



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

# 침전법 및 수열합성법에 의한 산화아연 나노 분말 합성 및 형상제어

Synthesis and Shape control of Zinc Oxide Nanoparticles via  
Precipitation and Hydrothermal process



지도교수 이 병 우

2017년 2월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

조 수 진

본 논문을 조수진의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장	김 윤 해	(인)
위 원	문 경 만	(인)
위 원	이 병 우	(인)

2017년 02월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

<b>List of Tables</b> .....	iv
<b>List of Figures</b> .....	v
<b>Abstract</b> .....	vii

<b>1. 서 론</b> .....	1
<b>2. 이론적 배경</b>	
2.1 Zinc Oxide (ZnO) .....	4
2.1.1 ZnO의 결정구조 .....	4
2.1.2 ZnO의 물리적, 광학적 성질 .....	6
2.2 나노 분말 합성 기술 .....	8
2.2.1 기상합성법 .....	8
2.2.1.1 기상 증발 응축법(Inert Gas Condensation method; IGC) ..	8
2.2.1.2 에어로졸법(Aerosol method) .....	10
2.2.1.3 화학적 증기 응축법(Chemical Vapor Condensation method; CVC) .....	10
2.2.1 액상합성법 .....	12
2.2.1.1 침전법(Precipitation method) .....	12
2.2.1.2 수열합성법(Hydrothermal method) .....	12
2.2.1.3 졸-겔법(Sol-gel method) .....	15
2.3 MOD법(Metal-Organic Decomposition method) .....	17

### 3. 실험방법

3.1 침전법에 의한 ZnO 분말 합성 .....	19
3.2 수열합성법에 의한 ZnO 분말 합성 .....	19
3.3 MOD법에 의한 ZnO 박막 제조 .....	23
3.4 수열합성법에 의한 ZnO 나노구조 합성 .....	23
3.5 ZnO 물성 측정 .....	23

### 4. 실험결과 및 고찰

4.1 침전법으로 합성한 ZnO 분말 특성 .....	25
4.2 수열합성법으로 합성한 ZnO 분말 특성 .....	25
4.3 ZnO 분말 특성 비교 .....	28
4.3.1 X-선 회절(X-ray Diffractometer; XRD) 분석 .....	28
4.3.2 전계 방출 주사 현미경(Field Emission-Scanning Electron microscope; FE-SEM) 분석 .....	35
4.4 MOD법에 의한 ZnO 박막 제조 .....	42
4.5 수열합성법에 의한 ZnO 나노로드 제조 .....	44

5. 결    론 .....	46
-----------------	----

감사의 글 .....	48
-------------	----

참고문헌 .....	49
------------	----

## List of Tables

<b>Table 1.</b> ZnO properties .....	7
<b>Table 2.</b> Hydrothermal methods .....	14
<b>Table 3.</b> Characteristics between sol-gel and MOD method .....	18
<b>Table 4.</b> The experimental conditions of ZnO powder synthesis .....	21



## List of Figures

<b>Fig. 1</b> Crystal structure of zinc oxide(ZnO). .....	5
<b>Fig. 2</b> Schematic diagram of IGC process. ....	9
<b>Fig. 3</b> Schematic diagram of CVC process. ....	11
<b>Fig. 4</b> Sol-gel process. ....	16
<b>Fig. 5</b> Hydrothermal sythesis system. ....	22
<b>Fig. 6</b> (a) Dip-coating by MOD process, (b) Resultant ZnO film on a slide glass prepared at 550°C .....	24
<b>Fig. 7</b> Schematic representation of the experimental process for the ZnO nanorods arrays grown on the seeded glass substrates. ....	24
<b>Fig. 8</b> XRD patterns of ZnO particles prepared via simple precipitation process at RT, (a) pH 7 (b) pH 11, under different Zn-precursor concentrations of 0.1, 0.5 and 1.0 M (● : ZnO *: Zn(OH) <sub>2</sub> ). ....	26
<b>Fig. 9</b> XRD patterns of ZnO particles prepared by the hydrothermal process at different temperatures with Zn-precursor of 0.5 M and pH 7 (● : ZnO *: Zn(OH) <sub>2</sub> ). ....	27
<b>Fig. 10</b> XRD patterns of ZnO particles prepared by the precipitaion (P) and hydrothermal (H) process at pH 7 and different temperatures with different Zn-precursor concentrations: (a) 0.3 M (P), (b) 0.3 M (H) (● : ZnO *: Zn(OH) <sub>2</sub> ). ....	29
<b>Fig. 11</b> XRD patterns of ZnO particles prepared by the precipitaion (P) and hydrothermal (H) process at pH 7 and different temperatures with different Zn-precursor concentrations: (a) 1.0 M (P), (b) 1.0 M (H) (● : ZnO *: Zn(OH) <sub>2</sub> ). ....	30

**Fig. 12** Phase formation as a function of pH and temperature relevant to the Zn-precursor concentration: (a) precipitation (b) hydrothermal process.

32

**Fig. 13**  $Zn^{2+}$  solution chemistry for the simple precipitation and hydrothermal process as a function of Zn-precursor concentration and reaction pH at RT and 80°C and 100°C. .... 34

**Fig. 14** Phase formation for the simple precipitation and hydrothermal process as a function of Zn-precursor concentration and reaction pH at RT, 80°C and 100°C. .... 36

**Fig. 15** SEM morphologies of ZnO particles prepared by the precipitation process, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH: (a) 0.1 M-pH 7 at RT (b) 0.1 M-pH 7 at 50°C (c) 0.1 M-pH 11 at RT (d) 0.5 M-pH 11 at RT. .... 37

**Fig. 16** SEM morphologies of ZnO particles prepared by the hydrothermal process, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH: (a) 0.1 M-pH 7 (b) 0.1 M-pH 11 (c) 0.5 M-pH 7 (d) 0.5 M-pH 11. .... 39

**Fig. 17** SEM morphologies of ZnO particles prepared by the simple precipitation (P) and hydrothermal (H) process at 80°C, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH: (a) 0.1 M-pH 7 (H), (b) 1.0 M-pH 7 (H), (c) 0.1 M-pH 11 (P), (d) 0.1 M-pH 11 (H). .... 41

**Fig. 18** (a) SEM micrograph (b) XRD pattern of ZnO thin films coated on glass substrates by the MOD process. .... 43

**Fig. 19** SEM micrographs of ZnO particles (p) and arrays (A) grown on the glass substrates prepared by the hydrothermal process at 80°C, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH: (a) 0.1 M-pH 11 (p), (b) 0.1 M-pH 11 (A), (c) 0.3 M-pH 7 (p), (d) 0.3 M-pH 7 (A), (e) 0.5 M-pH 11 (p), (f) 0.5 M-pH 11 (A). .... 45



# 침전법 및 수열합성법에 의한 산화아연 나노 분말 합성 및 형상제어

Soo Jin Cho

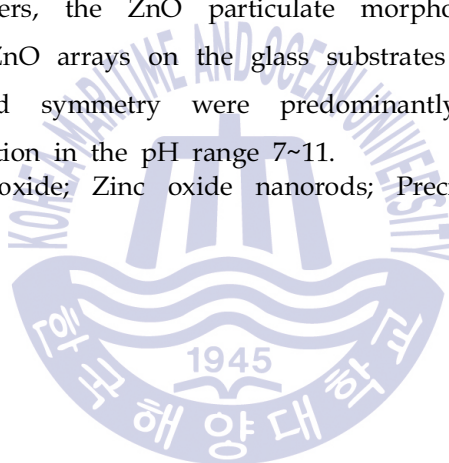
Department of Materials Engineering  
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

## Abstract

ZnO nanoparticles were synthesized by aqueous preparation routes of a precipitation and a hydrothermal process. In the processes, the powders were formed by mixing aqueous solutions of Zn-nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) with NaOH aqueous solution under controlled reaction conditions such as Zn-precursor concentration, reaction pH and temperature. Single ZnO phase has been obtained under low Zn-precursor concentration, high reaction pH and high temperature. The synthesized particles exhibited flakes (plates), multipods or rods morphologies and the crystallite sizes and shapes would be efficiently controllable by changing the processing parameters. The hydrothermal method showed advantageous features over the precipitation process, allowing the precipitates of single ZnO phase with higher crystallinity at relatively low temperatures below  $100^\circ\text{C}$  under a wider pH range for the Zn-precursor concentration of 0.1~1.0 M.

The nano-array of the vertically aligned rod-like particles grown on ZnO coated glass-substrates was obtained via hydrothermal process. ZnO thin film coatings were prepared on the glass substrates using a MOD dip-coating method with zinc chloride dihydrate as starting material and 2-ethylhexanol as solvent. ZnO nanorods were synthesized on the seeded substrates by hydrothermal method at 80°C using zinc-nitrate hexahydrate as a Zn source and sodium hydroxide as a mineralizer. Under the hydrothermal condition, the rod-like nanocrystals were easily attaching on the already ZnO seeded (coated) glass surface. It has been shown that the hydrothermal synthesis parameters are key factors in the nucleation and growth of ZnO crystallites. By controlling of hydrothermal parameters, the ZnO particulate morphology could be easily tailored. Rod-shaped ZnO arrays on the glass substrates consisted of elongated crystals having 6-fold symmetry were predominantly developed at high Zn-precursor concentration in the pH range 7~11.

**KEY WORDS:** Zinc oxide; Zinc oxide nanorods; Precipitation; Hydrothermal method.



# 1. 서 론

최근 물질의 분자 및 원자 수준까지 제어 및 조작이 가능한 나노 기술을 활용한 나노 소재는 전자, 전기, 바이오, 환경, 화학 및 에너지 등 여러 분야에 걸쳐 사용되고 있다. ZnO는 wurtzite 구조를 가지며 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있어 자외선 광소자로의 응용성이 높으며, 엑시톤 결합에너지가 60 meV로 GaN(~25 meV) 등의 화합물 반도체 보다 커 상온에서 높은 효율의 광소자 재료로 사용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.<sup>1-3)</sup> 이외에도 열·화학적으로 안정하고 전기·광학적 특성이 우수하기 때문에 현재 varistor, 압전 transducers, 가스센서, 태양전지 및 display의 도전성 투명전극 등에서도 활용되고 있어 많은 연구개발이 진행되고 있다.<sup>4)</sup>

ZnO는 합성방법 및 성장조건에 따라 비교적 손쉽게 rod(wire), tube, belt 및 sheet 등 다양한 모양의 나노결정을 형성시킬 수 있는 장점이 있다.<sup>5-7)</sup> 소재개발에 있어 미세구조와 형상은 소재의 물성에 영향을 미치게 되어 이들의 조절을 통한 물성개선 및 응용연구가 활발히 이루어지고 있다. 이들 다양한 미세결정을 한 방향으로 배향 성장시킬 경우 박막보다 비표면적을 증가시킬 수 있으며, 신뢰성 있는 일정한 물성을 얻을 수 있고, 결정학적 방향에 따른 우수한 물성도 이용이 가능하여 고효율 (광)화학 소재로 응용이 가능하다. 기관에 ZnO 나노로드(nanorod)를 성장시켜 이를 가스센서나 연료감응형 태양전지에 응용하려는 연구들도 활발히 진행 중에 있다.<sup>8-9)</sup>

ZnO 나노구조는 크게 기상합성법<sup>10-11)</sup>과 액상합성법으로 제조할 수 있다. 기상합성법은 대형의 증착 장비가 필요하고 고가의 조절장치와 나노분말 합성에 장시간이 필요하지만 액상합성법을 이용할 경우엔 비교적 간단한 장치와 빠른 시간 안에 분말을 합성할 수 있다. 생성물의 조성과 분말입도의 조절이 쉬우며 비교적 저온에서 나노구조를 얻을 수 있는 등의 장점이 있다. 이 액상합성법

중 수용액을 이용하는 침전법 및 수열합성법(hydrothermal method)은 같은 조성의 원료를 이용할 수 있는 간단한 방법들로 수용액의 pH 및 온도에 따른 용해도 차이를 이용하여 침전을 얻는 침전법과<sup>3),12-13)</sup> 같은 조성을 열-수압장치 (autoclave)를 이용한 수열조건에서 반응 pH 및 합성온도에 따른 재 용해 및 침전을 이용하여 합성하는 수열합성법으로<sup>3),14-15)</sup> 구분된다. ZnO 나노구조 합성에 여러 액상합성법들이 발표 되었으나 아직 반응 pH 및 합성 온도와 전구체 (precursor)의 농도에 따른 분말의 형상 및 크기 조절에 대한 명확한 연구결과를 찾기는 힘들어 이에 대해서 체계적인 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 수용액상에서 기본적인 ZnO 합성반응을 관찰하기 위해 합성 시 분말의 형태에 영향을 미치는 분산제, capping agent 등 부가 첨가제들을 전혀 사용하지 않고 분말합성을 수행하였다.

또한 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 배향성을 가지는 ZnO 나노구조물을 얻고자 하였으며 ZnO 나노구조물을 효과적으로 합성할 수 있는 합성조건을 제시하고자 하였다. 수열합성법의 반응 pH 및 합성 온도와 Zn 전구체의 농도에 따른 분말의 형상 및 크기 조절에 대한 결과를 배향성을 가지는 ZnO 나노구조 형성에 응용하였다.

액상합성법으로 나노구조를 성장시키기 위해서는 기판 상에 seed 층을 먼저 형성하는 것이 필요하며, seed 층의 특성은 최종 소자의 물성에도 영향을 주게 된다.<sup>16)</sup> 본 연구에서는 유리 기판에 ZnO 박막을 코팅하여 화학적 친화성을 부여한 후, 그 위에 ZnO 나노결정을 성장시키는 2단계 성장과정을 이용하였다. 유리 기판 상에 ZnO seed 층을 형성시키는 방법으로 MOD(metal organic decomposition)법을 사용하였다. MOD법은 습식화학적 박막 제조 방법 중 하나로 장치와 공정이 비교적 간단하고 제조비용 역시 다른 제조방법에 비해 상대적으로 저렴하다. MOD법은 sol-gel법과 유기 금속 화학물을 원료로 사용할 수 있다는 점에서는 유사하지만 분자량이 큰 소수성(hydrophobic) 2-Ethylhexanol 등을 용매로 사용하여 sol-gel법의 수화반응을 동반한 중합반응을 이용하지 않아 원료 용액의 수분 안정성이 증가하며, 코팅 후 건조 시 박막의 수축이 기판과 평행하게 일어나 균열 없는 균일한 박막을 쉽게 얻을 수 있

다는 장점이 있다.<sup>17)</sup>

본 연구에서는 Zn-nitrate hexahydrate( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )를 Zn의 출발원료로 사용하였고 NaOH 수용액으로 pH를 조절한 침전법과 수열합성법을 이용하여 ZnO 나노분말을 합성하였다. 그리고 배향성 ZnO 나노로드 구조를 합성하기 위해 MOD법을 이용하여 ZnO 박막을 코팅한 유리 기판 상에 수열합성법을 이용하여 ZnO 나노구조를 합성하였다. Zn 전구체의 몰농도(이하 Zn 농도), 반응 pH 및 합성 온도를 달리하여 ZnO의 형상 및 크기를 조절하였으며, 두 합성방법 및 합성된 분말들의 물성에 대한 비교연구를 수행하였다. 또한 수열합성법으로 합성된 분말과 성장한 ZnO 나노로드에 대한 비교연구를 수행하였다.



## 2. 이론적 배경

### 2.1 Zinc Oxide (ZnO)

#### 2.1.1 ZnO의 결정구조

ZnO는 화합물 반도체로 O 이온이 육방정계 자리에 위치하고, Zn 이온이 정방정계 틈새 자리에 과반수를 차지하면서 Zn과 O가 교대로 구성되어있는 hexagonal wurtzite 결정구조를 가진다. wurtzite 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 원자가 다른 원자들에 의해 사면체적으로 둘러싸여 있다는 것이다. 사면체 중심에 있는 원자들은 정육면체 구조에서 면심 입방 구조를 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 방향으로 극성이 존재한다. ZnO 결정구조를 그림 1에 나타내었다.

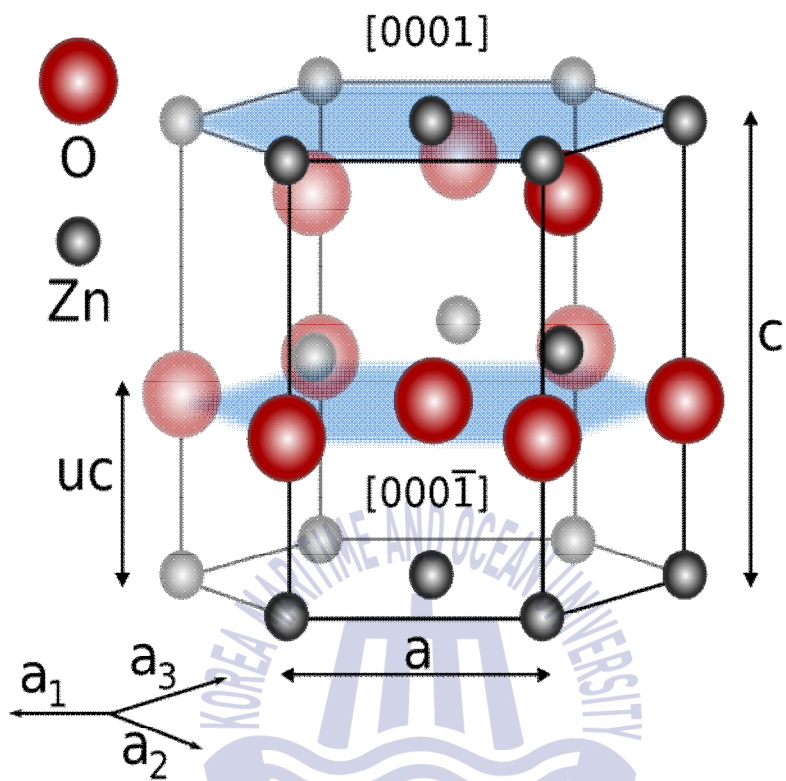


그림 1 Crystal structure of zinc oxide(ZnO).

### 2.1.2 ZnO의 물리적, 광학적 성질

순수한 ZnO는 비교적 넓은 밴드갭(bandgap)을 갖고 있으며 불순물의 첨가에 의해 쉽게 전도도를 향상시킬 수도 있기 때문에 전기적, 광학적으로 주목을 받고 있는 재료이다. 일반적인 제조법에서는 화학양론적인 ZnO를 제조할 수 없으며 보통 n-type 특성을 가지고 있는 전도성 ZnO 결정이 만들어진다. 이러한 비화학양론적인 화합물이 만들어지게 되며 구조 또한 약간의 불규칙성을 갖게 된다. 불순물의 첨가에 의해 쉽게 전도도를 향상시킬 수 있어 전기적, 광학적 특성을 향상시키는데 사용될 수 있다. 또한 ZnO 나노구조는 상대적으로 쉬운 합성방법, 높은 전자이동도, 고집적화의 용이성 등의 장점을 지니고 있다.

ZnO는 상온에서 60 meV정도의 높은 엑시톤 결합에너지(exciton binding energy)를 갖고 자유 엑시톤 방출로 인한 380nm 부근 자외선 영역의 NBE (near band edge emission) 피크와 500~700nm 주위의 영역에서 발견되는 결합으로 인한 가시 영역의 DLE(deep level emission) 피크를 보인다. 가시광에 대해 상당한 반사율(82.2 %)을 보이지만, 적외선은 잘 흡수한다. 태양광에 의해 인광을 발하는 것이 오래 전부터 알려져 있으며, 음극선, 양극선 등에 의해 녹색, 보라색 등의 발광을 하며, 가열하면 희미한 백색의 뜨거운 발광을 나타내기도 한다. 표 1에 ZnO 물성을 정리해서 나타내었다.



표 1 ZnO properties

결정구조	Hexagonal wurtzite
격자상수	$a=3.243 \text{ \AA}$ , $c=5.195 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a}=1.602$ , $Zn-O=1.94 \text{ \AA}$
원자반경	$Zn=1.33 \text{ \AA}$ , $O=0.66 \text{ \AA}$
이온반경	$Zn^{2+}=0.70 \text{ \AA}$ , $O^{2+}=1.32 \text{ \AA}$
분자량	81.38 g/mol
밀도	$5.675 \text{ g/cm}^3$
융점	$2000^\circ\text{C}$
승화점	$1720^\circ\text{C}$
용해도	$0.42 \text{ mg/100 ml (17.8}^\circ\text{C)}$
밴드갭	3.2 eV

## 2.2 나노 분말 합성 기술

### 2.2.1 기상합성법

#### 2.2.1.1 기상 증발 응축법(Inert Gas Condensation method; IGC)

가스 응축법은 저압의 불활성 가스 중에서 증발조 안의 금속(evaporation source)을 용융온도 이상으로 가열하여 증발시킨다. 이때 액체질소로 냉각된 봉(cold finger)을 증발 공간(chamber)의 중심에 두면 증발이 일어나는 고온의 증발조와 냉각봉 사이에 강한대류가 형성된다. 증발된 금속 증기는 강한 대류를 타고 회전하다가 냉각봉 표면에 응축된다. 대류를 타고 움직이는 사이 금속증기는 서로 합쳐져서 크기가 증가한다. 형성되는 분말의 크기는 대류의 정도를 결정하는 증발조의 온도, 증발 공간 내 압력, 불활성 가스의 종류 등에 의해서 결정된다.<sup>18)</sup> 불활성 가스를 사용하면 순수 금속 나노입자를 얻을 수 있고 질소를 사용하면 질화물, 활성가스를 사용하면 산화물이나 다양한 상태의 나노입자를 얻을 수 있다. 이러한 나노입자들은 비표면적이 넓어 반응성이 상당히 크기 때문에 반드시 안전화 시킨 뒤 대기 중으로 노출시켜야 한다. 이 나노입자들을 모아서 나노입자로 사용하거나 추가적인 프레스공정을 한 뒤 벌크 재료로도 사용할 수 있다. 기상 증발 응축법의 장점은 생성된 나노입자의 순도가 우수하고 입자크기가 균일하며, 사용 원료의 제한이 비교적 적다는 것이다. 그림 2는 기상 증발 응축법의 모식도를 나타내었다.<sup>19)</sup>

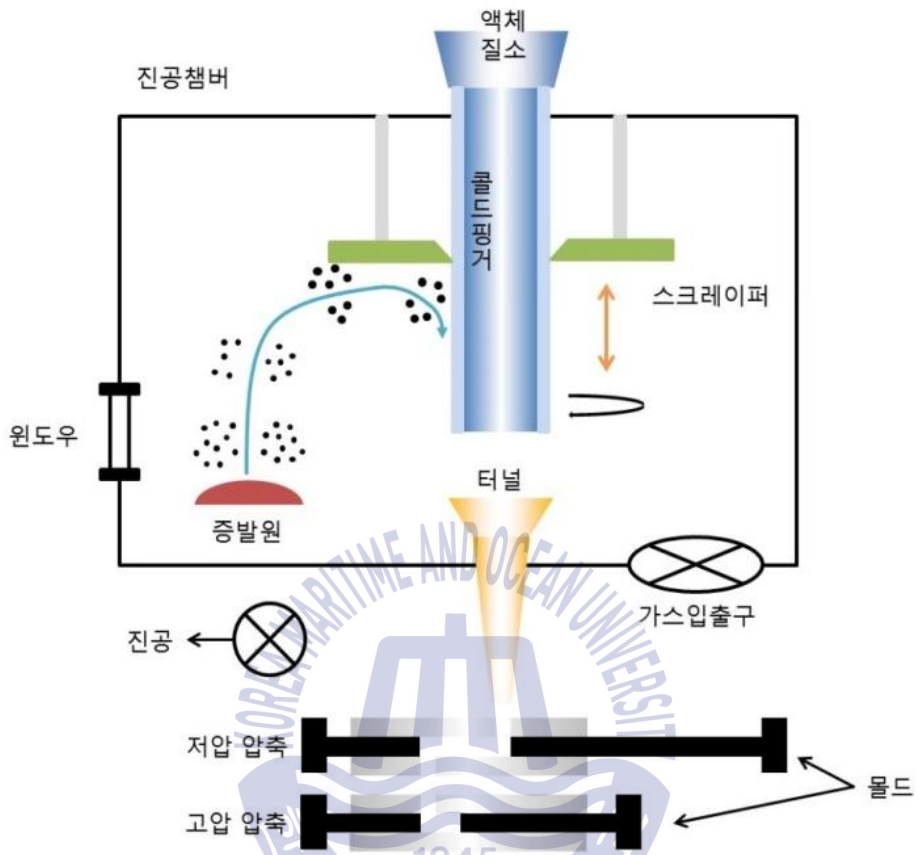


그림 2 The schematic diagram of IGC process.

### 2.2.1.2 에어로졸법(Aerosol method)

기체-기체 간의 반응 또는 크기가 아주 작은 액적(liquid droplets)을 기체와 반응시켜 에어로졸 입자가 형성되게 하는 방법이다. 주된 반응이 화염을 동반하는 연소반응이므로 연소합성법(combustion synthesis) 또는 화염합성법(flame synthesis)이라고도 한다. 반응에 필요한 에너지는 자체 발열반응에서 생성되는 에너지를 이용하거나 연료 성분의 연소열을 이용한다.<sup>18)</sup>

### 2.2.1.3 화학 증기 응축법(Chemical Vapor Condensation method; CVC)

화학 증기 응축법(이하 CVC법)은 가스응축법의 포집기술과 에어로졸법의 장점을 합쳐 나노분말을 합성하는 방법이다. CVC법은 화염 또는 반응로 속으로 초기 원료인 금속 유기물 전구체를 통과시켜 전구체를 열분해 시키고, 열분해에 의해 활성화된 금속원자를 다른 반응가스와 만나게 하여 산화물, 질화물, 탄화물 등의 나노분말을 제조할 수 있는 방법이다. 만일 금속 나노분말을 제조하려면 이종의 다른 가스를 사용하지 않고 열 분해된 금속 성분들의 충돌과 합체 과정을 거치게 한다. 이러한 과정에서 열 분해된 가스는 배기되고 고체화된 나노분말은 포집기에서 회수된다. 이 공법의 장점은 화염을 저온에서 유지할 수 있어 낮은 온도에서 전구체를 열분해 시키고, 에어로졸법에 비해 화염 속에서 체류하는 시간을 줄일 수 있어 결과적으로 1차 입자의 응집을 줄여줄 수 있다. 그림 3에 CVC법 공정에 대한 모식도를 나타내었다.<sup>18)</sup>

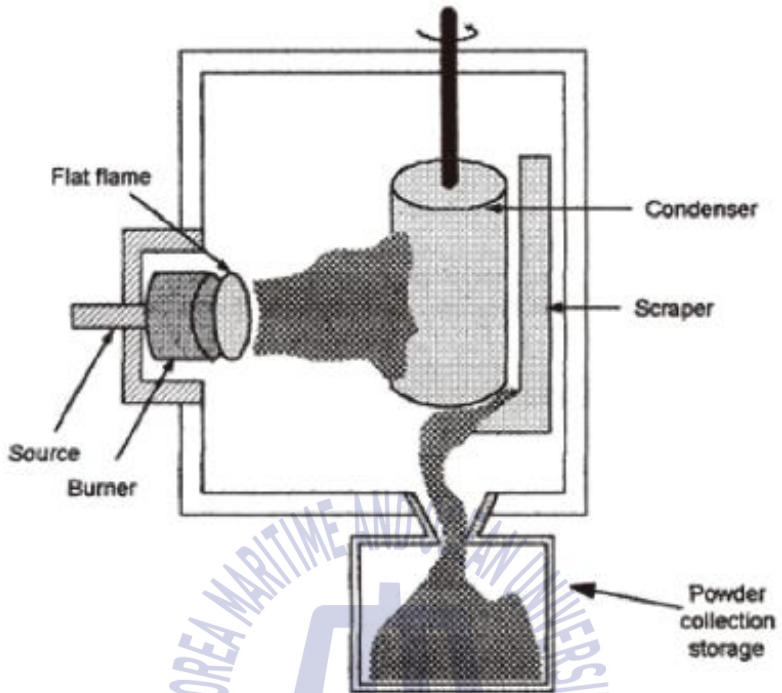
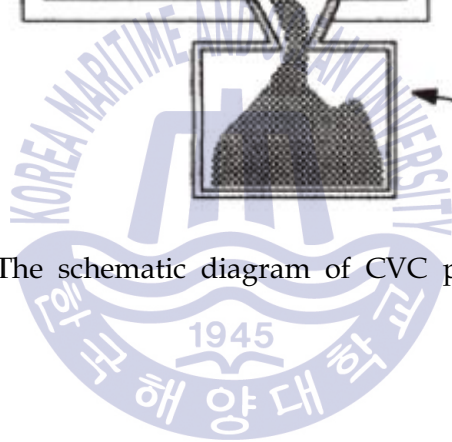


그림 3 The schematic diagram of CVC process.



## 2.2.2 액상합성법

### 2.2.2.1 침전법(Precipitation method)

침전법은 액상반응을 이용한 분체 제조과정으로 가장 많이 이용되는 방법으로 용액 중에 미분말의 형태로 존재하는 금속 원소를 수산화물, 탄산염, 질산염의 형태로 침전시킨 다음 열분해하여 미분말을 제조하는 방법이다. 이 방법은 균일한 액상의 상태에서 원료를 혼합하므로 원자나 분자단위의 혼합이 이루어지고 공정이 비교적 간단하며 고순도의 미립자 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.<sup>20)</sup> 반응조건으로는 용액의 농도, pH, 혼합 및 교반 속도, 온도 등이 있다. 성장이 용이하고 여과하기가 쉽지만 고밀도의 침전을 얻기 곤란하기 때문에 보다 나은 침전물을 제조하기 위해서는 희박용액을 소량 혼합하는 방법을 사용해야 한다.<sup>18)</sup>

### 2.2.2.2 수열합성법(Hydrothermal method)

수열합성법이란 액상합성법의 하나로 고온고압 하에서 물 또는 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 과정을 총칭하여 말한다. 수열합성은 높은 온도와 압력 하에서 이온들의 용해도에 의존하는 단일 결정의 합성방법으로 직접용융이 어려울 때 많이 쓰인다. 수열합성에서 hydrothermal solution(or fluid)의 역할은 수열합성 시 열과 압력의 전달 매체로서 반응제, 용매, 표면흡착제, 촉매 등의 역할을 하며 화학반응과 결정화 촉진, 이온교환이나 추출 시 반응용매 역할 침식 및 고화 작용제의 역할을 한다. 수열합성의 특징으로는 수 nm ~ 수  $\mu\text{m}$  크기의 미립자 분말합성이 가능하고, 결정상의 분말을 합성할 수 있기 때문에 기존의 세라믹 합성에서 이용되는 소성 등의 조작성이 필요 없어 입자 성장 등 문제의 해결이 용이하다. 또한 원료 중에 불순물이 열수에 용해되어 처리 후 분체의 순도가 향상되고, 입자가 용액 중에 고분산 되어 있어 입도 분포가 조밀하다. 수열합성의 장점으로는 반응속도가 빠르고 분산성이 좋아 균일한 결정상을 갖는 고용체나 화합물의 제조가 용이하다. 압력, 온도, 용액 및 첨가제의 조절을 통해 입경, 형상, 입도분포, 조성 및 순도의 제어가 가능하다는 것이다.

식 (1), (2)는 각각 출발물질이 zinc chloride( $ZnCl_2$ ), zinc acetat ( $Zn(Ac)_2$ )일 때 수열합성반응이 일어나는 과정을 예를 들어 나타낸 것이고, 표 2는 결정을 얻는 방법에 따라 수열합성법을 분류한 것이다.

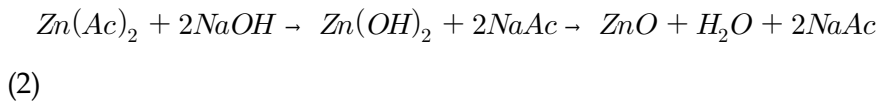
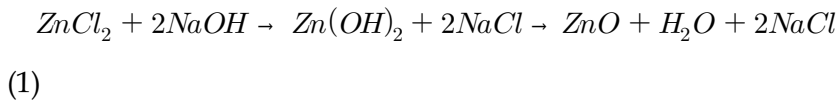


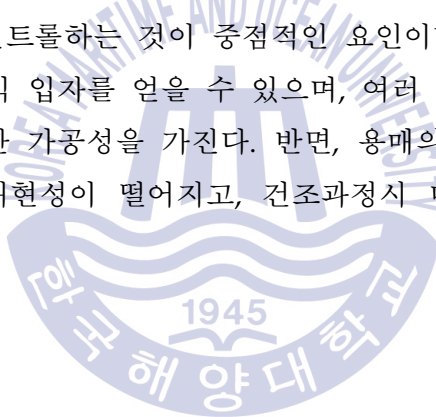
표 2 Hydrothermal methods

분류	특징
수열 결정화법	비정질이나 저결정성의 침전을 열수 중에서 결정화시키는 방법
수열 침전법	수열조건하에서 알콜기나 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 쉽다. 용해, 침전, 소결 등의 조작이 필요 없어 오염되지 않는 이점이 있음



### 2.2.2.2 졸-겔법(Sol-Gel method)

졸-겔법은 금속 알콕사이드나 금속염이 용액 상에서 가수분해 혹은 축합반응을 통하여 졸(sol) 상태에서 겔(gel) 상태로 전이하는 겔화(gelation)를 의미한다. 졸이란 1~1000 nm 정도의 입자들로 중력의 영향이 무시될 만큼 작아 van der Waals 인력이나 표면전하가 주로 작용하여 침전이 발생하지 않고 분산된 콜로이드 서스펜션(colloid suspension)을 의미한다. 이런 졸은 분산매의 제거를 통하여 겔화 되고 열처리를 통하여 제조하고자 하는 물질을 만드는 것으로 그림 4에 도식화하였다. 가수분해 및 중축합반응이 졸-겔법에선 가장 지배적인 반응으로 작용하며, 이를 컨트롤하는 것이 중점적인 요인이다. 졸-겔법의 장점은 나노크기의 순수한 세라믹 입자를 얻을 수 있으며, 여러 종류의 금속 알콕사이드와 반응이 쉽고, 우수한 가공성을 가진다. 반면, 용매의 증발로 인하여 가공품에 수축이 발생하여 재현성이 떨어지고, 건조과정시 미세한 균열이 발생하는 단점을 가지고 있다.<sup>18)</sup>



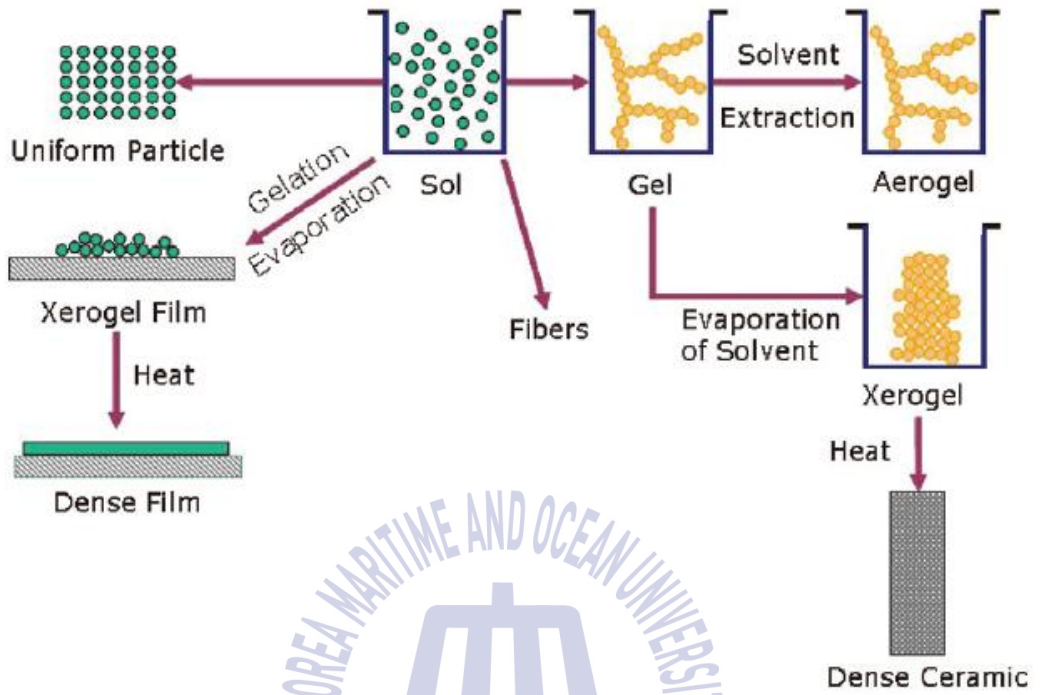


그림 4 Sol-gel process.

### 2.3 MOD법(Metal-Organic Decomposition method)

강유전체 또는 초전도체와 같은 복잡한 조성의 산화물인 경우 가수분해 및 축합반응의 조절이 어려워 물의 첨가 없이 단순한 금속 유기물들의 혼합 용액의 코팅에 의한 박막 제조가 사용되고 있다. 이와 같은 박막 제조 공정을 기존의 알콕사이드 졸-겔 공정과 구별하여 MOD법이라 한다. 이것은 물의 첨가에 의한 가수분해 및 축합반응 없이 금속 유기물의 혼합 용액을 바로 코팅하여 이후 가열에 의한 유기물의 분해에 의해 산화물 망목(network)을 형성하는 방법이다. MOD법으로 제조된 알콕사이드 혼합물은 수분이 없어 용액 안정성이 높고, 화학적 반응에 의한 망목 형성이 아니므로 서로 다른 알콕사이드의 반응 속도 차에 의한 상분리를 막을 수 있다는 장점이 있다. 하지만 이런 장점에도 불구하고 박막의 치밀화가 어렵고 코팅 시 막의 두께가 얇아서 여러 번 코팅을 해야 하는 단점이 있다. 표 3에 일반적인 졸-겔법과 MOD법의 차이점을 비교하였다.<sup>21)</sup>

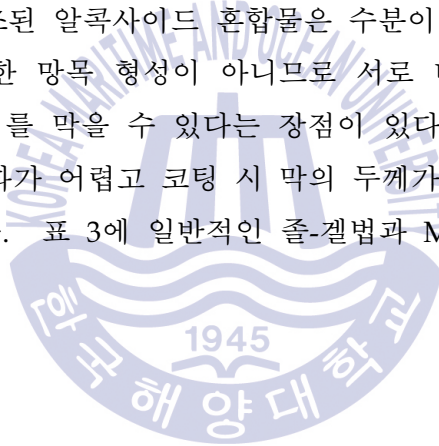


표 3 Characteristics between sol-gel and MOD method

Method Properties	Sol-Gel	MOD
Reaction	<p>화학적 반응</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· 가수분해(Hydrolysis)  <math>M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + ROH</math></li> <li>· 축합반응(Condensation)  <math>M-OH + HO-M \rightarrow M-O-M + H_2O</math></li> </ul>	<p>물리적 반응</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· 열분해(Pyrolysis)  <math>M(OR) \rightarrow MO \text{ or } MCO_3</math>  <math>MO + MCO_3 \rightarrow M-O-M + CO_2</math></li> </ul>
Required factors	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 가수 분해가 쉽게 일어나야 함</li> <li>· 부산물의 휘발이 용이해야 함</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 유기물의 열분해가 용이해야 함</li> <li>· 전구체의 용해도가 커야함</li> </ul>
Characteristics	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 엔탈피 &lt; 0</li> <li>· 다단계의 화학 반응</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 엔탈피 &gt; 0 (고열필요)</li> <li>· 열에 의한 고상 반응</li> </ul>

### 3. 실험방법

#### 3.1 침전법에 의한 ZnO 분말 합성

출발물질인 Zn-원(source)으로 Zn-nitrate hexahydrate( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )를 사용하였으며 상온(RT; Room temperature)에서 증류수에 용해시켜 각각 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 M의 수용액을 만들었다. 이때 Zn-nitrate hexahydrate의 최대 용해도가 1.0 M 부근이었고, 0.1 M 아래의 농도에선 침전물의 수율이 낮아 분석이 어려워져 본 연구에서 농도 범위를 0.1~1.0 M로 정하였다. 이렇게 준비된 용액에 1.2 M NaOH 수용액을 천천히 넣어 pH를 7에서 11 사이로 조절 한 후 이 혼합용액을 상온에서 100°C까지 각 온도에서 1시간 동안 가열하였다. 이렇게 합성된 분말은 증류수를 이용한 여과와 세척과정을 거친 후 상온에서 진공 건조하여 분말을 제조하였다. 분말의 합성 조건을 표 4에 나타내었다.

#### 3.2 수열합성법에 의한 ZnO 분말 합성

출발물질인 Zn-원(source)으로 Zn-nitrate hexahydrate( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )를 사용하였으며 상온에서 증류수에 용해시켜 각각 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 M의 수용액을 만들었다. 침전법에 의해 합성된 분말과 비교하기 위해 침전법과 동일한 조건으로 Zn-전구체 수용액을 만들었다. 농도 조절된 Zn-전구체 수용액에 1.2 M NaOH 수용액을 천천히 넣어 pH를 7에서 11 사이로 조절 한 후 용액을 수열 합성 용기(autoclave)에 넣고 밀봉하여 50~100°C로 가열하여 1시간 동안 수열처

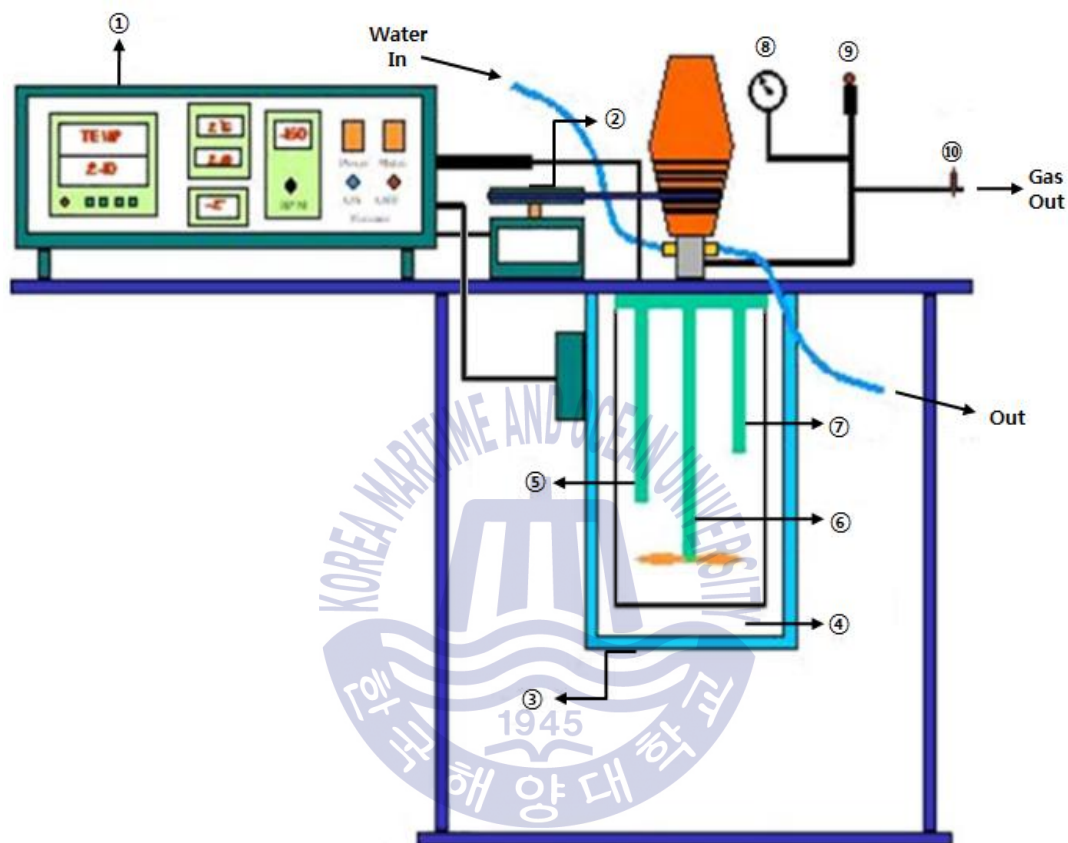
리 하였다. 이렇게 합성된 분말은 증류수를 이용한 여과와 세척과정을 거친 후 상온에서 진공 건조하여 분말을 제조하였다.

ZnO 나노구조를 합성하기 위한 수열합성 조건을 결정하고 침전법에 의해 합성된 분말과 비교하기 위해 수열합성법을 이용하여 ZnO 분말합성을 수행하였다. 분말의 합성 조건은 표 4와 같고, 합성에 사용된 수열합성반응기는 그림 5와 같다.



☒ 4 The experimental conditions of ZnO powder synthesis

Experimental parameters	Experimental condition	
	Precipitation method	Hydrothermal method
Zn concentration	0.1 ~ 1.0 M	0.1 ~ 1.0 M
Reaction pH	7 ~ 11	7 ~ 11
Synthesis temperature	RT ~ 100°C	50 ~ 100°C
Reaction time	1 h	1 h
pH control (NaOH concentration)	1.2 M	1.2 M
Drying	RT, 24 h	RT, 24 h



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

그림 5 Hydrothermal synthesis system.



### 3.3 MOD법에 의한 ZnO 박막의 제조

ZnO 나노구조 합성에 필요한 seed 층을 형성하기 위해 유리(slide glass, 75X25X1 mm)기판 상에 MOD법에 의한 ZnO 박막을 제조하였다. Zn-원(source)으로는 zinc chloride( $ZnCl_2$ )를 사용하였고 소수성 용매로는 2-Ethylhexanol( $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$ )을 이용하여 0.3 M 용액을 만들었다. 이 용액에 유리 기판을 담근 후 서서히 인상하는 dip-코팅법으로 원료 용액의 막을 형성시켰으며, 이를 100°C에서 1시간 동안 건조 시킨 후 550°C에서 1시간 동안 열처리 하여 유리 기판 상에 ZnO 코팅을 형성하였다. 그림 6은 유리 기판 상에 dip-코팅 하는 모습과 ZnO 코팅이 형성된 모습을 보여준다.

### 3.4 수열합성법에 의한 ZnO 나노구조 합성

분말합성과 같은 조건을 배향성 나노로드 합성에 이용하였다. 즉 seed 층으로 ZnO 박막이 형성된 유리 기판을 분말합성 조건과 동일하게 조절된 수열합성 용기(autoclave)에 넣어 나노로드를 합성하였으며 분말합성과의 비교연구를 수행하였다. 이러한 나노로드의 합성 및 성장 공정모식도를 그림 7에 나타내었다.

### 3.5 ZnO 물성 측정

합성된 ZnO 분말을 분석하기 위해 분말 형태는 전계방출주사전자현미경(FE-SEM; Field emission-scanning electron microscope, Mira3, Tescan)에 의해 분석하였고 합성 분말 상(phase)은 X-선 회절분석기(XRD; X-ray diffractometer, D-Max-2200, Rigaku, Cu- $K_\alpha$ )를 이용하여 분석하였다. 또한 전자현미경으로 확

인이 어려운 미세한 합성분말의 입자 크기는 회절 각( $2\theta$ )에 따른 XRD 피크 폭으로 계산하는 Scherrer 식( $D_{\text{cal}}(\text{입경}) = 0.9 \lambda / (B \cos\theta)$ ): 여기서  $\lambda$ 는 X-선의 파장이고 B는 라디안으로 계산된 반가폭(FWHM; Full width at half maximum)으로 결정하였다.

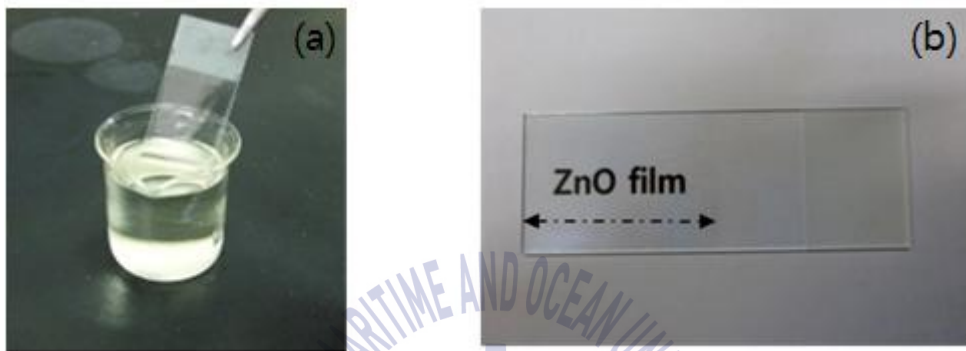
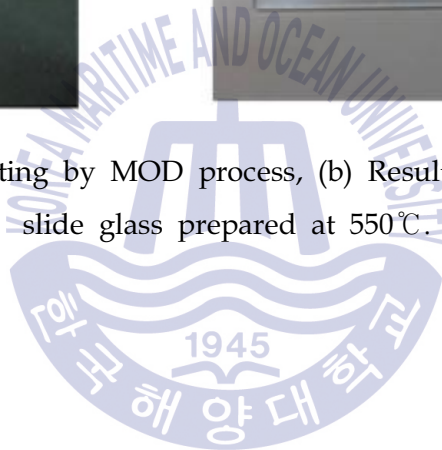


그림 6 (a) Dip-coating by MOD process, (b) Resultant ZnO film on a slide glass prepared at 550°C.



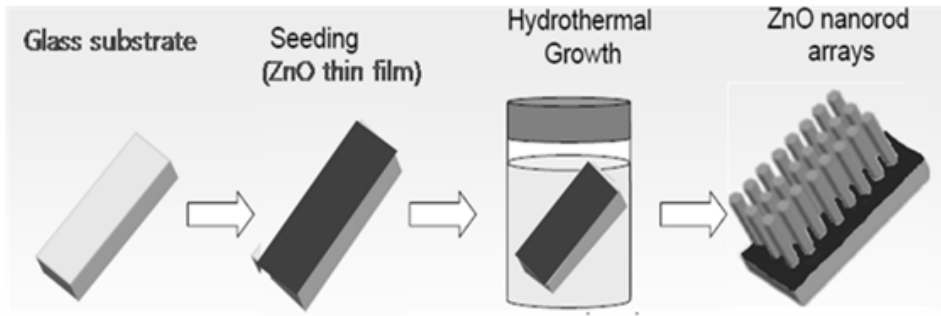


그림 7 Schematic representation of the experimental process for the ZnO nanorods arrays grown on the seeded glass substrates.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 침전법으로 합성한 ZnO 분말 특성

침전법에 의해 상온 하 pH 7 및 11에서 얻어진 분말들에 대해 측정된 XRD 결과를 그림 8에 나타내었다. pH 7에서 합성된 분말은 Zn 농도가 높을 경우 주 결정상은 원하지 않는  $Zn(OH)_2$ 였으며 농도 감소에 따라 ZnO 결정상이 나타나긴 하지만  $Zn(OH)_2$  상이 섞여 있었다(그림 8(a)). 반면 pH 11에서 합성된 분말은 Zn 농도에 관계없이 단일 상의 ZnO를 얻을 수 있었다(그림 8(b)).

### 4.2 수열합성법으로 합성한 ZnO 분말 특성

Zn 농도 0.5 M 및 pH 7의 조건에서 여러 합성온도를 변수로 하여 수열합성한 분말에 대해 측정된 결과를 그림 9에 나타내었다. 합성온도가 50°C로 낮은 경우 주 결정상은  $Zn(OH)_2$ 였으며, 온도가 증가함에 따라 ZnO의 결정상이 나타나 80°C에서는 거의 단일 상의 ZnO가 합성되었다. 일반적으로 Zn 농도가 증가함에 따라 ZnO 단일 상 합성에 보다 높은 온도가 필요하였으며, pH 7의 경우 1.0 M의 Zn 농도에서는 단일 상 합성에 100°C가 필요하였다. 반면 pH 11에서 합성된 분말의 경우 Zn 농도에 관계없이 50°C 이상에서 단일 상의 ZnO를 얻을 수 있었다. 즉 pH가 높아질수록 Zn 농도에 관계없이 단일 상 합성온도가 낮아져 좀 더 손쉽게 단일 상 ZnO를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

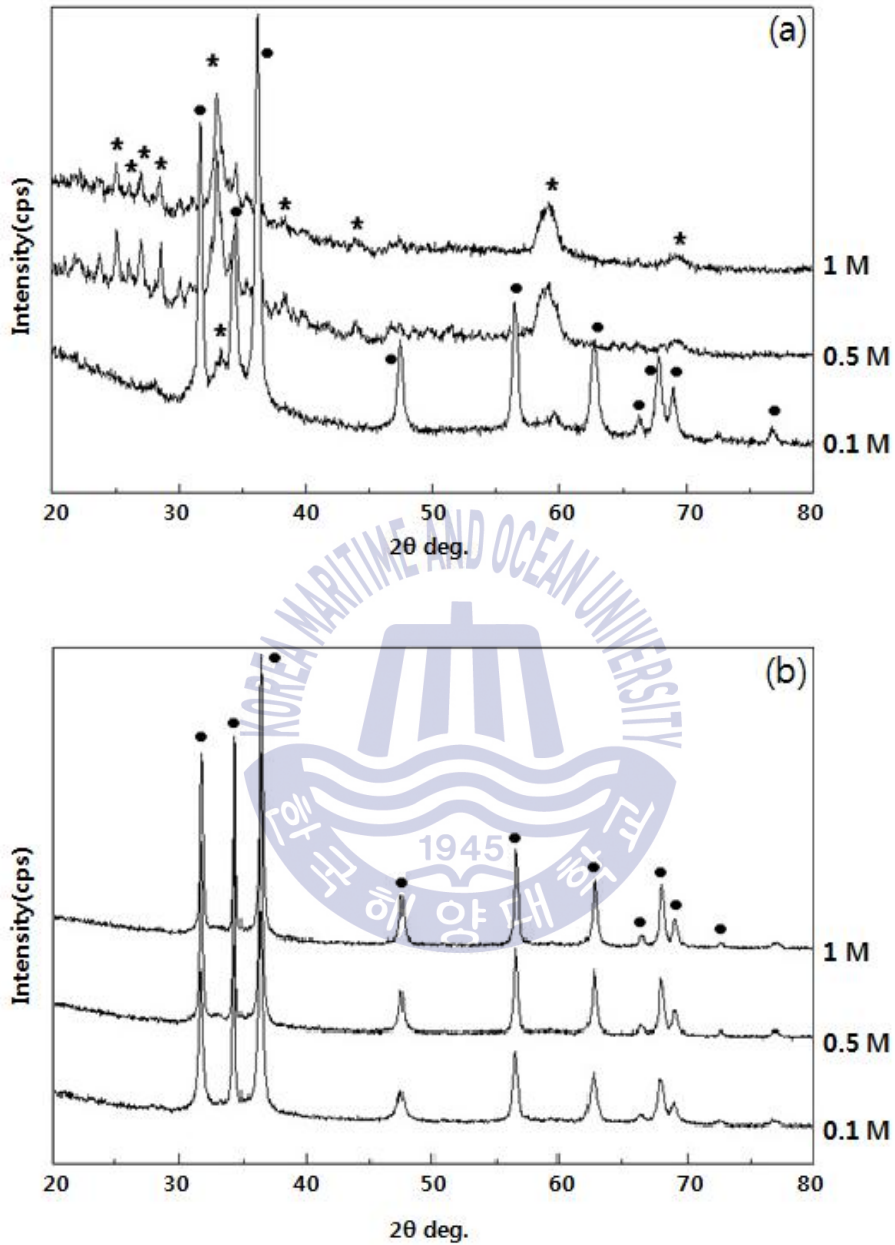


그림 8 XRD patterns of ZnO particles prepared via simple precipitation process at RT, (a) pH 7 (b) pH 11, under different Zn-precursor concentrations of 0.1, 0.5 and 1.0 M (● : ZnO \* : Zn(OH)<sub>2</sub>).

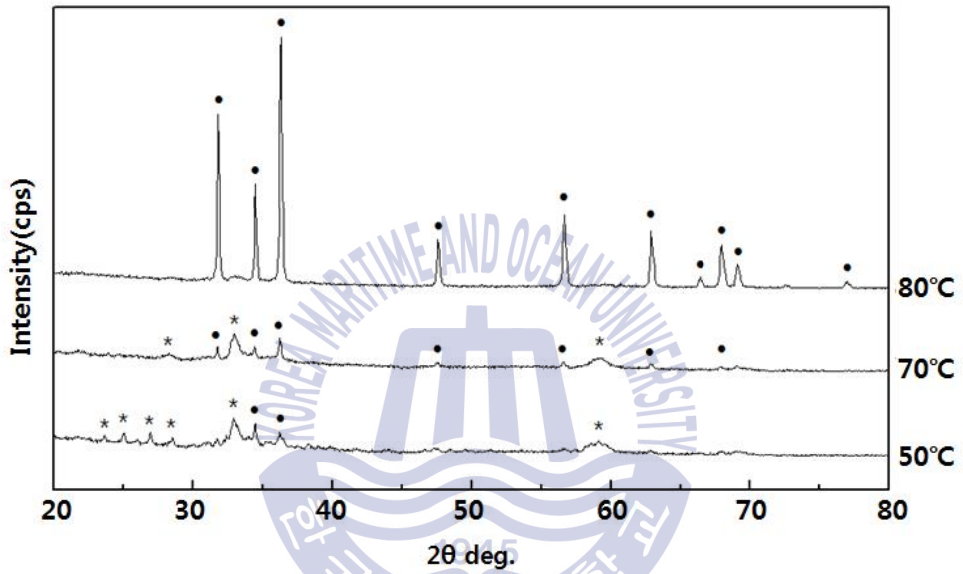


그림 9 XRD patterns of ZnO particles prepared by the hydrothermal process at different temperatures with Zn-precursor of 0.5 M and pH 7  
(● : ZnO \* : Zn(OH)<sub>2</sub>).

## 4.3 ZnO 분말 특성 비교

### 4.3.1 XRD 분석

그림 10, 11은 pH 7에서 Zn 농도 0.3 및 1.0 M 수용액에서 침전법 및 수열 합성법을 통해 얻어진 ZnO 분말의 온도에 따른 XRD 결과이다. 0.3 M에서 1.0 M로 농도가 증가함에 따라 두 합성법 모두 ZnO 상을 합성하는 온도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 강염기 하 고온고압에서 침전물의 재 용해 및 석출과정이 필요한 수열합성법의 경우 pH 7, 0.3 M Zn 농도에서는 침전법에 비해 ZnO 합성 온도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다(그림 10(a), (b)). pH 7, 1.0 M Zn 농도에서 침전법의 경우 수용액 가열 한계 온도인 100°C까지 가열하여도 ZnO 단일 상을 합성할 수 없었으나, 고압을 이용하는 수열합성법의 경우 100°C 이하에서 단일 상을 합성할 수 있었다(그림 11(a), (b)).

따라서 침전법의 경우 7정도의 낮은 pH에서 Zn 농도가 낮을 때에는 50°C에서도 ZnO 합성이 가능하였고, Zn 농도가 높을 때에는 100°C로 가열하여도 단일 상의 ZnO를 합성할 수 없었다. 수열합성법의 경우 충분한 압력을 얻기 어려운 저온에서는 단일 상의 ZnO 합성이 어려우나 80°C 이상의 온도에서는 모든 Zn 농도에서 단일 상의 ZnO 합성이 손쉽게 이루어졌다.



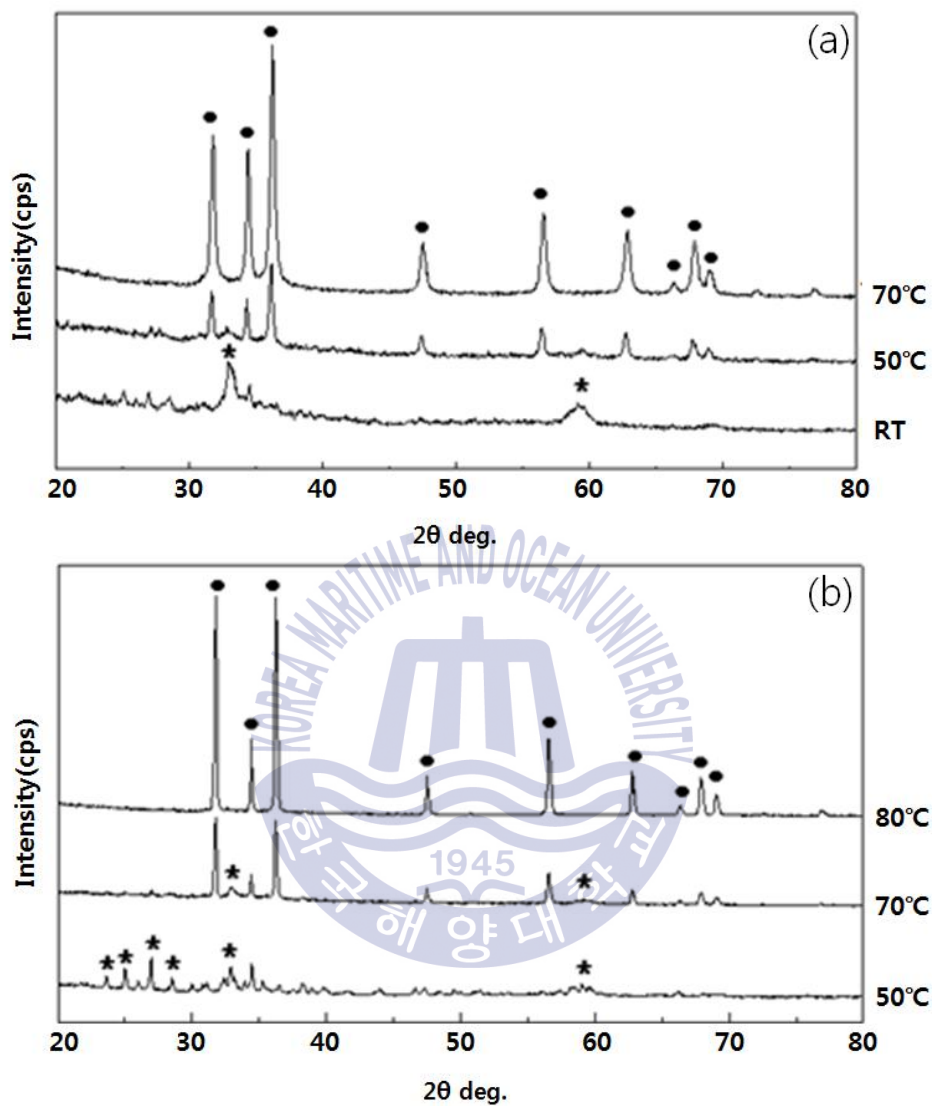


그림 10 XRD patterns of ZnO particles prepared by the precipitation (P) and hydrothermal (H) process at pH 7 and different temperatures with different Zn-precursor concentrations:

(a) 0.3 M (P), (b) 0.3 M (H) (● : ZnO \* : Zn(OH)<sub>2</sub>).



침전법 및 수열합성법을 통해 얻어진 분말에 대한 XRD 상 분석 결과를 토대로 Zn 농도, 반응 pH 및 합성온도에 따른 ZnO 단일 상 형성 결과를 그림 12에 나타내었다.

침전법을 이용한 결과(그림 12(a))는 Zn 농도가 증가함에 따라 ZnO 단일 상 형성을 위해 더 높은 온도와 pH가 필요함을 보여주고 있다. 0.1 M의 가장 낮은 Zn 농도에서는 상온 이상  $7 \leq \text{pH} \leq 11$  범위에서 단일 상이 합성됨을 보인다. 침전법의 경우 수용액 특성 상 반응온도의 상한을  $100^\circ\text{C}$ 로 정해 ZnO 단일 상을 얻기 힘든 1.0 M의 전구체 농도는 제외하였다.

수열합성법을 이용하였을 때 0.3 M 이하의 Zn 농도의 경우, 낮은 pH에서는 단일 상의 ZnO 합성에 침전법에 비해 고온이 필요하였으나, pH가 높아짐에 따라 그 합성온도가 급격히 감소하게 된다(그림 12(b)). 단순 침전과 달리 고온 수증기압을 이용하는 수열합성법에서는 전 Zn 농도 구간에서  $80^\circ\text{C}$  이상 가열 시 단일 상의 ZnO를 손쉽게 얻을 수 있었다. 침전법에서는 ZnO 단일 상을 얻기 어려웠던 1.0 M의 Zn 농도에서도 pH 7,  $100^\circ\text{C}$  이하 조건에서 단일 상을 합성할 수 있었다. 이러한 두 합성법의 비교 결과는 그림 12에 각 Zn 농도별 온도 및 pH에 따른 상형성( $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$ )에 대한 기울기로 표시하였다. 즉 수열합성법에서 pH에 따른 조밀하고 급한 기울기는 pH가 높아짐에 따라 침전법보다 저온에서 손쉽게 ZnO 단일 상을 얻을 수 있음을 보이고 있다.

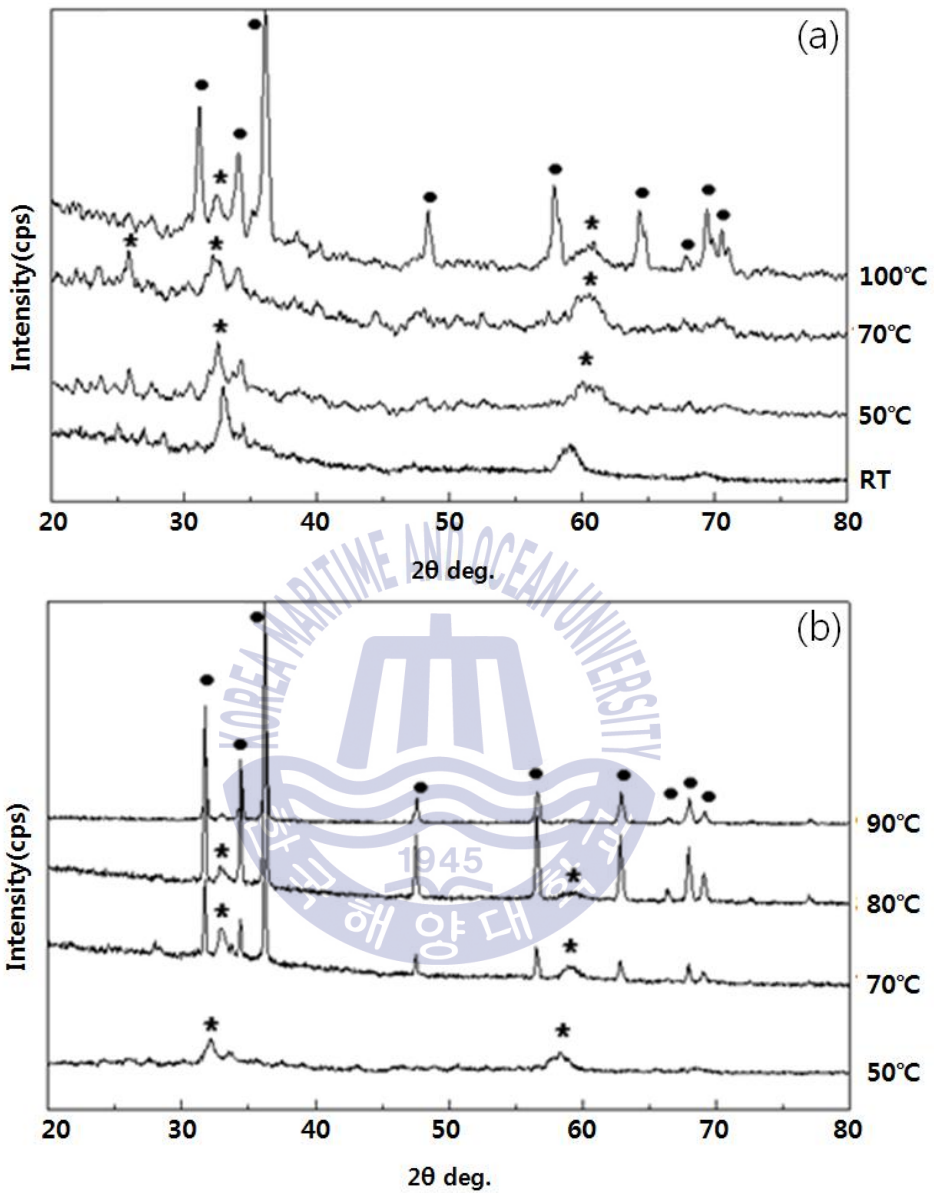


그림 11 XRD patterns of ZnO particles prepared by the precipitation (P) and hydrothermal (H) process at pH 7 and different temperatures with different Zn-precursor concentrations:

(a) 1.0 M (P) (b) 1.0 M (H) (● : ZnO \* : Zn(OH)<sub>2</sub>).

수용액에서의  $Zn^{2+}$ 의 상온거동은 비교적 잘 알려져 있으나 온도 변화에 따른 거동이나 수열합성 조건에서의 거동에 대해서는 아직 밝혀지지 않은 내용이 많다.  $Zn^{2+}$ 의 수용액 상 이온거동 및 본 연구의 XRD 결과를 통해 얻어진 ZnO 단일 상이 형성되는 영역을 그림 13에 나타내었다.

Zn은 산과 강염기에 이온화되는 양쪽성 원소로 잘 알려져 있으며 ZnO 분말은 일반적으로 본 연구의 실험조건인  $7 \leq pH \leq 11$ 의 범위에서 합성될 수 있다고 알려져 있다.<sup>22-23)</sup> 하지만 Zn 농도와 반응온도에 따른 합성범위 변화는 이제까지 잘 알려져 있지 않았다. 전술한 바와 같이 Zn 농도가 0.1 M로 낮은 경우 상온에서도  $7 \leq pH \leq 11$ 의 범위에서 ZnO의 침전을 얻을 수 있으나 농도가 증가함에 따라  $Zn(OH)_2$  침전이 생성되어 ZnO 단일 상을 형성할 수 있는 온도와 pH는 높아지게 된다. 0.3 및 0.5 M의 농도를 갖는 Zn의 경우 각각 pH 8.3과 9.3을 경계로 그보다 높은 pH에서는 ZnO 단일 상으로 침전하고 그보다 낮은 pH에서는  $Zn(OH)_2$  침전이 섞이게 된다. 이러한 ZnO 단일 상을 형성할 수 있는 범위를 그림 5에 도시하였듯이 온도가 증가함에 따라 ZnO 단일 상 형성 영역이 왼쪽 모서리 부분으로 이동하여 넓어지게 된다.

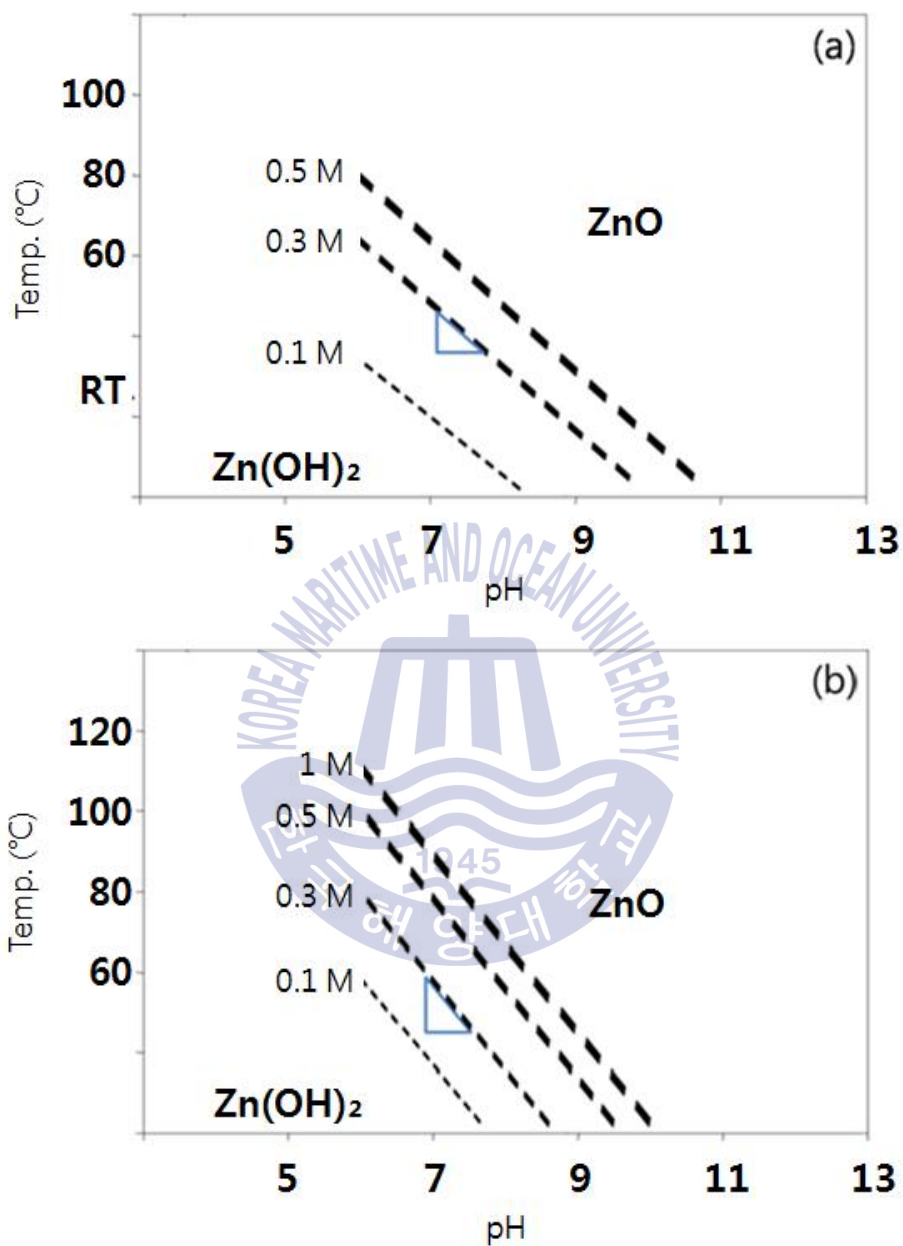


그림 12 Phase formation as a function of pH and temperature relevant to the Zn-precursor concentrations: (a) precipitation (b) hydrothermal process.

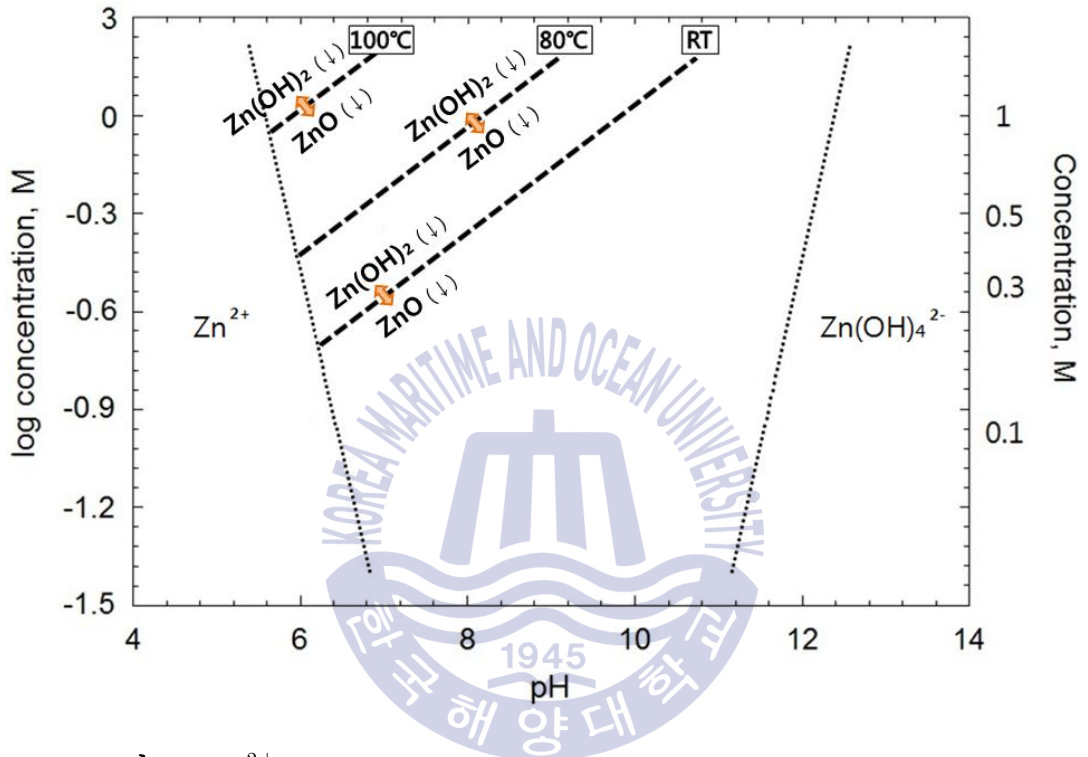


그림 13 Zn<sup>2+</sup> solution chemistry for the simple precipitation and hydrothermal process as a function of Zn-precursor concentration and reaction pH at RT, 80°C and 100°C.

### 4.3.2 FE-SEM 분석

본 연구를 통해 얻은 나노 분말을 FE-SEM으로 관찰한 형태를 그림 15, 16 및 17에 나타내었다. 기본적인 분말의 형태는 그림 14의 (I), (II), (III) 영역에 표시한 것처럼 각각 flake(plate), multi-pod(tapered-rod), rod 형태를 가지며 합성 온도 변화에 따라 그 크기의 변화는 있어도 기본 형태는 크게 변하지 않았다.

그림 15은 그림 14의 (I), (II), (III) 영역에 해당하는 조건에서 침전법을 통해 얻은 분말의 형상을 보여주고 있다. (I) 영역은 0.1 M Zn 농도와 pH 7의 조건으로 상온에서 얻은 분말의 경우 flake 형태(그림 15(a),  $D_{cal}$ :65 nm)를 보이고, 50°C로 열처리한 분말의 경우 plate 형태(그림 15(b),  $D_{cal}$ :38 nm)로 그 형태가 바뀌었다. (II)와 (III) 영역은 각각 0.1 M Zn 농도, pH 11과 0.5 M Zn 농도, pH 11의 조건이며 각각 끝이 가늘어지는 tapered multi-pod(그림 15(c)) 형태와 small rod(그림 15(d)) 형태를 보이고 있다.

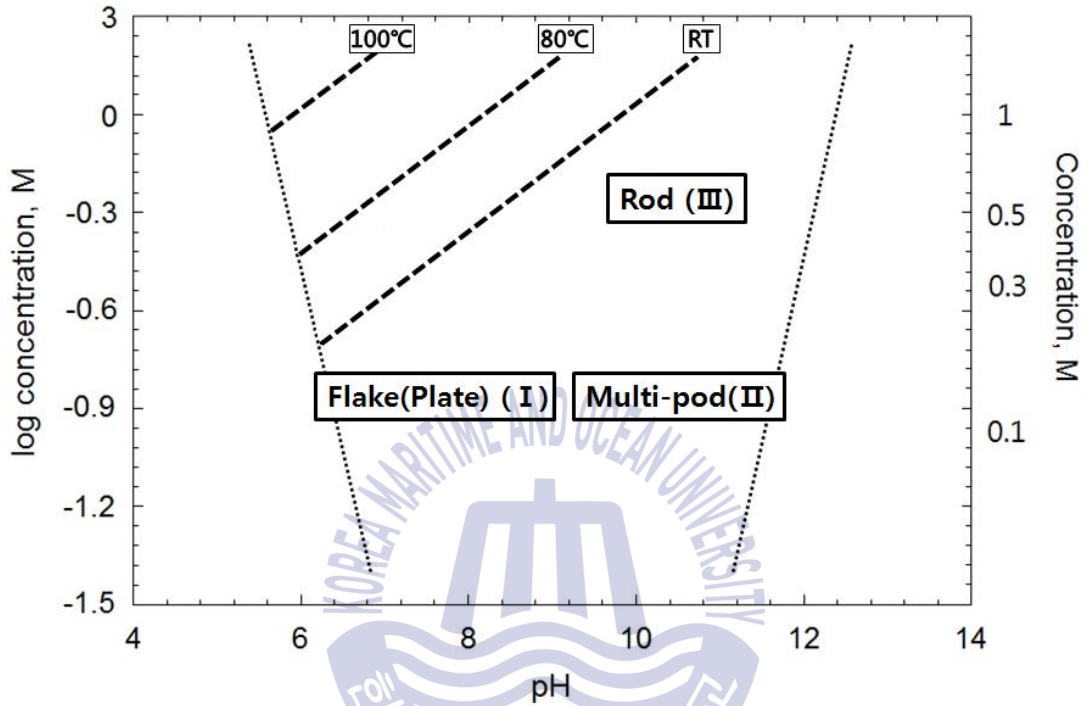


그림 14 Phase formation for the simple precipitation and hydrothermal process as a function of Zn-precursor concentration and reaction pH at RT, 80°C and 100°C.



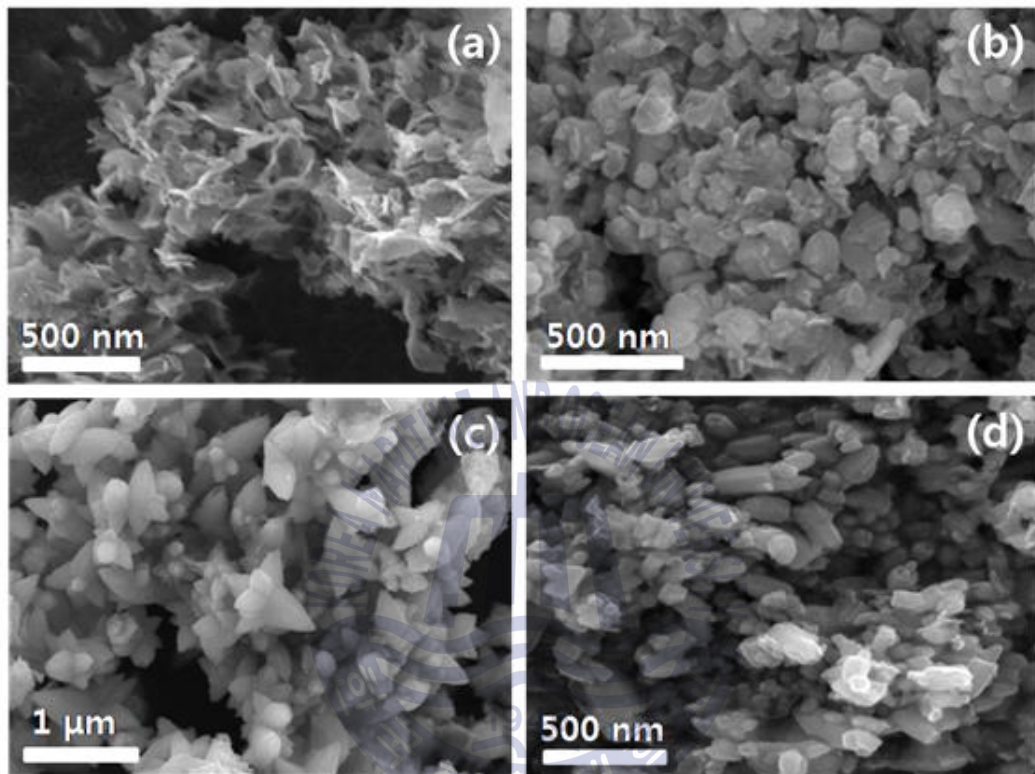


그림 15 SEM morphologies of ZnO particles prepared by the precipitation process, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH:  
(a) 0.1 M-pH 7 at RT (b) 0.1 M-pH 7 at 50°C (c) 0.1 M-pH 11 at RT  
(d) 0.5 M-pH 11 at RT.



그림 16은 그림 15와 마찬가지로 각 영역에 해당하는 조건을 수열합성법에 적용하여 얻은 분말의 형상을 보여주고 있다. (I) 영역은 낮은 Zn 농도와 낮은 pH에 해당하는 0.1 M Zn 농도와 pH 7의 조건으로 plate 형태(그림 16(a))를 보이고 있으며, (II) 영역은 낮은 Zn 농도와 높은 pH에 해당하는 0.1 M Zn 농도와 pH 11의 조건으로 끝이 가늘어지는 tapered-rod 형태(그림 16(b))를 보이고 있다. 이는 낮은 Zn 농도와 높은 pH의 용액 내에서 ZnO의 [0001] 방향으로 결정 성장을 촉진하는 zincate ion( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ )의 영향으로 설명된다. 높은 pH에서 zincate ion이 많이 생성되어 [0001] 방향으로의 결정 성장을 촉진함으로써 이에 수직인 방향으로 결정 성장이 상대적으로 늦어지기 때문에 6각형의 로드(rod)형 결정이 아닌 뾰족한 형태의 결정이 성장된다고 알려져 있다. Zn 농도가 0.1 M 정도로 충분히 낮은 경우에 핵 성장보다 미세결정의 핵 생성 양이 적어 이미 성장하고 있는 결정에 다른 결정들이 붙어 동시에 성장함으로써 multi-pod 형태를 보이는 것으로 보인다.<sup>7,12)</sup> (III) 영역에서는 Zn 농도가 충분히 높아 미세결정의 핵 생성 및 성장이 균형을 이루어 hexagonal wurtzite 구조의 특성인 6-fold 대칭성을 보이는 미세결정(그림 16(c), (d))이 합성되는 것으로 보인다.

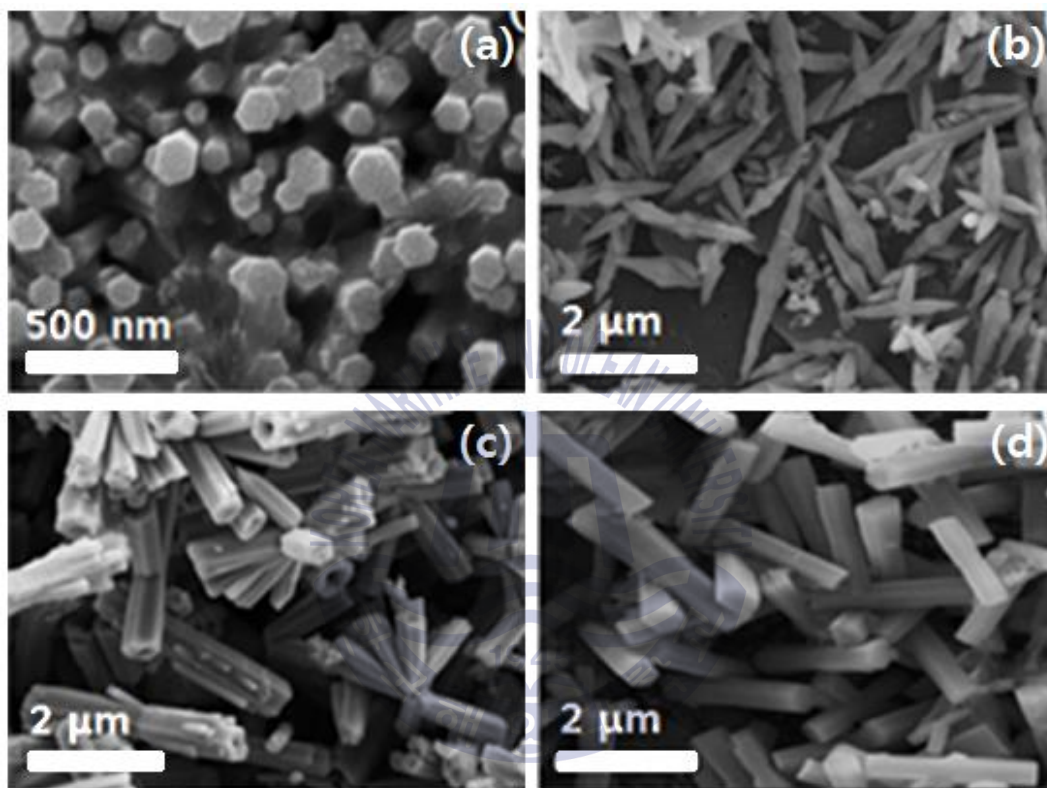


그림 16 SEM morphologies of ZnO particles prepared by the hydrothermal process, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH:  
(a) 0.1 M-pH 7 (b) 0.1 M-pH 11 (c) 0.5 M-pH 7 (d) 0.5 M-pH 11.

그림 17은 합성온도 80℃에서 침전법과 수열합성법으로 합성한 0.1 및 1.0 M Zn 농도와 pH 7 및 11 조건에서 얻어진 분말의 형태를 나타내었다. 0.1 M Zn 농도, pH 7 조건에서 수열합성법으로 얻어진 분말은 같은 조건에서 침전법으로 얻어진 분말(그림 15(a), (b))에서와 같이 plate 형태를 보이나 결정성(crystallinity)이 증진되어 6-fold 대칭성이 두드러지게 보이고 있다(그림 17(a)). 침전법에서는 1.0 M Zn 농도, pH 7 조건에서 단일 상의 ZnO 상을 합성할 수 없었지만 수열합성법으로는 ZnO 분말 합성이 이뤄졌으며 비교적 크게 성장한 rod 형태를 볼 수 있었다(그림 17(b)). 0.1 M Zn 농도, pH 11 조건에서 각각 침전법과 수열합성법으로 합성한 분말은 낮은 Zn 농도, 높은 pH 조건의 경우 미리 예상할 수 있듯이 tapered multi-pod 미세결정 형태였고 침전법보다 수열합성법의 경우가 미세결정 성장이 더 촉진된 형태임을 알 수 있었다(그림 17(c), (d)). 낮은 Zn 농도와 높은 pH에서 보이는 이러한 tapered 결정의 생성 원인으로는 용액 내에서 ZnO의 [0001] 방향으로 결정 성장을 촉진하는 zincate ion( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ )의 영향으로 설명된다. 높은 pH에서 zincate ion이 많이 생성되어 [0001] 방향으로의 결정 성장을 촉진함으로써 이에 수직인 방향으로 결정 성장이 상대적으로 늦어지기 때문에 6각형의 로드(rod)형 결정이 아닌 뾰족한 형태의 결정이 성장된다고 알려져 있다. Zn 농도가 0.1 M 정도로 충분히 낮은 경우에 핵 성장보다 미세결정의 핵 생성 양이 적어 이미 성장하고 있는 결정에 다른 결정들이 붙어 동시에 성장함으로써 multi-pod 형태를 보이는 것으로 보인다.<sup>7),12)</sup>

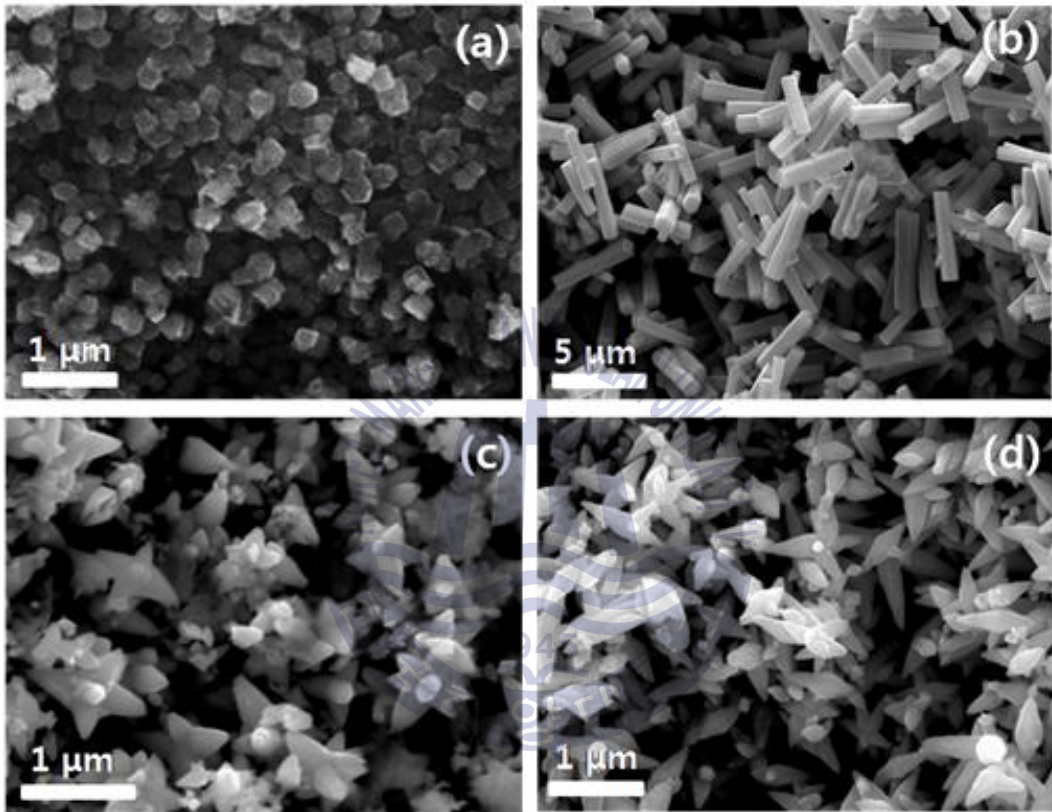


그림 17 SEM morphologies of ZnO particles prepared by the simple precipitation (P) and hydrothermal (H) process at 80°C, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH: (a) 0.1 M-pH 7 (H), (b) 1.0 M-pH 7 (H), (c) 0.1 M-pH 11 (P), (d) 0.1 M-pH 11 (H).

#### 4.4 MOD법에 의한 ZnO 박막 제조

MOD법은 안정한 소수성 용매에 금속의 염이나 알콕사이드를 용해시키고 기판에 바른 후 유리연화(softening point) 온도 이하인 550°C 부근에서 열처리하여 산화물 박막을 얻는 간단한 방법으로 우수한 광투광성을 가지는 균일 균질한 박막소재를 얻을 수 있었다. 수분에 민감하고 박막형성 시 균열생성 가능성이 높은 졸-겔법과 달리 MOD법은 소수성 용매를 사용함으로써 수분에 안정하여 혼합용액의 장기보관이 가능하고 열처리 시 용매의 증발과 동시에 기판과 평행한 방향으로의 박막 수축이 일어나 균열 없는 박막의 형성이 가능하다.<sup>17)</sup>

MOD법에서는 예비실험을 거쳐 유리 기판 상에 ZnO 코팅이 가장 잘 형성되는 ZnCl<sub>2</sub>를 Zn-원(source)으로 사용하였고, 0.3 M 용액을 제조해 유리 기판에 1회 dip-코팅 한 경우 그림 18(a)의 단면 구조에서 보이듯 400 nm 정도의 두께를 얻었으며, 코팅 횟수에 따라 두께의 조절이 가능하였다. 본 연구에서는 1회 코팅한 박막을 나노구조 합성에 사용하였다.

그림 18(b)에 ZnO 코팅의 XRD 분석결과를 나타내었다. 비정질 기판과 얇은 두께의 코팅으로 인하여 1회 코팅으로는 결정질 peak들의 관찰이 힘들어 3회 코팅하여 두꺼운 코팅 층을 형성 한 후 분석하였다. 3회 코팅 후에는 ZnO 주 peak들을 관찰할 수 있어 결정성 ZnO 코팅 층이 형성되었음을 확인 할 수 있었다.

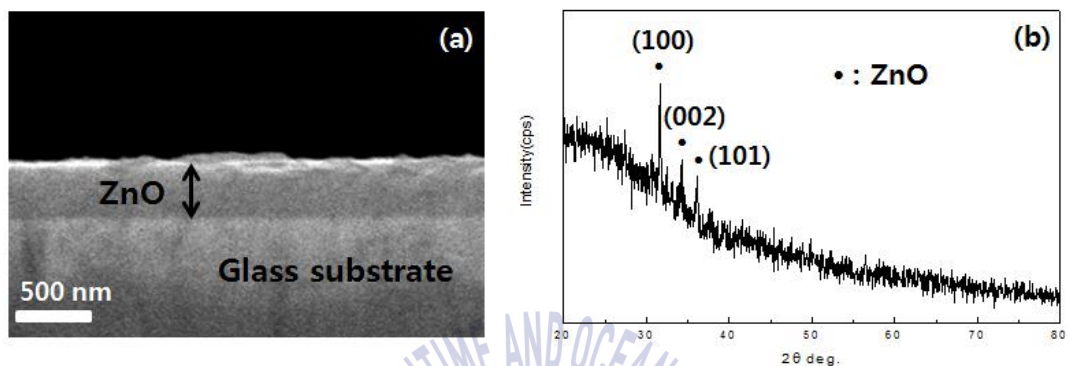
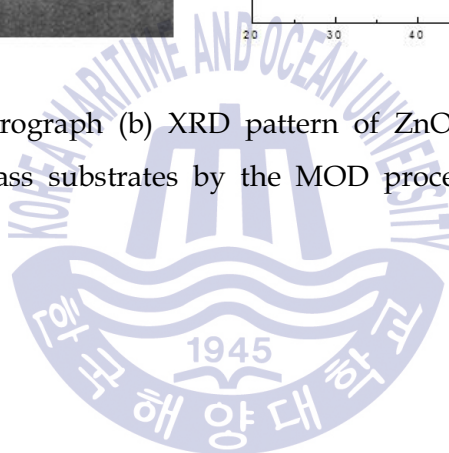


그림 18 (a) SEM micrograph (b) XRD pattern of ZnO thin films coated on glass substrates by the MOD process.





#### 4.5 수열합성법에 의한 ZnO 나노로드 제조

그림 19는  $ZnCl_2$ 를 사용한 용액에 유리 기판을 담근 후 서서히 인상하는 dip-코팅법으로 원료 용액의 막을 형성시키고  $100^\circ C$ 에서 1시간 동안 건조 후  $550^\circ C$ 에서 1 시간 동안 열처리 하여 유리 기판 상에 seed 층을 형성시킨 후 합성온도  $80^\circ C$ 에서 각각 (I), (II) 및 (III) 영역(그림 14 참고)에 해당하는 조건에서 수열합성법으로 합성한 분말 및 동일한 조건에서 ZnO 코팅된 유리 기판 상에 나노로드를 합성한 미세구조의 SEM 분석 이미지를 나타내었다. ZnO 분말 형태가 tapered-rod(그림 12(a))를 얻는 조건인 (II) 영역에서는 기판 상에 수직으로 성장된 미세구조를 이루지 못하며, 동일한 조건으로 얻은 ZnO 코팅이 형성된 유리 기판 상에서 성장한 나노로드(그림 12(b)) 또한 분말과 동일한 형태를 보이고 있음을 알 수 있다. 수열합성 조건이 (III)에 해당하는 경우 기판 상에 수직으로 나노로드가 성장하였음을 알 수 있다(그림 12(d) 및 (f)). 특히 단순한 로드형태인 (III) 영역에서 얻은 미세구조와, 분말의 형태가 multi-pod 형태를 보이는 (III) 영역보다 약간 낮은 Zn 농도와 pH 조건에서 얻은 미세구조들은 나노결정의 크기에만 차이가 있고 대칭성과 형태는 거의 같았다. 이는 기판 상에 코팅된 ZnO가 seed 역할을 하여 미세결정의 우선성장 자리를 제공함으로써 이러한 배향성 나노구조를 쉽게 형성하고 성장시킬 수 있게 됨을 보여주고 있다.

수용액 합성법 중 하나인 수열합성법을 통해 비교적 저온에서 ZnO 나노분말들을 합성할 수 있었으며 합성조건에 따라 분말의 형태를 조절할 수 있었다. ZnO 박막이 코팅된 유리 기판 상에 수열합성을 통해 나노구조를 합성할 수 있었으며, 나노 로드형 분말이 합성되는 수열합성 조건에서 기판 상에 수직으로 나노로드가 성장된 원하는 미세구조를 얻을 수 있었다. 이는 고효율 나노 디바

이스를 제조할 수 있는 기초연구로서의 의미가 크다고 여겨진다.

## 5. 결 론

침전법과 수열합성법을 사용하여 ZnO 나노분말을 합성하고, MOD법을 사용하여 ZnO 박막(seed층)을 형성하고, 그 박막 위에 수열합성법을 사용하여 배향성을 가진 ZnO 나노로드 구조를 합성하였다. ZnO 분말합성을 위한 Zn의 출발원료로 Zn-nitrate hexahydrate( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )를 사용하였고 pH를 조절하기 위해 NaOH를 사용하였으며 합성에 미치는 수용액 중 Zn 농도, 반응 pH 및 합성 온도의 영향에 대해 연구하였다. ZnO 박막 형성을 위한 출발원료로 Zn-chloride( $ZnCl_2$ )를 사용하였고 소수성 용매인 2-Ethylhexanol을 이용하여 유리 기판을 담근 후 서서히 인상하는 dip-코팅법으로 ZnO 박막을 형성하였다. ZnO 코팅이 된 유리 기판 위에 분말합성을 위한 수열합성 조건을 이용하여 나노로드 구조의 합성을 시도하였다. 본 연구를 통해 얻은 결과를 아래에 구체적으로 나타내었다.

1. 침전법과 수열합성법 모두 합성되는 침전물은  $Zn(OH)_2$ 와 ZnO였으며, XRD 분석 결과 상대적으로 낮은 Zn 농도, 높은 pH 및 온도일수록 단일 상의 ZnO가 잘 합성되었다.

2. SEM 분석 결과 합성된 ZnO 분말은 합성 조건별로 flake(plate), multi-pod 및 rod와 같은 나노구조 형태를 얻을 수 있었고, 이는 Zn 농도, 반응 pH, 합성 온도 모두 미립자의 핵생성과 성장 속도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 합성된 분말은 hexagonal wurtzite 구조의 특성상 대부분 6-fold 대칭성을



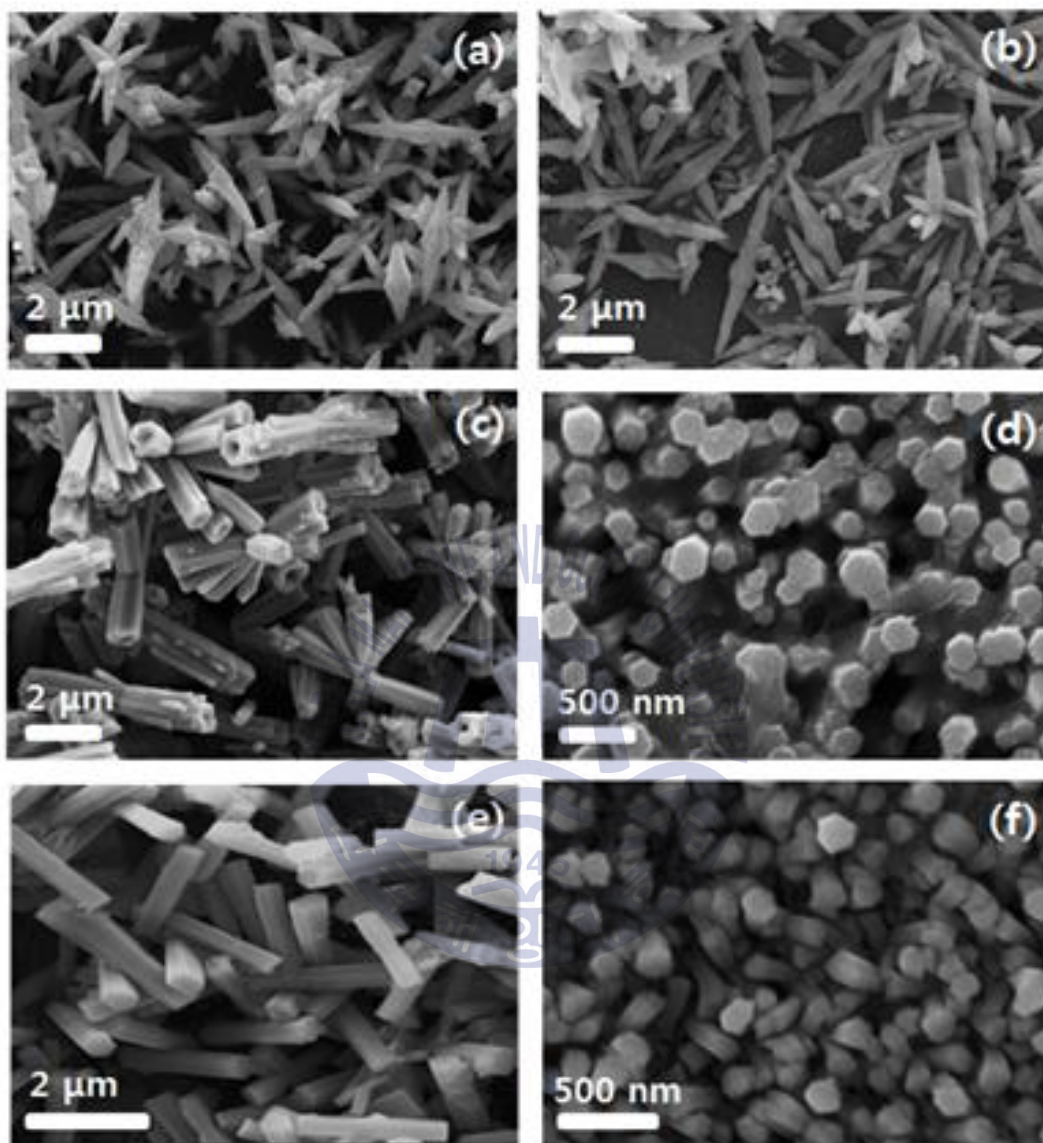


그림 19 SEM micrographs of ZnO particles (p) and arrays (A) grown on the glass substrates prepared by the hydrothermal process at 80°C, with different Zn-precursor concentrations and reaction pH: (a) 0.1 M-pH 11 (p), (b) 0.1 M-pH 11 (A), (c) 0.3 M-pH 7 (p), (d) 0.3 M-pH 7 (A), (e) 0.5 M-pH 11 (p), (f) 0.5 M-pH 11 (A).  
가지고 있었다.

3. 단순 침전법과 달리 고온 수증기압을 이용하여 1차 침전물의 재 용해 및 재침전을 이용하는 수열합성법에서는 80℃ 이상 가열시 모든 Zn 농도(0.1~1.0 M)에서 결정성이 우수한 단일 상의 ZnO를 손쉽게 얻을 수 있었다. 비교적 손쉬운 침전법과 수열합성법을 사용하여 합성조건의 조절을 통해 ZnO 단일 상 합성 및 형태가 조절된 나노분말의 합성이 가능하였다.

4. MOD법을 통해 유리 기판 상에 ZnO 박막을 코팅하였으며 1회 dip-코팅으로 400 nm 두께의 박막을 얻을 수 있었다.

5. 수열합성법을 사용하여 형상이 조절된 ZnO 나노분말을 얻을 수 있었으며, 이러한 수열합성 조건을 이용하여 ZnO가 코팅된 유리 기판 상에 분말의 형상과 일치하는 나노구조의 합성을 시도하였고, 나노로드 형성조건(0.3 M Zn 농도, pH 7 및 0.5 M Zn 농도, pH 11)에서 분말형상과 동일하면서 기판에 수직으로 성장한 나노로드 구조를 얻을 수 있었다. Zn 농도, 반응 pH, 합성 온도의 조절을 통해 ZnO 미세 결정의 형상조절이 가능하였다. 유리 기판 상에 코팅된 ZnO는 나노로드 미세결정 성장의 seed 역할을 하여 손쉽게 결정성장이 이루어져 배향성 나노로드 구조의 합성이 가능하였다.

## 감사의 글

한국해양대학교 석사과정을 마칠 수 있도록 이끌어 주신 이병우 교수님께 감사드립니다. 그리고 학부과정, 석사과정 동안 전공을 지도해주신 문경만 교수님, 이성열 교수님, 최일동 교수님, 김윤해 교수님, 김준영 교수님께 깊이 감사드립니다.

앞서 졸업하시고 저희에게 많은 조언과 길을 알려주신 석사과정 김동진, 이진희 선배님들께 감사인사 전합니다. 그리고 어려운 일이 있을 때마다 함께 해결해 나아간 석사과정 동기인 양준석 오빠에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 실험실 생활을 같이한 김가현, 홍일곡, 한준형, 문성욱에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

그리고 언제나 믿고 응원해주신 부모님께 감사의 말씀을 올리며, 타지에서 홀로 지낼 때 외로움을 달래준 저의 동생들에게도 고맙다는 말을 전합니다.

마지막으로 이 논문을 읽으신 모든 분께 도움이 되었으면 좋겠습니다.

## 참고문헌

1. Look, D.C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials science and engineering B. Advanced Functional Solid-state Materials*, 80(3), pp.383-387.
2. Srikant, V. & Clarke, D.R., 1998. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(10), pp.5447-5451.
3. Kołodziejczak-Radzimska, A. & Jesionowski, T., 2014. Zinc oxide-From Synthesis to Application: A review. *Materials*, 7(4), pp.2833-2881.
4. Janotti, A. & Van de Walle, C.G., 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72, pp.126501-126530.
5. Wang, Z.L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed matter*, 16, pp.829-858.
6. Wang, X. Ding, Y. Summers, C.J. & Wang, Z.L., 2004. Large-scale synthesis of six-nanometer-Wide ZnO nanobelts. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(26), pp.8773-8777.
7. Xu, S. & Wang, Z.L., 2011. One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. *Nano Research*, 4(11), pp.1013-1098.
8. Pawar, A. Dhobale, S. Pardeshi, R.G. & Sonawane, K.M., 2015. Growth of ZnO nanorods using hydrothermal for gas sensing application. *Research Journal of Physical Sciences Introduction*, 3(2), pp.1-3.

9. Zhang, Q. Dandeneau, C.S. Zhou, X. & Cao, G., 2009. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *ADVANCED MATERIALS*, 21(41), pp.4087-4108.
10. Bang, T.V. et al., 2013. Different morphologies of three dimensional ZnO structures synthesized by thermal evaporation method without a catalyst. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 23(1), pp.8-13.
11. Kim, S.W., 2006. Metalorganic chemical vapor deposition of semiconducting ZnO thin films and nanostructures. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 16(1), pp.12-19.
12. Liu, J. et al., 2006. Preparation and photoluminescence of ZnO complex structures with controlled morphology. *Materials Letters*, 60(11), pp.1354-1359.
13. Nejati, K. Rezvani, Z. & Pakizevand, R., 2011. Synthesis of ZnO nanoparticles and investigation of the ionic template effect on their size and shape. *International Nano Letters*, 1(2) pp.75-81.
14. Byrappa, K. & Yoshimura, M., 2013. *Handbook of Hydrothermal Technology*. 2nd Ed. ELSEVIER:UK.
15. Suchanek W.L. & Riman, R.E., 2006. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. *Advances in Science and Technology*, 45, pp.184-193.
16. Bramantyo, A. Poespawatii, R. & Kenji, M., 2016. Optimization of ZnO seed layer for growth of vertically aligned ZnO nanorods on glass surface. *Japanese Journal of Applied Physics Conference Proceedings*, 4, pp.0111031-0111036.
17. Wachtman, J.B. & Haber, R.A. ed. Noyes Pub, 1992. *Ceramic Films and Coating*. Noyes Pub: Park Ridge, NJ.
18. 김태호, 황광택, 2016. 나노분말 합성. *Ceramist*, 19(1), pp.12-22.
19. 대한금속재료학회, 2011. *소재기술백서 2011*. [Online] (Updated 2 January

- 2012) Available at: [http://www.kims.re.kr/mip/sub/sub03\\_02\\_01\\_2011.html?year=2011](http://www.kims.re.kr/mip/sub/sub03_02_01_2011.html?year=2011) [Accessed 17 October 2016].
20. 김봉철 등, 1998. 침전법에 의한 ZnO 분체합성 및 그 형광특성. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 35(2), pp.107-114.
21. 이기호, 2005. 졸겔법에 의한  $ReMnO_3$  강유전체 박막제조. 석사학위논문. 경기대학교.
22. Stumm, W. & Morgan, J., 1995. *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience: New York.
23. Yamabi, S. & Imai, H., 2002. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 12, pp.3773-3778.
24. 구진희, 2012. 수열합성법으로 제조한 나노크기의 산화아연 형상제어 및 산화아연 나노로드 성장. 석사학위논문. 부산:한국해양대학교.
25. Park, C.M. Lee, J.H. So, H.M. & Chang, W.S., 2014. Relative Influence of Surface and Interfacial Defects in Hydrothermally Grown Nanostructured ZnO. *The Korean Society of Mechanical Engineers*, 38(10), pp.831-835.
26. Sung, J.H. et al., 2011. Fabrication and characteristics of ZnO nanorods grown on Zn substrates by the hydrothermal method. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 21(4), pp.147-152.
27. Cho, M.Y. et al., 2010. Effects of Growth Conditions on Properties of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method. *Korea Journal of Materials Research*, 20(5), pp.262-266.