

# 스핀코팅 방법으로 제작된 ZnO 나노 섬유질 박막의 전구체 농도에 따른 표면 및 광학적 특성

김민수<sup>a</sup> · 김군식<sup>a</sup> · 임광국<sup>a</sup> · 조민영<sup>a</sup> · 전수민<sup>a</sup> · 최현영<sup>a</sup>  
이동울<sup>b</sup> · 김진수<sup>c</sup> · 김종수<sup>d</sup> · 이주인<sup>e</sup> · 임재영<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

<sup>b</sup>삼성 LED Epi-manufacturing Technology, 수원 442-743

<sup>c</sup>전북대학교 신소재공학부, 전주 561-756

<sup>d</sup>영남대학교 물리학과, 경산 712-749

<sup>e</sup>한국표준과학연구원 첨단장비기술센터, 대전 305-340

(2010년 8월 11일 받음, 2010년 9월 17일 수정, 2010년 11월 4일 확정)

스핀코팅 방법을 이용하여 다양한 농도의 전구체로 ZnO 나노 섬유질 박막(ZnO nano-fibrous thin films)을 성장하였고, 그에 따른 표면 및 광학적 특성 변화를 scanning electron microscopy (SEM)와 photoluminescence (PL)을 이용하여 측정하였다. 전구체 농도가 0.4 mol (M) 이하 일 때는 성장률이 낮아 ZnO 핵생성만이 되었고, 0.6 M 이상일 때 ZnO 박막은 나노 섬유질 구조가 되었다. 전구체 농도가 더욱 증가함에 따라 ZnO 나노 섬유질의 굵기가 굵어졌고 ZnO 박막의 두께도 단계적으로 두꺼워졌다. 전구체 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노 섬유질 박막의 photoluminescence (PL)의 근밴드 가장자리 광방출(near-band-edge emission) 피크 세기와 full-width at half-maximu (FWHM)이 증가하였고, 깊은 준위 광방출(deep-level emission) 피크는 적색편이(red-shift)하였다.

주제어 : 산화아연, 스핀코팅 방법, 졸-겔, 주사전자현미경, 포토루미네센스

## I. 서 론

ZnO는 육방정계 형태의 wurtzite 결정구조를 가지고 있으며, 밴드갭 에너지  $E_g$ 가 약 3.4 eV인 직접천이형 반도체이다. 특히, ZnO의 엑시톤 결합에너지가 ~60 meV로써 GaN (~25 meV), ZnSe (~19 meV) 등의 화합물 반도체보다 매우 큰 결합에너지를 가지고 있으며, 가시광영역에서 높은 광투과도와 굴절률을 가지고 있어 고품위 광소자 제작과 응용에 매우 유리한 특성을 가지고 있다. 또한, 고에너지 radiation에서도 매우 안정하여 극한의 환경이나 우주공간에서도 활용이 가능하다. ZnO는 현재 blue 및 UV 광소자 [1], varistor [2], 투명전자소자 [3], surface acoustic wave 소자 [4], piezoelectric transducers [5], 가스센서 [6], 태양전지 [7] 등의 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다.

ZnO는 molecular beam epitaxy (MBE) [8], chemical vapor depositon (CVD) [9], radio frequency (RF) sputter

[10], pulsed laser deposition (PLD) [11], atomic layer deposition (ALD) [12] 등과 같은 여러 가지 방법으로 성장되고 있다. 하지만 이러한 성장 방법들은 진공 분위기에서 높은 온도로 성장이 이루어지기 때문에 높은 유지비용이 요구되고 기판 선택이 제한적이다. 이러한 문제점들을 해결하고 보다 간편하게 ZnO를 성장할 수 있는 dip coating [13], spray pyrolysis [14], spin coating [15] 등의 성장 방법들이 연구되고 있다. 이 중 스핀코팅 방법은 스핀코터 (spin-coater)를 이용하여 대기 중에서 간편하게 넓은 면적의 기판에 ZnO 박막을 제작할 수 있으며 스핀코팅 횟수 및 회전 속도, 전구체의 농도 및 pH 등의 성장 조건에 의해 특성 변화가 가능하다.

본 연구에서는 다양한 농도를 갖는 전구체 용액을 이용하여 ZnO 나노 섬유질 박막(ZnO nano-fibrous thin films)을 성장하였고, 그에 따른 표면 및 광학적 특성을 scanning electron microscopy (SEM)과 photoluminescence (PL)를 이용하여 분석하였다.

\* [전자우편] jyleem@inje.ac.kr

## II. 실험 과정

ZnO 나노 섬유질 박막은 p-type Si (100) 기판 위에 스핀코팅 방법으로 성장하였다. Fig. 1은 스핀코팅 방법을 이용하여 ZnO 나노 섬유질 박막의 성장 과정을 나타낸 차트(chart)이다. ZnO 나노 섬유질 박막 성장에 사용될 전구체의 용액은 zinc acetate dehydrate [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ]를, 용매로는 2-methoxyethanol ( $CH_3OCH_2CH_2OH$ )을, 안정제로는 monoethanolamine ( $C_2H_7NO$ )을 사용하였다. Zinc acetate dehydrate를 2-methoxyethanol에 용해시킨 후, monoethanolamine을 첨가하였다. 이때 용질인 Zinc acetate dehydrate와 용매인 2-methoxyethanol의 비율을 조절하여 전구체의 농도를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mol (M)로 변화를 주었다. 균질하고 투명한 용액을 얻기 위하여 60°C에서 2시간 동안 교반시켜 준 후, 24시간 동안 상온에서 냉각시켰다. 준비된 sol 용액을 Si 기판 위에 스핀코팅 하기 전에 Si 기판 표면의 유기물을 제거하기 위하여 아세톤으로 10분간 초음파 세척한 후, 에탄올로 10분간 초음파 세척하였다. 그리고 증류수로 깨끗이 세척한 후에 질소가스(99.9999%)로 건조시켰다. 준비된 sol 용액을 Si 기판 표면을 충분히 덮을 만큼 떨어뜨린 후에 3,000 rpm으로 20초간 스핀코팅을 하였다. 남아

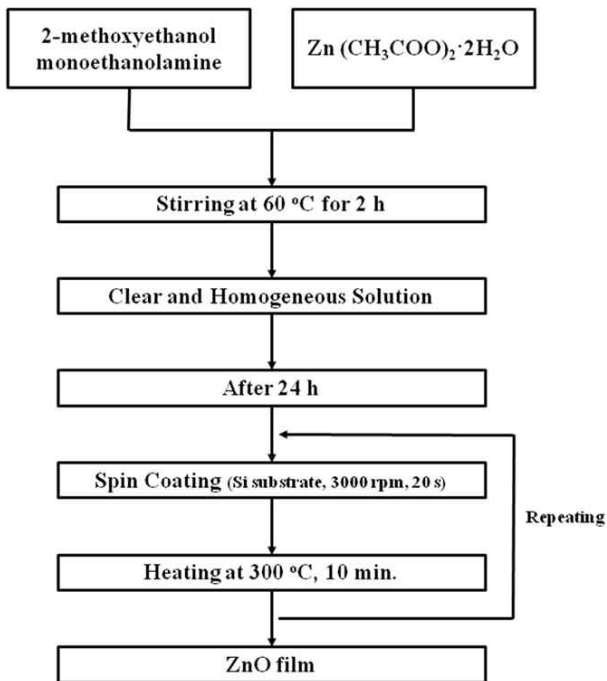


Figure 1. Flow chart for the preparation of ZnO nano-fibrous thin films by spin coating method.

있는 용매와 유기 잔여물을 제거하고 gel 상태의 ZnO 나노 섬유질 박막을 제작하기 위해서 hot plate 위에서 300°C로 10분 동안 예열하였다. 이 과정에서 기판에 얇게 증착되어 있던 sol 용액이 기판 표면에서 gel 상태의 ZnO 박막으로 성장된다. 예열 후 크랙(crack) 생성을 방지하기 위하여 hot plate 위에서 상온까지 천천히 냉각시켰다. 이전 연구에서 0.6 M의 전구체 용액으로 1회 성장 시 씨앗층(seed layer)만이 증착되었고, 2회 이상 성장했을 때 섬유질 구조의 박막이 성장되었다 [16]. 그러므로 본 실험에서는 낮은 전구체 용액 농도를 고려하여 스핀코팅 공정을 3회 반복하여 다양한 전구체 농도로 ZnO 나노 섬유질 박막 성장하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 전구체 농도((a) 0.2 M, (b) 0.4 M, (c) 0.6 M, (d) 0.8 M, (e) 1.0 M)에 따라 ZnO 나노 섬유질 박막의 SEM 이미지이다. 전구체 농도가 0.4 M 이하일 때는 성장률이 낮아 핵생성만이 이루어졌고, 전구체 농도를 0.6 M로 증가시키면

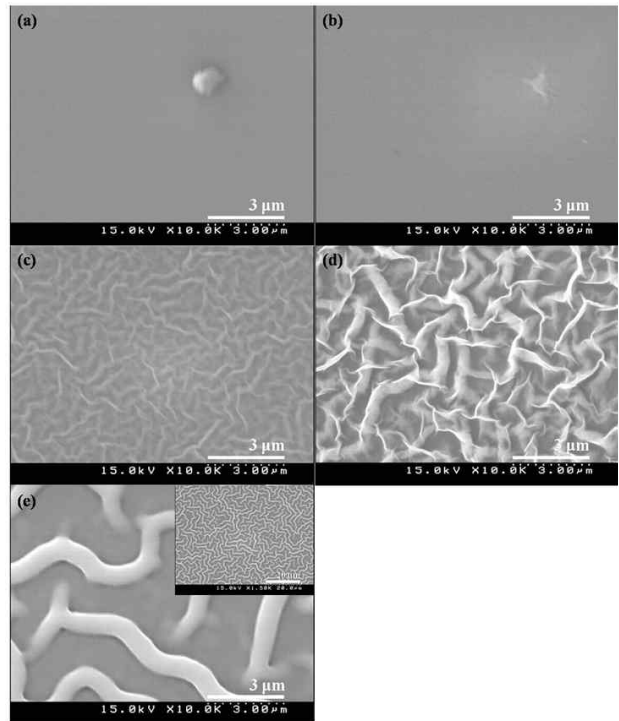


Figure 2. SEM images of the ZnO nano-fibrous thin films with various precursor concentrations: (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.8, and (e) 1.0 M.

따라 ZnO 박막은 굵기가 100~200 nm인 나노 섬유 구조 (nano fibrous structure)로 성장이 되었다. 전구체 농도가 더욱 증가함에 따라 가지의 굵기와 길이는 더욱 증가하였다. 전구체 농도를 1.0 M로 성장한 ZnO 나노 섬유질 박막의 경우 나노 섬유 구조의 굵기는 약 900 nm까지 증가하였고, 서로 연결되어 완벽한 미로 구조(maze-like structure)를 나타내었으며, 그 굵기는 매우 일정하였다. 섬유 구조의 굵기와 길이 증가는 성장물의 증가로 설명될 수 있다. 전구체 농도가 증가함에 따라 전구체 용액에  $Zn^{2+}$ 와  $OH^-$  이온의 수가 증가하게 되고 핵생성이 보다 쉽게 이루어지고 성장물이 증가하게 된다. 이러한 나노 섬유 구조가 형성되는 데는 두 가지 가능성이 있다. 첫 번째, Zhao 등은 나노 섬유 구조가 ZnO 박막을 예열한 후, 천천히 냉각시키는 경우에 나타난다고 보고하였다 [17]. Sol 용액을 코팅 후 열처리에 의해 gel 상태의 ZnO가 성장될 때, ZnO 성장에 관여하는 이온들은 높은 표면 에너지를 감소시키기 위하여 비슷한 격자정합을 가지는 결정면을 따라 뭉치게 된다. 이때, 느린 냉각 속도는 이온들이 뭉치기에 충분한 시간을 제공하게 된다. 두 번째는 안정제인 mono-ethanolamine의 첨가에 의해 형성된다고 보고하였다 [18]. 나노 섬유질 구조는 매끄러운 표면보다 넓은 유효표면적 (effective surface area)을 가지고 때문에 ZnO 가스 센서 등의 활용에 유용할 것으로 기대된다 [19].

Fig. 3의 (a), (b), (c)는 각각 0.6 M, 0.8 M, 1.0 M의 농도를 갖는 전구체 용액으로 성장된 ZnO 나노 섬유질 박막의 cross-section SEM 이미지이다. 전구체 농도가 증가

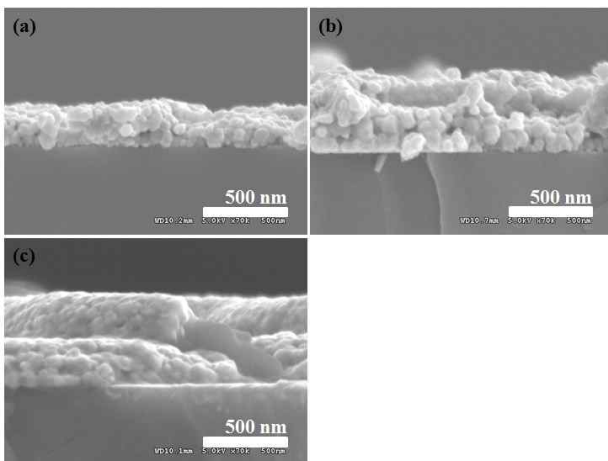


Figure 3. Cross-section SEM images of the ZnO nano-fibrous thin films with various precursor concentrations: (a) 0.6, (b) 0.8, and (c) 1.0.

함에 따라 ZnO 나노 섬유질 박막의 두께는 (a) 220 nm, (b) 440 nm, (c) 500 nm로 단계적으로 증가하였다. 또한 ZnO 나노 섬유질의 골(valley)과 마루(ridge)의 높이 차이가 점점 더 증가하였다. 전구체 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노 섬유의 마루 부분 표면이 매끄러워졌다. 이것은 ZnO 나노 섬유질 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 Si 기판의 높은 표면 에너지가 감소하였기 때문이다.

Fig. 4는 1.0 M의 농도를 갖는 전구체 용액으로 성장된 ZnO 나노 섬유질 박막의 X-ray diffraction (XRD) 회절 패턴이다. 전구체 용액 농도가 1.0 M보다 낮은 경우 ZnO 나노 섬유 구조의 밀도가 낮아 ZnO 회절 피크가 나타나지 않았다. 1.0 M로 성장한 ZnO 나노 섬유질 박막은  $31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ 에서 약한 회절 피크가 나타났고, 이것은 각각 ZnO (100), ZnO (002), ZnO (101) 방향으로의 성장을 의미한다. ZnO 나노 섬유 구조의 배향성을 알아보기 위하여 섬유질 구조의 구조 상수(texture coefficient)를 계산하였다 [20]. ZnO (100) 방향으로 62.9%, ZnO (002) 방향으로 28.1%, ZnO (101) 방향으로 10.0%로, a-axis로 가장 큰 배향성을 보였다. 일반적으로 ZnO는 낮은 표면 에너지에 의해 (002) 방향으로 가장 쉽게 성장이 된다. 반면 (100) 방향은 또 다른 선호 방향으로써 새로운 특성이 기대되지만 성장하기 어렵기 때문에 아주 적은 연구만이 보고되었다. 과도한 Zn 원자들이 존재하는 ZnO는 (100) 방향으로의 우세한 배향성을 나타낼 수 있다고 보고되고 있다 [21].

Fig. 5는 전구체 농도에 따라 성장된 ZnO 나노 섬유질 박막의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 시료에서 자외

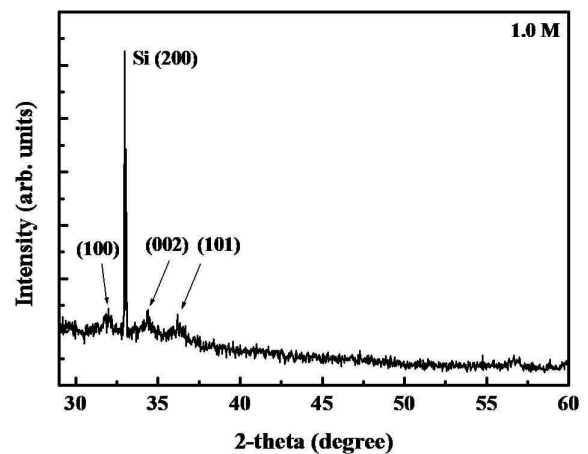


Figure 4. XRD pattern of the ZnO nano-fibrous thin film with the precursor concentration of 1.0 M.

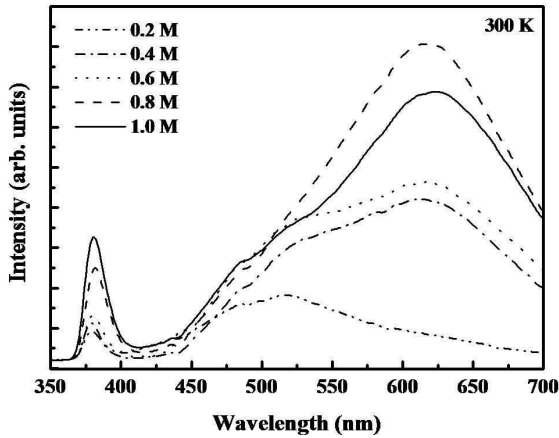


Figure 5. PL spectra of the ZnO nano-fibrous thin films with various precursor concentrations.

선영역에 위치한 상대적으로 약한 근밴드가장자리 광방출 (near-band-edge emission)과 가시광영역에 위치한 강한 깊은 준위 광방출(deep-level emission)이 나타났다. 일반적으로 근밴드가장자리 광방출 피크는 자유엑시톤재발광(free exciton recombination)에 의한 것이고, 깊은 준위 광방출 피크는 산소 공공(oxygen vacancy), 아연 공공(zinc vacancy), 침입형 산소(interstitial oxygen), 침입형 아연(interstitial zinc)과 같은 결함에 의한 것이다 [22-24]. Zn와 O는 직경이 다르기 때문에 원자 결합 비율이 1 : 1인 화학량론적(stoichiometry) 조성이 아닌 비화학량론적(non-stoichiometry) 조성을 갖게 된다. 이에 따라 의도하지 않은 deep-level을 갖게 될 가능성이 높다.

Fig. 6은 전구체 농도에 따른 ZnO 나노 섬유질 박막의 PL 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 먼저, (a)는 전구체 농도에 따른 ZnO 나노 섬유질 박막의 근밴드가장자리 광방출 피크의 강도를 보여준다. 전구체 농도가 증가함에 따라 근밴드가장자리 광방출 피크의 강도는 점차적으로 강해진다. 이것은 Fig. 2의 SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이, ZnO 나노 섬유질의 가지가 굵어짐에 따라 밀도가 증가하였기 때문이다. (b)는 전구체 농도에 따른 ZnO 나노 섬유질 박막의 근밴드가장자리 광방출 피크의 full-width at half-maximum (FWHM)을 보여준다. 근밴드가장자리 광방출 피크의 FWHM 역시 전구체 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이러한 FWHM의 증가는 전구체 용액 농도가 증가함에 따라 Si 기판 또는 ZnO 표면에서 Zn와 O의 이동 거리(migration length)가 짧아져서 안정된 위치에서 결합하지 못하였기 때문이다. (c)는 전구체 농도에 따른 깊은 준

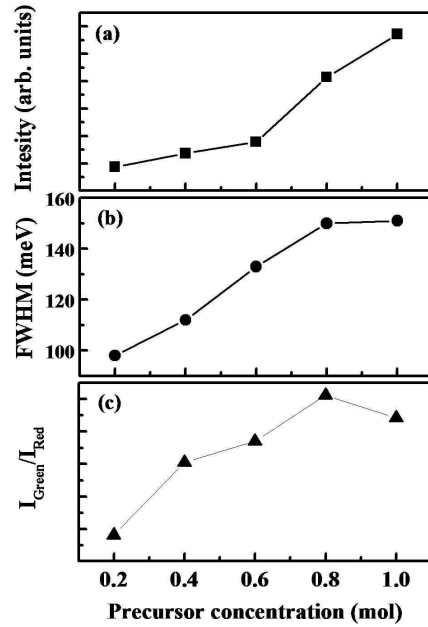


Figure 6. PL behaviours of the ZnO nano-fibrous thin films as a function of the precursor concentration: (a) intensity of the near-band-edge emission peak, (b) FWHM of the near-band-edge emission peak, and (c) intensity ratio of the green emission to red emission.

위 광방출의 녹색 발광 세기와 적색 발광 세기 비율을 보여 준다. 일반적으로 녹색 영역에서의 깊은 준위 광방출 피크는 산소 공공에 의한 것이고 [25], 적색 영역에서의 깊은 준위 광방출 피크의 발광은 ZnO 격자 내부의 침입형 아연에 의한 것으로 보고되고 있다 [26]. 전구체 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노 섬유질 박막의 깊은 준위 광방출 피크는 점차적으로 강하게 적색편이(red-shift) 함을 알 수 있다. 이것은 전구체 농도가 증가함에 따라 용액 속에 과도하게 존재하는 Zn가 ZnO 나노 섬유질 박막 내부에 상대적으로 많은 침입형 아연으로 결합을 만들기 때문에 깊은 준위 광방출의 주된 발광 영역이 적색편이하는 것으로 앞서 언급한 섬유질 구조의 구조 상수 계산을 통한 분석과 잘 일치한다.

#### IV. 결 론

스핀코팅 방법을 이용하여 다양한 농도의 전구체로 ZnO 나노 섬유질 박막을 성장하였다. 전구체 농도가 0.6 M 이상 일 때, ZnO 박막은 나노 섬유질 구조가 되었다. 전구체 농도가 더욱 증가함에 따라 ZnO 나노 섬유질의 굵기가 굵

어졌고 ZnO 박막의 두께도 단계적으로 두꺼워졌다. 1.0 M 에서는 미로 구조의 ZnO 나노 섬유질 박막이 성장되었다. 이러한 ZnO 나노 섬유질의 성장률 증가로 인하여 PL 근밴드 가장자리 광방출 피크의 FWHM 증가와 함께 세기가 증가하였다. 전구체 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노 섬유질 박막의 PL 깊은 준위 광방출 피크는 적색편이하였다.

### 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0016147).

### 참고문헌

- [1] C. Yuen, S. F. Yu, S. P. Lau, and G. C. K. Chen, *J. Cryst. Growth* **287**, 204 (2006).
- [2] Q. Wang, Y. Qin, G. J. Xu, L. Chen, Y. Li, L. Duan, Z. X. Li, Y. L. Li, and P. Cui, *Ceramics International* **34**, 1697 (2008).
- [3] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira, and R. Martins, *Thin Solid Films* **487**, 205 (2005).
- [4] J. B. Lee, H. J. Lee, S. H. Seo, and J. S. Park, *Thin Solid Films* **398**, 641 (2001).
- [5] I. T. Tang, H. J. Ched, W. C. Hwang, Y. C. Wang, M. P. Houng, Y. C. Wang, M. P. Houng, and Y. H. Wang *J. Cryst. Growth* **262**, 461 (2004).
- [6] P. Bhattacharyya, P. K. Basu, H. Saha, and S. Basu, *Sensors and Actuators B* **124**, 62 (2007).
- [7] N. O. V. Plank, M. E. Welland, J. L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt-Mende, *Thin Solid Films* **516**, 7218 (2008).
- [8] M. S. Kim, T. H. Kim, D. Y. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, M. Y. Cho, S. M. Jeon, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Lee, J. S. Son, J. I. Lee, J. H. Kim, E. Kim, D. W. Hwang, and J. Y. Leem, *J. Crystal Growth* **311**, 3568 (2009).
- [9] S. Roy and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.* **25**, 513 (2002).
- [10] K. B. Sundaram and A. Khan, *Thin Solid Films* **295**, 87 (1997).
- [11] Y. H. Kim and S. I. Kim, *J. Korean Vacuum Soc.* **18**, 358 (2009).
- [12] H. S. Kim, *J. Korean Vacuum Soc.* **18**, 384 (2009).
- [13] K. R. Murali, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 2293 (2007).
- [14] P. P. Sahay, S. Tewari, and R. K. Nath, *Cryst. Res. Technol.* **42**, 723 (2007).
- [15] S. Ilican, Y. Caglar, and M. Caglar, *J. Optoelectron. Adv. M.* **10**, 2578 (2008).
- [16] K. G. Yim, M. S. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, S. M. Jeon, M. Y. Cho, Y. G. Kim, D. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, J. I. Lee, and J. Y. Leem, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 281 (2010).
- [17] J. Zhao, Z. G. Jin, T. Li, and X. X. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2769 (2006).
- [18] U. N. Maiti, P. K. Ghosh, S. Nandy, and K. K. Chattopadhyay, *Physica B* **387**, 103 (2007).
- [19] L. Bie, X. Yan, J. Yin, Y. Duan, and Z. Yuan, *Sens. Actuators B* **126**, 604 (2007).
- [20] J. B. Lee, M. H. Lee, C. K. Park, and J. S. Park, *Thin Solid Films* **447-448**, 296 (2004).
- [21] M. K. Gupta, N. Sinha, B. K. Singh, and B. Kumar, *Mater. Lett.* **64**, 1825 (2010).
- [22] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [23] M. S. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee, and C. H. Park, *Phys. Stat. Sol. A*, **203**, 2418 (2006).
- [24] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2285 (2001).
- [25] Y. Gong, T. Andelman, G. F. Neumark, S. O'Brien, and I. L. Kuskovsky, *Nanoscale Res. Lett.* **2**, 297 (2007).
- [26] A. Toumiat, S. Achour, A. Harabi, N. Harabi, N. Tabet, M. Boumaour, and M. Maallemi, *Nanotechnology* **17**, 658 (2006).

# Effects of Precursor Concentration on Surface and Optical Properties of ZnO Nano-Fibrous Thin Films Fabricated by Spin-Coating Method

Min Su Kim<sup>a</sup>, Ghun Sik Kim<sup>a</sup>, Kwang Gug Yim<sup>a</sup>, Min Young Cho<sup>a</sup>,  
Su Min Jeon<sup>a</sup>, Hyun Young Choi<sup>a</sup>, Dong-Yul Lee<sup>b</sup>, Jin Soo Kim<sup>c</sup>,  
Jong Su Kim<sup>d</sup>, Joo In Lee<sup>e</sup>, and Jae-Young Leem<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>*Department of Nano Systems Engineering, Inje University, Gimhae 621-749*

<sup>b</sup>*Epi-manufacturing Technology, Samsung LED Co. Ltd., Suwon 442-743*

<sup>c</sup>*Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

<sup>d</sup>*Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749*

<sup>e</sup>*Advanced Instrument Technology Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340*

(Received August 11, 2010, Revised September 17, 2010, Accepted November 4, 2010)

ZnO nano-fibrous thin films with various precursor concentrations ranging from 0.2 to 1.0 mol (M) were grown by spin-coating method and effects of the precursor concentration on surface and optical properties of the ZnO nano-ribrous thin films were investigated by using scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL). ZnO nuclei were formed at the precursor concentration below 0.4 M and the ZnO nano-fibrous thin films were grown at the precursor concentration above 0.6 M. Further increase in the precursor concentration, the thickness of the ZnO nano-fibrous thin films is gradually increased. The intensity and the full-width at half-maximum (FWHM) of the near-band-edge emission (NBE) is increased as the precursor concentration is increased. The deep-level emission (DLE) is red-shifted as the precursor concentration is increased.

Keywords : Zinc oxide, Spin-coating method, Sol-gel, Scanning electron microscopy, Photoluminescence

\* [E-mail] [jyleem@inje.ac.kr](mailto:jyleem@inje.ac.kr)