

나노기공 알루미늄 주형을 이용한 TiO₂ N-type 반도체 계면에 관한 연구

허현정, 김정민, 박성확, 최영진*, 김재완*, 강지중*, 김한수**, 김용상***
 명지대학교 나노공학과, *명지대학교 물리학과, **두원공과대학, ***명지대학교 전기공학과

Characterization the surface of TiO₂ N-type semiconductor using the nanoporous alumina template

Hyun-Jung Her, Jung-Min Kim, Sunghwak Park, Y. J. Choi*, Jaewan Kim,* C. J. Kang*, Han-Soo Kim**, Yong-Sang Kim***
 Dept. of Nano Science and Eng., Myongji University, *Dept. of Physics, Myongji University,
 Dept. of Building Equipment, Doowon Technical College, *Dept. of Electrical Eng, Myongji University,

Abstract - 본 논문에서는 두께 0.25 mm의 알루미늄 포일 (foil)을 이용해 나노기공 알루미늄 주형을 만들었다. 우선 알루미늄 포일 표면의 유기물을 제거한 후, 전해연마 방법을 이용하여 표면을 매끄럽게 하였다. 또, 양극산화를 통해 알루미늄 표면에 나노기공을 형성 하였다. 나노기공 알루미늄 (Al₂O₃) 주형 위에 Polymethyl methacrylate (PMMA)를 얇게 도포하여 나노기공 사이로 침투시킨 후 주형을 제거 하여 나노기공인 PMMA를 얻었다. 이것을 나노임프린트 리소그래피 기법을 이용하여 태양전지의 N-type 물질로 많이 사용되는 티타니아 (TiO₂)의 면적을 넓게 할 수 있다.

1. 서 론

최근 나노구조의 반도체 물질들은 그들이 갖는 외형적, 전기적 특성으로 인해 많은 연구가 진행 되어 왔다. 특히 높은 종횡비를 갖는 물질은 표면적을 극도로 넓힐 수 있어 광전지, 광촉매 등 여러 분야에 응용되고 있다 [1-3]. 특히, 그 재료로서 티타니아가 많이 이용되고 있다. 그것은 Srilankite, anatase, rutile, brookite, 그리고 amorphous 등의 상이 있으며 보통은 anatase와 rutile이 가장 많고 가장 많이 이용된다. 티타니아는 물리 화학적으로 매우 안정하고, 은폐력이 높아서 백색안료로 많이 사용되고 굴절율이 높아서 고굴절율의 세라믹스에도 이용되고 있지만, 특히 광촉매적 특성과 초친수성이 우수하여 주로 이용되고 있다. 광촉매의 경우, anatase 형은 3.2 eV에 해당하는 파장 380 nm이하, rutile형에서는 3.0 eV에 해당하는 415 nm이하의 파장이 여기 광이 되는데 그 빛을 조사하면 가전자대 (valence band)의 전자 (electron)가 전도대 (conduction band)로 이동하고 가전자대는 상대적으로 정공 (hole)이 형성 되면서 전자-정공 쌍이 형성된다. 그것들은 각각 표면으로 이동하면서 표면과 흡착된 물질과 반응을 하여 촉매 역할을 하게 된다. 또, 이러한 성질을 이용해 표면에 금속을 붙여 전자의 이동으로 전기를 발생시키기도 하는데 이것이 태양전지로 응용될 수 있다.

보통 나노구조를 형성하기 위해 사용되는 사진공정으로는 100 nm이하의 해상도를 얻기 힘들며, 차세대 사진공정에 적용될 extreme ultraviolet lithography (EUVL)기법으로도 30 nm이하는 어렵다 [4]. 다른 방법으로 소프트 리소그래피 (soft lithography) [5]와 나노임프린트 리소그래피 (nanoimprint lithography) [6] 기술이 제시되고 있다. 이러한 방법은 패턴에 사용된 물질과 그 특성에 기인한다는 단점이 있지만, 사진공정에 비하여 비교적 간단하고 저렴하며 높은 해상도를 얻을 수 있는 장점이 있다. 나노구조가 유용하게 이용될 수 있는 태양전지는 빛과 반응물질에 의해 생성되는 여기자들이 얼마나 발생되는가에 따라 효율에 영향을 줄 수 있다. 만약, 같은 크기의 태양전지에서 반응면적을 넓힐 수 있다면 좀 더 좋은 효율을 기대할 수 있다.

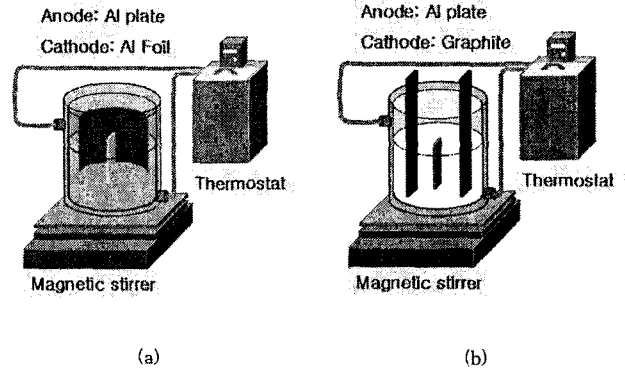
본 논문에서는 태양전지의 N-type 물질로 사용될 수 있는 티타니아의 표면적을 넓히는 방법을 제시하고 그 특성을 분석하였다. 알루미늄 포일의 양극산화로 [7] 균일한 나노기공을 만들었고, PMMA를 그 위에 코팅하여 나노기공을 형성하였다. 나노임프린트 리소그래피 기술을 이용해 티타니아의 표면에 나노기공을 형성함으로써 표면적을 넓게 할 수 있다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용되는 용액과 조건은 표 1에 정리하였다. 우선 전처리 과정에서 순도 99.999 %의 알루미늄 포일을 1 cm X 3 cm (0.25 mm 두께) 크기로 자르고 아세톤으로 표면의 유기물을 제거한 후, 전해연마를 통하여 표면을 매끄럽게 하였다. 전해 연마는 그림 1(a)와 같이 온도조절장치 (thermostat-refrigerated bath circulator)로 일정한 온도를 유지시켜 주었고, 전압을 인가하여 용액이 시료와 반응 할 때 온도의 변화를 감소시키기 위해 교반기 (stirrer)를 100 rpm으로 회전시켰으며, 상대전극 (-극)은 알루미늄 포일을 사용하였다. 용액은 과염소산과 에탄올을 1:5로 혼합해 사용하였다. 첫 번째 양극산화 장치는 그림 1(b)와 같으며 상대전극으로 탄소막대 (graphite)를 사용하였다. 용액은 옥살산을 사용하여 양극산화를 4시간동안 처리하였다. 이때 생긴 알루미늄 나노기공과 인산을 혼합한 용액으로 제거하였다. 두 번째 양극산화는 첫 번째 양극산화와 같은 조건으로 1분 동안 처리하였고 pore widening은 인산용액으로 1시간 동안 처리하였다. PMMA를 (350K, Aldrich)용매인 chlorobenzene과 6% 대 94%의 비율로

<표 1> 각 과정에 사용되는 용액과 그 조건

과정	용액	조건
전해연마	에탄올 (85%) + 과염소산 (60%) = 5 : 1	15V, 2분, 3°C
1 st 양극산화	옥살산 0.3 M	45V, 4시간, 17°C
2 nd 양극산화		45V, 1분, 17°C
Stripping	인산 5l ml + 크롬산 18 g + D.I. = 1 L	1시간, 60°C
Pore widening	인산 0.5 M	1시간, 20°C

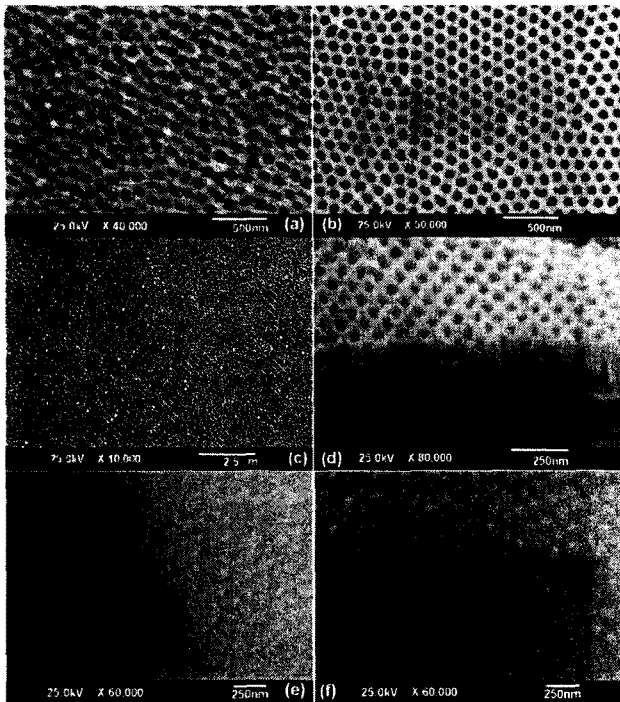


<그림 1> (a)양극산화와 (b)전해연마 장치의 개략도

혼합하여 교반기로 5시간 동안 섞어 준 다음 알루미늄 위에 코팅하였다. 30 분 동안 상온에서 안정화 시킨 후, dry oven 으로 150 °C까지 천천히 올리면서 가열하여 나노기공에 잘 침투되도록 하였다. 알루미늄과 그 위의 알루미늄 나노기공에 HgCl₂과 인산용액으로 각각 제거하였다. 마지막으로 titanium (IV) ethoxide 1 g (Sigma-Aldrich)과 2-propanol (isopropyl alcohol) 8 g, HCl (35~37%) 1 g을 혼합해 티타니아 졸-겔 용액을 만들었다. 이를 PMMA 위에 스핀 코팅하고 상온에서 소결한 후, PMMA를 아세토니트릴 (acetonitrile)로 제거함으로써 나노기공 티타니아를 얻었다. 각각의 시료에 대한 scanning electron microscope (SEM, Hitach S-3500N)이미지를 관측하여 티타니아의 형성 과정을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

양극산화를 두 번 하는 이유는 균일한 나노기공을 얻기 위해서이다. 그림 2(a)는 모든 과정은 똑같은 두 번의 양극산화가 아닌 한번만 2분 동안 처리하고 pore widening을 한 SEM 이미지로서 나노기공들의 크기가 균일하지 않으며 배열도 찾을 수 없었다. 그렇게 되면 PMMA로 코팅한 후 알루미늄 나노기공을 제거하였을 경우 PMMA 기둥이 잘 보존될 수 없을 뿐만 아니라, 티타니아에 패턴을 전이 시켰을 때 모양 역시 일그러지고 간격도 일정하지 않아서 나중에 태양전지를 만들 경우 여기자들이 전달되지 않을 수 있다 [8]. 그림 2(b)는 두 번 양극산화를 모두 한 SEM 이미지이다. 이미지에서 보듯이 기공 크기가 약 60 nm정도로 균일하고 간격이 일정한 것을 볼 수 있었다. 그림 2(c)는 (b)이미지를 낮은 배율로 관찰한 SEM 이미지이다. 자세히 관찰해보면 모양이 일그러지는 선들이 보이는데 그것은 알루미늄의 그레인으로 추측된다. 전처리 과정 중에 400 °C 에서 열처리를 해주면 좀 더 그레인들이 커지면서 더 넓은 범위에서 일정한 나노기공이 나타날 것이다. 그림 2(d)는 (b), (c)와 같은 시료의 측면 이미지이다. 양극산화를 한번



<그림 2> (a)양극산화를 한번 2분동안 했을 경우, (b)모든 과정을 처리했을 경우, (c) (b)의 시료를 낮은 배율로 측정한 이미지, (d) (c)의 측면 이미지, (e), (f) 나노기공 알루미늄에 의해 생성된 PMMA 나노기둥

한 것과 비교해 두 번 양극산화한 것이 더욱 크게 자라난 것을 관찰 할 수 있었다. SEM 이미지에서도 보듯이 두께는 약 200 nm로 일정하게 자라났다. 나노기공 알루미늄에 코팅한 재료로 PMMA를 선택한 이유는 Polydimethylsiloxane (PDMS)에 비해 단단한 성질로 인해 높은 해상도를 얻을 수 있고, 티타니아에 패턴을 옮길 때 일그러짐이 없기 때문이다. 또, 이소프로판올, 알코올 등에 녹지 않으며 다른 수용액에도 녹지 않고 염산이나 인산 등, 산에도 강하다. 그러므로 티타니아 졸-겔 용액을 만들 때 혼합하는 이소프로판올과 염산에 녹지 않으므로 효과적으로 패턴을 옮길 수 있을 뿐만 아니라 solvent인 아세토니트릴로 제거되어 티타니아의 모양을 유지시킬 수 있다. 그림 2(e),(f)는 나노기공 알루미늄에 코팅한 후 알루미늄을 제거하여 얻은 PMMA를 SEM으로 측정한 이미지이다. 일정한 간격으로 배열되었던 알루미늄 기공들의 모양이 잘 찌어진 것을 볼 수 있다. PMMA가 매우 얇을 경우, 알루미늄을 제거 하였을 때 손상되기 때문에 이를 방지하기 위하여 약 200 μ m의 두께로 제작하였다. 티타니아 졸-겔 용액을 만들기 위해 2-propanol과 HCl을 먼저 혼합한 다음 titanium(IV) ethoxide를 혼합하였고 교반기로 1시간동안 잘 섞어주었다. 코팅하는 방법은 딥(deep)코팅과 스핀코팅이 있지만, 딥 코팅은 기판(substrate)의 앞, 뒷면이 모두 코팅되고 두께도 조절하기 힘들다. 두께를 조절하지 못하여 두껍게 코팅되었다면 티타니아 고유의 백화현상으로 인해 가루로 부서져 모양을 유지할 수가 없다. 우리는 스핀 코팅을 통하여 얇은 유리기판위에 코팅하였다. 그 후, 준비한 나노기둥 PMMA를 코팅된 유리기판위에 즉시 올렸다. 실내에서 실온으로 24시간 동안 건조시켰고 PMMA 식각은 아세토니트릴에 5시간동안 처리하였다. 식각용액에서 꺼낸 시료는 상온에서 1시간동안 놔두어 붙어있는 휘발성 용액을 제거하였다. 원래의 PMMA 나노기둥보다 작게 기공이 형성되었다. 이는 먼저 유리기판위에 코팅을 한 후, PMMA를 나노임프린팅하였기 때문에, 나노기둥사이의 공기로 인하여 잘 침투하지 못한 것으로 사료된다.

4. 결 론

사진공정을 하지 않고도 나노미터 범위의 구조를 만들 수 있는 양극산화를 통하여 조밀하고 간격과 크기가 일정한 나노기공 알루미늄을 얻었다. 넓은 범위에서 60 nm 정도의 나노기공들이 균일하게 관측되었으며 높이는 200 nm로 크게 형성되었다. PMMA를 나노기공 알루미늄위에 코팅하였으며 알루미늄과 알루미늄을 습식 식각함으로써 PMMA 나노기공들이 서로 붙지 않게 제거하였다. SEM 이미지를 관찰하여 알루미늄의 형태대로 나노기둥들이 잘 형성된 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 2단계 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음

[참 고 문 헌]

- [1] Xin-tong Zhang, Irwan Sutanto, Taketo Taguchi, Kenichi Tokuhiro, Qing-bo Meng, Tata N. Rao, Akira Fujishima, Hiroko Watanabe, Toshie Nakamori, Masayuki Urugami, "Al₂O₃-coated nanoporous TiO₂ electrode for solid-state dye-sensitized solar cell", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol 80, pp. 315-326, 2003.
- [2] Kevin M. Coakley, Yuxiang Liu, Michael D. McGehee, Karen L. Frindell, and Galen D. Stucky, "Infiltrating Semiconducting Polymers into Self-Assembled Mesoporous Titania Films for Photovoltaic Applications", Adv. Funct. Mater., Vol. 13, No. 4, pp. 301-306, 2003.
- [3] Adachi M., Murata Y., Harada M., Yoshikawa S, "Formation of Titania Nanotubes with High Photo-Catalytic Activity", Chemistry letters, Vol. 2000 No. 8, pp. 942-943, 2000.
- [4] T. Chassé, H. Neumann, B. Ocker, M. Scherer, W. Frank, F. Frost, D. Hirsch, A. Schindler, G. Wagner, M. Lorenz, G. Otto, M. Zeuner, B. Rauschenbach, "Mo/Si multilayers for EUV lithography by ion beam sputter depositions", VACUUM, Vol. 71, pp. 407-415, 2003.
- [5] Younan Xia and George M. Whitesides, "Soft Lithography", Angew. Chem., Int. Ed. Engl. Vol. 37, pp. 551-575, 1998.
- [6] C.M. Sotomayor Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, C. Clavijo Cedeño, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessl, G. Gruetzner, M. V. Maximov, B. Heidari, "Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach", Materials Science and Engineering C, Vol. 23, pp. 23-31, 2003.
- [7] Yoon-Ho Chang, Chang-Woo Lee and Yeong-Min Hahn, "Preparation of Porous Alumina Membrane by Anodic Oxidation in Sulfuric Acid", Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 36, No. 5, pp. 653-660, 1998.
- [8] Kevin M. Coakley and Michael D. McGehee, "Photovoltaic cells made from conjugated polymers infiltrated into mesoporous titania", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 16, pp. 3380-3382, 2003.