



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 5, 2016.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.5.472>

수열합성법에 의한 정렬된 ZnO 나노로드 구조의 합성

구진희, 이병우*

한국해양대학교 기계공학부

Synthesis of Aligned ZnO Nanorod Arrays via Hydrothermal Route

Jin Heui Koo, Byeong Woo Lee*

Division of Mechanical Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received October 10, 2016 ; revised October 27, 2016 ; accepted October 30, 2016)

Abstract

The nano-array of the vertically aligned rod-like particles grown on ZnO coated glass-substrates was obtained via hydrothermal process. ZnO thin film coatings were prepared on the glass substrates using a MOD (metal-organic deposition) dip-coating method with zinc chloride dihydrate as starting material and 2-ethylhexanol as solvent. ZnO nanorods were synthesized on the seeded substrates by hydrothermal method at 80°C using zinc-nitrate hexahydrate as a Zn source and sodium hydroxide as a mineralizer. Under the hydrothermal condition, the rod-like nanocrystals were easily attaching on the already ZnO seeded (coated) glass surface. It has been shown that the hydrothermal synthesis parameters are key factors in the nucleation and growth of ZnO crystallites. By controlling of hydrothermal parameters, the ZnO particulate morphology could be easily tailored. Rod-shaped ZnO arrays on the glass substrates consisted of elongated crystals having 6-fold symmetry were predominantly developed at high Zn precursor concentration in the pH range 7~11.

Keywords : ZnO, MOD, Hydrothermal synthesis, Nanostructure, Crystallite morphology

1. 서 론

ZnO는 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 자외선에 해당하는 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드 갭(Eg)을 가지는 직접천이형 화합물 반도체로 높은 효율의 광화학 소자로의 응용이 기대되고 있다[1-4]. 또한 뛰어난 압전 및 열전 특성, 높은 생체안정성과 낮은 제조비용 등으로 가스센서, 에너지 하비스팅 재료, 자외선차단제 및 다양한 생체소재 등으로 기대를 모으고 있는 소재이다[2-4].

ZnO는 합성방법 및 성장조건에 따라 비교적 손쉽게 rod(wire), tube, belt 및 sheet 등 다양한 모양

의 나노결정을 형성시킬 수 있는 장점이 있다[5-7]. 소재개발에 있어 미세구조와 형상은 소재의 물성에 영향을 미치게 되어 이들의 조절을 통한 물성개선 및 응용연구가 활발히 이루어지고 있다. 이들 다양한 미세결정을 한 방향으로 배향 성장시킬 경우 박막보다 비표면적을 증가시킬 수 있으며, 신뢰성 있는 일정한 물성을 얻을 수 있고, 결정학적 방향에 따른 우수한 물성도 이용이 가능하여 고효율 (광) 화학 소재로 응용이 가능하다. 기관에 ZnO 나노로드(rod)를 성장시켜 이를 가스센서나 연료감응형 태양전지에 응용하려는 연구들도 활발히 진행 중에 있다[8,9].

ZnO 나노구조물의 제조에는 다양한 방법들이 보고되어 있으나 본 연구와 같은 용액법을 이용할 경우 공정비용이 낮고, 공정크기를 확장하기 쉽고, 공정이 좀 더 단순하다는 장점과 비교적 저온에서 성장이 가능하고 공정변수의 조절을 통해 구조제어가

*Corresponding Author : Byeong Woo Lee

Department of Marine Equipments Engineering, Korea Maritime and Ocean University
Tel : +82-51-410-4356 ; Fax : +82-51-404-3986
E-mail : bwlee@kmou.ac.kr

쉬운 장점을 이용할 수 있다[3,7,8,10-12]. 본 연구에서는 ZnO 나노구조물을 손쉽게 합성할 수 있는 수용액 합성법중 하나인 수열합성법(hydrothermal process)을 이용하여 배향성을 가지는 ZnO 나노구조물을 얻고자 하였으며, ZnO 나노구조물을 효과적으로 합성할 수 있는 합성조건을 제시하고자 하였다. 수열합성법은 수열조건에서 pH 및 반응온도에 따른 침전물의 재 용해 및 재 침전을 이용하여 합성하는 간단한 방법으로[8,11,12], 본 연구에서는 수열합성법의 합성 pH 및 반응온도와 Zn 전구체(precursor)의 농도에 따른 분말의 형상 및 크기 조절에 대한 결과를 배향성을 가지는 ZnO 나노구조 형성에 응용하였다.

용액법으로 나노구조를 성장하기 위해서는 기판 상에 seed 층을 먼저 형성하는 것이 필요하며, seed 층의 특성은 최종 소자의 물성에도 영향을 주게 된다[13]. 본 연구에서는 유리 기판에 ZnO 박막을 코팅하여 화학적 친화성을 부여한 후 그 위에 ZnO 나노결정을 성장시키는 2단계 성장과정을 이용하였다. 유리 기판 상에 ZnO seed 층을 형성시키는 방법으로 MOD(metal organic decomposition)법을 이용하였다. MOD법은 습식화학적 박막 제조 중 하나로 장치와 공정이 비교적 간단하고 제조비용 역시 다른 제조방법에 비해 상대적으로 저렴하다. MOD법은 sol-gel법과 유기금속화합물을 원료로 사용할 수 있다는 점에서는 유사하지만 분자량이 큰 소수성(hydrophobic) 2-ethylhexanol 등을 용매로 사용하여, sol-gel법의 수화반응을 동반한 중합반응을 이용하지 않아 원료 용액의 수분 안정성이 증가하며, 코팅 후 건조 시 박막의 수축이 기판과 평행하게 일어나 균열 없는 균일한 박막을 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다[14].

본 연구에서는 배향성 ZnO 나노로드 구조를 합성하기 위해 MOD법을 이용하여 ZnO 박막을 코팅한 유리 기판 상에 수열합성법을 이용하여 ZnO 나노구조를 합성하였다. 나노구조를 합성하기 위한 수열합성법의 반응 pH 및 온도, Zn 전구체의 몰농도를 달리하여 ZnO의 형상 및 크기를 조절하였으며, 이렇게 합성된 분말들의 물성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. MOD법에 의한 ZnO 박막의 제조

ZnO 나노구조 합성에 필요한 seed 층을 형성하기 위해 유리(slide glass, 75 × 25 × 1 mm)기판 상에 MOD법에 의한 ZnO 박막을 제조하였다. Zn-원

(source)으로는 ZnCl₂를 사용하였고 MOD법의 소수성 용매로는 2-Ethylhexanol(CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂OH)을 이용하여 0.3 M 용액을 만들었다. 이 용액에 유리 기판을 담근 후 서서히 인상하는 dip-코팅법으로 원료 용액의 막을 형성시켰으며, 이를 100°C에서 1시간 동안 건조 시킨 후 550°C에서 1시간 동안 열처리 하여 유리 기판 상에 ZnO 박막을 형성하였다.

2.2. 수열합성법에 의한 ZnO 분말 및 배향성 나노로드 제조

ZnO 나노구조를 형성하기 위한 수열합성 조건을 결정하기 위해 분말합성을 수행하였으며 이렇게 결정된 분말합성 조건을 ZnO 박막이 코팅된 유리 기판에 적용하여 나노로드가 배향된 나노구조를 합성하였다.

출발물질로 Zn-원으로 Zn-nitrate hexahydrate(Zn(NO₃)₂·6H₂O)를 사용하였으며 상온에서 증류수에 용해시켜 각각 0.1에서 1 M까지의 수용액을 만들었다. 농도 조절된 Zn-전구체 수용액에 1.2M NaOH 수용액을 천천히 넣어 pH를 7에서 11 사이로 조절한 후 용액을 수열합성 용기(autoclave)에 넣고 50 ~ 120°C로 가열하여 1시간 동안 수열처리 하였다. 이렇게 제조된 분말은 증류수를 이용한 여과와 세척과정을 거친 후 상온에서 진공 건조하여 분말을 제조하여 분석하였다. 분말합성과 같은 조건을 배향성 나노로드 합성에 이용하였다. 즉 seed 층으로 ZnO 박막이 형성된 유리 기판을 분말합성 조건과 동일하게 조절된 수열합성 용기에 넣어 나노구조를 합성하였으며 분말합성과의 비교연구를 수행하였다. 이러한 나노구조 합성 공정모식도를 그림 1에 표현하였으며, 그림 2에 유리 기판 상에 MOD법에 의해 ZnO seed 층을 dip-코팅 하는 모습과 550°C에서 1시간 동안 열처리 하여 유리 기판 상에 ZnO 박막을 형성한 후의 모습을 나타내었다.

2.3. ZnO 물성 측정

합성된 ZnO 분말 및 나노구조의 형태는 전계방

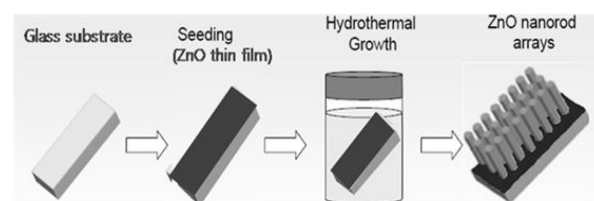


Figure 1. Schematic representation of the experimental process for the ZnO nanorod arrays grown on the seeded glass substrates.

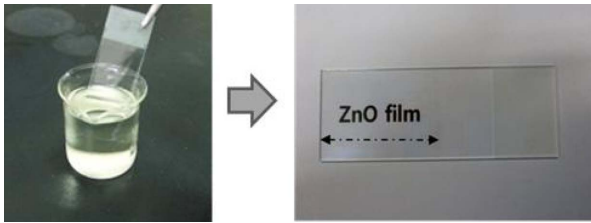


Figure 2. Photographs of the MOD dip-coating process and a resultant ZnO film on a slide glass prepared at 550°C.

출주사전자현미경(FE-SEM, Mira3, Tescan)으로 분석하였고 합성된 박막과 분말의 상(phase)은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku D-Max-2200, Cu-K α)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MOD법에 의한 ZnO 박막의 제조

MOD법은 안정한 소수성 용매에 금속의 염이나 알콕시드를 용해시키고 기판에 바른 후 유리연화(softening point) 온도 이하인 550°C 부근에서 열처리하여 산화물 박막을 얻는 간단한 방법으로 우수한 광투광성을 가지는 균일 균질한 박막소재를 얻을 수 있었다. 수분에 민감하고 박막형성 시 균열 생성 가능성이 높은 sol-gel법과 달리 MOD법은 소수성 용매를 사용함으로써 수분에 안정하여 혼합용액의 장기보관이 가능하고 열처리 시 용매의 증발과 동시에 기판과 평행한 방향으로의 박막 수축이 일어나 균열 없는 박막의 형성이 가능하다[14].

MOD법에서는 예비실험을 거쳐 유리 기판 상에 ZnO 박막이 가장 잘 형성되는 ZnCl $_2$ 를 Zn원(source)으로 사용하였고, 0.3 M 용액을 제조해 유리 기판에 1회 dip-코팅 한 경우 그림 3(a)의 단면 구조에서 보듯이 400 nm 정도의 두께를 얻었으며, 코팅 횟수에 따라 두께의 조절이 가능하였다. 본 연구에서는 1회 코팅한 박막을 나노구조 합성에 사용하였다. 그림 3(b)에 ZnO 코팅의 XRD 분석결과를 나타내었다. 비정질 기판과 얇은 두께의 코팅으로 인하

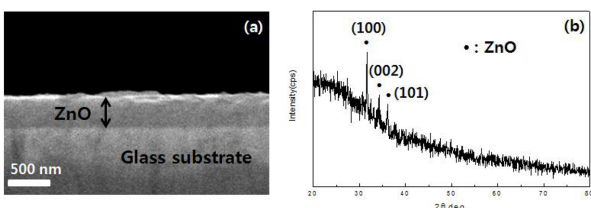


Figure 3. (a) SEM micrograph and (b) XRD pattern of ZnO thin films coated on glass substrates by the MOD process.

여 1회 코팅으로는 결정질 peak들의 관찰이 힘들어 3회 코팅하여 두꺼운 코팅 층을 형성 한 후 분석하였다. ZnO 주요 회절패턴들을 관찰할 수 있어 결정성 ZnO 박막이 형성되었음을 확인 할 수 있었다.

3.2. 수열합성법에 의한 ZnO 분말 및 배향성 나노로드 제조

Zn-전구체(precursor) 농도(이하, Zn 농도) 0.5 M 및 합성 pH 7의 조건에서 여러 합성온도를 변수로 하여 수열합성한 분말들에 대해 측정된 XRD 결과를 그림 4에 나타내었다. 합성온도가 50°C로 낮은 경우 주 결정상은 Zn(OH) $_2$ 였으며 온도 증가에 따라 ZnO의 결정상이 나타나 80°C에선 거의 단일상의 ZnO가 합성되었다. 일반적으로 Zn 농도 증가에 따라 ZnO 단일상 합성에 보다 높은 온도가 필요하였으며, pH 7의 경우 1 M의 Zn 농도에선 단일상 합성에 100°C가 필요하였다. 반면에 pH가 높아질 경우엔 단일 상 합성온도도 낮아져, pH 11에서 합성된 분말의 경우 Zn 농도에 관계없이 50°C 이상에서 단일상의 ZnO를 얻을 수 있었다. Zn-nitrate hexahydrate의 용해도 한계가 1 M 부근이기 때문에 본 연구에서 Zn 농도의 상한을 1 M로 정하였고, 0.1 M 이하의 농도에선 침전분말의 수율이 너무 낮아 하한을 0.1 M로 정하였다.

수용액에서의 pH에 따른 Zn $^{2+}$ 의 상온거동은 비교적 잘 알려져 있으나 수열합성의 합성온도에 따른 거동과 각 합성조건에서 얻어진 분말의 형상에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 알려져 있는 Zn $^{2+}$ 의 수용액 상 이온거동[15,16] 및 본 연구의 XRD 결과를 통해 얻어진 ZnO 단일상이 형성되는 영역과 합성분말의 형상을 그림 5에 나타내었다.

Zn는 산과 강염기에 이온화 되는 양쪽성 원소로 잘 알려져 있으며 ZnO 분말은 본 연구의 실험조건인 $7 \leq \text{pH} \leq 11$ 의 범위에서 합성 될 수 있다고 알

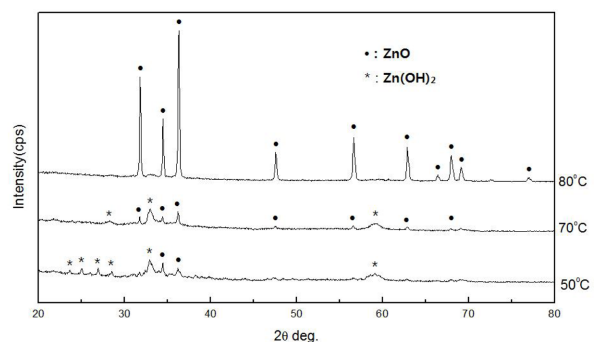


Figure 4. XRD patterns of ZnO particles prepared by the hydrothermal process at different temperatures, with Zn-precursor concentration of 0.5 M and pH 7.

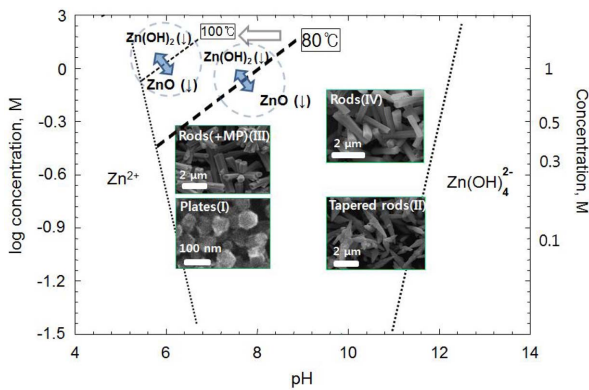


Figure 5. Phase and particulate formation with Zn^{2+} solution chemistry for the hydrothermal process as functions of Zn-precursor concentration and reaction pH at $80^{\circ}C$ (MP: multi-pods).

려져 있다[15,16]. 하지만 수열합성 조건에서 Zn 농도와 반응온도에 따른 합성범위 변화는 이제까지 잘 알려져 있지 않았다. 전술한 바와 같이 Zn 농도가 0.1 M로 낮은 경우 상온에서도 $7 \leq pH \leq 11$ 의 범위에서 ZnO의 침전을 얻을 수 있으나 농도가 증가함에 따라 $Zn(OH)_2$ 침전이 생성되어 ZnO 단일상을 형성할 수 있는 온도와 pH는 높아야 한다. 즉 이러한 ZnO 단일상을 형성할 수 있는 범위는 그림 5에 도시하였듯이 $80^{\circ}C$ 에서 $100^{\circ}C$ 로 온도가 증가함에 따라 ZnO 단일상 형성 영역이 왼쪽 모서리 부분으로 이동하여 넓어지게 된다.

수열합성 조건에 따라 얻어진 침전분말들에 대해 주사 전자현미경으로 관찰한 형태를 역시 그림 5에 나타내었다. 기본적인 분말의 형태는 plate, rod(multi-pod) 및 끝이 가늘어지는 tapered rod 형태였으며 $100^{\circ}C$ 까지는 온도변화에 그 크기의 변화는 있어도 기본 형태는 크게 변하지 않았다. 낮은 Zn 농도와 낮은 pH에 해당하는 0.1 M Zn-pH 7인 (I)영역에서 얻은 분말의 경우 plate 형태를 보이고 있으며, 낮은 Zn 농도와 높은 pH에 해당하는 0.1 M Zn-pH 11인 (II)영역에서 얻은 분말의 경우 끝이 가늘어지는 tapered-rod 형태였다. 이는 높은 pH와 낮은 Zn 농도의 용액 내에서 ZnO의 [0001] 방향으로 결정 성장을 촉진하는 zincate ion ($Zn(OH)_4^{2-}$)의 영향으로 설명하고 있다[7]. 즉 높은 pH에서 많이 생성되는 zincate 이온들이 [0001] 방향으로의 결정성장을 크게 촉진함으로써 이에 수직인 방향으로의 결정성장이 상대적으로 늦어져 6각형의 로드형 결정이 아닌 뾰족한 형태의 결정이 성장된다고 알려져 있다. (III) 및 (IV)영역들에서는 Zn 농도가 충분히 높아 미세결정의 핵생성 및 성장이 균형을 이루어 hexagonal wurtzite 구조의 특성인 6-fold 대칭성을

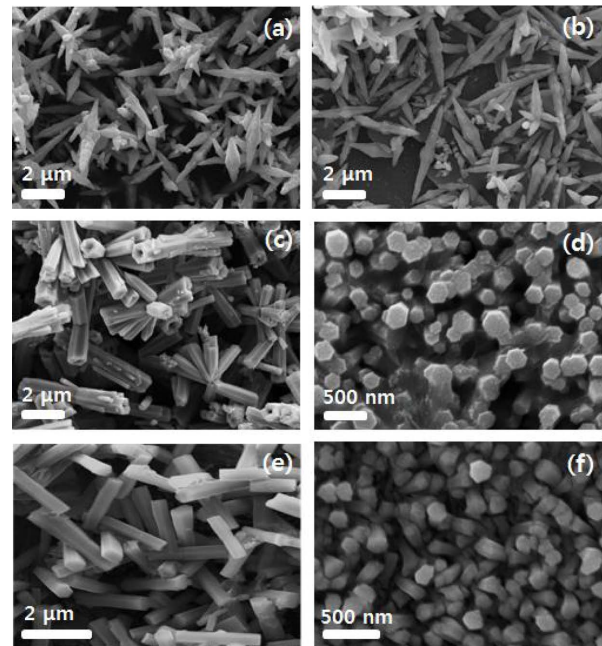


Figure 6. SEM micrographs of ZnO particles (P) and arrays (A) grown on the glass substrates prepared by the hydrothermal process at $80^{\circ}C$, with different Zn precursor concentrations and reaction pH; (a) 0.1 M-pH 11 (P), (b) 0.1 M-pH 11 (A), (c) 0.3 M-pH 7 (P), (d) 0.3 M-pH 7 (A), (e) 0.5 M-pH 11 (P), and (f) 0.5 M-pH 11 (A).

보이는 미세결정이 합성되는 것으로 여겨진다.

그림 6에 합성온도 $80^{\circ}C$ 에서 각각 (II), (III) 및 (IV)영역에 해당하는 조건에서 수열합성법으로 합성한 분말 및 동일한 조건에서 ZnO 박막이 형성된 유리 기판 상에 나노구조를 합성한 미세구조를 나타내었다. 그림 6(b)는 (II)영역에서 얻은 ZnO 박막이 형성된 유리 기판 상에 만들어진 미세구조이다. 분말형태가 tapered-rod(그림 6(a))를 얻는 조건에서는 기판 상에 수직으로 성장된 미세구조를 이루지 못하며 분말과 동일한 형태를 보이고 있음을 알 수 있다. 각각 수열합성 조건이 (III)과 (IV)에 해당하는 경우 기판 상에 수직으로 나노로드들이 성장하였음을 알 수 있다(그림 6(d) 및 (f)). 특히 분말의 형태가 multi-pod 형태를 보이는 (III) 영역에서 얻은 구조와 단순한 로드형태인 (IV)영역에서 얻은 미세구조들이, 나노결정의 크기에만 차이가 있고 대칭성과 형태는 거의 같았다. 이는 기판 상에 코팅된 ZnO가 seed 역할을 하여 미세결정의 우선성장 자리를 제공함으로써 이러한 배향성 나노구조를 쉽게 형성할 수 있게 됨을 보여주고 있다.

수용액 합성법 중 하나인 수열합성법을 통해 비교적 저온에서 ZnO 나노분말들을 합성할 수 있었으며 합성조건에 따라 분말의 형태를 조절할 수 있

었다. ZnO 박막이 코팅된 유리 기판 상에 수열합성을 통해 나노구조를 합성할 수 있었으며, 나노로드형 분말이 합성되는 수열합성 조건에서 기판 상에 수직으로 나노로드가 성장된 원하는 미세구조를 얻을 수 있었다. 이는 고효율 나노 디바이스를 제조할 수 있는 기초연구로서의 의미가 크다고 여겨진다.

4. 결 론

각각 MOD법 및 수열합성법을 이용하여 ZnO seed 박막과 그 박막 상에 ZnO 나노로드가 배향 성장된 나노구조를 합성하였다. MOD법을 통해 소수성 용매인 2-Ethylhexanol을 이용하여 유리 기판 상에 ZnO 박막을 코팅하였으며 1회 dip-코팅으로 400 nm 두께의 박막을 얻을 수 있었다. 수열합성법을 이용하여 형상이 조절된 ZnO 나노분말을 얻을 수 있었으며, 이러한 수열합성 조건을 이용하여 ZnO 박막이 형성된 유리 기판 상에 분말의 형상과 일치하는 나노구조의 합성을 시도하였고, 나노로드의 형성 조건(0.3 M-pH 7 및 0.5 M-pH 11)에서 분말형상과 동일하면서 기판에 수직으로 성장한 나노로드 구조를 얻을 수 있었다. 이러한 수열합성법에서는 Zn의 출발원료로 Zn-nitrate hexahydrate를 사용하였고, NaOH를 사용하여 수용액의 pH를 조절하였으며, 수용액 중 Zn 농도, 반응 pH 및 합성온도의 조절을 통해 ZnO 미세결정의 형상조절이 가능하였다. 유리 기판 상에 코팅된 ZnO는 나노로드 미세결정 성장의 seed 역할을 하여 손쉽게 결정성장이 이루어져 배향성 나노구조의 합성이 가능하였다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과입니다.

References

[1] V. Srikant, D. R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5447-5451.

- [2] D. C. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383-387.
- [3] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide from synthesis to application: A review, *Materials* 7 (2014) 2833-2881.
- [4] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501-529.
- [5] Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829-R858.
- [6] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, Z. L. Wang, Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8773-8777.
- [7] S. Xu, Z. L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties, *Nano Res.* 4 (2011) 1013-1098.
- [8] A. Pawar, S. Dhobale, R. G. Pardeshi, K. M. Sonawane, Growth of ZnO nanorods using hydrothermal for gas sensing application, *Res. J. Physical Sci.* 3 (2015) 1-3.
- [9] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087-4108.
- [10] K. Nejati, Z. Rezvani, R. Pakizevand, Synthesis of ZnO nanoparticles and investigation of the ionic template effect on their size and shape, *Int. Nano Lett.* 1 (2011) 75-81.
- [11] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, Noyes Publications/William Andrew Publishing LLC (2001) 1.
- [12] W. L. Suchanek, R. E. Riman, Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders, *Adv. Sci. Tech.* 45 (2006) 184-193.
- [13] A. Bramantyo, R. Poespawatii, M. Kenji, Optimization of ZnO seed layer for growth of vertically aligned ZnO nanorods on glass surface, *JJAP Conf. Proc.* (2016) 0111031-0111036.
- [14] J. B. Wachtman, R. A. Haber, *Ceramic Films and Coating*, Edited by Noyes Pub., Park Ridge, NJ (1992) 224.
- [15] W. Stumm, J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1995) 1002.
- [16] S. Yamabi, H. Imai, Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3773-3778.