



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103867  
(43) 공개일자 2019년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 9/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01G 9/02 (2013.01)  
C01P 2004/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0024812  
(22) 출원일자 2018년02월28일  
심사청구일자 2018년02월28일

(71) 출원인  
조선대학교산학협력단  
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자  
강현철  
광주광역시 북구 대자로 55  
김소진  
광주광역시 북구 양산택지로79번길 15 일신1차아파트 102동 1001호

(74) 대리인  
특허법인지원

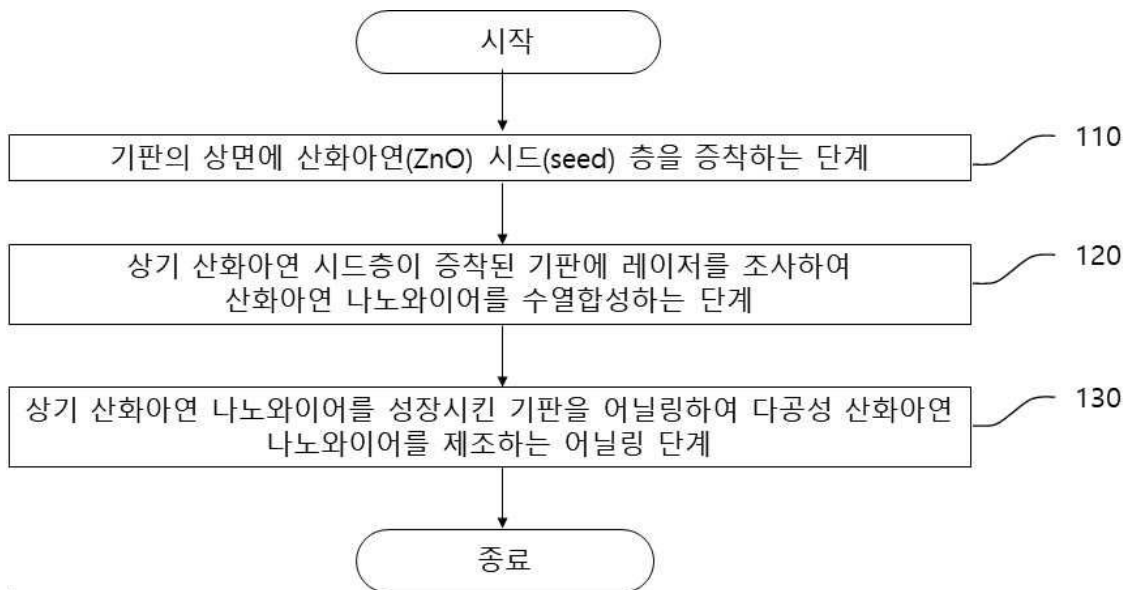
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법

**(57) 요약**

본 발명의 일 실시예에 따른 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법은 기판의 상면에 산화아연(ZnO) 시드(seed) 층을 증착하는 단계; 상기 산화아연 시드층이 증착된 기판에 레이저를 조사하여 산화아연 나노와이어를 수열합성하는 단계; 및 상기 산화아연 나노와이어를 성장시킨 기판을 어닐링하여 다공성 산화아연 나노와이어를 제조하는 어닐링 단계;를 포함할 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류  
C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345275292

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 사회맞춤형산학협력선도대학(LINC+)육성

연구과제명 방사선을 이용한 생체활성 소재의 코팅 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교

연구기간 2017.04.01 ~ 2018.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기판의 상면에 산화아연(ZnO) 시드(seed) 층을 증착하는 단계;

상기 산화아연 시드층이 증착된 기판에 레이저를 조사하여 산화아연 나노와이어를 수열합성하는 단계; 및

상기 산화아연 나노와이어를 성장시킨 기판을 어닐링하여 다공성 산화아연 나노와이어를 제조하는 어닐링 단계;를 포함하는,

레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 어닐링 단계는, 진공 상태에서 수행되는,

레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 어닐링 단계에서의 어닐링 온도는 600도 내지 950도인 것을 특징으로 하는,

레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수열합성하는 단계는,

아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate,  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )과 암모니아수를 포함하는 전구체 용액에 상기 산화아연 시드층이 증착된 기판을 침지시킨 상태에서 레이저를 조사한 후, 건조시키는 단계를 포함하는,

레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 수열합성하는 단계에서,

상기 산화아연 시드층이 증착된 기판을 상기 전구체 용액을 수용하는 용기 내에 침지시키며,

상기 기판의 침지 위치는 상기 레이저가 조사되는 방향에 위치한 용기의 벽으로부터 1 내지 2mm 떨어진 위치인,

레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

산화아연 시드 층을 증착하는 단계는,

아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate,  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )인 시드 용액에 상기 기판을 기설정된 시간만큼 침지시킨 후, 에탄올에 기설정된 시간만큼 침지시키고 건조시키는 단계를 적어도 1회 이상 수행하는 제1 단계;

상기 제1 단계를 통하여 제조된, 표면에 산화아연 시드가 부착된 기판을 열처리하는 제2 단계;를 포함하는, 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,  
 상기 시드 용액의 몰농도는 0.003 M 내지 0.007 M인,  
 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,  
 상기 제2 단계는,  
 상기 표면에 시드가 부착된 기판을 150℃ 내지 450℃에서 20분동안 열처리하는 단계인,  
 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

**청구항 9**

제4항에 있어서,  
 상기 전구체 용액의 몰농도는 0.05 M 내지 0.15 M인,  
 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
 상기 전구체 용액의 pH는 6 내지 10인,  
 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
 상기 레이저는,  
 Nd:YAG가 포함된 연속파(Continuous Wave, CW) 레이저인,  
 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  
 상기 수열합성하는 단계에서, 상기 레이저를 조사하는 시간은 2 내지 4시간인,  
 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 구조 및 광학 특성이 향상된 광소자, 센서, LED 등을 제조하기 위하여 수직 배열로 성장된 나노다공성(Nano-porous)의 나노와이어를 성장시킬 수 있는 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 ZnO 나노와이어의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0001]

[0002] 나노와이어는 박막에 비해 성장이 비교적 쉽고, 원하는 곳에 부분적으로 합성이 가능하며 공정이 간단해 최근까지 나노와이어에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 나노와이어에 불순물 등을 첨가함으로써 나노와이어의 밴드갭 조절이 용이하고 높은 전자 친화도를 갖도록 할 수 있다. 이러한 나노와이어는 전계방출 및 광 발광효과 등에 적용 가능하여 발광다이오드 또는 반도체 소자에 응용이 가능하다.

[0003] 산화아연(ZnO) 나노와이어의 합성은 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition, CVD)법, 가스응축방법(gas condensation), 수열합성법 등 다양한 방법으로 가능하다. 기존의 VSL(Vapor-liquid-solid method, VLS growth)법을 이용한 성장메커니즘은 나노와이어의 합성에 있어 경제성과 용이성, 다양성 때문에 많이 활용되었다. 그러나 VSL 법은 고온 공정이 필요하며 시드(seed) 처리 과정에서 금(Au)을 포함하는 촉매를 사용하기 때문에 이 물질을 대체할 수 있는 방법이 필요하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명에 따르면 레이저 유도 수열합성 공정을 통하여 원하는 물질을 포함하는 전구체 용액을 제조하고, 전구체 용액과 전구체 용액에 침지된 기판에 레이저를 조사하여 산화아연 나노와이어를 합성할 수 있다.

[0005] 또한, 후열처리 공정을 통하여 합성된 산화아연 나노와이어를 열처리하여 다공성의 산화아연 나노와이어를 제조할 수 있는 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법은 기판의 상면에 산화아연(ZnO) 시드(seed) 층을 증착하는 단계; 상기 산화아연 시드층이 증착된 기판에 레이저를 조사하여 산화아연 나노와이어를 수열합성하는 단계; 및 상기 산화아연 나노와이어를 성장시킨 기판을 어닐링하여 다공성 산화아연 나노와이어를 제조하는 어닐링 단계;를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 어닐링 단계는, 진공 상태에서 수행될 수 있다.

[0008] 상기 어닐링 단계에서의 어닐링 온도는 600도 내지 950도인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0009] 상기 수열합성하는 단계는, 아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate,  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )과 암모니아수를 포함하는 전구체 용액에 상기 산화아연 시드층이 증착된 기판을 침지시킨 상태에서 레이저를 조사한 후, 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 수열합성하는 단계에서, 상기 산화아연 시드층이 증착된 기판을 상기 전구체 용액을 수용하는 용기 내에 침지시키며, 상기 기판의 침지 위치는 상기 레이저가 조사되는 방향에 위치한 용기의 벽으로부터 1 내지 2mm 떨어진 위치일 수 있다.

[0011] 산화아연 시드 층을 증착하는 단계는, 아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate,  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )인 시드 용액에 상기 기판을 기설정된 시간만큼 침지시킨 후, 에탄올에 기설정된 시간만큼 침지시키고 건조시키는 단계를 적어도 1회 이상 수행하는 제1 단계; 상기 제1 단계를 통하여 제조된, 표면에 산화아연 시드가 부착된 기판을 열처리하는 제2 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 시드 용액의 몰농도는 0.003 M 내지 0.007 M일 수 있다.

[0013] 상기 제2 단계는,

[0014] 상기 표면에 시드가 부착된 기판을 150℃ 내지 450℃에서 20분동안 열처리하는 단계일 수 있다.

[0015] 상기 전구체 용액의 몰농도는 0.05 M 내지 0.15 M일 수 있다.

[0016] 상기 전구체 용액의 pH는 6 내지 10일 수 있다.

[0017] 상기 레이저는, Nd:YAG가 포함된 연속파(Continuous Wave, CW) 레이저일 수 있다.

[0018] 상기 수열합성하는 단계에서, 상기 레이저를 조사하는 시간은 2 내지 4시간일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0019] 본 발명에 따르면 효율적인 나노와이어 성장 조건을 기반으로 하여 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 통해 표면적이 넓은 다공성 나노와이어를 제공할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따라 제조된 산화아연(ZnO) 나노와이어는 [0001]면으로 이방성 성장을 하여 결함이 발생하지 않기 때문에 발광 특성이 우수할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연(ZnO) 나노와이어의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 산화아연 나노와이어를 성장시키는 레이저 유도 수열합성 공정을 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 사파이어 기판 또는 질화 규소 기판에 증착된 산화아연 시드층에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 4는 산화아연 시드층에 대한 AFM 분석 결과를 나타내는 이미지 및 그래프이다.
- 도 5는 사파이어(0006)에 증착된 산화아연 시드층에 대한 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 질화규소 기판에 증착된 산화아연 시드층에 대한 XRD 분석 결과를 나타내는 이미지이다.
- 도 7은 전구체 용액의 몰농도에 따라 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 8은 전구체 용액의 몰농도에 따라 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 9는 전구체 용액의 pH에 따라 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 10은 전구체 용액의 pH에 따라 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 11은 열처리되지 않은 산화아연 나노와이어, 진공 상태에서 열처리된 산화아연 나노와이어 및 가스 분위기에 따라 열처리된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 12는 진공 상태에서 열처리 온도에 따라 제조된 다공성 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.
- [0023] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적

인 의미로 해석되지 않는다.

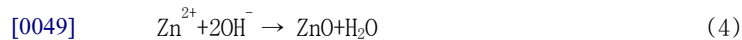
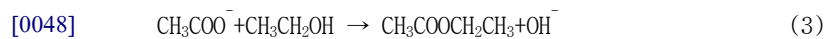
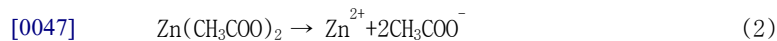
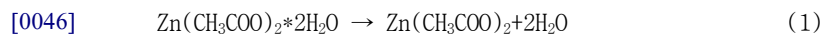
- [0026] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연(ZnO) 나노와이어의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.
- [0029] 이하 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 대해 설명하도록 한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 레이저 유도 수열합성 및 후열처리 공정을 이용한 다공성 산화아연 나노와이어의 제조 방법은 기판의 상면에 산화아연(ZnO) 시드(seed) 층을 증착하는 단계(110), 상기 산화아연 시드층이 증착된 기판에 레이저를 조사하여 산화아연 나노와이어를 수열합성하는 단계(120) 및 상기 산화아연 나노와이어를 성장시킨 기판을 어닐링하여 다공성 산화아연 나노와이어를 제조하는 어닐링 단계(130)를 포함할 수 있다.
- [0031] 산화아연은 섬유아연석(wurtzite) 구조체로 3.37 eV의 넓은 밴드갭(band-gap)을 갖는 물질이다. 상온에서 60 meV의 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)와 우수한 광학적 특성을 가질 수 있어 다양한 분야에 적용된다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화아연 나노와이어는 레이저 유도 수열합성과 후열처리 공정을 통하여 제조될 수 있다. 먼저 산화아연 나노와이어를 레이저 유도 수열합성 공정을 통하여 성장시킨다. 사파이어(Sapphire) 또는 질화규소(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)를 포함하는 기판의 상면에 산화아연 나노와이어를 성장시키기 위하여 산화아연 나노입자의 시드(seed)를 이용할 수 있다. 제조된 산화아연 나노와이어는 50 nm 내지 200 nm의 지름을 갖는 전형적인 육각형 기저면을 나타낼 수 있다. 또한, 사파이어 또는 질화규소를 포함하는 기판에서는 단결정 성장에 의한 에피택셜 특성을 나타낼 수 있다.
- [0033] 후열처리 공정은 진공, 질소 가스(N<sub>2</sub>), 아르곤 가스(Ar) 또는 산소 가스(O<sub>2</sub>) 분위기에서 진행될 수 있다. 제조된 나노와이어의 내부에 형성되는 나노-기공(Nano-porous)은 진공 분위기에서만 형성될 수 있다. 가스 분위기에서 열처리되어 제조된 나노와이어는 형태학적 변화를 나타내지 않는다.
- [0034] 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 분석을 통하여 제조된 산화아연 나노와이어가 (002)면으로 성장함을 확인할 수 있다. 열처리가 기설정된 온도를 초과하여 이루어지면 기공의 지름 및 개수가 증가하면서 원자 배열이 뒤틀려 나노와이어가 무너질 수 있다. 기공은 내부 에너지의 변화에 따른 결합 부위의 이동 및 탈착, 휘발성 가스들의 증발로 인하여 형성된다. 기공이 존재하는 물질은 결합이 적고 비표면적이 큰 성질을 갖는다. 이러한 방법으로 성장된 나노다공성의 산화아연 나노와이어는 구조 및 광학 특성이 향상되어 광소자, 센서, LED 등에 적용되어 우수한 성능을 발휘할 수 있다.
- [0036] **실시예 1. 산화아연 시드 층 증착**
- [0037] 다공성 산화아연 나노와이어를 합성하기 위하여 사파이어(Sapphire) 또는 질화규소(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)를 포함하는 기판을 이용할 수 있다. 먼저 기판을 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), 메탄올(CH<sub>3</sub>OH) 및 증류수에 순서대로 각 5분씩 담그고 초음파 세척기(ultrasonic cleaner)로 세척한다. 세척된 기판은 에어건(air gun)으로 건조시킨다.
- [0038] 나노와이어 성장을 위하여 핵생성 사이트(nucleation site) 역할을 하는 산화아연 시드(seed) 용액을 제조한다. 상기 산화아연 시드 용액은 아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn\*2H<sub>2</sub>O)일 수 있다. 산화아연 시드 용액의 몰농도는 0.003 M 내지 0.007 M이 바람직할 수 있다.
- [0039] 세척된 기판을 시드 용액에 20초 동안 담근 후, 에탄올에 10초 동안 담근다. 시드 용액 및 에탄올에 순서대로 담그어진 기판을 에어건으로 건조시킨다. 세척된 기판을 시드 용액 및 에탄올에 각각 순서대로 담근 후 건조시키는 단계를 적어도 5회 수행하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0040] 표면에 산화아연 시드를 포함하는 기판을 핫 플레이트(hot plate)에 올린 후 150 내지 450 °C에서 10 분 내지 30 분 동안 열처리한다.
- [0041] 구체적으로 표면에 산화아연 시드를 포함하는 기판을 핫 플레이트(hot plate)에 올린 후 250 °C에서 20 분 동안

열처리한다.

[0042] 시드를 포함하는 기판을 열처리하는 온도가 150 °C 미만인 경우, 계에 존재하는 열에너지가 불충분하여 (002)면에서 분자 흡착이 효과적으로 일어나지 않는다. 반면, 열처리하는 온도가 450 °C를 초과하는 경우, 열에너지가 매우 많아 계의 운동에너지까지 향상시키게 된다. 따라서 반응에 참여하는  $Zn^{2+}$ ,  $O^{2-}$  이온들이 (002)면 뿐만 아니라 존재하는 결정면에 무작위로 흡착되는 문제점이 있다.

[0043] 즉, 250 °C 내지 350 °C에서의 열에너지는 핵 결정과 흡착물 사이의 상호작용과 조립이 잘 정렬되도록 하는 최적의 상태이다. 따라서 (002)면의 표면에너지가 최소화되어 수직으로 성장하는 나노와이어를 성장시키기에 바람직하다.

[0044] 아래의 식은 아연 아세테이트 이수화물 용액이 가열될 때, 발생하는 반응식이다.



[0051] 식 (1)은 표면에 산화아연 시드를 포함하는 기판이 열처리되면서 시드 층이 형성되는 초기의 반응식이다. 열에 의해 아연 아세테이트 이수화물의 탈수 반응이 일어나 물이 없는 아연 아세테이트가 형성된다. 분해가 더 진행되면  $Zn^{2+}$  이온과 아세테이트 이온이 생성된다(2). 두 개의  $Zn^{2+}$  이온 사이에서 Zn는 기판 위에 빠르게 정착하고 시드 층의 성장을 위한 핵생성 사이트로 작용한다. 화학적으로 활성화 된  $Zn^{2+}$  이온은 반응식 (3)에 의해 에탄올과 아세테이트 이온의 반응으로 생성되는  $OH^-$  음이온을 유도한다.  $OH^-$  음이온은  $Zn^{2+}$  이온과 결합하여  $O^{2-}$  이온을 생성한다. 다시 높은 음이온이 된  $O^{2-}$  이온이  $Zn^{2+}$  이온을 끌어당기는 과정이 계속되어 안정된 산화아연 구조를 형성시킨다(4).

[0052] 증착된 산화아연 시드 층은 나노와이어가 성장할 수 있게 핵생성 사이트를 제공할 수 있다. 즉, 증착된 산화아연 시드 층은 수열합성 공정에서 중요한 요인이될 수 있다. 시드 층을 증착시키지 않은 경우, 나노와이어는 성장하지 않는다.

[0054] **실시예 2. 레이저 유도 수열합성**

[0055] 도 2는 산화아연 나노와이어를 성장시키는 레이저 유도 수열합성 공정을 나타내는 모식도이다.

[0056] 레이저 유도 수열합성 공정은 기본적인 수열합성 공정과 같이 합성수용액을 만들고 레이저를 열원으로 하여 물질을 합성시키는 방법이다. 시드 용액과 동일하게 아연 아세테이트 이수화물을 이용한다. 산화아연 나노와이어의 합성에 사용되는 분말은 아연 아세테이트 이수화물 분말, 아연 아세테이트(zinc acetate) 분말, 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(zinc nitrate hexahydrate) 분말 또는 질산아연(zinc nitrate) 분말 등 여러 종류들이 이용될 수 있다.

[0057] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화아연 나노와이어를 제조하기 위하여, 아연 니트레이트 헥사하이드레이트를 사용함이 바람직할 수 있다. 그 이유는 화학적으로 가장 안전한 물질이기 때문이다. 니트레이트가 들어간 물질은 화학반응의 부산물로 질산염을 생성시킬 수 있는데, 이를 제거하려면 독성이 강한 화학물질이 필요하다. 유독성 물질을 사용하면 실험적으로는 더 좋은 결과가 나올 수 있으나 환경보호 및 안전을 위하여 급적 독성이 적은 물질을 사용함이 바람직할 수 있다. 아연 분말과 증류수를 정량하여 혼합물을 만들고 마그네틱 바를 사용하여 균일하게 혼합시킨다. 여기서 전구체 용액의 몰농도는 0.05 M 내지 0.15 M일 수 있다. 전구체 용액의 몰농도가 0.05 M 내지 0.15 M일 때, 몰농도에 따라 시드 크리스탈의 크기가 결정된다.

- [0058] 전구체 용액의 몰농도가 0.05 M 미만인 경우, 성장된 산화아연 나노와이어의 지름이 일정하지 않은 문제점이 발생한다. 또한, 화학적 반응에 참여할 수 있는 개체 수가 적어 성장된 산화아연 나노와이어의 길이가 짧은 문제점이 있다.
- [0059] 반대로 전구체 용액의 몰농도가 0.15 M 초과인 경우, 성장된 산화아연 나노와이어가 과포화되어 성장된 나노와이어끼리 서로 붙는 문제점이 발생한다. 또한, 레이저의 투과율이 몰농도가 증가함에 따라 줄어들기 때문에 충분한 에너지가 공급되지 않아 산화아연 나노와이어 성장에 영향을 미쳐 성장된 나노와이어의 길이가 짧은 문제점이 있다.
- [0060] 추가적으로, 제조된 전구체 용액에 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 첨가하여 pH를 조절할 수 있다. 여기서 전구체 용액의 pH는 6 내지 10일 수 있다.
- [0061] 전구체 용액이 6 pH 미만인 경우, 제조된 전구체 용액의 점도가 높기 때문에 레이저가 기관까지 깊이 투과할 수 없다. 따라서 나노와이어를 성장시키기에 에너지가 충분하지 않아 나노와이어의 형태로 형성되기 어려운 문제점이 있다. 구체적으로 나노와이어가 수직배열로 성장되지 않고, 성장된 나노와이어의 형태가 불균일하다.
- [0062] 반대로 전구체 용액이 10 pH 초과인 경우, 암모니아의 함량이 지나치게 높기때문에 용액의 해리를 일으키게 된다. 즉, 반응에 참여하는 이온들이 산화아연 나노와이어를 만들기보다 다른 분자 형태로 존재하는 것이 더 안정하기 때문에 와이어로 길게 성장되지 못한다. 또한, 나노와이어 형태로 성장되지 못하고 박막형태로 형성되는 문제점이 있다.
- [0063] pH가 조절된 전구체 용액을 내열성이 우수한 퀴즈 비커(quartz beaker)에 옮겨 담는다. 퀴즈 비커에 담긴 전구체 용액을 교반시키기 위하여 마그네틱 바의 교반 속도를 30 내지 70으로 설정할 수 있다.
- [0064] 샘플 홀더에 시드 층이 증착된 기관을 부착하고 샘플 홀더를 비커의 내부 벽면에 최대한 가깝게 붙인다. 산화아연 시드 층이 있는 면에 레이저가 조사될 수 있도록 샘플 홀더 또는 레이저의 방향을 설정할 수 있다. 레이저 빛이 비커를 통과해야 하기때문에 샘플 홀더를 비커의 내부 벽면에 가깝게 붙이는데, 너무 가깝게 붙이면 전구체 용액이 들어갈 수 있는 공간이 적어 반응할 물질이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 반대로 샘플 홀더와 비커 내부의 벽면의 간격이 너무 멀면 실험 도중에 반응하면서 생성되는 산화아연 석출물들이 용액 속에 돌아다니다가 레이저에 노출된 기관의 상면에 붙어 나노와이어의 성장을 방해하는 문제점이 있다.
- [0065] 따라서 산화아연 시드 층이 증착된 기관의 기설정된 위치는 시드 층이 증착된 기관이 부착된 샘플 홀더와 용기 내부의 벽 사이의 거리가 1 mm 내지 50 mm가 되도록 위치시키는 것이 바람직하다. 그러나 샘플 홀더와 용기 내부의 벽 사이의 거리는 상기 지정된 간격에 제한되지 않을 수 있다.
- [0066] 레이저가 산화아연 시드 층이 증착된 기관에 도달되도록 기관이 부착된 샘플 홀더 또는 레이저의 위치 및 방향이 설정되면 2시간 내지 4시간 동안 전구체 용액 및 시드 층이 증착된 기관을 레이저에 노출시켜 산화아연 나노와이어를 합성한다. 레이저는 Nd:YAG가 포함된 연속파(Continuous Wave, CW) 레이저일 수 있다. 연속파 레이저는 레이저 빛이 끊이지 않고 연속적으로 발생된다. 파워는 1 초당 4 J의 에너지가 나오는 4 W의 고�출력이고, 눈에 보이는 가시영역 532 nm의 파장을 내어 녹색을 띤다.
- [0067] 용기 내에 위치한 산화아연 시드 층이 증착된 기관을 레이저에 노출시켜 산화아연 나노와이어를 성장시키는 단계가 끝나면 기관을 꺼내 고순도 에탄올에 세척한 후 에어건으로 건조시킬 수 있다.
- [0068] 전구체 용액의 몰농도가 0.1 M일 때, 산화아연 나노와이어가 가장 우수한 형태로 효율적이게 성장할 수 있다.
- [0069] 또한, 전구체 용액의 pH는 9 pH일 때, 산화아연 나노와이어가 가장 우수한 형태로 효율적이게 성장할 수 있다.

[0071] **실시예 3. 레이저 유도 수열합성으로 성장된 산화아연 나노와이어의 후열처리**

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화아연 나노와이어가 성장된 기관을 열처리하여 다공성 산화아연 나노와이어를 합성하는 열처리 단계는 급속열처리(Rapid thermal annealing, RTA)장비를 이용할 수 있다. RTA는 시편의 표면 온도를 급속하게 고온으로 올려 급속 열처리가 가능한 장비이다. 반사 효율을 높이기 위해 Au 코팅이 되어있으며, MFC를 이용해 다양한 가스를 흘려주어 RTA 내부의 환경을 제어할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 사용된 RTA는 챔버의 중앙에 위치한 샘플을 샘플의 한쪽으로 치우치지 않고 균일하게 가열시킬 수 있다. 또한, 열전대(thermal couple)가 샘플의 바로 밑에 위치하여 샘플의 온도를 측정하기 때문에 실제 설정한 온도와 샘플의

온도를 오차 없이 측정할 수 있다. Thermal couple은 커넥터(connector)가 초록색인 R-type을 사용할 수 있다. 이는 백금으로 이루어져 있기때문에 쉽게 산화되지 않는다. 즉, 산소 분위기에서도 사용이 가능하다. R-type의 Thermal couple을 사용하여 공기, 산소 가스, 질소 가스 등 다양한 가스 분위기에서 실험을 진행할 수 있다.

[0073] RTA의 내부의 중앙에 산화아연 나노와이어가 성장된 기판을 위치시키고 RTA 내부를 진공상태로 조성한다. 이후 RTA 내부에 기설정된 가스를 주입하고, RTA 내부의 온도를 750 °C로 상승시킨 후, 온도를 5분동안 유지하여 산화아연 나노와이어가 성장된 기판을 열처리한다. 가스로는 질소 가스, 아르곤 가스, 산소 가스를 사용할 수 있다. RTA 내부의 압력은 10 Torr로 유지할 수 있다.

[0074] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산화아연 나노와이어가 성장된 기판을 열처리하는 단계에서, RTA 내부를 진공 상태로 유지하면서 산화아연 나노와이어가 성장된 기판을 600 °C 내지 950 °C의 온도 범위에서 4분 동안 열처리할 수 있다. 열처리된 산화아연 나노와이어가 성장된 기판에 존재하는 불순물은 블로우(blow)를 통하여 제거될 수 있다. 구체적으로, 나노와이어가 성장된 기판을 650, 750, 850 또는 950 °C로 설정된 각 온도에서 열처리할 수 있다.

[0075] 산화아연 나노와이어가 열처리되는 온도가 증가할수록 나노와이어의 수는 점점 줄어들 수 있다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 산화아연 나노와이어의 표면에서 분자들의 이동 거리가 증가하여 휘발성 가스 및 미 반응 물질의 응집을 유도하기 때문이다.

[0077] 일반적으로 시료를 열처리하게 되면 내부의 결함이 줄어들고, 결정이 재조립되면서 결정성도 향상된다. 그러나 레이저 수열합성을 통하여 제조된 산화아연 나노와이어를 RTA(Rapid Thermal Annealing)장비로 열처리하면 표면에 기공이 형성된다. 특히, 열처리된 나노와이어에 기공이 형성되어도 나노와이어의 형태는 유지되는 특징이 있다.

[0078] 열처리된 산화아연 나노와이어에 기공이 발생하는 이유는 두 가지이다. 첫 번째는 일반적으로 수열합성법을 이용하여 제조된 산화아연 나노물질에는 점 결함과 1:1 비율로 성장하지 않고 산소가 결핍된 비화학양론적인 결함 부위가 많이 존재한다. 이 물질을 열처리하는 과정에서 산화아연 내부의 결함 부위는 이동하게 되고 표면에서 탈착이 일어나므로 재료의 형태 및 화학양론적 비율이 변하게 된다.

[0079] 두번째는, 열처리 과정 중에 표면에서 휘발성 가스가 방출되거나 아연 아세테이트 또는 비정질 산화아연과 같은 미반응 물질이 재구성 또는 증발되기 때문에 나노와이어에 기공이 발생할 수 있다.

[0080] 산화아연 나노와이어를 열처리하면 산화아연 나노와이어의 내부에 가해지는 열에너지가 증가하여 휘발성 가스 또는 미반응 물질과 같은 분자는 에너지를 감소시키기 위해 표면으로 이동한다. 따라서 반응에 참여하지 않고 남아있는  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$  또는 휘발성 가스로 트랩(trap)될 수 있는  $OH^-$  또는  $NH_3(gas)$  등이 열처리 과정 중에 빠져나가게 된다. 즉, 분자들이 빠져나간 자리가 기공이 된다. 따라서, 내부에 다수개의 기공들이 형성된 산화아연 나노와이어는 표면적이 크고, 표면 대비 부피비가 높아 적은 물질로 굉장히 효율적인 반응을 기대할 수 있다.

[0081] 일반적인 수열합성 공정에 따르면, 나노와이어에 존재하던 분자들이 가스 분위기에 상관없이 빠져나가면서 기공이 형성된다. 그러나 레이저 수열합성 공정에 따르면, 진공 상태에서만 기공이 형성된다. 가스를 공급하면서 열처리하면 기공이 형성되지 않는데, 이는 분자가 빠져나간 자리를 공급된 가스 분자들이 채우기 때문이다. 즉, 가스를 주입하는 경우, 산화아연 나노와이어의 내부에 기공이 형성되지 않고, 가스가 없는 진공 분위기에서만 산화아연 나노와이어의 내부에 기공이 형성될 수 있다.

**표 1**

산화아연 시드 층을 제조하기 위한 조건

Condition	ZnO seed layer
Substrate	Sapphire, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Molar fraction	0.005 M
Coating	Dip coating
Growth temperature	250 °C

Baking time	20 min
-------------	--------

**표 2**

[0085] 레이저 유도 수열합성 공정을 통하여 산화아연 나노와이어를 성장시키기 위한 조건

Condition	Laser induced hydrothermal process
Molar fraction	0.05, 0.1, 0.15, 0.2 M
pH condition	7, 8, 9, 10
Stir	50 rpm
Exposure time	3 hr

**표 3**

[0087] 산화아연 나노와이어가 성장된 기판을 열처리하기 위한 조건

Condition	Post annealing process
Atmosphere	Vacuum, N <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>
Annealing time	5 min
Annealing temperature	650, 750, 850, 950 °C
Working pressure	10 Torr

[0089] 기판의 표면에 증착된 시드층 분석 결과

[0091] 산화아연 시드층 증착은 나노와이어가 자랄 수 있게 핵생성 사이트를 제공해주는 역할을 하므로 수열합성 공정에서 필수적이고 아주 중요한 요인이다. 시드층의 역할을 알아보기 위해 일반적인 수열합성법으로 실험을 해 본 결과, 산화아연 시드층이 없으면 나노와이어는 성장하지 않았다. 두 가지 기판 위에 증착된 산화아연 시드층의 표면 형상과 결정구조를 분석하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 AFM(Atomic Force Microscopy), XRD(X-Ray Diffraction)를 이용할 수 있다. 일반적으로 SEM의 측정은 표면 형상(top-view)과 단면 형상(cross-section view) 2가지가 있다. 그런데 산화아연 시드층의 경우에는 얇게 증착되어 있어 단면 형상으로 잘 관찰되지 않으므로 표면 형상만 분석하였다.

[0092] 도 3을 보면 산화아연 시드 알갱이들이 기판의 표면에 뭉쳐져 붙어있는 것을 관찰할 수 있다. 시드 용액을 만들어 기판에 입힌 후 250 °C에서 열처리하면, 수분은 증발하고 알갱이들만 남아 뭉치게 되어 핵생성 사이트 역할을 할 수 있게 된다. SEM 이미지를 통해 시드의 지름은 5~10 nm이고, 시드들이 뭉쳐져서 군데군데 존재하고 있는 것을 볼 수 있다.

[0093] 도 4는 AFM을 이용하여 시드의 높이를 측정한 결과를 나타내는 이미지와 그래프이다.

[0094] AFM은 프로브와 물질 사이에 상호작용하는 인력 또는 척력에 의해 시료를 측정하는 장비로 물질이 도체이건 부도체이건 상관없이 측정이 가능하다. 시드층을 측정할 때는 시료에 직접적인 손상을 줄이기 위해 semi-contact mode로 측정한다. AFM 분석 결과 이미지(410)를 보면 시드의 높이는 5~6 nm이고, 높이가 가장 높은 시드는 약 12 nm임을 알 수 있다.

[0095] 도 5는 XRD를 이용하여 시드층의 구조를 분석하여 결정학적 방위 관계 및 결정성을 나타내는 그래프이다. 결정 표면에 x-ray를  $\theta$  각도로 입사하면 원자에 의해 모든 방향으로 x-ray가 산란해 회절을 일으킨다. 회절된 x-ray가 간섭에 의해 강해져 회절현상이 일어나며, 이때 Bragg's law가 적용된다(1).

[0096] 
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

- [0097] 입사 x-ray의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 x-ray의 강도를 기록하면 강도가 다른 복수의 회절 피크로부터 패턴을 얻을 수 있다. 패턴을 통하여 시료의 결정구조를 유추할 수 있다.
- [0098] XRD 분석 결과를 나타내는 그래프(510)를 보면 기판에 의해 나타난 사파이어(0006) 면의 피크와 2.378의 Q( $\text{\AA}^{-1}$ )값을 갖는 피크가 관찰되었다. JCPDS card와 대조하여 비교해 본 결과 2.64  $\text{\AA}$ 의 d-spacing 값을 갖는 헥사고갈 구조의 산화아연(002)면과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화아연 시드가 기판 위에 c-축 방향으로 성장되었음을 의미한다. 피크를 Gaussian 피팅하여 FWHM(Full Width at half maximum)값을 구해 domain size를 구하면, 약 6.34 nm로 AFM의 결과와 일치한다. ZnO(002)면에서의  $\theta$ -rocking 그래프(520)를보면, FWHM이 0.012°로 기판과 epitaxial growth를 하여 결정성이 좋다는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] 도 6은 질화규소 기판 위에 증착한 시드층을 XRD로 분석한 그래프이다. Sapphire일 때와 다르게 피크가 나타나지 않는다. XRD는 결정성이 있는 물질에서 산란되는 x-ray의 강도로 피크를 관찰할 수 있는데, 비정질인 경우 모든 면으로 다 산란이 일어나므로 제대로 된 피크를 찾을 수가 없다. 이 차이로 인하여 후에 산화아연 나노와이어를 성장시킨 결과를 보면 결정성이 확연히 다르다는 것을 알 수 있다.
- [0101] **Dependence of molar fractions**
- [0103] 레이저의 파워는 강하지만 투과율이 낮다는 특징이 있다. 그래서 레이저를 이용한 수열합성에서는 molar fraction이 가장 중요하다고 판단하였다. 레이저 빛과 용액의 투과 관계에 따라 기여되는 성장 에너지의 차이를 관찰하기 위함이었다. 따라서, 가장 먼저 molar fraction을 변수로 설정하여 실험한 데이터를 SEM과 XRD로 측정하였다.
- [0105] 1) Sapphire substrate
- [0106] Sapphire기판 위에 몰 수 별로 성장시킨 산화아연 나노와이어의 결과를 SEM으로 분석하여 도 7에 나타내었다. 몰 농도는 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 M 이렇게 4가지의 경우를 설정하였다.
- [0107] 도 7은 몰 농도에 따라 성장된 나노와이어를 SEM으로 분석한 이미지이다.
- [0108] 0.05 M에서 성장시킨 나노와이어를 top-view로 관찰한 이미지(710)를 보면, 레이저 beam이 투과되어 전반적으로 고르게 나노와이어가 성장되어 있음을 관찰할 수 있다. 높낮이가 일정하지 않고 약간 들쭉날쭉하고 작은 것은 대략 20 nm, 큰 것은 40 nm정도로 지름의 크기가 일정하지 않음을 알 수 있다. 그래도 각각 나노와이어의 끝부분이 육각 형태를 띄고 있음이 관찰된다. 이 샘플의 단면 사진(cross-section view)을 보면, 몰 농도가 낮아 반응에 참여할 수 있는 개체 수 또한 적어 길이가 100 nm정도로 그다지 길게 성장되지는 않았다.
- [0109] 0.1 M에서 성장시킨 이미지(720)를 보면, 마찬가지로 전체적으로 나노와이어가 성장되었다. 확대한 이미지를 보면 지름의 크기가 대부분 30 nm정도로 균일하다. 나노와이어가 한 가닥씩 형성되어 있고 육각 형태의 모양이 0.05 M일 경우보다 뚜렷하게 보인다. 0.1 M의 단면 이미지를 보면, 나노와이어의 길이가 179 nm정도로 조금 더 길게 성장한 것을 볼 수 있다. 그리고 표면 이미지에서 본 것처럼 한 가닥씩 성장되어 있는 것을 단면으로도 관찰할 수 있다.
- [0110] 조금 더 몰 수를 올려서 0.15 M의 샘플의 이미지(730)를 보면, 전체적인 바탕은 앞선 2가지의 경우와 같이 성장되었다. 그런데 확대되어 삽입된 이미지를 보면 0.1 M보다 농도가 더 진해져서 반응할 수 있는 개체수가 증가해 나노와이어가 자라다가 각 가닥이 점점 붙기 시작한다. 그래서 지름이 약간 증가하고 좀 더 조밀하게 뭉쳐있는 것처럼 보인다. 그러나 나노와이어의 전체적인 길이를 보면 145 nm로 0.1 M의 경우보다는 작게 성장되었다. 이는 처음에 변수로 설정하였던 몰 농도가 진해짐에 따라 용액 안으로의 레이저 beam 투과율이 다소 떨어짐으로 인해 성장할 수 있는 에너지가 부족해 충분히 길게 성장하지 못한 것으로 사료된다.
- [0111] 마지막으로 0.2 M의 샘플의 이미지(740)를 보면, 나노와이어들의 가닥이 완전히 떨어져 뚜렷하게 경계가 구별되어 있는 것은 잘 관찰이 되지 않는다. 산화아연 나노와이어가 과포화 상태가 되어 성장된 나노와이어끼리 서로 붙는 것이다. 마찬가지로 길이는 141 nm로 그다지 변화가 없고, 조금 더 뽁뽁하게 붙어서 성장되어 있는 단면을 볼 수 있다. 몰 농도의 변화를 주어 실험한 결과, 4가지의 경우 모두 성장이 된 것을 알 수 있다. 나노와이어가 비교적 짧게 성장되었는데, beam의 투과율이 몰 농도가 증가함에 따라 줄어들어 충분한 에너지가 공급되지 않아

산화아연 성장에 약간의 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 기판을 sapphire로 사용하였다는 것도 나노와이어가 길게 성장하지 못한 이유 중 한 가지로 볼 수 있다. Sapphire는 투명하기 때문에 레이저의 빛이 투과해서 도달 하더라도 기판에 열에너지가 잘 흡수되지 않기 때문이다. 기판의 에너지가 부족해 물질들이 움직이지 못해 산화 아연의 길이변화가 거의 없이 성장되지 않은 것으로 볼 수 있다.

[0113] 2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrate

[0115] Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판 위에 몰 농도에 따라 성장시킨 ZnO 나노와이어의 결과이다.

[0116] 이하 도 8을 참조하여 설명하도록 한다.

[0117] 0.05 M에서 성장시킨 것을 측정된 이미지(810)를 보면, 사파이어 기판이었을 경우와 다르게 길이가 제법 긴 나노와이어들이 성장하여 있는 것을 볼 수 있다. 수용액의 농도는 동일하게 설정하여 레이저의 투과율 또한 비슷하다. 그러나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판은 투명하지 않고 불투명하여 beam이 기판까지 투과하지 못해 열에너지가 그대로 흡수된다. 그래서 ZnO 물질들이 움직일 수 있는 에너지가 충분하여 더 잘 성장하게 된다. 확대한 이미지를 보면 나노와이어가 개별적으로 육각 형태가 드러나게 성장하여 있다. 지름은 평균 50 nm정도이다. 성장한 나노와이어의 길이는 0.98 μm정도로 사파이어 기판일 경우보다 10배 이상 증가하였다.

[0118] 0.1 M의 경우(820), 0.05 M일 때보다 나노와이어들 사이가 떨어져 있는 것으로 보아 길게 성장하였다는 것을 알 수 있다. 이미지를 보면 큰 것은 100 nm, 작은 것은 30 nm정도로 지름 size가 일정하지 않지만 대부분 증가하였다는 것을 알 수 있고, 이제는 각각의 끝 부분이 육각형 모양으로 뚜렷하게 보인다. 길이도 1.53μm정도로 1.5배 더 증가했다는 것을 알 수 있다. 몰 수가 증가함에 따라 반응에 참여할 수 있는 물질들이 많아져서 더 많이 성장한 것이다.

[0119] 0.15 M로 몰 농도가 증가한 경우(830), 나노와이어들이 상당히 조밀하게 붙어서 성장되어 있는 것을 알 수 있다. 나노와이어의 지름의 크기는 약간 증가하였고, 나노와이어의 가닥들이 떨어져 있지 않고 거의 붙어있다. 부분을 확대한 이미지를 보면 나노와이어가 성장하면서 주변의 wire들끼리 붙으면서 fusing process의 현상이 시작되는 것을 관찰할 수 있다. 육각형태 보다는 뭉쳐져서 하나의 다발들을 구성하고 있는 것으로 보인다. 단면 이미지를 보면 길이가 4.19 μm로 매우 많이 성장한 것을 확인할 수 있다. 반응할 수 있는 물질과 에너지가 더 충분하여 옆으로도 붙고 위로도 더 자라는 것이다.

[0120] 0.2 M의 경우(840), 이제는 나노와이어들이 완전히 붙어서 성장하여 와이어 사이의 경계가 모호해진 상태이다. Fusingprocess가 진행되어 뭉쳐져 있는 다발의 지름 또한 100 nm이상으로 증가하였다. 표면 형상으로만 보았을 때는 와이어의 형태 보다는 박막 형태에 가깝게 보인다. 길이는 거의 5 μm에 다다르게 성장되었고, 표면 경계부분이 연결되어 있는 것처럼 보인다(fig. 12(h)). 사파이어와 마찬가지로, ZnO 나노와이어가 가장 잘 성장되는 조건은 0.1 M의 경우로 보여진다. 몰 농도의 변화도 똑같이 주었고, laser beam의 세기도 똑같이 하여 실험하였는데, 사파이어 기판일 경우와는 확연히 다르게 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판일 경우에 ZnO 나노와이어가 훨씬 더 많이 성장한 것을 확인하였다. 두 기판의 차이는 투명도 차이인데, 앞서 설명한 것처럼 사파이어는 투명하기 때문에 laser에서 나오는 빛이 그대로 투과되어 에너지가 기판에 많이 흡수되지 못한다. 반면, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판은 불투명하여 용액을 뚫고 들어온 laser 빛이 기판에 도달하면 에너지가 그대로 기판에 흡수되어 나노와이어가 성장하는 데 기여한다. 측정된 데이터들을 통해 레이저 빛이 0.2 M의 농도까지는 투과한다는 점과, 증착되는 위치에 존재하는 에너지가 물질의 성장에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

[0121] 즉, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판에 몰 농도 0.1 M로 ZnO를 성장시켰을 때, 나노와이어의 성장이 가장 잘 된다고 볼 수 있다.

[0123] **Dependence of pH values**

[0125] Molar fraction을 변수로 설정하여 실험한 결과, 기판에 관계없이 0.1 M의 농도에서 우리가 원하는 ZnO 나노와이어의 성장이 가장 잘 이루어졌다. 이어서, ZnO의 성장에 영향을 주는 또 하나의 요인인 pH 값을 변수로 설정하였다. pH에 따라서 형상 변화가 어떻게 달라지는지, 가장 길게 자라는지 알기 위해서다. 가장 잘 된 0.1 M의 조건에서 pH를 7, 8, 9, 10, 4가지의 경우로 설정하여 실험한 결과를 SEM과 XRD로 분석하였다.

[0127] 1) Sapphire substrate

[0128] Sapphire기판 위에 성장시킨 결과를 관찰하기 위해 SEM을 측정하였다. pH 7과 8의 경우에는 거의 성장이 되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이 경우에는 육안으로 관찰했을 때, 용액이 비교적 탁한 것을 확인할 수 있었다. 용액의 점도 측정을 해본 결과, pH 7과 8은 점도 또한 비교적 진해서 레이저 빛 자체도 깊이 투과할 수 없다. 그나마 에너지를 받을 수 있는 부분은 레이저 빛과 가장 접해있는 용액이다. 그 점점 부근에서는 열이 어느 정도 발생할 수 있지만, 나노와이어로 성장하기엔 에너지가 충분하지 않을 수 있다. 시간이 경과 한 이후에 침전물이 생기게 되어 빛이 도달하더라도, 기판 자체가 비교적 투명하기 때문에 레이저 빛이 투과되어 제대로 에너지를 받을 수 없다. cross-section view로는 나노와이어가 보이지 않지만, 표면 형상을 보면 약간씩 산화아연이 붙어 있는 것을 볼 수 있다. pH 7인 이미지를 보면 산화아연이 부분적으로 덩어리 채로 뭉쳐져 있고 서로 붙어있는 것을 볼 수 있다.

[0129] pH 8의 표면 형상(920)을 보면, 산화아연 나노와이어 같은 형상이 보이는데, 지름은 약 20 nm정도 이다. 산화아연이 성장하는 초기 현상같이 관찰된다. 아주 작은 나노와이어들이 군데군데 존재하지 않고, 굉장히 뾰뾰하게 기판에 성장되어 있다. 이를 통해 나노와이어로 완벽히 성장하지는 못했지만, pH 7보다는 에너지가 조금 더 많이 전달되었을 것으로 여겨진다.

[0130] pH 9일 경우(930), 용액의 점도가 빛이 투과될 수 있는 정도가 되어 나노와이어가 성장한 모습을 관찰할 수 있다. 나노와이어의 지름은 평균 30 nm정도로 조금 더 증가하였고, 한 가닥씩 분리는 되어있지만, 아직은 오밀조밀하게 성장해 있다. pH 8의 산화아연들이 서로 붙어서 성장하여 지름의 크기가 증가하고, 성장한 산화아연 가닥들이 서로 붙으면서 나노와이어들 사이가 약간씩 벌어지기 시작한 것처럼 보인다. 길이는 341 nm정도로 나노와이어로 명백하게 성장한 형태가 관찰된다.

[0131] pH 10의 경우(940), 앞선 경우에 비해서 나노와이어의 지름이 확연히 줄어든 것을 관찰할 수 있다. 또한, 와이어가 개별적으로 각각 다 떨어져서 존재하는 것이 보인다. 단면 형상을 보면 길이는 135 nm로 1/2로 줄어들었고, 방향도 일정하지 않고 약간씩 휘어져 있는 것처럼 보인다. 나노와이어가 자랐다는 것은 용액의 점도가 묽어져서 빛이 기판까지 도달할 수 있었다는 것을 증명한다. 그러나 암모니아가 더 많이 첨가되어 용액의 해리를 일으키게 되면 반응에 참여하는 이온들이 산화아연을 만들기보다 다른 분자 형태로 존재하는 것이 더 안정해 와이어로 길게 성장시키기에는 충분하지 않았던 것으로 여겨진다. 몰 농도는 그대로 두고 pH를 바꾸어 실험한 결과, 사파이어 기판에서는 pH 9이상일 경우에만 나노와이어를 관찰할 수 있었다. 빛이 투과될 수 있는 용액의 점도가 몰 농도 뿐만 아니라 pH와도 관련이 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 첨가 된 NH<sub>4</sub>OH의 양이 증가함에 따라, 나노와이어의 성장 확률 또한 증가하는데 어느 정도 임계점에 다다르면 오히려 성장은 다시 줄어들게 된다는 것도 관찰할 수 있었다. 나노와이어의 성장에는 충분한 에너지와 적절한 용액 속의 이온 농도가 중요한 것으로 판단하였다.

[0132] 이로써 사파이어 기판에서는 pH 9일 때 나노와이어가 가장 성장이 잘 되는 조건이라고 할 수 있다.

[0134] 2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrate

[0135] Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판 위에 pH 값을 다르게 하여 성장시킨 산화아연 나노와이어의 결과이다. 도 10에 나타난 SEM 이미지에서는 pH 값에 상관없이 나노와이어는 모두 성장한 것을 관찰할 수 있다. 여기서 한 가지 의문점이 있는데, 앞선 사파이어의 결과에서 pH 7과 8에서는 용액이 탁하고 점도 또한 진하다는 것을 알고 있다. 그러나 사파이어 기판과는 다르게 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판은 불투명하여 에너지의 흡수가 상대적으로 더 많다. 레이저 빛이 용액 깊이 투과할 수 없을지라도, 점점 부근에서 열이 흡수되어 발생하는 에너지가 나노와이어를 성장시키기에는 충분하다는 것을 알 수 있다. 그래서 같은 pH 조건이라도 성장은 다르게 진행된 것이다. 또, pH 7, 8과 9, 10으로 구분하여 봤을 때 약간 다르게 성장한 것을 볼 수 있다. Top image를 보았을 때, 우선 pH 7, 8은 각각 분리되어 있지 않고 개체들이 굉장히 밀접하게 붙어있는 것을 볼 수 있다. 그러나 pH 9, 10인 경우를 보면 확연히 분리되어 나노와이어 형태로 길쭉하게 성장한 것이 보인다. 이는 pH와 밀접한 관련이 있는데, pH를 조절하기 위해 NH<sub>4</sub>OH(25%)용액을 사용하면 용액 속에 존재하는 H<sup>+</sup>이온과 넣어준 OH<sup>-</sup>가 반응하게 된다. 그런데 NH<sub>4</sub>OH를 조금 넣어 pH 값이 낮으면 용액 속에는 H<sup>+</sup>이 더 많이 존재한다. H<sup>+</sup>이온은 [0001]방향의 성장보다는 횡 방향 성장을 추구한다. 또한 pH 값이 낮은 반응식에서는 핵생성 속도가 상대적으로 높다. 반면 결정의 성장속도는 상대적으로 느리다. 따라서 pH 7, 8에서는 H<sup>+</sup>이온이 상대적으로 많이 존재하므로 위쪽으로 자라기도 하지만 옆으로 자라는 성장이 더 잘 이루어

진다. 앞서 설명한 것과 더불어 pH 7,8에서는 점도가 진해서, 원자들의 mobility 또한 떨어진다. 단위면적당 농도가 어느 정도 valance가 맞아야 만들고자 하는 나노와이어의 조건이 충족이 되는데 존재하는 원자들이 다 반응에 참여해 버린다고 볼 수 있다. 따라서, 확대되어 삽입된 이미지를 보면 여러 개의 입자가 동시에 뭉쳐서 성장한 것을 관찰할 수 있다.

[0136] pH 7 표면 형상(1010)에서 나노와이어의 지름의 크기는 평균 250 nm이상으로 서로 겹쳐서 성장되었다. 길이도 사파이어 기판일 때와는 다르게 약 2.55  $\mu\text{m}$ 나 성장하였다.

[0137] pH 8(1020)에서는 지름 size가 평균 100 nm정도로 1/2 이상 줄어든 것을 알 수 있다. 반면, 단면 사진에는 길이가 4.09  $\mu\text{m}$ 로 대략 2배 정도 증가하였다. NH4OH의 양이 조금 더 첨가됨에 따라 H+이온이 줄어들게 되면서 (001)면으로 성장이 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0138] NH4OH의 양이 증가하면서 pH가 9로 염기성 용액이 되면 완전히 나노와이어의 형태로 떨어져서 존재한다. 지름의 크기는 확연히 줄어들어 대부분 100 nm이하의 크기를 가진다. 조각 그림을 보면 와이어가 뚜렷하게 육각형 형태를 보이며 개별적으로 성장해 있음을 볼 수 있다. 단면 형상을 보면 길이가 4.83  $\mu\text{m}$ 로 분명한 나노와이어의 형태로 길게 자랐다.

[0139] pH 10의 경우(1040), 나노와이어들의 지름이 평균 50 nm정도로 훨씬 더 줄어들어 있고, 개체 사이의 간격도 더 멀어졌음이 보인다. 나노와이어의 형태는 유지하고 있지만 길이는 2.97  $\mu\text{m}$ 로 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이는 사파이어 기판에서 설명했던 용액의 해리와 관련이 있다고 여겨진다. 이로써 H+이온의 유효밀도는 낮은 pH값보다 높은 pH에서 낮다는 것을 알 수 있다. H+이온의 양이 많을수록 가수분해 및 응축과정이 저해되어 증축압 반응이 끝날 때, 작은 응집체가 형성된다. 그러나 pH 9,10은 염기성 용액으로 이때는 OH-이온의 양이 더 많아 양전하인 Zn<sup>2+</sup>에 끌리게 돼서 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 존재하게 된다. 이 상태에서 강한 Zn-O 결합이 형성되어 구조 안의 Zn 결합을 촉진시키고, 반응에 참여하는 OH-의 밀도는 용액의 pH가 증가함에 따라 증가한다. 결론적으로 산화아연을 만드는 반응은 OH-이온에 의해 좌우된다. 그래서 pH 9,10에서 길쭉한 모양의 나노와이어가 형성되는 것으로 여길 수 있다. SEM 이미지를 통해 분석한 결과, 산화아연 나노와이어로 성장하는 가장 좋은 pH 값은 9라고 결론 지을 수 있다.

[0140] XRD 측정된 결과를 Fig. 17에 diffraction profile로 그려 나타내었다. 나노와이어가 전반적으로 모두 성장되어 4가지 경우 다 같은 위치에서 peak가 관찰되었다. 이 peak들은 모두 36-1451번의 JCPDS card와 일치하는 산화아연(002)면임을 확인하였다. 이 peak들을 gaussian profile을 하여 FWHM을 구하였더니 결정성 또한 나쁘지 않았다. pH 8일 때 와이어 한 개를 이루고 있는 개체 수가 가장 많기 때문에 intensity가 가장 높게 측정된 것으로 사료된다. 길이는 pH 9가 더 길게 성장이 되었으나, 실제로 나노와이어를 구성하고 있는 것은 pH 8이 더 많이 존재하는 것 같다. 그러나 SEM 이미지로 보았듯이 나노와이어의 형태로 보기는 힘들다. pH 9의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판과 사파이어 기판 위의 intensity값은 비슷하게 나타났다. 이렇게 측정해 본 결과, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판에서도 우리가 원하는 나노와이어가 가장 잘 만들어지는 것은 pH 9일 경우였다.

[0141] 몰 농도와 pH 값을 변수로 설정해서 실험한 결과, 기판에 관계없이 몰 농도는 0.1 M, pH 값은 9일 때가 나노와이어가 가장 잘 성장이 잘 되는 것으로 판단하였다.

[0143] **가스 분위기에 따라 열처리된 다공성 산화아연 나노와이어 분석**

[0145] 도 11은 가스 분위기에 따라 성장된 나노와이어의 결과를 SEM 이미지이다.

[0146] ZnO 나노와이어가 가장 잘 만들어지는 조건에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판 위에 성장시킨 샘플을 750 °C에서 5분 동안 열처리를 진행하였고, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub> gas의 압력은 각각 10 Torr로 유지하였다.

[0147] 열처리하지 않은 시료의 이미지(1110)를 보면, 나노와이어의 형상이 곧게 나타나 있음이 보인다.

[0148] 진공 상태에서 열처리 한 결과(1120)를, 표면 형상을 보면 개별적으로 존재하던 것들이 서로 휘기 시작하면서 주변의 나노와이어들과 붙게 되는 현상이 관찰되었다. 지름의 크기도 약간씩 줄어든 것처럼 보이고, 나노와이어의 표면에 기공이 생긴 것을 삽입된 이미지를 통해 관찰할 수 있다. Cross-section에는 변화가 더욱 뚜렷하게 관찰되는데, 윗부분부터 조금씩 무너져 가는 현상을 볼 수 있다. 이는 앞서 말했듯이, 반응에 참여하지 못한 물질들이 열처리가 행해짐과 동시에 빠져나간 것으로 여겨진다. 그만큼 많은 ZnO가 완전한 결합을 이루지 못했다

고 볼 수 있다. N<sub>2</sub> 환경에서 어니링한 결과(1140)를 보면, 단면 형상에는 as-grown일 경우와 별다를 게 없어 보인다. 그런데 표면 이미지에에는 나노와이어의 형태는 유지하고 있지만 끝 부분이 상당히 갈라져 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 N<sub>2</sub> gas 환경이었기 때문인데, 원래 N<sub>2</sub>는 비활성기체로 대부분의 반도체 열처리 시 선호되는 gas이다. 그러나 일부 반도체에서는 높은 온도에서 복합체를 형성하기도 하고 GaN 와이드 밴드 갭 반도체의 경우와 같이, 일부 결함을 복잡하게 만들거나 표면을 에칭할 수 있다. 특정 환경에서 표면상에 질화물을 형성할 수 있으며 특히 고농도로 도핑된 실리콘에서 증가 된 표면 거칠기를 유발할 수 있다. 그래서 표면 형상에서 ZnO 와이어의 끝부분이 약간 에칭이 된 것으로 판단할 수 있지만 기공이 형성되었다고 할 수는 없다. Ar gas를 주입하여 열처리시킨 결과(1150), 전반적으로 변화가 없는 듯 보이나 삽입된 이미지를 보면 끝 부분이 약간 타워 형태처럼 변한 것을 확인할 수 있다. 약간의 기공이 군데군데 형성되긴 하지만 단면 관찰에서 보이듯이 뚜렷하게 기공이 생기는 것을 확인할 수 없었다.

[0149] 02 분위기에서 열처리를 진행한 결과(1060)를 보면, As-grown에서의 이미지와 비슷하게 원래의 형태를 유지하고 있었고 특별한 변화를 거의 관찰할 수 없었다. 이렇게 열처리를 해 본 결과, 진공일 경우에만 변화가 가장 많이 일어난다는 것과 기공이 많이 형성될 수 있는 가능성이 있음을 도출할 수 있었다.

[0151] 산화아연 나노와이어가 성장된 기판을 열처리하는 온도에 따른 변화 분석

[0153] 산화아연 나노와이어가 성장된 기판을 열처리하는 온도는 650, 750, 850, 950 °C이고, 설정된 온도에서 5분씩 열처리한다.

[0154] 먼저 650 °C의 경우(1210), 표면뿐 아니라 나노와이어의 기둥 부분에도 기공이 생긴 것을 볼 수 있다. 그리고 나노와이어의 형태도 길고 얇게 유지하고 있음을 확인하였다.

[0155] 750 °C의 경우(1220), 나노와이어가 표면부터 무너지기 시작하는 것을 볼 수 있다. 와이어의 형태는 남아 있지만 표면의 분자들이 점점 빠져나가면서 서로 붙게 되는 현상이 보인다. 중간에 보이는 기둥 부분에는 기공이 많이 형성되어 있음이 관찰되었다. 단면 형상을 보면, 나노와이어의 길이가 650 °C일 때보다 줄어들었고, 내부의 분자들이 빠져나오면서 무너질듯한 모습을 보인다.

[0156] 850 °C의 경우(1230), 나노와이어의 윗부분을 형성하고 있던 분자들은 대부분 사라지고 기둥 부분이 보이기 시작한 것을 볼 수 있다. 또한, 나노와이어의 길이가 더 줄어든 것을 확인할 수 있다.

[0157] 950 °C인 경우(1240), 나노와이어에 상당히 많이 변화가 일어나 나노와이어의 형태를 알아보기가 힘들 정도로 많이 무너져 있는 것을 볼 수 있다. 나노와이어의 길이도 기공이 생기기 시작한 650 °C일 때보다 2.5배 이상 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[0158] 이와 같은 결과로 온도가 증가할수록 나노와이어가 점점 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 산화아연 나노와이어의 표면에서의 분자들의 이동 거리 또한 증가하여 휘발성 가스 및 미 반응 물질의 응집을 유도하기 때문이다.

[0159] 나노와이어의 형태가 무너지는 또 하나 다른 이유는 결정성의 차이 때문일 수 있다. 레이저 수열합성의 실험에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판일 때 나노와이어가 가장 길게 성장을 하여 이 샘플로 열처리를 진행하였는데 만약 결정성이 더 좋은 Sapphire 기판에 성장된 나노와이어로 기공을 만들면 완전히 무너지지 않고 어느 정도 형태를 유지하고 있었을 것으로 사료된다.

[0161] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

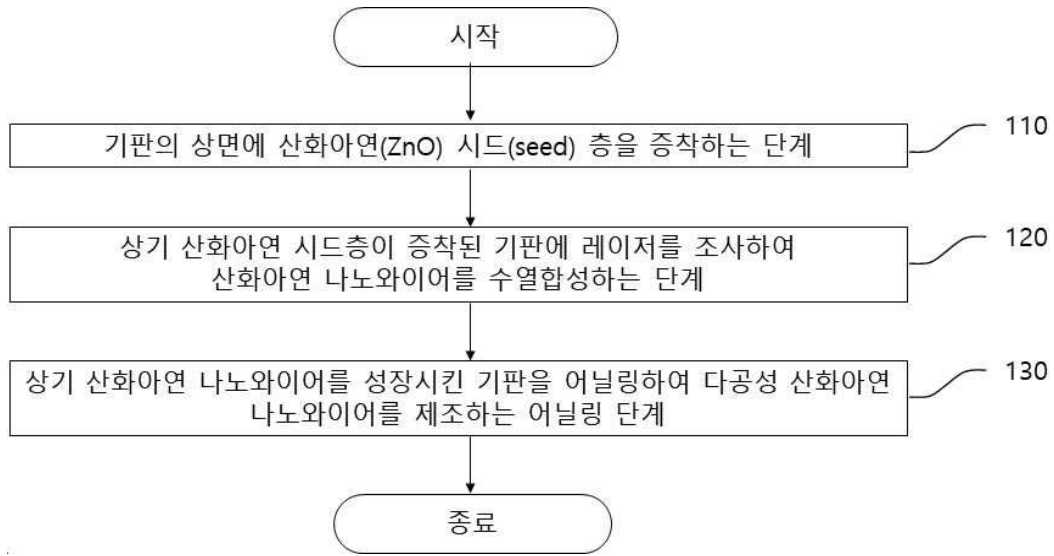
**부호의 설명**

[0162] 210: 산화아연 나노와이어를 성장시키는 레이저 유도 수열합성 공정을 나타내는 모식도

- 310: 사파이어 기판에 증착된 산화아연 시드층에 대한 SEM 이미지
- 320: 질화규소 기판에 증착된 산화아연 시드층에 대한 SEM 이미지
- 410: 산화아연 시드층에 대한 AFM 분석 이미지
- 420: 산화아연 시드층의 단면에 대한 AFM 분석 그래프
- 510: 사파이어(0006)에 증착된 산화아연 시드층에 대한 XRD 분석 결과
- 520: 사파이어(0006)에 증착된 산화아연 시드층에 대한 XRD 분석 결과
- 620: 질화규소 기판에 증착된 산화아연 시드층에 대한 XRD 분석 결과
- 710: 0.05 M의 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 720: 0.1 M의 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 730: 0.15 M의 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 740: 0.2 M의 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 810: 0.05 M의 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 820: 0.1 M의 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 830: 0.15 M의 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 840: 0.2 M의 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 910: 7 pH 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 920: 8 pH 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 930: 9 pH 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 940: 10 pH 전구체 용액에서 사파이어 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1010: 7 pH 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1020: 8 pH 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1030: 9 pH 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1040: 10 pH 전구체 용액에서 질화규소 기판에 성장된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1110: 열처리되지 않은 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1120: 진공 상태에서 열처리된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1130: 질소 가스 분위기에서 열처리된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1140: 아르곤 가스 분위기에서 열처리된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1150: 질소 가스 분위기에서 열처리된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1160: 산소 가스 분위기에서 열처리된 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1210: 진공 상태에서 650 °C에서 제조된 다공성 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1220: 진공 상태에서 750 °C에서 제조된 다공성 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1230: 진공 상태에서 850 °C에서 제조된 다공성 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지
- 1240: 진공 상태에서 950 °C에서 제조된 다공성 산화아연 나노와이어에 대한 SEM 이미지

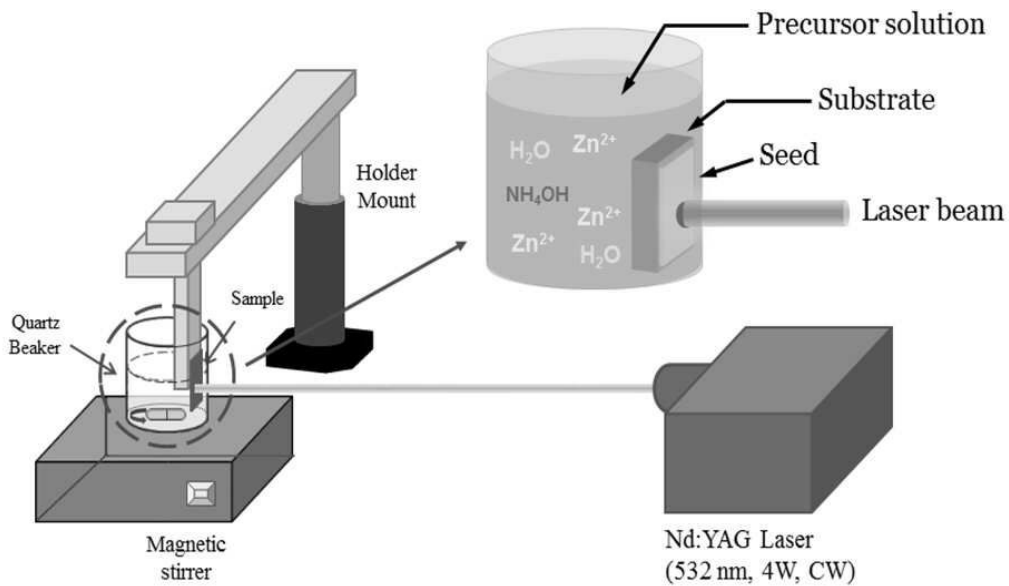
도면

도면1



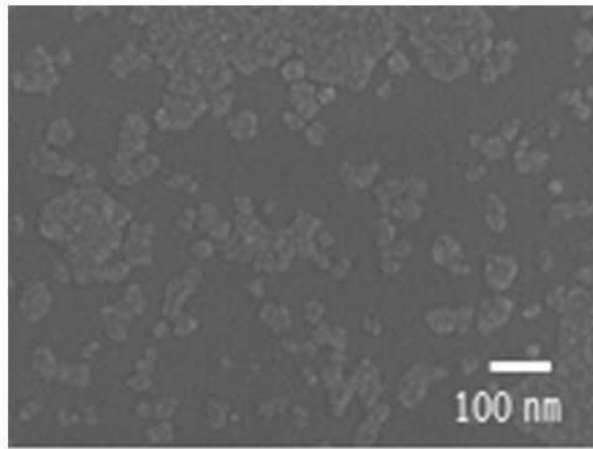
도면2

210

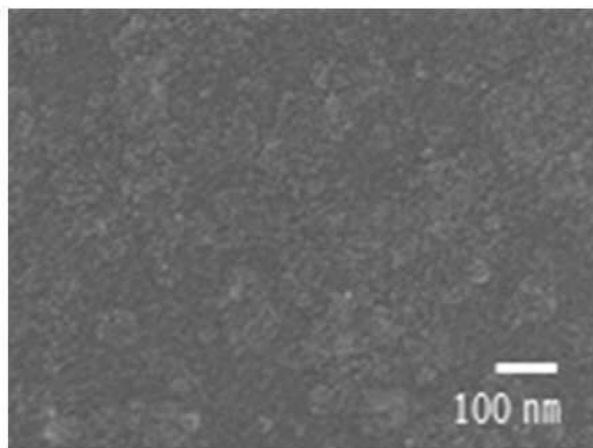


도면3

**310**

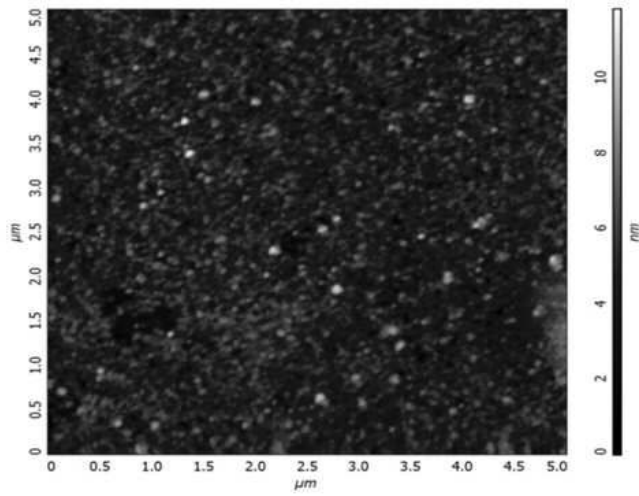


**320**

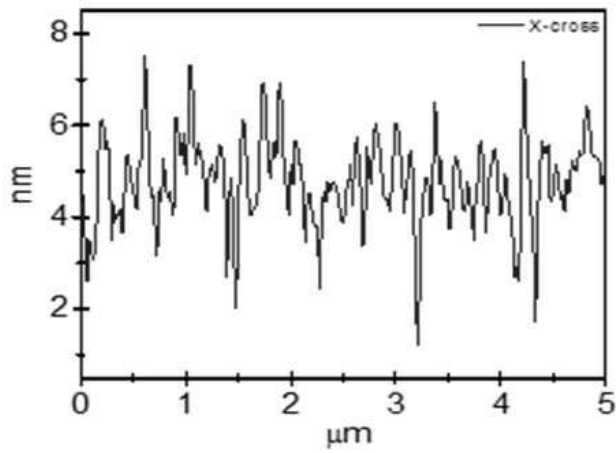


도면4

410

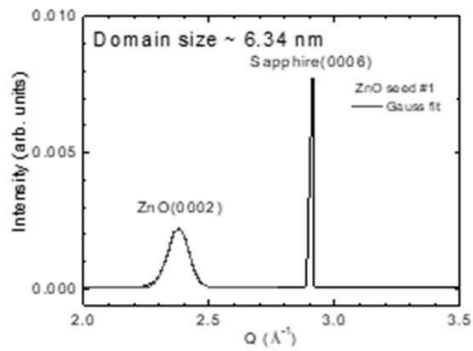


420

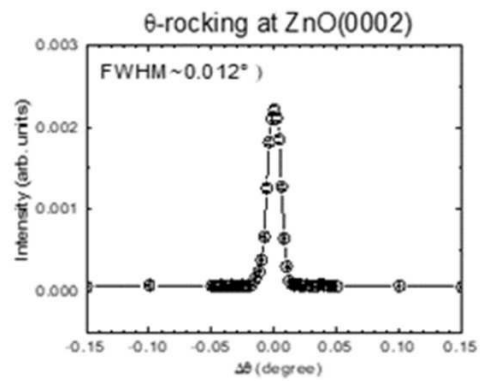


도면5

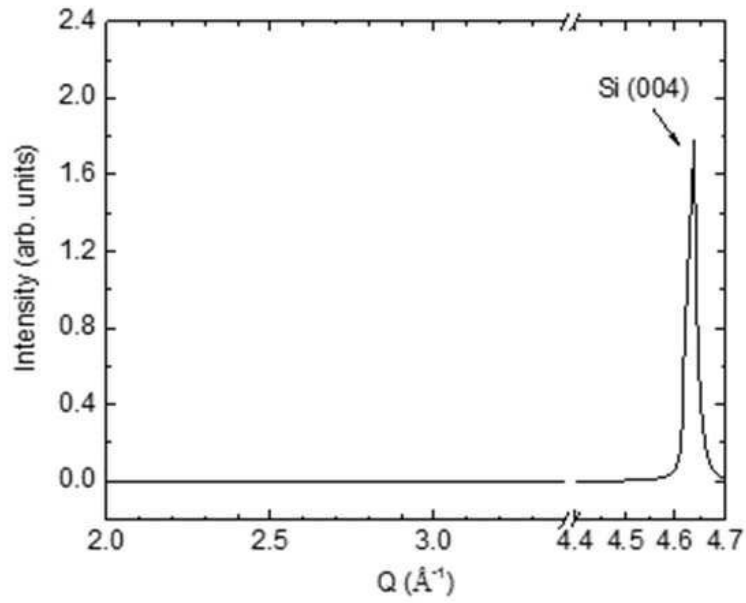
510



520

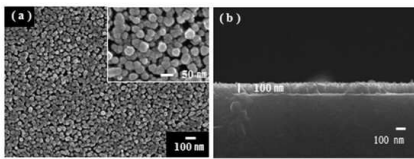


도면6

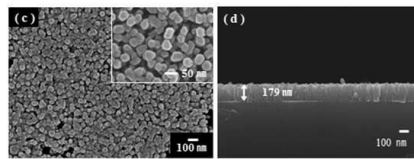


도면7

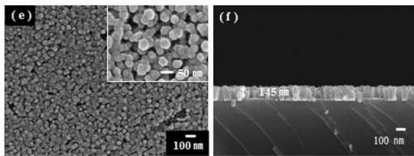
710



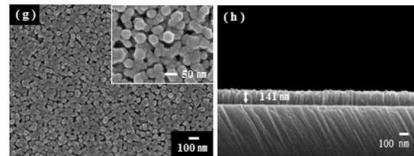
720



730

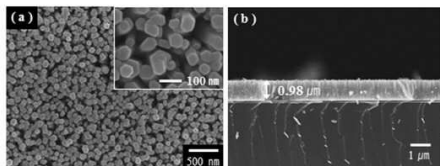


740

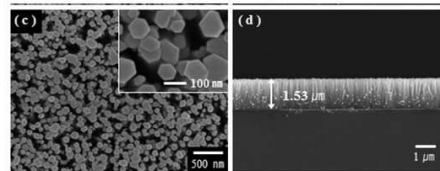


도면8

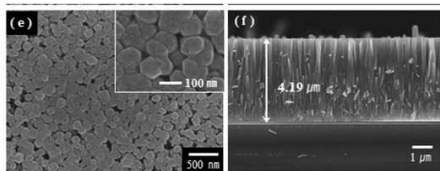
810



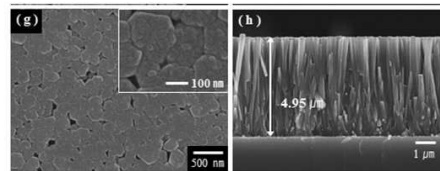
820



830

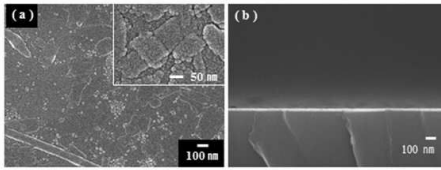


840

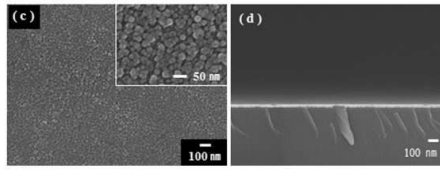


도면9

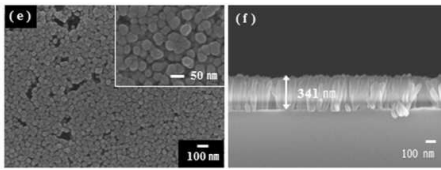
910



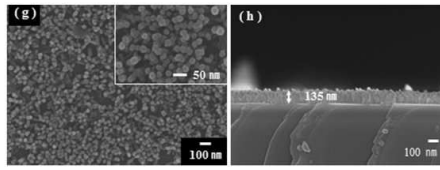
920



930

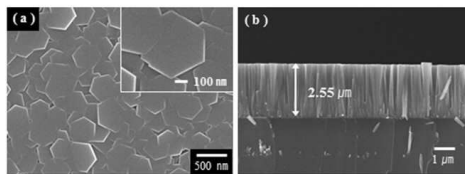


940

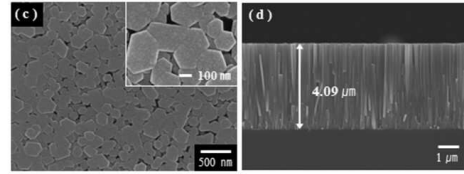


도면10

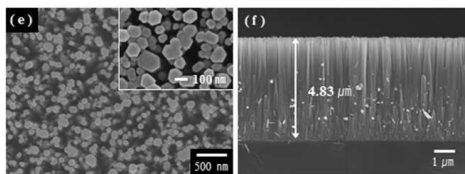
1010



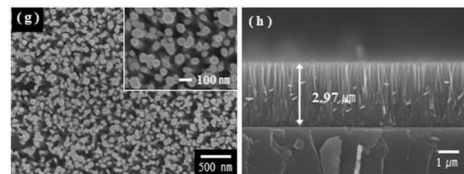
1020



1030

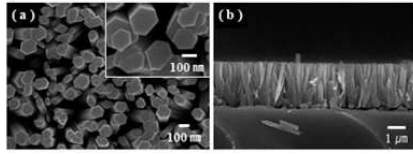


1040

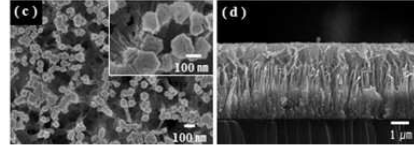


도면11

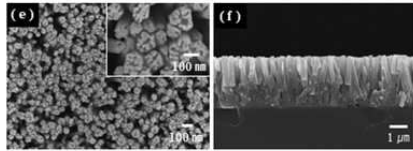
1110



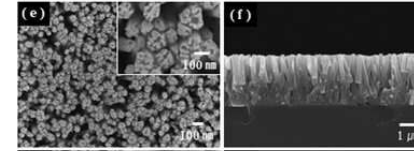
1120



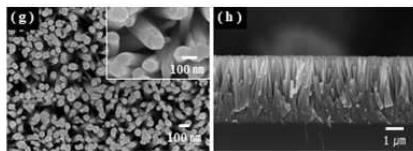
1130



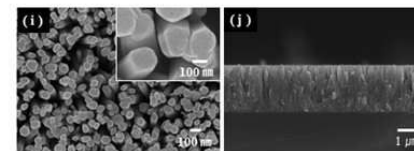
1140



1150

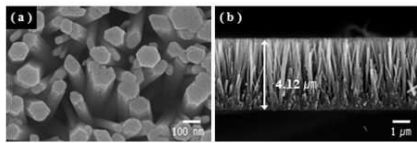


1160

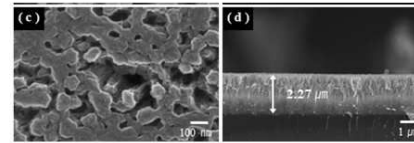


도면12

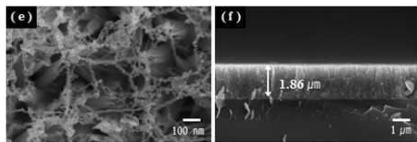
1210



1220



1230



1240

