

# ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조의 제작 및 광학적 특성 연구

고영환 · 김명섭 · 유재수\*

경희대학교 전자전파공학과, 용인 446-701

(2011년 7월 16일 받음, 2011년 9월 9일 수정, 2011년 9월 19일 확정)

실리콘(silicon) 기판위에 전기화학증착법(electrochemical deposition)을 이용하여 성장된 ZnO (zinc oxide) 나노로드 표면에 SiO<sub>2</sub> (silicon dioxide)를 전자빔증발법(e-beam evaporation)을 이용하여 증착하였으며, 이는 자연적으로 경사입사(oblique angle) 증착이 이루어져 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 자발 형성되어, ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조형태가 제작될 수 있음을 확인하였다. 실험을 위해서 SiO<sub>2</sub> 증착물을 0.5 nm/s로 고정하고 SiO<sub>2</sub> 증착시간을 변화시켰으며, 각각 나노구조의 형태와 광학적 특성을 분석하였다. 실리콘 기판위에 전기화학증착법으로 성장된 ZnO 나노로드는 수직으로 정렬된 1차원의 나노구조의 기하학적 형태를 갖고 있어, 입사되는 빛의 파장이 300 nm에서 535 nm인 영역에서 10% 미만의 반사방지(antireflection) 특성을 보였으며, SiO<sub>2</sub> 증착시간이 100 s일 때의 ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조에서는 점차적 변화를 갖는 유효 굴절률 분포로 인해 개선된 반사방지 특성을 확인하였다. 이러한 반사방지 특성과 branch 계층형태의 나노구조형태는 광전소자 및 태양광 소자 응용에 있어서 유용한 소재로 사용될 수 있다.

주제어 : ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조, 전기화학증착법, 전자빔증발법, 경사입사 증착, 반사방지 특성

## I. 서 론

1차원 나노구조형태의 ZnO는 큰 직접천이 밴드갭 에너지와 큰 엑시톤 결합에너지 그리고 높은 전자 이동도를 가지며, 넓은 표면적, 그리고 뛰어난 광학적 특성을 갖고 있어, 염료감응형태양전지 [1,2], 자외선광검출기 [3,4], 그리고 발광다이오드(light emitting diodes: LEDs) [5,6] 등의 광전소자 연구에 많이 사용되고 있다. 최근, 이러한 1차원 나노구조형태를 이용하여 ZnO/SiO<sub>2</sub>, ZnO/ZnO, ZnO/TiO<sub>2</sub>와 같은 다양한 형태의 하이브리드 계층구조를 제작하여 왔으며, 이러한 독특한 물리적 특성을 이용하여 소자의 성능을 개선하는 연구가 활발히 이루어져 왔다 [7-9]. 그동안 1차원 ZnO 나노구조형태를 제작하기 위해 유기금속화학증착법(metal organic chemical vapor deposition: MOCVD), 증기-액체-고체(vapor-liquid-solid: VLS) 합성법, 리소그래피법(lithography), 수열합성법(hydrothermal method), 전기화학증착법 등의 다양한 성장방법들이 이용되어 왔으나, 이들 중 전기화학증착법은 성장용액에 시료를 넣고 75~80°C의 저온상태에서 전기장을 인가하여 비교적 짧은 시간동안에 수직 정렬된 1차원 나노구조를 화학적으로 합성할 수 있다. 이러한 방법은 간단한

공정과 대면적으로 나노구조를 형성할 수 있는 이점이 있어 광센싱 및 태양광 소자 응용에 널리 응용되고 있으며, 특히 제작된 나노구조는 효과적인 반사방지 특성을 갖고 있어 LED 광 추출효율 및 태양광 소자의 흡수효율을 향상 시키는데 이용되어 왔다. 한편, SiO<sub>2</sub> 나노구조를 제작하는 방법 중에, 전자빔증발증착 시 경사입사 증착법을 통해 섀도우 효과(shadow effect)를 이용하여 자발 형성된 다공적(porous) 또는 경사진 나노로드가 보고된 바 있다 [10-12]. 본 연구에서 ZnO 층을 seed 층으로 사용하여 실리콘 기판위에 전기화학증착법으로 ZnO 나노로드를 수직으로 정렬하여 1차원 나노구조를 성장하였고, 이러한 1차원 ZnO 나노로드 정렬구조가 SiO<sub>2</sub> 전자빔증발증착 시 자연적인 경사입사 증착이 이루어짐을 이용하여 ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조가 제작될 수 있음을 증명하였으며, 이러한 계층구조의 광특성을 연구하였다. 본 실험에서 전계방출형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope: FE-SEM)을 통해서 수직으로 정렬된 1차원 ZnO 나노로드와 ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조를 관찰하고, X-선 회절분석을 통해 나노구조의 결정성을 분석하였다. 또한, 제작된 나노구조의 반사방지 특성을 확인하기 위해 UV-VIS-IR (ultraviolet-visible-infrared) spec-

\* [전자우편] jsyu@khu.ac.kr

trophotometer를 이용하여 300 nm와 1,200 nm 사이의 파장영역에서 반사율을 측정하였다.

## II. 실험방법

ZnO 나노로드를 전기화학증착법으로 성장시키기 위해 실리콘 기판위에 ZnO seed 층을 고주파(radio-frequency, RF) 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하여 증착하였다. ZnO seed 층을 증착하기 전에, 실리콘 기판을 메탄올, 아세톤, deionized (DI) water에 60°C의 온도에서 각각 5분 동안 초음파로 세척하였다. 고주파 마그네트론 스퍼터링에서 99.999% 순도의 ZnO 소스 타겟을 사용하여 챔버가  $3 \times 10^{-6}$  Torr 진공상태에서 50 W의 RF 전력과 5 mTorr 증착 압력의 Ar gas flow에서 스퍼터링을 진행하여 약 50 nm 두께의 ZnO 박막을 증착하였다. 전기화학증착법으로 ZnO 나노로드를 성장하기 위해 ZnO seed 층이 형성된 실리콘 기판을 다시 위와 같은 세척과정을 반복하였으며, 1,000 mL의 DI water에 zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99.9% 순도)와 hexamethylenetetramine ( $C_6H_{12}N_4$ , 99.9% 순도) 각각 1 mM을 혼합하여 성장용액을 준비하였다. ZnO seed 층이 증착된 실리콘 기판에 전기장을 인가하기 위해 백금(platinum, Pt) 전극을 이용하여 정전압 전원 공급기를 사용하여 -1.5 V의 전압을 인가하였으며, 75°C 온도에서 1시간 동안 ZnO 나노로드를 성장하였고, DI water 세척 후  $N_2$  가스로 건조시켜 시료를 제작하였다. 이렇게 제작된 1차원 ZnO 나노로드 정렬구조의 표면에  $SiO_2$ 를 전자빔증발 증착하여 ZnO/ $SiO_2$  가지형 나노계층구조를 제작하였다. 99.99% 순도의  $SiO_2$  소스를 사용하여 챔버의 진공을  $2 \times 10^{-6}$  Torr의 진공상태에서 quartz crystal 두께 센서의 증착률을 0.5 nm/s로 고정시켜 상온에서 각각 100 s와 400 s 동안  $SiO_2$ 를 증착하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 50 nm 두께의 ZnO seed 층이 증착된 실리콘 기판위에 전기화학증착법으로 성장된 ZnO 나노로드의 X-선 회절패턴과 각각 측면과 표면 SEM 사진을 나타내고 있다. X-선 회절패턴 스펙트럼에서,  $34.4^\circ$ 에서 (002)방향으로

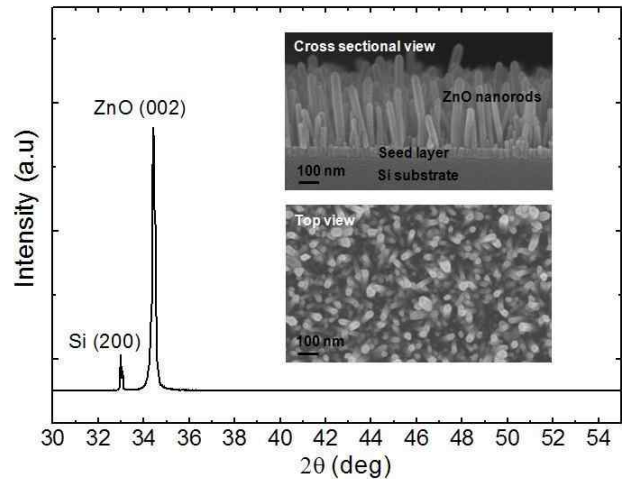


Figure 1.  $2\theta$  scan XRD patterns of the electrochemically grown ZnO nanorods on Si substrate. The insets show the cross-sectional and top-view SEM images of the corresponding sample.

로 ZnO의 강한 세기의 피크가 관찰되었다. 이것은 ZnO의 wurzite 결정구조에서 c-plane 방향으로 나노로드가 잘 성장됨을 알 수 있다. 측면 SEM 사진에서 실리콘 기판위에 50 nm 두께의 ZnO seed 층이 균일하게 증착된 것을 확인할 수 있으며, 그 위에 약 300~650 nm의 높이와 40~80 nm의 폭을 가진 ZnO 나노로드가 수직으로 정렬된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 표면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이,  $1 \mu m^2$  당 약 450~500개의 ZnO 나노로드가 밀집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 수직으로 정렬된 ZnO 나노로드는 각각의 굴절률을 고려해 볼 때, 반사방지 특성의 기하학적 구조가 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 실리콘 기판과 50 nm 두께의 ZnO seed 층이 증착된 실리콘 기판위에 ZnO 나노로드가 성장된 시료의 반사율을 나타내고 있다. 실리콘 기판의 경우 300 nm에서 535 nm인 파장영역에서 40% 이상의 높은 반사율을 보이는 반면, ZnO 나노로드가 성장된 시료는 10% 미만의 낮은 반사율 특성을 나타냈다. 이것은 약 3.65의 높은 굴절률을 갖는 실리콘 기판위에 1.9의 굴절률을 갖는 ZnO 나노로드가 수직하게 정렬되어 입사되는 빛이 점차적인 굴절률 변화를 겪기 때문이다. 또한 ZnO의 직접천이 밴드갭 에너지가 3.37 eV (367 nm)에서 빛을 흡수하기 때문에 파장이 370 nm 이하에서 반사율이 급격히 줄어드는 것을 볼 수 있다. ZnO의 흡수영역을 제외한 370~1,200 nm의 반사방지 특성을 통해 실리콘 기반의 태양전지의 흡수효율을 증

가시광 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

Fig. 3은 수직으로 정렬된 ZnO 나노로드의 구조를 이용하여 자연적으로 경사입사 증착이 이루어져 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 자발 형성된 ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조의 개략도이다. Fig. 3(a)에서 보듯이 일반적으로 증기 선속(vapor flux)의 방향과 증착표면의 수직인 방향에서 이루는 각을 경사각(oblique angle,  $\theta_{obl}$ )이라고 정의할 때, 여기서  $\theta_{obl}$ 가 커질수록 증기 선속으로부터 기판표면에서 결정핵이 형성되어 성장될 때, 쉘도우 효과가 커져 SiO<sub>2</sub>가 더욱 다공적이 되어 경사진 나노로드가 자발적으로 형성되며, 일반적으로  $\theta_{obl} > 80^\circ$  이상일 때 경사진 나노로드가 잘 형성된다 [10]. 전자빔증발증착 시 높은  $\theta_{obl}$ 에서 자발 형성되는 SiO<sub>2</sub> 나노구조의 특성을 이용하기 위해 Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 수직으로 정렬된 ZnO 나노로드를 이용하였다. Fig. 1에서

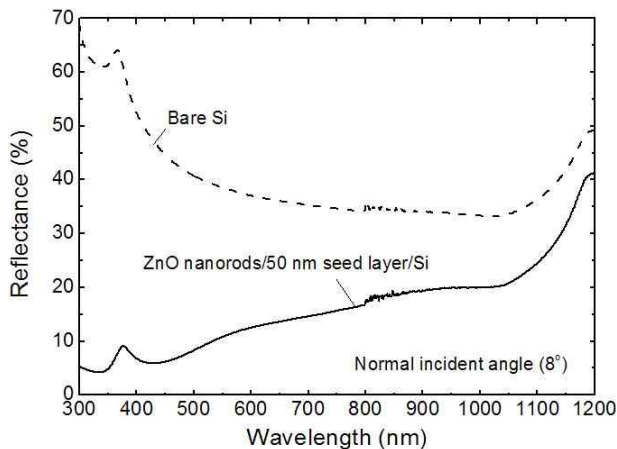


Figure 2. Measured reflectance spectra of the ZnO nanorods/50 nm seed layer/Si substrate and the bare Si substrate.

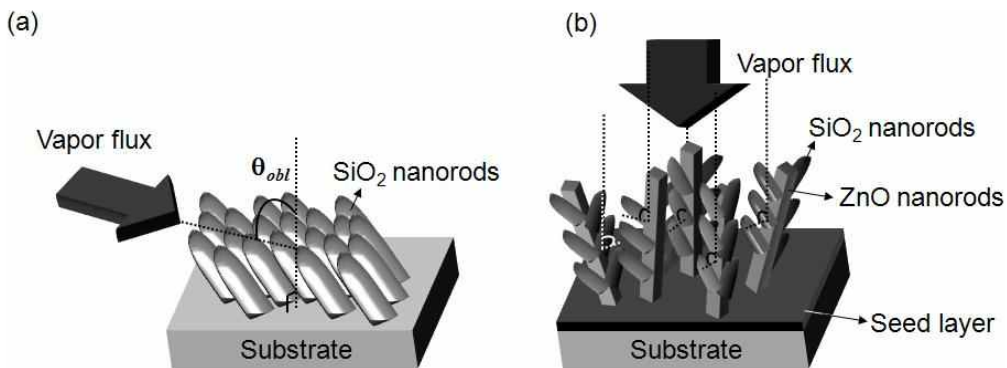


Figure 3. Schematic diagram of SiO<sub>2</sub> oblique angle deposition for the (a) flat surface of substrate and (b) surface of vertically aligned ZnO nanorods.

측면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, 대부분이 ZnO seed 층의 표면에서 80~90°로 정렬되어 있기 때문에 증기 선속이 시료의 표면에 수직방향으로 되어 있을 때,  $\theta_{obl} > 80^\circ$  이상의 방향으로 ZnO 나노로드의 기둥측면에서 SiO<sub>2</sub>의 결정핵이 형성되어 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 성장될 수 있다.

Fig. 4는 수직으로 정렬된 ZnO 나노로드의 표면에 수직 방향으로 전자빔증발 증착법으로 0.5 nm/s의 증착률로 각

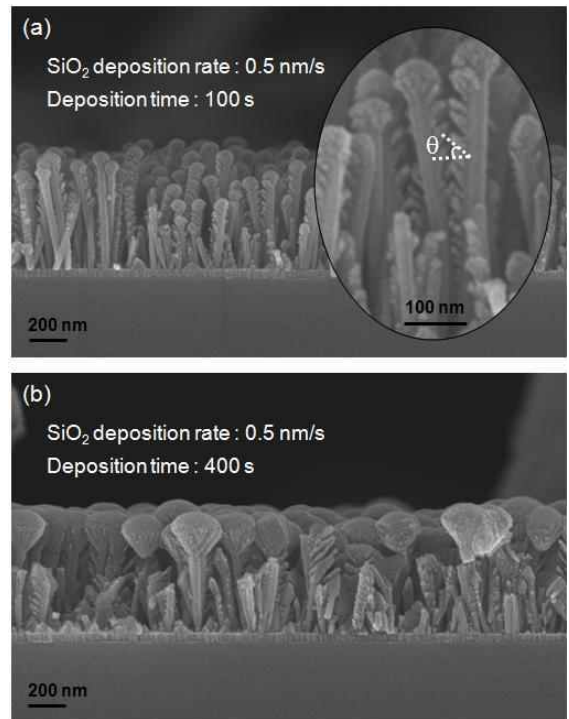


Figure 4. Cross-sectional SEM image of the ZnO/SiO<sub>2</sub> branch hierarchical nanostructures at (a) 100 s and (b) 400 s of evaporation time of SiO<sub>2</sub> under a fixed deposition rate of 0.5 nm/s.

각 (a) 100 s와 (b) 400 s 동안 증착된 SiO<sub>2</sub>의 측면 SEM 사진을 나타낸다. Fig. 4(a)에서 보듯이 ZnO 나노로드의 기둥측면에서 경사진 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 형성되어 가지형 나노계층구조가 이루어진 것을 확인할 수 있다. 확대된 SEM 사진을 보면, 일정한 각도로 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 형성됨을 알 수 있다. 하지만, ZnO 나노로드의 꼭대기 부분에서는  $\theta_{obl}$ 가 작기 때문에 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 형성되지 않고, 상대적으로 꼭대기 부분에서 증착된 SiO<sub>2</sub>가 커지게 되었다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교해 보면, 증착시간이 증가할수록, ZnO 나노로드의 기둥측면에서 성장된 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 커지는 것을 확인할 수 있지만, 상대적으로 ZnO 나노로드의 꼭대기 부분에서 형성된 SiO<sub>2</sub>가 매우 크게 형성되어 semi-film으로 형성되었다.

이러한 각각의 ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조의 반사율 특성을 확인하기 위해서 Fig. 5에서 보는 바와 같이 SiO<sub>2</sub>를 증착하지 않은 ZnO 나노로드 시료의 반사율 스펙트럼과 비교하였다. 100 s 동안 SiO<sub>2</sub> 증착된 ZnO 나노로드의 시료에서는 400 nm부터 600 nm까지의 파장영역에서 개선된 반사방지 특성이 관찰되었다. 이는 Fig. 4(a)의 측면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, 상대적으로 약 1.5로 낮은 굴절률의 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 ZnO 나노로드의 측면부분에 형성되어 입사되는 빛에 대해 더욱 점차적인 굴절률 변화를 줄 수 있는 유효 경사형 굴절률 분포를 가질 수 있기 때문에 향상된 반사방지 특성을 나타낼 수 있었다. 일반적으로

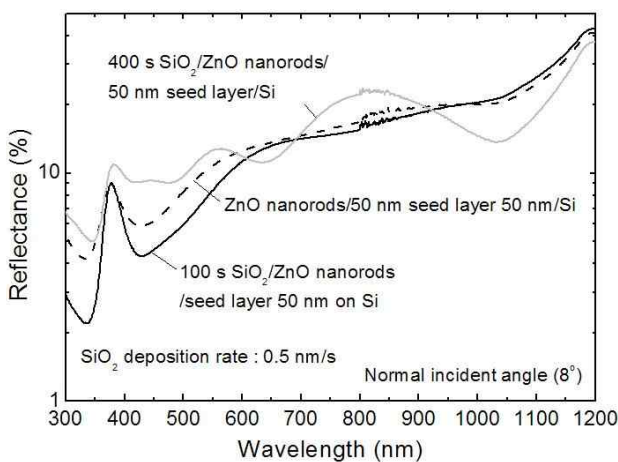


Figure 5. Measured reflectance spectra of ZnO/SiO<sub>2</sub> branch hierarchical nanostructures at 100 s and 400 s of evaporation time of SiO<sub>2</sub> under a fixed deposition rate of 0.5 nm/s in comparison with that of ZnO nanorods.

입사되는 빛의 파장보다 작은 크기의 기하학적 구조는 유효매질이론(effective medium theory)에서 다음 식(1)과 같이 각각의 높이에 대한 유효 굴절률( $n_{eff}(h)$ )로 간주할 수 있다 [13].

$$n_{eff}(h) = \left\{ \begin{array}{l} f_{ZnO}(h)n_{ZnO}^{2/3} + f_{SiO_2}(h)n_{SiO_2}^{2/3} \\ + f_{air}(h)n_{air}^{2/3} \end{array} \right\}^2 \quad (1)$$

여기서,  $n$ 은 각각 물질의 굴절률이며  $f(h)$ 은 각각 물질이 차지하는 체적비율이다. 식(1)에서 확인할 수 있듯이, ZnO 나노로드에 상대적으로 굴절률이 낮은 SiO<sub>2</sub> 나노로드가 가지형태로 결합되어 유효 굴절률을 낮출 수 있기 때문에 air와 기판사이에서 유효 경사형 굴절률 분포를 가질 수 있다. 반면, 400 s 동안 SiO<sub>2</sub> 증착한 ZnO 나노로드의 시료에서는 oscillation 특성과 함께 증가된 반사율을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 4(b)의 측면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, ZnO 나노로드의 꼭대기 부분에서 크게 형성된 두껍게 증착된 SiO<sub>2</sub> semi-film에서 빛의 경로차와 파장에 따라 상쇄와 보강 간섭현상이 나타나는 Fresnell 반사로 사료된다.

#### IV. 결 론

전기화학증착법으로 성장된 ZnO 나노로드의 표면에 SiO<sub>2</sub>를 전자빔증발 증착법으로 증착하여, ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조를 형성할 수 있었으며, 이는  $\theta_{obl} > 80^\circ$  이상의 자연적인 경사입사 증착으로 인해 쉐도우 효과에 의한 가지형태의 SiO<sub>2</sub> 나노구조가 형성되었기 때문이다. 이와 같은 ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조는 수직으로 정렬된 ZnO 나노로드의 반사방지 특성을 개선할 수 있는 유효 경사형 굴절률 분포를 갖고 있어 반사율을 더욱 줄일 수 있었다. 특히, 100 s 동안 SiO<sub>2</sub> 증착된 ZnO 나노로드의 시료에서는 400 nm부터 600 nm까지의 파장영역에서 개선된 반사방지 특성이 관찰되었다. 하지만, SiO<sub>2</sub>가 오래 증착될수록 상대적으로 ZnO 나노로드 꼭대기 면에 형성되는  $\theta_{obl}$ 가 작기 때문에 SiO<sub>2</sub>의 semi-film이 크게 형성되고 Fresnell 반사가 증가되어 oscillation 특성과 함께 증가된 반사율을 확인할 수 있었다. 이러한 ZnO/SiO<sub>2</sub> 가지형 나노계층구조의 제작과 광학적 특성을 이용하여 광전자 및 태양광 소자 응용에 있어서 유용한 소재로 사용될 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0003857).

## 참고문헌

- [1] Z. Qifeng, S. D. Christopher, Z. Xiaoyuan, and C. Guozhong, *Adv. Mater.* **21**, 4087 (2009).
- [2] S. H. Ko, D. H. Lee, H. W. Kang, K. H. Nam, J. Y. Yeo, S. H. Hong, P. G. Costas, and H. J. Sung, *Nano Lett.* **11**, 666 (2011).
- [3] J. D. Kim, J. H. Yun, C. H. Kim, Y. C. Park, J. Y. Woo, J. H. Park, J. H. Lee, J. S. Yi, and C. S. Han, *Nanotechnology* **21**, 115205 (2010).
- [4] G. Chaia, O. Lupanb, L. Chow, and H. Heinrich, *Sensor and Actuator A: Physical* **150**, 184 (2009).
- [5] J. Bao, M. A. Zimmler, and F. Capasso, *Nano Lett.* **6**, 1719 (2006).
- [6] S. D. Lee, Y. S. Kim, M. S. Yi, J. Y. Choi, and S. W. Kim, *J. Phys. Chem. C* **113**, 8954 (2009).
- [7] G. Shen, Y. Bando, C. Tang, and D. Golberg, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7199 (2006).
- [8] Y. Yan, L. Zhou, L. Yu, and Y. Zhang, *Appl. Phys. A* **93**, 457 (2008).
- [9] N. Wang, C. H. Sun, Y. Zhao, S. Zhou, P. Chena, and L. Jiang, *J. Mater. Chem.* **18**, 3909 (2008).
- [10] D. Vick, L. J. Friedrich, S. K. Dew, M. J. Brett, K. Roobbie, M. Seto, and T. Smy, *Thin Solid Films* **339**, 88 (1999).
- [11] K. M. A. Sobahan, Y. J. Park, J. J. Kim, and C. K. Hwangbo, *Opt. Commun.* **284**, 873 (2011).
- [12] S. Chhajed, D. J. Poxson, X. Yan, J. H. Cho, E. F. Schubert, R. E. Welser, A. K. Sood, and J. K. Kim, *Appl. Phys. Express* **4**, 052503 (2011).
- [13] Y. H. Ko, J. W. Leem, and J. S. Yu, *Nanotechnology* **22**, 205604 (2011).

## Fabrication and Optical Property of ZnO/SiO<sub>2</sub> Branch Hierarchical Nanostructures

Y. H. Ko, M. S. Kim, and J. S. Yu\*

*Department of Electronics and Radio Engineering, Kyung Hee University, Yongin 446-701*

(Received July 16, 2011, Revised September 9, 2011, Accepted September 19, 2011)

We fabricated the ZnO (zinc oxide)/SiO<sub>2</sub> (silicon dioxide) branch hierarchical nanostructures by the e-beam evaporation of SiO<sub>2</sub> onto the surface of the electrochemically grown ZnO nanorods on Si substrate, which leads to the self-assembled SiO<sub>2</sub> nanorods by oblique angle deposition between vapor flux and vertically aligned ZnO nanorods. In order to investigate the effects of SiO<sub>2</sub> deposition on the morphology and optical property of ZnO/SiO<sub>2</sub> branch hierarchical nanostructures, the evaporation time of SiO<sub>2</sub> was varied under a fixed deposition rate of 0.5 nm/s. The vertically aligned ZnO nanorods on Si substrate exhibited a low reflectance of <10% in the wavelength range of 300~535 nm. For ZnO/SiO<sub>2</sub> branch hierarchical nanostructures at 100 s of evaporation time of SiO<sub>2</sub>, the more improved antireflective property was achieved. From these results, ZnO/SiO<sub>2</sub> branch hierarchical nanostructures are very promising for optoelectronic and photovoltaic device applications.

Keywords : ZnO/SiO<sub>2</sub> branch hierarchical nanostructures, Electrochemical deposition, E-beam evaporation, Oblique angle deposition, Antireflective property

\* [E-mail] [jsyu@khu.ac.kr](mailto:jsyu@khu.ac.kr)