

템플레이트에서의 나노구조물 생성

한국에너지기술연구원

이승재

정렬된 나노 세공을 가지는 템플레이트를 만드는 것은 나노리소그래피에 기반한 템플레이트에서 출발한다. 다음 단계는 하나나 다른 여러 방법을 이용하여 다른 물질로 세공들을 채우는 것이다. 이러한 방법에는 전기화학적 침착법 (electrochemical deposition: ED), 화학적 증착 (chemical vapor deposition: CVD)와 같은 증착법, 용융된 금속의 가압 주입법, 졸-겔 방법이 있다. 이러한 방법들의 화학적 루트는 침착되는 물질에 따라 달라진다. 금속이나 금속의 산화로 쉽게 얻어지는 산화물인 경우에는 가장 대중적인 방법이 ED법이며, 기능성 산화물과 같은 보다 복잡한 물질인 경우에는 졸-겔법이 주로 사용된다. GaN이나 탄소 나노튜브와 같은 물질들은 CVD법이 사용되고 있다.

1. Electrodeposition

막의 나노 세공에 금속을 전기적으로 침착시키는 방법은 일반적으로 금속염을 포함하는 전해조에서 이루어진다. 전해조는 산성이나 염기성을 띠며, 세계의 정전위극을 가진다. 금속의 전기적 침착법은 이미 많이 개발되고 연구되어 있다. 다공성 막에 나노 와이어를 생성하는 것은 침착 공정에 대한 기초 지식에 의존한다. 그러나 침착이 일어나야 할 구멍의 중형비가 매우 크다는 점은 고려하여야 할 새로운 문제이다. 이온들이 세공의 입구에서 침착이 일어나는 표면으로 이동하는 열적 확산과 같은 문제가 중요해진다.

일반적으로 ED에는 금속의 침착이 일어나는 음극 (cathode)가 필요하며, 이를 위해 다공성 막의 한쪽 면에 sputtering이나 증착과 같은 방법으로 500nm 두께 이상의 Au나 Ag의 금속을 입힌다. 종종 Au나 Ag를 입히기 전에 20 nm의 얇은 Ti 막을 입히기도 한다. 음극으로 작용하는 금속을 입힌 막과 함께, 그라파이트나 Pt가 상대전극 (양극: anode)으로 사용되며, Ag/AgCl이나 염화제일수은 (calomel)이 참고전극 (reference electrode)으로 사용된다. 침착은 DC나 펄스 상태에서 이루어진다. 단결정이나 다결정 나노 와이어를 생성하기 위해서는 침착 조건을 변화시킨다. ED의 흥미 있는 점 중의 하나는 같은 전해조 안에서 바이어스 (bias)를 변화시키거나 두개의 상대적 이온 농도를 조절하여 이중층이나 다층의 구조를 형성할 수 있다는 점이다. 예를 들어, 두개의 금속에 대한 다중층을 형성하기 위해서는 같은 전해조에 보다 귀금속에 해당하는 물질 (침착에 대한 바이어스가 낮을 필요가 있는 금속)의 농도를 매우 낮게 유지한다.

Au 나노와이어에 대한 초기 연구에서는 5 μm 두께의 운모 (mica)에 ED로 지름이

8 nm 인 Au 나노 와이어를 생성하였다. 최근 5년간에는 템플레이트를 이용한 나노 와이어 생성을 위해 ED가 집중적으로 연구되었다. Co와 Cu 다층 구조를 가지는 와이어가 식각된 polycarbonate 막에서 성장되었다. 여기에서는 Co와 Cu의 황산염을 포함하는 산성 전해조에 다른 전압의 펄스를 주었다. 이들 다층 구조의 나노 와이어는 GMR (giant magnetoresistance) 성질에 대한 연구에 사용되었다. 약 0.4 T 장의 실온에서 약 15 %의 MR (magnetoresistance)가 관찰되었다. Cu와 Co의 다층 나노 와이어뿐만 아니라 합금 다층 나노 와이어 ((Ni-Fe)/Cu)가 6 μm 두께의 polycarbonate 막에서 성장하였다. 이러한 펄스 형태의 침착에서는 Cu 침착은 $V_{\text{Cu}} \approx -0.3-0.5 \text{ V}$ 에서 실행된 반면, V_{Co} 와 V_{NiFe} 는 각각 약 -1 V와 -1.3 V이었다. 막에 증착된 Au가 음극으로 사용되었다. Co/Cu 다층 나노 와이어는 30 nm의 세공을 가진 고분자막에 침착되었다. 5nm Co와 2nm Cu의 다층 구조는 0.5 T 장에서 4.2 K와 실온에서 각각 22%와 11%의 큰 수직 MR을 나타냈다. Ni/NiO/Co 다층구조의 나노 와이어는 ED와 산화에 의해 만들어졌다.

2. 졸-겔 방법

졸-겔 방법을 이용하면 복잡한 산화물을 낮은 온도에서 합성할 수 있다. 따라서 템플레이트의 세공 안에 복잡한 기능성 산화물 나노 와이어를 만들기 위해서 졸-겔 방법이 사용된다. 졸-겔 방법과 더불어, 나노 구조를 형성하기 위해 전구체 용액 침착이 사용될 수 있다. 양쪽 경우에 모두 침착 후 고온의 풀림 공정 ($>500-600 \text{ }^\circ\text{C}$)을 통해 필요한 양론적 상을 얻게 된다. 고온의 풀림 공정이 필요하고 polycarbonate 막이 상당히 낮은 온도에서 분해되므로 알루미늄 템플레이트가 사용된다. 화학적 용액의 침착을 위해서는 막을 직접 전구체 용액에 담근다. 일반적으로 졸-겔 성장을 위해서 필요한 졸이 제조되며, 템플레이트를 필요한 시간만큼 (예를 들어 0.5-1 h) 담근다. 졸로부터 막을 제거한 후에는 건조와 고온의 풀림 공정을 통해 원하는 상을 얻는다.

알루미늄 템플레이트를 이용하여 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO)의 나노 와이어를 생성하였다. 이 물질은 perovskite 구조를 가지고 있으며, 셀 부피가 일반적으로 금속과 반도체의 것 보다 컸다. 따라서 상대적으로 그들을 나노 결정의 형태에서 비교하는 것은 어려우며, 다성분의 산화물에 대해 정확한 양론적 비를 나노 수준에서 정하는 힘들다. 졸-겔 기술을 통해 분자 수준의 마이크로 구조와 양론비, 고순도를 얻을 수 있으며 상대적으로 낮은 공정 온도에서 이루어지므로, 다성분의 무기물질을 제조하는 데에 굉장히 유용한 기술이다.

LCMO 나노 와이어를 제조하는 데 사용된 졸은 탄타늄과 칼슘, 질산화망간을 동일한 양의 물에 양론비만큼 용해시킨 다음 ethylene glycol을 첨가하여 만들어졌다. 그런 다음 혼합물을 가열하여 원하는 점도의 졸을 형성하도록 하였다. 나노 와이어를 만들기 위해서 만들어진 졸에 알루미늄 템플레이트를 30-60 분 동안 담근 후, 표

면을 깨끗이 닦고 고온에서 가열하였다. 다른 온도에서 가열된 막들의 XRD 분석을 통해 형성된 상을 확인하였다. 막을 700 °C에서 가열하였을 때 원하는 상을 얻을 수 있었다. 알루미늄 템플레이트에 형성된 나노 와이어의 윗면과 단면에 대해 전자현미경 관찰이 이루어졌다. 제조된 막은 2M의 NaOH 용액에 30분 동안 담궈 용해시킨 뒤, 그 용액을 삼차 증류수로 여러 번 세척하여 전자현미경 관찰을 위한 샘플 격자 위에 담지되었다. SEM의 관찰 결과, 졸-겔 성장 전에 금속이 템플레이트에 부착되어 있으며, 나노 와이어가 정렬된 형태로 형성되어 템플레이트가 제거된 후에도 그러한 구조가 남아 있었다.

졸-겔 방법과 다른 화학적 방법을 통해 나노 세공의 알루미늄 막에 TiO₂의 나노 와이어가 형성되었다. TiO₂는 졸-겔 방법으로 알루미늄 템플레이트에 형성되었다. 형성된 나노 와이어는 매우 잘 정렬된 형태의 단결정 anatase 상을 이루는 것으로 나타났다. 나노 와이어의 평균 지름은 약 60 nm이었으며, 길이는 25 μm이었다. 여기에 사용된 TiO₂의 졸은 tetrabutyl titanate와 에탄올, CH₃COOH의 혼합으로 만들어진 alkoxide 용액으로부터 만들어졌다. 템플레이트를 이 졸에 담근 다음, 졸-겔의 상전이를 위해 약간의 온도를 올려 건조시켰다. 최종적인 상을 얻기 위해서는 600 °C 이상의 온도에서 가열하였다.

60-200 nm의 anatase TiO₂의 나노 와이어는 식각된 막에 액상의 침착을 통해 만들어졌다. 사용된 산성의 전구체 용액은 0.2M (NH₄)₂TiF₆와 0.1M H₃BO₃이며, pH는 1:1의 암모니아 용액을 이용하여 약 1.4로 조절되었다.

Co의 심을 가지는 정렬된 ZrO₂ 나노 와이어는 알루미늄 템플레이트에 ZrO₂ 졸을 이용한 졸-겔 방법으로 만들어졌다. 사용된 졸은 ZrOCl₂·8H₂O, 에탄올, HNO₃, acetylacetone으로부터 제조되었다. 알루미늄 막을 졸에 0.5-1 시간 동안 담근 후, 건조와 500 °C 열처리를 거쳤다. 그리고 나서 ZrO₂의 템플레이트에 ED법으로 Co 금속을 채워 넣었다. 이러한 복합 나노구조물은 벌크 상태의 Co보다 향상된 coercivity를 가지는 것으로 나타났다.

전이금속 산화물의 나노 와이어가 졸-겔 방법으로 제조된다. LiNiO₂ 나노 와이어가 알루미늄 템플레이트에 제조 되었으며, 정렬된 형태의 LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 나노 와이어가 제조되었다. 후자의 경우에 사용된 졸은 금속 아세트산염의 양이온 전구체와 시트르산, ethylene glycol로 만들어졌다. 템플레이트를 준비한 졸에 담근 다음, 진공 건조와 600 °C에서 10 시간 동안 열처리를 하였다. 알루미늄 템플레이트와 졸-겔과 같은 화학적 방법을 이용한 복합 물질에 대한 나노 와이어의 제조는 매우 유용한 방법으로 기초적인 절차의 변화 없이 수많은 기능성 금속 산화물을 제조할 수 있는 장점이 있다.

3. Chemical vapor deposition

정렬된 탄소 나노튜브를 포함하여 반도체 나노튜브 성장시키기 위해 템플레이

트가 사용되고 있다. 이때 화학 증착이나 물리 증착 방법이 사용된다. 이러한 방법은 일반적으로 이미 알려진 물리, 화학 증착의 지식을 사용할 수 있으며, 정렬된 형태의 생성물을 얻기 위해 이미 만들어진 템플레이트와 함께 사용할 수 있어 매우 유용한 기술이다.

템플레이트에서 탄소 나노튜브 (carbon nanotube: CNT)를 생성하는 많은 연구들이 행해 졌다. 약 수 nm의 지름을 가지는 정렬된 형태의 CNT가 polypylene 가스의 CVD를 통해 만들어졌다. CNT는 Fe와 Co 촉매를 사용하여 만들어지거나 이러한 촉매 없이도 만들어진다. CVD 공정은 세 개의 구역으로 나뉘어진 노 (furnace)를 사용하며, 침착 온도는 500-1000 °C로 조정된다. 최근 논문에서는 CNT에 채워진 Ni의 합성과 자기적 특성에 대해 보고되었다. Co 층을 ED 방법으로 템플레이트의 바닥에 성장시켜 촉매 작용을 하도록 하였다. 이 템플레이트를 퀴츠 반응기에 넣고, 600°C에서 1 시간 동안 98 % Ar과 2 % H₂ 가스를 흘려주었다. 그리고 침착을 위해서는 700°C에서 2% C₂H₂, 2% H₂, 96% Ar 가스를 공급하였다. 생성된 CNT를 황산니켈이 들어있는 산성의 전해조에 담궈, CNT의 세공에 Ni이 전기적으로 침착 되도록 하였다.

GaN 나노 와이어를 템플레이트에서 증착법을 이용하여 생성할 수 있다. 약 14 nm의 두께와 수 마이크로 미터의 길이를 가지는 단결정의 GaN 나노 와이어는 hexagonal wurzite 구조를 가진다. 이러한 나노 와이어는 양극산화된 알루미늄 막으로부터 만들어졌다. 알루미늄 막은 5N 알루미늄으로부터 준비되었으며, 증착을 위해서 1273 K에서 Ga₂O 증기를 NH₃ 가스와 함께 주입하였다. 한편, 가스 상태의 Ga₂O는 Ga와 Ga₂O₃ 혼합물을 in situ 상태에서 가열하여 얻었다. 이와 유사한 절차를 통해 정렬이 잘된 GaN의 성장에 대해 보고되고 있다. 이 경우에는 나노 와이어의 성장에 In 촉매가 사용되었으며, In은 InCl₃ 전해 용액에서 알루미늄 막을 전기 침착시켜 얻었다. 생성된 와이어의 지름은 50 nm정도이며, 길이는 40-50 μm 정도이었다.

정렬된 형태의 질화탄소 나노튜브가 알루미늄 막을 통해 만들어졌다. 여기서는 C₂H₂의 CVD를 위해 electron cyclotron resonance (ECR) 플라즈마가 사용되었다. 사용된 막의 두께는 약 50-80 nm이었으며, 세공의 지름은 약 250 nm이었다. 알루미늄 템플레이트의 나노 채널을 통한 이온 플러스의 흐름을 촉진시키기 위해, 그라파이트 기관 받침대에 negative dc bias 전압을 걸어 주었다.

Si 나노 와이어는 직접적인 증기-액체-고체 경로를 통해 템플레이트에서 성장되었다. 사용된 알루미늄 막의 두께와 세공 지름은 각각 60 μm와 200nm 정도이었다. 촉매를 형성하기 위해 1μm 이하의 Au 박막을 전기적으로 침착시켰다. 와이어의 성장을 위해서는 수소 가스에 5% SiH₄가 포함된 혼합가스가 사용되었으며, 500 °C의 등은 저압용 반응기가 사용되었다. 생성된 나노 와이어는 2-3 nm의 산화물 층을 가지는 무결점의 Si로 이루어져있으며, 양쪽 끝은 Au로 씌워져 있다. 성장 방향은 [100]이었다. 알루미늄 템플레이트에서 복합 반도체나 산화물을 정렬된 나노튜브의

형태로 성장시키기 위해 사용된 CVD, 특히 플라즈마를 이용한 CVD 기술은 새로운 기법이며, 앞으로 새로운 적용 기술이 개발될 것으로 예상된다.

참고문헌

- A.K. Raychaudhuri, *Nanolithography and Nanomanipulation* in “The Chemistry of Nanomaterials Vol.2” eds. C.N.R. Rao, A. Müller and A.K. Cheetham, Germany, Wiley-VCH, 2004.