

연속흐름 반응기에 의한 ZnO 입자 형성제어

정지영, 한승열¹, 배은진, 이태진, 류시옥*, Chih-Hung Chang¹
 영남대학교 디스플레이화학공학부, ¹오레곤주립대학교 화학공학부
 (soryu@ynu.ac.kr*)

A controlled precipitation of zinc oxide particles by continuous flow reactor

Ji Young Jung, Seung-Yeol Han¹, Eun Jin Bea, Tae Jin Lee,
 Si Ok Ryu*, Chih-Hung Chang¹

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 Yeungnam University

¹Department of Chemical Engineering, Oregon State University
 (soryu@ynu.ac.kr*)

서론

ZnO는 우수한 광학적, 전기적 특성을 지닌 소재로서 촉매 분야[1], 발광 분야[2] 그리고 varistor, 반도체, 가스 센서와 같은 전기적 분야[3, 4] 등 다양한 분야에 적용가능하다. 현재까지 이러한 특성의 ZnO 구조물은 magnetron sputtering, molecular beam epitaxy(MBE), chemical vapor deposition(CVD) 방법뿐만 아니라 chemical bath deposition(CBD)이라 불리는 chemical solution deposition[5, 6] 등의 여러 합성 방법에 의해 합성되어지고 있다. 그 중에서 CBD는 금속 chalcogenide 혹은 금속 산화물 박막을 합성하기 위해 널리 이용되어 왔으며, 고가의 장치나 진공시스템이 요구되지 않는 방법으로 금속 전구체 이온을 담고 있는 bath에 준비한 기판을 단순히 담금으로서 원하는 결과물을 얻을 수 있다. 또한 낮은 온도에서 합성이 가능하고, 유리판, 여러 금속박막 그리고 플라스틱 등과 같은 다양한 기판을 이용할 수 있을 뿐만 아니라 넓은 면적의 박막 제작에도 용이하다. CBD는 전구체 용액의 bath에 공급되는 열에 의해 기판 표면에서 일어나는 불균일 반응과 함께 균일 반응을 수반하여 구조물 성장이 이루어지는 것이 특징이다.

본 연구에서는 CBD법을 새롭게 고안한 Continuous Flow Reactor(CFR) 방법을 도입하여 ZnO 구조물을 합성하였다. CFR은 가열된 기판 위에 특정 부분을 선택적으로 증착할 수 있으며 반응 용액을 지속적으로 공급할 수 있는 것이 특징이다. CFR을 이용한 반응물의 균일 반응을 반응 용액의 체류시간 변화에 따른 결과에 대해 연구의 초점을 맞추었다. 그 결과, 동일한 농도의 전구체와 반응 온도에서 ZnO 구조물이 체류시간의 변화에 따라 전혀 다른 형태로 형성되는 것을 확인하였다. 우리는 ZnO 구조물을 합성하기 위해 0.005 M zinc acetate 전구체를 이용하였으며, 반응 용액의 활성을 위한 bath의 온도는 80 °C, 반응 시간은 1~60분으로 다양하게 실험하였다.

실험방법

CFR 방법을 이용하여 ZnO 구조물을 합성하기 위해 1000 Å 두께의 SiO₂ 산화층을 가진 10 x 15 mm의 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 기판은 AMD (Acetone, Methanol, D·I water) 방법으로 세정한 후 질소 가스 분사로 건조하여 준비하였다.

전구체로는 200 ml의 0.005 M zinc acetate dehydrate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 수용액과 10 ml의 0.25 M ammonium acetate [$\text{CH}_3\text{COONH}_3$] 수용액을 용액 A로, 200 ml의 0.1 M sodium hydroxide [NaOH] 수용액을 용액 B로 준비하였다. 준비된 용액 A와 용액 B는 T-mixer를 이용해 혼합한 후, 1.4 m 길이의 튜브를 통해 100 °C로 가열된 기관 위에 분사되었다. 이 때 반응을 촉진시키기 위한 water bath의 온도는 80 °C로 고정하였다. 가열된 기관 위에 반응 용액이 분사되는 시간은 1-60분으로 다양하게 변화하였다. 마지막으로 증착이 완료된 ZnO 구조물을 산소 분위기 하에서 600 °C에서 30분 동안 소성하였다. 기관 위에 형성된 ZnO 구조물의 표면적 특성은 scanning electron microscope (SEM; Hitachi S-4100)를 통해 관찰하였고, X-ray diffraction (XRD; Rigaku D/MAX-2500)을 통해 결정구조 특성을 확인하였다.

결과 및 토론

Continuous Flow Reactor (CFR) 방법을 통하여 실리콘 기관 위에 형성된 마이크로사이즈의 꽃 모양 ZnO 구조물뿐만 아니라 나노사이즈의 ZnO 박막 층도 합성하였다.

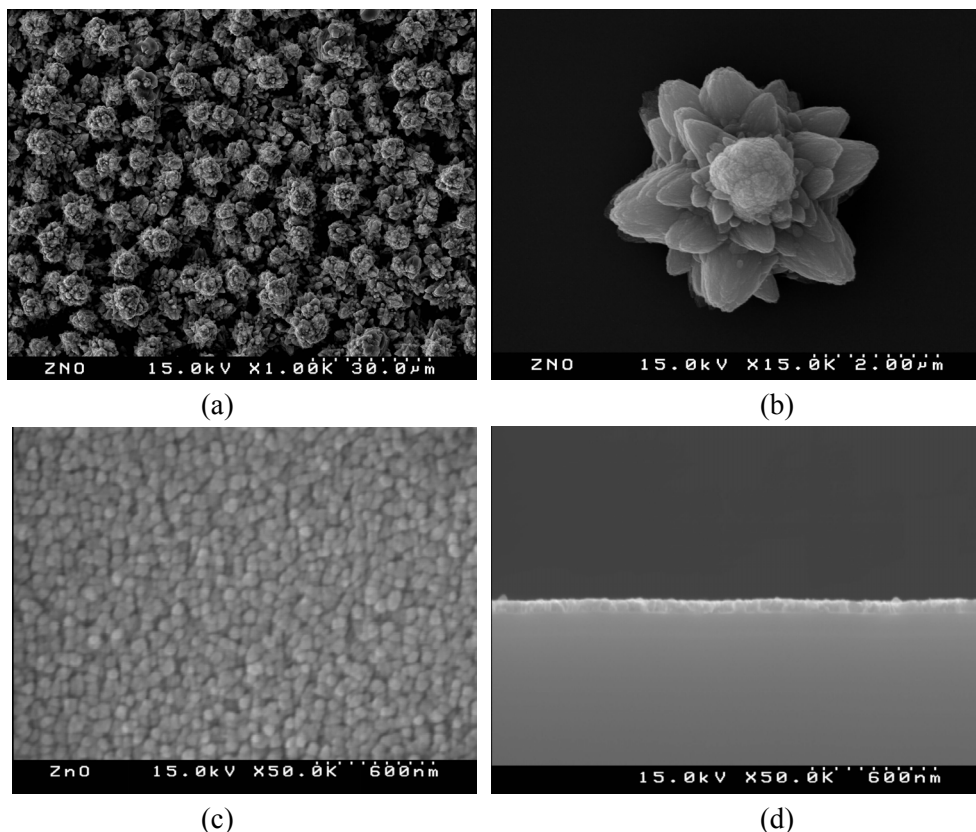


Fig. 1. SEM images of two different ZnO structures synthesized with same concentrations of precursor at 80 °C ; (a)&(b) Flower-like, (c)&(d) Thin film.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 ZnO 구조물은 동일한 전구체의 농도와 동일한 반응 온도 조건 하에서 체류 시간의 변화에 따라 전혀 다른 형태의 구조물이 나타나는 것을 보여주고 있다. Fig. 1(a)와 (b)에 나타낸 꽃 모양의 ZnO 구조물은 약 13.2초의 체류 시간으로 80 °C의 water bath를 거쳐 100 °C로 가열된 기관 위에 1시간 동안 분사되어 형성된 ZnO

결정체이다. 반응 용액 A와 B는 T-mixer를 통해 혼합된 후, Tygon tube를 통과하면서 균일 반응을 통해 ZnO 결정으로 형성되었다. 오랜 체류 시간을 통해 형성된 입자들은 서로 뭉쳐지면서 대략 10 마이크로사이즈의 넓은 표면적을 지니는 구조물로 마치 꽃 모양의 결정체를 얻을 수 있었다. 또한 1-60분으로 다양하게 변화된 증착 시간을 통해 기판 위에 다양한 사이즈의 결과물을 얻을 수 있음을 확인하였다. Fig. 1(b)에 나타나 있는 이미지는 3분 동안 기판 위에 반응 용액을 분사하여 형성된 결정체로서 대략 3-4 마이크로사이즈로 확인되었다. Fig. 1(c)는 약 8.6초의 체류 시간을 가지고 100 °C로 가열된 기판 위에 3분 동안 증착하여 형성된 결정체이다. Fig. 1(d)는 Fig. 1(c)에 나타낸 ZnO 박막의 단면 이미지이다. 대략 60 나노사이즈의 둥근 입자들이 60 나노의 박막 두께를 형성하는 것으로 보아 균일한 입자들이 기판 위에 하나의 층으로 증착되었음을 확인할 수 있다. 또한 증착 시간이 증가함에 따라 동일한 사이즈의 ZnO 입자들이 균일 반응을 통해 박막 성장이 이루어진다는 것을 본 연구를 통해 확인하였다. 이는 CFR 방법을 통해 동일한 조건의 반응 용액을 지속적으로 공급받을 수 있다는 것을 나타낸다. 다시 말해서, CFR 방법은 CBD의 가장 큰 단점인 chemical waste를 극복했을 뿐만 아니라, CBD의 경우 bath에서 반응이 진행되는 동안 고갈되는 전구체이온들이 CFR 방법에서는 지속적인 공급이 가능하다는 것을 의미한다. 또한 CFR 방법은 체류 시간 조절에 따라 균일 반응을 조절할 수 있다는 것이 가장 큰 특징이다.

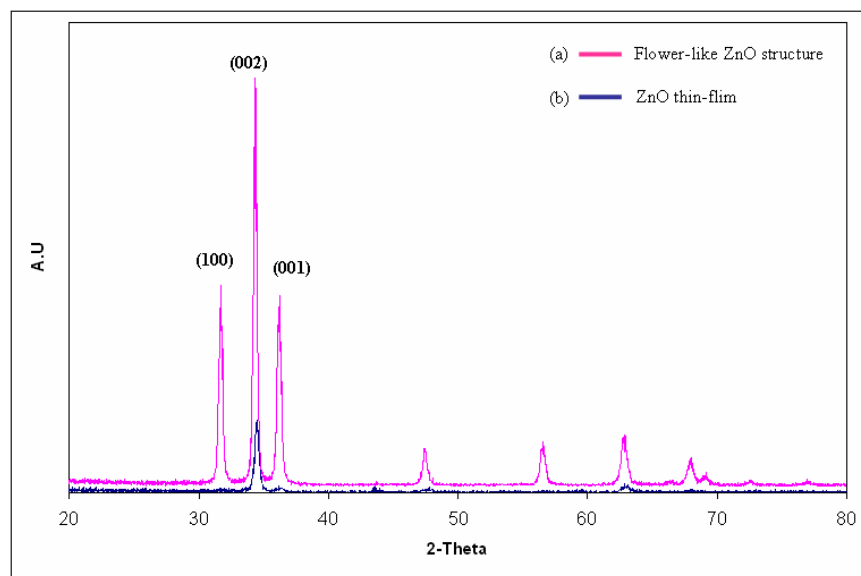


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) pattern of ZnO structure synthesized at 80 °C ; (a) Flower-like, (b) Thin-film.

Fig. 2는 Fig. 1에서 나타낸 ZnO 구조물의 X-ray diffraction (XRD) 분석 결과이다. Flower-like ZnO 구조물의 XRD 분석결과는 JCPDS card No. 36-1451 인 hexagonal ZnO 구조물과 일치함을 알 수 있었다. 또한 XRD 분석 결과, ZnO thin film은 (002) 방향성을 나타내는 다결정성 구조물임을 확인하였다. 이것은 SEM 이미지에서 보인바와 같이 60 나노사이즈의 작은 입자들이 증착되어 박막 성장이 이루어지는 것으로 설명될 수 있다.

결론

본 연구에서는 Continuous Flow Reactor(CFR) 방법을 이용하여 실리콘 기판 위에 다양한 형태의 ZnO 구조물이 형성되는 것을 확인하였다. 이렇게 사용된 CFR 방법은 CBD의 단점을 보완하여 chemical waste를 감소시켰을 뿐만 아니라, 체류 시간의 변화를 통해 반응이 진행되는 동안 발생하는 균일 반응을 조절하여 동일한 전구체 농도와 반응 온도 하에서, 증착 시간의 변화에 따라 전혀 다른 형상의 ZnO 결정 구조물을 합성하였다. 13.2초의 체류 시간의 반응에서 형성된 결정체는 마치 꽃 모양과 같은 결정체이며, 넓은 표면적을 가지는 이와 같은 ZnO 구조물은 촉매나 가스센서와 같은 분야에 유용하게 적용할 수 있으며, 8.6초의 체류 시간의 반응에서 형성된 결정체는 균일한 나노사이즈의 얇은 ZnO박막으로서 solar cell과 같은 광전자 장치 분야, 혹은 metal-insulator-semiconductor field-effect nanocrystalline(MISFET) 등에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. W.F. Elseviers and H. Verelst, "Transition metal oxides for hot gas desulphurisation", Fuel, 78, 601-612(1999).
2. Fujihara, S., Naito, H. and Kimura, T., "Visible photoluminescence of ZnO nanoparticles dispersed in highly transparent MgF₂ thin-films via sol-gel process", Thin Solid Films, 389, 227-232(2001).
3. Elvira M. C. Fortunato, Pedro M. C. Barquinha, Ana C. M. B. G. Pimentel, Alexandra M. F. Gonçalves, Antonio J. S. Marques, Luis M. N. Pereira and Rodrigo F. P. Martins, "Fully Transparent ZnO Thin-Film Transistor Produced at Room Remperature", Adv. Mater., 17(5), 590-594(2005).
4. A. Ghosh and S. Basu, "Spray/CVD deposition and characterisation of surface modified zinc oxide thick films for gas sensor", Mater. Chem. Phys., 27, 45-54(1991).
5. E. J. Ibang, C. Le Luyer and J. Muguier, "Zinc oxide waveguide produced by thermal oxidation of chemical bath deposited zinc sulphide thin films", Mater. Chem. Phys. 80, 490-495(2003)
6. Tahir Saeed and Paul O'Brien, "Deposition and characterisation of ZnO thin films grown by chemical bath deposition", Thin Solid Films, 271, 35-38(1995).