

결정성 이산화티탄 나노줄 블록킹층 도입을 통한 거친 표면을 가지는 FTO 투명전극 기판 위 수직 배향된 산화아연 나노막대 형성에 관한 연구

허진혁 · 유명상 · 임상혁[†]

경희대학교 화학공학과
446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732
(2013년 10월 3일 접수, 2013년 10월 30일 수정본 접수, 2013년 11월 4일 채택)

A Study on Formation of Vertically Aligned ZnO Nanorods Arrays on a Rough FTO Transparent Electrode by the Introduction of TiO₂ Crystalline Nano-sol Blocking Interlayer

Jin Hyuck Heo, Myung Sang You and Sang Hyuk Im[†]

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1732 Deogyeong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-701, Korea
(Received 3 October 2013; Received in revised form 30 October 2013; accepted 4 November 2013)

요 약

용액공정이 가능한 5 nm 정도의 입경을 가지는 이산화티탄 단분산 나노줄을 솔-젤법을 통하여 합성하였다. 결정성 이산화티탄 나노줄의 저온 스핀코팅 공정을 통하여, 거친 표면을 가지는 FTO 투명전극 기판에 블록킹층을 형성하였다. 이산화티탄 나노줄을 블록킹층에 코팅을 함으로써 거친 FTO 표면을 점진적으로 완만하게 할 수 있었다. 1, 2.5, 5, 및 10 중량%의 결정성 이산화티탄 나노 줄을 FTO 투명전극 기판에 스핀코팅하여 29, 38, 62 및 226 nm 두께의 이산화티탄 블록킹층을 형성할 수 있었다. 5 및 10 중량%의 결정성 이산화티탄 나노 줄의 경우 평균 48.7 nm의 표면 조도를 가지는 FTO의 투명전극 표면을 효과적으로 평탄화할 수 있었으며 이로 인해 1차원 형태의 산화아연 나노막대를 효과적으로 기판에 수직으로 배향할 수 있었다.

Abstract – We synthesized the solution processible monodispersed TiO₂ crystalline nano-sol with ~ 5 nm in size by sol-gel method. Through the spin-coating of crystalline TiO₂ nano-sol at low processing temperature, we could make even blocking interlayer on the rough FTO transparent electrode substrate. The rough FTO surface could be gradually smoothed by the spin-coating of nano-crystalline TiO₂ sol based blocking interlayer. The 1, 2.5, 5, and 10 wt% of nano-crystalline TiO₂ sol formed 29, 38, 62, and 226 nm-thick of blocking interlayer in present experimental condition, respectively. The 5 and 10 wt% of TiO₂ nano-sol could effectively fill up the valley part of bare FTO with 48.7 nm of rms (root mean square) roughness and consequently enabled the ZnO to be grown to vertically aligned one dimensional nanorods on the flattened blocking interlayer/FTO substrate.

Key words: TiO₂ Nano-sol, ZnO Nanorods, Surface Roughness, Vertical Alignment, Photoanode

1. 서 론

최근 나노선, 나노막대, 나노튜브 및 나노벨트를 포함하는 1차원 나노소재는 벌크 및 3차원 소재에서 나타나지 않는 독특한 물성을 나타낼 수 있어 많은 연구가 진행되었다[1,2]. 특히 1차원 나노소재의 경우 매우 큰 종횡비를 가지므로 전기 및 열의 이동 특성이 양자 구속 현상이나 포논 산란 현상에 의해 제어될 수 있다[3]. 또한 1차원 나노구조는 광자(photon)를 1차원 구조 속에 가이드(guide)하거나 구속할 수 있으며 3차원 형태로 서로 복잡하게 연결된 3차원 나노구조체 보다 매우 짧은 경로를 통해 광자를 이동시킬 수 있는 통로 역할을 할 수 있다[4-6].

특히 1차원 산화아연은 매우 큰 엑시톤 결합에너지(60 mV)를 가지는 넓은 직접 밴드갭($E_g=3.37$ eV)을 가지며, UV 영역에서 청색광을 발광하고, 투명전도도와 압전특성 및 생체친화성의 특성을 가져 지난 십년간 매우 많은 연구가 진행되었다[7]. 특히, 기판 위에 1차원 형태의 산화아연 나노막대를 배열하기 위해서, VLS(vapor-liquid-solid)법[8], VS(vapor-solid)법[9] 및 고온 용액법[10,11]과 같은 다양한 합성 방법이 개발되었다. 이 중에서 고온 용액법은 저가의 편리한 용액공정의 장점을 활용할 수 있고, 다른 금속, 반도체 및 금속 산화물과의 반응을 통하여 새로운 화합물을 만들 수 있는 특징을 가져 매우 유용한 합성 방법이라 할 수 있다.

단결정 형태의 1차원 산화아연 막대/와이어는 전자주개(electron donor) 또는 염료에서 생성된 전자를 효과적으로 받거나 분리할 수 있는 전자받개(electron acceptor) 또는 전자전달체(광전극:photoanode)

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: imromy@khu.ac.kr

의 역할을 할 수 있어 최근 많은 연구자들이 1차원 형태의 나노구조의 장점을 활용할 수 있는 단결정 1차원 산화아연 막대/와이어를 태양 전지에 이용해 왔다. 전통적인 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cells)에서 사용하는 다공성 이산화티탄 광전극의 경우 전자의 이동도($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)[12-14]는 단결정 형태의 이산화티탄보다 $10^5 \sim 10^6$ 정도 낮은 값을 가지는데, Law *et al.*[10]은 이를 개선하기 위해 단결정 형태의 산화아연 나노와이어를 다공성 이산화티탄 대신 광전극으로 이용하여 전자의 이동도가 개선됨을 보고하였다. Green *et al.*[15]은 유기 태양전지에서 사용되는 전자받개인 PCBM([6]-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester) 대신 1차원 형태의 산화아연/이산화티탄 코어-셸 나노막대를 전자받개로 사용하고 P3HT(poly-3-hexylthiophene)를 전자주개로 사용하여 효과적인 하이브리드 유기태양전지를 제작하였다. 최근 본 연구그룹에서도 1차원 산화아연을 희생 템플레이트(sacrificial template)로 사용하여 1차원 이산화티탄 광전극을 제작하여 무기반도체 감응형 태양전지에 적용한 연구를 보고하였다[6,16]. 무기반도체 감응형 태양전지에서 무기반도체는 기존의 루테튬(Ru)/유기염료 보다 흡광 계수가 높고, 루테튬/유기염료가 광전극에 단층(mono-layer)으로 흡착되는 것과는 달리 $\sim 10 \text{ nm}$ 정도의 두께로 광전극 표면에 코팅되는 특징을 가진다. 따라서, 무기반도체 감응체의 단위 표면적당 생성되는 전하의 개수는 루테튬/유기염료 감응체의 단위 표면적당 생성되는 전하의 개수에 비해 월등히 많음을 알 수 있다. 감응형 태양전지에서 전하는 빛의 조사에 의해 감응체에서 생성되는데 이때 생성된 전하는 전자전달체로 동시에 흡은 인접하는 전해질의 산화/환원쌍(redox couple)에 의해 재생(regeneration)이 되어 작동하게 되는데, 무기반도체 감응체와 같이 많은 수의 전하를 생성하는 감응체의 경우 생성된 흡을 효과적으로 재생하기 위해서는 더 많은 수의 산화/환원쌍을 필요로 하므로 다공성 광전극내의 공극이 기존의 루테튬/유기염료 감응형 태양전지 보다 훨씬 큰 것이 유리하다. 따라서, 1차원 형태의 광전극은 기존의 루테튬/유기염료 감응형 태양전지에서는 다공성 광전극에 비해 비표면적이 작아 낮은 발전효율을 보였지만, 무기반도체 감응형 태양전지에서는 높은 흡광계수로 인해 비표면적이 큰 광전극을 필요로 하지 않아, 생성된 전자를 효과적으로 전달하고 넓은 공극을 통해 생성된 흡을 효과적으로 재생할 수 있는 1차원 형태의 광전극이 더 높은 발전효율을 가진다는 것이 보고되고 있다[6,16-18].

일반적으로 감응형 태양전지용 1차원 산화아연 및 이산화티탄 광전극은 시드매개(seed mediated) 용액 공정을 이용하여 FTO(F-doped tin oxide, TEC8, Pilkington) 기판 위에 성장시켜 제작한다[10,11]. 하지만, FTO 투명전극은 30 nm 이상의 거친 표면 조도를 가지는 것으로 알려져 있어, 1차원 산화아연을 시드매개 용액 공정을 이용하여 성장시킬 경우, 평탄한 표면을 가지는 Si 기판에서는 서로 엉키지 않고 수직으로 잘 정렬된 구조를 가지는 반면[19], FTO 기판에서는 표면 조도를 따라서 기울어지거나 서로 엉킨 형태로 성장하는 단점을 가진다. 기울어지거나 서로 엉킨 형태의 광전극은 주입된 전자를 효과적으로 전달하지 못하거나 전해질내의 산화/환원쌍이 효과적으로 이동하는데 방해할 수 있어 태양전지의 효율 측면에서 바람직하지 못한 구조이다. 따라서, 무기반도체 감응형 태양전지에서 1차원 형태의 산화아연 나노막대를 FTO 기판 위에 서로 엉키지 않고 수직으로 잘 정렬된 형태로 성장시키는 것이 가장 선행되어야 할 과제이다. 본 논문은 FTO 기판 위에 결정성 나노 이산화티탄 줄을 이용하여 블록킹층(blocking layer)을 스펀코팅 공정을 이용하여 형성하고,

그 위에 서로 엉키지 않고 수직으로 잘 정렬된 형태의 1차원 산화아연 나노막대를 성장시키는 방법에 관한 것이다.

2. 실험

2-1. 스펀코팅용 결정성 이산화티탄 나노줄의 합성

스펀코팅용 결정성 이산화티탄 나노줄은 본 연구팀에서 문헌에 보고한 것을 참조로 하여 제조하였다[20]. 콘덴서(condenser)가 설치된 1 L의 둥근바닥 플라스크에 2차 증류수 525 g을 넣은 후, 티타늄이소프로폭사이드(titanium(IV) isopropoxide, Aldrich) 84 g을 강하게 교반 하면서 천천히 적가하였다. 그 후, 80°C 로 셋팅이 된 oil bath를 이용하여 반응물을 가열하였고 질산을 이용하여 pH 1 이하로 적정한 후, 8시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후, 반응물을 상온으로 냉각하고, rotary evaporator를 이용하여 1, 2.5, 5, 및 10 중량% 수용액으로 농축하였다.

2-2. 블록킹층의 형성 및 산화아연 나노막대의 성장

이산화티탄 블록킹층을 FTO(TEC8, Pilkington) 기판 위에 형성하기 위해, 상기의 이산화티탄 나노줄(1, 2.5, 5, 및 10 중량%) 용액을 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 의 FTO 기판 위에 1500 rpm으로 30초 동안 스펀코팅하였다. 스펀코팅 후, 생성된 블록킹층은 100°C 핫플레이트 위에서 1 h 동안 건조하였다. 이산화티탄 블록킹층이 형성된 FTO 기판 위에 산화아연 나노막대를 성장시키기 위해 시드매개 용액 공정법[6,11]을 이용하였다. 우선, 산화아연 시드층을 형성하기 위해, 0.1 M의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, P98%) 에탄올 용액을 이산화티탄 블록킹층이 형성된 FTO 기판 위에 2000 rpm으로 30초 동안 스펀 코팅하였다. 아연 전구체를 산화아연으로 변환시키기 위해, 공기 분위기 하에서 450°C 에서 30분간 열처리하였다. 산화아연 나노막대를 성장시키기 위해, 산화아연 시드층이 형성된 기판을 95°C 의 0.015 M zinc hexahydrate(ACS reagent, 98%)와 0.015 M hexaethylene-tetramine(ACS reagent, 99+%)의 혼합 수용액에 12시간 동안 침적하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 전통적인 분무열분해법(spray pyrolysis deposition: SPD) 및 스펀코팅용 결정성 이산화티탄 나노줄을 이용하여 FTO 기판 위에 형성된 이산화티탄 블록킹층 및 그 위에 성장하는 1차원 형태의 산화아연 나노막대의 형태를 나타내는 개요도이다. 지금까지, 박막 형태의 이산화티탄 블록킹층은 주로 20 mM의 이산화티탄 전구체(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), Aldrich) 용액을 450°C 에서 분무열분해법을 통하여 형성되었다[21-23]. 통상적으로 이산화티탄 블록킹층은 광전극과 FTO 투명전극간의 직렬저항 성분을 최소화하고 전해질과 투명전극이 직접 닿아 재결합이 생성되는 것을 방지하기 위해서 10~200 nm 정도의 두께로 형성된다. 본 연구팀에서는 분무열분해법을 통하여 박막형태의 이산화티탄 블록킹층의 두께를 잘 제어할 수 있지만 분무열분해법을 통해 형성된 이산화티탄 블록킹층은 FTO 기판의 표면조도를 크게 줄이지 못함을 발견하였다. 이는 분무열분해법을 통하여 생성되는 이산화티탄 블록킹층은 FTO 기판의 표면조도를 따라 동일한 두께로 블록킹층을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

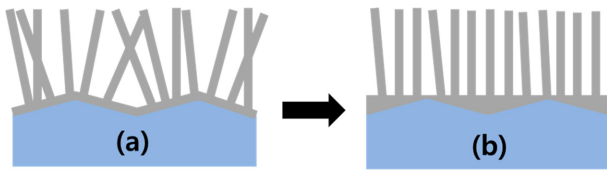


Fig. 1. Schematic illustration of 1D ZnO nanorods morphology grown on the TiO₂ blocking interlayer/FTO substrate prepared by (a) the conventional spray pyrolysis deposition (SPD) method and (b) the spin-coatable crystalline TiO₂ nano-sol.

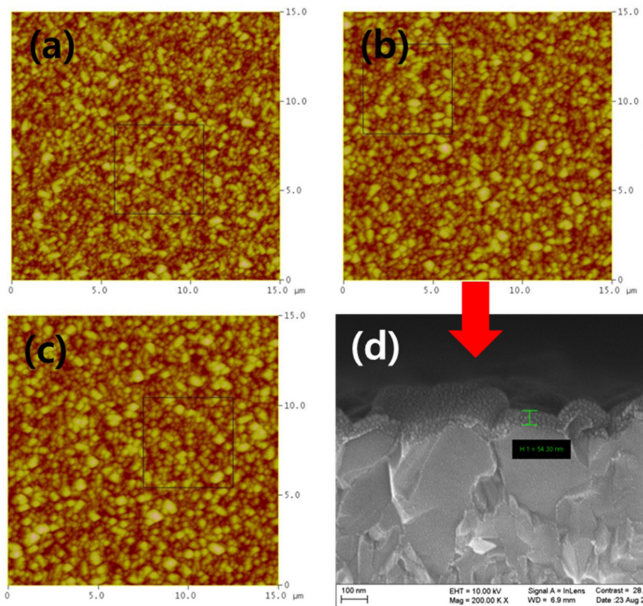


Fig. 2. AFM roughness images of (a) bare FTO and (b,c) blocking interlayer/FTO prepared by SPD method using (b) 40 mL and (c) 100 mL of precursor solution; and (d) the SEM cross-sectional image of sample (b). In the present SPD condition, 40 mL spraying of TiO₂ precursor formed ~60 nm-thick blocking interlayer. The rms roughness: (a) 48.7, (b) 47.4, and (c) 50.5 nm. Here we deposited the blocking interlayers by SPD method with spraying of 40 and 100 mL of 20 mM titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Aldrich) solution at 450 °C.

Fig. 2는 FTO 기판 자체와 분무열분해법을 통하여 형성된 이산화티탄 블록킹층이 형성된 FTO 기판의 AFM(atomic force microscopy) 이미지를 나타낸 것이다. 분무열분해법은 이산화티탄 전구체의 유기물 부분을 열분해하고 비정질이 아닌 결정질의 이산화티탄을 형성하기 위해 450 °C 이상의 고온 공정을 반드시 요구하므로, ITO(indium doped thin oxide)/PEN(polyethylene naphthalate)과 ITO/PET(polyethylene terephthalate) 필름과 같은 유연기판을 이용하는 유연 투명전극 기판에는 사용될 수 없는 공정이다. 따라서, 본 연구팀에서는 결정성 이산화티탄 나노졸을 블록킹층으로 이용하면 거친 표면조도를 가지는 FTO 투명 전극기판의 움푹 패인 골짜기 부분은 나노졸이 메워주는 역할을 하여 표면을 평탄화하는 역할을 할 것으로 생각하였다. 또한 기존의 분무열분해법과는 달리 결정성을 가지는 이산화티탄 나노입자를 이용하므로 결정질로의 상변화를 위한 고온 공정을 요구하지 않아 150 °C 이하의 저온 공정용 블록킹층으로 활용될 수 있을 것으로 기대하였다. 결정성 이산화티탄 나노졸을 이용하여 스핀공정과 같은 용액공정을 통해 블록킹층을 형성할 경우, 유동성이

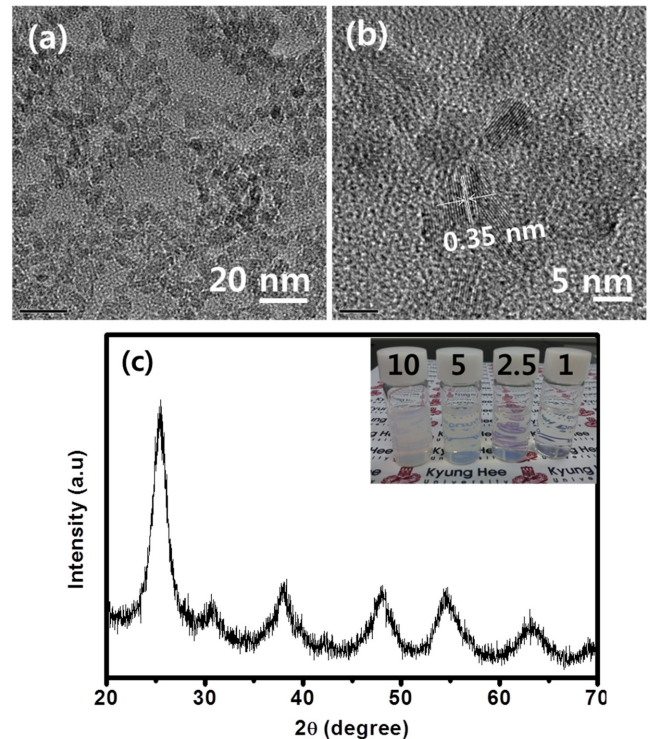


Fig. 3. The morphology and crystalline structure of synthesized TiO₂ nano-sol for blocking interlayer. (a) TEM image, (b) magnified TEM image, and (c) XRD pattern: inset=a photograph of 1, 2.5, 5, and 10 wt% of aqueous TiO₂ nano-sol.

있는 이산화티탄 나노졸에 의해 FTO 기판이 평탄화가 일어나고, 평탄화된 블록킹층/FTO 기판 위에 1차원 형태의 산화아연이 서로 엉키지 않고 기판에 수직으로 배향된 형태로 성장할 수 있을 것으로 예상된다.

본 실험을 통하여 합성된 이산화티탄 나노졸의 투과전자현미경(TEM) 사진은 Fig. 3(a,b)에 나타내었으며, ~5 nm 정도의 입경을 가지는 이산화티탄 나노입자가 단분산 형태로 합성되었음을 보여 준다. Fig. 3(b)의 확대된 투과전자현미경 사진은 생성된 이산화티탄 나노입자가 아나타제상의 {101}면에 해당하는 0.35 nm 정도의 격자간격을 가지는 결정성 입자임을 확인해 준다. Fig. 3(c)의 X선 회절(XRD) 패턴은 합성된 이산화티탄 나노입자가 아나타제상의 결정성 입자임을 증명해 준다. Fig. 3(c)의 삽화는 1, 2.5, 5, 및 10 중량%의 이산화티탄 나노졸의 사진을 나타낸 것이며, 합성된 이산화티탄 나노졸의 반투명성은 생성된 이산화티탄 나노입자가 서로 뭉치지 않고 단분산 형태로 잘 분산되어 있음을 간접적으로 증명해 준다. 또한 X선 회절 패턴을 이용하여 Scherrer식에서 생성된 이산화티탄 나노입자의 입경을 예측할 수 있는데 ~5nm 정도로 실험치와 유사한 값을 가짐을 알 수 있었다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos(\theta)}$$

여기서, t 는 생성된 이산화티탄 나노결정의 크기, λ 는 X선의 파장(0.154 nm), B 는 반값선평(rad)이며, 이산화티탄 나노결정의 크기 계산을 위해 $2\theta=25.3^\circ$ 에 해당하는 아나타제상의(101) 피크를 이용하였다.

Fig. 3에는 FTO 기판 위에 본 실험에서 합성된 결정성 이산화티탄 나노졸의 농도(1, 2.5, 5, 및 10 중량%)에 따라 형성되는 블록킹층의 형태의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 결정성 이산화티탄 나노졸의 농도가 전해질에 따라, FTO 기판의 표면조도는 점진적으로 낮아져 평탄화 됨을 알 수 있었으며, 외관상 5 중량% 이상에서 FTO 기판의 움푹 패인 골짜기가 효과적으로 메워지고 10 중량%에서 FTO 기판이 움푹 패인곳이 없이 완전히 평탄화됨을 알 수 있었다. 각각의 주사전자현미경 사진의 삽화는 블록킹층이 형성된 FTO 기판의 주사전자현미경 단면 사진을 나타낸 것이며, 결정성 이산화티탄 나노졸로부터 형성된 이산화티탄 블록킹층의 두께가 각각 29, 38, 62, 및 226 nm임을 보여준다. Fig. 2(a)의 FTO 기판의 AFM 이미지에서, FTO 기판의 rms(제곱평균) 및 10 point 평균 R_z 표면조도 값은 48.7과 288 nm로써, FTO 기판의 움푹 패인곳을 메우기 위해서는 5 중량% 이상의 농도를 가지는 결정성 이산화티탄 나노졸이 필요함을 알 수 있으며, 이는 이산화티탄 블록킹층이 형성된 FTO 기판의 주사전자현미경 표면사진의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 여기서 결정성의 이산화티탄 블록킹층이 저온 용액 공정(스핀코팅=상온, 건조=100 °C)을 통하여 형성될 수 있음은, 결정성 이산화티탄 나

노졸을 이용하여 저온 공정용 유연 감응형 태양전지의 블록킹층을 형성할 수 있음을 보여준다. 20 중량% 초과 농도를 사용하여 블록킹층을 형성할 경우, 평탄한 표면을 가지는 두꺼운 블록킹층이 형성되지만 표면 크랙이 발생하기 시작하므로, 5~10 중량%의 이산화티탄 나노졸을 이용하여 이산화티탄 블록킹층을 형성하는 것이 적당함을 알 수 있었다.

기존의 분무열분해법을 통하여 이산화티탄 블록킹층/FTO 기판 위에 시드매개 용액공정을 통하여 성장한 산화아연 나노막대의 주사전자현미경 단면 사진은 Fig. 5(a)에 나타내었다. 주사전자현미경 사진은 생성된 산화아연 나노막대가 FTO 투명전극의 표면조도를 따라 기울어져있고 서로 엉켜있는 형태를 가짐을 보여 주었다. 기존 분무열분해법 및 이산화티탄 나노졸 코팅을 통하여 생성된 블록킹층 위에 성장한 ZnO 나노막대의 XRD(X-ray diffraction) 패턴은 모두 동일하였으며, 대표적인 XRD 패턴은 Fig. 5(b)에 나타내었다.

결정성 이산화티탄 나노졸을 이용하여 형성한 블록킹층 위에 성장하는 산화아연 나노막대의 형태를 관찰하기 위해서, 문헌에 보고된 방식으로 시드 매개 용액공정을 이용하여 산화아연 나노막대를 성장시켰다[6,11]. 스핀 코팅 공정을 통하여 형성된 결정성 이산화티탄 나노졸 블록킹층/FTO 기판 위에 형성된 산화아연 나노막대의 주사전자현미경 단면 사진은 Fig. 6(a-d)에 나타내었다. Fig. 4의 주사전자현미경 단면 사진에서 알 수 있듯이, 1과 2.5 중량%의 결정성 이산화티탄 나노졸을 이용하여 형성한 블록킹층 위에서는 산화아연 나노막대가 FTO의 표면 조도를 따라 기울어지거나 서로 엉킨 구조의 형태를 나타내는 반면, 5와 10 중량%의 결정성 이산화티탄 나노졸을 이용한 블록킹층 위에는 산화아연 나노막대가 수직으로 잘 정렬된 구조의 형태를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 결정성 이산화티탄 나노졸이 FTO 투명전극 기판의 움푹 패인 곳을 효과적으로 메우므로써 평탄한 이산화티탄 블록킹층을 형성하기 때문에 1차원 형태의 산화아연 나노막대가 서로 엉키지 않고 수직으로 정렬된 형태를 나타내는 것으로 판단된다. 주사전자현미경 단면 사진에서, 시드매개 용액 공정법을 통하여 성장한 1차원 형태의 산화아연 나노막대의 직경은 30~60 nm, 길이는 ~2 μm 정도임을 알 수 있었다. Fig. 4(e,f)의 투과전자현미경 사진에서 생성된 산화아연 나노막대의 직경은 주사전자현미경 사진의 결과와 잘 일치하며 산화아연 나노막대는 단결정 구조로 되어 있음을 보여 준다.

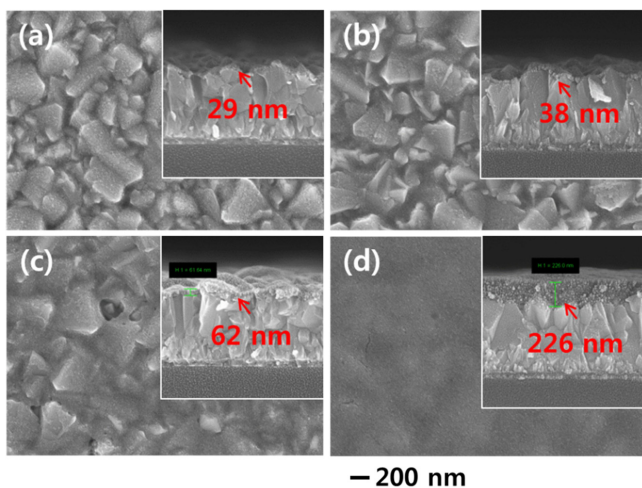


Fig. 4. The SEM top surface images of crystalline TiO_2 nano-sol based blocking interlayer/FTO substrate where the blocking layer is prepared by spin-coating of (a) 1, (b) 2.5, (c) 5, and (d) 10 wt% of TiO_2 nano-sol. The inset=the SEM cross-sectional image.

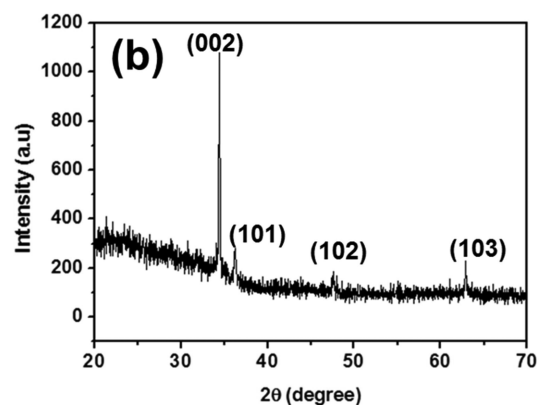
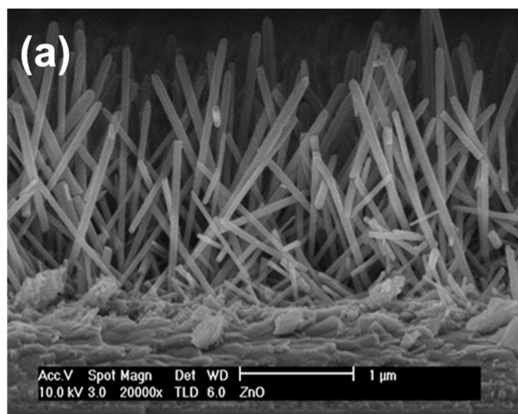


Fig. 5. The typical (a) SEM cross-sectional image of 1D ZnO nanorods grown on blocking interlayer/FTO substrate prepared by SPD method at 450 °C and (b) XRD pattern of 1D ZnO nanorods.

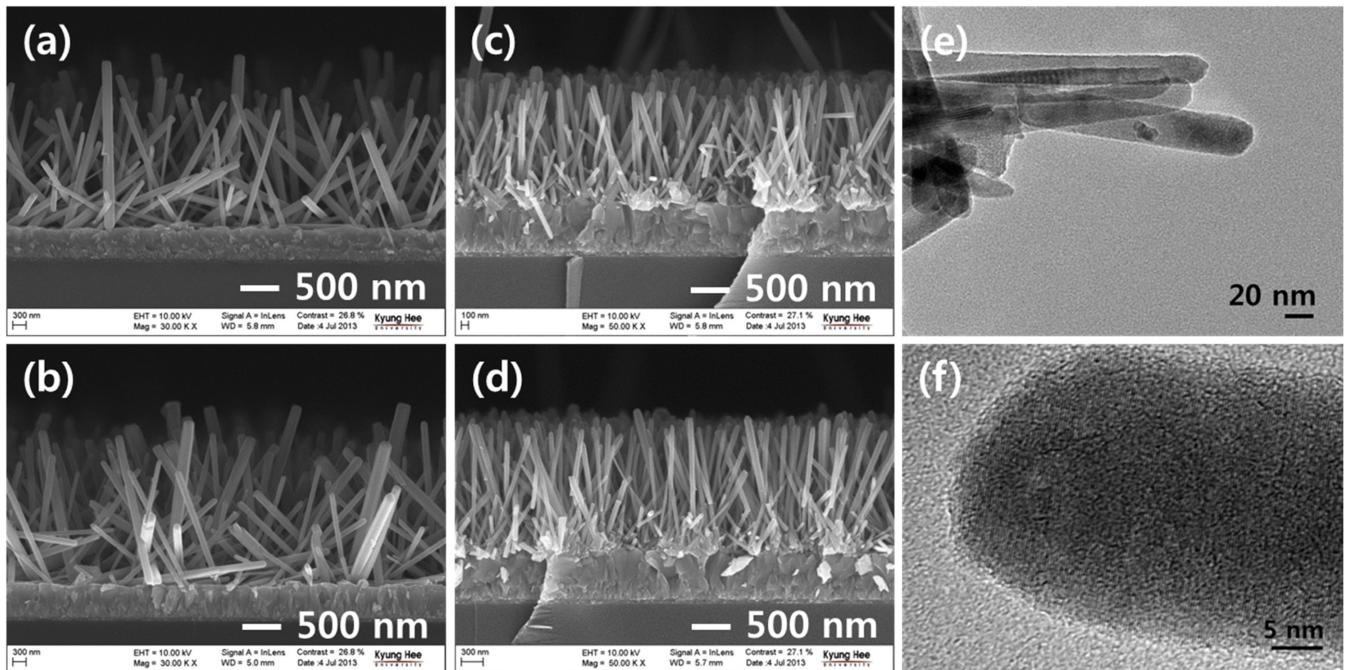


Fig. 6. (a-d) The SEM cross-sectional images of 1D ZnO nanorods grown on the TiO₂ nano-sol based blocking interlayer/FTO substrate where the blocking interlayer was prepared by (a) 1, (b) 2.5, (c) 5, and (d) 10 wt% of TiO₂ nano-sol; and (e-d) the TEM images of grown 1D ZnO nanorods.

4. 결 론

결정성 이산화티탄 나노졸을 저온 공정을 통하여 거친 표면조도를 가지는 FTO 투명전극 기관 위에 스펀코팅함으로써 평탄한 표면을 가지는 이산화티탄 블록킹층/FTO 기관을 제작할 수 있었다. 결정성 이산화티탄 나노졸의 농도가 1, 2.5, 5, 및 10 중량%로 증가함에 따라, 스펀코팅 공정을 통하여 형성되는 이산화티탄 블록킹층의 두께도 29, 38, 62, 및 226 nm로 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 유동성이 있는 결정성 이산화티탄 나노졸에 의해 FTO 기관의 움푹 패인 곳이 메워지는 효과로 인해 FTO 기관의 표면 또한 점진적으로 평탄해지는 경향을 나타내었다. FTO 기관 자체의 rms 및 10 point 평균 R_a 표면조도 값은 48.7과 288 nm로써 5 중량% 이상의 농도를 가지는 결정성 이산화티탄 나노졸의 경우 효과적으로 FTO 기관을 평탄하게 함을 알 수 있었다. 따라서, 5와 10 중량%의 결정성 이산화티탄 나노졸을 이용하여 형성한 블록킹층 위에서만 서로 엉키지 않고 수직으로 잘 정렬된 구조를 가지는 1차원 형태의 산화아연 나노막대를 시드매개 용액공정을 이용하여 형성할 수 있었다. 이러한 수직으로 잘 정렬된 1차원 형태의 산화아연 나노막대 광전극은 태양전지[24], 광촉매[25,26] 및 발광다이오드 분야의 핵심 소재로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Yang, P., Yan, R. and Fardy, M., "Semiconductor Nanowire: What's Next?," *Nano Lett.*, **10**, 1529-1536(2010).
2. Hu, J., Odom, T. W. and Lieber, C. M., "Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435-445(1999).
3. Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F. and Yan, H., "One-dimensional Nanostructures: Synthesis,

Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, **15**, 353-389(2003).

4. Qu, J., Li, G. and Gao, X., "One-dimensional Hierarchical Titania for Fast Reaction Kinetics of Photoanode Materials of Dye-sensitized Solar Cells," *Energy Environ. Sci.*, **3**, 2003-2009(2010).
5. Sreekumaraná Nair, A., "Electrospun TiO₂ Nanorods Assembly Sensitized by CdS Quantum Dots: A Low-cost Photovoltaic Material," *Energy Environ. Sci.*, **3**, 2010-2014(2010).
6. Lee, Y. H., Heo, J. H., Im, S. H., Kim, H.-j., Lim, C.-S., Ahn, T. K. and Seok, S. I., "Improvement of Nonlinear Response for The Power Conversion Efficiency with Light Intensities in Cobalt Complex Electrolyte System," *Chem. Phys. Lett.*, **573**, 63-69(2013).
7. Yi, G.-C., Wang, C. and Park, W. I., "ZnO Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications," *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S22(2005).
8. Wagner, R. and Ellis, W., "Vapor-liquid-solid Mechanism of Single Crystal Growth," *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89-90(1964).
9. Yamai, I. and Saito, H., "Vapor Phase Growth of Alumina Whiskers by Hydrolysis of Aluminum Fluoride," *J. Cryst. Growth*, **45**, 511-516(1978).
10. Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R. and Yang, P., "Nanowire Dye-sensitized Solar Cells," *Nature Mater.*, **4**, 455-459(2005).
11. Yodyingyong, S., Zhou, X., Zhang, Q., Triampo, D., Xi, J., Park, K., Limketkai, B. and Cao, G., "Enhanced Photovoltaic Performance of Nanostructured Hybrid Solar Cell Using Highly Oriented TiO₂ Nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21851-21855(2010).
12. Breckenridge, R. G. and Hosler, W. R., "Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors," *Phys. Rev.*, **91**, 793-802(1953).
13. Forro, L., Chauvet, O., Emin, D., Zuppiroli, L., Berger, H. and Levy, F., "High Mobility n-type Charge Carriers in Large Single Crystals of Anatase (TiO₂)," *J. Appl. Phys.*, **75**, 633-635(1994).
14. Duzhko, V., Timoshenko, V. Y., Koch, F. and Dittrich, T., "Pho-

- to-voltage in Nanocrystalline Porous TiO_2 ,” *Phys. Rev. B*, **64**, 075204 (2001).
15. Greene, L. E., Law, M., Yuhas, B. D. and Yang, P., “ZnO-TiO₂ Core-shell Nanorod/P3HT Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, **111**, 18451-18456(2007).
 16. Heo, J. H., Im, S. H., Kim, H.-J., Boix, P. P., Lee, S. J., Seok, S. I., Mora-Seró, I. and Bisquert, J., “Sb₂S₃-Sensitized Photoelectrochemical Cells: Open Circuit Voltage Enhancement through the Introduction of Poly-3-hexylthiophene Interlayer,” *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20717-20721(2012).
 17. Im, S. H., Kim, H.-J., Rhee, J. H., Lim, C.-S. and Seok, S. I., “Performance Improvement of Sb₂S₃-Sensitized Solar Cell by Introducing Hole Buffer Layer in Cobalt Complex Electrolyte,” *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2799-2802(2011).
 18. Lim, C.-S., Im, S. H., Rhee, J. H., Lee, Y. H., Kim, H.-J., Maiti, N., Kang, Y., Chang, J. A., Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M., “Hole-conducting Mediator for Stable Sb₂S₃-sensitized Photoelectrochemical Solar Cells,” *J. Mater. Chem.*, **22**, 1107-1111(2012).
 19. Greene, L. E., Law, M., Tan, D. H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G. and Yang, P., “General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds,” *Nano Lett.*, **5**, 1231-1236 (2005).
 20. Im, S.-H., Lee, S.-H., Hong, Y.-J. and Choi, W.-Y., “Titania Sol, Method of Preparing The Same, and Coating Composition Comprising The Same,” WO Patent 2,007,073,043(2007).
 21. Chang, J. A., Rhee, J. H., Im, S. H., Lee, Y. H., Kim, H.-J., Seok, S. I., Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M., *Nano Lett.*, **10**, 2609(2010).
 22. Im, S. H., Lim, C.-S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Maiti, N., Kim, H.-J., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. and Seok, S. I., *Nano Lett.*, **11**, 4789(2011).
 23. Chang, J. A., Im, S. H., Lee, Y. H., Kim, H.-J., Lim, C.-S., Heo, J. H. and Seok, S. I., “Panchromatic Photon-harvesting by Hole-conducting Materials in Inorganic-organic Heterojunction Sensitized-Solar Cell through The Formation of Nanostructured Electron Channels,” *Nano Lett.*, **12**, 1863-1867(2012).
 24. Kim, H., Jo, Y., Lee, K., Lee, I. and Tak, Y., “Fabrication of ZnO rod by Electrodeposition and Its Application to Dye Sensitized Solar Cell,” *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **50**, 162-166(2012).
 25. Chae, Y. K., Park, J. W., Mori, S. and Suzuki, M., “Photocatalytic Effects of Plasma-heated TiO₂-x Particles Under Visible Light Irradiation,” *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 62-66(2013).
 26. Xion, L., Ahong, Q., Chen, Q. and Zhang, S., “TiO₂ Nanotube-supported V₂O₅ Catalyst for Selective NO Reduction by NH₃,” *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 836-841(2013).