

공학석사 학위논문

수열합성법으로 제조한 나노크기의
산화아연 형상제어 및 산화아연 나노로드
성장

Shape control of ZnO nanoparticles and growth of ZnO nanorods
by hydrothermal method



한국해양대학교 대학원

재료공학과

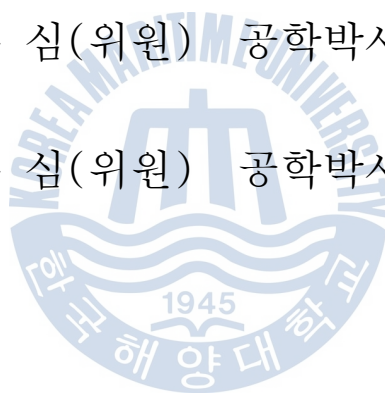
구 진 희

本 論文을 具珍熙의 工學碩士 學位論文으로 認准함

주 심(위원장) 공학박사 김 윤 해 ㉠

부 심(위원) 공학박사 김 준 영 ㉠

부 심(위원) 공학박사 이 병 우 ㉠



2011 年 10 月

한국해양대학교 대학원

목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	5
2.1. Zinc Oxide (ZnO)	5
2.1.1. ZnO의 일반적인 특성	5
2.1.2. ZnO의 결정구조 및 특성	5
2.2. 분말 합성 기술	8
2.2.1. 습식화학적 합성법(Wet-chemical synthesis routes)에 의한 분말 합성	8
2.2.1.1. 공침법(Co-Precipitation)	8
2.2.1.2. 수열합성법(Hydrothermal Method)	8
2.2.1.3. 졸-겔법(Sol-Gel Synthesis Method)	11
2.2.2. 기상 합성법에 의한 분말 합성	11
2.2.2.1. 화염법	11
2.2.2.2. 기상 응축법(Gas Phase Condensation Method)	12
2.2.2.3. 화학적기상응축법(Chemical Vapor Condensation Method)	12
2.3. MOD법(Metal-organic Decomposition Method)	13
3. 실험방법	15
3.1. ZnO 분말 제조	15
3.2. ZnO nanorod 성장	19
3.3. ZnO 물성 측정	21
4. 실험결과 및 고찰	21
4.1. 수열합성법으로 제조한 ZnO 분말 특성	21
4.1.1. pH 별 온도에 따른 ZnO 분말의 특성	21

4.1.2. 몰 농도에 따른 ZnO 분말의 특성	32
4.2. H ₂ O ₂ 첨가 후 수열합성법으로 제조한 ZnO 분말 특성	39
4.2.1. pH 별 온도에 따른 ZnO 분말의 특성	39
4.2.2. 몰 농도에 따른 ZnO 분말의 특성	50
4.3. ZnO 나노로드 성장	56
5. 결 론	61
6. 참고문헌	63



List of tables

Table 1. ZnO properties

Table 2. Hydrothermal Methods

Table 3. Characteristics between sol-gel and MOD Method

Table 4. The experimental conditions of ZnO powder synthesis

Table 5. The experimental conditions of ZnO powder synthesis
(+ H₂O₂)



List of figures

- 그림 1. Structure of zinc oxide (ZnO).
- 그림 2. Hydrothermal apparatus.
- 그림 3. Schematic illustration of nanorods growth on seeded substrate.
- 그림 4. Dip coating of ZnO thin film by MOD process.
- 그림 5. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 0.1 M and pH 7, with different reaction temperature.
- 그림 6. SEM morphologies of ZnO particles prepared at 0.1 M and pH 7, with different reaction temperatures; (a),(b) 70°C, (c),(d) 100°C.
- 그림 7. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 0.1 M and pH 11, with different reaction temperatures.
- 그림 8. SEM morphologies of ZnO particles prepared at 0.1 M and pH 11, with different reaction temperatures; (a)50°C, (b)70°C, (c)100°C
- 그림 9. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 1.0 M and pH 7, with different reaction temperatures.
- 그림 10. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 1.0 M and pH 11, with different reaction temperatures.
- 그림 12. SEM morphologies of ZnO particles prepared at 1.0 M and pH 11, with different reaction temperatures; (a)70°C, (b)100°C.
- 그림 13. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at pH 7, 80°C for 1h.
- 그림 14. SEM morphologies of Zinc Oxide particles prepared at pH 7 and 80°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.1 M (b) 0.3 M (c) 0.5 M (d) 1.0 M. 34
- 그림 15. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at pH 11, 70°C for 1 h.

그림 16. SEM morphologies of ZnO particles prepared at pH 11 and 70°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.1 M (b) 0.3 M (c) 0.5 M (d) 1.0 M.

그림 17. ZnO nano-particles prepared hydrothermally with pH and precursor concentration at 70°C hydrothermal condition.

그림 18. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal

그림 19. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.07 M pH 11.

그림 20. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at 0.07 M pH 11 and 150°C-1 h.

그림 21. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.1 M pH 7.

그림 22. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.1 M pH 11.

그림 23. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at 0.1 M and 150°C-1 h, with different pH; (a) pH 7 (b) pH 11.

그림 24. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.3 M pH 7.

그림 25. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at 0.3 M pH 7 and 150°C-1 h.

그림 26. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at pH 7, 150 °C for

그림 27. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at pH 7 and 150°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.07 M (b) 0.1 M (c) 0.3 M.

그림 28. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at pH 11, 150°C for 1 h.

그림 29. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at pH 11 and 150°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.07 M (b) 0.1 M (c) 0.3 M.

그림 30. Nano-rod formation on Zinc Oxide thin film coated glass substrate(440°C, 10 min) by hydrothermal process from 0.3 M at pH 7, 80°C, 1 h; (a) zinc acetate (b) ZnCl₂.

그림 31. XRD pattern of nano-rod formation on Zinc Oxide thin film coated glass substrate(550°C, 1 h) by hydrothermal process from 0.3 M at pH 7, 80°C, 1 h.

그림 32. Nano-rod formation on Zinc Oxide thin film coated glass substrate(550°C, 1 h) by hydrothermal process from 0.3 M at pH 7, 80°C, 1 h.



수열합성법으로 제조한 나노크기의 산화아연 형상제어 및 산화아연 나노로드 성장

Jin Hee Koo

*Department of Materials Engineering
Graduate School of
Korea Maritime University*



Abstract

Zinc oxide (ZnO), a wide bandgap (3.4 eV) II-VI compound semiconductor, has a stable wurtzite structure with lattice spacing $a=0.325$ nm and $c=0.521$ nm. Zinc oxide powders were synthesized by a simple hydrothermal process in the different reaction pH, temperatures, and precursor concentrations. Nanoparticles were formed by simple hydrothermal synthesis of mixing aqueous solutions of zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and NaOH under controlled process conditions such as precursor reaction pH, concentration and temperatures. And zinc oxide seed layer was coated by Metal-Organic

Decomposition (MOD) process, and then the zinc oxide nanorods on ZnO seed layer were grown by hydrothermal process from 0.3 M at pH 7, 80 °C, 1 h. Single phase zinc oxide particles can be easily synthesized in lower precursor concentration, higher reaction pH and temperature. Zinc oxide morphology of shorted hexagonal tablet crystals, multipods, interconnected or separate rods, could be obtained and the shapes would be efficiently controllable by changing hydrothermal conditions. ZnO nanorods can be easily formed on the ZnO coated glass substrate in low temperature using ZnCl_2 .



1. 서론

과학기술이 발전함에 따라 지금까지의 소재보다 더 우수한 물성을 가지는 소재개발의 필요성이 대두되고 있다. 그 중 나노 기술은 물질의 분자 및 원자 수준까지 제어 및 조작이 가능하므로 나노 기술을 이용한 나노 소재는 전자, 전기, 바이오, 환경, 화학뿐만 아니라 에너지 등 여러 분야에 걸쳐 응용이 가능하다. 나노 소재는 과학 기술에 혁신적인 변화를 가져 올 수 있는 발전 가능성이 큰 소재이다.¹⁾ 이러한 나노 소재 중 본 연구에서 선택한 ZnO는 wurtzite 결정구조를 가지며 에너지 밴드 갭이 3.3 eV 정도이며, 60 meV 정도의 높은 엑시톤 결합 에너지를 가진²⁾ n-type의 화합물 반도체로써 그 특성을 요약하면 표 1과 같다. 이러한 ZnO의 독특한 특성과 높은 에피커시(efficacy)로 인해 많은 연구가 진행 중이며, 전자·전기 분야에서 바리스터, 광촉매, 디스플레이 형광층 등 여러 분야에 응용되고 있으며 특히 최근에는 연료 감응형 태양전지로의 이용 가능성을 알아보는 연구가 활발히 진행 중에 있다.³⁾

이러한 ZnO 나노분말을 합성하기 위한 방법으로는 여러 가지가 있는데 그 중 액상법은 용액에 이온상태로 존재하는 금속원소를 수산화물, 탄산염, 질산염의 형태로 침전시킨 후 열분해 시켜 분말을 제조하는 방법으로 고순도의 분말을 얻을 수 있고 생성물의 조성, 입도의 조절이 가능한 장점을 가지고 있다. 이 액상법 중 한 종류인 수열합성법은 고온, 고압 하에서 물 또는 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 간단한 방법이다.

수열합성법은 반응속도가 빨라 균일한 결정상을 갖는 고용체나 화합물의 제조가 용이하고, 분산성이 좋으며, 비교적 저온에서 쉽게 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 많은 선행연구를 보면 pH, 온도, 전구체의 농도에 따라 분말의 형상 및 크기가 다르므로 이에 대한 체계적인

연구가 필요하다.

한편, ZnO는 nanorod⁴⁾, nanobelt⁵⁾, nanotube⁶⁾, nanowire⁷⁾, nanoneedle⁸⁾ 등의 다양한 구조로 성장이 가능한 장점을 가지고 있다. 특히, ZnO는 비정질 유리 등 다양한 기판에 비교적 낮은 온도에서 결정성을 갖는 물질로 성장시킬 수 있는 산화물 중 하나이다.⁹⁾ 나노로드의 표면적이 박막보다 넓기 때문에 고감도 센서로 응용할 수 있다. 최근에는 화석연료를 대체할 수 있는 대체 에너지로 연료감응형 태양전지가 많이 주목을 받고 있는데 기판에 ZnO 나노로드를 성장하여 이를 연료감응형 태양전지에 응용하려는 연구도 진행 중이다. 연료감응태양전지를 제조할 때 나노로드의 넓은 표면적을 이용해 많은 양의 광감응 염료분자를 흡착시킬 수 있다.

기판에 ZnO 나노로드를 성장시키는 방법은 여러 가지가 있는데 본 연구에서는 MOD법에 의해 기판에 ZnO 씨앗(seed)층을 형성 한 후 수열합성법을 이용해 성장시켰다. MOD법은 습식화학적 박막 제조 중 하나인데, 분자 단위의 혼합이 이루어져 복잡한 조성도 균질하게 혼합이 가능하고 박막의 조성 역시 쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.^{10,11)} 또한, 장치와 공정이 비교적 간단하고 제조비용 역시 다른 제조방법에 비해 상대적으로 저렴하다. MOD법은 sol-gel법과 유기금속화합물을 사용한다는 점에서는 유사하지만 유기금속화합물을 원료물질이나 용매로 이용하여 gel의 형성 없이 박막을 제조하는 점에서 다르다.¹²⁾ MOD법은 분자량이 큰 2-ethylhexanol 등을 용매로 사용하면 원료 용액의 수분 안정성이 증가하며, 코팅 후 건조 시 중합반응이 발생하므로 박막의 수축이 기판과 평행하게 일어나 균열 없는 균일한 박막을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 Zn-nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 출발원료로

사용하여 수열합성법을 이용하여 나노크기의 ZnO 분말을 합성하였고, pH, 온도, 몰 농도를 달리하여 ZnO의 형상 및 크기를 조절하였으며, ZnO 분말 합성을 위해 용액을 제조할 때 H₂O₂를 첨가하여 첨가하지 않은 분말과 비교실험을 하였다. 또한, MOD법에 의해 박막형성용 용액을 제조하였고, dipping법으로 유리기판에 ZnO 씨앗층을 만들고 그 위에 수열합성법을 통해 ZnO 로드를 성장시켜 그 특성을 연구하였다.



Table 1. ZnO properties

결정구조	Hexagonal Wurzite
공간군	P63mc
격자 상수	a : 3.250 Å, c : 5.206 Å c/a : 0.70 Å, Zn-O : 1.94 Å
원자 반경	Zn : 1.33 Å, O : 0.66 Å
이온 반경	Zn ²⁺ : 0.70 Å, O ²⁻ : 1.32 Å
융점	2000 °C
승화점	1720 °C
밀도	5.675 g/cm ³
분자량	81.38 g/mole
유전상수	$\epsilon = 8.5(24 \times 10^{10} \text{ Hz})$
밴드갭	3.2 eV

2. 이론적 배경

2.1. Zinc Oxide (ZnO)

2.1.1. ZnO의 일반적인 특성

ZnO은 wurtzite 결정 구조를 가지며, 상온에서 다른 화합물 반도체에 비해 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지고 있으므로 상온에서도 안정되고, 에너지 밴드갭이 3.3 eV 정도로 넓어서 불순물을 첨가하면 쉽게 전도도가 향상 될 수 있다.¹³⁾ 광학적 특성으로는 85~95 % 정도의 가시광선의 투광성을 지니고 있기에 전기적, 광학적으로 많은 주목을 받고 있는 재료이다. ZnO을 제조하면 보통 n-type의 성질을 가지게 되는데 이러한 이유는 donor(전자주게)로 작용하는 과잉 Zn과 Oxygen vacancy에 의해 나타난다. 이는 비화학양론적인 ZnO가 만들어 지는 원인이 된다.¹⁴⁾

2.1.2. ZnO의 결정구조 및 특성

ZnO 결정구조를 그림 1에 나타내었다. O 이온이 육방정계 자리에 위치하고, Zn 이온은 정방정계 틈새 자리에 과반수를 차지하면서 Zn과 O가 교대로 구성되어있다. 이런 구조의 평균 격자상수는 $c=5.21 \text{ \AA}$, $a=b=3.25 \text{ \AA}$ 인 육방정의 wurtzite형 결정구조를 가진다. Wurtzite형 구조는 두 개의 겹치는 육방 밀집 구조로 되어 있으며 하나의 육방 밀집 구조에 다른 육방 밀집 구조가 c축 방향으로 이동해 이루어진 구조이다. 이 구조의 가장 큰 특징은 하나의 원자는 다른 원자들에 의해 사면체적으로 둘러싸여 있다는 것이다. 사면체 중심에 있는 원자들은 정육면체 구조에서는 면심입방구조를 이루며 육면체 구조에서는 육방 밀집 구조를 이룬다. 공유결합과 이온결합의 중간정도이며, C축 방향에 직각인 (0001)면 상에 Zn^{2+} 이온이, (000 $\bar{1}$)면 상에 O^{2-} 이온이 있어 C축 방향으

로 극성이 존재한다.¹⁵⁾ 반도체 산화물인 ZnO는 1000℃(℃는 붙여쓰) 이상에서는 원자의 비율이 1:1을 벗어나 Zn원자가 O원자보다 약 0.1 atom% 많은 비화학양론적인 구조를 가지는 산화물로 존재한다. Zn 침입형 원자나 산소 공공과 같은 결함들을 결정 내에 포함하고 있으며, 이러한 결정 결함들은 이온화 반응을 거쳐 전자를 생성하여 전기전도도에 기여하게 된다.



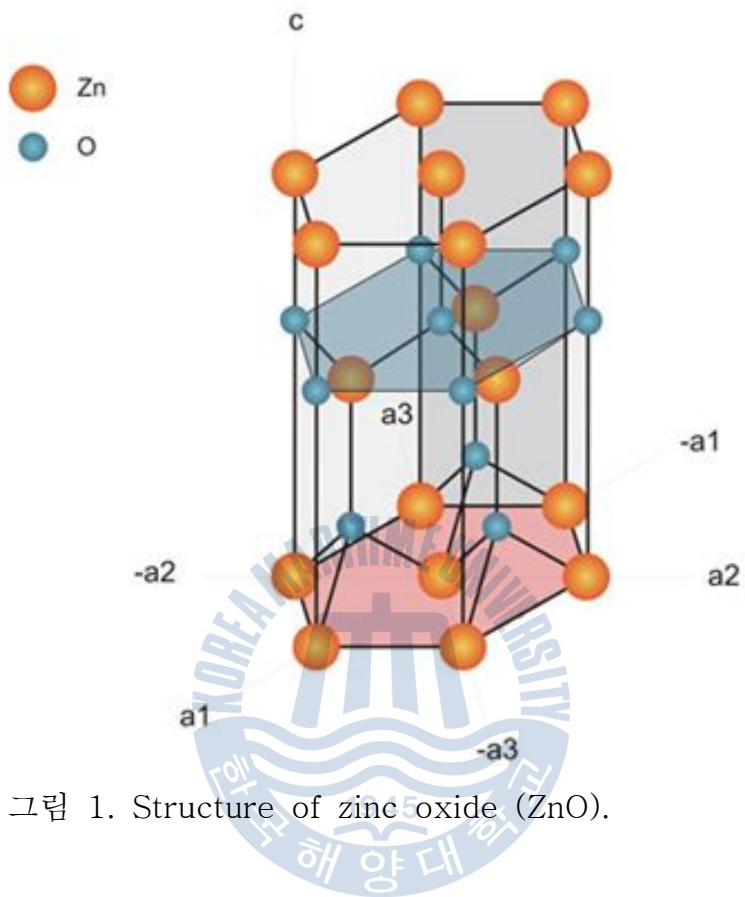


그림 1. Structure of zinc oxide (ZnO).

2.2. 분말 합성 기술

2.2.1. 습식화학적 합성법(Wet-chemical synthesis routes)에 의한 분말 합성

2.2.1.1. 공침법(Co-Precipitation)

공침법은 출발물질을 함유한 염화물, 질화물 등을 염기성의 공침액 내에서 수산화물로 침전시키며, 이 침전물을 하소하여 산화물 분말을 제조하는 방법이다. 이 과정에서 수산화물을 형성하는 조건이 다르므로 공침액은 온도, pH, 교반 조건 등의 제어가 필요하다. 구형의 입자를 얻을 수 있으며, 반응 속도 조절에 의해 입자의 크기도 조절 가능한 장점이 있다.

2.2.1.2. 수열합성법(Hydrothermal Method)

Battelle Pacific Northwest Laboratories에서 개발된 수열합성법은 대부분의 산화물 분말 제조에 사용된다. 산화물, 옥시하이드록사이드, 지르코니아 분말제조에 적합하며 연속공정을 이용하여 미세한 분말크기와 결정립 크기를 갖는 세라믹 분말을 제조할 수 있다.¹⁶⁾ 수열합성법은 물 또는 수용액을 승온, 증압 하여 처리하는 방법이다. 수열합성에서 Hydrothermal Solution의 역할은 수열합성 시 열과 압력의 전달 매체로서 반응제, 용매, 표면흡착제, 촉매 등의 역할을 하며 화학반응과 결정화 촉진, 이온교환이나 추출시 반응 용매 역할과 침식 및 고화 작용제의 역할을 한다. 승온 상태에서 용액상을 유지하기 위해 압력을 가하는데 이는 확산 계수가 고체 상태반응에서보다 크고 상변태 속도를 증가하게 해 반응속도가 빠르다.

수열합성법의 장점으로서는 저렴한 비용과 함께 별도의 열처리(소성)과

정 없이 금속 산화물을 제조할 수 있다는 것이다. 또한, 알콕사이드 같은 값비싼 물질에 비해 산화물, 수산화물, 질산염과 같은 저렴한 물질이 출발물질로 사용된다.¹⁷⁾ 수열합성시 압력, 온도, 용액 및 첨가제 등 반응 조건을 조절하면 형상, 조성, 입도분포, 입경 및 순도의 제어도 가능하다. 수열합성법은 결정을 얻는 방법에 따라 5가지로 분류할 수 있는데 아래의 표 2에 나타내었다.



Table 2. Hydrothermal Methods

분류	특징
수열 결정화법	비정질이나 저 결정성의 침전을 열수 중에서 결정화시키는 방법
수열 침전법	수열조건하에서 알코올이나 염을 가수분해 혹은 중화시키고 결정성이 좋은 침전을 얻는 방법
수열 반응법	용매와 함께 혹은 고체와 용액성분을 수열조건하에서 반응시켜 새로운 화합물 침전을 만드는 방법
수열 분해법	수열조건하에서 화합물을 분해시켜 유효한 화합물을 얻는 방법
수열 산화법	금속 등을 고온고압의 물로 직접 산화해서 산화물을 만드는 방법으로 도중에 수소화물 등을 경유하는 경우에는 반응 시에 화학적 분쇄가 일어나 미분체가 되기 쉬움. 용해, 침전, 소결 등의 조작이 필요하지 않아 오염되지 않은 이점을 가지고 있음.

2.2.1.3. 졸-겔법(Sol-Gel Synthesis Method)

졸(Sol)은 수백 개 정도의 분자들이 결합되어 있으나 전체적인 네트워크가 형성되지 않아 유동성이 큰 상태를 말하며, 겔(Gel)은 모든 분자들이 결합되어 네트워크를 이루고 있고 용기의 벽과도 결합되어 유동성이 거의 없는 상태를 말한다. 졸-겔법에 의한 제조된 세라믹 분말은 기계적 물성이 우수하고, 화학적 순도가 높기 때문에 그 응용 영역이 확대되고 있다. 졸-겔법은 주로 두 가지 공정을 가지는데 산이나 염기를 사용한 금속염이나 금속 알콕사이드의 가수분해와 축합반응이 공통적인 사항이다. 졸-겔법 공정 중 첫 번째는 콜로이드 법인데, 용액 내의 콜로이드 입자의 분산에 의해 졸을 형성하고, 이를 가수분해 및 고분자 농축 반응을 거쳐 겔을 만든다. 두 번째는 출발물질을 알콕사이드와 같은 금속 유기 화합물을 사용하여 졸을 만들고 이 역시 가수분해 및 고분자 농축 반응을 거쳐 겔을 만든다.¹⁷⁾ 반응 결과 생성된 겔을 건조한 후 하소 혹은 소결하면 최종 산화물로 변환된다. 이 방법으로 제조된 분말은 작은 입경과 큰 비표면적이 특징이지만 값이 비싸다는 단점도 있다.¹⁶⁾

2.2.2. 기상 합성법에 의한 분말 합성

2.2.2.1. 화염법

화염법은 나노 산화물 분말을 만드는 가장 유용한 방법 중 하나이며, 최근 순수 금속 나노 분말을 제조하거나 복합 나노분말을 제조하는데 이용되고 있다. 고 순도이며, 높은 비표면적의 분말을 제조할 수 있고, 입자크기 조절이 쉬운 장점이 있으나 합성 시 응집이 나타나는 단점이 있다.¹⁸⁻²³⁾ 화염법은 다 성분을 갖는 복합 나노 분말을 합성하는데 성공적인 방법으로 제시되는데 2 개의 버너를 마주보게 한 후 화염을 부딪치는

coflow법, countflow법이 이용되고 있다.²⁴⁾ 화염법에 의해 질화물, 탄화물의 나노분말을 합성하기 위해서는 전구체가 분해된 후 반응가스와 결합되어야 하므로 빠르게 분해되는 금속유기물 전구체와 높은 활성을 가지는 반응가스를 선택해야 한다.

2.2.2.2. 기상 응축법(Gas Phase Condensation Method)

기상 응축법은 금속이나 세라믹이 증발, 응축되면서 새로운 형태로 응고되는 기술이다. 이 증발, 응축 과정에서 금속이나 세라믹 재료가 굽은 입자 형태에서 나노크기의 클러스터나 입자로 이루어진 미세한 분말로 재구성된다. 반응 공정은 세라믹이나 금속 원료로 시작한다. 재료를 용점보다 높은 온도로 가열하면 원자가 증기를 형성하게 되고, 이 원자들이 반응 용기 내부의 차가운 기체원자를 만나면 냉각되어 응축하게 되어 미세한 분말을 형성하게 된다. 이렇게 생성된 원자 클러스터나 입자로 이루어진 분말은 액체질소를 이용하여 냉각된 용기안의 튜브에 포집된다. 포집된 튜브 안의 미세한 분말은 순도를 유지하기 위해 진공 중에 꺼낸다. 기상응축법은 단일 성분의 금속 나노 결정상 제조에 쉽게 이용되며 응축과정 중 적절한 반응 가스를 주입하면 산화물, 질화물 생산에도 적용 가능하다.¹⁶⁾

2.2.2.3. 화학적기상응축법(Chemical Vapor Condensation Method)

CVC법이라고 하며, 가스응축법의 포집기술과 화염법의 장점을 합쳐 나노분말을 합성하는 방법이다.²⁵⁾ 이 방법은 화염이나 반응로 속으로 출발 원료인 금속유기물 전구체를 통과시켜 열분해 시키고, 열분해에 의해 활성화된 금속 원자를 반응가스와 만나게 하여 산화물, 탄화물, 질화물 등

의 나노분말을 제조한다. 화학적 기상 증착법은 화염을 저온에서 유지할 수 있어 낮은 온도에서 전구체를 열분해 시킬 수 있으며, 화염법에 비해 화염에 체류하는 시간을 줄여 응집이 일어나는 것을 막아주는 장점이 있다.^{26,27)} 또한, 증착기와 화염사이의 큰 온도차이로 인해 나노분말의 열영동특을 높여 많은 입자의 회수가 가능하다.

2.3. MOD법(Metal-organic Decomposition Method)

유기금속증착법인 MOD법은 졸-겔법의 일종으로 졸-겔 반응의 기본 반응인 가수분해나 축합반응을 무시하고, 유기물의 열분해 및 증발과 같은 열 반응에 의해 산화물 박막을 제조하는 공정이다. MOD법으로 제조된 용액은 수분이 없어 용액 안정성이 높고 화학적 반응에 의한 망목 형성이 아니므로 서로 다른 알콜사이드의 반응 속도 차에 의한 상 분리를 막을 수 있다. 하지만 낮은 치밀화 정도와 코팅 시 막의 두께가 얇아서 여러 번 코팅을 해야 하는 단점도 있다. 다음 표 3은 졸-겔법과 MOD법의 특성을 나타내었다.

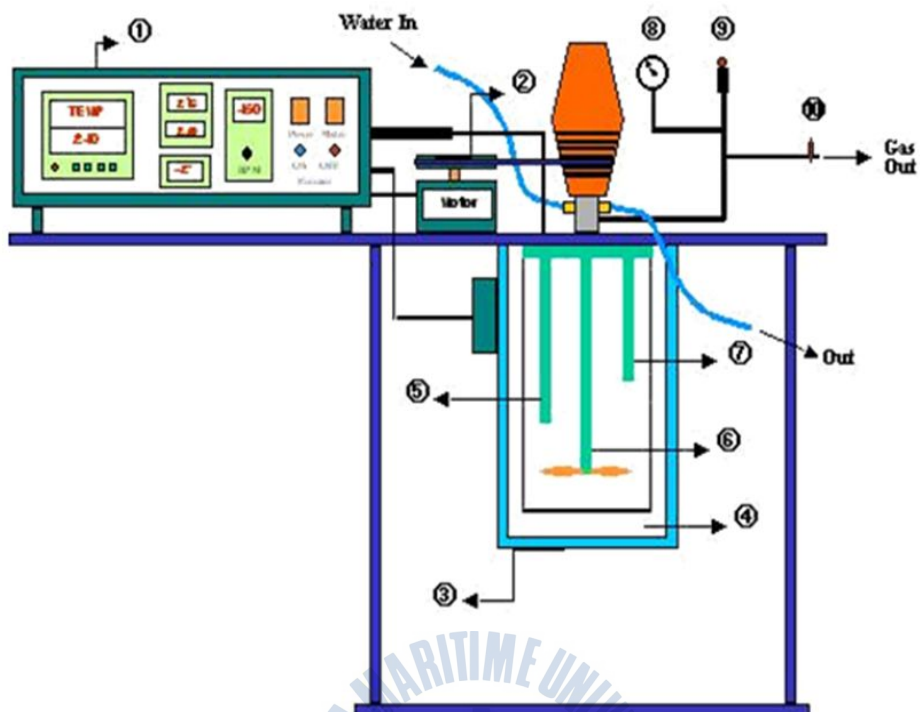
Table 3. Characteristics between sol-gel and MOD Method

	Sol-Gel	MOD
Reaction	화학적 반응 $M(OR) + H_2O \rightarrow MOH + ROH$ $M(OH) + (HO)M \rightarrow M-O-M + H_2O$ Hydrolysis and Condensation	물리적 반응 $M(OR) \rightarrow MO \text{ or } MCO_3$ $MO + MCO_3 \rightarrow M-O-M + MCO_2$ Pyrolysis
Required factors	가수 분해가 쉽게 일어나야 함 부산물의 휘발이 용이해야 함	유기물의 열분해가 용이해야 함 전구체의 용해도가 커야함
Characteristics	엔탈피 < 0 다단계의 화학 반응	엔탈피 > 0 (고열 필요) 열에 의한 고상 반응

3. 실험방법

3.1. ZnO 분말 제조

출발물질로 Zn-nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용하여 상온에서 증류수에 용해시켜 반응물의 몰 비(0.1 ~ 1.0 M), 반응 온도(70 ~ 100°C), 반응 pH(7 ~ 11)의 변화에 따른 분말의 합성여부 및 특성을 평가하였다. 반응 pH는 1.2 M의 Sodium hydroxide (NaOH)를 천천히 넣으면서 조절하였다. 만들어진 용액을 각 실험 조건에 맞게 수열 처리 한 후 제조된 분말을 증류수에 충분히 필터링 하여 공기 중에 24시간 동안 건조하였다. 또한, 이와 같은 방법으로 Zn-nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용하여 상온에서 증류수에 용해한 후 H_2O_2 를 용액의 10:1 비율로 첨가하여 제조한 후 반응물의 몰 비(0.07 M ~ 0.3 M), 반응 온도(상온 ~ 150°C), 반응 pH(7 ~ 11)의 변화에 따른 분말의 합성여부 및 특성을 평가하였다. 분말의 합성에 사용된 수열합성반응기는 그림 2와 같으며, 분말의 합성 조건을 표 4, 5에 나타내었다.



① Process controller	⑥ Impeller
② Motor	⑦ Gas nozzle
③ Heating vessel	⑧ Pressure gauge
④ Teflon vessel	⑨ Pressure relief valve
⑤ Thermo couple	⑩ Vent valve

그림 2. Hydrothermal apparatus.

Table 4. The experimental conditions of ZnO powder synthesis

Experimental parameters	Experimental condition
Reaction pH	7 ~ 11
Reaction time	1 h
Reaction concentration	0.1 ~ 1.0 M
Reaction temperature	50 ~ 100°C
pH control (NaOH)	1.2 M
Drying	room temperature for 24 h

Table 5. The experimental conditions of ZnO powder synthesis (+ H₂O₂)

Experimental parameters	Experimental condition
Additive	H ₂ O ₂
Reaction pH	7 ~ 11
Reaction time	1 h
Reaction concentration	0.07 ~ 0.3 M
Reaction temperature	R.T ~ 150°C
pH control (NaOH)	1.2 M
Drying	room temperature for 24 h

3.2. ZnO nanorod 성장

ZnO 나노막대를 성장하기 위하여 MOD법으로 용액을 제조하였고 dipping법으로 유리 기판(75x25x1 mm) 위에 ZnO 씨앗층을 성장시켰다. 씨앗층을 성장하기 위해 zinc acetate 3.3 g과 2-Ethylhexanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$) 50 ml, 2-Ethylhexanol acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$) 5 ml를 용해하여 점도가 높은 용액을 만들었다. 그리고 유리기판을 dipping하고 용액 중 서서히 인상한 후 450°C에서 10 min 열처리 하여 씨앗층을 성장하였다. 동일한 과정으로 zinc chloride (ZnCl_2) 2 g과 2-Ethylhexanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$) 50 ml, 2-Ethylhexanol acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$) 5 ml를 용해하여 유리 기판에 씨앗층을 성장하였다. 씨앗층이 형성된 유리 기판에 ZnO nanorod를 성장하기 위하여 0.3 M pH 7의 조건하에 수열합성법으로 80°C에서 1시간 동안 성장시켰다. 그 후 결과가 좋은 ZnCl_2 을 이용하여 동일한 과정으로 점도가 높은 용액을 만든 후 dip coating 하여 550°C에서 1시간 동안 열처리 하여 씨앗층을 형성시켰다. 씨앗층이 형성된 유리 기판을 0.3 M pH 7의 조건하에 80°C에서 1시간동안 수열합성 하였다. 그림 3은 나노로드가 성장되는 순서를 모식적으로 나타낸 것이고, 그림 4는 MOD법으로 제조한 용액에 유리 기판을 dipping 코팅하는 실험을 나타낸 그림이다.

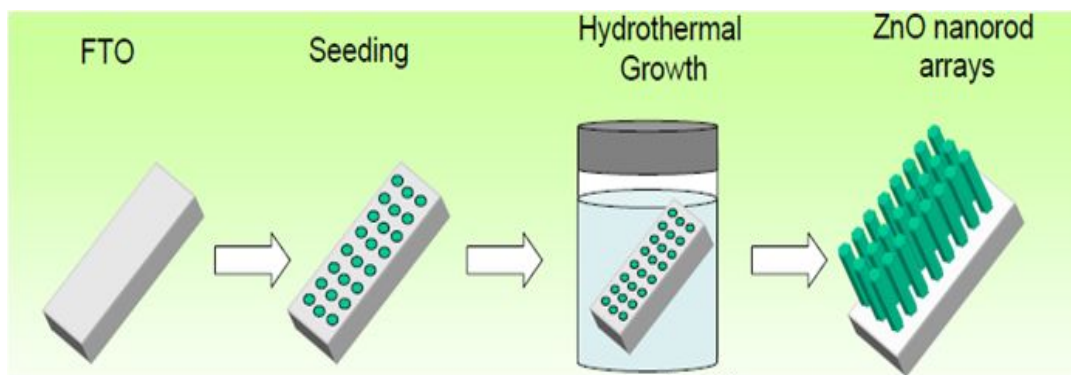


그림 3. Schematic illustration of nanorods growth on seeded substrate.

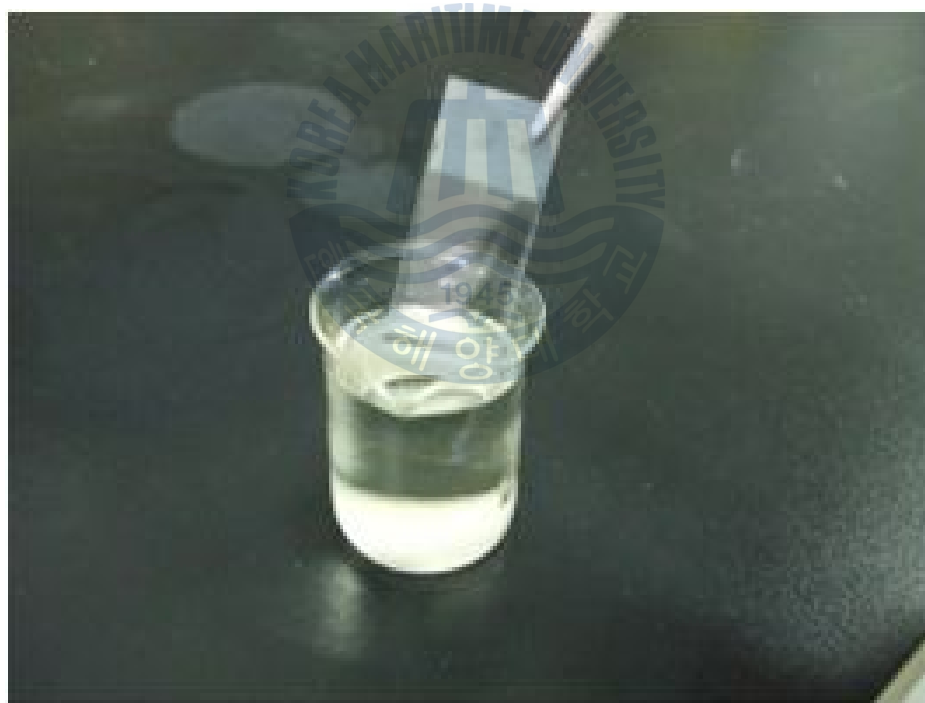


그림 4. Dip coating of ZnO thin film by MOD process.

3.3. ZnO 물성 측정

합성된 ZnO 분말과 성장된 ZnO rod의 결정상을 분석하기 위해 Cu K α X-선을 이용하여 $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 까지 회절분석기(XRD, Rigaku;D/Max-2000)를 사용하여 분석하였고, 분말 및 나노로드의 형상과 입경은 주사전자현미경(SEM, JEOL;JEM 5410)을 사용하여 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 수열합성법으로 제조한 ZnO 분말 특성

4.1.1. pH 별 온도에 따른 ZnO 분말의 특성

pH 별 온도에 따른 분말 특성을 알아보기 위해 pH를 7과 11로 고정하고 온도를 50 ~ 100°C로 변화시키면서 수열 합성하였다. 그림 5는 0.1 M pH 7을 고정하고 온도를 변화하여 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절 패턴이다. 이 XRD 패턴에서 JCPDS 카드에 있는 hexagonal wurtzite 구조의 (space group P63mc, $a=0.324$ nm, $c=0.520$ nm) 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났다. 0.1 M, pH 7의 조건에서는 낮은 온도(50°C)에서 Zn(OH)₂ 피크가 나타났다. 이는 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다. 그림 6은 이렇게 합성된 분말의 morphology 특성을 알아보기 위한 SEM 이미지이다. 그림 6(a)를 보면 짧은 육각형의 tablet형 결정들이 (D_{cal} :60 nm) 형성되었고, 그림 6(b)에는 로드 형태의 ZnO 결정이 형성되었다.

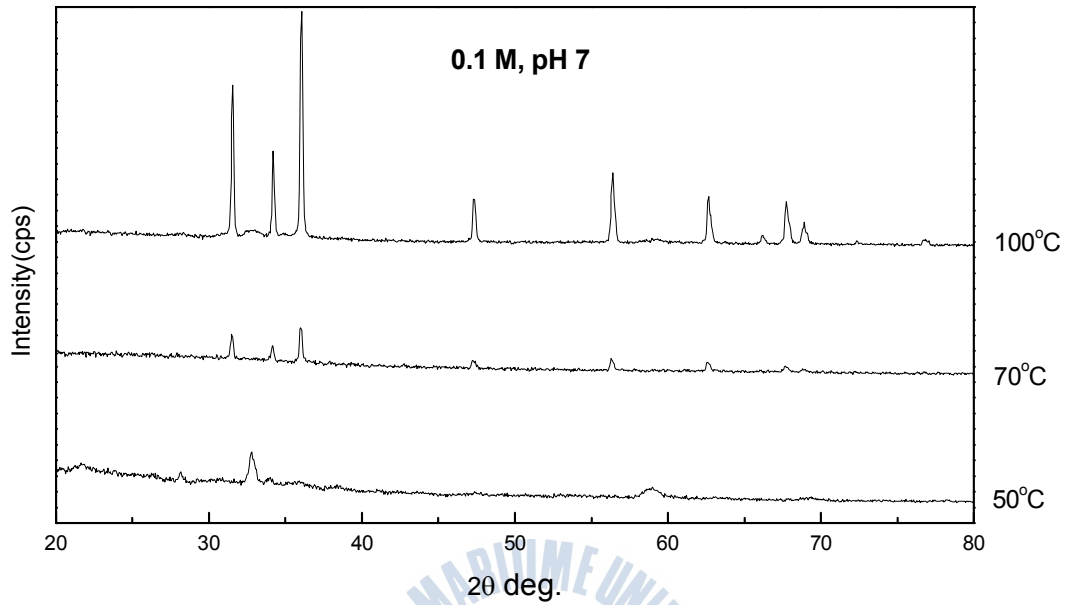


그림 5. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 0.1 M and pH 7, with different reaction temperature.

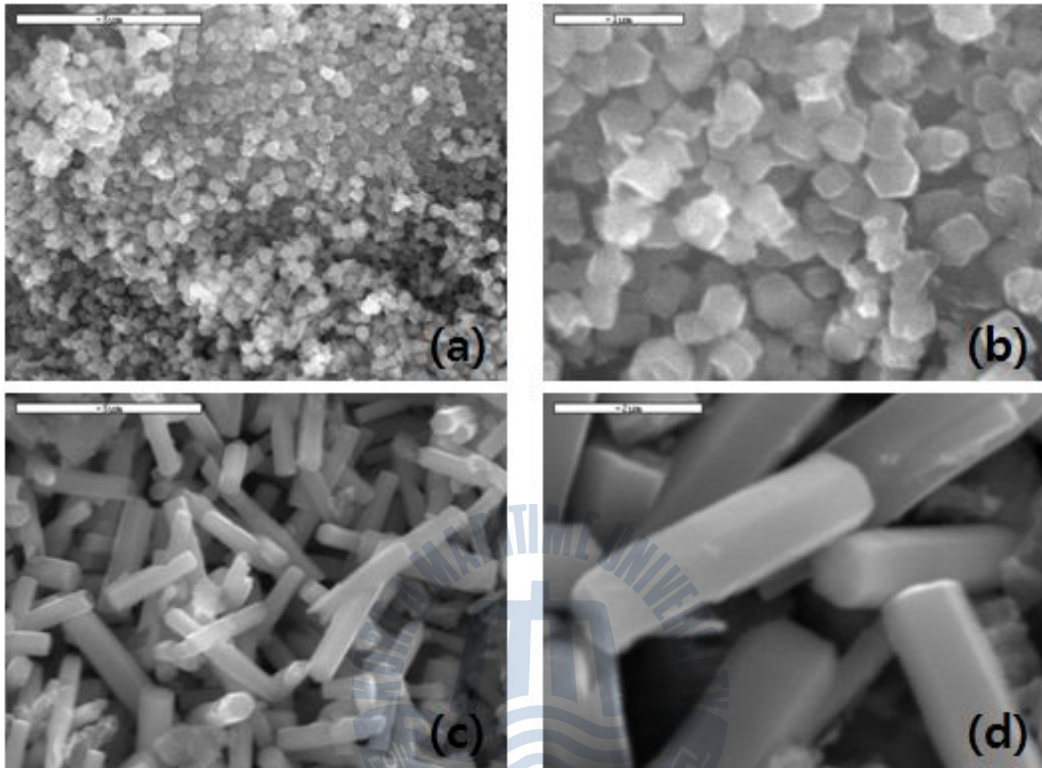


그림 6. SEM morphologies of ZnO particles prepared at 0.1 M and pH 7, with different reaction temperatures; (a),(b) 70°C, (c),(d) 100°C.

그림 7은 0.1 M, pH 11로 고정하고 온도를 변화하여 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절 패턴이다. 모든 온도의 XRD 패턴에서 JCPDS 카드에 있는 hexagonal wurtzite 구조의 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났다. 그림 5와 비교하면 이는 반응 온도와 pH가 증가할수록 우수한 결정성의 ZnO가 합성됨을 알 수 있다. 또한, 피크의 Intensity가 다르게 나타나는데 이는 같은 농도에서 온도가 높아질수록 합성된 ZnO의 결정화도가 향상됨을 알 수 있다. 그림 8은 0.1 M, pH 11로 고정하고 온도를 변화하여 합성한 ZnO 분말의 SEM 이미지이다. 그림 6과 비교해서 낮은 농도에서는 (0.1 M) pH가 증가할수록 낮은 핵생성 속도와 충분한 성장시간으로 인해 꽃모양 같은 multipods 구조가 나타났다.



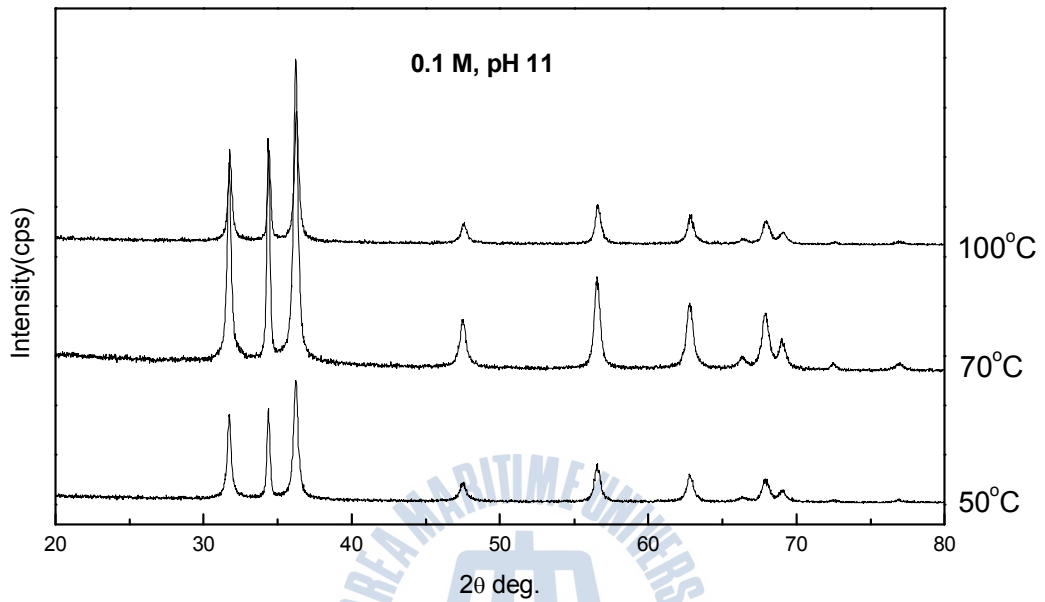


그림 7. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 0.1 M and pH 11, with different reaction temperatures.

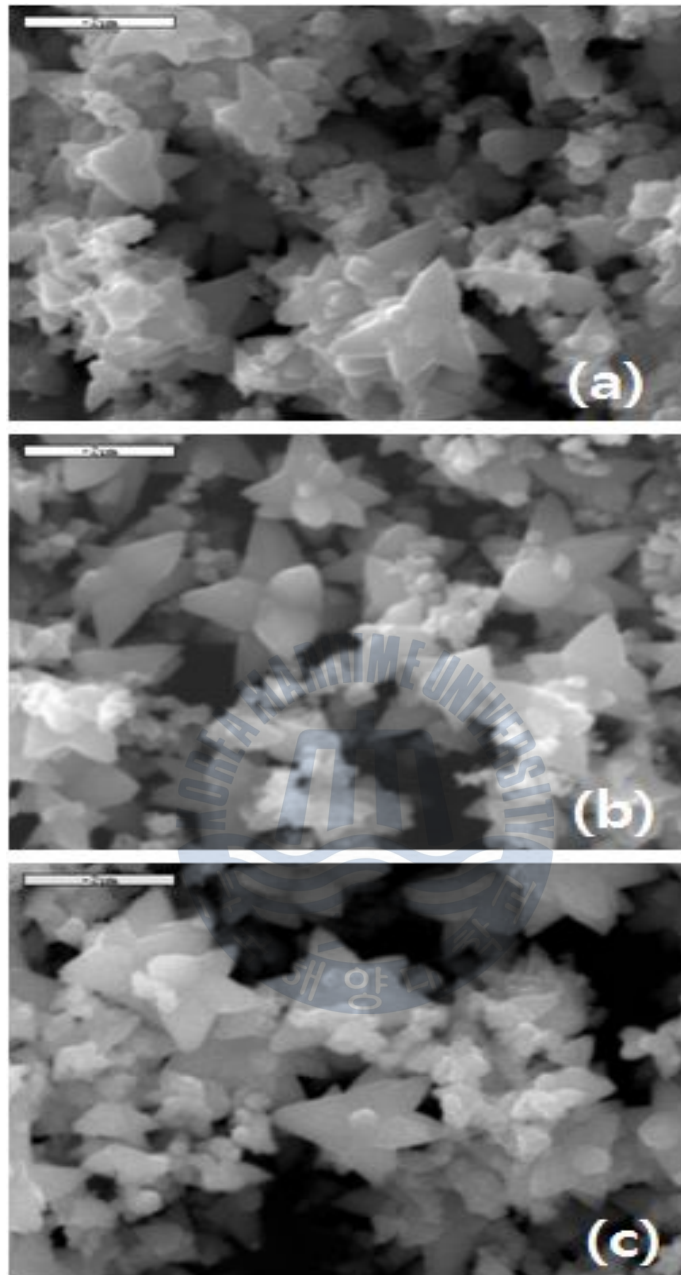


그림 8. SEM morphologies of ZnO particles prepared at 0.1 M and pH 11, with different reaction temperatures; (a)50°C, (b)70°C, (c)100°C

그림 9는 1.0 M, pH 7로 고정하고 온도를 변화하여 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절 패턴이고, 그림 10은 1.0 M, pH 11로 고정하고 온도를 변화하여 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절 패턴이다. 그림 9는 낮은 온도에서는 Zn(OH)₂의 피크가 나타났고, 100°C의 높은 온도에서 일부 Zn(OH)₂와 함께 ZnO 피크가 나타났다. 하지만 그림 10은 모든 온도의 XRD 패턴에서 JCPDS 카드에 있는 hexagonal wurtzite 구조의 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났다. 이는 높은 농도에서는 pH가 높을수록 혹은 온도가 높을수록 우수한 결정의 ZnO 합성이 이루어짐을 알 수 있다.

그림 11은 1.0 M, pH 7, 100°C에서 합성한 ZnO 분말의 SEM 이미지이고, 그림 12는 1.0 M, pH 11로 고정하고 온도를 변화하여 합성한 ZnO 분말의 SEM 이미지이다. 그림 11과 12는 모두 작은 로드형태의 ZnO로 합성되었다. 0.1 M에서 합성된 ZnO의 형상과 비교해 보면 농도가 증가함에 따라 ZnO의 형상이 multipods에서 rod로 변했다. 이는 농도와 pH 모두 ZnO 미립자의 핵생성과 성장속도에 영향을 미친다고 생각할 수 있다.

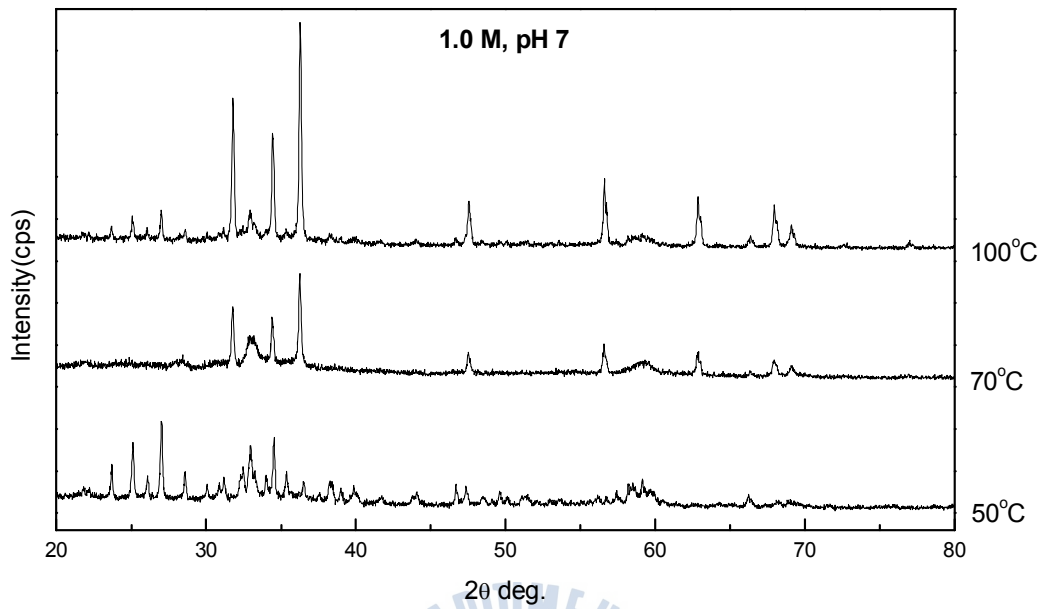
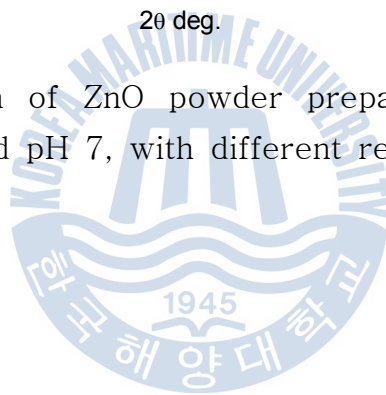


그림 9. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 1.0 M and pH 7, with different reaction temperatures.



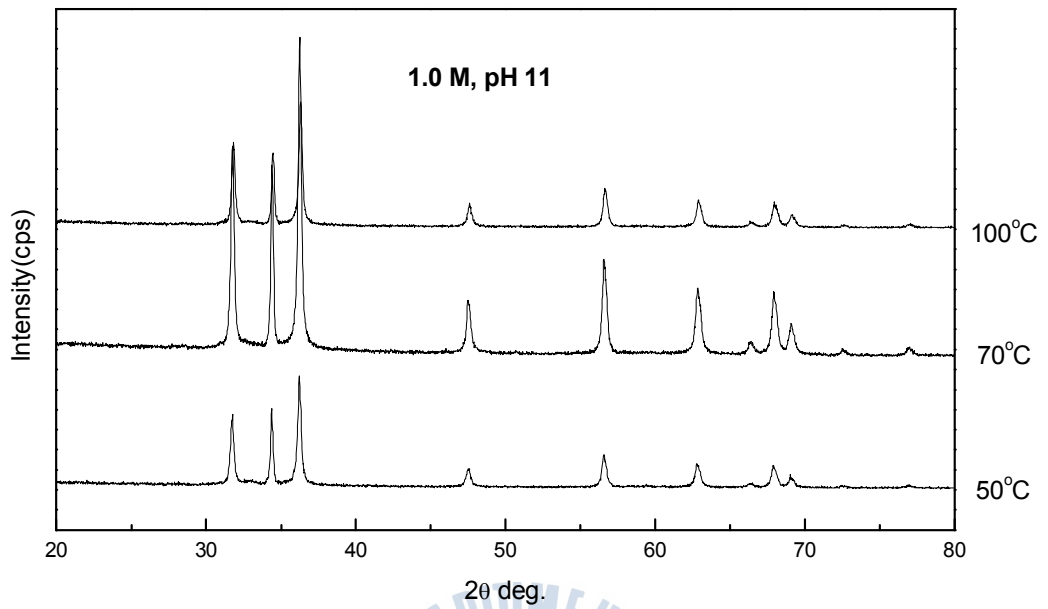


그림 10. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at 1.0 M and pH 11, with different reaction temperatures.

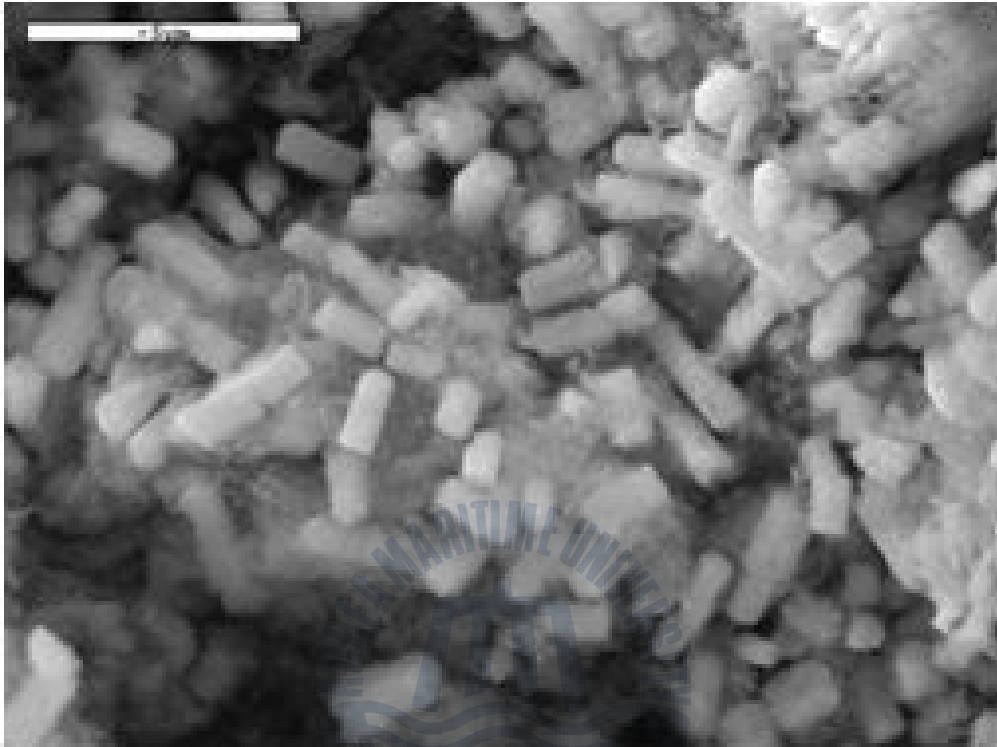


그림 11. SEM morphologies of ZnO particles prepared at 1.0 M pH 7, 100°C.

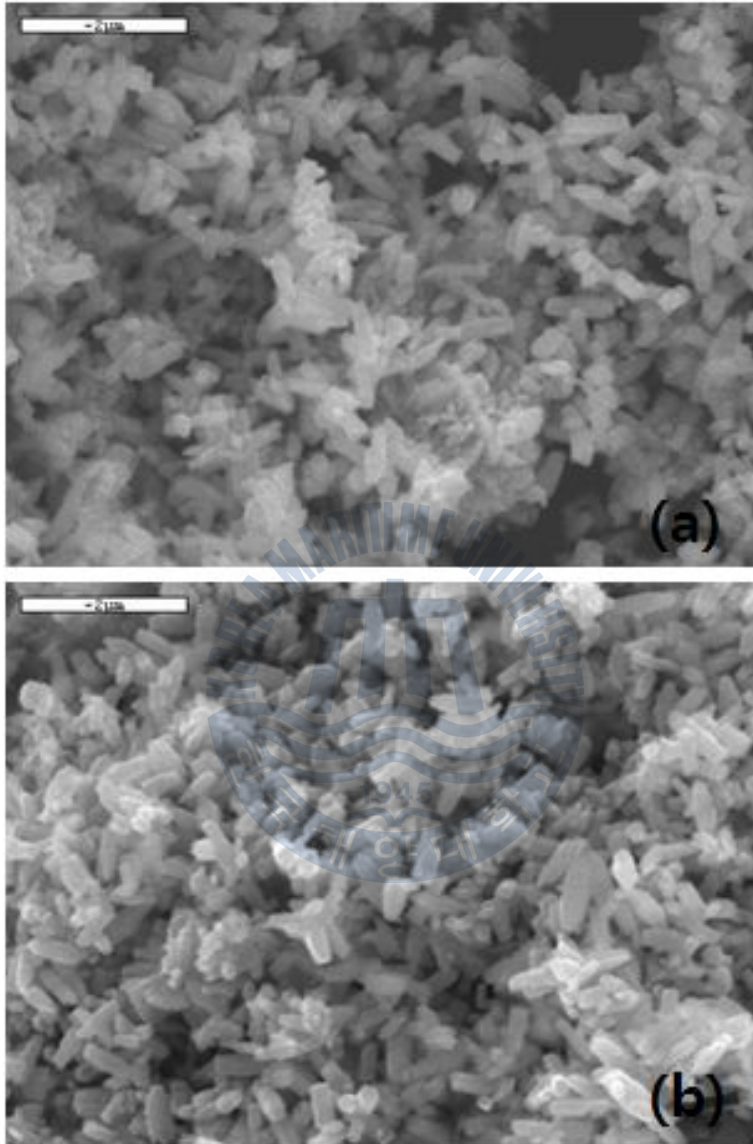


그림 12. SEM morphologies of ZnO particles prepared at 1.0 M and pH 11, with different reaction temperatures; (a)70°C, (b)100°C.

4.1.2. 몰 농도에 따른 ZnO 분말의 특성

몰 농도에 따른 분말 특성을 알아보기 위해 pH를 7로 고정하고 몰 농도를 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1.0 M로 변화시키면서 80°C에서 1시간동안 수열 합성하였다. 그림 13은 이렇게 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절패턴이다. XRD 분석 결과 ZnO 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 0.1 M의 Intensity가 낮은 이유는 분말의 양이 적어서 적절한 강도가 나타나지 않았기 때문이다. 또한, 1.0 M의 분말 피크에서는 ZnO이 합성되었지만 일부 Zn(OH)₂도 합성됨을 알 수 있다. 이 결과로 몰 농도가 낮을수록 ZnO 합성이 잘 된다는 것을 알 수 있다.

이렇게 합성된 분말을 SEM을 이용하여 morphology 특성을 관찰하였고 그 결과를 그림 14에 나타내었다. 농도가 낮을수록 결정성이 우수한 ZnO 분말이 쉽게 발견됨을 알 수 있다. SEM 결과를 보면 몰 농도의 변화에 따라 ZnO 분말의 상 형태는 shortened tablet 구조나 서로 연결된 로드 형태 혹은, 분리된 로드형태라는 것을 알 수 있다. 수열합성 시 0.1 M로 제조한 ZnO 분말은(그림 14의(a)) short hexagonal tablet crystals의 형태로 제조되었고, 0.3 M, 0.5 M, 1.0 M로 제조한 ZnO 분말은(그림 14의 (b),(c),(d)) 농도가 높을수록 로드 형태로 제조되었다. 모두 제조된 분말은 기본적으로 육방정계의 형태를 가졌고, 0.3 M의 경우에는 불순물이 없는 상이 제조되었으며 크게 성장할 수 있는 미결정(crystallites)으로 보인다.

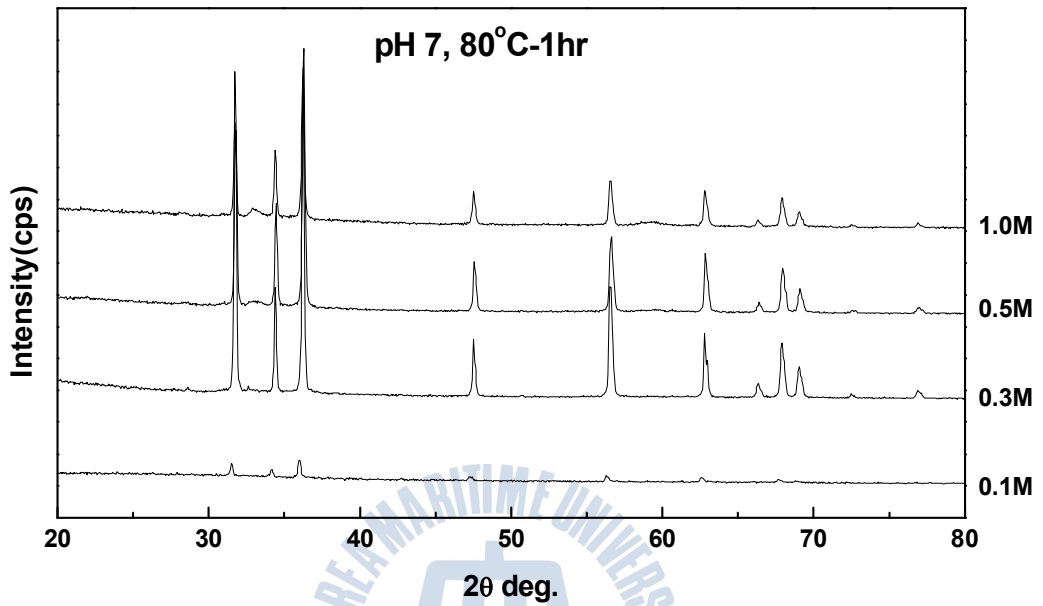


그림 13. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at pH 7, 80°C for 1h.

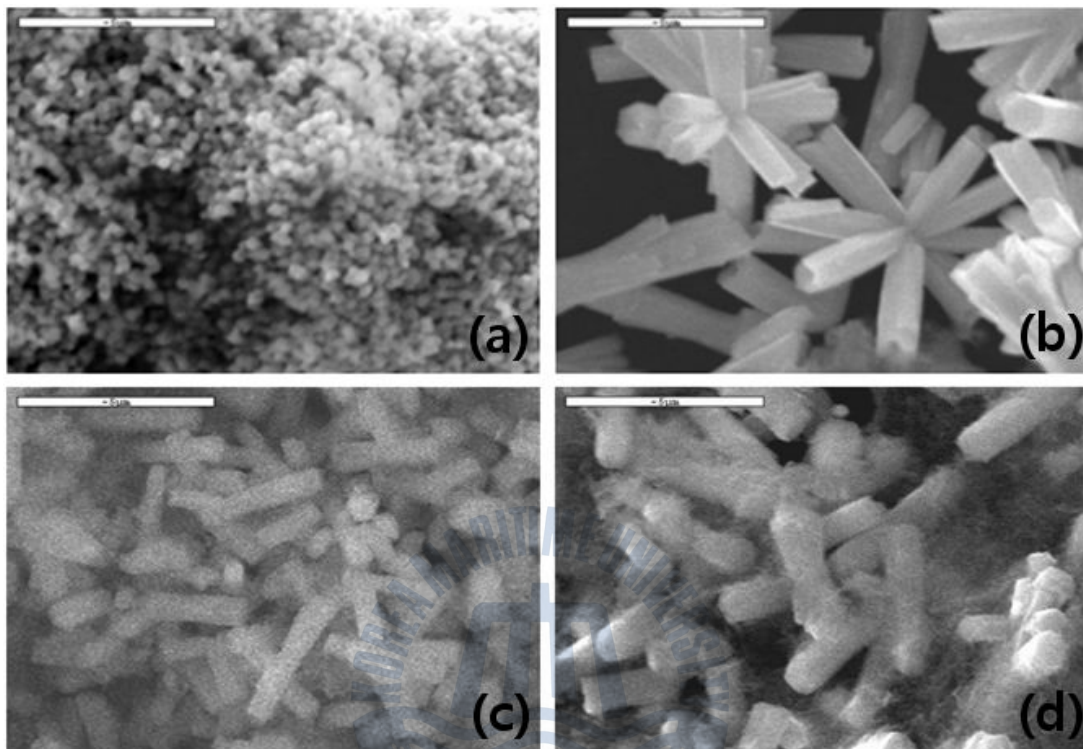


그림 14. SEM morphologies of Zinc Oxide particles prepared at pH 7 and 80°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.1 M (b) 0.3 M (c) 0.5 M (d) 1.0 M.

그림 15는 pH를 11로 고정하고 몰 농도를 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1.0 M로 변화시키면서 70°C에서 1시간동안 수열 합성 한 ZnO 분말의 XRD 회절 패턴이다. 모든 농도의 XRD 패턴에서 JCPDS 카드에 있는 hexagonal wurtzite 구조의 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났다. 높은 pH에서는 몰 농도에 관계없이 우수한 결정성의 ZnO이 합성됨을 알 수 있다.

이렇게 합성된 분말을 SEM을 이용하여 morphology 특성을 관찰하였고 그 결과를 그림 16에 나타내었다. ZnO particle은 농도가 증가함에 따라 pH 11에서 tapered multipods에서 rod로 변화였다. 낮은 농도(0.1 M)와 높은 pH 조건에서는 낮은 핵생성 속도와 충분한 성장 시간이 일어나 꽃 모양과 같은 multipods의 구조가 나타난다. 반면에, 높은 농도(1.0 M)에서는 풍부한 핵생성 site에 의해 핵생성 속도가 빨라져 성장 시간이 불충분 해 그 결과로 작은 로드 형태의 집합이 나타나게 된다. 모든 실험을 종합하여 그림 17에 온도를 70°C로 고정한 후 반응 pH와 농도에 따른 ZnO 합성여부와 합성된 ZnO의 형태를 나타내었다. 0.5 M 이상의 높은 Zn 전구체 농도에서는 pH에 상관없이 짧은 로드 형태로 형성되었다. 0.3 M 미만의 낮은 전구체 농도와 높은 pH에서는 multipods 형태의 결정이 형성되었고, 낮은 pH에서는 결정의 성장속도가 느려져 짧은 육각형의 tablet 형태가 형성되었다. 그 중간인 0.3 M의 경우 pH에 따라 다른 형태가 나타났다. pH가 낮을 때는 분리된 로드형태이고, pH가 높을 때는 로드형태의 입자가 서로 결합된 형태가 형성되었다.

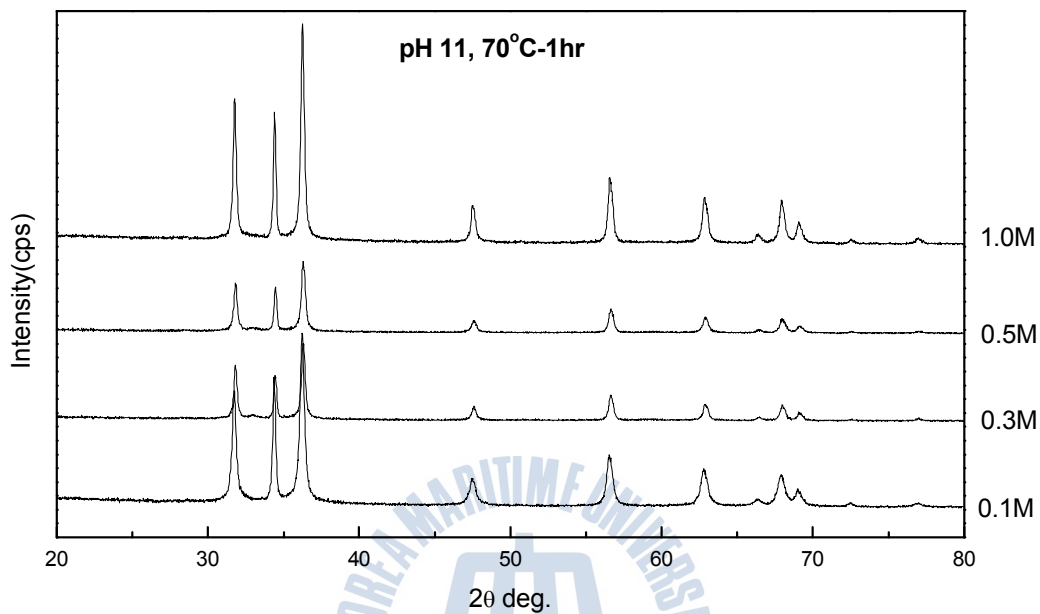


그림 15. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction at pH 11, 70°C for 1 h.

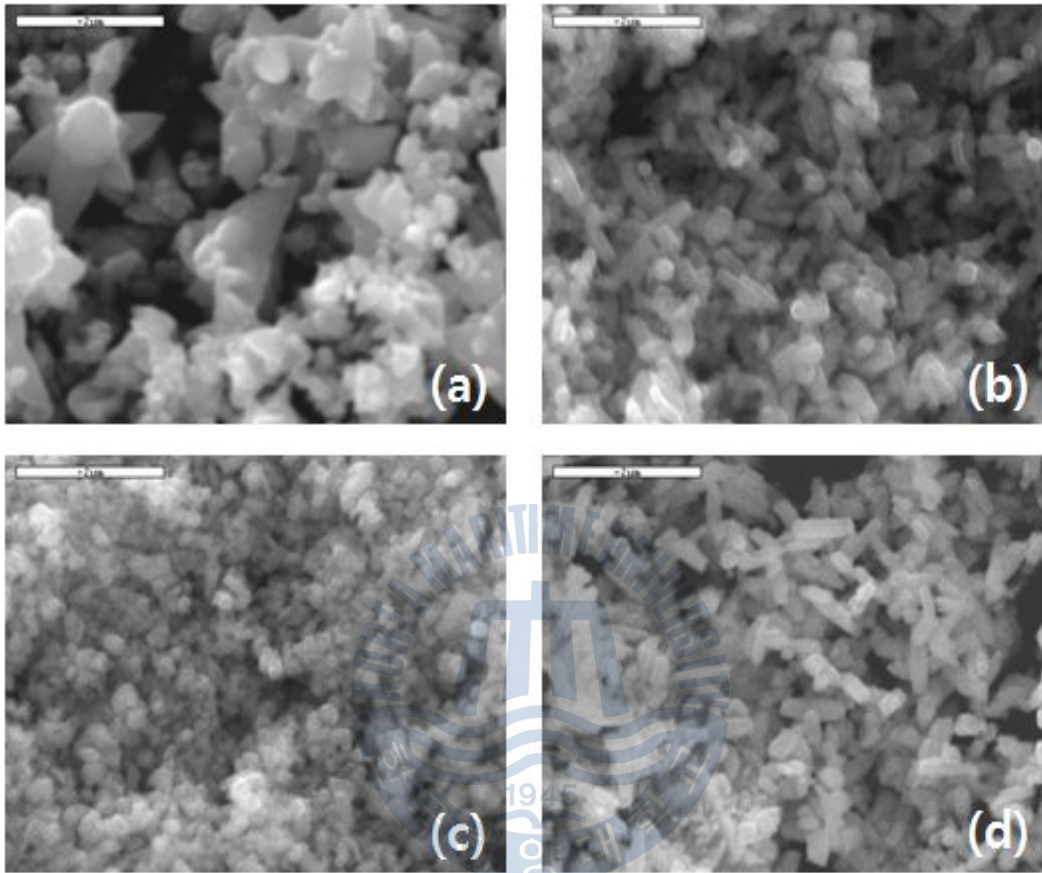


그림 16. SEM morphologies of ZnO particles prepared at pH 11 and 70°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.1 M (b) 0.3 M (c) 0.5 M (d) 1.0 M.

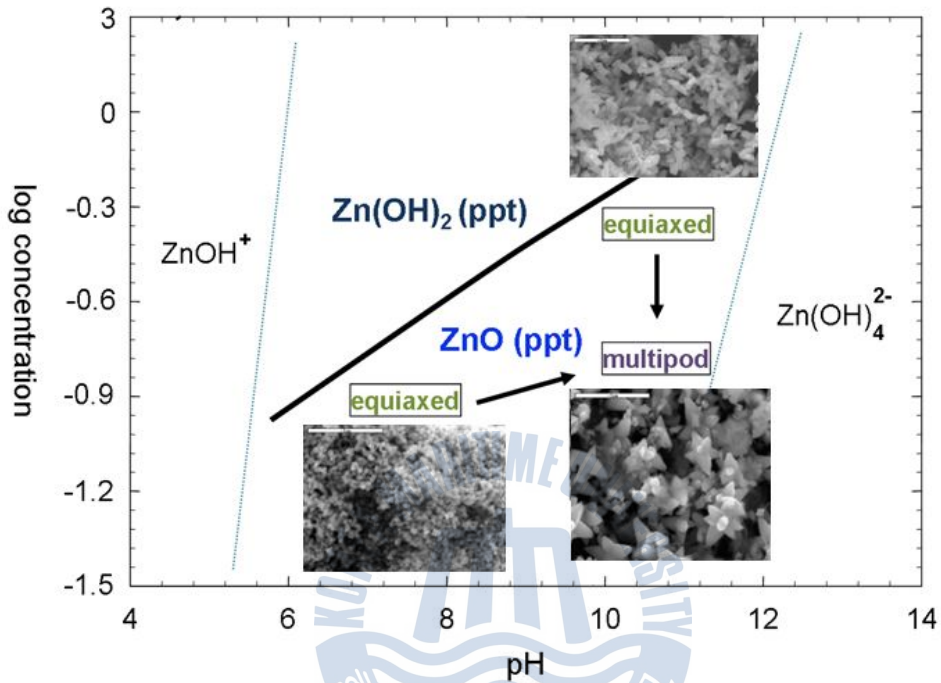


그림 17. ZnO nano-particles prepared hydrothermally with pH and precursor concentration at 70°C hydrothermal condition.

4.2. H₂O₂ 첨가 후 수열합성법으로 제조한 ZnO 분말 특성

4.2.1. pH 별 온도에 따른 ZnO 분말의 특성

H₂O₂를 첨가 한 후 ZnO 분말의 pH 별 온도에 따른 특성을 알아보기 위해 pH를 7과 11로 고정하고 온도를 R.T ~ 150°C로 변화시키면서 수열 합성하였다. 그림 18는 0.07 M, pH 7로, 그림 19는 pH를 11로 고정하고 온도를 변화하여 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절 패턴이다. 이 XRD 패턴을 보면 0.07 M, pH 11, 150°C에서 JCPDS 카드에 있는 hexagonal wurtzite 구조의 (space group P63mc, a=0.324 nm, c=0.520 nm) 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났다. 다른 조건에서는 모두 ZnO₂ 피크가 나타났다. 이 반응은 다음과 같은 반응으로 나타낼 수 있다.²⁸⁾

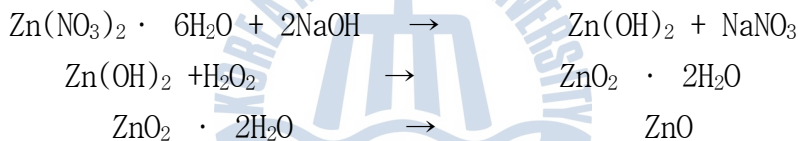


그림 20은 0.07 M, pH 11, 150°C로 합성한 분말의 morphology 특성을 알아보기 위한 SEM 이미지이다. SEM 이미지를 보면 길게 성장된 육각형의 crystals 형태와 연필모양처럼 끝이 뾰족한 형태의 로드가 형성되었다. 이는 150°C의 높은 온도에서 1시간 수열처리로 인해 성장이 많이 된 것으로 보인다.

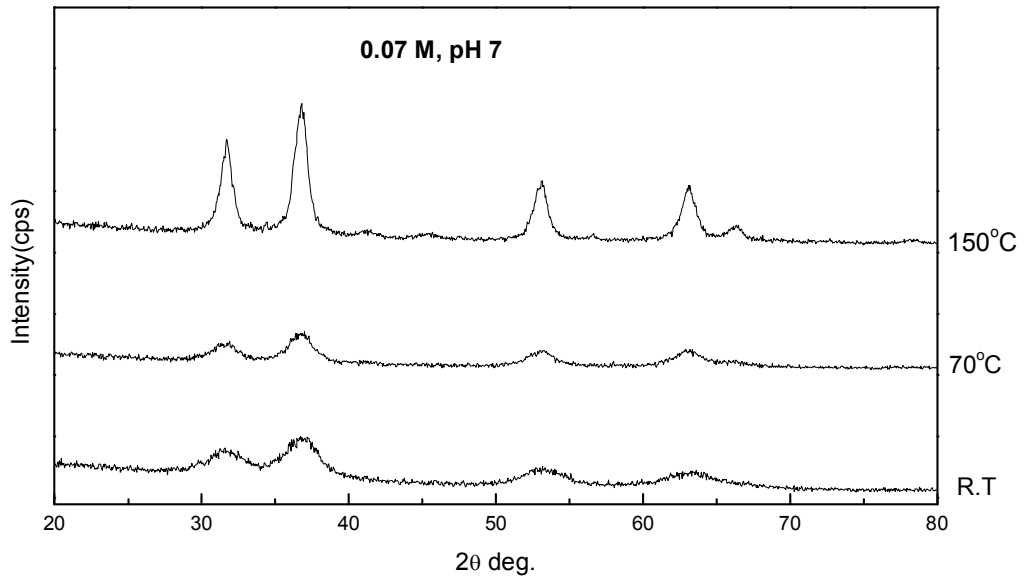
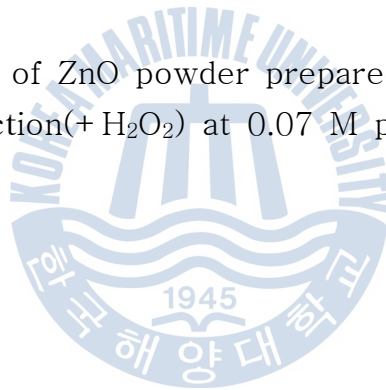


그림 18. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.07 M pH 7.



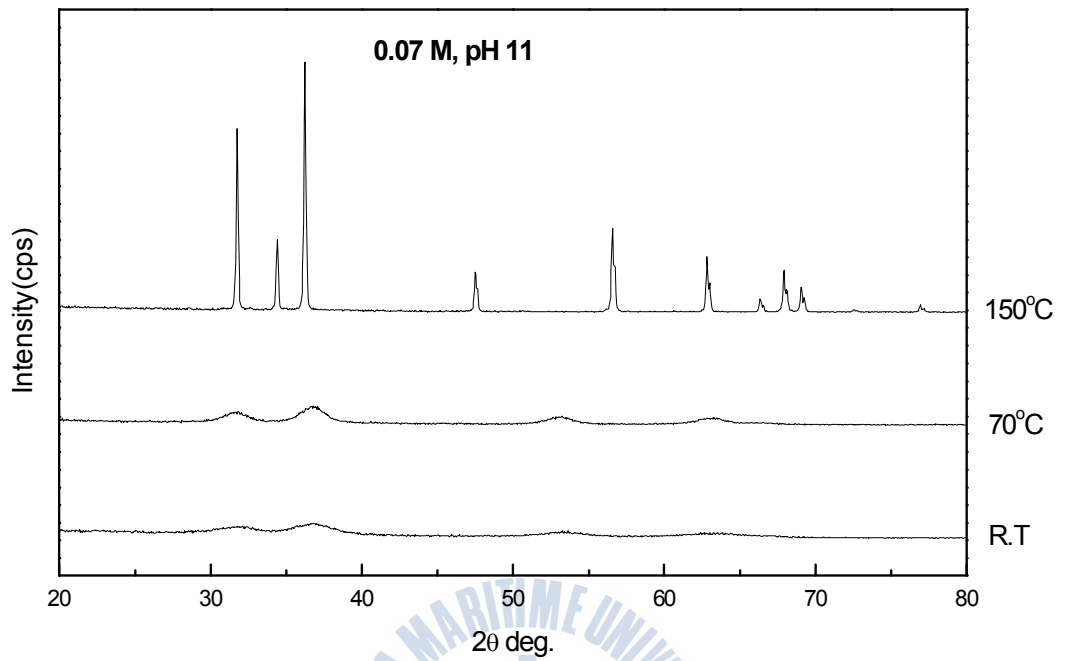


그림 19. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.07 M pH 11.

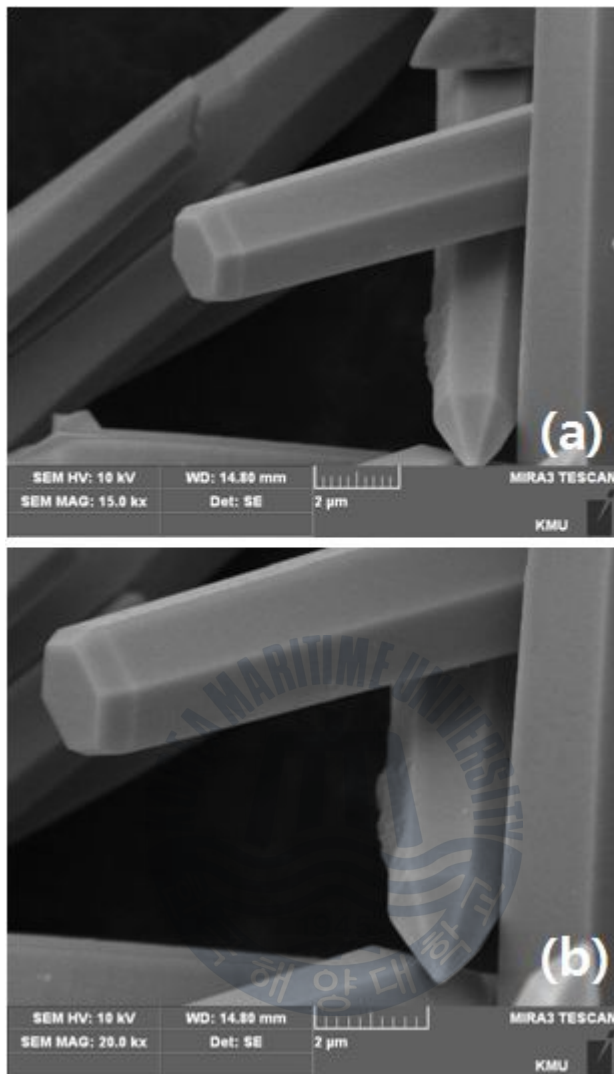


그림 20. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+H₂O₂) at 0.07 M pH 11 and 150°C-1 h.

그림 21과 그림 22는 0.1 M의 용액에 H_2O_2 를 첨가 한 후 pH 7과 pH 11로 각각 고정된 후 온도에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 이 XRD 패턴을 보면 0.1 M pH 7, pH11 모두 150°C에서 JCPDS 카드에 있는 hexagonal wurtzite 구조의 (space group P63mc, $a=0.324$ nm, $c=0.520$ nm) 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났다. 하지만, pH7, 150°C에서 1시간 수열 합성 한 경우에는 미세하게 ZnO_2 의 피크도 나타났다. 다른 조건에서는 모두 ZnO_2 피크가 나타났다.

그림 23(a),(b)는 0.1 M, pH 7, 150°C, 1 hr 수열처리 한 SEM 이미지이고, 그림 23 (c),(d)는 0.1 M, pH 11, 150°C, 1 hr 수열처리 한 SEM 이미지이다. 그림 23(a),(b)를 보면 ZnO_2 분말과 연필모양처럼 끝이 뾰족한 모양의 길게 성장된 로드형태를 확인할 수 있고, 그림 23 (c),(d)를 보면 그림 20처럼 잘 성장된 끝이 뾰족한 육각형의 로드 형태임을 알 수 있다. 역시 150°C의 높은 온도로 인해 로드가 많이 성장되어 분말의 크기가 큰 것을 알 수 있다.

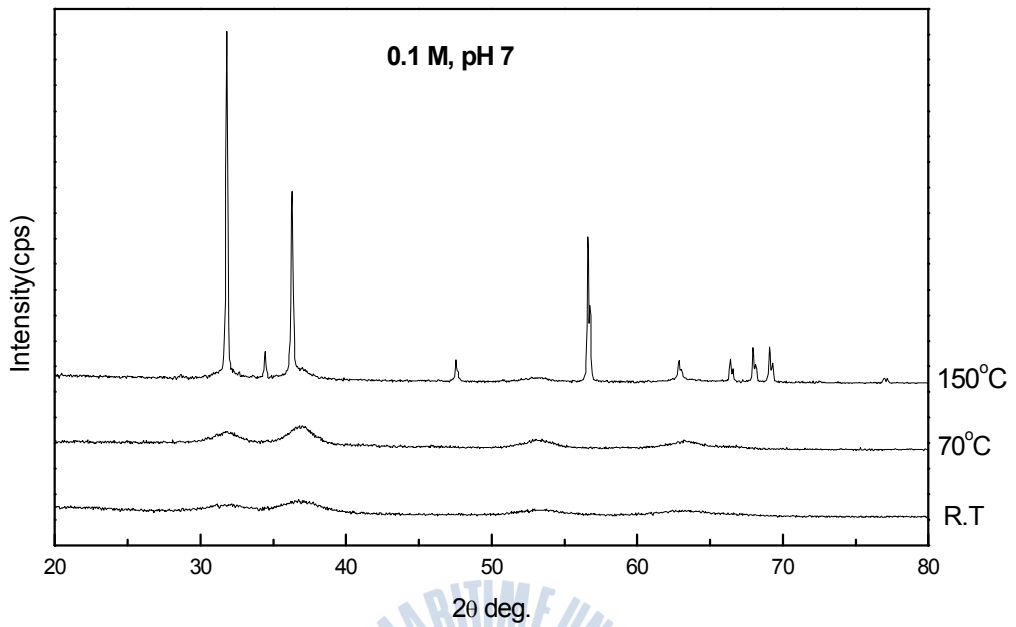
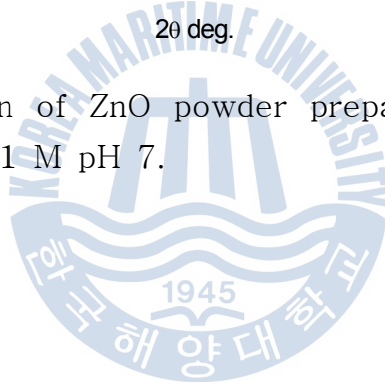


그림 21. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+H₂O₂) at 0.1 M pH 7.



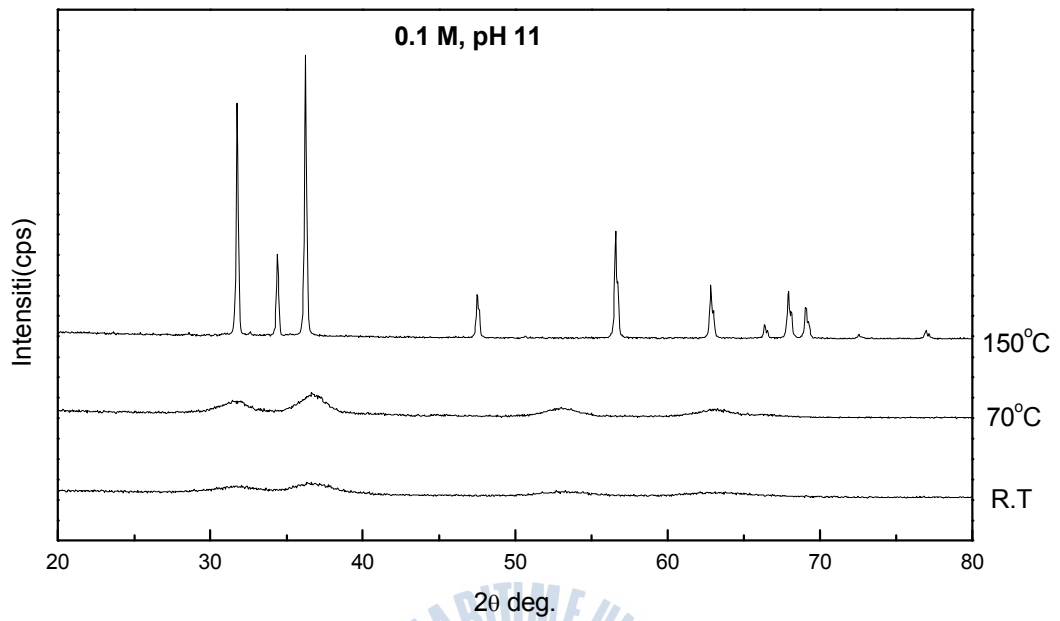
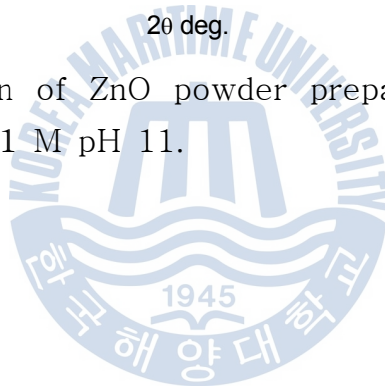


그림 22. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.1 M pH 11.



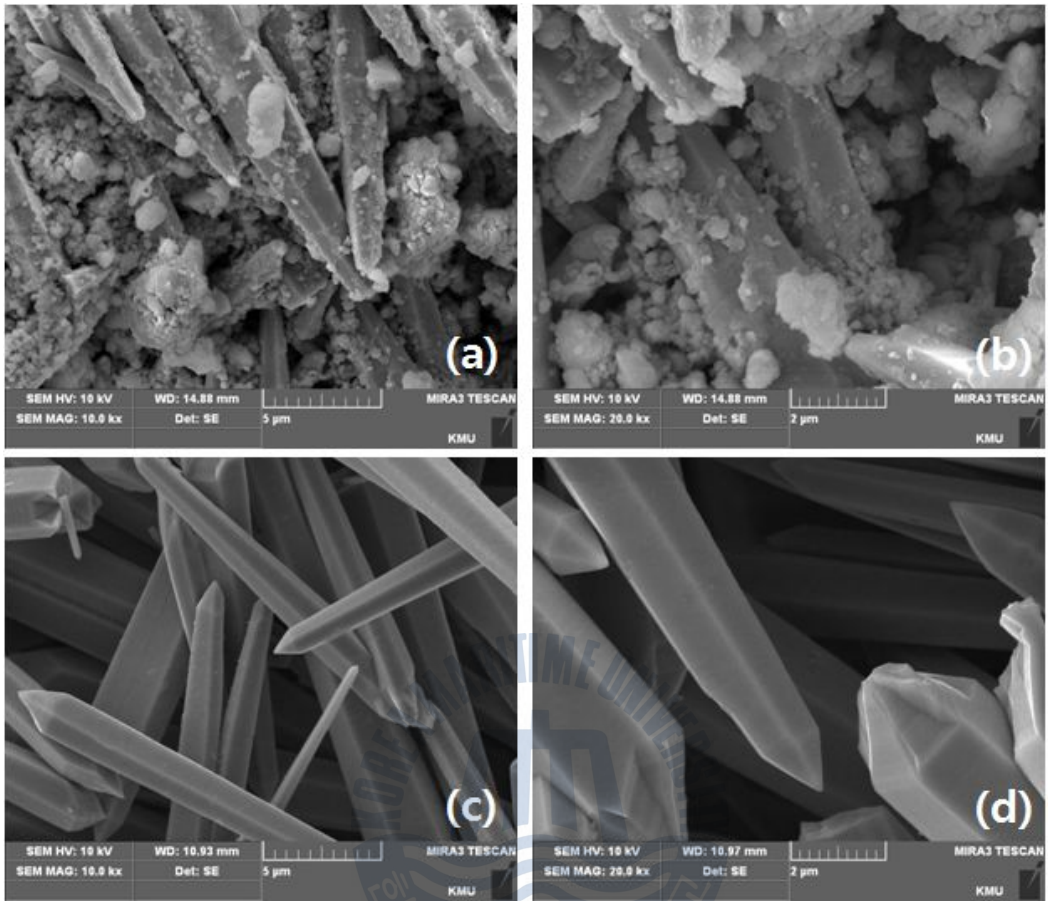


그림 23. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at 0.1 M and 150°C-1 h, with different pH; (a) pH 7 (b) pH 11.

그림 24는 0.3 M pH 7로 고정된 후 H_2O_2 를 첨가하고 온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. $150^\circ C$ 에서 JCPDS 카드에 있는 hexagonal wurtzite 구조의 (space group $P6_3mc$, $a=0.324$ nm, $c=0.520$ nm) 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났지만, ZnO_2 의 피크도 함께 나타났다. 낮은 온도에서는 모두 ZnO_2 의 피크가 나타났다.

그림 25는 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림 25를 보면 ZnO_2 와 ZnO가 섞여있는 것을 알 수 있다. ZnO의 형태는 양 끝이 날카로운 바늘처럼 성장되어 있고, 짧은 로드 형태임을 알 수 있다.



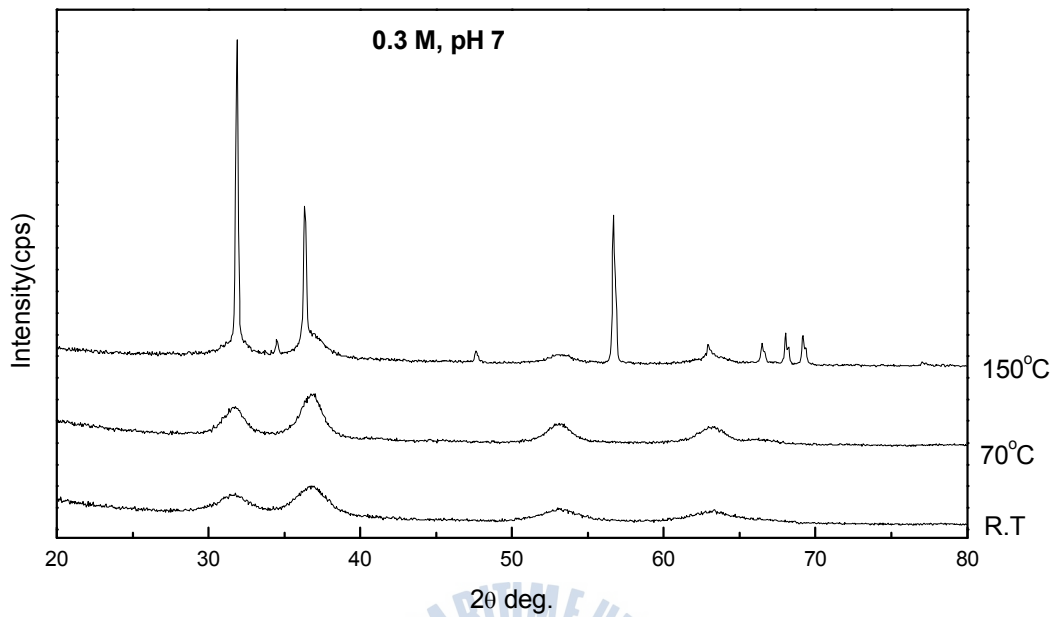
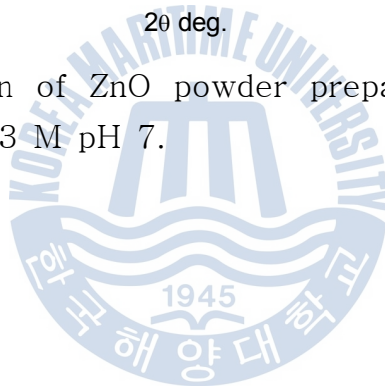


그림 24. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at 0.3 M pH 7.



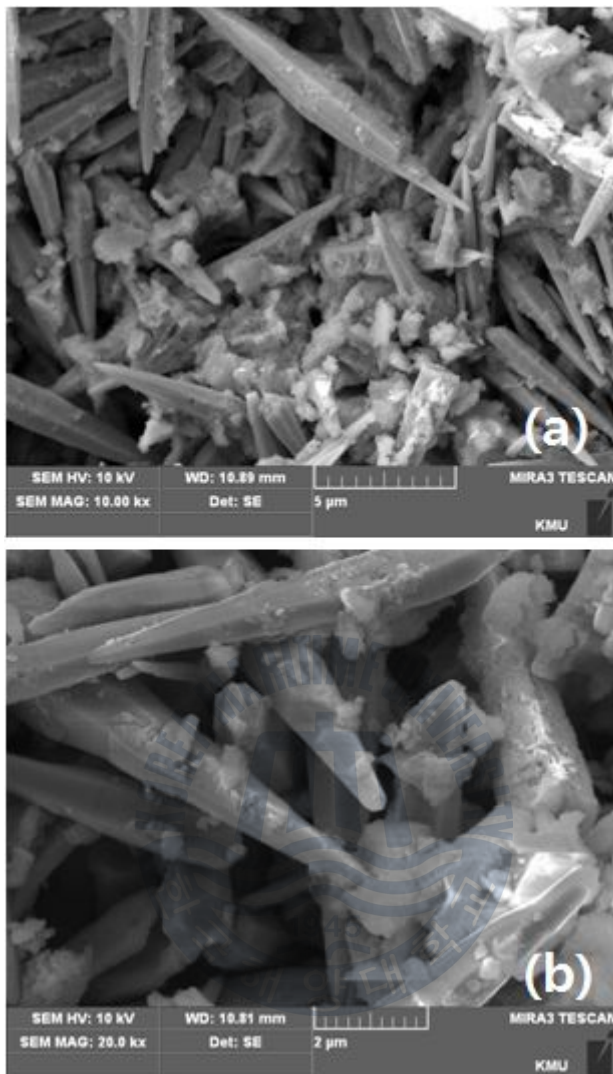


그림 25. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at 0.3 M pH 7 and 150°C-1 h.

4.2.2. 물 농도에 따른 ZnO 분말의 특성

물 농도에 따른 분말 특성을 알아보기 위해 pH를 7로 고정하고 물 농도를 0.07 M, 0.1 M, 0.3 M로 변화시키면서 150°C에서 1시간동안 수열 합성하였다. 그림 26은 이렇게 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절패턴이다. XRD 분석 결과 아주 낮은 물 농도에서는 ZnO₂가 합성되었으며 ZnO가 합성된 물 농도 중에서는 낮은 농도일수록 ZnO 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 이렇게 합성된 분말을 SEM을 이용하여 morphology 특성을 관찰하였고 그 결과를 그림 27에 나타내었다. 그림 27(a)는 ZnO₂, 그림 27(b),(c)는 모두 ZnO₂와 ZnO가 함께 섞여있음을 알 수 있다. 또한, ZnO가 합성된 농도 중에서 낮은 농도일수록(0.1 M) ZnO가 더 크게 성장되었으며, 육각형의 로드 형태로 성장되었다.



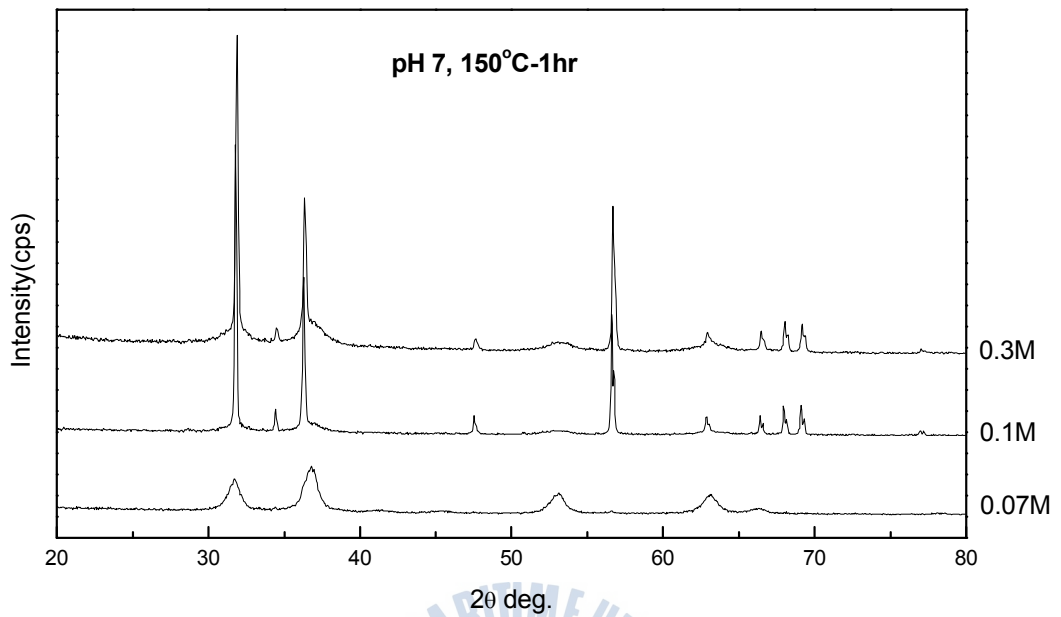
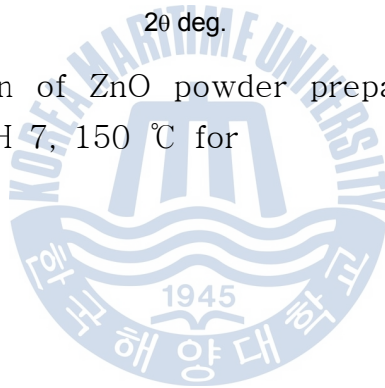


그림 26. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at pH 7, 150 °C for



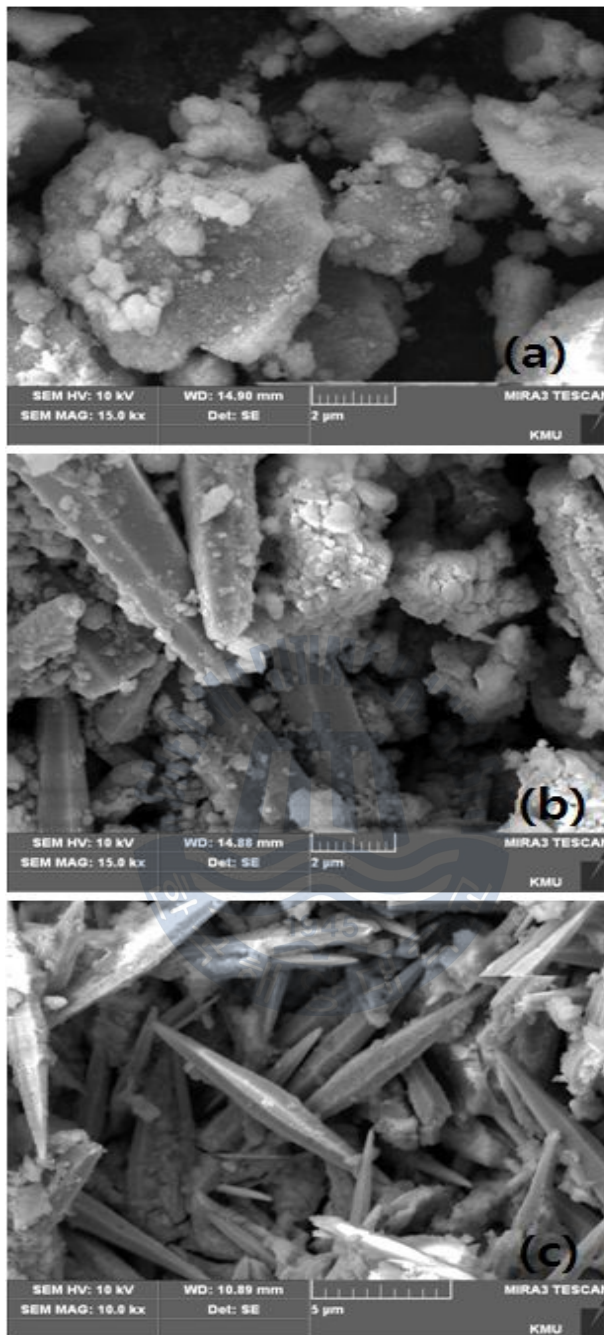


그림 27. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at pH 7 and 150°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.07 M (b) 0.1 M (c) 0.3 M.

그림 28은 pH를 11로 고정하고 몰 농도를 0.07 M, 0.1 M, 0.3 M로 변화시키면서 150°C에서 1시간동안 수열 합성한 ZnO 분말의 XRD 회절패턴이다. XRD 분석 결과 높은 pH에서는 150°C에서 ZnO 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 이렇게 합성된 분말을 SEM을 이용하여 morphology 특성을 관찰하였고 그 결과를 그림 29에 나타내었다. 그림 29를 보면 낮은 농도일수록 크게 성장되었으며, 끝이 뾰족한 육각형의 로드 형태가 되었다. 또한, 농도가 높을수록 ZnO₂와 ZnO가 함께 섞여있다. 이는 ZnO₂가 ZnO로 변태하기 위해서는 더 높은 온도가 필요함을 알 수 있다.



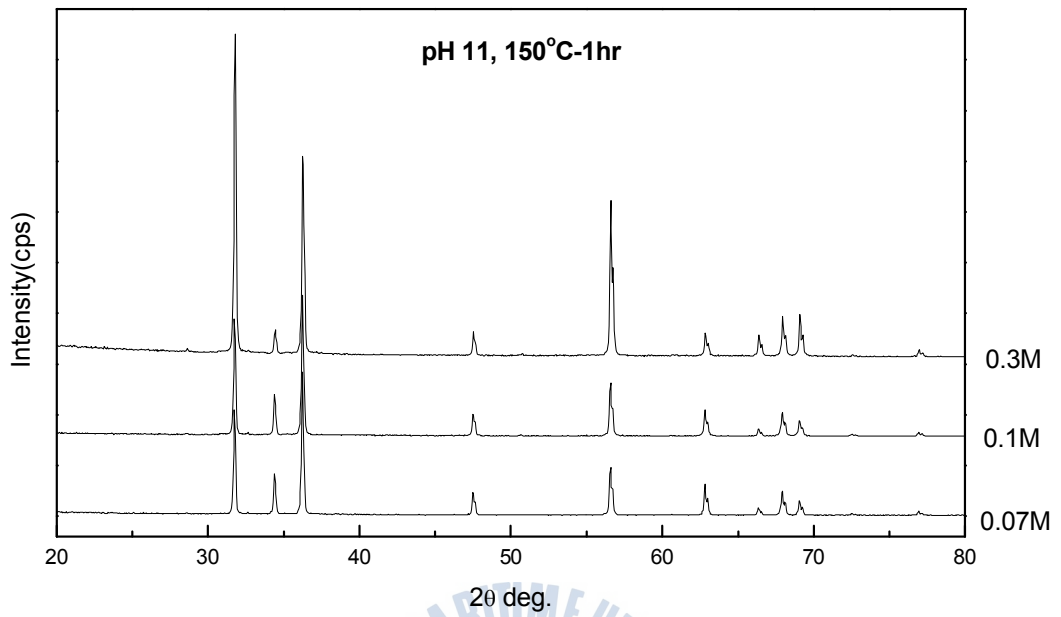
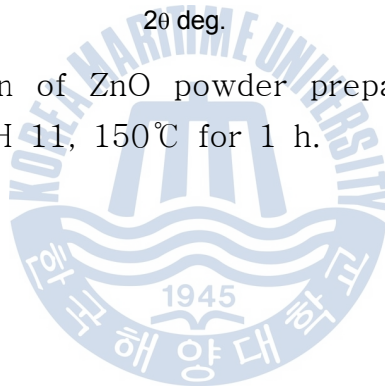


그림 28. XRD pattern of ZnO powder prepared by hydrothermal reaction(+ H₂O₂) at pH 11, 150°C for 1 h.



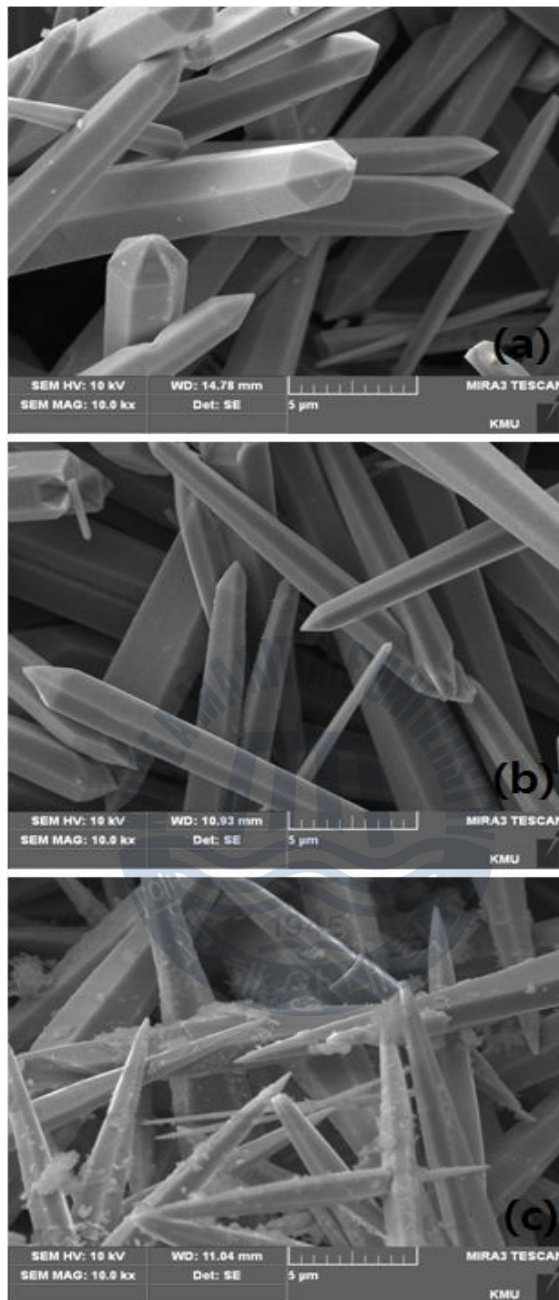


그림 29. SEM morphologies of ZnO particles prepared(+ H₂O₂) at pH 11 and 150°C-1 h, with different precursor concentrations; (a) 0.07 M (b) 0.1 M (c) 0.3 M.

4.3. ZnO 나노로드 성장

그림 30은 Zinc acetate와 $ZnCl_2$ 를 용액을 각각 제조한 후 유리 기판에 dipping coating을 하여 $440^\circ C$ 에서 10분 동안 열처리하여 씨앗층을 형성시킨 후 0.3 M의 pH 7의 ZnO 합성 용액에 유리 기판을 넣은 후 $80^\circ C$ 에서 1시간동안 수열합성 하여 제조한 ZnO rod를 SEM 분석한 이미지이다. 모두 ZnO 나노로드가 유리 기판에 성장되었지만 그림 30(a)의 경우에는 기판에 성장된 ZnO 나노로드가 균일하게 덮여있지 않았으며 수직으로 성장하지 않았다. 하지만 그림 30(b)은 ZnO 나노로드가 유리 기판에 수직으로 성장되었으며 균일하게 덮여있다. 이는 유리 기판에 ZnO rod를 성장시키기에는 $ZnCl_2$ 가 더 유리하다는 것을 말해준다.



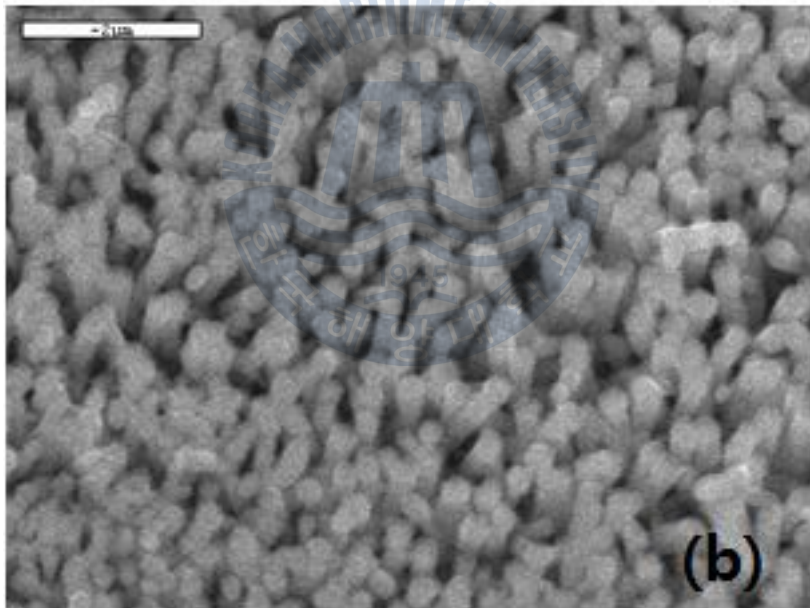
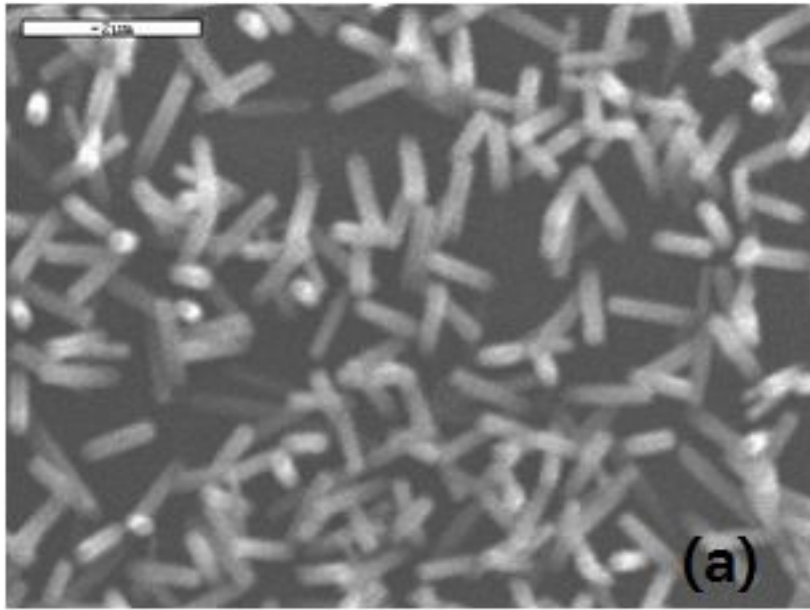


그림 30. Nano-rod formation on Zinc Oxide thin film coated glass substrate(440°C, 10 min) by hydrothermal process from 0.3 M at pH 7, 80°C, 1 h; (a) zinc acetate (b) ZnCl₂.

그림 31은 $ZnCl_2$ 를 용액을 제조해 유리 기판에 dipping coating을 하여 $550^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리하여 씨앗층을 형성시킨 후 0.3 M의 pH 7의 ZnO 합성 용액에 유리 기판을 넣어 $80^{\circ}C$ 에서 1시간동안 수열합성 한 후 분석한 XRD 회절패턴이다. XRD 분석 결과 유리 기판에 ZnO이 잘 성장됨을 알 수 있다. 그림 32는 유리 기판에 성장된 ZnO을 SEM 분석한 사진이다. SEM 분석을 통해 육각형의 ZnO 로드가 유리기판 위에 균일하게 성장하였다.



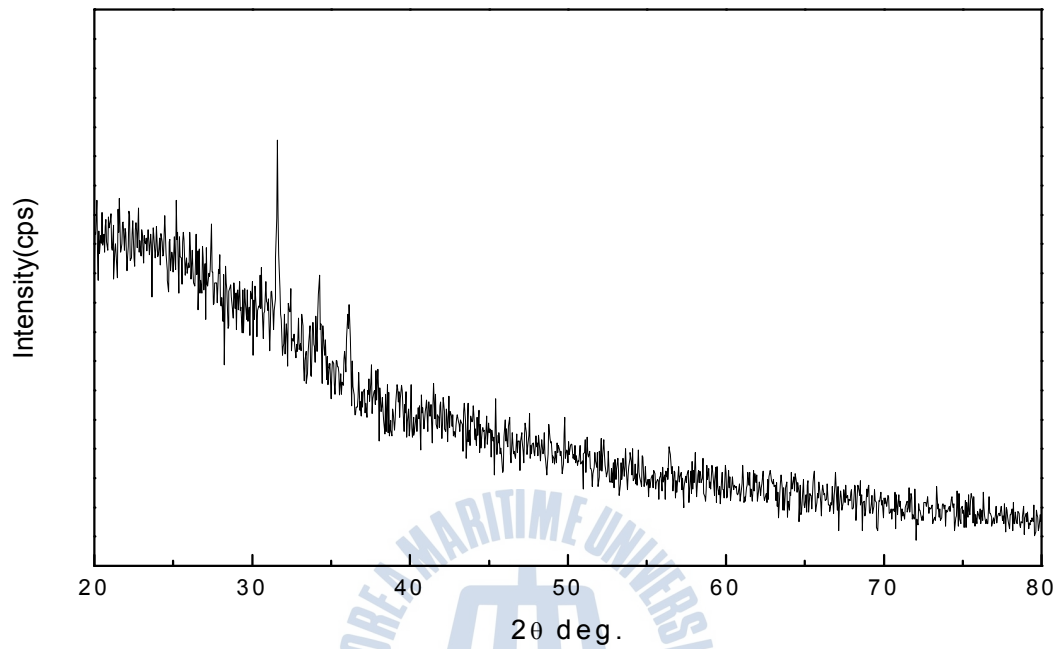


그림 31. XRD pattern of nano-rod formation on Zinc Oxide thin film coated glass substrate(550°C, 1 h) by hydrothermal process from 0.3 M at pH 7, 80°C, 1 h.

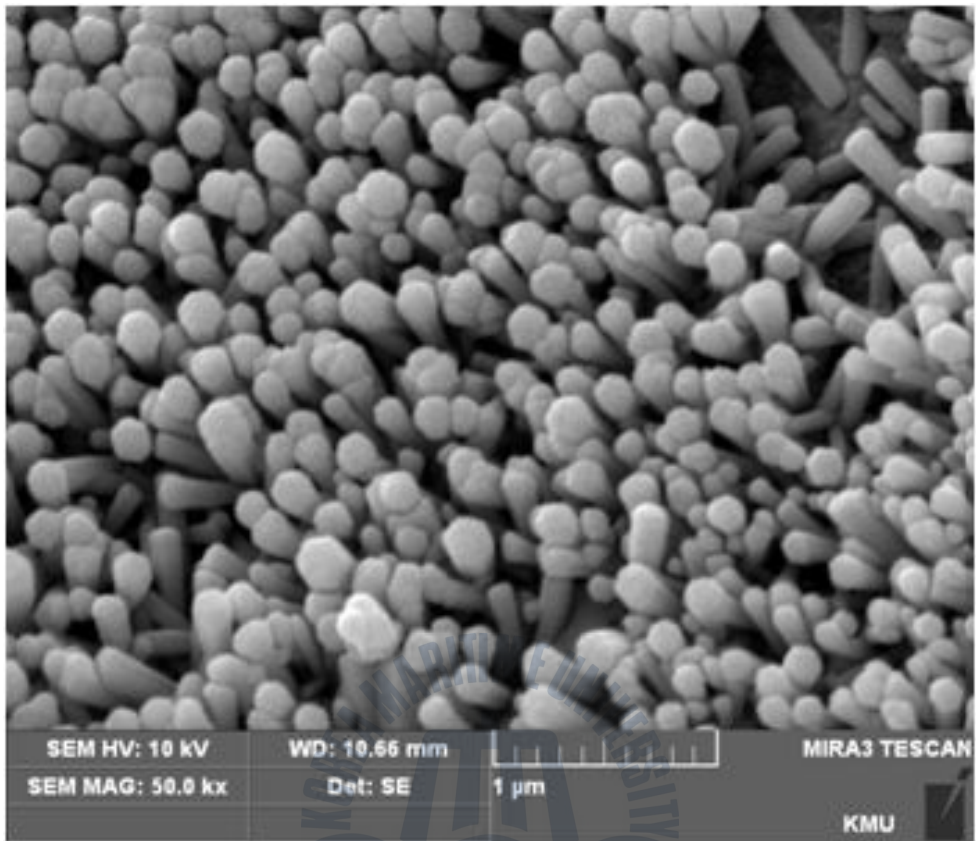


그림 32. Nano-rod formation on Zinc Oxide thin film coated glass substrate(550°C, 1 h) by hydrothermal process from 0.3 M at pH 7, 80°C, 1 h.

5. 결 론

수열합성법을 사용하여 ZnO 나노분말을 합성하였고, nanorod를 성장시켰다. 출발원료는 Zn-nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였고, 수용액의 pH를 조절하기 위해 NaOH를 사용하였으며, H_2O_2 첨가에 따른 분말 형태도 연구하였다. 또한, 기판에 nanorod를 성장시키기 위해 MOD법을 이용하여 용액을 제조하였고 dipping coating으로 ZnO 씨앗층을 만든 후 수열합성법으로 성장시켰다. 본 연구를 통해 얻은 결과를 아래에 구체적으로 나타내었다.

1. X-ray 회절 분석 결과 수열합성법에 의해 제조된 분말은 hexagonal wurtzite 구조의 피크 특성과 일치한 ZnO 피크가 나타났다. 낮은 전구체 농도, 높은 pH, 높은 반응 온도일수록 ZnO가 잘 합성되었다.
2. SEM 분석 결과 반응온도, pH, 전구체의 농도 등 실험조건을 조절하면 짧은 육각형의 tablet crystals, multipods, interconnected or separate rods와 같은 나노구조 형태를 얻을 수 있다. 이는 전구체의 농도, 반응 온도, pH 모두 ZnO 미립자의 핵생성과 성장속도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.
3. H_2O_2 첨가로 인해 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 와 H_2O_2 와의 반응으로 ZnO_2 가 형성되며, 온도와 pH가 높을수록 ZnO_2 에서 ZnO로 합성이 잘 됨을 알 수 있다.
4. 유리 기판에 ZnO nanrod를 성장하기 위해 Zinc acetate와 ZnCl_2 를

MOD법으로 용액을 만들었고, $ZnCl_2$ 를 이용한 경우 ZnO nanorod가 유리 기판에 수직으로 성장되었으며 균일하게 덮여있다.



참고문헌

1. 나노세라믹분말, 한국과학기술정보연구원 1, (2008).
2. L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt, 「Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO」, Journal of Physical Chemistry B, 105, 17, 3350-3352 (2001).
3. T. Fujitani and J. Nakamura, 「Reply to the comment on the effect of ZnO in methanol synthesis catalysis on CU dispersion and the specific activity」, Catalysis Letters, 63, 245-247 (1999).
4. 류혁현, 「수열합성법으로 성장된 산화 아연 나노로드의 전구체 농도에 따른 구조적, 광학적 특성 연구」, 한국진공학회지 18, 73-78 (2009).
5. X. D. Bai, P. X. Gao, Z. L. Wang, and E. G. Wang 「Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts」, Appl. Phys. Lett. 82, 4806 (2003).
6. Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang, and D. P. Yu, 「Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth」, Appl. Phys. Lett. 83, 1689-1691 (2003)
7. J. Koo, M. Lee, J. Kang, C. Yoon, K. Kim, Y. Jeon, and S. Kim, 「Type conversion of n-type silicon nanowires to p-type by diffusion of gold ions」, Semicond. Sci. Technol. 25 (2010)
8. W. I. Park, G. C. Yi, M. Y. Kim and S. J. Pennycook, 「ZnO

nanoneedles grown vertically on Si substrates by non-catalytic vapor-phase epitaxy», *Adv. Mater.* 14 (1841)

9. H. J. Ko, Y. F. Chen, T. Yao, K. Miyajima, A. Yamamoto, T. Goto, 「Biexciton emission from high-quality ZnO films grown on epitaxial GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy», *Appl. Phys. Lett.*, 77, 537 (2000)

10. J. B. Blum and S. R. Gurkovich, 「Sol-gel-derived PbTiO_3 », *J. mater. Sci.*, 20, 4479-4483 (1985)

11. H. Dislich, 「Glassy and crystalline systems from gels : chemical basis and technical application», *J. Non-Crystalline Solids*, 57, 371-388 (1983)

12. J. B. Wachtman and R. A. Haber, 「Ceramic films and coating», Edited by Noyes Pub., Park Ridge, NJ, 224-347 (1992)

13. S. Mahor, A. Banerhee, and K. L. Chopra, 「Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis», *Thin Solid Films*, 108, 333 (1983)

14. W. E. Garner, 「Chemistry of the solid state», Academic Press, New York, N. Y., 45-49 (1955)

15. 박상준, 「Glycol Process법에 의한 ZnO nano-powders의 제조 및 전기적 특성에 관한 고찰», 5-7 (2004)

16. 나노세라믹분말, 한국과학기술정보연구원, 7-13 (2008)

17. 김현기, 「수산화물 원료를 사용한 수열합성법에 의한 BaTiO_3 의 제조 및 물성», 18-21 (2005)

18. S. E. Pratsinis, 「Flame aerosol synthesis of ceramic powders»,

Prog. Energy Combust. Sci., 24, 197-219 (1998)

19. P. Stamatakis, C. A. Natalie, B. R. Palmer, W. A. Yuill, 「Research needs in aerosol processing」, Aerosol Sci. Tech., 14 [3] 316 - 321 (1991)

20. M. S. Wooldridge, 「Gas-phase combustion synthesis of particles」, Prog. Energy Combust. Sci. 24, 63-87 (1998)

21. S. E. Pratsinis, T. T. Kodas, 「Manufacturing of materials by aerosol processes」, In Aerosol Measurement, eds. K. Willeke and P. Baron, Van Nostrand Reinhold, New York, 721-746 (1993)

22. G. L. Messing, S. C. Zhang and G. V. Jayanthi, 「Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis」, J. Am. Ceram. Soc., 76 2707-2726 (1993)

23. A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym and Y. Xiong, 「Aerosol processing of materials」, Aerosol Sci. Technol. 19, 411 (1993)

24. S. E. Pratsinis, S. V. R. Mastrangelo, 「Material synthesis in aerosol reactors」, Chem. Eng. Prog., 85(5), 62-66 (1989)

25. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth, and B. H. Kear, 「Chemical vapor synthesis of nanos- tructured ceramics」, Nanostruct. Mater., 4, 345 (1994)

26. A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, B. H. Kear, R. D. Hunt, 「On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis 」, Nanostruct. mater., 11(4), 545-552 (1999)

27. G. Skandan, Y. J. Chen, N. Glumac, B. H. Kear, 「Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames」 Nanostruct. Mater.

11, 149-158 (1999)

28. T. Nadu, 「Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study」, Sci. Technol. Adv. Mater., 9, 7 (2008)

