

논문 22-10-15

## 수열 합성법에 의한 3차원 ZnO 나노구조체 합성

### Synthesis of 3D Nanostructured Flower-like ZnO Architecture on ZnO Thin-film by Hydrothermal Process

유범근<sup>1</sup>, 박용욱<sup>2</sup>, 강종윤<sup>1</sup>, 김진상<sup>1</sup>, 윤석진<sup>1,a</sup>

(Beom-Keun Yoo<sup>1</sup>, Yong-Wook Park<sup>2</sup>, Chong-Yoon Kang<sup>1</sup>, Jin-Sang Kim<sup>1</sup>, and Seok-Jin Yoon<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Recently, the control of size, morphology and dimensionality in inorganic materials has been rapidly developed into a promising field in materials chemistry. 3D nanostructured flower-like ZnO architecture with different size and shapes have been simply synthesized by hydrothermal process, using zinc acetate and ammonium hydroxide as reactants. In this study, the ZnO thin-films were deposited by RF magnetron sputtering in order to get high adhesion and uniformity of 3D nanostructured flower-like ZnO architecture on a SiO<sub>2</sub> substrate. The XRD patterns identified that the obtained nanocrystallized ZnO architecture exhibited a wurtzite structure. SEM images illustrated that the flower-like ZnO bundles consisted of flower-like or chestnut bur, which were characterized by polycrystalline and (002) preferential orientation.

**Key Words :** 3D flower-like, ZnO nanostructure, Hydrothermal process, ZnO thin-films

#### 1. 서론

나노구조체를 가지는 반도체 금속산화물은 고집적도, 고감도, 고선택성의 특성을 가져 관심이 증가하고 있으며, 나노 구조의 반도체 산화물은 독특한 구조적 특성으로 전기적, 광학적 특성을 향상시킬 수 있고 이로 인하여 다양한 활용이 가능하기 때문에 이를 합성하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-8]. 현재 연구되고 있는 나노 구조의 반도체 금속 산화물 중 ZnO는 3.37 eV의 넓은 direct bandgap을 갖는 wurtzite 구조체이며 60 meV의 높은 exciton binding energy와 가시광선 영역의 높은 투과도, 전기전도도, 압전 특성 등의 좋은 성질을 가지고 있다[9-12], 이와 같은 특성 때문에 ZnO는 UV 발광체, 태양전지, 가스센서, 바이오/화학센서 등의 다양한 활용이 가능하여 매우 광범위한 연구가 진행되고 있다[13-17], ZnO의 경우도 다양한 방법을 통해 나노구조체로 합성되고 있는데, 합성방법과 조건에 따라서 수 nm에서 수십 또는 수백 nm 크기의 구형입자나, 리본, 와이어, 니들, 로드 그리고 꽃 모양(flower-like) 등 다양한 형상을 가지는 나노구조체로 합성된다. 나노구조화된 금속산화물을 제조하는 방법으로는 고온의 분위기에서 기상증착법(gas-phase deposition)을 많이 사용하며, 이는 양질의 나노구조체를 제조할 수 있지만 많은 에너지를 소모하고 넓은 면적에 활용하기 힘들다는 단점이 있다[18-20], 이에 반해 수열합성법(hydrothermal method)을 이용한 성장방법은 공정제어가 매우 간단하고, 대면적 저온 공정이 가능한 경제적인 장점이 있다.

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 산화막을 갖는 Si 기판과 ZnO 박막 버퍼(buffer)층위에 ZnO 나노구조체를 합성하고 수소이온지수에 따른 ZnO 나노구조체 형상변화 및 성장 메커니즘에 대하여 연구하였다.

1. 한국과학기술연구원 박막연구센터  
(서울시 성북구 하월곡동 39-1)  
2. 남서울대학교 전자공학과  
a. Corresponding Author : sjyoon@kist.re.kr  
접수일자 : 2009. 7. 16  
1차 심사 : 2009. 9. 10  
심사완료 : 2009. 9. 21

## 2. 실험

본 연구에서는 ZnO 3차원 나노 구조체의 성장을 위해 산화막이 1000 Å 증착된 p-type Si (100) 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, ZnO 박막을 버퍼층으로 이용하고자 산화막이 증착된 기판위에 고주파 마그네트론 스퍼터를 이용하여 2000 Å 두께를 갖는 ZnO 박막을 증착하였다. 증착되는 ZnO 박막 및 나노 구조체의 미세구조 및 결정학적 특성 등의 물성이 기판 표면에 존재하는 유기물 등의 불순물에 의해서 큰 영향을 받을 수 있으므로 기판의 세정은 매우 중요하다. 기판 세정은 먼저 유기물을 제거하기 위하여 초음파 세척기(Branson 5510)를 이용해 TCE(Trichloro-ethylene)로 30분간 초음파 세척을 하였다. 이후에 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol)순으로 각각 30분간 초음파 세척을 하였으며, 마지막 단계로 탈이온수(Deionized water)에서 30분간 초음파 세척을 하였고, 이를 고압 질소로 건조시켰다.

3차원 구조체를 합성하기 위한 버퍼층으로 사용된 ZnO 박막을 증착하기 위해 고주파 마그네트론 스퍼터를 사용하였다. 박막의 증착 속도 및 두께는 유입된 기체의 유량(sccm), 증착 압력, 타겟에 인가된 power로 조절하였고 그 조건은 표 1과 같다. 3차원 ZnO 나노구조체를 합성하기 위한 출발물질로는 zinc acetate dihydrate (99.999%, Aldrich社)를 사용하였고, 탈이온수를 혼합하여 0.17 M 수용액을 제조하였다. 0.17 M zinc acetate 수용액에 ammonium hydroxide를 첨가하여 수소이온농도를 조절 후 수열합성법을 이용하여 95℃의 온도 분위기에서 3차원 나노구조체 ZnO의 합성을 하였다. ZnO 나노구조체의 형상을 결정하는 중요한 변수로, 본 실험에서는 수소이온지수를 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 12.0으로 변화시켜 ZnO막을 성장시켰다. 성장과정 중에는 균일한 막을 얻기 위하여 stirrer를 이용하여 용액을 계속적으로 순환시켜 일정농도로 유지하였다.

이렇게 제조된 ZnO 시편의 결정상을 확인하기 위해 X선 회절 분석기(Bruker D-8 Advance)를 이용하여 glancing angle X-ray Diffraction (XRD) 분석을 시행하였다. 측정은 2 θ가 20~80°인 영역에서 입사빔의 voltage와 current를 각각 40 kV와 30 mA로 하고 step 간격은 0.02°, time per step은 0.5 sec의 조건으로 이루어졌다. 사용된 X-ray 소스는 Cu K<sub>α</sub>선 (λ=1.5405 Å) 이다. 성장된 구조체

### 표 1. RF 스퍼터링 조건.

Table 1. Conditions of RF sputtering.

Parameter	Value
Target	Undoped ZnO(99.99 %)
Substrate temperature	R. T.
Base pressure	~ 2.5 x 10 <sup>-6</sup> Torr
Working pressure	5 mTorr
Ar/O <sub>2</sub> gas ratio	80/20
RF power	120 W
Deposition time	10 min (200nm)
Target-substrate distance	7 cm

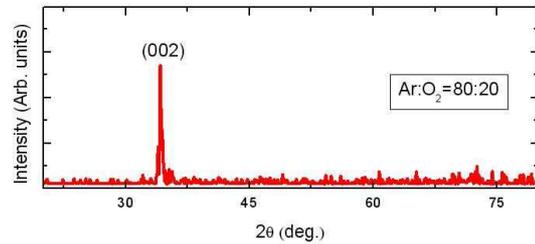


그림 1. ZnO 박막의 X 선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD pattern of ZnO film on Si wafer.

의 표면관찰은 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM 6700F, JEOL, Japan)으로 15 kV의 가속전압을 인가하여 나노 구조체의 성장 특성을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

3차원 나노 구조체의 버퍼층으로 사용하기 위해 1000 Å 두께의 산화막을 가지는 p-type Si(100) 웨이퍼에 고주파 마그네트론 스퍼터를 이용하여 표 1과 같은 조건으로 ZnO 박막을 증착하였다. 그림 1은 증착된 ZnO 박막의 x선 회절 패턴결과로 증착된 ZnO 박막은 C-축 우선 배향성을 가지는 ZnO 박막이 형성됨을 알 수 있었다.

그림 2는 증착된 ZnO 박막의 표면과 단면 형상을 전자 주사현미경(SEM, scanning electron microscope)을 이용하여 측정한 결과이다. 표면 사진에서 증착

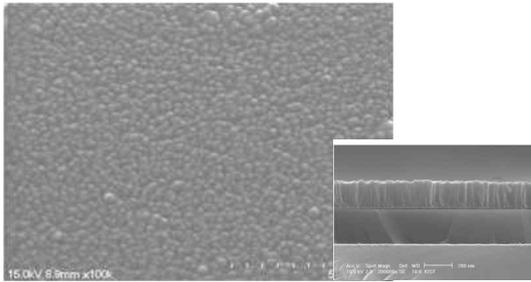


그림 2. ZnO 박막의 SEM 사진.  
Fig. 2. SEM photos of ZnO thin film.

된 박막의 결정립 형상이 전체적으로 매끄럽고 치밀한 형태의 결정립(grain) 형상을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 단면 그림에서 치밀한 주상구조로 성장되었음을 볼 수 있고, 비정상적인 2차 상이 존재하지 않으며 기판과 박막 사이의 계면에서의 화학적인 반응 또한 없었음을 확인할 수 있었다. 또한 기판에 수직인 상태로 초기 성장부와 최종 성장한 부분의 형태도 차이가 없는 우수한 (002) 결정면의 c-축 우선 배향성을 가진 ZnO 박막을 성장시켰음을 확인할 수 있었다.

3차원 나노 구조체 특성을 갖는 ZnO를 성장시키기 위해 0.17 mol의 zinc acetate dihydrate에 암모니아수를 이용하여 수소이온지수를 9.0 ~ 12.0으로 변화시키며 95°C의 온도에서 수열합성법으로 2000 Å 두께의 산화물을 갖는 Si 기판과 ZnO 박막 기판위에 ZnO를 합성하였다. 합성시킨 ZnO 나노구조체의 X선 회절 분석 결과는 그림 3과 같다. 그림 3의 결과를 보면 수소이온지수 9.0 부터 11.0까지의 수용액으로 합성한 ZnO 나노구조체는 모두 ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), ZnO(102), ZnO(110) 결정면을 가진다.

그리고 수소이온지수가 10.0 부터 ZnO(103) 방향의 결정면이 추가적으로 나타나는 것을 알 수 있었다. 수소이온지수가 9.0에서 12.0으로 변화할수록 (002)의 피크는 다른 결정면과 달리 점점 증가하여 c-축 배향성이 우세해 지는 것을 볼 수 있었다. 이로써 증착 시 수소이온지수의 변화에 의해서도 결정 구조가 미세하게 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.

수소이온지수의 변수에 따른 3차원 나노구조 ZnO 막은 증착 조건에 따라 서로 다른 형상을 가진다. 그림 4의 (a), (b), (c), (d)는 수소이온지수의 변화에 따라 30분간 반응시킨 3차원 나노구조의

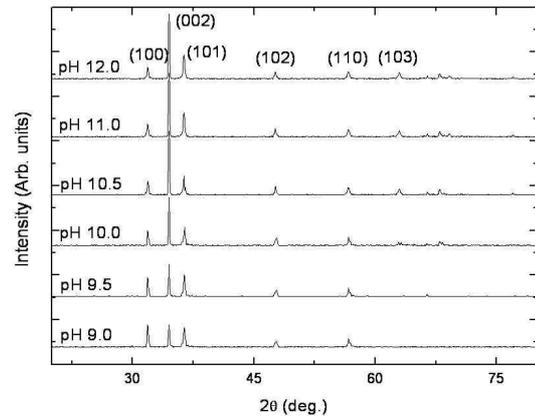
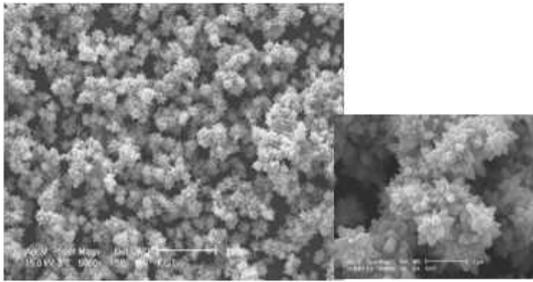


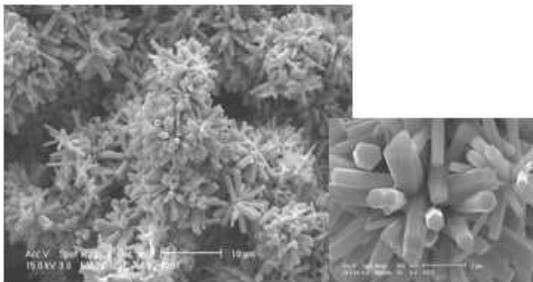
그림 3. 3차원 ZnO의 나노구조체 X 선 회절 패턴.  
Fig. 3. XRD patterns of 3D nanostructured flower-like ZnO architectures on a SiO<sub>2</sub> substrate.

형상 변화를 전자 주사현미경(SEM, scanning electron microscope)을 이용하여 분석한 결과이다. 실험 과정 중 암모니아수로 조절해 준 수소이온지수의 증가에 따라 여러 모양의 형상으로 변하게 되는데 수소이온지수 9.5의 ZnO 나노구조체는 그림 4의 (a)에서와 같이 지름 1 μm의 꽃봉오리 모양의 형상을 가지고, 수소이온지수 10.0의 ZnO 나노구조체는 (b)에서 보는 것과 같이 서서히 육각기둥 형상을 만들며 꽃이 피기 시작한 형상을 가졌다. 그리고 수소이온지수 10.5의 ZnO 나노구조체는 (c)에서 지름 5 μm의 눈꽃 모양을 띠었으며, 수소이온지수 11.0의 ZnO 나노구조체는 (d)의 눈꽃 모양 또는 밤송이의 형상을 가졌다. 이러한 모양의 형성은 수소이온지수가 10 이하일 때는 Zn<sup>2+</sup>와 암모니아수의 OH가 결합하여 Zn(OH)<sub>2</sub>를 만들어 석출해 내게 되고, 수소이온지수가 10 이상일 때는 결합하지 않고 남아있는 Zn<sup>2+</sup>와 4NH<sub>3</sub>가 결합하여 만든 Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>와 2OH<sup>-</sup>가 재결합하여 결정이 만들어지고 각 면의 c-축 방향으로 성장하여 로드를 만든 것으로 생각된다.

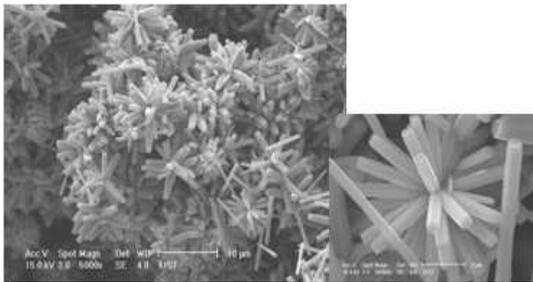
하지만 수열합성법으로 3차원 ZnO 나노구조체를 수소이온지수 10.5에서 30분가량 성장을 시키면 그림 5와 같이 전체적으로 균일하지 못한 형상을 나타내었다. 이는 기판에 존재하는 불순물과 제작 조건의 불균일성 등에 의하여 기판위에 핵생성이 균일하게 분포하지 못하여 발생하는 결과로 생각되며, 이는 광학소자, 가스센서 등의 기존 다른 분야에서 적용하기에는 무리가 따를 것으로 사료된다.



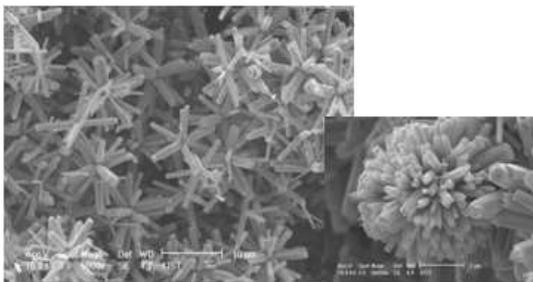
(a)



(b)



(c)



(d)

**그림 4.** 3차원 ZnO 나노구조체의 SEM 분석.  
(a) pH9.5 (b) pH10.0 (c) pH10.5 (d) pH11.0

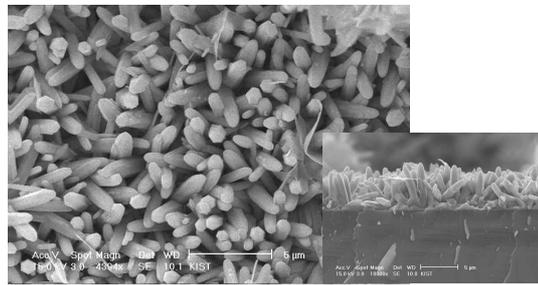
**Fig. 4.** SEM photos of 3D nanostructured flower-like ZnO architectures according to pH conditions.

(a) pH9.5 (b) pH10.0 (c) pH10.5 (d) pH11.0



**그림 5.** 3차원 ZnO 나노구조체의 불균일한 표면 형상.

**Fig. 5.** SEM photos of 3D nanostructured flower-like ZnO architecture with ununiform surface appearance.



**그림 6.** ZnO 박막 버퍼층 위에 성장된 3차원 ZnO 나노구조체의 표면과 단면 이미지.

**Fig. 6.** SEM photos of 3D nanostructured flower-like ZnO architecture on ZnO buffer layer.

이와 같은 불균일한 성장 같은 문제점을 해결하기 위해, 기판에 나노 구조체의 부착성을 향상시킬수 있도록 RF 마그네트론 스퍼터로 증착시킨 ZnO 박막을 버퍼층으로 사용하고 그 위에 3차원 ZnO 나노구조체를 수열합성법으로 성장시켰다. 그림 6은 Ar/O<sub>2</sub>가스 조성비를 80/20으로 조절하여 성장시킨 ZnO 박막 버퍼층 위에 수소이온농도 10.5의 3차원 나노구조체 ZnO를 성장시킨 시편의 표면과 단면 형상을 전자주사현미경을 이용하여 분석한 결과이다.

앞에서 설명한 그림 5의 결과를 얻는 동일한 제작조건으로 일반 SiO<sub>2</sub> 기판 위에 성장시킨 3차원

나노구조체의 형상과는 다르게 ZnO 버퍼층 위에 성장시킨 시편은 드문드문 증착되었던 3차원 ZnO 나노구조체들이 전체적으로 균일하게 성장된 것을 알 수 있다. 이는 그림 2의 결과에서도 확인된 것처럼 증착된 박막의 결정립 형상이 전체적으로 매끄럽고 치밀한 형태의 결정립(grain) 형상을 가지고 있는 ZnO 박막 버퍼층이 씨드 역할을 하여 3차원 나노구조의 균일한 성장에 영향을 미쳤다고 판단된다. 이와 같은 결과에서 균일한 나노구조체의 성장을 위해 동종의 박막을 버퍼층으로 사용하는 것이 효과적인 나노구조체를 합성에 도움이 되는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 3차원 ZnO 나노구조체를 수소이온농도에 따라 수열합성법으로 성장시켜 수소이온농도에 따라 꽃봉오리 모양, 육각기둥 형상, 꽃 모양 또는 밤송이의 형상으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 하지만 3차원 ZnO 나노구조체 만으로는 SiO<sub>2</sub> 기판과의 부착성 및 균일성이 좋지 않아 광학소자, 가스센서, MEMS 등에 적용하기에 적절하지 못하다. 이 문제점을 해결하기 위하여 ZnO 박막을 버퍼층을 적용하여 3차원 ZnO 나노구조체들이 전체적으로 균일하게 성장시킬 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국부품소재진흥원 주관 소재원천기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1] H. Kind, H. Yan, M. Law, B. Messer, and P. Yang, "Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches", *Advanced Materials*, Vol. 14, p. 158, 2002.

[2] C. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. Meng, C. S. Lee, S. Fan, Y. Lifshitz, and S. T. Lee, "High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays", *Advanced Materials*, Vol. 15, p. 838, 2003.

[3] X. Y. Kong and Z. L. Wang, "Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts",

*NanoLetter*, Vol. 3, p. 1625, 2003.

[4] H. T. Ng, J. Li, M. K. Smith, P. Nguyen, A. Cassell, J. Han, and M. Meyyappan, "Growth of epitaxial nanowires at the junctions of nanowalls", *Science*, Vol. 300, p. 1249, 2003.

[5] J. Q. Hu and Y. Bando, "Growth and optical properties of single-crystal tubular ZnO whiskers", *Applied Physics Letter*, Vol. 82, p. 1401, 2003.

[6] M. Guo, P. Diao, and S. H. M. Cai, "Hydrothermal growth of perpendicularly oriented ZnO nanorod array film and its photo electrochemical properties", *Applied Surface Science*, Vol. 249, p. 71, 2005.

[7] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, "Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes", *Chemistry of Materials*, Vol. 13, p. 4395, 2001.

[8] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, "ZnO nanobridges and nanonails", *NanoLetter*, Vol. 3, p. 235, 2003.

[9] C. Klingshirn, "The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation", *Physica Status Solid B*, Vol. 71, p. 547, 1975.

[10] R. F. Service, "Materials science: Will UV lasers beat the blues", *Science*, Vol. 276, p. 895, 1997.

[11] T. Minami, S. Suzuki, and T. Miyata, "Transparent conducting impurity-co-doped Zn O:Al thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 398, p. 53, 2001.

[12] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, and D. P. Yu, "Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, p. 144, 2003.

[13] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers", *Science*, Vol. 292, p. 1897, 2001.

[14] R. Konenkamp, Robert C. Word, and C. Schlegel, "Vertical nanowire light-emitting diode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 6004, 2004.

- [15] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, and T. H. Wang, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, p. 3654, 2004.
- [16] J. B. Baxter and E. S. Aydil, "Nanowire-based dye-sensitized solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 053114, 2005.
- [17] H. Jeon, V. P. Verma, K. Noh, D. H. Kim, W. Choi, and M. Jeon, "Fabrication and characteristics of zinc oxide- and gallium doped zinc oxide thin film transistor using radio frequency magnetron sputtering at room temperature", *J. Kor. Vac. Soc.*, Vol. 16, p. 359, 2007.
- [18] S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, H. W. Shim, E. K. Suh, and C. J. Lee, "Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires", *Chemical Physics Letter*, Vol. 363, p. 134, 2002.
- [19] J. J. Wu and S. C. Liu, "Catalyst-free growth and characterization of ZnO nano rods", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, p. 9546, 2002.
- [20] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, "Electrical properties of bulk ZnO", *Solid State Commun.*, Vol. 105, p. 399, 1998.