문구 청량리동 206-9

☎ 130-742

전화 : 3299-6114

등록: 1991년 2월 12일 제5-258호

발행인

조영화

인쇄처

영신기획
