

## 용액상에서 합성된 ZnO 입자의 생성과정에 관한 연구

김학수 · 김동환<sup>†</sup>  
고려대학교 신소재공학과

### A Study on the Growth Pattern of ZnO Particles in Chemical Solutions

Hak-Soo Kim and Donghwan Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Korea University

(2005년 6월 20일 받음, 2005년 10월 7일 최종수정본 받음)

**Abstract** We studied the possibility of  $Zn_4O(Ac)_2(OH)$  formation as a precursor for ZnO nano particles in sol-gel method. Four different additives such as tetra methyl ammonium hydroxide, mono ethanol amine (MEA), LiOH, and  $H_2O$  were used for zinc acetate dissolved in 2-methoxy ethanol. ZnO particles of 5-6 nm in size were observed. Existence of  $Zn_4O(Ac)_6$  was not verified.  $Zn_4O(Ac)_2(OH)$  molecules were observed and they were believed to be the precursors of ZnO. A peak at 275 nm in UV-Vis analysis was observed in the case of MEA and  $H_2O$  but no ZnO particles were detected in transmission electron microscopy.

**Key words** ZnO nano particles,  $Zn_4O(Ac)_6$ , Zinc acetate.

### 1. 서 론

ZnO는 광학적, 전기적, 유전 특성 때문에 활용범위가 넓어 지속적인 연구가 이루어지고 있고, 근래에는 고가의 ITO ( $In_2O_3:Sn$ )와 GaN를 대체하기 위해 대기 중에서 안정한 n-type 및 p-type ZnO 투명 전도막과 ZnO 나노막대에 관한 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>1-4)</sup> 이 중에서 투명 전도막을 만들기 위한 여러 제조방법 중 졸-겔 법은 화학기상증착법, Spray pyrolysis, ion beam-assisted deposition, RF 마그네트론 스퍼터링, DC 스퍼터링 등에 비해 공정이 단순하다는 장점이 있으나 박막의 전기 비저항이  $10^{-3}\Omega \times cm$  이상의 높은 값을 보여서 보다 지속적인 연구가 요구된다.<sup>5,6)</sup>

졸-겔 법에서의 ZnO 성장 및 반응 메커니즘에 관한 기초 연구가 아직 미흡한 실정이고,<sup>7)</sup> 특히 졸에 대한 연구는 FT-IR에 의존한 간접적인 추론이 대부분인 실정이다. 일반적으로 Zn 염을 알코올에 녹이면  $Zn(OH)_2$ 가 형성되고 이것이 가수분해 및 응축반응을 거치면 ZnO가 생성된다고 알려져 있다. 그러나 Zn 아세테이트를 알코올에 녹이면  $Zn_4O(Ac)_6$  ( $Ac=CH_3COO$ )이 생성된다고 보고되었다<sup>8)</sup> (Fig. 1). 이 분자는  $O^{2-}$ 를 중심으로  $Zn^{2+}$ 가 4배위를 이루어 정사면체를 띄고 ( $Zn_4O$ ) 그 주위에 아세테이트기 ( $CH_3COO$ )가 6배위를 이룬다. Ptatschek et al.

은 이  $Zn_4O(Ac)_6$ 을 입자 성장의 최소단위로 보고  $Zn_4O(Ac)_6$ 들이 모여 다시 상위 수준의 사면체 구조를 이루는 결합이 반복되어 결국은 프랙탈 구조의 ZnO 입자가 형성되는 성장모형을 제시했다<sup>9)</sup> (Fig. 2). 이 모델에서는  $Zn_4O(Ac)_6$  (0.32 nm),  $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$  (0.64 nm),  $Zn_{34}O_{16}(Ac)_{36}$  (1.28 nm),  $Zn_{130}O_{64}(Ac)_{132}$  (2.56 nm) 등의 단위 레벨의 Koch 피라미드 구조가 ZnO 나노 입자로 성장한다고 설명하고 있다.

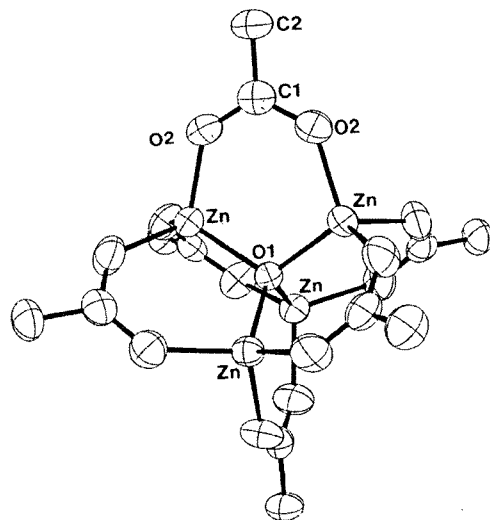


Fig. 1. Structure of  $Zn_4O(Ac)_6$  by Hiltunen et al.<sup>8)</sup>

<sup>†</sup>E-Mail : donghwan@korea.ac.kr

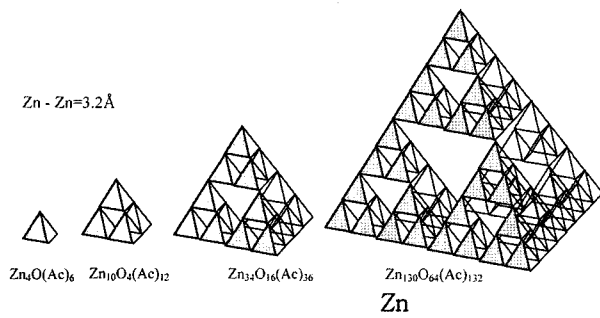


Fig. 2. Growth sequence of ZnO by Ptatschek et al.<sup>9)</sup>

그러나 2.5 nm 이하의 크기를 가진 사면체형태의 ZnO 나노 입자가 명확히 보고 되지 않았고, Ptatschek et al. 은 x-선 회절 데이터로부터 입자크기를 계산한 값을 근거로 하여 이 모델을 설명하고 있다.<sup>9)</sup> 그러나 Zn<sub>4</sub>O(Ac)<sub>6</sub>을 성장 메커니즘의 기본단위로 제시한 것은 주목할 만 하며, Kunkely<sup>10)</sup>와 Hiltunen<sup>8)</sup> 등도 Zn<sub>4</sub>O(Ac)<sub>6</sub>과 ZnO의 결합 길이와 결합 각 등의 구조적 유사성을 언급하였다. 이들은 Zn 아세테이트로부터 기상 및 액상 반응으로 Zn<sub>4</sub>O(Ac)<sub>6</sub>이 생성됨을 보였다.

위에서 언급된 연구결과를 근거로 본 연구에서는 Zn 아세테이트를 출발물질로 하여 가수분해와 응축반응을 촉진시키는 LiOH, tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH), monoethanolamine (MEA) 등 염기성 촉매와 H<sub>2</sub>O 등을 사용해 Ptatschek,<sup>9)</sup> Kunkely,<sup>10)</sup> Hiltunen<sup>8)</sup> 등이 제시한 Zn<sub>4</sub>O(Ac)<sub>6</sub>의 존재를 확인하고, Zn<sub>4</sub>O를 중심으로 한 사면체 구조 주위에 Ac<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> 등이 붙어 염기성 촉매 첨가 시 가수분해와 응축반응으로 ZnO 입자가 성장하는 지 여부를 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구의 전체적인 실험개요는 Spanhel<sup>11)</sup>의 방법을 참고하였으며 입자성장예에 영향을 주는 수분의 영향을 제어하기 위하여 anhydrous성 시약을 사용하였다. 수분이 포함된 에탄올 용매를 사용하지 않고, 비교적 끓는 점이 (124-125°C) 높은 100 ml의 2-methoxyethanol (2ME, anhydrous, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)를 사용하였고, zinc acetate dihydrate, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O 대신 0.02 M zinc acetate (ZA, anhydrous, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)를 사용하였다. 각 시료에 80 μL의 물을 넣고 서서히 92~95°C까지 가열하여 투명한 액체를 만든 뒤 1시간 refluxing 하였다. ZA/2ME 용액을 40°C 이하로 냉각시킨 후, 0.02 M LiOH, TMAH ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH), MEA (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O 등 4가지 촉매를 용액에 첨가하고 각각 20분간 초음파를 가한 다음 0.2 μm의 필터로 여과해 ZnO 졸을 제조했다.

용액 내의 ZnO는 입자 주위의 유기물을 제거하지 않

으면 보관온도와 시간에 따라 입자의 크기가 변하므로 분석 전에 ZnO 졸을 냉장상태로 보관하여 입자의 성장을 최대한 억제시켰다. 광투과도 측정은 quartz cell (QS, 1×4 cm<sup>2</sup>) 을 사용해 각 시료를 10<sup>-2</sup>~10<sup>-4</sup> mol/L 농도로 메탄올에 희석하여 분석하였고, 투과전자현미경 (TEM) 시편은 ZnO 졸을 메탄올에 희석하여 초음파를 5분간 가하고 Cu 그리드 위에 4-5방울 떨어뜨린 후 상온에서 건조하여 시편을 제조했다.

광투과도 실험에서 주요 피크가 관찰된 경우에 대하여 liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS, Electrospray ionization) 분석을 수행하였다. 이 외에 FT-IR, XRD 등의 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Zn 아세테이트 (ZA) 는 2-methoxyethanol (2ME) 에 대해 아주 낮은 용해도를 보이고, 비교적 고온인 .95°C 에서도 잘 녹지 않는 반면 소량의 물 첨가 시 용해도가 증가된다. 수분의 양에 따라 ZA 용해도가 크게 달라지기 때문에 수분의 양을 최대한 억제해야 재현성 있는 ZA의 용해조건을 얻을 수 있다. Kunkely는 UV-vis 분석을 통해 216 nm에서 에탄올에 분산된 Zn<sub>4</sub>O(Ac)<sub>6</sub>의 피크를 관찰했다.<sup>10)</sup> 본 실험에서 ZA/2ME에 소량의 물을 첨가해 녹인 용액을 UV-vis 분석해 보면 농도에 따라 약간 변화가 있지만 203-206 nm에서 피크가 관찰되었다(Fig. 3). 이것은 소량 첨가 된 물이 ZA를 분해시켜 Zn<sub>4</sub>O(Ac)<sub>6</sub>을 기본형으로 한 분자를 생성시키고 ZnO 입자는 생성 시키지 못했기 때문이다. 첨가된 물의 양이 많아지면, ZnO 입자도 생성될 것으로 판단하여 H<sub>2</sub>O를 촉매로 사용해 보았다.

UV-vis 분석에서 시료의 농도 차로 인한 흡수강도 차이는 있지만 LiOH와 TMAH는 206, 225, 275, 332-335 nm

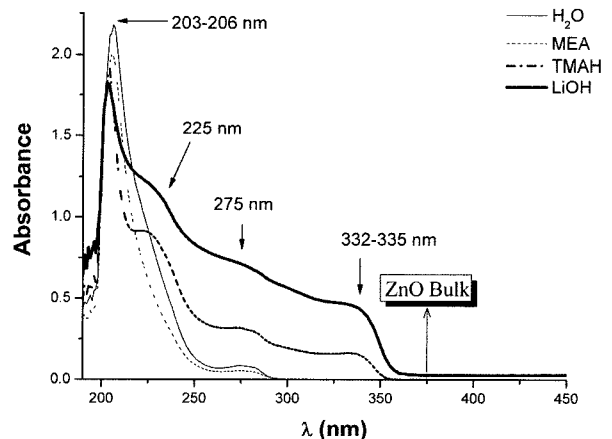


Fig. 3. Results of UV-Vis measurements on ZA/2ME solutions with LiOH, TMAH, MEA, and H<sub>2</sub>O as catalysts.