

습식공정 기반 ITO 기판 위 산화아연 나노로드 모폴로지 제어

Morphology Control of ZnO Nanorods on ITO Substrates in Solution Processes

신경식¹, 이삼동², 정순욱², 이상우², 김상우^{1,a}

(Kyung-Sik Shin¹, Sam-Dong Lee², Soon-Wook Jeong², Sang Woo Lee², and Sang-Woo Kim^{1,a})

Abstract

We report growth of vertically well-aligned zinc oxide (ZnO) nanorods on indium-tin oxide (ITO)/glass substrates using a simple aqueous solution method at low temperature via control of the ZnO seed layer morphology. ZnO nanoparticles acting as seeds are pre-coated on ITO-coated glass substrates by spin coating to control distribution and density of the ZnO seed nanoparticles. ZnO nanorods were synthesized on the seed-coated substrates in a dipping process into a main growth solution. It was found that the alignment of ZnO nanorods can be effectively manipulated by the spin-coating speed of the seed layer. A grazing incidence X-ray diffraction pattern shows that the ZnO seed layer prepared using the higher spin-coating speed is of uniform seed distribution and a flat surface, resulting in the vertical growth of ZnO nanorods aligned toward the [0001] direction in the main growth process.

Key Words : ZnO, Nanorod, Solution process, ITO, Morphology control

1. 서론

Zinc oxide (ZnO)는 상온에서 3.37 eV의 넓은 band gap, 60 meV의 큰 exciton binding energy, 높은 투과도, 빠른 전하 이동도 등의 우수한 광학적, 전기적, 화학적 특성을 나타내는 산화물 반도체이다. 현재 ZnO는 발광다이오드, 센서, 투명전극, 태양전지와 같은 다양한 분야의 소자 및 소재에 적용시키기 위해 다양한 구조적 개발과 그 특성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있는 상황이다 [1,2]. ZnO 나노구조를 제어하기 위한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며, 최근에 우수한 전기적, 광학적 특성을 나타내는 1차원 구조의 ZnO 나노로드는 전 세계적으로 많은 관심을 받고 있다[3]. 현재 ZnO 나노구조를 합성하기 위해 metalorganic

chemical vapor deposition[4], pulsed laser deposition[5], sputtering, molecular beam epitaxy[6] 등과 같은 physical한 방법을 주로 이용하고 있으나 이러한 physical한 방식의 경우 일반적으로 고온 공정, 고가의 장비, 복잡한 공정과 차세대 플렉시블 디바이스 적용에 많은 어려움 등의 단점을 가지고 있어 이러한 문제점들을 극복할 수 있는 새로운 방법의 개발이 불가피한 상황이다. 또한 현재 많은 디스플레이 및 에너지 소자에 사용되고 있는 indium-tin oxide (ITO)/glass 기판의 경우, ITO의 고온 상분리에 의한 표면저항증가 및 glass 기판의 열적 데미지 문제로 인해 고온 공정의 physical한 방식을 기반으로한 ITO/glass 기판 위에 수직 배향된 ZnO 나노로드의 성장 및 모폴로지 제어가 매우 어려운 상황이다.

본 연구에서는 위의 단점을 극복할 수 있는 저온공정인 aqueous solution method[7,8]를 사용하여 상압 및 저온(90°C)에서 ITO/glass 기판 위에 ZnO 나노로드를 합성하고 ZnO 나노파티클을 씨드층 제어를 통해 ZnO 나노로드의 모폴로지 제어 및 물성을 평가하였다.

1. 성균관대학교 신소재공학부

(경기도 수원시 장안구 천천동 300)

2. 금오공과대학교 신소재시스템공학부

a. Corresponding Author : kimsw1@skku.edu

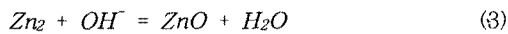
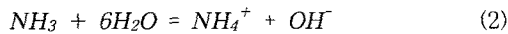
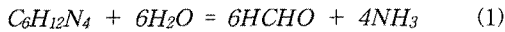
접수일자 : 2009. 8. 12

1차 심사 : 2009. 9. 1

심사완료 : 2009. 10. 22

2. 실험

ZnO 나노로드를 합성하기 위하여 먼저 아세트산, 메탄올, 초순수 순서로 ITO/glass 기판을 담근 후에 초음파세척기를 이용하여 각각 30분 동안 세척을 진행하였다. 씨드층을 증착하기 위해 Zn acetate (10 mM)와 메탄올의 혼합용액 제작하였다 [9]. 균일한 씨드층을 증착하기 위하여 스펀코팅을 이용하여 기판 위에 혼합용액을 떨어뜨리고 1000 rpm, 3000 rpm 및 5000 rpm의 속도로 각각 20 초 동안 스펀코팅을 한 후 180°C 핫플레이트 위에 상압에서 5분 동안 건조시켰다. 씨드의 밀도를 높이기 위해 위의 공정을 각각 5번 반복한 후 씨드층과 기판과의 접착력을 높이기 위해서 최종적으로 180°C 핫플레이트 위에 30분간 열처리를 하였다. 그 다음 단계로 ZnO 나노로드를 형성하기 위해 씨드가 증착된 기판을 Zn nitrate, HMT (hexamethylenetetramine)와 초순수의 혼합용액 안에 담궈 용액온도를 90°C로 유지시키고 4시간 동안 합성하였다. aqueous solution method를 이용한 ZnO 나노로드의 성장 메카니즘은 다음의 화학반응식에 의해 정의된다.



성장된 ZnO 나노로드의 구조와 결정성 분석을 관찰하기 위해 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), in-house X-ray diffraction (XRD) 및 grazing incidence wide-angle X-ray diffraction (GIWAXS) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 씨드증착 공정시 스펀코팅 속도변화 (1000, 3000 및 5000 rpm)에 따른 성장된 ZnO 나노로드의 모폴로지를 보여주는 FE-SEM이미지이다. 그림을 통해, 성장된 구조물은 ZnO 결정구조의 육각기둥 형태를 가지고 대략 100~150 nm의 지름과 1.7 μm의 길이로 성장되었음을 확인할 수 있었다.

그림 1(a)는 씨드 증착시 스펀코팅의 속도를 1000 rpm일 때 성장된 ZnO 나노로드의 FE-SEM 이미지이다. ZnO 나노로드의 성장이 기판 위로

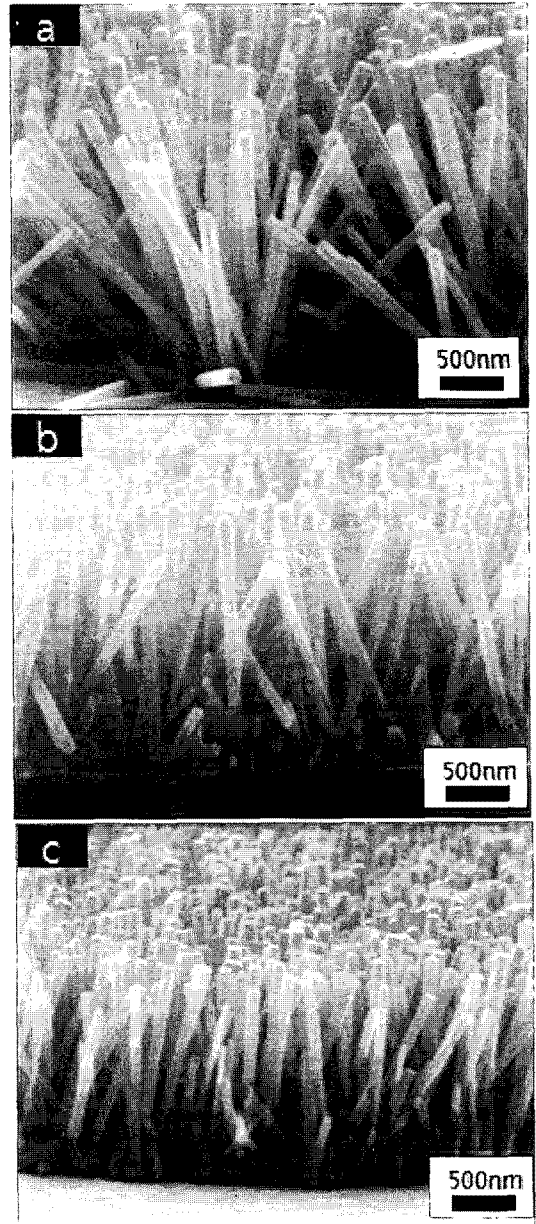


그림 1. ITO/glass 기판 위에 스펀코팅으로 씨드 증착 후 성장된 ZnO 나노로드의 FE-SEM 이미지. 스펀코팅 속도 (a) 1000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 5000 rpm로 각각 씨드 증착 후 성장된 ZnO 나노로드의 이미지.

Fig. 1. FE-SEM images of ZnO nanorods on ITO/glass substrate versus rpm of spin coating. (a) 1000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 5000 rpm

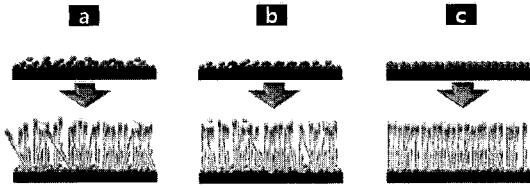


그림 2. 스피ن코팅의 속도에 따른 씨드층 증착 형태와 그에 따른 ZnO 나노로드 성장 방향의 모식도. (a) 1000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 5000 rpm.

Fig. 2. Schematic of morphology of deposited ZnO seed-layer and grown ZnO nanorods by rpm of spin coating. (a) 1000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 5000 rpm

매우 불규칙한 방향으로 성장 되었으며, 기판 위에 ZnO 나노로드가 성장되지 않은 부분을 관찰할 수 있다. 또한, 나노로드의 지름과 길이가 전체적으로 불균일하게 성장된 것을 알 수 있다. 그림 (a), (b) 를 비교해 보면, 스피ن코팅 속도가 1000 rpm에서 3000 rpm으로 증가함으로써 ZnO 나노로드의 배향성이 기판으로부터 수직방향으로 개선된 것을 관찰할 수 있다. 그뿐만 아니라 ZnO 나노로드의 지름, 길이 및 밀도 등이 좀 더 균일하게 성장되었음을 알 수 있다. 그림 (c)를 통해 스피ن코팅 속도 5000 rpm으로 씨드 증착 후 ZnO 나노로드의 성장이 보다 수직성장된 ZnO 나노로드가 조밀하게 성장되었음을 알 수 있다. 즉, ITO/glass 기판 위에 ZnO 나노로드의 수직 성장을 위해 적절한 씨드층 증착 조건이 필요하다는 것을 말할 수 있다.

그림 2는 스피ن코팅을 이용하여 ZnO 씨드층 증착시 rpm에 따른 씨드층 형태와 그에 따른 ZnO 나노로드의 성장을 나타내는 모식도이다.

스핀코팅을 이용하여 씨드를 증착할 때 rpm과 시간은 증착되는 씨드층의 균일도에 많은 영향을 미친다. (a)는 스피ن코팅을 1000 rpm으로 했을 때 씨드가 증착되는 형태를 나타내는 모식도이다. 씨드층의 표면 roughness가 높고 두께가 불균일하게 증착되며 ZnO 나노로드는 표면적이 큰 부분부터 결정화가 이루어지게 되고 나노로드의 성장되는 시간의 차이로 사이즈가 불균일하게 된다. 또한 불규칙한 결정방향을 씨드층에 의해 ZnO 나노로드는 씨드의 결정성의 영향으로 인해 불규칙한 방향으로 성장한다고 판단된다. (b), (c)이미지는 각각 3000 rpm, 5000 rpm일 때 모식도이다. 스피ن코팅의

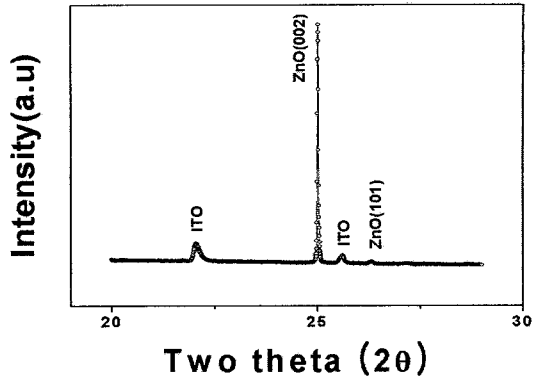


그림 3. 스피ن코팅의 속도 5000 rpm으로 씨드 증착 후 성장된 ZnO 나노로드의 XRD pattern 이미지.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of grown ZnO nanorods after deposition of seed-layer by 5000 rpm of spin coating.

rpm이 높아질수록 원심력에 의해 씨드층의 두께가 균일해지고, 이로 인해 씨드층의 표면의 표면적은 좀 더 균일하게 된다. 이는 ZnO 나노로드가 조밀하게 성장되도록 한다. 즉, 일정한 스피ن코팅 시간 하에서 적절한 rpm에 의해 균일한 ZnO 씨드층의 증착이 이루어지고 이로 인해 ZnO 나노로드의 수직성장이 이루어지게 된다. 실험을 통해 FE-SEM에서 보여진 것과 같이 스피ن코팅에 의한 씨드층의 균일성 제어와 수직성장은 밀접한 관계를 가진다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 스피ن코팅의 속도 5000 rpm으로 씨드층 증착 후 수직성장된 ZnO나노로드의 XRD pattern 결과이다. 이 결과를 통해 성장된 ZnO나노로드는 (101), (002) 결정방향을 갖는 hexagonal wurzite 결정구조 (JCPDS No. 36-1451, a=3.2495 Å, c=5.2069 Å)[10]로 성장했고 (002)방향의 강한 피크가 관찰됨으로써 대부분의 ZnO 나노로드가 기판 위로부터 c축 성장이 되었음을 알 수 있다. 그 외에 미세하게 ZnO (010)방향의 피크와 ITO 기판과 관련된 피크가 관찰되었다.

그림 4는 수직성장된 ZnO 나노로드와 ITO 헤테로구조를 측정된 역격자 내의 기판 방향에 따른 GIWAXS diffraction spectra와 일반적인 θ -2 θ 스캔과 관련된 식 (4)에 의한 powder diffraction profiles를 측정된 결과이다[11].

$$Q = 4\pi\sin(2\theta/2)/\lambda \tag{4}$$

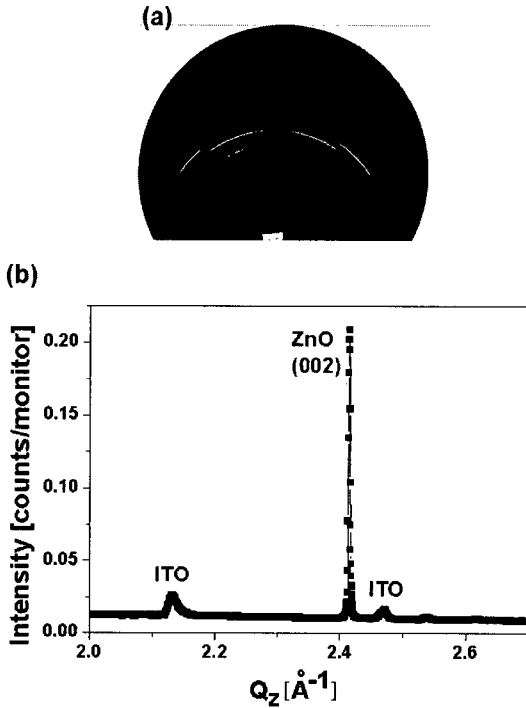


그림 4. 스피코팅의 속도 5000 rpm으로 씨드 증착 후 성장된 ZnO 나노로드와 ITO 헤테로구조를 측정된 역격자 내의 기판 방향에 따른 (a) GIWAXS diffraction spectra 와 (b) powder diffraction profile. 이 결과는 포항방사광가속기의 synchrotron x-ray source를 이용하여 측정되었음.

Fig. 4. (a) GIWAXS diffraction spectra of ZnO nanorods(5000 rpm). (b) Powder diffraction profiles along the substrate normal direction in reciprocal space measured on the ZnO nanorod/ITO.

그림 4(a)로부터 GIWAXS 측정상의 ZnO나노로드에 해당되는 링형태의 powder는 ITO/glass 위에 성장된 ZnO 나노로드가 균일한 분포 (002) 면 방향으로 균일한 배열로 성장되었고 기판으로부터 약간 기울어 성장된 것을 나타낸다. 그림 4(b)와 그림 3의 결과를 비교해 보면, ZnO의 (0002) 방향과 관련된 24.1 \AA^{-1} 에 위치한 피크가 관찰됨으로써 확실하게 c축 성장을 하였음을 확인할 수 있었고 높은 결정성을 가지는 ZnO 나노로드가 성장됐음을 알 수 있었다. ITO에 관련된 피크는 ITO/glass 기판 위에 ZnO 나노로드 성장시 공정단계 중 건

조과정에서 온도에 의한 결정화가 이루어져 미세한 피크 검출되었다.

4. 결론

본 연구는 aqueous solution method를 이용하여 씨드 증착시 스피 코팅을 이용하여 씨드층의 균일 증착과 이를 이용해 저온에서 ITO/glass 기판 위에 ZnO 나노로드의 수직 성장에 대한 연구를 진행하였다. FE-SEM을 통하여 스피 속도에 따라 씨드층의 morphology에 영향을 미치고 이로 인해 ZnO 나노로드의 배향성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었으며 씨드층의 밀도를 조절하고 두께를 균일하게 함으로써 ZnO 나노로드 수직성장이 되었다. 이를 통해 ZnO 나노로드의 성장제어는 씨드층 제어와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

또한 XRD pattern, GIWAXS를 통해 aqueous solution method를 통해 성장된 ZnO 나노로드의 수직 성장을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2008-331-D00294).

참고 문헌

- [1] R. A. Beckman, E. Johnston-Halperin, N. A. Melosh, Y. Luo, J. E. Green, and J. R. Heath, "Fabrication of conducting Si nanowire arrays", J. Appl. Phys., Vol. 96, Iss. 10, p. 5921, 2004.
- [2] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. von Driel, "1. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres", Nature (London), Vol. 405, p. 437, 2000.
- [3] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. D. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers", Science, Vol. 292, No. 5523, p. 1897, 2001.

- [4] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu, and H. Shen, "ZnO schottky ultraviolet photodetectors", *J. Cryst. Growth*, Vol. 225, Iss. 2, p. 110, 2001
- [5] J. H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, "Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition", *J. Cryst. Growth*, Vol. 226, Iss. 4, p. 493, 2001.
- [6] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, and K. Koumoto, "Low-temperature fabrication of light-emitting zinc oxide micropatterns using self-assembled monolayers", *Adv. Mater.*, Vol. 14, Iss. 6, p. 418, 2002.
- [7] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt, "Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, Iss. 17, p. 3350, 2002.
- [8] L. Vayssieres, "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions", *Adv. Mater.*, Vol. 15, Iss. 5, p. 464, 2003.
- [9] K.-K. Kim, S.-D. Lee, H. Kim, J.-C. Park, S.-N. Lee, Y. Park, S.-J. Park, and S.-W. Kim, "Enhanced light extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes with ZnO nanorod arrays grown using aqueous solution", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, Iss. 7, p. 071118, 2009.
- [10] J. J. Wu and S. C. Liu, "Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition", *Adv. Mater.*, Vol. 14, Iss. 3, p. 215, 2002.
- [11] S.-W. Kim, S. Fujita, M.-S. Yi, and D. H. Yoon, "Catalyst-free synthesis of ZnO nanowall networks on Si₃N₄/Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 253114, 2006.