

## 전착법으로 제작한 ZnO 다층박막 제작과 특성 분석

이행자<sup>1</sup>, 박경희<sup>1</sup>, 김종민<sup>2</sup>, 장상목<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> 동아대학교 융합과학기술학과

<sup>2</sup> 동아대학교 공과대학 화학공학과

### Characteristics of ZnO Multi-Layer Film Fabricated by Electrodeposition Method

Haeng Ja Lee<sup>1</sup>, Kyung Hee Park<sup>1</sup>, Jong Min Kim<sup>2</sup>, and Sang Mok Chang<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Convergence Science and Technology, Dong-A University, Busan 49315, Korea

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

(Received October 10, 2017; Revised October 17, 2017; Accepted October 17, 2017)

**Abstract:** Effective surface area and morphology of a sensitive thin film are important factors for its applications in sensor systems for the analysis of physical properties. In this study, we investigated the morphologies, electrochemical properties, and applicability of zinc oxide multilayer thin films fabricated by electrodeposition and annealing. The microstructure and electrochemical properties of the zinc oxide films were dependent on temperature and applied voltage. The best characteristics were obtained at an applied voltage of -1.4 V and a temperature of 50°C. The morphologies also changed upon annealing. The results suggest that the zinc oxide films fabricated by electrodeposition and annealing can be applied as various sensor materials.

**Keywords:** Electrodeposition, ZnO film, Annealing

## 1. 서론

최근 다양한 종류의 센서 소자나 반도체 소자는 정밀도와 신뢰성 확보 및 목적 성분의 센싱에 있어서 감도를 향상시키기 위한 다양한 기능기를 포함한 구조를 만들려 하고 있다. 그러나 기존의 제조 방식으로는 나노 패턴의 크기 한계성으로 인하여 다공성 물질이 가지는 넓은 비표면적을 이용하여 센서의 감도를 높이려는 시도가 진행되고 있다. 그리고 서로 다른 두 소재를 이용하여 나노미터 크기의 두께를 반복적으로 적층하여 얻어지는 구조를 만들어서 단일 박막 소재에 비하여 경도, 내마모성 등 우수한 물성을 나타내고 있다. 1991년 마인츠 대학의 Decher

교수 등에 의해 보고된 나노 연속 구조 조립법은 기판의 크기나 형태에 관계없이 다층 박막을 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있다 [1,2].

산화물 반도체의 경우 흡·탈착 메커니즘에 의해 다양한 센서 소자로서 활용 분야가 넓다. 또한 값싼 재료를 이용하여 센서의 제작이 가능하므로 경제적으로 가치가 크다. 특히, 우수한 물성을 부여할 수 있는 나노 연속 구조 조립을 적용하여 다양한 전기적 특성을 갖는 재료로서 실현 가능한 ZnO는 우수한 압전 특성과 열적 안정성으로 인하여 바이오센서, 투명 전극 소자, 태양 전지 등에 응용되고 있으며, 다양한 기판에 결정성을 갖는 물질로 성장시킬 수 있는 몇 안 되는 산화물 중의 하나로서 그 활용 범위를 점차 넓혀 가고 있다 [3,4]. 본 연구에서는 전착법으로 형성한 Zn film을 annealing으로 산화시켜 박막의 안정성을 향상시키 고자 하였다.

전착법은 박막을 입히거나 정제하기 위하여 사용되

a. Corresponding author; smjang@dau.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. 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.

는 전기화학적 공정으로서 이온들은 양극으로 용해되어 전해 용액을 건너 전류의 흐름에 따라 음극 위에서 석출되어 쌓이게 되는데 박막의 조성이나 두께 등을 조절할 수 있어서 원하는 박막을 쉽게 얻을 수 있는 장점을 가지고 있으며 저온 공정이나 저렴한 기판을 사용할 수 있고, 장치가 간단하여 대량 생산을 위한 장치의 확대가 용이하다. Annealing법은 간단한 열처리로 박막 표면을 개질할 수 있다.

그러나 전극의 구성과 기판의 선택 그리고 전기 침전 등과 같은 기술상의 많은 연구 과제가 있다 [5,6]. 본 연구에서는 나노 연속 구조 조립법을 사용하여 ZnO film에 물질 이동량 면에서 우수한 성질을 가진 나노 연속 구조의 박막을 제조하기 위하여 나노 구조체로서의 역할을 담당할 ZnO film 제작에 최적의 조건을 찾고자 ZnO film의 성장 조건으로 전착 전압(deposition potential)과 성장 온도를 고려하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Zn film 제조를 위한 전착 조건 결정

최적의 Zn film을 제작하기 위하여 QCM을 이용한 전기화학 실험 장치를 이용하였다. 3개의 전극으로 구성된 전형적인 전기화학적 전해조로 기준 전극은 Ag/AgCl 전극, 상대 전극은 Pt 판을 사용하였다. 그리고 작용 전극은 수정진동자의 한쪽 면을 사용하거나 indium tin oxide glass (ITO 유리)를 사용하였고, Zn film 전착을 위하여 정전위 음극 전착법을 사용하였다. 그림 1에 전착법의 개념을 나타내었다.

Zn film 성장용 기판은 수정진동자를 사용할 경우 피라나(piranha) 용액을 제조하여 70°C에서 20분 동안 담가 표면의 산화막과 유기물을 제거한 후 사용하였고, ITO의 경우 증류수, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 5분 동안 초음파 세척하여 건조시킨 후 사용하였다. 그리고 전해조의 온도 상승 시 ITO 유리 표면에 발생하는 기포는 박막의 고른 성장을 방해하므로 목적 온도에 도달한 후 약 10초 동안 초음파를 사용하여 기포를 제거한 후 박막을 성장시켰다.

Zn film 성장 시 전해조에 0.1 M의 질산아연(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 수용액 50 ml에서 전착 전위 -1.2 V, -1.4 V, -1.6 V 그리고 -1.8 V에서 각각 박막 표면 형성과 생성된 박막의 특성을 분석하여 전착 전위에 따른 Zn film의 특성을 분석하였다. 이렇게 측정된 적정 전착 전위를 이

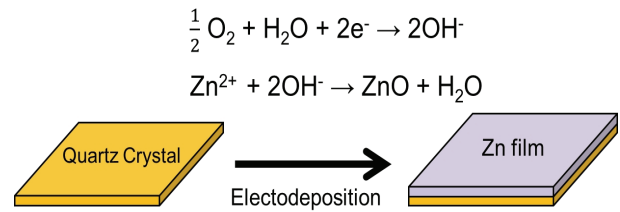


Fig. 1. Electrodeposition Zn on the QCM surface.

용하여 전착 온도에 따른 박막의 특성을 살펴보고자 전해조의 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액 온도를 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 그리고 60°C에서 각각 전착 정도를 확인하였다.

전착 전위에 따른 표면의 형태를 관찰하기 위하여 SEM 사진으로 분석하였다.

### 2.2 Annealing법에 의한 ZnO Film 분석

나노 연속 구조체를 만들기 위한 전단계로서 ZnO film를 제조하기 위하여 수평형 열산화로에 장착하여 산소 분위기로 500°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 이때 열처리 전후의 표면 상태를 비교하기 위하여 SEM 사진으로 분석하였고, ZnO film의 구조 특성은 XRD로 분석하였다.

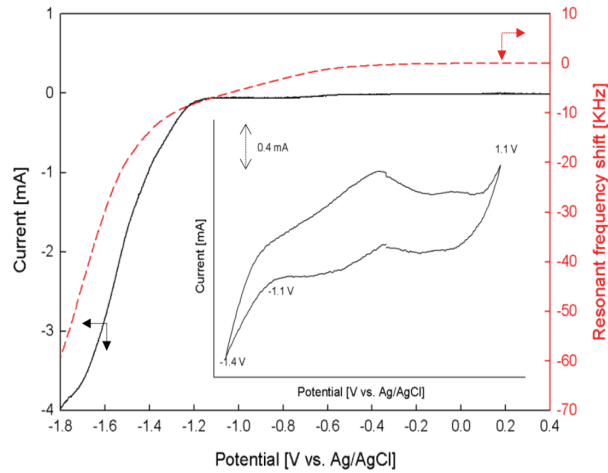
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전착 전위에 따른 Zn film 제작 시 EQCM 측정

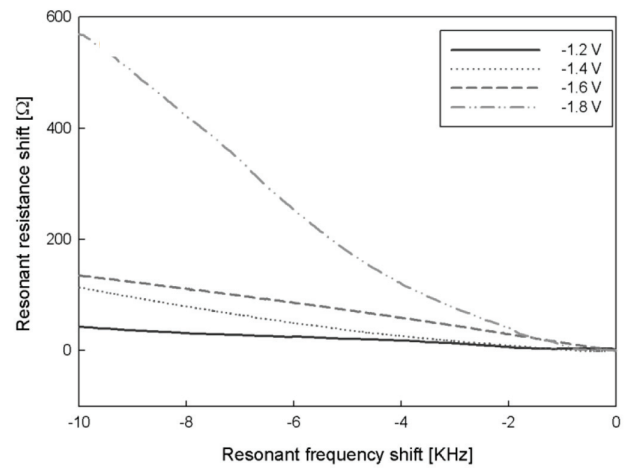
본 실험은 전착법을 이용하여 Zn film 제작에 있어서 전착 전위와 전해조 온도를 결정하여 수정진동자의 Au (111) 표면에 Zn 입자가 조밀하게 형성된 Zn film을 제작하고자 electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM)를 측정하였다.

주변 조건에 따라 Zn<sup>2+</sup>이 실질적으로 환원 반응을 일으키는 전압을 측정하기 위하여 -1.4~1.1 V(vs. Ag/AgCl) 범위를 100 mV/s의 속도로 전위를 주사한 결과를 그림 2의 내부 패널에 나타내었다. Zn<sup>2+</sup>의 이론적 표준 환원 전위는 -0.76 V이나 그림 2에서는 -0.4 V에서부터 환원 전류가 흐르고, -0.55 V에서 -0.9 V까지 완만하게 환원 전류가 흐르고 있으며 -1.2 V부터 급격하게 높은 환원 전류가 흐르는 것을 알 수 있다.

Zn<sup>2+</sup>가 환원 반응에 참가하여 실제로 막이 형성되는 전위를 측정하기 위하여 전위 주사 속도가 10 mV/s



**Fig. 2.** Current (solid line) and resonant frequency (dotted line) responses by applied potential (The inside panel shows a typical CV result).



**Fig. 3.** The comparison of EQCM responses by the function of the deposition voltage.

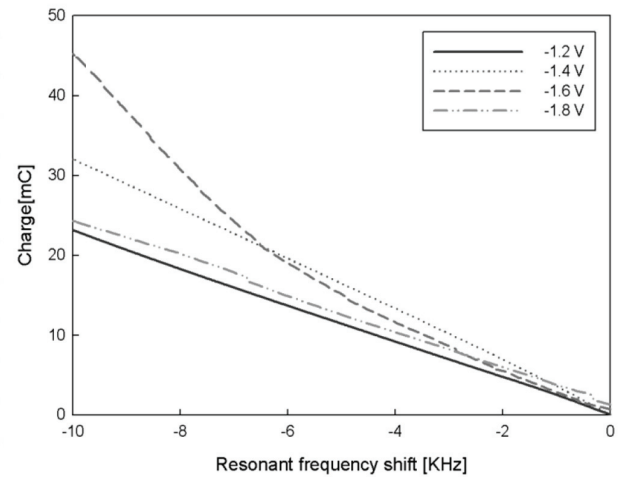
의 속도로 -1.8~0.4 V 구간의 전압 변화를 주어 전위에 대한 전류 곡선과 공진주파수를 비교 분석하였다.

그림 2에서 패널 바깥 그래프를 살펴보면 -0.6 V부터 환원 전류가 흐르고 있으며 공진주파수가 감소되는 것으로 판단하는데 Zn film이 형성되고 있음이다. 특히 -1.2 V에서 급격하게 환원 전류가 흐르고 공진주파수가 빠르게 감소하는 것으로 ZnO film 제작을 위하여 -1.2 V 이상의 전압을 인가하여야 한다.

이에 따라 전위에 따른 박막의 형태 및 생성된 막의 특성을 분석하기 위한 전해 온도는 20°C에서 -1.2 V, -1.4 V, -1.6 V 및 -1.8 V의 정전압을 인가하여 생성되는 각각의 박막 특성을 분석하였다.

그림 3는 환원 정전압을 다르게 인가하였을 때 공진주파수의 변화량에 따른 공진 저항의 변화를 나타낸 것이다. 인가된 정전압이 높아짐에 따라 주파수 변화량이 감소하는 것은 흐르는  $Zn^{2+}$ 가 환원되어 Zn film을 형성하는 것을 알 수 있었다. 그리고 박막이 형성됨에 따라 높은 정전압을 인가할수록 막의 저항도 증가함을 보여 주고 있다. 전착법을 이용하여 박막을 형성시키는 데에는 저항이 낮을수록 Zn 입자가 조밀하게 형성된 박막이 형성되므로 -1.2 V와 -1.4 V의 전압을 사용하여 Zn film을 형성하는 것이 가장 좋은 것으로 판단된다.

다음으로 박막이 형성될 때 실제 참여하는  $Zn^{2+}$  이온의 참여 비율을 확인하기 위하여 공진주파수 변화량에 대한 전하량을 조사하여 그림 4에 나타내었다. 같은 양의 공진주파수 감소를 보일 때 실제 참여한 이온



**Fig. 4.** The comparison of charge by the function of the deposition voltage.

의 수는 -1.6 V의 경우가 가장 많았고, -1.4 V가 그 다음이었다. 그러나 -1.6 V의 경우 막을 형성할 때 가장 큰 저항을 보였기 때문에 -1.4 V의 경우를 Zn 입자가 가장 조밀하게 형성된 박막을 만드는 조건으로 선정하였다.

전해 온도 20°C에서 전착 전위에 따라 생성된 표면의 SEM 이미지를 그림 5에 나타내었다. 인가한 전압에 따라 형성된 박막의 형태는 뚜렷한 차이를 보이는데 -1.2 V 인가한 경우 flat한 형상을 보이고 있으나

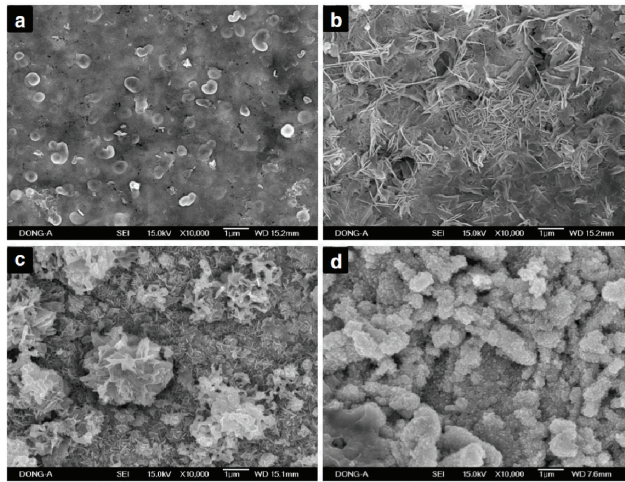


Fig. 5. SEM images of the Zn film at several voltages (vs. Ag/AgCl) (a) -1.2 V, (b) -1.4 V, (c) -1.6 V, and (d) -1.8 V.

인가한 전압이 높아질수록 점점 더 입체구조로 형성되면서 유효 표면적인 넓은 다공성 구조를 띠고 있음을 알 수 있었다.

### 3.2 전해조 온도에 따른 Zn film 제작 시 EQCM 측정

앞의 실험에서 -1.4 V의 정전압으로 Zn film 제조 시 Zn 입자가 가장 조밀하게 형성된 박막을 만들 수 있는 조건이라 판단하고, 이 정전압에서 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액 온도를 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 그리고 60°C에서 각각 EQCM를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 저

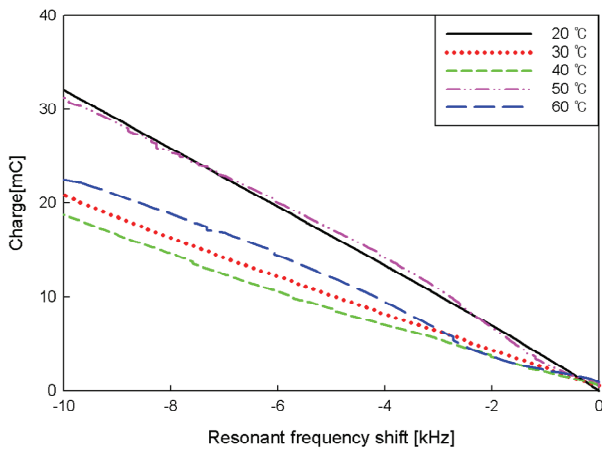


Fig. 6. The comparison of EQCM responses by the function of the temperature.

항이 적을수록 수정진동자의 Au (111) 표면에 Zn 입자가 조밀하게 형성되었다는 것이고 많은 Zn 입자가 형성되었다는 것이다. 따라서 형성된 Zn film의 저항이 가장 적은 전해 온도 50°C를 Zn film 제작 전착 온도로 설정하였다.

### 3.3 Annealing법에 의한 ZnO film 제작

전착법에 의하여 Zn film를 생성한 후 나노 연속 구조체를 제작하기 위하여 Annealing법으로 ZnO film를 제조하였다. 나노 연속 구조를 제작하기 위해서는 Zn film의 산화반응을 통한 ZnO로 개질하고자 하는데 이는 ZnO film 표면의 산소 원자와 흡착시키고자 하는 물질의 수소 원자를 수소 결합을 통하여 흡착시키기 위함이다. 전착 전위는 -1.4 V의 정전압으로, 전해조의 전착 온도는 50°C로 하여 Zn film를 형성하였고, 500°C에서 1시간 동안 산소 분위기에서 annealing를 실시하

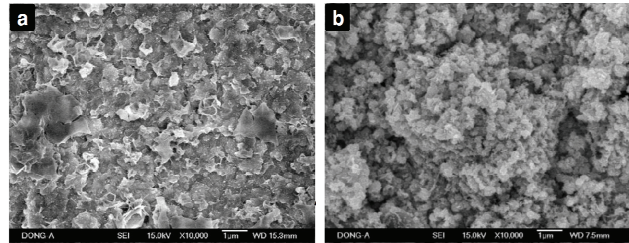


Fig. 7. The surface shape of Zn film (a) before annealing and (b) after annealing.

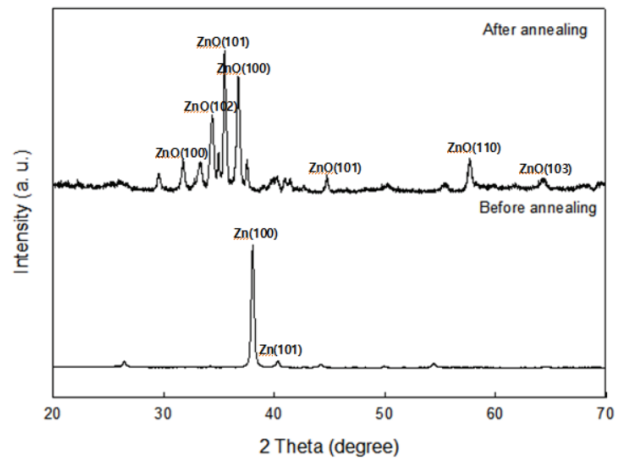


Fig. 8. Before and after annealing, analysis surface structure.

였다. Annealing 전의 Zn film과 annealing 후의 ZnO film 표면의 형상 변화를 그림 7에 나타내었다.

Annealing 전의 Zn film 표면은 판형 결정이었으나 annealing 후의 ZnO film 표면은 좀 더 조밀한 구조를 가진 결정으로 바뀌어 있었다. 결정 모양이 바뀌면서 표면적도 늘어나고 흡착 사이트도 증가하게 되므로 목적하는 센서의 제작에 용이하게 된 것이다.

그림 8에는 annealing 전후의 막의 결정 모양을 확인하기 위한 XRD 데이터이다. Annealing 전후를 비교해 보면 annealing 전에는 Zn (100)과 Zn (101) 방향의 결정이 annealing 후에는 ZnO (100), ZnO (101), ZnO (102) 및 ZnO (103)의 다양한 방향을 가진 다결정이 생성됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 다양한 응용 분야에 활용될 수 있는 ZnO 나노 구조체를 제조하기 위한 단계에서 최적의 제조 조건을 찾고 그 응용 가능성을 검토하고자 하였다.

전착 전위와 온도를 변화시켜 정전압으로 Zn 박막을 형성하여 그 특성을 분석한 결과 50°C, -1.4 V에서 성장한 Zn film의 저항이 가장 적고 Zn 입자가 조밀하게 형성된 막이 형성됨을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 사회맞춤형 산학협력 선도대학 육성사업의 지원으로 수행한 연구입니다.

#### REFERENCES

- [1] G. Decher and J. D. Hong, *Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.19910460145>]
- [2] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumpllin, J. Lahann, A. Ramamoorthy, and N. A. Kotov, *Science*, **318**, 80 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1143176>]
- [3] J. X. Wang, X. W. Sun, A. Wei, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li, and Z. L. Dong, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 233106 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2210078>]
- [4] L. W. Ji, S. M. Peng, Y. K. Su, S. J. Young, C. Z. Wu, and W. B. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 203106 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3141447>]
- [5] M. Izaki and T. Omi, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L53 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1836529>]
- [6] M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.116160>]