

Ag nano-wire arrays의 제작에 관한 연구

정경한, 신훈규, 권영수
 동아대학교 전기공학과

A study for the fabrication of Ag nano-wire arrays

Kyung-han Jung, Hoon-Kyu Shin, Young-soo Kwon
 Dept. of Electrical Eng., Dong-a University

Abstract - Silver nanowires have been obtained by electrodeposition in the porous anodic alumina that plays a role as a template in the constant current mode using DC power supply. The diameter and the length of the silver nanowires are about 55 nm and 13 μm corresponding to them of the template respectively. The aspect ratio of the silver nanowires is more or less 200. The rate of the filling of the alumina pores is approximately 10 %.

1. 서 론

나노 선과 금속, 반도체, 전도성폴리머등의 나노선 배열의 전기, 자기, 광학적 특성을 이용하여 나노소자로서 응용하기 위해 최근에 많은 연구가 이루어지고 있다 [1,2].

나노 구조(nano structure)를 만들기 위하여 현재 가장 보편적으로 이용되고 있는 방법은 기상 또는 액상 에피택시(vapor phase or liquid phase epitaxy)이거나 전자선 식각(electron beam lithography)이다[3,4]. 그러나 이러한 방법은 고가의 장비와 장시간의 공정에 비해 생산량이 낮고 넓은 면적에서 균일하게 제작하기가 어려운 단점이 있다.

이와 같은 방법들은 대부분 만들어진 구조들의 모양이나 크기, 배열들의 규칙성에 있어서 만족스럽지 못하다는 단점들을 가지고 있다. 따라서 이러한 단점들을 보완하면서 나노 구조물을 제작할 수 있는 새로운 기술에 대한 도전이 다양하게 시도되고 있다.

이러한 시도 중 하나로서 스스로 조직화(self-organization)하여 나노 구조를 형성하는 물질을 나노 소자 제작을 위한 형틀(template)로 이용하려는 시도가 현재 활발히 진행되고 있다.

나노 크기의 미세하면서 채널이 균일한 나노 채널 배열(nano channel-array) 구조를 이루고 있는 물질들은 전기 전도성 고분자, 금속, 반도체, 탄소, 그 이외의 다양한 물질들의 나노 튜브와 미세 섬유(fibril) 제조, 자기적, 전자적, 광 전자적 소자와 같은 나노 크기의 소자 제작을 위한 형틀로서의 응용성 때문에 최근에 과학적 상업적으로 상당한 관심을 불러일으키고 있다.

이와 같은 물질에서 강조되는 가장 특징적인 것은 기존의 식각 기술(lithographic technique)로서는 얻기 어려운 대단히 높은 가로 세로 비(aspect ratio)이다.

최근에 이러한 물질로서 주목을 받고있는 것이 전해질 용액에서 알루미늄을 양극산화(anodization) 시켰을 때 형성되는 다공성 알루미늄 박막이다. 이러한 양극산화 다공성 알루미늄 박막의 특징은 자체 조직화와 규칙적인 배열을 이루는 구조(self-organizing and self-ordered structure)를 하고 있으며, pore의 직경과 pore들 사이의 거리가 나노 크기를 가지고 있을 뿐만 아니라 pore들이 알루미늄 면에 수직하게 형성되는 구조를 이루고 있다는 것이다.

본 연구에서는 Masuda[5]나 Gösele[6]이 행한 방법과 같이 다공성 알루미늄 박막을 제작하고 이를 형틀로서 이용하여 정전류 모드(constant current mode)로 Ag를 전해 증착하여 Ag 나노 와이어를 제작하고 구조적 특성을 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였다.

2. 본 론

2.1 다공성 알루미늄 박막의 제작

본 실험에서는 99.999%의 고순도 알루미늄 판(Aldrich, 두께0.5 mm)을 25 mm×40 mm크기로 절단하여 시료로 사용하였다.

먼저 시료를 재결정화(recrystallization)[6] 시키기 위하여 대기 중에서 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 20분간 어닐링(annealing)을 하였다. 어닐링 후 알루미늄 판 위에 세공의 분포가 균일한 다공성 산화 막이 형성되도록 하기 위해 시료 표면을 다이아몬드 현탁액(diamond suspension)으로 기계연마(mechanical suspension)를 수행하였다.

또한 알루미늄은 공기 중에서 자연산화피막을 형성하는 성질이 있으므로 이를 제거하기 위하여 양극산화를 실시하기 바로 전 단계로 3.5 vol% H_3PO_4 에 45 g/l의 CrO_3 을 첨가한 용액 내에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 10분간 화학연마를 실시하였다.

전처리 공정의 각 단계가 끝날 때마다 시료표면에 묻어있는 용액 및 불순물을 제거 하고자 초 순수 및 아세톤으로 수 회 세척하였다.

본 실험에서의 양극산화는 정전압 방식에 의하여 행하였으며, 상대전극으로는 알루미늄 판과 같은 크기의 티타늄 판을 사용하였다.

전해질 용액으로는 pH 0.98인 0.3 M의 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 를 사용하였다. 양극산화 시 반응기 내의 온도를 8 $^{\circ}\text{C}$ 로 균일하게 유지시키기 위하여 저온 냉각기를 이용하여 이중관 반응기 내부로 냉각수를 순환시켰으며, 동시에 양극산화 반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하면서, 반응 중에 두 전극사이의 전해질을 균일하게 유지하기 위하여 교반기로 전해질을 교반시켰다.

양극산화 후 알루미늄 판 위에 형성된 산화 막의 바닥은 그 모양이 균일한 육방밀집 구조를 형성하고 있으나 표면 쪽은 구멍의 크기가 불규칙한 구조이므로 산화 막을 인산 수용액(6wt%)과 크롬산(40g/L)의 혼합액으로 제거하고 앞선 방법과 똑같은 조건으로 양극산화를 10 시간 동안 재 실시하였다.

다공성 알루미늄 막은 장벽층위에 다공층을 갖는 이중 구조를 갖고 있고 알루미늄 판을 Ag 전해증착 시 전극으로 이용하기 위해서는 pore 밑에 형성된 얇은 장벽층의 제거가 필수적이다.

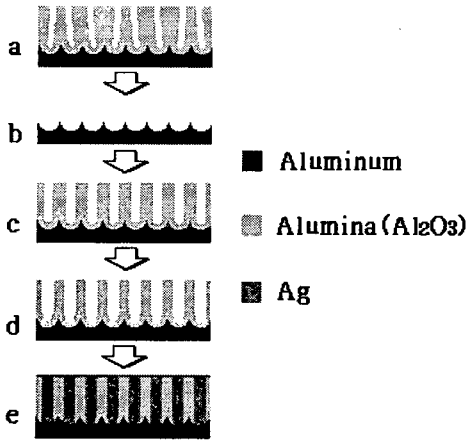


Fig. 1. The preparation schematic of Ag nano-wire. (a) The porous alumina membrane was fabricated by 1st anodization of Al plate in an acidic solution. (b) The generated alumina membrane was dissolved. (c) Then, 2nd anodization was carried out. (d) The barrier layer at the bottom of the channels was erased to get activated template. (e) Ag was deposited into the pores.

이를 위하여 양극산화를 끝내기 전 양극전압을 서서히 감소시키(voltage reduction process)으로서 장벽층을 제거하였다[7].

2.2 Ag 나노 와이어 제작

장벽 층 제거후 다공성 산화 막은 Ag wires를 증착하기 위한 형태로 이용되고 장벽층이 제거되면서 전해질에 노출된 알루미늄 판은 전해 증착시 전극으로 이용되었다. 전해질은 은도금을 위해 시판되는 은도금 용액 (silver plating solution, Jin Hung Chemical, Korea)을 사용하였다. Ag의 전해 증착은 직류 전압 공급기(DC power supply)을 이용하여 전류 밀도가 2.0 mA/cm²에서 정전류 모드로 5시간 동안 실시하였다. 이 때 전해질의 온도는 40 °C를 유지하였다.

Ag는 세공의 내부로 채워지면서 산화막 표면에 얇은 막을 형성하였다. 이상과 같은 조건하에서 제작된 Ag 나노와이어의 공정은 Fig. 1과 같으며 증착된 Ag nano wires의 구조적 특성을 조사하기 위해 박막의 표면과 단면의 구조를 FE-SEM(S-4200, HITACHI사)으로 관찰하였다.

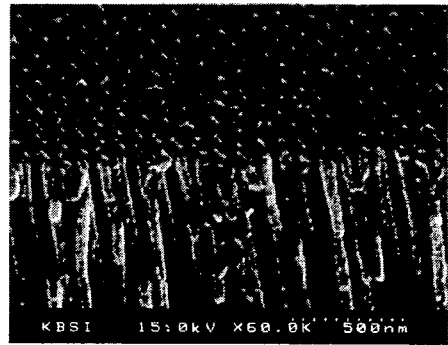
3. 실험결과 및 검토

Ag로 채워진 알루미늄 형틀(templet)은 세공의 채워진 정도와 나노선의 길이를 알아보기 위해 FE-SEM으로 관찰하였다.

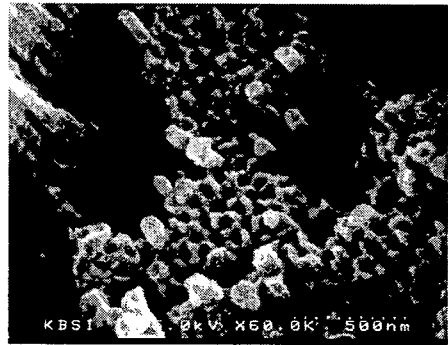
Ag 증착이 끝난 후 Ag는 알루미늄 막의 표면까지 초과되면서 얇은 막을 형성했기 때문에 알루미늄 막의 표면을 관찰하기 위해 형성된 Ag 막을 질산(HNO₃)수용액으로 제거한 후에 알루미늄 표면을 관찰할 수 있었다.

Fig 2(a)는 양극산화를 실시한 후 형성된 알루미늄 막의 단면 중 표면 쪽이 보이도록 기울여서 본 구조이다.

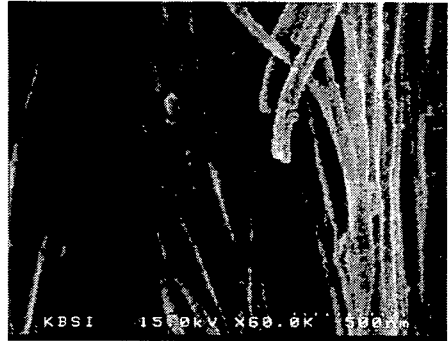
산화 막은 전기장의 방향에 따라 알루미늄 판에 수직하게 자랐으며, 이에 따라 세공 또한 수직하게 발달되어 있음을 보여 주고 있다. 세공의 지름과 길이는 평균적으로 각각 55 nm와 13 μm로 균일하였으며, 세공사이의 간격(inter pore distance)은 약 100 nm였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 (a)FE-SEM image of the oblique view of the anodic porous oxide film, close to the surface[40 V, 10 h, 0.3 M C₂O₄H₂, 8 °C], (b) the oblique view the composite structure of the Ag nano wires/Al₂O₃, close to the surface, (c) Ag nano-wires [diameter: 55 nm, length: 13 μm].

본 실험에서는 Ag를 증착한 후 알루미늄 막 표면까지 형성된 Ag를 제거한 후에 몇몇 세공에서 세공의 바닥에서부터 표면까지 올라와 있는 Ag를 관찰할 수 있었다 (Fig. 2b). Ag 와이어의 지름이 55 nm이고 막의 두께가 13 μm로서 지름에 비해 길이가 약 200배 이상 길지만 세공사이로 일단 증착이 시작된 부분은 표면까지 증착이 되었다. 하지만 대부분의 세공은 Ag가 증착되지 않은 것으로 보이는데 전체세공의 수에 대해서 Ag가 증착되어 있는 세공의 수의 비율은 약 10 % 였다. 이와 같이 증착율이 낮은 것은 Ag의 과다한 증착으로 인해서 알루미늄 막 표면에 형성된 Ag를 제거하는 과정에서 세공

의 내부에 있던 Ag가 같이 용해되었거나 양극산화 후 알루미늄 막의 장벽층을 제거하는 과정에서 장벽층이 완전히 제거되지 않은 상태에서 전해증착을 실시하여 Ag가 처음부터 증착이 되지 않았던 것으로 설명 될 수 있다. 여기에 더하여 알루미늄 막의 두께가 13 μm 로서 너무 두꺼웠던 것도 Ag가 모든 세공에 고르게 증착되는데 불리한 조건 중에 하나였던 것으로 생각된다.

Fig. 2(c)는 다공성 산화 막을 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 제거한 후에 알루미늄 판 상에 남아있는 Ag 나노 와이어의 모습을 보여주고 있다. 여기서 보면 Ag 나노 와이어의 지름이 약 55nm로써 세공의 지름과 거의 일치하였고 길이 또한 세공의 길이와 비슷한 약 13 μm 정도였다. 이에 따라 지름과 길이의 비(aspect ratio)는 180에서 235 정도였다.

4. 결 론

다공성 알루미늄 막이 성장되어 있는 알루미늄 판을 전극으로 하면서 직류 전압 공급 기를 이용하여 정전류 모드에서 Ag의 전해 증착하여 Ag 나노 와이어를 제작하였다. 증착된 Ag 와이어의 지름과 길이는 형틀로 각각 55 nm와 13 μm 로 균일하였다.

용된 알루미늄 막의 세공의 지름과 길이에 일치하는 Ag의 증착된 비율이 10 %정도였는데 앞으로 계속해서 알루미늄 막의 구조를 조정하고 전류의 밀도, 전해질의 온도를 변화시키면서 세공 내로 증착되는 Ag의 비율을 높여야 할 것이다. 그리고 다공성 알루미늄 박막을 형틀로 이용하여 금속 또는 반도체 나노 선 제작하고 그에 대한 응용성에 대한 연구를 계속해서 수행해 나갈 것이다.

(참 고 문 헌)

- [1] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, S. F. Fischer, H. Kronmüller, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 9, 1360, 27 August (2001).
- [2] W. B. Choi, J. U. Chu, K. S. Jeong, E. J. Bae, J. W. Lee, J. J. Kim, J. O. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, No. 22, 3696, 26 November (2001).
- [3] H. Temkin, G. J. Dolan, M. B. Oanish and N. G. Chu, *Appl. Phys. Lett.* 50, 413(1987).
- [4] T. Sato, K. Hiruma, M. Shirai, K. Tominaga, K. Haraguchi, T. Katsuyama and T. Shimada, *Appl. Phys. Lett.* 66, 159(1995).
- [5] H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 35, L126(1996).
- [6] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(4), 1478, Jul/Aug(1999).
- [7] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, 12, No. 8, 582, (2000).