

# 에너지 발생소자응용을 위한 수열합성법기반 ZnO 나노로드/ Polystyrene 하이브리드 나노구조 제조

백성호 · 박일규<sup>a,\*</sup>

대구경북과학기술원 에너지연구부, <sup>a</sup>서울과학기술대학교 신소재공학과

## Fabrication of ZnO Nanorod/polystyrene Nanosphere Hybrid Nanostructures by Hydrothermal Method for Energy Generation Applications

Seong-Ho Baek and Il-Kyu Park<sup>a,\*</sup>

Energy Research Division, Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST),  
Daegu 711-873, South Korea

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science  
and Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received November 25, 2015; Revised December 10, 2015; Accepted December 12, 2015)

**Abstract** We report on the successful fabrication of ZnO nanorod (NR)/polystyrene (PS) nanosphere hybrid nanostructure by combining drop coating and hydrothermal methods. Especially, by adopting an atomic layer deposition method for seed layer formation, very uniform ZnO NR structure is grown on the complicated PS surfaces. By using zinc nitrate hexahydrate [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] and hexamine [ $(CH_2)_6N_4$ ] as sources for Zn and O in hydrothermal process, hexagonal shaped single crystal ZnO NRs are synthesized without dissolution of PS in hydrothermal solution. X-ray diffraction results show that the ZnO NRs are grown along *c*-axis with single crystalline structure and there is no trace of impurities or unintentionally formed intermetallic compounds. Photoluminescence spectrum measured at room temperature for the ZnO NRs on flat Si and PS show typical two emission bands, which are corresponding to the band-edge and deep level emissions in ZnO crystal. Based on these structural and optical investigations, we confirm that the ZnO NRs can be grown well even on the complicated PS surface morphology to form the chestnut-shaped hybrid nanostructures for the energy generation and storage applications.

**Keywords:** ZnO nanorod, Polystyrene, Hybrid nanostructure, Hydrothermal method

### 1. 서 론

최근 광전소자, 센서, 에너지 저장 및 발전소자로서의 응용을 위한 ZnO나노구조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 ZnO결정구조는 3.37 eV의 직접전이형 넓은 밴드갭 에너지를 갖고 있으며, exciton 결합에너지가 60 meV로 상온의 열에너지인 25 meV보다도 크고, 반도체성 임에도 불구하고 압전계수가 매우 커서 다양한 분야로 응용 가능성이 있다[1-7]. 또한 ZnO는 wurtzite결정구조로써, 결정방향에 따른 이방성이 있어서 *c*-축 방향으로의 선택적

성장속도가 매우 크므로, 1차원 나노구조로 형성이 매우 잘 이루어 진다. 이에 따라 건식방법이나, 습식방법, 증착법 등 다양한 방법을 통한 나노구조 제작 기술에 관한 연구들이 이루어져 왔다[1-7]. 이러한 나노구조는 발광다이오드나 레이저다이오드와 같은 발광 소자나 광검출기나 태양전지와 같은 수광 소자, 화학가스 센서, 에너지 저장 및 발전 소자 등을 위한 기본적인 building block으로써 다양한 응용분야에 연구가 진행되어 왔다[1-7]. 이와 더불어 나노구형, 2차원 판상형, 성게형 등의 다양한 나노구조 제작기술에 관한 연구가 진행되어 왔다. 특히 성게형 나노구

\*Corresponding Author: Il-Kyu Park, TEL: +82-2-970-6349, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: pik@seoultech.ac.kr

조는 점진적으로 변화하는 굴절률의 장점을 이용해 broadband와 omni-directional 무반사 코팅층으로 응용되기 위하여 다양한 방법으로 제작된 나노구조가 연구되었다 [6-9]. 이러한 나노구조는 태양전지나 광검출기와 같은 수광소자에서 빛의 입사각도에 구애받지 않고 다양한 파장을 흡수할 수 있으며, 발광다이오드의 표면에서 넓은 각도로 빛이 추출될 수 있게 도움을 줌으로써, 광전소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 따라서 이러한 3차원 나노구조를 제작하기 위하여 Zn금속을 산화시키는 방법이나[8], 마이크로립 형태의 다양한 기판 위에 hierarchical 구조를 만드는 방법 등이 제시된 바 있다[9]. 하지만, 이러한 방법으로 제작 시, 금속 Zn의 불완전 산화로 인한 불순물의 잔류와 복잡한 형상을 따라 ZnO 나노로드를 conformal 한 형상으로 제작하기가 어려운 문제점이 있다. 이에 본 연구에서는 Drop coating에 의한 polystyrene(PS) 나노구형 단일층을 형성하고, 원자층증착법(atomic layer deposition)으로 균일한 ZnO 핵형성층을 형성하여 최종적으로 수열합성법을 이용한 ZnO 나노로드의 형성을 함으로써 성게형의 하이브리드 나노구조 제작기술에 관한 연구를 보고한다. 이러한 나노구조는 고유의 광특성 및 기계적 특성으로 인해 태양전지 및 발광다이오드 등의 흡광층이나 광추출층으로 활용될 수 있으며, ZnO 나노로드 기반의 압전에너지발생소자의 활성층으로 적용시 구형의 PS로 부터 오는 넓은 표면적과 충격의 이완작용으로 고효율성과 내구성을 증대시킬 수 있는 구조로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

## 2. 실험방법

본 논문에서는 Drop coating에 의한 PS 나노구형 단일층의 형성과 원자층증착법(atomic layer deposition)을 이용하여 형성된 균일한 ZnO 핵형성층, 수열합성법을 이용한 ZnO 나노로드의 형성을 통해 성게형 하이브리드 나노구조 제작기술에 관한 연구를 보고한다. 그림 1에는 이러한 하이브리드 나노구조 제작을 위한 전체 제조공정도를 나

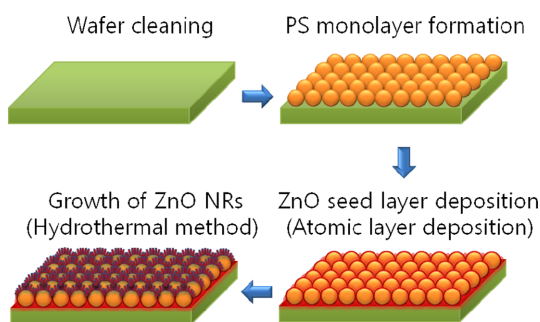


Fig. 1. Schematic of processing steps for fabrication of ZnO NR on PS monolayer.

타낸다. 우선 *p*-Si (100) 기판의 오염물을 제거하기 위하여 아세톤, 에탄올, 증류수에 담지하여 5분씩 초음파 세척을 진행하였다. 세척 후에는 기판에 고순도 질소로 고압으로 불어주어 건조하였다. 하이브리드 나노구조 제작을 위해 단일 크기의 PS를 사용하였다. 본 논문에서는 사용한 구형의 지름 약 2.0  $\mu\text{m}$  크기의 PS를 사용하였다. 0.5 wt%로 희석된 80  $\mu\text{l}$ 의 PS를 1.5  $\times$  1.5  $\text{cm}^2$  크기의 Si 기판에 drop coating하였다. 이 후 용매를 자연건조함으로써 PS 단일층을 형성하였다. 이후 원자층증착법을 이용하여 약 3 nm 두께의 ZnO 핵형성층을 형성하였다. 사전 연구를 통해 원자층증착법을 통해 증착된 박막은 깊은 단차의 trench구조에서도 동일두께의 박막을 형성하는데 매우 유리한 방법임을 알 수 있었다. 이는 원자층증착 공정시 소스의 주입속도가 낮고 표면에서 원자들의 표면이동시간을 충분히 제공함으로써 인한 원인으로 볼 수 있다[10]. ZnO 나노로드는 수열합성법(Hydrothermal method)을 이용하여 성장하였다. 원자층증착법으로 ZnO 핵형성층을 형성한 PS/Si기판을 40 mM의 zinc nitrate hexahydrate [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]와 40 mM hexamine [ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ; HMT]을 증류수에 녹인 용액에 3시간 동안 담지하여 ZnO 나노로드를 형성하였다. 이 때 적용한 용액의 온도는 95°C로 성장시간 내에 안정적으로 유지하였다. 성장이 끝난 후에는 흐르는 증류수로 약 10분간 충분히 세척하여, 상부에 부착되어있는 불순물 및 부유물들을 완전히 제거하였다.

제조된 ZnO/PS하이브리드 나노로드의 구조적 특성은 전계방출 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 분석하였고, 결정구조는 X-ray 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 분석하였다. 하이브리드 나노구조의 광학적 특성은 325 nm continuous He-Cd laser(24 mW)를 이용하여 광발광스펙트럼(photoluminescence: PL)을 측정하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 구형의 지름 2.0  $\mu\text{m}$  크기의 PS를 단일층으로 형성한 모양을 나타낸다. 그림 2(a)는 광학현미경을 통해 저배율로 관측한 결과를 나타낸다. 그림에서 보이는 바와 같이 전면적에 균일한 단일층의 PS가 형성되어있음을 관측할 수 있다. 부분적으로 방향이 다른 domain을 형성함을 볼 수 있지만, 전반적으로 균일한 PS층이 형성됨을 알 수 있다. 그림 2(a)의 삽입그림은 고배율의 SEM이미지로써, 약 2.0  $\mu\text{m}$ 의 균일한 크기의 구형 PS가 hexagonal closed packing되어 있음을 알 수 있다. 이러한 hexagonal closed packing 구조는 단일크기의 PS를 형성 시 가장 조

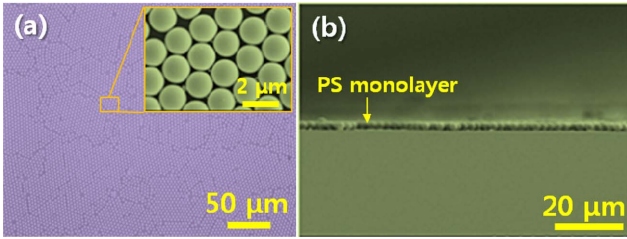


Fig. 2. (a) Top view and (b) cross-sectional optical microscope and SEM images of PS monolayers on Si substrate, respectively.

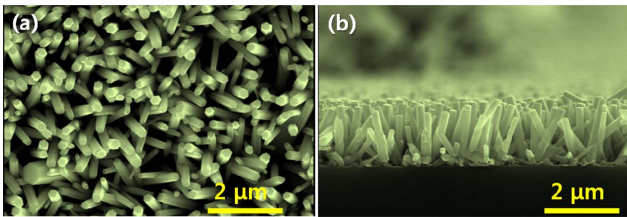


Fig. 3. (a) Top view and (b) cross-sectional SEM images of ZnO NRs on flat Si substrate, respectively.

밀하게 형성할 수 있는 구조로써 이러한 형성메커니즘에 대해서는 이전의 다른 연구자들에 의해서도 많이 관측된 결과이다. 그림 2(b)는 이러한 PS의 단면구조를 나타내는 이미지로써, 앞서 언급한 바와 같이 PS 단일층(monolayer)이 기판 전면에 걸쳐 잘 형성되어 있음을 보여준다. 따라서 본 논문에서 제시하는 drop coating방법을 통해 간단하게 PS단일층을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

그림 3(a)와 (b)는 ZnO 성장조건을 확인하기 위해 평평한 기존 Si기판에 수열합성법으로 성장된 ZnO 나노로드의 구조의 표면과 단면구조를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Si기판에 ZnO 나노로드가 전면에 균일하게 성장되어 있음을 관측할 수 있다. 성장된 ZnO 나노로드의 평균 지름은 약 100 nm이내 였으며, 길이는 약 2 μm 였다. 또한 그림 2(a)에서 보는 바와 같이, 개별적인 ZnO 나노로드의 상부의 형상이 육각형으로 형성되어 있음을 보여준다. 이는 본 성장방법으로 형성한 ZnO 나노로드가 단결정으로 형성되어있음을 나타낸다. ZnO의 결정구조인 육면체 기둥형태의 Wurtzite 구조로써 *c*-축인 (002)면 에 수직인 기둥 방향으로의 성장속도가 가장 빠르므로, 이로 인해 전형적으로 육각형 기둥모양을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 본 수열합성법의 조건을 통해 형성되는 ZnO가 단결정으로 매우 우수한 결정성을 보일 수 있음을 예측할 수 있다. Zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]와 HMT [(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>]를 소스로 사용한 수열합성 성장에서 주요 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

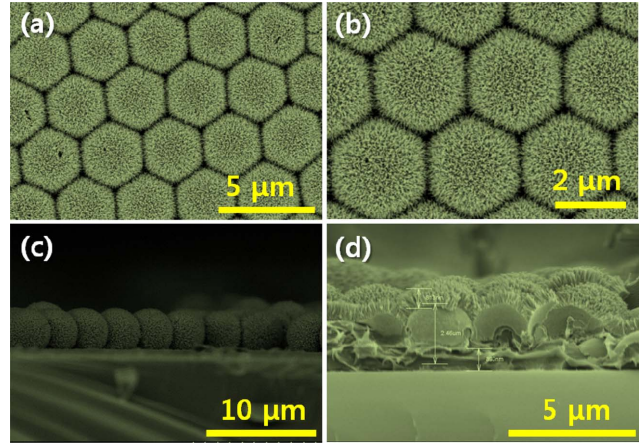
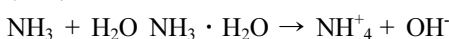
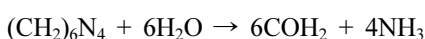
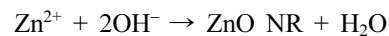
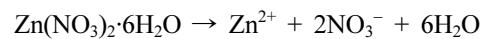


Fig. 4. (a) and (b) top view and (c) and (d) cross-sectional SEM images of ZnO NRs on PS monolayers, respectively.



이러한 반응에서 HMT는 OH<sup>-</sup> 이온을 제공함으로써 용액의 pH값을 9이상으로 유지하여 ZnO 나노로드를 형성하는데 매우 중요한 역할을 한다[11].

그림 4(a)-(d)는 PS 단일층 위에 수열합성법으로 형성된 ZnO 나노로드의 표면 및 단면 이미지를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 hexagonal close packing된 PS구형 하부에 ZnO 나노로드가 형성되어 전면에 균일한 성게모양의 하이브리드 나노구조가 성공적으로 형성되었음을 보여주고 있다. 이는 원자층증착법을 통해 기판의 모양과 무관하게 균일하게 형성된 ZnO 핵형성층과 습식법을 통한 균일한 ZnO 소스의 공급으로 인해 매우 균일한 성게모양의 ZnO 나노로드/PS하이브리드 나노구조가 형성될 수 있음을 나타낸다. 그림 4(c)의 단면이미지에서 확인할 수 있는 바와 같이, 구형의 PS 전면에 걸쳐서 균일하게 ZnO 나노로드가 형성되어 있음을 볼 수 있다. 그림 4(d)는 ZnO 나노로드가 성장된 PS의 단면을 보여주는 이미지이다. 그림에서 보는 바와 같이 PS는 원형 그대로 형상을 유지하고 있으며, 구형의 표면을 따라서 ZnO 나노로드가 성장되어 있음을 알 수 있다. 또한 ZnO 나노로드의 수열합성을 위한 Zn salt 용액 내에서도 PS가 형상을 유지하며 ZnO 나노로드의 성장을 위한 지지체로 유지됨을 알 수 있다. 따라서 이러한 미세구조 분석에서 볼 수 있는 바와 같이, PS를 적용함으로써, 구형의 지지체에 ZnO 나노로드를 형성함으로써, 3차원 구형과 1차원 나노구조가 집적된 하이브리드 나노구조를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

그림 5는 PS상에 형성된 ZnO 나노로드와 평평한 Si상에 형성된 ZnO 나노로드의  $\theta$ -2 $\theta$  X-ray Diffraction(XRD) pattern을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 샘플의 XRD

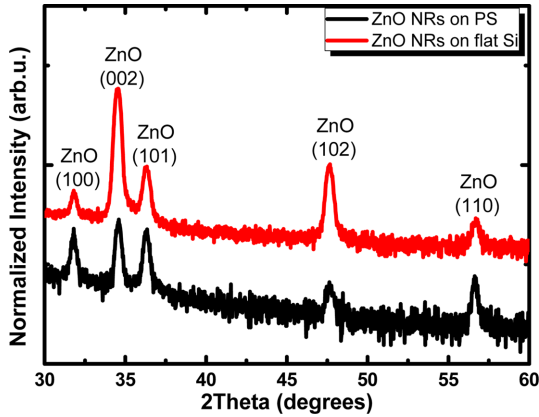


Fig. 5. XRD results of ZnO NRs on PS monolayers and flat Si substrate.

pattern이 bulk ZnO와 매우 유사한 것을 알 수 있으며, bulk ZnO의 pattern과 비교시 전형적인 hexagonal구조의 wurtzite ZnO 결정구조 (space group: P63mc;  $a = 0.32501$  nm,  $c = 0.52071$  nm)로써 JCPDS card (JCPDS 79-2205)의 diffraction data와 일치하는 것을 알 수 있다. 결과상에서 peak의 위치는 각각 wurtzite ZnO결정의 (100), (002), (101), (102), (110) peak에 해당됨을 알 수 있으며, 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 ZnO외에 다른 peak은 형성되지 않음을 알 수 있으며, PS상에 성장된 ZnO 나노로드의 경우, PS 비정질상이 약  $20^\circ$  근처에서 broad peak을 보임에 따라 약간의 broad한 peak이 ZnO peak에 함께 나타나는 것을 볼 수 있다. 두 기관상에 성장된 ZnO 나노로드의 차이점을 보면, flat Si 기관상에 성장된 ZnO 나노로드의 경우,  $c$ -축 방향인 (002) peak이 발달되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 그림 3과 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이, flat Si상에 성장된 ZnO 나노로드의 경우,  $c$ -축 방향으로 align이 매우 잘 형성되어 있는 반면, PS상에 성장된 ZnO 나노로드는 PS상에서 방사형으로 퍼져서 성장되어 있으므로,  $c$ -축에 해당하는 (002) 정렬이 더 낮게 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 XRD 결과에서도 볼 수 있는 바와 같이 PS상에서 ZnO 나노로드가 잘 형성될 수 있음을 보여주며, PS와의 반응을 통한 ZnO이외의 다른 물질은 형성하지 않고 있음을 알 수 있다.

그림 6는 flat Si기관과 PS 상에 성장된 ZnO 나노로드의 광학적 특성을 분석하기 위해 상온의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸다. 여기 광원은 325 nm 파장의 20 mW He-Cd 레이저를 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 두 샘플 모두 공통적으로 두 영역에 해당하는 emission peak을 보임을 알 수 있다. 우선 자외선 영역에 해당하는 380 nm 근처에서 narrow emission과 약 600 nm 부근에서 보이는 broad emission을 볼 수 있다. 이들은 잘 알려진 바

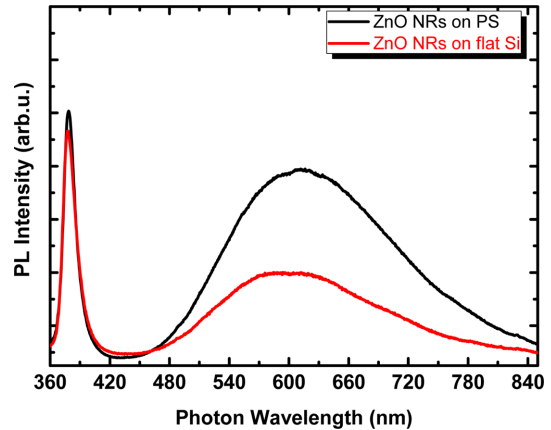


Fig. 6. PL spectra measured at room temperature for ZnO NRs on PS monolayers and flat Si substrate.

와 같이 각각 알려진 ZnO의 band-edge emission과 defect에 의한 deep level emission에 의한 발광임을 알 수 있다. 특히 수열합성법으로 성장된 ZnO 결정구조 내에는 다양한 결정 점결함이 존재할 수 있으며, 산소공공, Zn 침입형 원자, 결합 복합체 등이 주된 점결함으로 알려져 있다 [1, 2, 12]. 이러한 점결함들은 ZnO의 forbidden bandgap내에 deep level을 형성하여 여기된 전자를 capture함으로써 효율적인 발광원으로 작용하게 된다. 이러한 결함의 상대적인 양은 band-edge emission대 deep level emission의 발광 peak세기 비율을 비교함으로써 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 flat Si상에서 성장된 ZnO 나노로드의 band-edge emission대 deep level emission비율이 더 높은 것을 볼 수 있으며, 이는 PS상에 성장된 ZnO 나노로드보다 flat Si상에서 성장된 ZnO 나노로드에 점결함이 더 적게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 flat Si기관에서의 균일한 소스 공급과 온도유지 등을 통한 더 안정적인 ZnO 나노로드의 성장에 기인함으로써 사료된다. 이와는 별도로 PS상에 성장된 ZnO 나노로드의 경우, deep level emission이 긴파장 쪽으로 치우쳐 있는 것을 볼 수 있으며, 이는 PS에 의한 photonic modulation에 의한 결과로 사료된다. 이러한 광학적 특성변화에 대해서는 추가적인 연구를 진행하고 있다. 따라서 이와 같이 PS를 적용하여 3차원과 1차원 나노구조가 집적된 하이브리드 나노구조를 수열합성법으로 제작할 수 있었으며, 이러한 나노구조의 결정성 및 광학적 특성은 flat 기관상에 성장된 ZnO 나노로드에 상응하는 특성을 보임을 알 수 있었다. 이러한 나노구조는 태양전지 및 발광다이오드 등의 흡광층이나 광추출층으로 활용될 수 있으며, ZnO 나노로드 기반의 압전에너지발생소자의 활성층으로 적용시 구형의 PS로부터 오는 넓은 표면적과 충격의 이완작용으로 고효율성과 내구성을 증대시킬 수 있는 구조로 활용이 가능할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 Drop coating법을 이용한 PS나노구 단일 층과 수열합성법을 이용한 ZnO 나노로드의 형성을 통한 성결정형 하이브리드 나노구조의 제작기술에 관해 연구하였다. 특히 ALD증착법을 통한 ZnO 핵형성층의 conformal coating을 통해 PS표면을 따라 매우 균일한 ZnO 나노로드층을 성장할 수 있었다. Drop coating법을 이용하여 약 2.0  $\mu\text{m}$ 의 균일한 크기의 구형 PS가 hexagonal closed packing되어 있음을 알 수 있다.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 HMT를 소스로 적용한 수열합성공정을 통해 육각기둥형태인 단결정형의 ZnO나노로드를 성장할 수 있었으며, 수열합성공정 중에도 PS의 화학적 에칭 없이 하이브리드 나노구조가 성장될 수 있음을 관측하였다. XRD결과를 통해 PS상에서 ZnO나노로드가 wurtzite결정구조로 잘 형성될 수 있음을 보여주었으며, PS와의 반응을 통한 ZnO이외의 다른 물질은 형성하지 않았음을 알 수 있었다. 상온에서 측정된 PL결과를 통해 ZnO결정구조에서 보이는 전형적인 자외선 영역에 해당하는 380 nm 근처의 narrow emission과 약 600 nm 부근에서 보이는 broad emission을 관찰할 수 있었으며, 이는 PS상에서 형성된 ZnO 나노로드의 결정성이 flat기판에서와 유사한 성질을 보일 수 있음을 보여주는 결과이다. 따라서 본 논문에서 제시하는 하이브리드 나노구조는 태양전지 및 발광다이오드 등의 흡광층이나 광추출층으로 활용될 수 있으며, ZnO나노로드 기반의 압전에너지 발생소자의 활성층으로 적용시 구형의 PS로부터 오는 넓은 표면적과 충격의 이완작용으로 고효율성

과 내구성을 증대시킬 수 있는 구조로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] D. C. Look: *Mat. Sci. Eng. B. Adv.*, **80** (2001) 383.
- [2] S. Xu and Z. L. Wang: *Nano Research*, **4** (2011) 1013.
- [3] S. H. Baek and I. K. Park: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **22** (2015) 331 (*Korean*).
- [4] Z. L. Wang and J. H. Song: *Science*, **312** (2006) 242.
- [5] Z. L. Wang: *Sci. Am.*, **298** (2008) 82.
- [6] Y. S. Lee, Y. I. Jung, B. Y. Noh and I. K. Park: *Appl. Phys. Express*, **4** (2011) 112101.
- [7] K. S. Kim, H. Song, S. H. Nam, S. M. Kim, H. Jeong, W. B. Kim and G. Y. Jung: *Adv. Mater.*, **24** (2012) 792.
- [8] A. Umar, S. H. Kim and Y. B. Hahn: *Superlattices Microstruct.*, **39** (2006) 145.
- [9] Y. H. Ko and J. S. Yu: *Opt. Express*, **19** (2010) 297.
- [10] Md R. Hasan, S. H. Baek, K. S. Seong, J. H. Kim and I. K. Park: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 5768.
- [11] Y. Yang, H. Lai, C. Tao and H. Yang: *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **21** (2010) 173.
- [12] Y.-I. Jung, B.-Y. Noh, Y.-S. Lee, S. H. Baek, J. H. Kim and I. K. Park: *Nanoscale Res. Lett.*, **7** (2012) 1.