



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 請求論文

나노操作機를 利用한 ZnO 나노막대의  
物性測定 시스템 開發



2009年 2月

釜慶大學校 大學院

安全工學科

田 像 具

工學碩士 請求論文

나노操作機를 利用한 ZnO 나노막대의 物性測定 시스템 開發

指導教授 權 五 憲

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 請求함



2009年 2月

釜慶大學校 大學院

安全工學科

田 像 具

田像具의 工學碩士 學位論文을 請求함

2009年 2月

主 審 工學博士 朴 外 哲 (印)

委 員 工學博士 愼 晟 佑 (印)

委 員 工學博士 權 五 憲 (印)



# 목 차

1. 서 론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	4
2.1 나노소재의 정의 및 종류 .....	4
2.2 나노소재 기계적 물성 평가 기법 .....	13
2.3 ZnO 결정의 구조적 특성 .....	18
3. 시험편 및 실험절차 .....	23
3.1 시험편 .....	23
3.2 측정시스템 구축 .....	26
3.3 실험방법 .....	43
4. 실험결과 및 고찰 .....	52
4.1 굽힘 물성 측정 .....	52
4.2 인장 물성 측정 .....	56
4.3 전기적 물성 측정 .....	59
5. 결 론 .....	61
참 고 문 헌 .....	63
Abstract .....	68

## 1. 서 론

과학기술이 급속히 발전함에 따라 다양한 분야에서 기술개발이 이루어지고 있는 가운데 최근에는 미지의 영역이라고 불리었던 나노기술이 전 세계적인 관심에 의해 연구되고 있다. 나노기술(nano-technology)이란 ‘물질의 특성을 나노스케일에서 규명하고 제어하는 기술’로서 원자 혹은 분자를 적절하게 결합시켜 새로운 미세한 구조를 만들어 기존 물질을 변형 혹은 개조하거나 새로운 물질과 기능을 창출하는 것을 가능하게 하는 초미세 극한기술이다. 이러한 나노기술은 기술적 측면에서 새로운 나노원천기술의 개발과 나노물질 합성과 제어를 통한 산업적 적용을 가능하게 하고, 상호협력의 필요성으로 인해 학문간 및 기술간의 교류와 융합화가 이루어질 수 있게 한다. 경제적으로는 기술집약적인 신산업의 다양한 창출로 고부가가치 전략품목의 새로운 개척과 선점이 가능한 분야이고 사회문화적으로는 고기능의 제품 출현과 나노기술을 이용한 유전자 조작 및 질병치료를 통하여 삶의 질 향상에 기여할 수 있는 분야이다. 따라서 국내에서 뿐만 아니라 전세계적으로 가장 중요한 전략적 과학기술 분야로 분류하여, 이를 통해 제조, 의학, 국방, 에너지, 운송, 통신, 컴퓨터, 그리고 교육등 전반적인 분야에서 현재의 마이크로기술을 대체할 것으로 예상된다. 또한 정보, 바이오 기술들과의 상승작용을 하면서 융합기술영역을 확대해 나가고 있으며, 최근에는 인지과학(cognitive science)과의 결합을

통해 새로운 지평을 열어가고 있다.

나노기술은 일본의 Ijima<sup>1)</sup>에 의해 탄소나노튜브(carbon nanotube)가 처음으로 발견되면서 나노소재에 대한 관심도가 높아지게 되었으며, 나노소재를 제어하거나 마이크로 및 나노 소자에 적용의 필요성이라는 새로운 기술이 요구된다. 그에 따른 나노소재 및 기술 분야에 관한 연구 결과가 발표되었다. 나노소재의 합성과 나노소자에 적용 할 수 있는 나노기술을 극대화 하기 위해서는 먼저 나노소재에 대한 물리적, 화학적 특성에 대한 정확한 이해가 필요하다고 하겠다. 특히, 나노소재에 대한 역학물성 측정은 다른 물성 측정과는 다르게 거시적 측정 시스템에서는 더욱이 역학물성의 측정 및 평가가 거의 불가능 하여, 미시적 측정 시스템과 고난이도의 나노기술을 요구되고 있다. 초기에는 시뮬레이션<sup>2,3)</sup>에만 의존한, 나노소재에 대한 역학물성을 예측하는 정도였지만, 근래에 실험적 방법인 열 진동<sup>4,5)</sup>, 원자힘현미경(Atomic Force Microscope : AFM)<sup>6)</sup>, 공명<sup>7)</sup>을 이용하여 탄소나노튜브의 탄성계수를 측정하였고, 그 우수한 기계적 특성을 확인하였다. 탄소나노튜브의 우수한 물성을 바탕으로 Field Emission Display(FED)<sup>8)</sup>, 화학적 센서기술<sup>9)</sup>, drug delivery<sup>10)</sup>, nano-electronics<sup>11)</sup>와 nano-mechatronics<sup>4,12)</sup>에 활용하고자 연구된다.

탄소나노튜브 뿐만 아니라 최근에는 다양한 나노소재를 개발하고, 그 물성 평가를 통해 나노소자의 활용성에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 이러한 나노소재들은 기존의 소재들과는 달리 고강도, 고전도성, 우수한 물성을 가지고 있어 여러 산업에 유용히 응용될 수 있을 것이라 판단되어. 산업응용

분야에 대한 활용가치의 높은 기대감에 따른 기계적, 전기적 물성의 측정이 중요하게 대두된다. 특히, 나노소자의 수명은 역학적 특성이 필수적으로 반영되는데 이는 제조공정 혹은 사용 중에 역학적 파손을 방지해야 하며 파손에 이르지 않더라도 경우에 따라 나노 역학특성이 열적, 전기적 신뢰성과 같은 다른 종류의 신뢰성에 직·간접적으로 중요한 영향을 미치기 때문에 나노소자의 역학적 특성을 이해하고 향상시키기 위한 측정기술과 신뢰성 평가가 필수적으로 수행되어야 한다<sup>13)</sup>.

본 연구의 목적은 각종 센서 및 전계방출소자 같은 각종 연구 및 산업용 장치와 설비에 그 적용이 증대될 것으로 예상되어지는 ZnO 나노막대(nanorod)에 대하여 기계적, 전기적 물성을 평가하는 것이다. 기존의 물성평가 시스템으로 나노소재의 물성평가를 수행할 수 없기 때문에 새로운 측정시스템을 구축하였다. 전자주사현미경(scanning electron microscope ; SEM)내부에 힘센서(force sensor)의 부착이 가능한 나노조작기(nano-manipulator)를 설치하고 ZnO 나노막대에 대하여 굽힘시험, 인장시험을 실시하여 기계적 물성을 측정하였다. 또한 힘센서 대신 텅스텐 팁(W-tip)을 부착하고, ZnO 나노막대에 대하여 전기적 물성을 측정하였다.

아울러 본 연구에서 얻어진 결과를 토대로 다른 나노소재에 대한 물성평가가 가능함을 제시하고, 나노소재를 이용한 제품설계 및 개발에 필요한 데이터베이스를 제공함과 동시에 나노소재의 신뢰성 및 안전성을 평가할 수 있는 기술을 확보하여 나노산업의 활성화에 기여하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 나노소재의 정의 및 종류

나노소재란 입자의 크기가 나노미터 수준에 있는 소재를 말하는 것으로, 이렇게 작은 입자는 큰 크기의 입자와 비교해서 특별한 성질을 지니고 있기 때문에 최근에 많은 연구의 대상이 되고 있다. 같은 소재라고 해도 입자가 작으면 표면적이 넓어지기 때문에 표면에서 일어나는 다양한 현상들이 더욱 크게 나타날 수 있는데, 이것이 나노소재들의 가장 큰 특징이다. 최근에는 다양한 종류의 나노입자들을 배합하여 새로운 전기적, 광학적, 화학적 성질을 갖는 나노소재를 만드는 연구들을 통해 높은 효율을 갖는 태양전지, 물이 묻지 않는 표면처리 방법 등 다양한 과학적, 공학적 발전을 이루어 왔다<sup>14)</sup>.

특히 최근 만들어지기 시작한 반도체 나노소재는 수~수십 나노미터 정도의 크기를 갖는 반도체 물질로서 그 모양에 따라 영차원, 일차원, 이차원 구조로 나눌 수 있다. Table 1과 같이 나노결정, 양자점은 영차원의 구조를 지니며, 나노선(nanowire), 나노막대(nanorod), 나노벨트(nanobelt)는 일차원, 나노박막, 초격자박막, 양자우물구조 등은 이차원 구조의 나노소재에 해당된다<sup>14)</sup>.

일차원 나노소재란 나노미터 크기의 직경을 가지며, 비교적 종횡비가 커서 수백 나노미터에서 수십 혹은 수백 마이크로미터의 길이를 가지는 나노소재이다. 나노결정 등의 영차원 나노소재와 비교해 볼 때 일차원 나노소재는 비

교적 인위적인 조작이 용이하여 차세대 나노소자의 제조에 쓰일 핵심소재로서 각광을 받고 있다. 현재까지 이러한 일차원 나노소재는 나노선, 나노막대, 나노벨트, 나노튜브 등 다양한 형태로 만들 수 있다. 특히 그 중에 IV족의 Si, Ge와 III-V족의 GaAs, GaP, InP, InAs, GaN, 그리고 II-V족의 ZnO 등의 물질로 이루어진 일차원 나노소재를 일차원 나노소재라 한다.

나노막대 혹은 나노선 등의 나노소재는 물질의 종류에 따라 다양한 물리적 특성을 보일 뿐만 아니라, 나노스케일에 기인한 양자효과에 의하여 독특한 광학적, 전기적 특성을 보이기 때문에 많은 관심과 연구의 대상이 되고 있다.

현재까지 집중적인 연구가 이루어져 온 대표적인 1차원 나노소재로서 탄소 나노튜브를 들 수 있다. 그러나 탄소나노튜브는 그 직경과 탄소원자 배열의 비틀림 정도에 따라 도체가 되기도 하고 반도체가 되기도 하여 실제적인 전기전도도의 조절이 어렵다는 단점이 있다.

반면에 비교적 최근에 부각되기 시작한 일차원 반도체 나노선의 경우는 불순물의 첨가에 의해 전기전도도와 밴드갭을 조절하기가 훨씬 용이할 뿐만 아니라 빛을 내기 때문에 bottom-up 방식을 이용한 차세대 저전력, 고효율의 나노전자소자, 발광소자의 핵심부품으로 가장 먼저 상용화될 가능성이 매우 높다.

**Table1** The type and physical properties of nanomaterials

	0-차원	1-차원		2차원
소재	나노결정 탄소공 단분자	탄소나노튜브	나노선 나노막대 나노벨트	초박막 초격자박막 양자우물
장점	높은 양자효과  최소크기의 나노소재	일차원 양자구속효과 높은 종횡비: 나노소재 제조 용이		2차원 양자구속효과
		뛰어난 기계적 강도 특이한 물리적성질	밴드갭, 도핑조절이 용이. 다양한 양자구조의 제조, 기존 반도체 기술 응용, 발광소재 제조가능	
단점	구조상 나노소재 제조가 어려움	비발광소재		

## 1) 나노막대(Nanorod)

나노막대나 나노선을 특정하게 구분 짓지 않는다. 단지 나노선과 비교하여 상대적으로 길이가 짧은 것을 나노막대라 칭한다<sup>14)</sup>. 나노막대와 같은 일차원적 나노구조의 building block 소재에 대한 관심이 많아지고 있다. 나노막대는 박막소재나 벌크물질에 비해 특이한 성질을 보이며, 나노막대의 일차원 구조로 인하여 나노소자에서의 중요 부품 및 연결선으로 적용하는 기술이 활발히 진행 중이다. 또한, 일차원적 나노구조의 나노막대를 이용하여 규칙적으로 정렬된 2차원적 구조물을 형성시켰을 때, 일차원 구조의 나노막대의 크기나 형태에 따라 이 구조물에서 나타나는 광학적, 자기적, 전기적 성질 등의 물성과의 상호 연관 관계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노막대는 화학기상증착법, laser ablation, 솔-겔 방법, 촉매를 이용한 방법, 용액 화학을 이용한 방법 등 다양한 방법이 이용될 수 있다. 금속, 반도체 및 심지어 절연체를 이용하여 나노막대를 제조할 수 있다. CdS 나노막대는 상온에서 넓은 밴드갭을 가지는 반도체 성질을 가지는 물질로서 레이저 LED 등의 광전자소자에 응용이 되고 있다. n형-ZnO 막대를 p형-갈륨질소 박막이 성장된 기판 위에 성장시켜 나노접합 부분에서 터널링 전류밀도가 높아지는 특성을 이용해 4볼트의 낮은 전압에서도 빛을 방출하는 새로운 발광 나노소자가 있는데, 이는 초소형 디스플레이 제조에도 적용이 가능하다.

## 2) 나노튜브(Nanotube)

얇은 박막이 말린 형태로 속이 비어있는 나노튜브의 종류에는 잘 알려진 탄소나노튜브를 포함하여 BN 나노튜브, BCN 나노튜브, CN 나노튜브등이 있다. 탄소나노튜브는 독특한 물리적, 전기적 성질로 인하여 수년간 수 많은 연구의 대상이 되었다. 단층 나노튜브는 접합 형태에 따라 금속성 나노튜브와 반도체성 나노튜브로 나뉘며, 분자들의 꼬인 정도에 따라 전기적인 성질이 결정된다. 단층 탄소나노튜브의 기학학적인 분자구조가 전자공학, 컴퓨터, 화학, 신소재 등 모든 분야에 혁명을 불러올 것이라고 예견하고 있다. 붕소와 질소로 구성된 BN 나노튜브는 탄소나노튜브 보다 산화에 훨씬 강한 내성을 가지고 있으므로 탄소나노튜브가 연소하는 고온에서도 응용할 수 있는 장점을 가진다. 더욱이 BN 나노튜브는 탄소와 달리 튜브의 지름이나 접합형태에 상관없이 5.5 eV 에너지 띠 간격을 가지는 반도체로서의 전기적 성질을 가지므로 탄소나노튜브 보다 우수한 전기적 안전성을 가진다. BN의 미세구조는 붕소와 질소가 사각, 팔각 및 육각의 형태로 결합하여 말린 종이와 같은 구조를 하고 있으며, 이 때문에 튜브가 구부러질 수 있고 독특한 형태를 가진다. 오각, 육각 및 칠각 링으로 구성되어 있는 탄소나노튜브와는 이런 점에서 구조적으로 대조된다. BCN 나노튜브는 다양한 방법으로 제조할 수 있지만, 탄소나노튜브를 형판(template)으로 하여 화학기상증착법(chemical vapor deposition : CVD)을 이용하여 1,300~2,000 °C의 온도에서 쉽게 제조된다. BCN 나노튜브는 산화를 통해 BN 나노튜브로 전환이 가능하다. 순수한 BN 나노튜브는 아크방전법, 레이저 가열법, 화학기상증착법등으로 제조가 가능하며, 저에너지

전자 사이클로트론 공명 플라즈마에 의해 단층 BN 나노튜브를 제조할 수 있다. 그밖에 다른 나노튜브 종류에는 층간화합물로부터 MoS<sub>2</sub> 나노튜브, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노튜브가 제조될 수 있다.

### 3) 나노선(Nanowire)

최근 원자 수 개의 폭을 가지는 나노선들은 나노 일렉트로닉스의 관점에서 중요한 개발 대상으로 부각되고 있으며, 탄소나노선 등을 사용한 각종 프로토타입 나노소자 등이 이미 실증되고 있다. 현재 사용되는 대부분의 전기나 기계 소자들은 고전역학을 응용한 사례들이다.

최근 나노과학이 크게 각광받고 있으나 아직도 대부분의 나노소자들이 10 nm 이상의 크기로 되어 있어, 양자현상을 실질적으로 보여주지 못하고 있다. 현재 반도체 공정에서 사용되는 기술의 한계는 선평이 약 50 nm급의 소자 직접화기술이라 예측하고 있으나, 최근에는 15 nm ~ 20 nm급의 단위소자가 개발되었으며, 나노과학은 이미 10 nm 이하 더 나아가 원자 수 개의 크기를 가지는 소자를 구현하려 노력하고 있다. 나노과학기술의 핵심으로 금속 및 반도체 나노선, 탄소 나노튜브, 선형 유기단분자, 생물학적 분자 등을 이용한 다이오드, 트랜지스터 등과 이들을 조합한 기본 논리연산회로와 SRAM, DRAM 등이 구현되어진 상태이다. 최근 국내에서 개발된 세계에서 가장 가는 은 나노선(Ag nanowire)이 불과 0.4 nm의 직경을 가지면서 나노스케일의 기준단위인 1 나노미터 이하의 크기로 만들어졌기 때문에 양자현상이 극명하게 나

타나게 되었다.

최근에 일차원 나노선을 이용한 전계방출소자(Field Effect Transistor), 광검출소자(Photodetector), 화학(Chemical sensor) 및 바이오 센서(Biosensor), 나노레이저(Nanoscale laser), LED, logic gates 등 고기능성 나노소자가 구현되기 시작하면서 탄소나노튜브와 더불어 실용화에 가장 근접해 있는 나노소재로 주목을 받고 있다.

#### 4) 나노벨트(Nanobelt)

일반적으로 많은 나노소재의 단면은 원 또는 정다각형(소재 자체의 본래 결정구조에 의존, cubic의 결정구조를 가지는 경우 정사면체의 단면을 가지며, hexagonal 형태의 결정구조를 가지는 경우 정육각형의 단면을 가짐) 모양을 가진다<sup>14)</sup>. 하지만, 특별한 경우 단면이 직사각형(폭과 두께의 비가 10내외 정도) 형태를 띠어 마치 리본이나, 벨트같은 형상을 가지는 일차원 나노소재가 제조되기도 하는데 이를 나노벨트라 한다. 주로 구형을 가지는 금속촉매를 이용한 제조법으로 성장된 경우에는 이러한 독특한 형상의 나노소재가 없으며 주로 vapor-solid(VS) 프로세스에 의해 제조된다. 즉 고온에서 증발된 oxide vapor 가 비교적 낮은 온도영역에서 기판에 증착된 후 벨트 같은 형태로 성장되는 것으로 추정된다.

#### 5) 나노 분말(Nanopowder)

나노분말이란 나노분말을 구성하는 1차입자의 직경(최대 외경)의 크기가 100 나노미터 이하인 분말이다. 이러한 나노분말의 크기는 분말입자의 형상에 따라 그림과 같이 정의될 수 있다. 구형 분말의 경우 분말입자의 직경이 분말의 크기가 되며, 분말입자의 모양이 매우 불규칙한 경우 그 크기는 외접하는 구의 직경으로 나타낼 수 있다. 막대모양의 경우 역시 외접하는 구의 직경으로 표현이 가능하며 모양이 일정한 경우 장경비(aspect ratio)로서 구체적으로 나타낼 수도 있다. 불규칙한 모양의 1차 입자들이 응집되어 있는 응집체(aggregate)인 경우 외접하는 구의 직경으로 나타내나, 외견상의 분말 직경은 응집체의 직경이 된다. 그림에서 최대 직경(Dmax)이 100 nm 이하인 경우 모두 나노분말이라 할 수 있다.

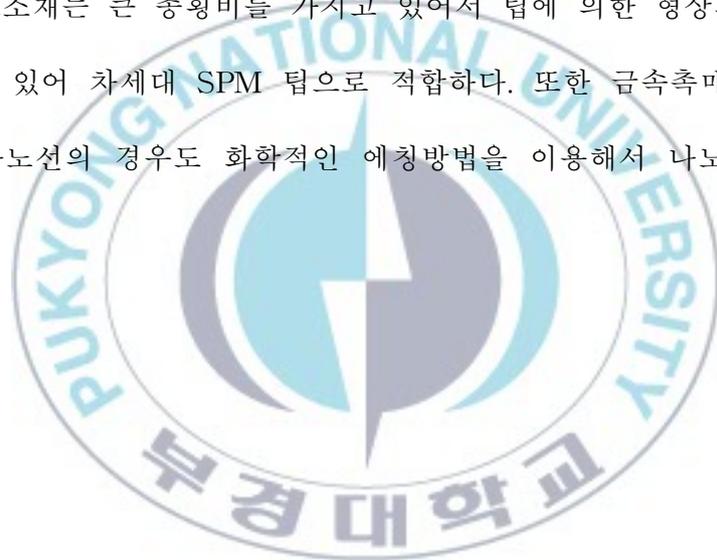
분말의 크기가 작아짐에 따른 표면적 증가 및 모세관 효과에 의해 이전에는 볼 수 없었던 새로운 현상들이 나타나며, 새로운 응용분야를 창출해내는데 기여를 할 수 있다.

#### 6) 그 외 나노소재

나노선 성장 시 선형이 아니라, 나선형으로 성장(helical growth)되는 경우 나노스프링이 형성된다. 나선형 성장에 대해서는 금속촉매/나노선 사이의 비등방적인 접촉각(contact angle anisotropy : CCA)으로부터 생기는 전단응력에 의한 것이라 제안된다<sup>14)</sup>. 이러한 비등방성은 금속촉매의 직경이 나노선의 직경보다 크며, 그 무게중심이 나노선의 중심축에서 약간 벗어날 경우 발생하

는 것으로 알려져 있다.

나노니들(nano-needle)은 나노선(막대)와 유사하지만 나노소재의 팁끝이 매우 날카로워서 마치 바늘같은 형상을 하는 나노소재를 나노니들이라고 한다. 이러한 날카로운 팁을 가지면 팁끝에서의 전계방출 효율이 커져서 전계방출 소자로 응용될 수 있다. 또한 팁의 반경이 수에서 수십나노 정도로 매우 날카로운 경우 SPM(scanning probe microscope)의 팁으로 이용될 수 있다. 특히, 일차원 나노소재는 큰 종횡비를 가지고 있어서 팁에 의한 형상의 왜곡을 최소화 할 수 있어 차세대 SPM 팁으로 적합하다. 또한 금속촉매를 이용해서 성장시킨 나노선의 경우도 화학적인 에칭방법을 이용해서 나노니들을 만들 수 있다.



## 2.2 나노소재 기계적 물성 평가 기법

나노스케일의 소재를 활용하기 위해서는 재료 과학적 장벽을 극복해야 하는데 주된 장벽 요소는 나노역학(nanomechanics)이다. 이를 극복하기 위해서는 소성, 파괴특성, 밀착력(adhesion), 마찰특성, 응력/변형을 거동, 마이크로/나노 구조, 화학 조성 등이 나노스케일 소재의 기계적 구동 양상을 어떻게 결정하는지 이해하여야 하며, 이를 위해서는 소재의 역학적 특성을 측정하기 위한 정밀하고 재현성 있는 측정학이 개발되어야 한다<sup>13)</sup>.

나노선이나 탄소나노튜브 등 나노소재의 기계적 거동 측정은 시편들의 크기가 매우 작은 관계로 매우 힘들다. 초창기 연구에는 이러한 나노스케일의 시편들의 기계적 성질은 주로 계산식에 의존해서 구하였다<sup>15)</sup>. 나노선이나 탄소나노튜브의 주요한 문제는 시편을 다루고 조작하는 장치들이 필요하고, nano-Newton 범위에서 하중과 국부적인 기계적 변형을 정확하게 측정하는 방법의 개발이 요구된다는 것이다. 기계적 성질을 측정하기 전에 나노튜브를 다루는 방법으로는 산포법이 있다. 액체에 초음파를 사용하여 나노튜브를 산포시킨 후 모재 위에 떨어뜨려 퍼트린다. 금속 박막이 이 모재 위에 증착된 후 photolithography 방법을 사용하여 형상을 만들어 사용한다. SPM (scanning probe microscope)이 가장 탄소나노튜브를 조작하는데 많이 사용된다. SEM, TEM과 SPM 장비들은 나노튜브들을 분석하기 위하여 많이 사용된다. 이 장비들은 나노미터 분해능을 가지고 나노튜브의 변형을 측정하는데,

Field emission gun SEM 은 약 1 nm의 분해능을 가지고, TEM은 0.1~0.2 nm의 분해능을 가진다. 하지만, SEM의 분해능은 시편표면과 전자 beam의 상호 관계에 의해 제한되고, TEM은 microscope의 광학 조건에 따라 전자 beam이 퍼짐에 따라 분해능이 제한된다. AFM은 나노튜브의 분석에 있어서 매우 유용한 도구이다. 이 장비는 시편의 표면 형상만 측정하는 것이 아니라, 나노미터의 분해능을 가지고 나노튜브를 조작하는데 사용된다. 기계적 성질 측정에 필요한 일반적인 상용화된 하중센서는 nano-Newton 분해능을 가지고 있지 않다. 따라서 AFM의 외팔보(cantilever)가 하중센서로서 많이 사용되고 있다. 나노튜브나 나노와이어의 측정방법으로는 공명, 굽힘, 인장, 비틀림 등의 방법이 있다.

#### 1) 나노 인장

인장시험은 재료의 기계적 성질을 바로 얻어 낼 수 있는 방식이다. 하중과 변형률을 독립적으로 계산식에 의지하지 않고 얻어낼 수 있다. 하지만 인장시험은 재료의 크기가 작아짐에 따라 두 가지의 어려움이 발생하여 정확한 실험을 하기가 힘들다<sup>15)</sup>. 첫째로 일반적인 고정(gripping)은 나노소재의 양 끝단을 고정하는데 적합하지 않아<sup>16)</sup> 고정하는 부분의 개선이 필요하다. 둘째로 나노소재의 축과 인장하중의 방향이 일치하지 않으면 굽힘모멘트가 발생하여 원하지 않는 결과가 발생하기 때문에 나노소재의 정렬이 반드시 필요하다<sup>16)</sup>. 이러한 문제들에도 불구하고 데이터처리의 간편함과 시편형상에서 생기는 오

차요인이 거의 없어 여러 연구자들을 중심으로 많은 연구가 행해진다. 그 예로 외팔보 형태의 AFM 팁을 이용한 탄소나노튜브<sup>17,18)</sup>와 PEO(polyethylene oxide) 나노섬유의 인장시험<sup>19)</sup>을 수행하였고, 나노단위의 미소인장시험기에 의한 PCL(polycaprolactone)<sup>20)</sup>과 PLLa(poly L-lactic acid)나노섬유<sup>21)</sup>의 인장시험도 수행되었다. 나노 인장시험은 주로 외국에서 수행이 되고 있으며, 국내에서는 마이크로(micro)범위까지 인장시험이 기술이 발전되었다.

## 2) 나노 굽힘

이 방법은 마이크로 보 굽힘(microbeam bending), wafer curvature와 벌지 시험 등을 포함하여 통칭한다. 굽힘 시편 제작방법은 microfabrication 방식을 이용하며, 일반적인 시편의 구조는 한쪽 끝이 모재와 붙어 있는 자유지지외팔보(freestanding cantilever beam)이다<sup>15)</sup>. 시험 방식에는 고분해능을 가진 장비를 이용하여 시편에 굽힘 하중을 부가하는데, 이러한 굽힘 시험을 통해 하중-변위 곡선을 구해서 재료의 물성을 계산할 수 있다. 탄성뿐만 아니라, 잘 조절된 시험을 통하여 시편의 두께를 정확히 구할 수 있다. 또 다른 굽힘 시험 방법은 wafer curvature 방식이다. 모재에 부착된 박막이 높은 온도에서 증착된 후에 상온으로 떨어지는 과정에서 생기는 모재와 박막의 열팽창 계수의 차이가 시편에 구배를 생성한다. 열팽창 계수의 차이에 의해 박막의 잔류 응력이 인장 또는 압축으로 나타낸다. 이 잔류 응력은 모재의 구배에 비례하며 박막의 탄성과 소성 특성들이 시편의 온도를 다양하게 함으로 얻어진다. 하지

만 소재와 박막사이의 접착력 등의 불균일성에 의해 정밀한 측정이 제한을 받을 수 있다. 지금까지 나노소재들에 대한 굽힘 시험은 실리콘(silicon), 산화 실리콘빔(silicon dioxide nanobeam)<sup>22,23)</sup>, 탄소나노튜브(CNT)<sup>24)</sup>, 전도성 폴리머 나노섬유(conductive polymer nanofiber)<sup>25)</sup>, PLLA 나노섬유등이 AFM 팁에 의해 3점 굽힘실험으로 물성을 측정하였으며 실리콘 카바이드 나노막대(silicon carbide nanorod)와 탄소나노튜브는 외팔보 굽힘 시험으로 기계적 물성이 측정되었다<sup>26)</sup>.

### 3) 나노 압입

계장화 나노압입시험(nanoindentation)방법은 Vickers 경도 시험법과 같은 일반 압입 경도 시험법으로는 불가능하였던 마이크로메타 이하 크기(혹은 두께) 재료의 경도를 측정하기 위하여 고안된 시험방법<sup>27,28)</sup>으로 일반 압입 경도 시험법과 다른 특징은 압자를 시험 재료에 압입하며 연속적으로 측정한 하중/압입깊이 자료로부터 재료의 경도를 포함한 역학적 특성을 측정하는 것이다. 현재 시판되고 있는 나노압입시험장치의 하중 및 압입깊이 측정 해상도는 각각 1  $\mu\text{N}$ , 0.2 nm정도이며 최대 응용 하중 및 압입깊이 범위는 각각 수백 mN와 수십  $\mu\text{m}$ 이다. 측정 대상 재료 범위는, 금속 및 세라믹 재료에서부터 폴리머 및 생체재료에 이르기까지 계속 넓어지고 있는 추세이며 측정 물성도 경도뿐만 아니라 탄성계수, 파괴거동, 잔류응력, 박막 계면 특성, 시간 의존적 특성(크립, loss modulus)등 다양해지고 있다. 그러나 이 시험방법으로도 나노

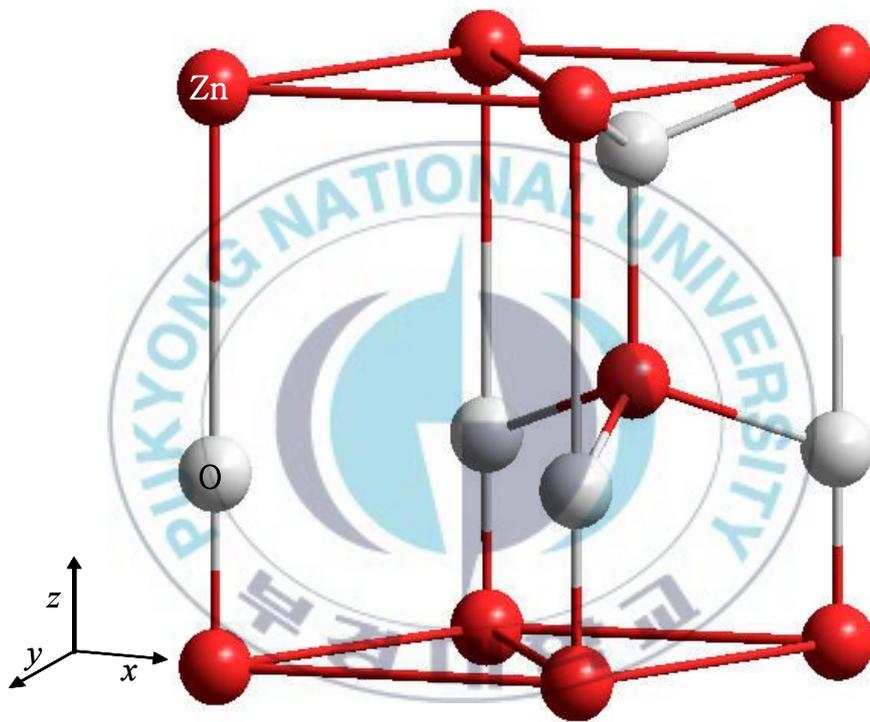
소재 고유 역학특성을 신뢰성 있게 측정하기 위해서는 해결해야할 문제점들이 남아 있다. 다양한 재료에 각각 적용할 수 있는 시험절차, 장치 교정 방법(하중, 압입깊이, 압자 형상), 시험결과 해석방법 등이 개선되어야 한다. 지금까지 은 나노선(silver nanowire)<sup>29)</sup>과 PAN 나노섬유(polyacrylonitrile nanofiber)<sup>30)</sup>등이 나노압입시험으로 물성이 측정되었다. 현 국내에서도 나노압입시험을 이용하여 나노박막등에 관한 물성측정이 이루어지고 있다.



## 2.3 ZnO 결정의 구조적 특성

일반적으로 ZnO는 두 개의 서로 다른 결정격자 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 하나는 투명한 전도성 산화물 또는 메탄올 합성 시 촉매로서 주로 산업용 thin film으로 사용되어지는 육각형의 wurtzite 격자이고, 두 번째 구조는 지질학자들에게 잘 알려진 압연구조이다. 이 구조는 지구의 맨틀과 같은 구조이다. 결정학적으로 ZnO 구조는 thin film의 결정 방향성이 가장 중요하다. 단결정 ZnO의 육각형 wurtzite 결정격자는 Fig. 1에 보여주고 있듯이, 단위포는 두 개의  $Zn^{2+}$ 와  $O^{2-}$ 로 구성되어있으며, ZnO 결정은 Z축의 방향에 따라 적층된 두 개의 Zn-O층이 연속적으로 이루고 있다.(Fig. 1) 단위격자 상수 a 는  $3.253\text{\AA}$ 이고, c/a 비는1.602이다. 이 구조는 낮은 유전계수와 폭 넓은 전기-기계에 활용성을 가지는 압전특성을 가진다. ZnO의 결정구조는 적층구조에 의해 좌우된다. Table 2는 ZnO의 중요한 특성을 요약한 것이다.

결정구조적으로 ZnO는 3가지 유형의 방향성을 가진다. ZnO 원자의 종단배열에 의한 ZnO 표면 방향성에 따른 성장비율의 변화와 성장되는 방향에 따라서 ZnO는 새로운 구조를 가진다. ZnO 형상을 결정하게 되는 가장 중요한 요소 중 하나는 주어진 조건에서 여러 성장면의 표면 모빌리티이다. 거시적으로 성장 조건의 조절에 의하여 형성되는 표면 모빌리티의 차이에 따라서 형성되어질 수 있는 ZnO 나노구조의 형태를 Fig.2에 나타냈다. Fig. 2의 (a)~(d)는 ZnO에 대하여 1차원적 나노구조체의 일반적인 각각의 성장형태들이다.



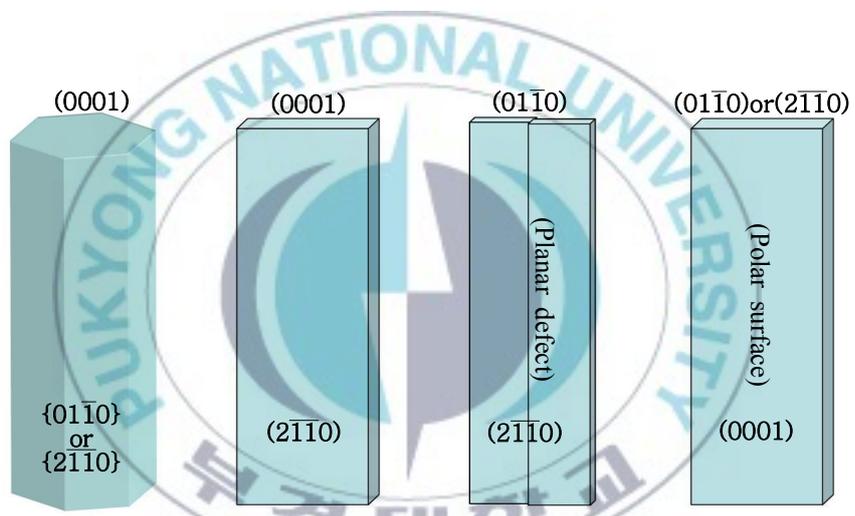
**Fig. 1** The wurtzite structure of ZnO

**Table 2** Structural property of single ZnO single crystal

Crystal system	6mm (wurtzite)
Space group	P <sub>6</sub> mc
Lattice constant	$a=3.253 \text{ \AA}$ , $c=5.211 \text{ \AA}$
Melting point	1975±25 °C
Band gap	3.37eV
Work-function	5.3eV

이러한 구조들은 ZnO 결정표면의 낮은 에너지 때문에  $\{2\bar{1}10\}$ 와  $\{01\bar{1}0\}$ 의 면적을 확장하려는 경향이 있다<sup>31)</sup>. 이러한 표면적의 확장은 평면결함을 발생시키며, 이는 표면전하 성질에 따라서 지배되어지는 것으로 알려져 있다.





**Fig. 2** Typical growth morphologies of one dimensional ZnO nanostructures and the corresponding facets

### 3. 실험장비 및 시험편

#### 3.1 시험편

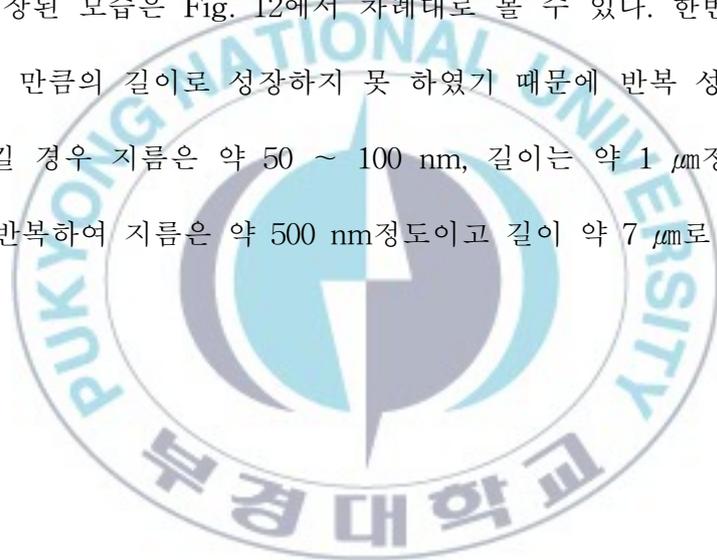
본 실험에서는 Sol-gel법을 이용하여 직접 성장된 ZnO 나노막대를 실험소재로 하였다. Sol-gel법은 금속의 유기 또는 무기화합물을 용액중에 가수분해하여, 축중합이 진행됨으로써 생겨난 sol이 gel화하여, 이를 고온 열처리함으로써 금속 산화물 고체를 제조하는 방법이다. 제조된 산화물 고체는 보통 유리(무정형)상태이지만, 열처리에 의해서 결정성 재료의 제조도 가능한 방법이다. 자세한 순서는 다음과 같다

먼저 2×2크기의 p-Si 기판을 아세톤, 에탄올, 증류수에 각각 차례로 5분정도 초음파 세척을 한 뒤 질소 가스로 건조한다.

준비된 기판에 seed layer를 올리기 위해  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.11 g과 증류수 100 ml를 혼합하여 투명한 seed 용액을 제조한다. seed 용액을 Si 기판위에 떨어뜨려 3000 rpm으로 20초, 총 5회의 조건으로 spin coating을 한 뒤 고온 전기로에서 400 °C에서 1시간동안 열처리한다.

열처리 후 기판위에 seed island을 성장시키기 위한 growth 용액을 제조한다.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.48 g과 증류수 100 ml를 혼합하여 용액을 만들고, HMTA( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 0.7 g과 PEI(polyethylenimine) 1.48 g과 증류수 100 ml를 혼합하여 용액을 만든다. PEI는 분말상태가 아닌 젤 상태이므로, 먼저 스포이드

를 이용하여 작은 용량의 유리병에 넣고, 무게를 측정하였고, 증류수를 조금씩 부어 PEI를 전부 용해하였다. 두 용액 혼합하여 성장 용액을 제조한다. PEI는 ZnO 나노막대의 길이를 빠르고 길게 성장시키는 보조역할을 한다. 성장 용액속에 seed island 기판을 넣은 후 90 °C의 전기로에 4시간 동안 반응시켜 ZnO 나노막대를 성장시킨다. 반응 후 성장 용액은 투명했던 용액의 색깔은 불투명해지며, 하얀색의 침전물이 발생한다. 이렇게 반응시킨 후 SEM을 이용하여 성장된 모습은 Fig. 12에서 차례대로 볼 수 있다. 한번 성장하였을 경우 원하는 만큼의 길이로 성장하지 못 하였기 때문에 반복 성장을 시켰다. 1회 성장시킬 경우 지름은 약 50 ~ 100 nm, 길이는 약 1  $\mu\text{m}$  정도 성장되었고, 총 7회 반복하여 지름은 약 500 nm 정도이고 길이 약 7  $\mu\text{m}$ 로 성장되었다.



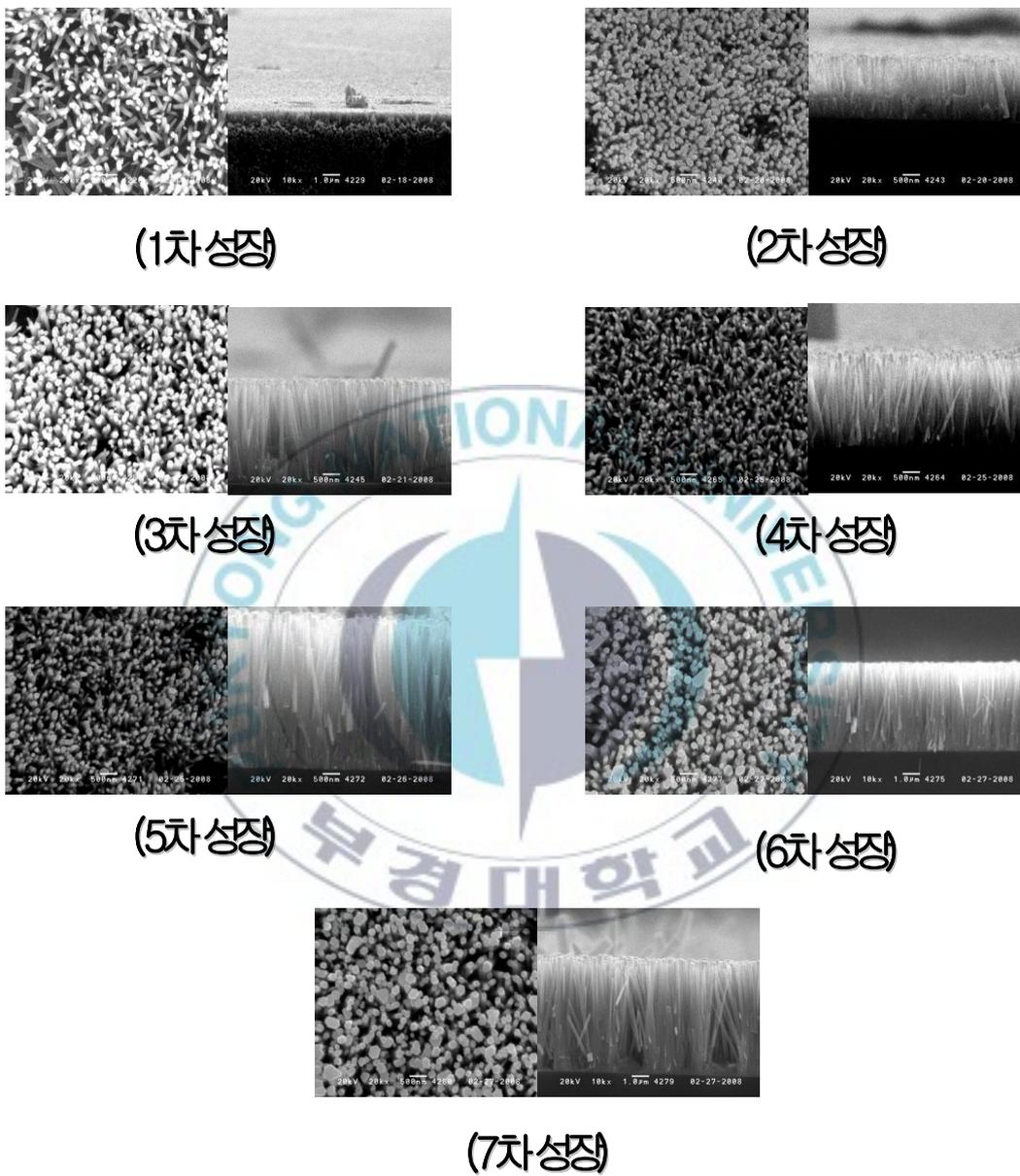


Fig. 12 SEM images of ZnO nanorod on the substrate

### 3.2 측정시스템 구축

ZnO 나노막대를 힘센서를 이용하여 굽힘시험, 인장시험을 통하여 소재에 걸리는 응력을 측정하는 개념은 일반 역학시험과 유사하다. 그러나 소재 크기의 차이 때문에 일반 역학시험법과 완전히 동일한 방법으로는 실험을 진행할 수는 없으며, 그 이유는 아래와 같다.

- a) ZnO 나노막대는 전자현미경을 통하지 않고는 육안으로 형태를 확인 할 수가 없다.
- b) 일반 굽힘시험, 인장시험에서 사용하는 load cell을 활용하여 ZnO 나노막대의 하중을 측정하기란 불가능하다.
- c) ZnO 나노막대의 고정은 기존의 역학 시험기의 그림으로는 불가능하다.
- d) 소재의 크기가 수백 nm이므로 측정변위는 수 nm로 구현되어야 한다.

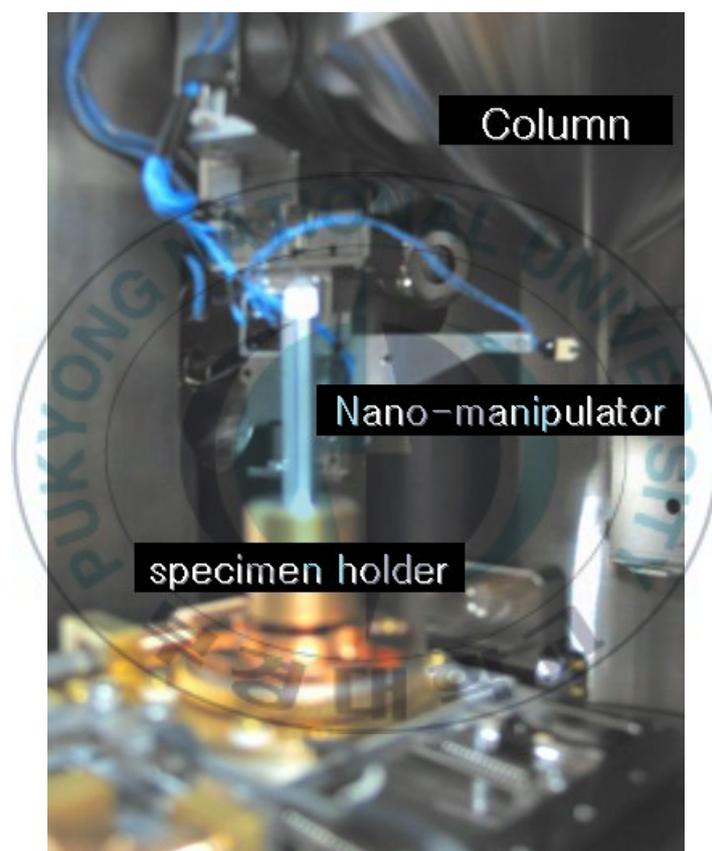
본 실험에서는 위의 4가지 문제를 해결하기 위해 기존의 실험 장치와 다른 나노굽힘시험, 인장시험 장치를 구축하였다.

ZnO 나노막대의 시험 전 과정을 육안으로 확인하기 위하여 SEM의 내부에서 실험을 진행하였으며, ZnO 나노막대에 힘센서를 사용하여 센서가 하중을 받아 휘면서 나타나는 전기적 특성의 변화를 측정하여 ZnO 나노막대에 걸리는 하중을 구하는 방식을 사용한다. 또한 소재의 고정을 SEM의 E-beam을 활용한 비활성 탄소등을 소재 끝단에 증착하여 고정하는 방식으로 대체하였

다. 마지막으로 나노단위의 이동거리 조정은 nano-motor를 X,Y,Z축에 장착한 나노조작기를 이용하여 SEM 내부에서 자유자제로 구현이 가능하다.

Fig. 4는 위의 실험장치가 장착되어진 SEM 내부의 사진이다. 나노조작기 전방에 장착되어 있는 것이 힘 센서이며, 텅스텐 팁으로 교체도 가능하다.





**Fig. 4** Experiment setup inside the SEM chamber

## 1) SEM

ZnO 나노막대는 그 명칭에서도 알 수 있듯이 그 크기는 수~수백 nm이며 형태는 막대모양이다. 대부분의 실험에서 육안으로 확인하기 힘든 물체는 광학현미경 등으로 그 형태를 파악한다. 그러나 광학현미경의 분해능이 수  $\mu\text{m}$  정도에 불과하여 본 실험소재인 ZnO 나노막대는 그 크기가 수~수백 nm로써 일반적으로 사용되는 광학현미경의 분해능으로는 그 형태조차 구분하는 것이 거의 불가능하다.

본 실험의 목표는 ZnO 나노막대에 하중을 인가하여 굽힘물성과 인장물성을 측정하고, 전기적 물성을 측정하는 것이므로 그 형태를 육안으로 확인하는 것이 필수 조건이다. 본 실험에서는 ZnO 나노막대를 육안으로 확인하기 위하여 Topcon사의 SM-300을 사용하였다. SM-300은 디지털 주사현미경으로 간단한 마우스 조작을 통하여 원하는 이미지를 컴퓨터 모니터를 통하여 확인할 수 있으며, 확인한 이미지는 출력 및 파일로의 저장이 가능하다. 기기의 세부적인 특징을 살펴보면 분해능은 최대 3.5 nm로써 ZnO 나노막대의 분석이 가능하게 되었으며, 시험편 스테이지가 X,Y,Z축으로 이동이 가능하며, 360° 회전을 하여 실험소재의 다각도의 이미지를 얻을 수 있고, SEM 내부 상단에 굽힘 시험 시 사용될 나노조작기를 장착할 수 있는 공간이 있다. 또한 SEM 내부와 외부를 관통하는 구멍이 있어 ZnO 나노막대의 전기적 물성측정 시 멀티미터(multimeter)와 전압공급장치(voltage source), 나노조작기를 연결하는 회로(feedthrough)를 장착할 수 있다.

본 실험에서 SEM은 ZnO 나노막대의 위치 및 형태를 확인하는데 사용되었고, 기둥(column)에서 나오는 E-beam으로 ZnO 나노막대의 끝단을 고정하였다.





**Fig. 5** Scanning Electron Microscope(SEM)

## 2) 나노조작기

본 실험에서 ZnO 나노막대의 형태는 SEM을 통하여 육안으로 확인이 가능하였다. 그러나 ZnO 나노막대의 물성을 얻기 위해서는 실험소재에 하중을 인가하여 그로 인해 얻어지는 기계적 혹은 전기적인 결과를 얻어야 하므로 다음과 같은 나노조작기를 설치하였다.

a) 나노조작기는 SEM 내부에 설치되어 진공상태에서 구동이 되어야 하므로 SEM 내부와 외부간의 데이터 수신을 위하여 회로를 설치하여 진공을 유지한 상태에서 나노조작기의 제어와 실험을 통하여 얻어진 데이터를 원활하게 수신할 수 있다.

b) 나노조작기의 각 축은 정밀구동을 요하기 때문에 모터로 구동되어야 하는데 이때 구동모터에서 발생하는 전자기장이 SEM 이미지에 영향을 주지 말아야 한다. 일반적으로 사용되는 모터는 구동 시 다량의 전자기장이 발생하기 때문에 본 실험의 사용이 불가하므로 전자기장의 발생이 없으면서 미세구동이 가능한 모터로 piezo type의 nano-motor를 사용하였다.

c) 실험의 전체적인 크기가 나노단위로 진행되기 때문에 나노조작기 역시 진공 chamber 내부에서 나노단위의 미세조작이 가능해야 한다. 따라서 나노조작기에 장착되어진 nano-motor는 컴퓨터를 이용하여 정밀제어를 하였다.

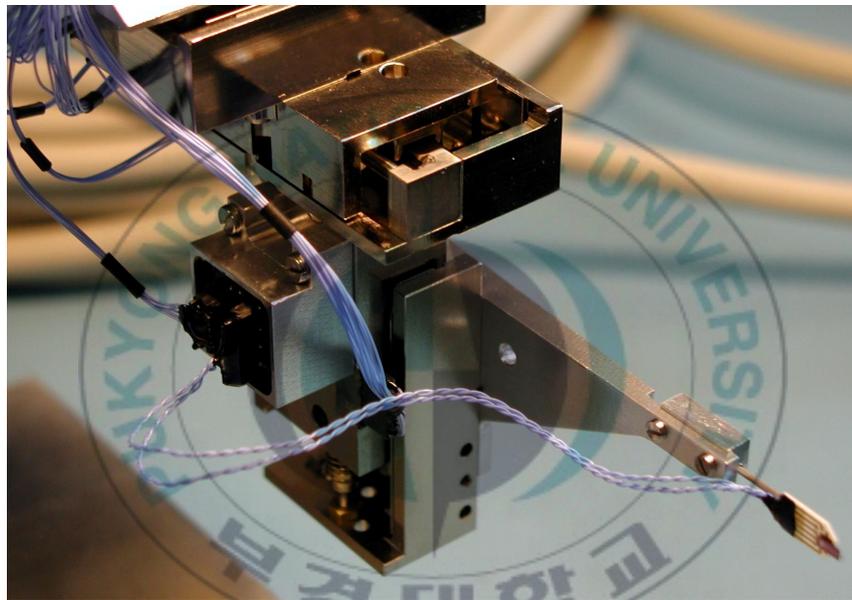
d) ZnO 나노막대에 대한 원활한 실험을 진행하기 위해서 나노조작기가 최소 3축 구현이 가능하도록 하였다.

나노조작기는 위와 같이 본 실험을 위해 기기의 자체 기능을 제한 혹은 확

대하여 독일의 kloke사를 통하여 주문 제작되었다. 이렇게 제작된 기기의 외형은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 X,Y,Z 각 축이 직선 운동을 하도록 구성되어 있으며 Z축과 연결되어 있는 센서 홀더에는 힘센서와 텅스텐 팁을 교체 가능하다. 나노조작기의 장착위치는 SEM chamber 상부에 부착하여 사용되 나노조작기 본체 혹은 부착물이 SEM의 영상을 담당하는 수신부를 가려 영상에 영향을 미치지 않는 범위 내에 장착하였다.

나노조작기의 제어는 Net Work Control(NWC)라는 제어박스를 통하여 컴퓨터의 키보드나 조이스틱으로 정밀제어 한다. 나노조작기의 각 축의 최대 이동 거리는 20 mm이다.



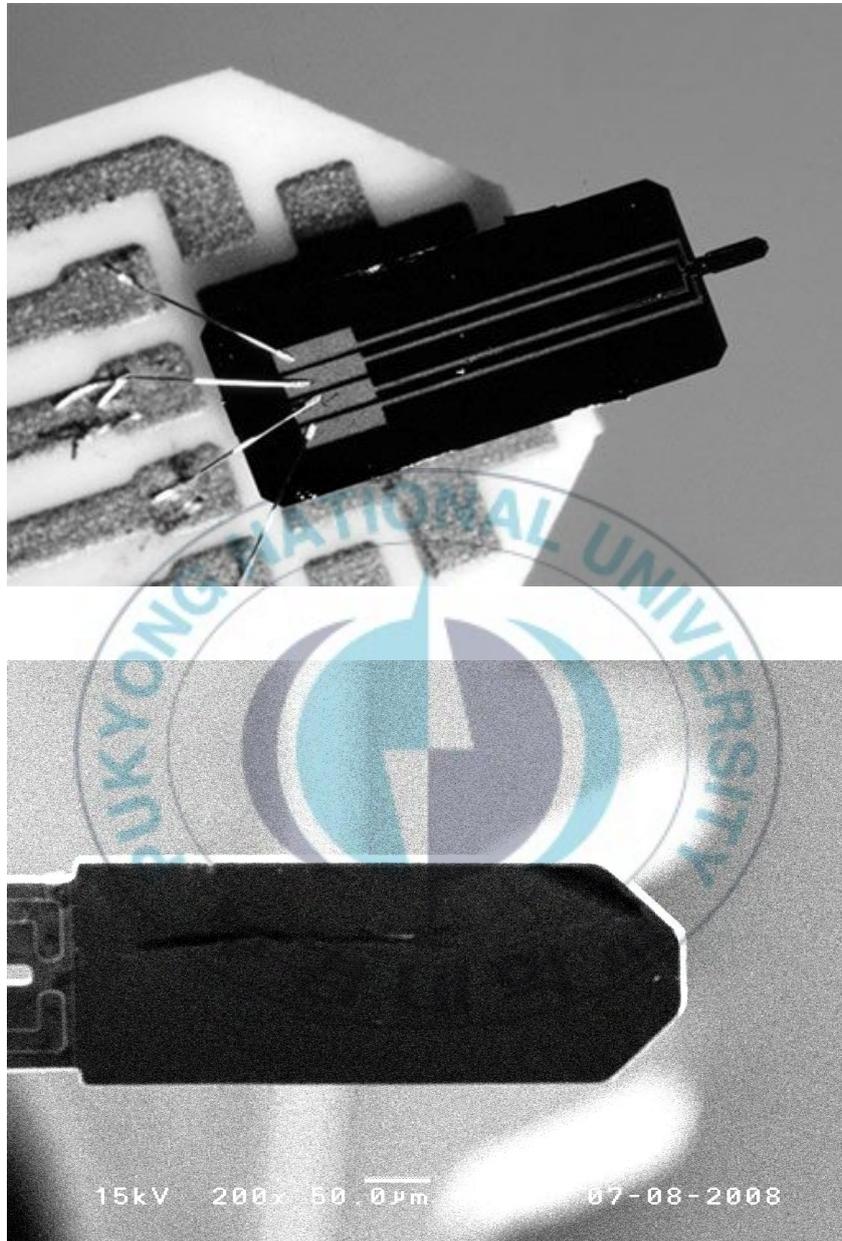


**Fig. 6** Nano-manipulator and Force sensor

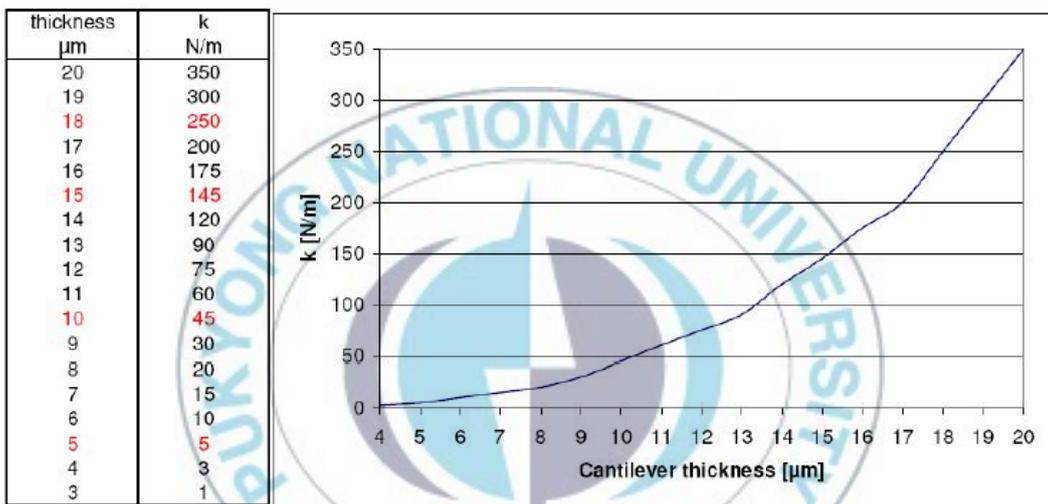
### 3) 힘센서

ZnO 나노막대의 기계적 물성을 측정하기 위해서는 ZnO 나노막대에 작용하는 하중을 읽는 센서와 ZnO 나노막대의 양끝을 고정하는 홀더가 필요하다. 본 실험에서는 이와 같은 역할을 담당하는 것이 힘센서이다. 힘센서는 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 AFM tip과 유사한 형상을 하고 있는 cantilever이며, 인장 시험 시 센서의 몸체에 E-beam을 이용하여 ZnO 나노막대를 접착하는데 용이하다. 힘센서의 cantilever의 크기는 0.49 mm, 폭이 0.18 mm, 두께가 15  $\mu\text{m}$ 이다.

힘센서의 주재료는 crystal silicon으로 이루어져 있으며, cantilever에는 thin film이 도포되어 있어 외부로부터 미소량의 힘이 작용하면, cantilever가 휘게 되면서 thin film에 작용하는 압축 혹은 인장으로 인하여 전기적인 변화량을 기계적인 값으로 환산된다. 이때 임의의 강체에 힘센서의 끝을 밀고, K 값을 입력하여 calibration을 수행하여야 하며, K는 crystal silicon의 고유 스프링 상수로서 Fig. 8의 그래프와 같이 두께에 따라 그 값이 다르며, 본 실험에 사용되는 cantilever의 두께는 15  $\mu\text{m}$ 이므로 그에 해당하는 스프링 상수는 145 N/m이다.



**Fig. 7** (a) The optical image and (b) SEM image of the force sensor



**Fig. 8** Commercial spring constant data of single-crystal for different cantilever thickness

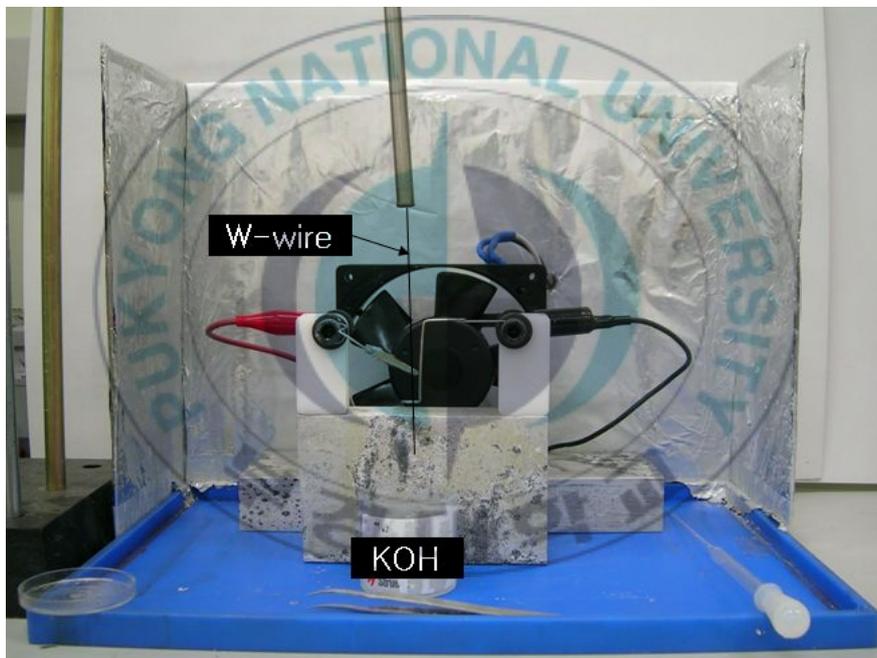
#### 4) 텅스텐 팁

텅스텐 팁(W-tip)은 ZnO 나노막대의 한 쪽 끝을 고정하여, ZnO 나노막대의 전기적 물성을 측정할 때 텅스텐 전극으로 사용된다.

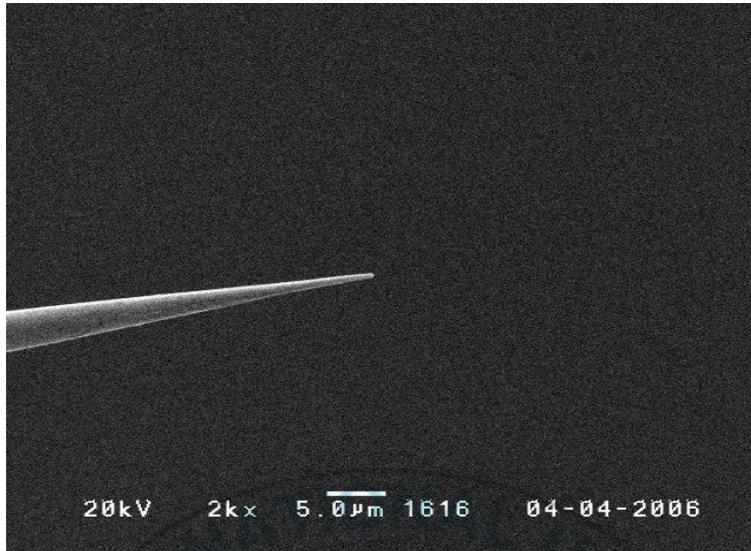
텅스텐 팁은 그 제작방법이 힘센서에 비해 간단하고 소모량이 많아 본 연구에서는 자체 제작하여 사용하였다. 제작방법은 0.5 mm의 텅스텐 선을 KOH 용액을 이용하여 전해연마로 가공한다. 전해연마기(Fig. 9)는 수직으로 세워져 있는 텅스텐 선에 가공하고자 하는 부위에 텅스텐 링을 만들어 텅스텐 선과 일정한 공간을 둔 후 텅스텐 선에 '+'전극을 부여하고, 텅스텐 링에 '-'전극을 부여하였다. KOH 용액을 링에 수막을 형성하게 함으로써 용액과 접촉된 부위에 텅스텐 선이 KOH 용액에 의해 부식현상이 일어나고, 동시에 중력에 의해 늘어짐 현상으로 텅스텐 팁 끝을 Fig. 10과 같이 반경 약 100 nm로 제작하였다.

텅스텐 팁은 전기적 특성을 측정하는데 접촉전극으로 사용된다. 전해연마로 인하여 가공부위 표면이 부식되어 전도성이 현저히 떨어져 있다. 또한 KOH 용액이 표면에 남아 있어 이 또한 전도성을 저하시키는 원인이 된다.

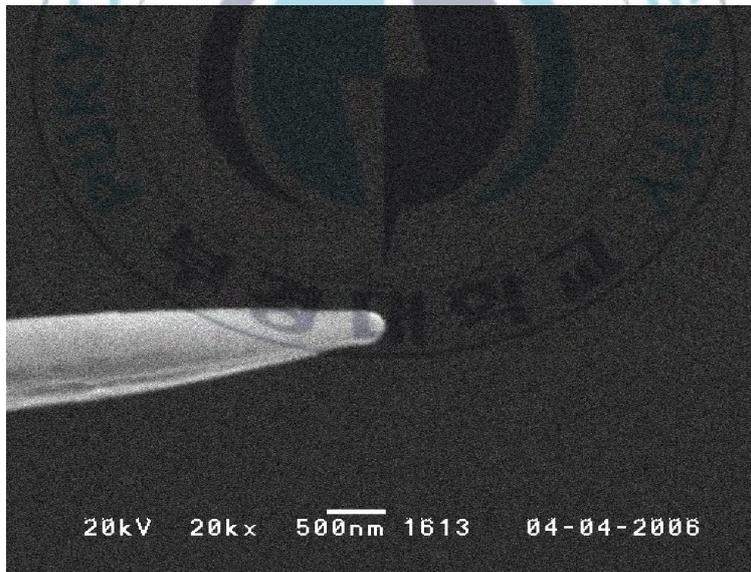
ZnO 나노막대의 전기적 특성에 사용될 텅스텐 팁은 잔류하고 있는 KOH 용액을 제거하기 위해서 세척액을 사용하여 초음파 세척단계를 거친 후 팁 표면에 약 5 nm정도로 도금을 하여 전도성을 보상하였다.



**Fig. 9** Experimental setup for processing the W-tip



(a) low magnification



(b) high magnification

**Fig. 10** SEM image of W-tip

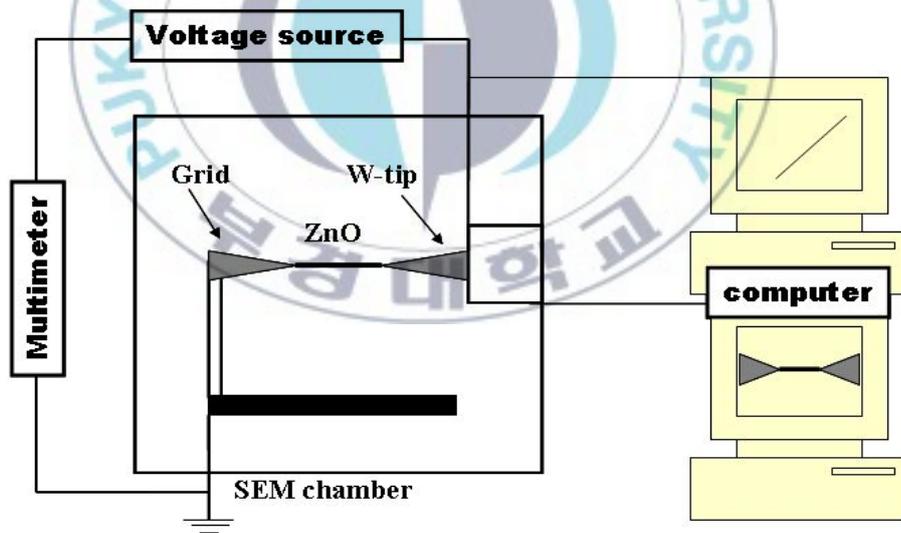
##### 5) 전기적 물성측정 장치

전기적 물성을 측정하기 위해서는 ZnO 나노막대의 전기적 특성을 전압에 따른 전류의 변화를 측정하는 시스템을 사용하였다. 전류를 측정하는 기기로서는 멀티미터가 있는데 본 실험에서는 Agilent사의 34401A 모델을 사용하였고, 전압을 걸어주는 기기이고 전압공급 장치는 Kethley사의 6487 모델을 사용하여 시스템(Fig. 11)을 직렬로 구성하였다. 멀티미터의 그라운드는 SEM의 시편 홀더에 연결하였고, 입력단자는 회로를 통하여 나노조작기의 텅스텐 팁에 연결하였다. SEM의 이미지에 영향을 받지 않도록, 회로와 텅스텐 팁의 연결선은 절연되도록 구성하였다. 또한 전도성을 높이기 위하여 시편 홀더와 TEM 그리드사이를 silver paste를 이용하여 연결하였다.

전압공급 장치에서 전압을 인가하고, 멀티미터에서는 전류의 변화값을 측정하도록 되어있으며, 멀티미터에서 나오는 전류 변화량과 전압공급 장치에서의 전압 변화량은 National Instruments사의 GPIB board를 이용하여 컴퓨터에서 읽을 수 있게 하고, Labview를 이용하여 실시간 측정 가능하도록 하였다.



(a) Experiment system used to measure the electrical characterization



(b) schematic of experiment system

**Fig. 11** Experimental system

### 3.3 실험방법

#### 1) 시험편 준비

기판위에 성장된 ZnO 나노막대의 기계적 물성과 전기적 물성을 측정하기 위해서 한 가닥의 ZnO 나노막대를 고정할 수 있는 스테이지의 개발이 필요하다. 기판위에 성장된 상태에서는 직접적으로 기계적 물성을 측정 할 수 있지만, Si 기판은 절연체이므로 직접적으로 전기적 물성을 측정 할 수 없다. 따라서 한 가닥의 ZnO 나노막대를 고정할 수 있는 스테이지의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 TEM 그리드를 반으로 절단하여 절단면에 ZnO 나노막대의 걸침을 이용하여 이 문제를 해결했다. 기판위에 성장된 ZnO 나노막대를 에탄올에 넣고 초음파 세척을 5분 동안 실시하여 기판에서 ZnO 나노막대를 분리하였다. 투명한 에탄올은 ZnO 나노막대의 분리에 의해 뿌옇게 됨을 확인하였다. ZnO 나노막대 용액을 반으로 절단된 TEM 그리드에 뿌린 후 자연 건조하면 절단면에 ZnO 나노막대들이 분산된다. 절단면에 ZnO 나노막대들이 뭉쳐 있는 경우도 있고, 한 가닥 분리 되어 있는 경우도 있다. 물성을 측정하기 위해서는 그리드와 수직으로 뻗어 있는 한 가닥의 ZnO 나노막대가 필요하다. 따라서 여러 방향으로 분산되어 있는 ZnO 나노막대들을 힘센서 또는 텅스텐 팁을 이용하여 한 가닥의 ZnO 나노막대를 실험에 편리하게 방향과 위치를 조정하였다. Fig. 13은 절단면에 분산되어 있는 ZnO 나노막대들과, TEM 그

리드 절단면에 실험을 위한 한 가닥의 ZnO 나노막대이다. 기계적 물성 측정과 전기적 물성 측정을 위해서는 각각 실험을 진행해야 하는 번거로움이 있지만, 이 기술은 기계적 물성과 전기적 물성을 측정할 수 있는 새로운 개념의 스테이지 개발이고 한 번의 시험편 준비에 의해 기계적 물성과 전기적 물성을 측정할 수 있는 편리함이 있다.



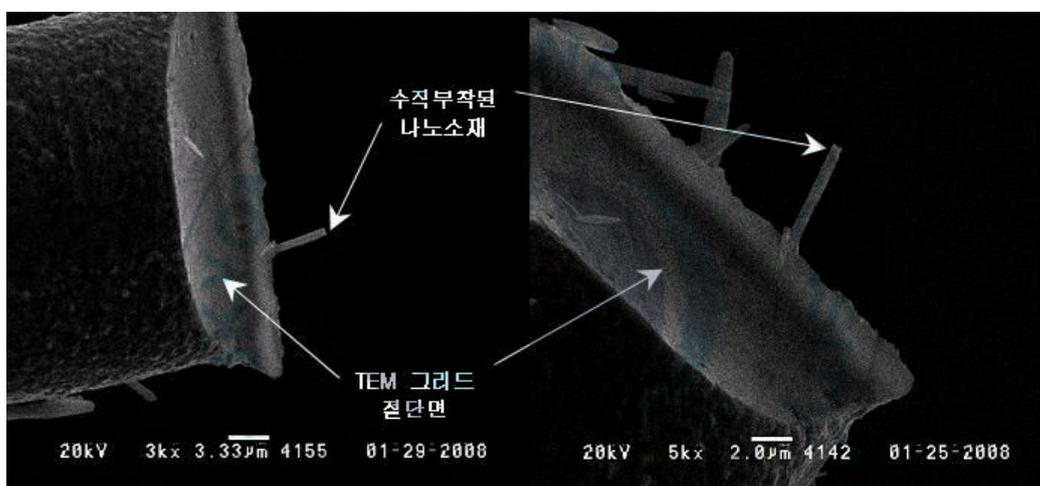
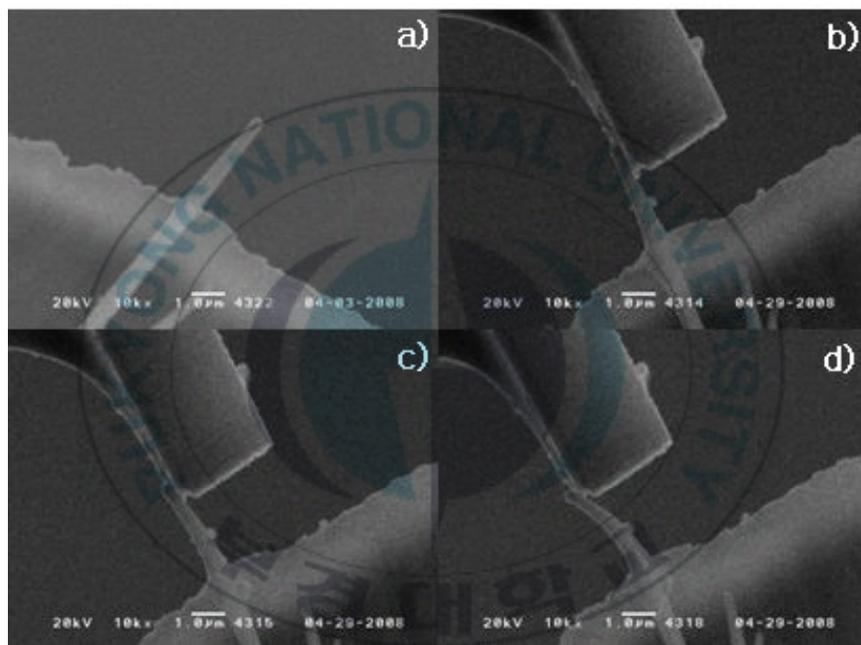


Fig. 13 The SEM image of dispersed ZnO nanorod on the cut TEM grid

## 2) 굽힘 물성 측정 방법

일반적으로 소재의 물성을 측정하기 위해서 3점 굽힘시험을 주로 수행하지만, 시험편의 크기와 구축된 시스템의 한계로 인하여 외팔보 굽힘시험을 행하였다. 굽힘시험을 수행하기 Fig. 14(a)와 같이 ZnO 나노막대를 그리드 절단면에 수직으로 놓는다. SEM 홀더를 회전시켜 힘센서의 끝부분이 ZnO 나노막대와 수평을 이루도록 한다. 나노조작기를 이용하여 힘센서를 Fig. 14(b)와 같이 ZnO 나노막대의 오른쪽에 둔다. 나노조작기는 조이스틱으로 조정하기 때문에 이동시에는 모든방향으로 움직일 수 있지만 측정시에는 3축으로만 움직이며 측정할 수 있기 때문에 ZnO 나노막대의 오른쪽에 놓고, 정확한 측정을 위하여 힘센서 몸체와 ZnO 나노막대를 수평으로 놓는다. 2차원 영상이므로 힘센서의 미세조작을 통하여 ZnO 나노막대를 조금 밀었을 때의 움직임으로 수직방향의 위치를 결정하였다. 힘센서의 위치를 결정한 후 나노막대방향으로 Fig. 14(d)와 같이 굽힘시험을 수행하였다. 굽힘시험은 파단 할 때까지 굽히지 않고, 힘센서와 ZnO 나노막대의 소성구간을 넘지 않는 범위까지 ZnO 막대에 굽힘을 가하였다.



**Fig. 14** Procedure of bending test of cantilever type

### 3) 인장물성 측정 방법

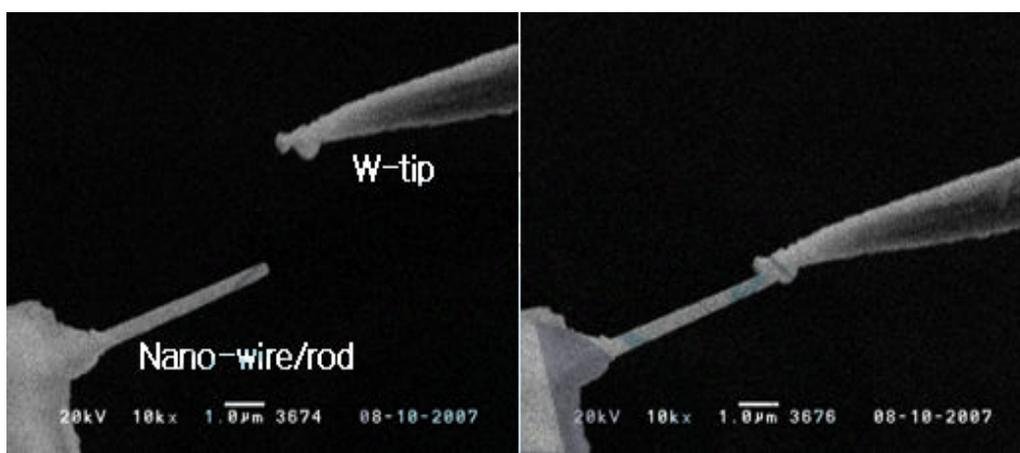
ZnO 나노막대의 인장물성을 측정하기 위해 굽힘시험과 같이 그리드 절단면에 걸쳐있는 ZnO 나노막대를 선택한 후 E-beam을 이용하여 고정한다. 인장시험을 위해서는 ZnO 나노막대의 반대쪽도 고정을 해야 한다. 조이스틱을 이용하여 힘센서를 Fig. 15와 같이 접촉한 뒤 E-beam을 이용하여 고정한다. 힘센서를 ZnO 나노막대의 밑에 위치하게 한 뒤 Z축으로 힘센서를 이동시키면 ZnO 나노막대의 흔들림을 관찰할 수 있다. 이 흔들림으로 ZnO 나노막대와 힘센서의 접촉유무를 알 수 있다. 힘센서는 외부의 진동에 영향을 많이 받기 때문에 고정하는 동안 약간의 움직임이 발생한다. 따라서 ZnO 나노막대에 약간의 굽힘, 인장, 전단의 힘이 작용하게 된다. 하지만 이 힘은 탄성영역에서의 변형이고, 변형량이 작기 때문에 물성측정시에는 고려되지 않았다. Fig. 15는 ZnO 나노막대의 인장시험 절차를 나타낸다.



Fig. 15 Procedure of tensile test

#### 4) 전기적 물성 측정 방법

ZnO 나노막대의 전기적 신호의 변화(voltage)에 따른 그 특성의 변화를 전기적 신호(current)로 측정하는 실험이다. SEM 내부에 설치된 I형 홀더에 카본테이프를 접착하여 절단된 TEM 그리드를 부착할 수 있도록 한다. 여기까지는 앞의 시험방법과 같다. 전기적 물성 측정은 기계적 물성 측정과 달리 힘센서 대신 도금 처리한 텅스텐 팁으로 대체하였다. 텅스텐 팁은 SEM과 완전히 절연된 상태로 회로를 통하여 멀티미터의 입력단자와 연결하였다. 나노조작기를 이용하여 TEM 그리드의 절단면에 걸쳐있는 ZnO 나노막대에 텅스텐 팁을 Fig. 16와 같이 가까이 접근하여 접촉을 시켰다. 기계적 물성 측정 실험은 ZnO 나노막대와 힘센서 간의 접촉을 ZnO 나노막대의 형태 변화와 움직임으로 확인하였다면, 전기적 물성 측정에서는 ZnO 나노막대와의 텅스텐 팁의 접촉과 동시에 멀티미터에서 접촉저항이 측정되어 접촉여부를 확인할 수 있다.



**Fig. 16** The procedure for measurement of electrical property for ZnO nanorod during contact

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 굽힘 물성 측정

TEM 그리드에 수직으로 걸쳐 있는 ZnO 나노막대에 대하여 굽힘시험을 수행하여 Fig. 17와 같은 하중-변형량(F-s)선도를 얻었다. 변형량은 나노막대의 굽힘에 의해 휘어진 변위를 나타내고, 하중은 힘센서를 통하여 얻은 ZnO 나노막대의 굽힘하중을 나타내며, 측정된 최대굽힘하중은  $4.09 \mu\text{N}$ 이다. 변형량을 측정하기 위하여 ZnO 나노막대가 파단이 일어나기 전까지 굽힘을 실시하였다. ZnO 나노막대는 얼마큼의 굽힘하중을 인가할 때 파단이 일어나는지 알 수 없으며, 굽힘계수를 측정하기 위해서는 휘어진 변형량을 알아야 한다. 또한 인가된 굽힘하중을 제거하면 다시 원래의 위치로 돌아왔다. 이는 굽힘시험이 탄성구간에서 이루어짐을 알 수 있다. 그래프는 대체적으로 선형적이지만 약간의 노이즈가 발생하였다. 이것은 힘센서에서 발생하는 노이즈와 외부진동과 같은 노이즈가 영향을 미친것이다. 측정 시 힘센서와 ZnO 나노막대간의 미세한 마찰과 미끌림의 발생에 의한 영향도 미치는 것으로 간주된다. 이는 아직까지 나노단위의 물성을 측정하는 장비와 관찰에 대한 분해능의 문제로 좀 더 개선되어야 할 부분으로 남아있다.

ZnO 나노막대의 굽힘계수는 Fig. 17의 하중-변형량 선도와 단면계수를 계산하여 굽힘 탄성계수를 구할 수 있다. 여기서 ZnO 나노막대의 단면계수는

정확한 육각형모양이 아니라 원형에 가깝기 때문에 원형으로 간주하였다. 최대굽힘강도와 변형율은 다음 식(1)과 식(2)로 계산되고, 그 결과 ZnO 나노막대의 최대굽힘응력과 변형율은 각각 1.14 GPa 와 3.94 %로 나타났다. 여기서  $l$  은 나노막대의 길이이며,  $d$ 는 나노막대의 지름,  $s$ 는 굽힘량이다.

$$\sigma = \frac{Fl}{Z} = \frac{32Fl}{\pi d^3} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{3d}{2l^2} s \quad (2)$$

여기서  $Z$ 는 단면계수 이며 원형단면의 경우  $\frac{\pi d^3}{32}$ 이다.

이 값을 이용하여 응력-변형율(Stress-Strain) 선도를 Fig. 18으로 나타낼 수 있다. 응력-변형율 그래프에서 기울기는 굽힘 탄성계수를 나타내고, 또한 굽힘 탄성계수는 식(3)으로 계산되어진다. 식(3)으로부터 계산된 ZnO 나노막대의 굽힘 탄성계수는 33.15 GPa이다.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

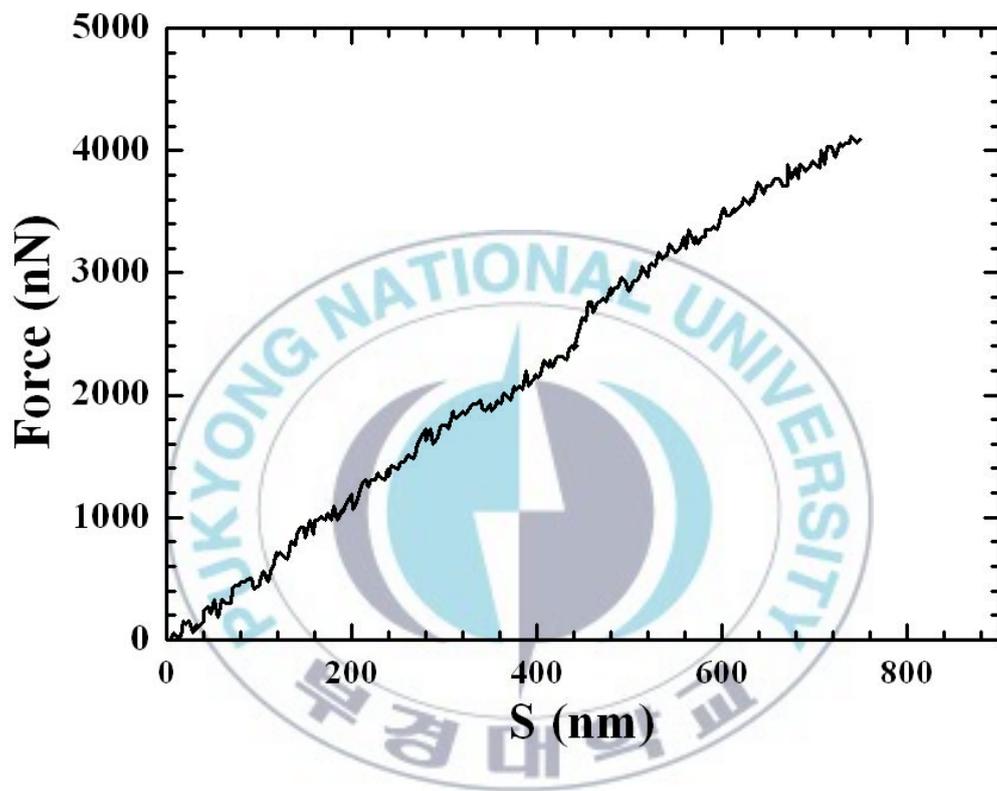


Fig. 17 The F-s curve of a ZnO nanorod during the bending test

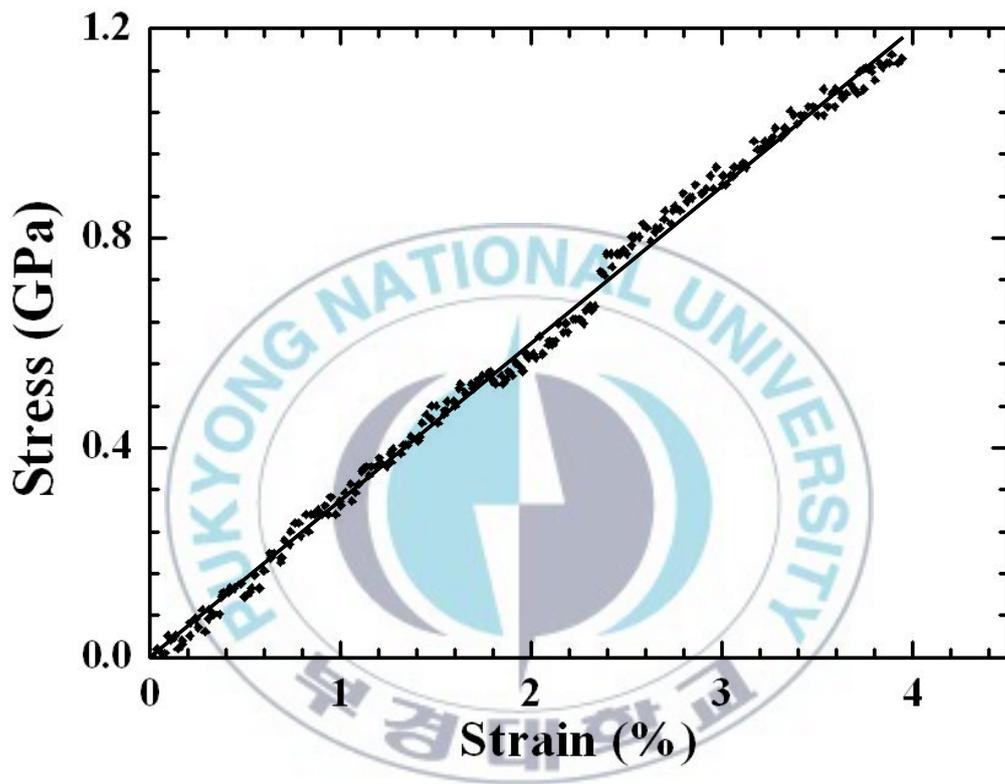


Fig. 18 The stress-strain curve of a ZnO nanorod during the bending test

## 4.2 인장물성 측정

TEM 그리드에 수직으로 걸쳐 있는 한가닥의 ZnO 나노막대에 대하여 인장 시험을 수행하여 Fig. 19와 같은 하중-변위 그래프를 얻었다. 하중은 힘센서에서 측정된 하중이고, 변위는 나노조작기의 이동거리를 나타낸다. 인장시험을 할 때 힘센서의 휘어짐이 발생하게 되는데 이 휘어진 량은 나노조작기의 변위와 비교하여 상대적으로 작기 때문에 변위를 나노조작기의 이동거리로 간주하였다. 측정된 하중은 49.3  $\mu\text{N}$ 이고, 변위는 404 nm이다. Fig. 18에서 초반에 노이즈 구간이 발생하였다. 이는 ZnO 나노막대와 힘센서간의 고정을 할 때 약간의 휨이 발생한다. 초기값은 인장시험을 수행하면서 구부러진 부분이 인장됨과 동시에 원래상태로 돌아오면서 발생하는 노이즈이다. 그 이후 인장 하중은 선형적으로 증가하다가 과단이 일어난다. 측정된 하중-변위 그래프에 식(3)과 식(4)을 적용하여 Fig. 20와 같이 응력-변형률 그래프를 구하였다.

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \quad (4)$$

여기서 A는 ZnO 나노막대의 단면적이고,  $L_1$ 은 처음길이,  $L_2$ 는 늘어난 전체 길이이다. 측정된 인장응력은 538 MPa이고, 인장 변형율은 1 %이다. 탄성계수는 Fig. 20의 기울기로 50.3 GPa로 측정되었다.

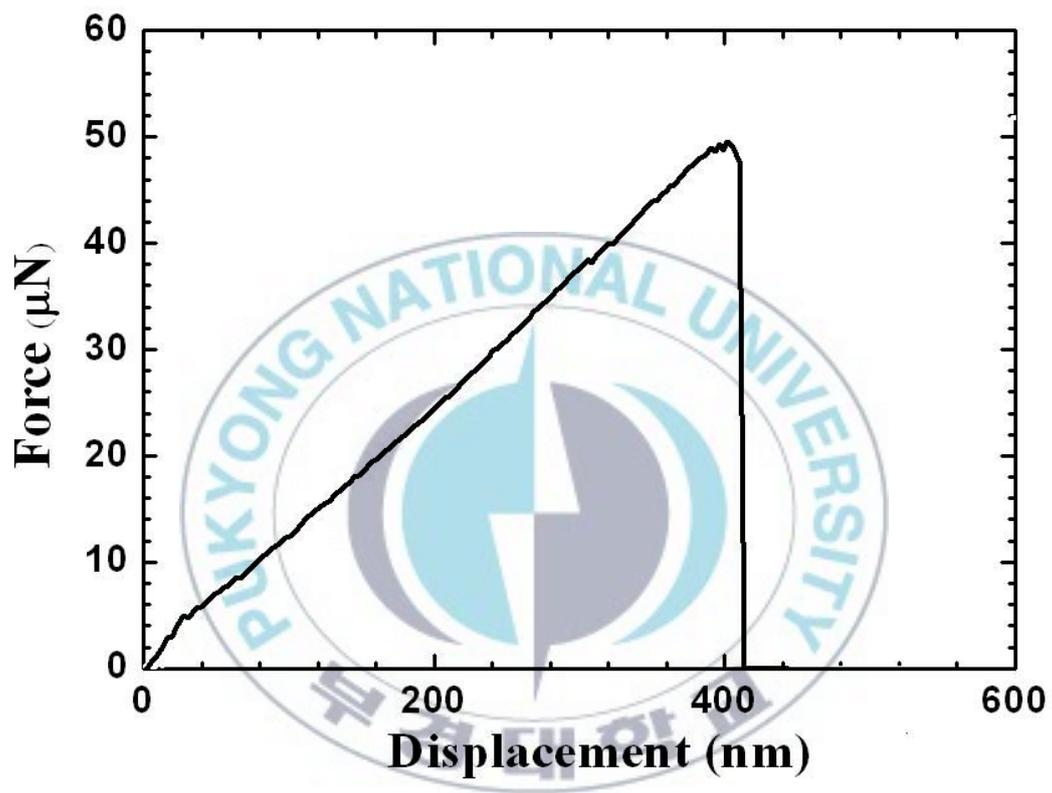


Fig. 19 The force-displacement curve of ZnO nanorod

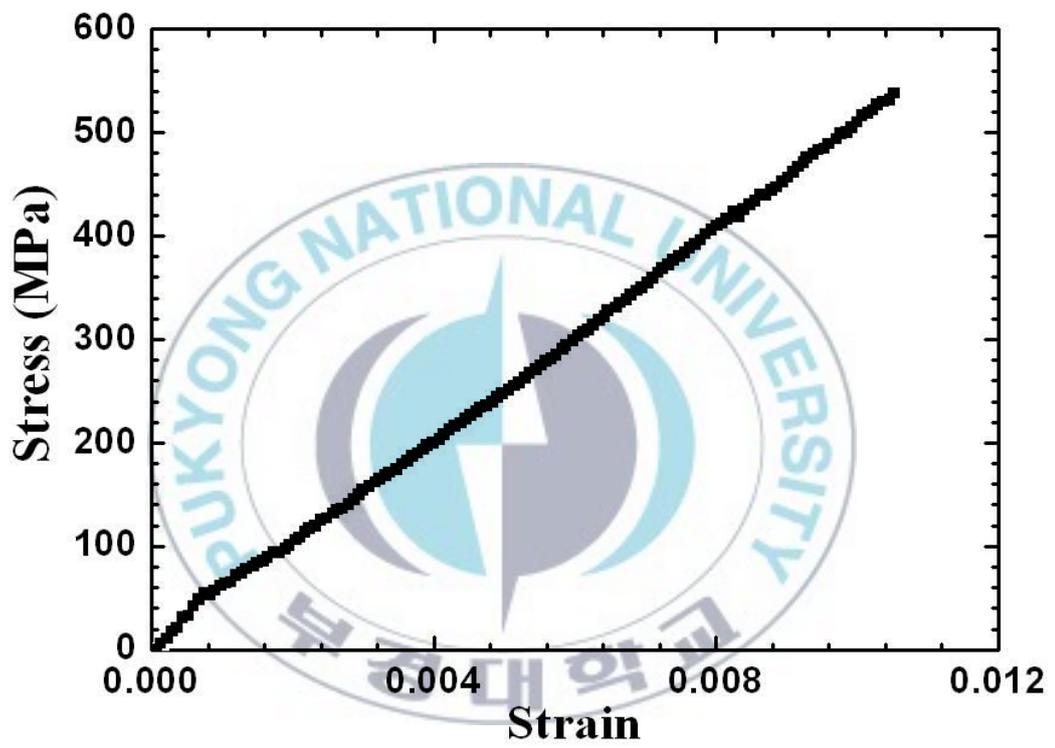
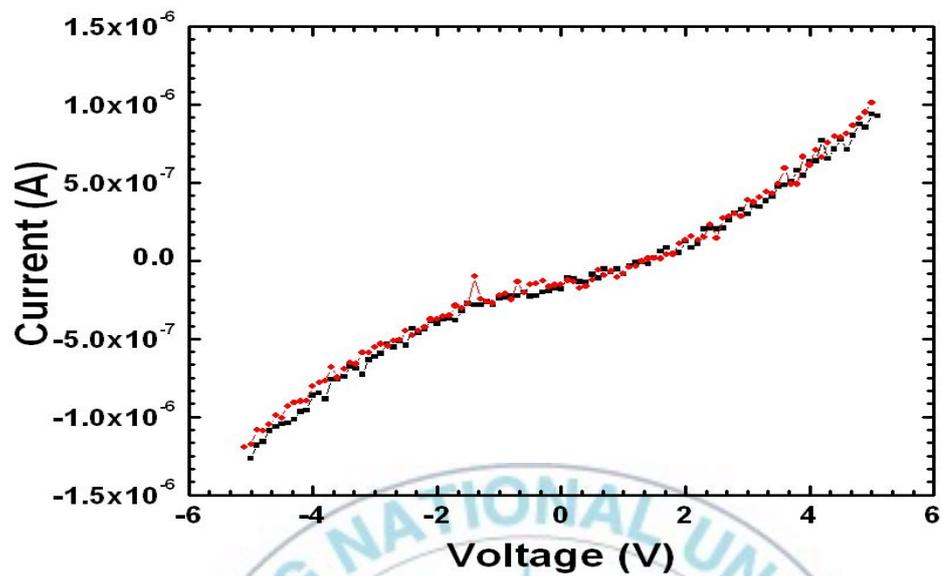


Fig. 20 The stress-strain curve of ZnO nanorod

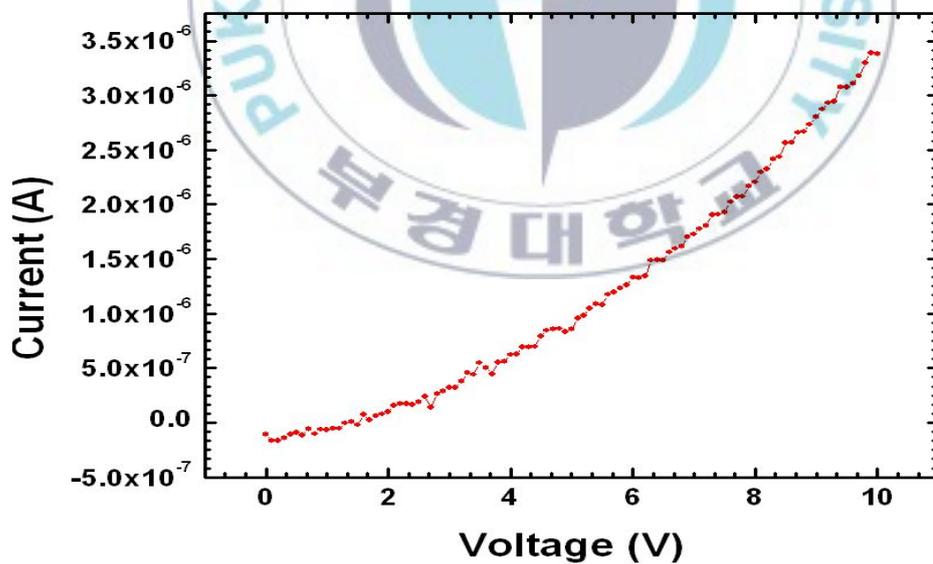
### 4.3 전기적 물성 측정

접촉 시 측정된 ZnO 나노막대의 전기적 물성은 Fig. 18와 같이 나타났다. Fig. 21(a)은 전압을 -5 V에서 5 V까지 변화시킨 후, 다시 5 V에서 -5 V로 전압을 인가하여 전류의 변화를 나타낸 것이다. ZnO 나노막대는 n-형 반도체 물질이기 때문에 (a)와 같은 I-V curve를 나타낸다. 전압을 -5 V에서 5 V로 증가시킬 경우 -5 V일 때 전류값은  $-1.26 \times 10^{-6}$  A이며, 전압의 증가에 따라 급속히 비선형적으로 증가하다 0 V에 가까울수록 증가량이 감소하였다. 0 V일 때의 전류값은  $-1.78 \times 10^{-7}$  A를 나타내었다. 계속 전압이 증가함에 따라 다시 비선형적으로 서서히 증가하였다. 5 V일 때의 전류값은  $9.39 \times 10^{-7}$  A를 나타내었다. 반대로 5 V부터 -5 V로 전압을 감소시킬 경우 5 V일 때의 전류값은  $1.01 \times 10^{-6}$  A이고, 0 V일 때  $-1.49 \times 10^{-7}$  A, -5 V일 때  $-1.19 \times 10^{-6}$  A를 각각 나타내었다. 또한 -5 V와 5 V사이에서는 전압의 증가에 따른 전류값과 전압의 감소에 따른 전류값은 일치하는 것으로 측정되었다.

Fig. 21(b)는 0 V에서 10 V까지 전압을 증가하였을 때 전류 변화량을 측정하였다. 0 V의 전압을 인가하였을 때 전류는 약  $-1.06 \times 10^{-7}$  A이고, 5 V까지 전압을 인가하였을 때  $8.57 \times 10^{-7}$  A로 나타났으며 10 V까지 전압을 인가하였을 때  $3.38 \times 10^{-6}$  A로 나타났다. 텅스텐 팁을 고정하고 얇고 접촉을 하고 있기 때문에 외부의 진동에 의해 흔들림이 발생하고, 흔들림에 접촉상의 문제에 의해 전류값의 차이가 발생되었다.



(a)



(b)

Fig. 21 Current-Voltage curve of ZnO nanorod during contact

## 5. 결 론

본 연구는 절단된 TEM 그리드를 사용하는 방법을 통하여 sol-gel 기법으로 성장된 ZnO 나노막대의 굽힘물성 측정과 전기적 물성을 측정하기 위하여 측정 시스템을 개발하였으며, 이로부터 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) sol-gel 방법을 이용하여 약 7  $\mu\text{m}$ 의 길이와 지름이 약 500 nm인 ZnO 나노막대를 성장시켰고, 성장된 ZnO 나노막대는 절단된 TEM 그리드에 분산하여 기계적 물성과 전기적 물성을 측정할 수 있는 기술을 개발하였다.

(2) 절단된 TEM 그리드에 수직으로 놓인 ZnO 나노막대는 그리드와 접촉된 끝단을 E-beam 주사를 통하여 고정하고 힘센서로 외팔보 굽힘 시험을 수행하여 굽힘 응력과 굽힘 변형율을 1.14 GPa, 3.94 %로 각각 측정하였고, 이 값을 바탕으로 굽힘 탄성계수 33.15 GPa을 얻었다.

(3) ZnO 나노막대의 인장시험을 수행하여 인장응력과 인장 변형율을 538 MPa, 1 %로 각각 측정하였고, 이 값을 바탕으로 탄성계수 50.3GPa을 얻었다.

(3) 굽힘 시험과 같은 방법으로 ZnO 나노막대를 준비하고, 금 박막이 석워진 텅스텐 팁을 ZnO 나노막대에 접촉하였을 경우 전압 인가에 따른 전류의

변화를 측정하여 n-type 반도체의 전기적 특성을 얻었다.

(4) 기 측정 시스템으로 다른 종류의 나노튜브, 나노선, 나노막대등과 같은 나노구조체에 대하여 기계적, 전기적 물성을 측정 가능할 것으로 사료된다.



## 참 고 문 헌

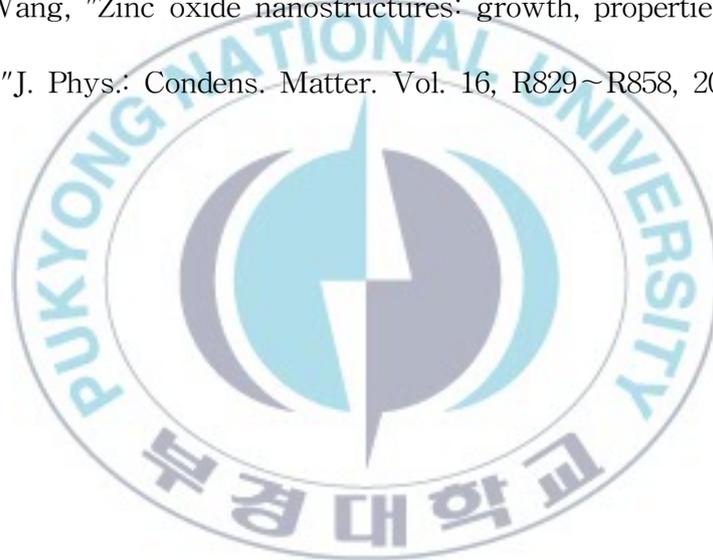
- (1) S. Ijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, p. 56, 1991.
- (2) Z. Xin, Z. Jianjiz, O-Y Zhong-can, " Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory," *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. 13692~13696, 2000.
- (3) P. Liu, Y. W. Zhang, C. Lu, K. Y. Lam, "Tensile and bending properties of double-walled carbon nanotubes," *J. Phys. D*, Vol. 37, pp. 2358~2363, 2004.
- (4) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, Vol. 381, pp. 678~680, 1996.
- (5) A. Krishnan, E. dujardin, T. W. Ebbesen, P. N Yanilos, M. M. J. Treacy, "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 14013~14019, 1998.
- (6) E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M Lieber, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of nanorod and nanotube," *Science*, Vol. 277, pp. 1971~1975, 1997.
- (7) P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. deHeer, "Electrostatic deflection and electromechanical resonances of carbon nanotubes,"

- Science, Vol. 283, pp. 1513~1516, 1999.
- (8) W. I. Milne, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, P. Lwgagnex, L. Gangloff, J.-P. Schnell, V. Semet, V. Thien Binh, O. Groening, "Carbon nanotubes as field emission source," J. Mater. Chem., Vol. 14, pp. 933~943, 2004.
- (9) LB. Da silva, SB. Fagan, R. Mota. "Ab Initio study of deformed carbon nanotubes sensors for carbon monoxide molecules," Nanoletter, pp. 65~67, 2004.
- (10) N. W. S. Kam, T. C. Jessop, P. A. Wende, H. Da, "Nanotube molecular transport: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells," J. Am. Chem. Soc., pp. 6850~6851, 2004.
- (11) H. Li, Q. Zhang, J. Li, "interpretation of coulomb oscillations in carbon-nanotube-basd field effect transistor," Phys. Rev. B, pp. 235431, 2006.
- (12) P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. De Heer, "Electrostatic deflections and electro mechanical resonances of carbon nanotubes," Science, Vol. 283, No. 5407, pp. 1513~1516, 1999.
- (13) 한준희, "nanoindentation 기법을 이용한 나노소재 역하특성 평가" 기계와 재료, pp. 40~52, 2005.

- (14) 이규철, 이일형, "반도체 나노소재 및 응용소자," KISTI 기술동향 보고서
- (15) KISTI, Nano Weekly, 238호, 2007.
- (16) M. A. Haque, and M. T. A. Saif, "A review of MEMS-based microscale and nanoscale tensile and bending testing," *Exp Mech*, Vol. 3, No. 43, pp. 248~255, 2003.
- (17) M. F. Yu, M. J. Dyer, G. D. Skidmore, H. W. Rohrs, X. K. Lu, K. D. Ausman, J. R. V. Ehr, R. S. Ruoff, "Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron microscope," *Nanotechnology*, Vol. 10, pp. 244~252, 1999.
- (18) M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, Vol. 287, pp. 637~640, 2000.
- (19) E. P. S. Tan, C. N. Goh, C. H. Sow, C. T. Lim, "Tensile test of a single nanofiber using an atomic force microscope tip," *Appl Phys Lett*, Vol. 86, No. 6, p. 073115, 2005.
- (20) E. P. S. Tan, S. Y. Ng and C. T. Lim, "Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber," *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 1453~1456, 2005.
- (21) R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, "Structure and properties of electrospun PLLA single nanofiber," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 2008~2213, 2005.

- (22) T. Namazu, Y. Isono, T. Tanaka, "Plastic deformation of nanometric single crystal silicon wire in AFM bending test at intermediate temperatures," *Microelectromech Syst*, Vol. 11, No. 2, pp. 125~135, 2002.
- (23) T. Namazu, Y. Isono, "Quasi-static bending test of nano-scale SiO<sub>2</sub> wire at intermediate temperatures using AFM-based technique," *Sensor Actuat A: Phys*, Vol. 46, pp. 78~85, 2002.
- (24) J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró, "Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes," *Phys Rev Lett*, Vol. 82, No. 5, pp. 944~947, 1999.
- (25) S. Cuenot, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, "Elastic modulus of polypyrrole nanotubes," *Phys Rev Lett*, Vol. 85, No. 8, pp. 1690~1693, 2000.
- (26) E. W. Wong, \* Paul E. Sheehan, C. M. Lieber, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, toughness of nanorods and nanotubes," *Science*, Vol. 277, pp. 1971~1975, 1997.
- (27) National Nanotechnology Initiative website: <http://www.nano.gov/>.
- (28) W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement

- sensing indentation experiments," J. Mater. Res. Vol 7, pp. 1564, 2005.
- (29) X. Li, H. Gao, C. J. Murphy, K. K. Caswell, "Nanoindentation of silver nanowires," Nanoletter Vol. 3, No. 11, pp. 1495~1498, 2003.
- (30) F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. L. Yang, C. Li, P. Willis, "Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns," Adv Mater, Vol. 15, No. 14, pp. 1161~1165, 2003.
- (31) Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," J. Phys.: Condens. Matter. Vol. 16, R829~R858, 2004.



**The Development of Measurement System of Properties of ZnO  
Nanorod using Nano-Manipulator**

Sang-Gu Jeon

*Department of Safety Engineering, Graduate School,  
Pukyong National University*

**Abstract**

The tensile test and bending test for a ZnO nanorod was performed using a nano-manipulator and a force sensor inside the scanning electron microscope (SEM), which the mechanical properties of ZnO nanorod were also discussed. The ZnO nanorod used in this experiment was fabricated by means of solution base process. The force sensor used for mechanical test of ZnO nanorod was a cantilever type. The force sensor was mounted on the nano-manipulator. The nano-manipulator was controlled and manipulated by a personal computer. The bending modulus and an elastic modulus of a ZnO nanrod was calculated at 33.15 GPa and 50.3 GPa, respectively.

The electrical properties of the ZnO nanorod was measured by using the gold coated W-tip on the nano-manipulator. The variation of current was measured with changing the applied voltage to the ZnO nanorod. It was confirmed that the ZnO nanorod was the n-type semiconductor from measuring the I-V curve.

Finally, we suggested that this measurement techniques for the mechanical and electrical properties of the ZnO nanorods could be applied to the evaluation for the safety and confidence of the nanostructured material based the nano devices such as force sensor, pressure sensor, actuator and so on.

