

# 카본 나노파이버 위에 성장된 산화아연 나노와이어

김미리<sup>1</sup>, 김기출<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>목원대학교 대학원 지능정보융합학과

<sup>2</sup>목원대학교 신소재화학공학과

\*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

## ZnO Nanowires Grown on Carbon Nanofibers

Mee-Ree Kim<sup>1</sup>, Ki-Chul Kim<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

<sup>2</sup>Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

### 요약

산화아연(ZnO)은 독특한 물리적 특성과 높은 광 전도성 특성으로 인하여 다양한 광전자기기 분야에 활용되고 있는 반도체 소재이다. 본 연구에서는 광전자 특성을 극대화하기 위하여 높은 비표면적을 갖는 3D ZnO Nanowires(NWs)를 성장시키기 위하여 전기방사법으로 제작된 카본 나노파이버 위에 Thermal CVD를 이용하여 다양한 온도영역에서 ZnO NWs를 성장시키는 연구를 진행하였다. 카본 나노파이버 위에 성장된 ZnO NWs의 성장 전후의 표면형상을 전계방출형 주사전자 현미경(FE-SEM)으로 분석하였다. 연구결과 ZnO NWs의 성장온도에 따라서 높은 비표면적을 갖지만 다양한 표면형상을 갖는 ZnO NWs가 성장된 것을 확인할 수 있었다. 높은 비표면적을 갖는 3D ZnO NWs는 다양한 분야의 광전자기기 응용분야에 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

ZnO NW를 성장시키는 대표적인 방법은 용액 합성법인 수열합성법(hydrothermal synthesis)과 기상증착법인 Thermal Chemical Vapor Deposition(CVD)를 이용하는 방법이 있다. 두 방법 모두 고품질의 ZnO NWs를 합성할 수 있지만, CVD 방법으로 성장된 ZnO NWs의 비표면적이 상대적으로 더 넓게 성장된다고 보고되었다[8].

본 연구에서는 ZnO NWs의 비표면적을 극대화하기 위하여 전기방사된 카본 나노파이버(Carbon Nanofiber) 위에 Thermal CVD를 이용하여 ZnO NWs를 성장시켰다.

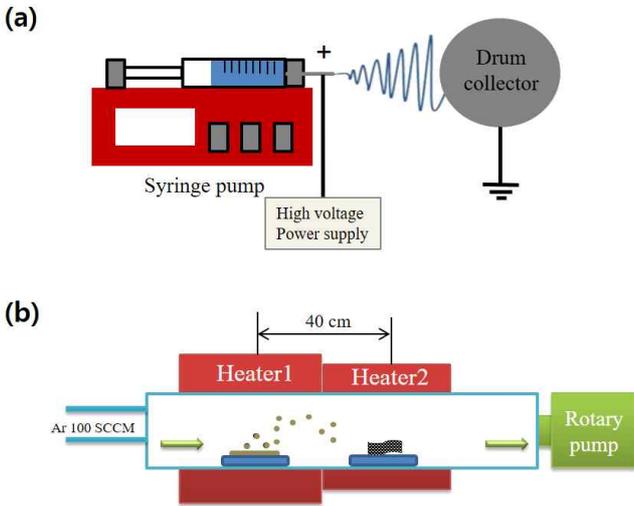
## 1. 서론

산화아연(ZnO)은 넓은 밴드갭 에너지( $E_g=3.37\text{eV}$ , 상온)와 큰 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy,  $E_b=60\text{meV}$ )를 가지고 있기 때문에 발광 다이오드(Light Emitting Diodes, LED), 레이저 다이오드(Laser Diodes, LDs) 그리고 광 검출기(photodetector)를 포함한 자외선(Ultra Violet, UV) 영역 광전자 장치 등의 분야에서 많은 관심을 받는 반도체 물질이다[1-4]. 특히 1차원(1D) ZnO 나노 와이어(Nanowires, NWs)의 합성은 전기적 특성 및 넓은 표면적과 같은 새로운 물리적 특성으로 인하여 활발하게 연구되고 있다[5-6]. ZnO NWs는 상당히 높은 광 전도성을 갖는데, 이것은 ZnO NWs 구조의 높은 비표면적(specific surface area) 때문에 표면이 많은 양의 산소에 노출되어 hole-trap 표면상태를 수용할 수 있기 때문이다[7]. 최근에 광전자 특성을 극대화하기 위하여 1차원 구조의 ZnO NWs를 3차원 구조로 만들고자 하는 연구가 활발하고, 특히 전도성이 있는 Graphene[5], 탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT)[6] 등 탄소물질과의 접목으로 광전자기기 뿐만 아니라 다양한 전기화학분야로의 응용 연구가 보고되고 있다[5,6]. 따라서 다양한 전기전자재료로의 응용을 위해서 ZnO NWs의 3D 나노구조의 합성이 필요하다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 카본 나노파이버의 제작

카본 나노파이버는 [그림 1] (a)와 같이 전기방사 방법을 이용하여 제작되었다. 구체적으로 PAN(Polyacrylonitrile, Mw 150,000, Sigma-Aldrich)을 Dimethylformamide (DMF, HPLC grade, 99.9%, Sigma-Aldrich) 용매에 12wt%로 상온에서 교반하여 분산하였고, 분산된 고분자 용액을 0.5 ml/h로 pumping하며 용액을 넣은 시린지 팁에는 15 kV의 고전압을 인가해주었고, PAN 나노섬유는 tip과 15 cm 떨어진 Al foil(ground)에 방사된다. 이후 280°C에서 산화안정(5°C/min 승온, 60min 유지, 5°C/min 냉각) 후 800°C에서 탄화과정(5°C/min 승온, 60min 유지, 5°C/min 냉각)을 진행하였다.



[그림 1] (a) 전기방사 과정 및 (b) CVD 시스템의 모식도

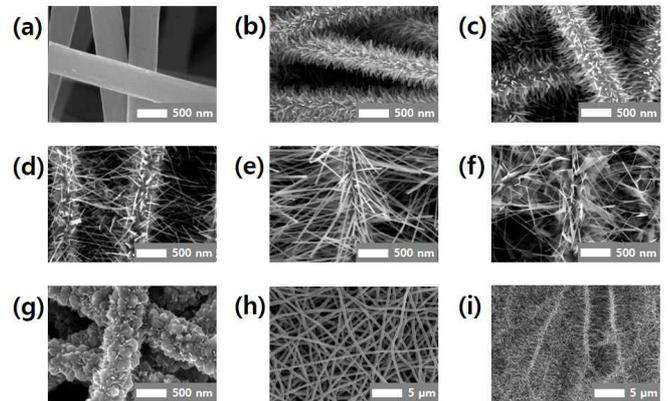
### 2.2 ZnO NWs의 성장

ZnO NWs의 경우 [그림 1] (b)에 나타낸 것과 같은 Two-Zone Thermal CVD 시스템을 사용하여 합성하였다. 실험에 사용된 Thermal CVD 시스템은 2인치의 외경을 갖는 석영관(quartz tube)으로 챔버(chamber)가 이루어져 있으며, 파우더(powder) 형태인 원료 물질을 기상화(vaporization) 시키는 히터(heater) 1과 기판의 온도를 독립적으로 제어할 수 있는 히터 2의 거리를 조절할 수 있다. 본 연구에서 히터1과 히터2의 중심간 거리는 40 cm이었다. ZnO NWs를 합성하기 위한 소스(source)는 ZnO 파우더(99.9% trace metals basis, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 원료물질을 알루미늄 도가니(alumina crucible) 안에 담아 석영관 안에 넣고 히터1의 중심부에 위치시켰다. 카본 나노파이버를 quartz plate 위에 정렬시킨 뒤 일정한 온도로 제어되는 히터2의 중심에 위치시켰다. MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 고순도의 Ar(99.999%)을 이송가스로 사용하여 100 sccm(Standard Cubic Centimeters per Minute)으로 흘려주는 상태에서 히터 1과 히터2를 각각 1시간동안 1070℃ 및 400℃로 가열하였다. 이때 챔버의 압력은 gate valve를 조절하여 545 Pa이 되도록 하였고, CVD 챔버의 압력은 전기용량형 압력계(capacitance manometer)로 측정하였다.

### 3 실험결과 및 고찰

카본 나노파이버 위에 성장된 ZnO 나노구조물의 표면형상을 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM, JEOL JSM-6500F)을 이용하여 분석하였고, 성장된 ZnO 나노구조물의 결정학적 특성은 Raman Spectroscopy(NOST, FEX)로 분석하였다. CVD 시스템 내에서 기판의 온도는 K-type

thermocouple로 측정하였다. 카본 파이버 위에 ZnO NWs가 성장되기 전과 후의 모습을 FE-SEM으로 분석한 결과를 [그림 2]에 나타내었다. [그림 2] (a)는 카본 나노파이버가 전기방사, 산화안정 그리고 탄화된 후의 모습이고, [그림 2] (b) - (i)는 기판(카본 나노파이버) 4cm의 영역에서 성장 위치에 따라 CVD 시스템의 고온영역부터 저온영역까지 구간을 나누어 FE-SEM으로 관찰한 ZnO NWs의 모습이다. 위치에 따라 각각 (b) 613℃, (c) 526℃, (d) 428℃, (e) 388℃, (f) 362℃, (g) 312℃의 온도영역에서 성장된 ZnO NWs의 형상이 다양함을 확인할 수 있다. ZnO NWs가 성장되기 전의 카본 나노파이버는 깨끗하고 균일한 표면을 나타내지만, ZnO NWs가 성장됨에 따라 성개모양이나 솔잎모양으로 ZnO NWs가 성장된 것을 확인할 수 있다. [그림 2] (h)와 (i)는 (a)와 (d)의 저배율 이미지로서 전체적인 카본 나노파이버와 ZnO NWs의 모습을 확인할 수 있다.



[그림 2] (a) 카본 나노파이버, (b) - (i) 카본 나노파이버 위에 성장된 ZnO NWs의 모습을 성장온도에 따라서 FE-SEM으로 분석한 이미지. (a-g)는 고배율(100,000배), (h, i)는 저배율(10,000배) 이미지임.

고온영역(613℃-526℃)의 경우 상대적으로 짧고 굵은 ZnO NWs가 성장되고, 중간 온도영역(428℃-388℃)에서는 아주 길고 얇은 ZnO NWs가 성장되는 것을 알 수 있다. 마지막으로 저온영역(362℃-312℃)에서는 ZnO NWs가 아주 가늘어지다가 flower like 나노구조물로 성장하게 되는데, 이것은 carbon에 의한 촉매 성장 과정 중 Vapor-Solid(VS) 과정을 거치기 때문이다. VLS(Vapor-Liquid-Solid) 과정은 VS과정과 대비되는 개념으로, 증기화된 원료물질이 촉매금속 표면에 흡착, 확산, 촉매 표면에 다시 석출(supersaturated)되어 촉매금속 하단에서 결정화 되는 과정이다. 때문에 VLS의 경우 촉매입자크기 및 종류에 따라 Nano-wire의 직경이 결정되며, 공정 압력에 따라 길이가 결정된다. 상대적으로 낮은 압력에서는 ZnO가 빠른 확산을 하기 때문에 박막형태에 가까운 성장양상을 보이고, 높은 압력에서는 ZnO의 확산 속도가 느려 wire 형태에 가까운 성장양상을 보인다[9]. 이와 대조적

으로 VS의 경우 증기화 된 원료물질이 촉매금속 표면에 흡착하는 기작이 촉매금속 내 원료물질의 흡수가 아니라 상대적으로 온도가 낮은 기판 표면의 Surface defect 혹은 dislocation 등과 같은 작용기, 그리고 self organization(ZnO의 경우 Zn) 등에 의해 응축(condensation)되어 성장하는 과정이다.

ZnO NWs의 성장에서 기판의 온도에 따라 Nano-wire의 직경이 결정된다. 고온에서는 빠른 ZnO의 확산으로 직경이 굵고 길이가 짧은 NWs가, 중온에서는 느린 ZnO의 확산으로 직경이 얇고 길이가 긴 NWs가 성장된다. 또한 저온영역에서는 온도가 너무 낮기 때문에 VS 성장과정을 거치므로 ZnO NWs의 길이방향으로 확산될 시간이 짧아 꽃모양의 성장양상을 나타내는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 광학적 반도체 소재로서 다양한 응용분야에 적용되고 있는 ZnO NWs를 높은 비표면적을 갖도록 카본 나노파이버 위에 3D 형태로 성장시키는 연구를 진행하였다. 카본 나노파이버는 전기방사법을 이용하여 PAN 나노파이버로 제작하였고, ZnO NWs는 Thermal CVD를 이용하여 성장시켰다. 연구결과 성장온도에 따라 다양한 표면 형상을 갖는 ZnO NWs@Carbon Nanofiber가 성장되었음을 확인하였다. 이러한 연구결과는 특히 큰 비표면적 특성을 요구하는 다양한 광전자기기 응용분야인 발광 다이오드(LED), 레이저 다이오드(LDs) 그리고 광 검출기(photodetector)를 포함한 자외선(UV) 영역 광전자 장치 등 다양한 응용분야에 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

**Acknowledgement** : 본 연구는 2020년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행되었음. (This work was supported by Korea Sanhak Foundation(KSF) in 2020.)

#### 참고문헌

- [1] Atsushi Tsukazaki et al, "Repeated Temperature Modulation Epitaxy for p-type Doping and Light-Emitting Diode Based on ZnO", Nature Materials, Vol. 4, pp. 42-46, 2005.
- [2] Z. P. Wei et al, "Room Temperature p-n ZnO Blue-Violet Light-Emitting Diodes", Applied Physics Letters, Vol. 90, No. 42113, 2007.
- [3] Sheng Chu, "Electrically Pumped Waveguide Lasing from ZnO Nanowires", Nature Nanotechnology, Vol. 6,

pp. 506-510, 2011.

- [4] S. Liang et al, "ZnO Schottky Ultraviolet Photodetectors", Journal of Crystal Growth, Vol. 255, pp. 110-113, 2001.
- [5] Ravi K. Biroju et al, "Graphene-Assisted Controlled Growth of Highly Aligned ZnO Nanorods and Nanoribbons: Growth Mechanism and Photoluminescence Properties", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 6, pp. 377-387, 2014.
- [6] By Jong G. Ok, "Electrically Addressable Hybrid Architectures of Zinc Oxide Nanowires Grown on Aligned Carbon Nanotubes", Advanced Functional Materials, Vol. 20, pp. 2470-2480, 2010.
- [7] Yuping Zhao et al, "Growth of Aligned ZnO Nanowires via Modified Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition", Physics Letters A, Vol. 380, pp. 3993-3997, 2016.
- [8] L.V. Podrezova et al, "Comparison Between ZnO Nanowires Grown by Chemical Vapor Deposition and Hydrothermal Synthesis", Applied Physics A, Vol. 113, pp. 623-632, 2013.
- [9] Andreas Menzel et al, "Tuning the Growth Mechanism of ZnO Nanowires by Controlled Carrier and Reaction Gas Modulation in Thermal CVD", The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 3, pp. 2815-2821, 2012.