CBD 방법에 의해 제조된 ZnO 나노로드의 전기적 특성

김진호[†] · 이미재 · 황종희 · 임태영
한국세라믹기술원 광디스플레이소재팀

Electrical Property of ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition

Jin-Ho Kim[†], Mi-Jai Lee, Jonghee Hwang and Tae-Young Lim

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Optic & Display Materials Team, Seoul 153-801, Korea

(2012년 10월 31일 접수 : 2012년 11월 22일 최종수정 : 2012년 12월 3일 채택)

Abstract ZnO nanorods were successfully fabricated on Zn foil by chemical bath deposition (CBD) method. The ZnO precursor concentration and immersion time affected the surface morphologies, structure, and electrical properties of the ZnO nanorods. As the precursor concentration increased, the diameter of the ZnO nanorods increased from ca. 50 nm to ca. 150 nm. The thicknesses of the ZnO nanorods were from ca. 1.98 μm to ca. 2.08 μm . ZnO crystalline phases of (100), (002), and (101) planes of hexagonal wurtzite structure were confirmed by XRD measurement. The fabricated ZnO nanorods showed a photoluminescence property at 380 nm. Especially, the ZnO nanorods deposited for 6 h in solution with a concentration of 0.005 M showed a stronger (101) peak than they did (100) or (002) peaks. In addition, these ZnO nanorods showed a good electrical property, with the lowest resistance among the four samples, because the nanorods were densely in contact and relatively without pores. Therefore, a ZnO nanorod substrate is useful as a highly sensitive biochip substrate to detect biomolecules using an electrochemical method.

Key words ZnO nanorod, I-Vcurve, chemical bath deposition, coating, biochip.

1. 서 론

바이오칩은 현재 사회에서 의료에 대한 관심이 높아짐에 따라 개인의 건강을 관리하기 위한 수단으로 그 수요가 높아지고 있으며 그런 바이오칩의 기관으로는 유리, 실리콘, 나이론 그리고 폴리머 등이 사용되고 있다. 그러나 이들 기관 재료들은 바이오 분자에 대한 낮은 민감도, 불안정성, 낮은 재현성 등과 같은 표면 특성을 갖고 있기 때문에 그러한 특성을 개선시킬 필요가 있다. ZnO, SnO₂, TiO₂ 그리고 ZrO₂과 같은 다공성 반도체 세라믹 들은 높은 비표면적과 바이오 친화성 때문에 바이오칩 기관재료로서 사용되고 있다. 특히 3.3eV의 밴드갭을 갖고 있으며 투명 반도체이며 전도성 산화물 막으로 제조가 가능한 ZnO에 대한 연구가 활발히 진행되고 있

다.^{1,2)} 왜냐하면, ZnO는 나노월,^{3,4)} 나노튜브,⁵⁾ 나노로드,⁶⁻⁸⁾ 나노와이어^{9,10)} 등과 같은 다양한 모양으로 제조가 가능하기 때문이다. 이러한 나노 구조를 갖는 ZnO 박막을 제조하기 위하여 sputtering, chemical vapor deposition, thermal evaporation 그리고 pulsed laser deposition과 같은 방법들이 이용되고 있다.¹¹⁻¹⁶⁾ 그러나 이러한 방법들은 높은 온도, 고진공, 복잡한 공정들이 요구되지만, chemical bath deposition(CBD)은 기판을 용액에 침적하여 저온에서 박막 혹은 나노소재를 코팅할 수 있는 단순하면서 저가의 공정이다.^{17,18)} CBD법에 의한 ZnO 나노로드의 형성은 ZnO 전구체 용액을 물에 용해시키면 아연이온(Zn²⁺)과 질산이온(NO³⁻)이 생성되고 암모니아(NH³⁺)와 증류수가 반응하여 수산화이온이 생성된다. 이때 아연이온과 수산화이온이 반응하여 ZnO 핵이 생성

[†]Corresponding author

E-Mail : jhkim@kicet.re.kr (J. -H. Kim, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

되며 반응시간에 따라 결정이 성장된다. 그러므로 CBD 방법은 다른 건식법과 비교하여 대면적의 ZnO 나노 구조를 제조할 수 있는 적합한 공정이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 CBD 방법을 이용하여 Zn 기판 위에 ZnO 씨드층을 코팅한 후 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 사용한 ZnO 전구체 용액의 농도 및 침적시간에 따른 성장 특성을 확인하였고 성장된 ZnO 나노로드의 막 두께를 제어하여 그 표면 구조에 따른 결정배향성, 광학적 특성 및 전기적 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

Zn 기판(직경 15 mm, 두께 0.25 mm, 순도 99.99%, Good Fellow Co.) 위에 씨앗층을 생성시키기 위하여 2-methoxyethanol($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Wako Co., 99.0%)에 zinc acetate dehydrate($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Wako Co., 98%)와 monoethanolamine($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Wako Co., 99.0%)을 0.5 : 0.02 : 0.02 의 몰비로 혼합하여 60 °C에서 2시간 교

반하여 씨앗층 용액을 제조하였다. Zn기판의 친수처리를 위해 증류수와 에탄올을 2:3의 부피비로 섞은 후 1.0 wt%의 KOH 용액에 기판을 담근 후 5~10분 초음파 처리를 하고 증류수로 10분간 3회 세정하였다. 씨드층 용액을 친수 처리된 Zn기판 위에 떨어뜨린 후 500 rpm으로 5초, 3000 rpm으로 30초 동안 spin coating 한 후 상온 및 90 °C에서 1시간 건조시킨 후 최종적으로 400 °C에서 1시간 열처리하였다.

Wurtze-type ZnO 나노로드를 제조하기 위하여 95 mL의 증류수와 5 mL의 NaOH(25%)를 혼합한 용액에 zinc nitrate hexahydrate($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Wako Co., 99.0%)와 ammonium chloride(NH_4Cl , Wako Co., 99.9%), urea($\text{Co}(\text{NH}_2)_2$, Wako Co., 99.0%)를 0.1 : 0.2 : 0.1의 몰비로 혼합하여 용액을 제조하였다. 전구체의 농도에 따른 성장 특성을 확인하기 위하여 ZnO 전구체 용액 농도를 조절하여 0.005 M, 0.0075 M, 0.01 M, 0.015 M 농도의 용액을 제조하였다.

Zn foil기판을 실리콘 홀더에 끼운 후 100 °C로 유지된 오븐에서 20분에서 6시간까지 제조한 전구체 용액에 침적시켜 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 일정시간 동안 침전되어 ZnO 나노로드가 성장된 기판을 증류수로 세정한 후 질소가스로 건조하였다. ZnO 나노로드를 제조하기 위한 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

전구체 용액 농도에 따른 ZnO 나노구조의 표면 미세구조와 박막의 두께를 측정하기 위하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)을 사용하였고 ZnO 나노로드의 결정 구조 분석을 위해 X-ray diffraction(XRD, KFX-987228-SE, Mac Science)를 사용하였다. 광학적 특성평가를 위하여 380 nm 여기원을 사용하여 photoluminescence(PL, PRO5000, Darsa)를 측정하였고, 전기적 특성을 평가하기 위하여 IV-curve(high voltage source measure unit 237, KEITHLEY)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO nanorods 미세구조 및 두께

제조된 ZnO 나노로드의 두께를 일정하게 하여 구조에 따른 특성을 확인하기 위하여 농도가 각각 다른 전구체 용액과 침전 시간을 변화시켜 제조된 ZnO 나노로드의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 0.005 M에서 6시간, Fig. 2(b)는 0.075 M에서 3.5시간, Fig. 2(c)는 0.01 M에서 40분, Fig. 2(d)는 0.015 M에서 20분을 각각 침적하여 제조된 ZnO 나노로드이다. 0.005 M의 전구체 용액을 사용하여 6시간 침적시켜 제조된 ZnO 나노로드는 약 50 nm의 직경을 가지고 Zn foil 기판 표면에 치밀

Fig. 1. Schematic diagram for fabricating ZnO nanorods on Zn foil.

Fig. 2. FE-SEM images of ZnO nanorods as functions of different precursor concentration and immersion time: (a) 0.005 M for 6 h, (b) 0.0075 M for 3.5 h, (c) 0.010 M for 40 minutes and (d) 0.015 M for 20 minutes.

Fig. 3. Cross-sectional images of ZnO nanorods as functions of different precursor concentration and immersion time: (a) 0.005 M for 6 h, (b) 0.0075 M for 3.5 h, (c) 0.010 M for 40 minutes and (d) 0.015 M for 20 minutes.

하게 적층되어 있다. 전구체 용액의 농도가 높아짐에 따라 형성된 ZnO 나노로드들은 서로 분리되어 성장되었으며 그 표면 구조가 매우 거칠어 졌다. 0.015 M의 전구체 용액에 20분 동안 침적되어 형성된 ZnO 나노로드들은 직경이 약 150 nm로 증가하였다. 각각의 다른 농도의 전

구체 용액과 침적시간에 의해서 제조된 ZnO 나노로드의 박막 두께를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 0.005 M (6 h), 0.075 M (3.5 h), 0.01 M (40 minutes), 0.015 M (20 minutes)의 각각 다른 농도와 시간에 따라 제조된 ZnO의 두께는 약 1.98 μm , 2.05 μm , 2.16 μm , 2.08 μm

로 확인 되었다. 이런 결과로부터, CBD 방법을 이용하면 전구체 용액의 농도와 침적시간을 변화 시킴으로써 박막의 두께를 쉽게 제어 할 수 있다는 것이 확인 되었다.

3.2 제조된 ZnO 나노로드의 결정배향성, 광발광, 전기적 특성

Fig. 4는 Zn foil 기판 위에 각각의 조건에 의해서 제조된 ZnO로드의 XRD 패턴을 보여준다. 각각 다른 농도의 전구체 용액과 침적시간에 의해 제조된 ZnO 나노로드는 육방정계 wurtzite의 구조에 해당하는 (100), (002), (101)면의 피크들을 보여주고 있다. 또한 기판 Zn foil에서 나타나는 (100), (101), (102)면의 피크들도 보인다.

Fig. 4. XRD patterns of ZnO nanorods deposited on Zn foil as functions of different precursor concentration and immersion time: (a) 0.005 M for 6 h, (b) 0.0075 M for 3.5 h, (c) 0.010 M for 40 minutes and (d) 0.015 M for 20 minutes.

Fig. 5. Photoluminescence of ZnO nanorods as a functions of different precursor concentration and immersion time: (a) 0.005 M for 6 h, (b) 0.0075 M for 3.5 h, (c) 0.010 M for 40 minutes and (d) 0.015 M for 20 minutes.

Zn Foil 위에 ZnO가 Fig. 4(a)와 같이 치밀하게 제조되었을 때는 Zn의 피크가 작게 나타났지만, 다른 조건에서 제조된 ZnO 나노로드는 각기 다른 방향으로 성장을 함에 따라 치밀하지 않은 구조를 하고 있기 때문에 상대적으로 Zn foil의 피크가 강하게 나타났다. 특히 농도가 낮은 0.005 M 전구체 용액에서 6시간 침적하여 제조한 ZnO 나노로드는 (101)면의 강한 피크를 나타내고 있으며, 전구체 용액의 농도가 높아짐에 따라서 0.015 M의 전구체 용액에서 20분 동안 성장된 ZnO 나노로드는 (100)면의 피크 강도가 높아졌다. 이런 ZnO 나노로드의 형상 및 결정성장의 특성은 전구체 용액 중에 아연이온(Zn^{2+})과 암모니아(NH_3^+)의 비율에 따라 달라지기 때문에 각 용액의 농도에 따라 결정성이 다르게 나타난다.¹⁹⁾

Fig. 5는 각각의 조건에서 제조된 ZnO 나노로드의 광발광 특성을 나타내고 있다. ZnO PL 스펙트럼은 UV영역과 가시광 영역에서 PL 피크가 나타나는데 상온에서 약 370~390 nm의 범위에서 강한 UV 발광을 보여준다. ZnO 나노로드의 PL 스펙트럼에서는 ZnO의 여기재 결합인 자유 엑시톤 방출로 인해 380 nm 부근 자외선 영역의 강한 피크가 측정되었다. 제조된 샘플 중에서 0.01 M 전구체 용액을 사용하여 40분 침적하여 제조한 ZnO 나노로드의 PL 강도가 제일 높았다. 그 이유는 이 조건에서 제조된 ZnO 나노로드의 두께가 약 2.16 μm 로 제일 높고, 결정성장이 (100)면으로 우세하게 나타난 것이 원인 일 것이다. 반면, 0.005 M의 전구체 용액을 사용하여 6시간 동안 침적시켜 상대적으로 낮은 박막 두께를 갖는 ZnO 나노로드의 PL 강도가 제일 낮았다. 그러므로 제조된 ZnO의 광발광 특성은 그 박막의 두께에 따라 영향을 받는 것으로 확인되었다.

Fig. 6. I-V curves of ZnO nanorods deposited on Zn foil as a function of different precursor concentration and immersion time: (a) 0.005 M for 6 h, (b) 0.0075 M for 3.5 h, (c) 0.010 M for 40 minutes and (d) 0.015 M for 20 minutes.

Fig. 6은 제조된 ZnO 나노로드의 I-V 특성을 나타낸다. 전구체 용액의 농도가 높아짐에 따라 일정한 전류를 인가 하였을 때 나타나는 전압의 값은 높아졌다. 전압의 값이 일정하게 유지되는 30 μ A에서의 측정된 전압의 값은 Zn foil의 값이 약 1.0 V에 비해 전구체 용액의 농도가 높아짐에 따라 각각 약 4.06, 10.23, 6.21, 21.0 V로 높아졌다. 이 결과는 가장 낮은 농도 0.005 M의 전구체 용액을 가지고 제조한 ZnO가 Zn foil 기판 위에 가장 치밀하게 제조 되었으며 (101)의 강한 결정 배향성을 보여주고 있기 때문이다. 0.01 M의 농도에서 제조된 ZnO 나노로드가 0.075 M의 전구체 용액을 사용하여 제조한 ZnO 나노로드보다 전압값이 낮은 것도 Fig. 2에서 보듯이 제조된 나노로드가 조밀하게 형성되어 있기 때문이다. 그러므로 ZnO 나노로드를 바이오 센서를 위한 기판 재료로 사용하기 위해서는 ZnO 나노로드가 치밀하고 서로 접촉이 되어 있어 낮은 저항 값을 갖는 기판을 사용해야 할 것이다.

4. 결 론

CBD법에 의하여 다공성 ZnO 나노로드를 Zn foil 기판 위에 성공적으로 제조하였다. ZnO 전구체의 농도와 침적시간은 제조된 ZnO 나노로드의 미세구조, 광발광, 전기적 특성에 영향을 주었다. 전구체의 농도가 높아짐에 따라서 성장된 ZnO 나노로드의 직경도 약 50 nm에서 150 nm까지 증가되었다, XRD 분석을 통하여 제조된 ZnO 나노로드는 (100), (002), (101) 면의 육방정계 wurtzite 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 특히 0.005 M의 전구체 용액을 사용하여 6시간 동안 침적하여 제조한 ZnO 나노로드는 (100)면과 (002)면보다 (101)면의 강한 피크를 보여주었고, 약 50 nm의 직경을 갖는 나노로드들이 Zn foil 기판 위에 치밀하게 형성되었다. 그 결과 다른 샘플에 비해 I-V 커브를 측정한 결과 일정 전류를 인가하였을 때, 가장 낮은 전압값을 갖는 저항이 낮은 기판 특성을 보여주었다. 그러므로 전기 화학적인 방법을 이용하여 바이오 분자를 검출하기 위한 고감도의 바이오 센서의 기판으로 사용 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Z. L. Wang and J. Song, *Science*, **312**, 242 (2006).
2. Y. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev and D. M. Bagnall, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4719 (2003).
3. Y. J. Kim, G. Cao, Y. C. Kim, S. J. Ahn and J. W. Min, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42**, 521 (2005) (in Korean).
4. J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, D. Steeves, B. Kimball and W. Porter, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **78**, 539 (2004).
5. L. Vayssiers, K. Keis, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3350 (2001).
6. B. Liu and H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4430 (2003).
7. Y. J. Kim, H. Shang and G. Cao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **38**, 79 (2006).
8. X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 62 (2004).
9. A. Sugunam, H. C. Warad, M. Boman and J. Dutta, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **39**, 49 (2006).
10. H. T. Ng, J. Li, M. K. Smith, P. Nguyen, A. Cassell, J. Han and M. Meyyappan, *Science*, **300**, 1249 (2003).
11. Y. Zhou, P. J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid and A. A. Alnajjar, *Thin Solid Films*, **447-448**, 33 (2004).
12. M. Jeong, D. Choi, Y. Jin, S. Choi and D. Han, *Kor. J. Mater. Res.*, **22**(4), 180 (2012) (in Korean).
13. T. M. Barnes, J. Leaf, C. Fry and C. A. Wolden, *J. Cryst. Growth*, **274**, 412 (2005).
14. Y. Yang, H. Chen, B. Zhao and X. Bao, *J. Cryst. Growth*, **263**, 447 (2004).
15. P. Saravanan, S. Alam and G. N. Mathur, *Mater. Lett.*, **58**, 3528 (2004).
16. Y. Sun, G. M. Fuge, and M. N. R. Ashfold, *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 21 (2004).
17. J. H. Lee, K. H. Ko and B. O. Park, *J. Cryst. Growth*, **247**, 119 (2003).
18. R. Ghosh, G. K. Paul and D. Basak, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1905 (2005).
19. Y. Masuda, N. Kinoshita and K. Koumoto, *Electrochim. Acta*, **53**, 171 (2007).