

PDOT:PSS를 이용한 ZnO 나노선의 밀도조절

노임준, 신백균
인하대학교

Density control of ZnO nanowires using PDOT:PSS

I. J. No, P. K. Shin
IN-HA University

Abstract - ZnO 나노선을 수열합성법을 이용하여 합성 하였다. ZnO 나노선을 이용하여 고효율 소자 제작하기 위해 반듯이 필요한 조건인 밀도 조절을 위해 PDOT:PSS를 에어브러쉬를 이용하여 분사하여 Dot의 형태로 열처리 한후 나노선을 합성 하였고 SEM 이미지를 통하여 밀도가 조절된 것을 확인 하였다.

그었다. 이후 온도를 90℃로 고정한 후 90분 동안 합성 하였다. 합성된 나노와이어를 수용액에서 빼낸후 탈이온수된 물에서 수차례 세척하였다. 세척을 마친후 질소가스를 이용하여 건조시키고 70℃오븐에서 30분 동안 완전 건조 시킨 이후 아세톤을 이용하여 PDOT:PSS를 깨끗하게 제거 하고 Scanning electron microscope (SEM) 이미지를 통해 나노와이어의 형태 및 밀도를 관찰하였다.

1. 서 론

1차원적 zinc oxide는 낮은 비용 큰 밴드갭 그리고 발광특성들 때문에 중요한 기초 재료로서 많은 관심을 받고 있다. 또한 넓은 광폭대, 가스 센서, 배리스터, 투명전도막 그리고 태양전지등과 같이 응용범위도 다양하다[1]. 현재 1차원적 zinc oxide 의 제작은 다양한 방법으로 널리 연구되고 있다. 예를 들어 vapor-liquid-solid epitaxial(VLSE), 열기상 증착법, hydrothermal methods, template-based growth, 화학기상 증착법, 그리고 pulsed laser deposition 있다[2]. 이들 방법중 액상공정은 ZnO 합성법에서 가장 널리 이용되는 방법중 하나로 알려져 있다. 왜냐하면 단순성, 재현성, 대면적화, 낮은 비용 등의 이점들 때문이다. 또한 rod-like, tube-like, glower-like 등과 같은 형태를 얻을 수 있다. 1차원 나노구조를 기반으로 하는 양질의 field emitters 는 flat-panel displays, vacuum microwave amplifiers, x-ray sources 처럼 전계방출 기반 소자로서의 응용이 가능하다. 지난 수십년 동안 다양한 ZnO 는 와이어, 벨트, 로드, 튜브의 형태로 합성되어 왔다. 최근의 연구에서 100℃이하의 저온과 낮은 비용, 대면적의 액상기반 와이어 합성법을 이용해 잘 정렬된 ZnO 나노와이어를 성장시키는 연구가 활발히 진행 중이다. 이 방법은 임의의 대면적의 기판위에 잘 정렬된 나노와이어를 합성할 수 있다. 이 방법을 통해 낮은 가격에 많은 양의 나노와이어를 생산할 수 있다. 하지만 나노와이어의 방향이나 밀도 그리고 길이 조절 등은 아직까지도 많은 문제를 가지고 있다. 본 연구에서는 나노선을 소자에 응용하기 위해 꼭 필요한 나노선의 밀도조절을 PDOT:PSS의 분사를 통한 Dot의 형태를 이용하여 밀도조절 연구를 수행 하였다.

2. 본 론

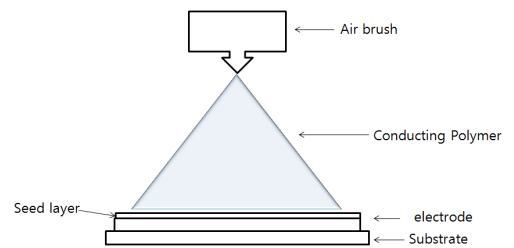
2.1.1 PDOT:PSS를 이용한 Dot의 제작

나노와이어를 성장시킬 기판으로서 Corning glass 를 이용하였으며, 기판의 크기는 2.5cm×2.5cm로 하였다. 기판은 아세톤(10분), 에탄올(10분), 이소프로필알콜(10분), D-I water(10분)의 순서로 Ultra sonic을 이용하여 각각 세척 하였다. 세척을 마친 glass 는 질소가스를 이용하여 건조 시켰다. 세척된 기판위에 스퍼터링을 이용하여 나노와이어 합성을 위한 Seed 층을 증착 하였다. 이때 Seed 층을 위한 스퍼터 타겟은 AZO (Al₂O₃ 2%, Zn 98%)을 이용하여 45nm를 증착하였다. 준비된 씨드 기판을 핫플레이트 위에 고정후 150℃의 온도로 가열 하였다. 이후 PDOT:PSS(12:1)를 에어브러쉬를 이용하여 분사하였다. 분사시 기판과 에어브러쉬의 간격을 30cm 로 유지하였고 분사량은 10mL, 15mL로 하였다. 분사를 마친후 생성된 PDOT:PSS Dot은 70℃ 오븐에서 4시간동안 열처리 되었다.

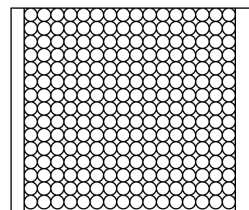
2.1.2 ZnO nanowires 합성

ZnO 나노와이어를 합성하기 위하여 hydrothermal 법을 이용하였다. 앞선 공정을 마친 기판을 나노구조체 성장장비의 홀더에 고정시키고 zincnitratehexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O)(0.015M),hexamethylenetetramine(HMT)(C₆H₁₂N₄)(0.015M) Polyethylenimine (PEI)(0.03M) 그리고 Ammonium chloride(0.05~0.11 M)이 혼합된 수용액 안에 담

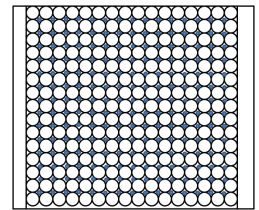
3. 결과 및 고찰



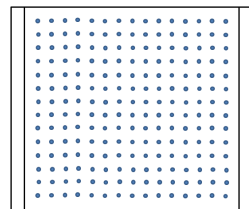
(a)



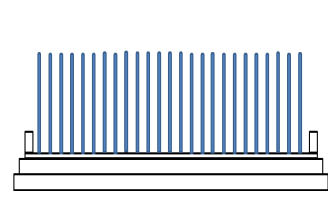
(b)



(c)



(d)

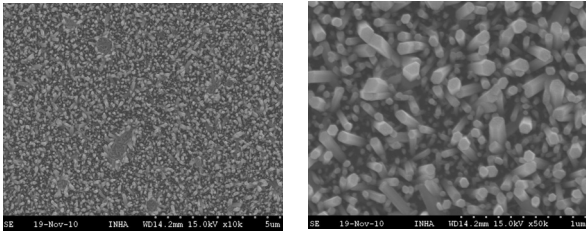


(e)

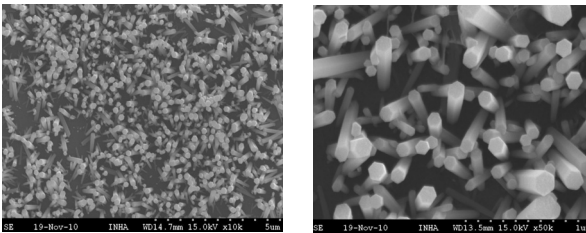
〈그림 1〉 PDOT:PSS를 이용한 ZnO 나노선의 밀도 조절 공정; (a) 에어브러쉬를 이용한 PDOT:PSS의 분사, (b) 기판위에 분사된 PDOT:PSS DOT, (c) 수열합성법에 의해 합성된 나노선, (d) 아세톤을 이용한 PDOT:PSS 제거, (e) 합성된 나노선 (단면)

그림 1은 PDOT:PSS 나노 DOT을 분사시켜 밀도가 조절된 나노선을 성장시키는 과정을 순차적으로 표현하였다. 그림 1의 (a)는 일정한 간격으로 씨드층이 증착된 기판위에 150℃의 온도로 가열하여 에어브러쉬를

통해 PDOT:PSS를 분사하는 것을 나타내었다. 분사를 통해 기판위에 떨어진 생성된 Dot은 기판 온도 때문에 바로 응고 되므로 움직거나 번지지 않는 것을 확인 하였다. 이렇게 생성된 Dot을 열처리 한후 형태를 (b)에 나타내었다. 이렇게 Dot 이 생성된 기판은 합성을 위해 만들어진 solution 400ml 에 담그어진 후 나노 구조체 성장 장비에서 90℃의 온도를 유지한 채로 3시간동안 합성 되었다. 이렇게 합성된 나노선은 길고 수직한 것을 알수 있었다. 나노선을 수직하고 길게 성장할 수 있었던 이유는 기존의 나노선 합성 solution 과의 차별성 때문이다. 이것은 크게 Ammonium chloride(A.C)와 Polyethylenimine(PEI)의 영향 때문이다. 이 두가지 물질은 Zn⁺이온과 OH⁻ 이온이 액상에서 자발점을 형성하여 씨드가 아닌 이외의 공간에서 성장하는 것을 방해하여 이온농도가 급격히 떨어지는 것을 막아주기 때문에 이온들이 씨드에 집중할 수 있도록 도와준다. 또한 PEI 체인이 seed의 일정부분을 덮어 capping 역할을 해주므로 capping 영역 이외의 일정부분에서 나노선이 집중적으로 자라게 되어 더 길고 수직하게 성장하게 되는 것이다.[3] 이렇게 나노선이 합성된 상태를 (c)에 나타내었고, 합성이 끝난후 아세톤을 이용해 PDOT:PSS를 제거하고 나노선만 남겨진 상태를 (d; 표면, e; 단면)에 나타내었다.



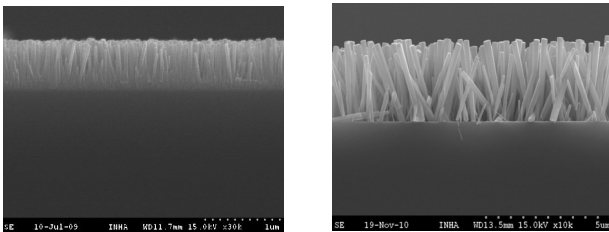
(a)



(b)

<그림 2> 밀도 조절된 ZnO 나노선의 SEM 이미지; (a) 10mL 분사, (b) 15mL 분사

이렇게 성장시킨 나노선의 SEM 이미지를 그림 2 에 나타내었다. (a)와(b)는 각각의 PDOT:PSS의 분사량을 달리 한 것으로써 분사량 또한 나노선의 밀도에 큰 영향을 미칠 수 있다는 것을 확인 하였다. 이미지에서 확인할 수 있듯이 나노선은 완벽한 정렬상태로 밀도 조절이 이루어지지 않았다. 하지만 향후 기판의 서브 바이어스 인가 및 분사량 조절을 통해 이점을 개선해 나갈 계획이다.



(a)

(b)

<그림 3> 일반 합성용액과 혼합 합성용액에 따른 나노선; (a)일반 합성용액, (b)혼합 합성용액

그림 3은 일반 합성용액(zincnitratehexahydrate(Zn(NO₃)₂·6H₂O)(0.015M), hexamethylenetetra-mine(HMT)(C₆H₁₂N₄)(0.015M)가 혼합된 solution에서 3시간 성장 시킨 나노선(a) 와 본 연구에서 이용한 혼합 합성용액 zincnitratehexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O)(0.015M), hexamethylenetetra-mine(HMT)(C₆H₁₂N₄)(0.015M) Polyethylenimine (PEI)(0.03M)

그리고 Ammonium chloride(0.05~0.11 M)을 이용하여 3시간 성장시킨 나노선(b)를 모든 동일 조건에서 합성하여 단면을 관찰한 SEM 이미지이다. 그림에서 알수 있듯이 동일 조건에서 성장시켰지만 길이에 있어 확연한 차이를 보였다. 이는 Ammonium chloride와 PEI의 역할에 따른 것이다.

3. 결 론

수열합성법을 이용하여 ZnO 나노선을 합성 하였다. 나노선은 향후 전자 소자로서 응용을 위하여 밀도 조절이 반드시 필요하다. 본 연구에서는 단시간 내 저렴하고 쉽게 나노선의 밀도 조절을 하기 위하여 PDOT:PSS를 에어 스프레이를 이용하여 분사시켜 나노 크기의 DOT을 형성 하였고 이러한 나노 DOT 들이 씨드의 일정부분을 덮어주는 캡핑 역할을 해주므로 이러한 특성을 이용하여 나노선의 밀도를 조절하였다. 본 연구를 통해 나노선의 밀도를 PDOT:PSS를 이용하여 쉽게 조절할 수 있다는 사실을 확인 하였다. 또한 일반 합성용액 내에 Polyethylenimine, Ammonium chloride를 적절한 혼합비에 따라 혼합함으로써 일반 합성용액에서 성장시킨 나노선의 길이보다 훨씬 더 길고 밀도 조절된 나노선의 형태를 확인할 수 있었다. 이러한 나노선의 형태 및 밀도를 조절 할 수 있는 기술은 향후 나노선의 전자소자응용에 있어 아주 중요한 기술이 될 것으로 판단된다.

이 논문은 2011년도 정보(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업업(No. 2011-0011513)

[참 고 문 헌]

- [1] L Liao, "Field emission property improvement of ZnO nanowires coated with amorphous carbon and carbon nitride films", Nanotechnology, 16, 985, 2005
- [2] Shaojing Bu, "Growth of ZnO Nanowires in Aqueous Solution by a Dissolution-Growth Mechanism", Journal of Nanomaterials, 2008, 5, 2008
- [3] Ming Wang, "Seed-layer controlled synthesis of well-aligned ZnO nanowire arrays via a low temperature aqueous solution method", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 19, 211, 2008