

1 차원 나노 구조의 합성



• 박정희 •

고려대

신소재화학과 교수

현대 과학 기술의 중심이라고 할 수 있는 전자기술은 금속, 반도체 기술의 발달에 따라 지난 수십 년간 눈부시게 발전하였고, 컴퓨터, 통신 기기 등의 소형화, 대용량화, 고속화를 가능하게 하였다. 전자소자 소형화는 칩 당 더 많은 구성 요소를 갖게 할 수 있고, 빠른 작동, 저 비용, 적은 전력 소모 등이 따르기 때문에, 소형화된 구조를 생산하는 능력은 현대 과학 기술의 핵심 역할을 한다. 최근에는, 마이크로 단위보다 더 작은 1-100nm 사이의 크기를 갖는 나노 구조에 관심이 집중되고 있다. 순수 과학적 측면으로는, 나노 구조 물질이 나타내는 새로운 현상, 예를 들면 크기에 따른 광자 흡수 방출, 양자화된 전도도, Coulomb blockade(단일전자 터널링), 금속-비금속 전이 등이 흥미를 끌고 있다. 나노미터의 퍼텐셜 우물 속의 전자 가둠은 전기, 광학, 자기, 열전기 특성을 제어하는 가장 강력한 도구임이 확인되고 있어, 이를 이용한 나노 소자를 개발하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다.

2차원(2-dimensional, 2D) 나노 구조(양자 우물)는 주로 실용화된 molecular beam epitaxy(MBE) 기술로 제조하기 때문에 반도체 분야에서 매우 중요한 과제로 연구되고 있다. 또한, 과거 20년간의 많은 노력 덕분에 0차원(0-dimensional, 0D) 구조, 즉 양자점에 대

한 중요한 진보를 이룰 수 있었다. 조절된 사이즈를 갖는 양자점 제조를 위한 다양한 화학적 방법이 개발되었고, 양자점을 하나의 모델로 하여 연구된 사이즈에 따른 기본 성질로부터 새로운 화학적 물리적 지식을 다량 얻을 수 있었다. 양자점을 이용한 나노 소자의 prototype이 제작되었는데, 예를 들면 양자점 레이저, 단일전자 트랜지스터, 메모리 단위 소자, 센서, 광감지기, 발광다이오드(light emitting diodes, LEDs) 등이 있다. 그러나 응용성에서는 양자점 자체의 디멘션인 소자의 소형화를 궁극적으로 제한하는 것으로 인식되고 있다.

최근에는 나노선, 나노막대, 나노벨트, 나노튜브 등의 1차원(1-dimensional, 1D) 나노 구조에 많은 연구가 집중되고 있는데, 이는 나노 소자 제작에의 응용이 크게 기대되기 때문이다. 1D 나노 구조물은 사이즈에 따른 전기 및 열 운반 특성 또는 기계적 성질을 연구하는 좋은 시스템으로 평가되고 있으며, 나노 크기를 갖는 전기, 광전기, 전기화학적 소자를 제작할 수 있는 기본 단위로 쓰일 수 있을 것으로 기대되어 큰 관심을 모으고 있다. 그러나 양자점과 양자 우물에 비해 1D 나노 구조물은 최근까지 연구가 느리게 진행되었는데 그 이유는 기존의 lithography(e-beam or focused-ion-beam writing, proximal-probe

patterning, X-ray or extreme UV lithography)를 이용하여 나노 구조물을 만드는 top-down 방식으로는 이들의 디멘션, 형태, 구조, 순도, 화학 성분 등을 제어하기 힘들기 때문이었다. 따라서 이러한 문제를 해결하는 새로운 전략적 방법으로써, 원자 및 분자 단위로부터 나노 단위로 키워나가는 bottom-up 방식이 큰 기대를 모으고 있다. 즉 다양한 물질을 제조할 수 있으며, 저 비용으로 대량 합성을 할 수 있는 화학적 방법을 이용하여 1D 나노 구조물을 합성하는 것이다.

이 논문에서는 나노선, 막대, 벨트,튜브에 대한 최신의 연구결과를 요약하려고 한다. 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs) 합성에 대한 내용은 이미 빈번하게 정리가 되었으므로, 여기서는 다루지 않고자 한다, 내용의 많은 부분은 Advanced Material 2003년 3월 호에 Xia 교수와 Yang 교수 연구진이 발표한 내용을 토대로 정리하였다[1]. 본문은 5장으로 구성하였다. 1장은 나노선의 합성에 대한 일반적인 개념 및 합성 요령에 대해서, 2장-4장에서는 합성에 대한 구체적인 예를 정리하였으며, 5장은 결론이며 이러한 새로운 종류의 물질에 대한 앞으로의 연구 방향에 대해 정리하고자 한다. 이 논문의 주 목적은 1D 나노구조의 다양한 합성법에 대한 정보를 제공함에 있다.

1. 1차원 나노 구조의 성장 조건

1차원 나노 구조 성장의 핵심은 결정화인데, 기체 또는 액체상이 고체화되는 과정은 두 기본 단계 즉 핵화(nucleation)와 성장으로 이루어진다. 고체안의 원자 또는 이온, 분자(building block이라고 부름)의 농도가 충분히 높으면, 균일한 핵화에 의해 작은 클러스터를 형성한다. building block이 지속적으로 공급되면 이들 핵은 좀 더 큰 구조를 형성하며 성장한다. 그러나 결정화 과정은 오랜 연구에도 불구하고 아직도 정확하게 이해하지 못하고 있어, 과정을 완전히 제어하는 것은 현재로는 불가능하다. 지금까지 이해하는 정도는, 완전 결정을 형성하는 과정에는 고체 표면이나 액체상에서 원자들 사이의 가역적 경로가 요구되며, 이때 장거리 질서를 유지하면서 결정 위치를 찾아야 한다는 것이다. 또한, 균일한 성분과 형태를 갖는 결정이 형성되려면 building block이

잘 조절된 속도로 공급되어야 한다.

나노 구조를 합성할 때, 가장 중요한 것은 디멘션, 형태, 균일성을 조절하면서 합성하는 것이다. 1D 나노 구조 성장이 이루어지려면 다음과 같은 조건이 만족되어야 한다. 그림 1은 각각의 조건에 따른 1D 합성 과정을 도식화하였다. (i) 고체가 본질적으로 비등방성 결정 구조를 갖고 있을 때, (ii) 형판(template)으로 1D 나노구조의 형성을 유도시키거나, (iii) 액체-고체 경계면으로 핵의 대칭성을 감소시킬 수 있을 때, (iv) 과포화로 핵의 성장 행동을 변화시키거나, (v) capping 시약을 써서 핵의 여러 면으로부터 성장 속도가 다르게 조절되거나, (vi) 0D 구조의 자체 조합에 의하거나, (vii) 1D의 마이크로구조의 사이즈 감소에 의한 것 등이 있다. 이러한 많은 방법들은 비교적 최근에 개발되어, 재현성, 균일성, 순도, 비용, 메커니즘 등을 서술할 정도까지 알려진 바가 없어, 이들을 이용한 합성 결과를 중점적으로 다루고, 각 방법이 갖는 제약을 논하고자 한다.

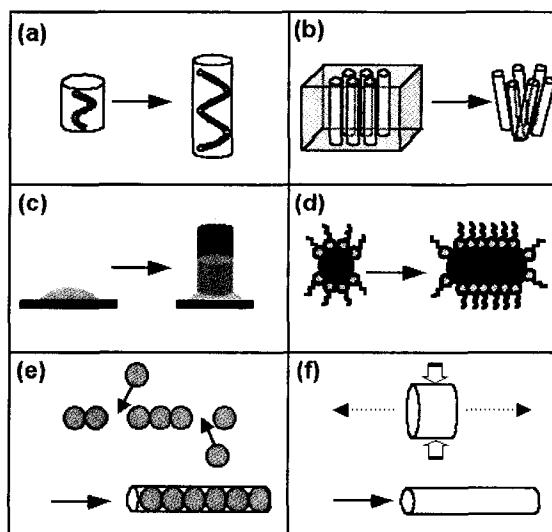


그림 1. (a) 고체가 비등방성 결정 구조를 갖고 있을 때, (b) 형판으로 유도할 수 있고, (c) 액체-고체 경계면으로 핵의 대칭성을 감소 또는 핵의 과포화로 성장 행동이 변화될 때, (d) capping 시약으로 결정면의 성장 속도가 조절되거나, (e) 0D 구조의 자체 조합에 의하거나, (f) 마이크로구조의 사이즈 감소에 의해 1D 나노구조물을 합성할 수 있다.

2. 비등방성 결정 구조를 갖는 물질의 1D 나노구조 합성

자연의 많은 물질들은 본질적으로 비등방성 결정 구조를 갖고 있어 이들은 쉽게 1D 구조를 만들 수 있다. 가장 잘 알려진 물질은 무기 고분자인 poly(sulfur nitride), (SN)로써, 금속성, 초전도성 특성 때문에 70년대 초부터 많은 연구가 이루어져 왔다[2]. 직경 20nm, 길이 수백 μm 의 나노선이 증기상으로부터 쉽게 만들어 질 수 있는데, 종종 다발 형태로 만들어 진다. 뿐만 아니라 석면과 같은 많은 무기 물질들은 휘스커 형태로써 성장된다. 또한, 고분자 및 생물학적 계에서도 섬유 형태로 우선적으로 존재하는데 예로서 셀룰로오즈, 콜라겐 등이 있다. 여기서는 두 무기 계인 몰리브덴 (Mo) chalcogenides 및 셀레늄 (Se), 텔루륨 (Te) chalcogens의 합성법에 대해 간단하게 논의하고자 한다.

$\text{M}_2\text{Mo}_6\text{X}_6$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}^+$; $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$)는 Mo_6X_6 구조식의 육방 최밀충진구조 (hexagonal closed-packed) 선형 사슬을 포함한다. Mo_6X_6 사슬은 Mo_6X_3 삼각형 단위가 어긋나게 쌓인 프리즘형 기둥구조를 갖으며 극성 용매에서 약 2nm 직경을 갖는다. Lieber 그룹은 합성된 MoSe 분자 나노선에 대한 구조 및 전기적 특성을 연구하였다[3]. Se, Te chalcogen 고체는 특이한 결정 구조로 trigonal 상을 갖고 있으며, Se과 Te 원자는 산소분자와 고분자성 나선형(helix)구조를 이루려는 경향이 있으며, 반데르발스힘에 의하여 이들은 육방 격자 구조로 쌓인다. 이들은 본질적인 비등방성으로 1D 구조를 이루는 경향을 강하게 갖으며, 따라서 특이한 성질을 보여준다. 나선이 돌아가는 방향에 따

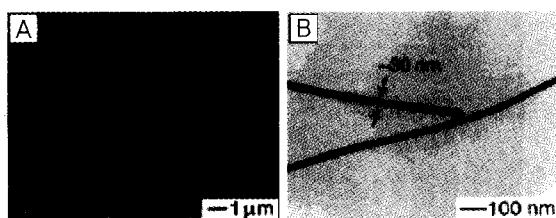


그림 2. Se 나노선의 (a) SEM, (b) TEM 사진 [4]. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Se}(\downarrow) + \text{N}_2(\uparrow) + 3\text{H}_2\text{O}$ 반응을 이용하였다.

라 R-, L-helix 구조를 갖으며, 광전도도, 압전 현상 등을 보여주므로, 많은 연구진들이 이들을 이용한 기능성 물질을 만들고 있다. Se, Te 나노선 합성은 하드 라진을 이용한 수용액상 반응을 이용하여 주로 합성되었다[4].

3. 형판(template) 유도 합성법

형판 유도 합성은 1D 나노 구조물을 만들 수 있는 간단한 방법이다. 형판은 반응물이 모여 골격을 이루고 형판의 형태에 대응되는 구조로 만들어 준다. 현재까지 형판으로 주로 쓰인 것은 (i) 고체기판 표면, (ii) 다공성 물질의 내부 채널, (iii) 유기표면활성제 또는 혼합고분자의 메조구조 자기 조립체, (iv) DNA 사슬 또는 줄 모양의 바이러스와 같은 생물학상의 거대 분자들이 있다. 생성물이 형판에 단지 물리적으로 붙어 있을 때는 합성된 나노 구조물을 얻기 위해 종종 화학적 에칭법이나 calcination 같은 후처리를 통해 형판의 선택적인 제거가 필요하다. 일반적으로 이 합성법은 형판의 표면을 이용하여 단순하고 저렴한 비용과 절차로 나노 구조물을 복사할 수 있는 장점이 있다. 그러나 생성된 나노 구조물은 다결정성을 갖는 단점이 있고, 비교적 제한적인 구조만이 가능하다. 여기서는 형판을 네 종류로 분류하고 각각의 이용 방법과 가능성에 초점을 두어 설명하겠다.

3.1 고체 기판 표면 형상을 이용한 방법

매끄럽지 않은 고체기판 표면 구조는 1D 나노 구조물이 생기도록 도와준다. 즉, 고체기판 표면을 lithography 또는 에칭으로 패턴닝하여, 다양한 물질의 나노선을 만들기 위한 형판으로 이용한다. 즉 이들 형판(일반적으로 가장자리)을 다른 물질로 장식하는 것으로써, 다양한 금속과 반도체 나노선을 만들 수 있다. 예로, Sugawara 연구진은 염화나트륨 결정 (100) 표면 위의 형판화로 철 나노선을 3D로 합성하였다[5]. Penner 연구진은 형판으로 흑연 기판층의 스텝을 사용, 전기화학적 증착으로 금속 나노선을 성장시켰다. 귀금속(Pd, Cu, Ag와 Au)과 높은 온도에서 수소기체에 의해 분해하여 금속(Mo, Mn, Cu, Fe)을 만들 수 있는 전도체인 금속산화물(MoO_3 , MnO_2 ,

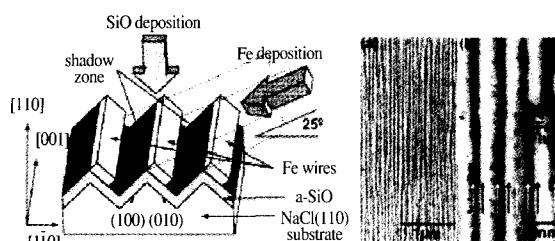


그림 3. 기판표면과 충착의 기하 구조 및 Fe/SiO 나노선 array의 TEM 사진 [5].

$\text{Cu}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3$)을 합성하였다[6].

3.2 다공성 물질의 채널을 이용한 방법

다공성 박막의 채널은 1D 나노 구조물들의 합성의 형판으로 사용될 수 있으며, Martin 등에 의해 개발되었다. 가장 흔히 쓰이는 다공성 막은 두 가지 타입이 있는데, 에칭된 채널을 갖고 있는 폴리머 막과 양극처리로 에칭된 작은 구멍이 있는 알루미나 막이 있다. 이들 두 가지 모두 Nuclepore, Poretics와 Whatman등의 회사들로부터 상업적으로 구입할 수 있다. 이들 형판을 사용해서 금속, 반도체, 세라믹, 유기 고분자 합성이 연구되어져 왔다. 이 물질들은 기체상 스퍼터링, 액상 주입, 용액상 화학 또는 전기화학적인 증착을 기초로 하여 만들어져 채널 속으로 채워진다. 이처럼 기체상의 증발 및 용액상의 증착 외에도, Bi와 같은 낮은 녹는점의 금속들은 바로 양극 알루미나 박막의 구멍 안에 액체로 주입되어, 높은 결정성을 갖는 나노선으로 곧 고체화 된다[7].

マイ크로 사이즈보다 더 작은 1D 채널(직경이 1.5-30nm)을 가지고 있는 메소포러스 물질들은 물리적 형판으로써 나노 구조 합성에 사용되고 있다. 메소포러스 실리카 형판에는 두 가지 타입 MCM(예 : MCM-41)과 SBA(예 : SBA-15)이 있고 이들 채널은 모두 잘 배열된 육방정계 구조를 갖는다. 이런 메소포러스 물질을 이용한 1D 나노 구조의 합성은 3단계로 이루어진다. 즉 기체상 또는 액체상의 전조체가 구멍에 침투되고, 전조체의 합성코자 하는 물질로의 변환, 그리고 형판 제거이다. 많은 종류의 귀금속(Ag, Au, Pt와 Pd)과 합금(Au/Pt) 나노선이 합성되었다. 이들 형판으로부터 얻어진 1D 나노 구조물들은

대부분 다결정이다[8]. 그들의 대부분은 상대적으로 낮은 종횡비(aspect ratio)를 가지고 있으며, 나노입자가 같이 생성되기도 한다.

메소포러스 물질과 비슷하게 적어도 끝이 열려있는 CNT도 모세관 현상에 의해 액체를 채울 수 있다. CNT의 작은 직경 때문에 완벽하게 채워진 것들을 높은 수득률로 얻기는 어렵다. 채워져 있는 나노선의 길이는 대체로 수백 나노미터까지 될 수 있다. Green 연구진은 2% Ru으로 채워진 단일벽 CNT를 합성하였다[9]. 최근에 액상방법으로 AgCl/AgBr 고체용액을 형성하고, KCl/UCl_4 로 구성된 계를 같이 녹임으로써 은을 50%까지 채워 수득률을 증가시켰다. 그러나 다공성 박막과 메소포러스막과 비교해볼 때, CNT는 제거하기 어려운 문제점이 있다.

3.3 자체 조립된 (self-assemble) 분자 구조 물을 이용한 방법

계면활성제로부터 생성된 자체 조립체는 많은 양의 1D 나노 구조물을 생성할 수 있는, 형판으로 이용할 수 있다. 계면활성제 분자의 농도가 임계값에 도달할 때 자발적으로 막대 형태의 micelle 입자를 만들게 된다. 이 비등방성 구조는 적절한 화학적 반응 또는 전기화학적 반응과 결합될 때, 나노막대의 형성을 촉진시키는 소프트한 형태이 된다. 나노막대를 비교적 순수한 시료로 모으기 위해 계면활성제 분자들은 선택적으로 제거될 필요가 있다.

이 원리를 기초로 Mann 연구진들은 단분산된 BaCrO_4 나노막대 합성에 성공하였다[10]. Wang 연구진은 cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB)와 또 다른 많은 소수성 양이온 계면활성제(예를 들면 tetra octylammonium bromide(TOAB))로 만든 막대 모양의 micelle을 이용한 금 나노막대 합성을 발표하였다

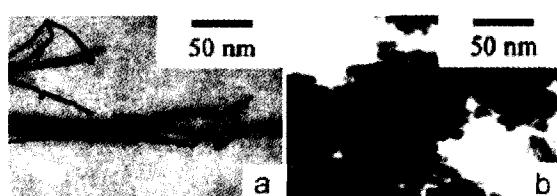


그림 4. (a) MCM-41 및 (b) SBA-15 을 이용하여 합성 후 분리한 다결정성의 Pd 나노선의 TEM 사진 [8].

[11]. 이 때 금은 금 양극과 백금 음극이 포함된 전지에서 전기화학적 분해로 만들어진다. 이 예 외도 많은 연구진들에 의해 다양한 방법이 개발되어 사용하여 금속 나노선 대량합성이 이루어지고 있으나, 준비 과정과 micelle의 제거 과정은 종종 어렵고 지루하다.

두 개 또는 그 이상의 화학적으로 다른 조각들의 양끝이 공유결합으로 결합된 고분자를 블럭 공중합체(block copolymers)라고 하는데, 이들을 1D 나노 구조물을 만들 수 있는 소프트 형판으로 사용할 수 있다. 섞이지 않는 화학적으로 서로 다른 고분자들이 두상으로 나뉘게 되고 적절한 조건(예를 들면 적절한 분자량 비율과 같은) 아래에서, 자체 조립된 계면 활성제들과 유사한 구조를 가지는 원통의 규칙적인 배열을 만들 수 있다. 정렬된 구조물에 물리적 흡착 또는 화학적 결합을 통해서 금속(또는 반도체)에 전조체를 선택적으로 장식할 수 있다. 예로, carbosilane dendrimer/polyisocyanopeptide와 소수성의 poly(ethylene oxide)-block-poly(methacrylic acid)는 은 나노선의 합성에 효과적으로 사용되었다[12]. 어떤 특정한 금속이온이나 혼합물과 선택적으로 상호 작용하게 하기 위해서, 작용기를 다양하게 합성할 수 있는 장점이 있다. 이 형판에 채워져 결합되는 물질의 범위도 매우 넓다. 다른 소프트 형판을 사용하여 합성된 나노선처럼 다결정성을 갖으며, 다발형태를 형성하기도 한다.

3.4 합성된 나노 구조물을 이용한 방법

이미 만들어진 나노선은, 직접적으로 균일하게 합성하기 어려운 1D 나노 구조 및 다른 차원의 나노 구조물을 합성하는 형판으로 유용하게 사용될 수 있다. 이 같은 방법 중 하나는 직접적으로 나노선의 표면에, 같은 축으로 다른 물질을 나노케이블처럼 껍질형태로 형성시킨 후, 원래의 나노선을 분해하여 나노튜브를 만드는 방법이 있다. 예를 들면 Xia 연구진은 콜-겔 과정을 이용하여 실리카로 은 나노선을 코팅하여 얹어진 Ag@SiO₂ 나노케이블을 합성한 후 선택적으로 은만 제거하여 실리카 나노튜브를 만들었다[13]. Lieber 연구진은 연속적으로 일어나는 반응 단계에서 반응기체의 조성을 조절하여, 반도체 중심과 다중 껍질의 나노선 혼테로구조를 합성하였다.

다. 이 연구들은 단일의 나노선에 다른 기능(예를 들면 발광성, 강자성, 강유전체, 압전기, 초전도)을 결합시켜, 다양한 범위에서의 새로운 응용이 기대되고 있다[14].

CNT는 나노막대 또는 나노튜브를 만들기 위한 다른 형태의 물리적 형판으로 개발되어져왔다. 예를 들면 Dai 연구진은 금속 나노선을 만들기 위해 CNT를 사용하였다. 얇은 층으로 미리 증착시킨 Ti이 Au, Pd, Fe, Al과 Pb와 같은 금속 나노 구조물 형성에 도움을 준다는 것을 발견되었다[15]. CNT는 0.5cm의 길이까지 길게 합성될 수 있기 때문에 이론적으로 이 방법은 다양한 물질들의 긴 나노선을 만드는데 쓰일 수 있다.

체인 형태의 생물분자 또한, 그들의 작용기와 금속 이온사이의 상호작용을 통하여 금속 이온을 일렬로 배열시킬 수 있는 것으로 확인되었다. 이 금속 이온들은 환원되어 생물분자의 골격을 따라 나노입자의 끈을 형성한다. 만약 금속 이온의 일정한 위치의 저장소가 존재하면 나노입자들은 연속적으로 나노선을 만들면서 연결될 것이다. 예를 들면 Ag와 Pt의 전도성 나노선은 DNA를 형판으로 해서 만들어졌다 [16]. 이러한 금속 나노선은 간단한 전자 회로 제작

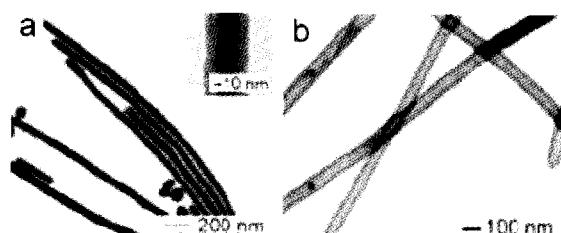


그림 5. (a) Ag/SiO₂ 나노케이블과 (b) Ag을 녹여 만든 SiO₂ 나노튜브의 TEM 사진 [13].

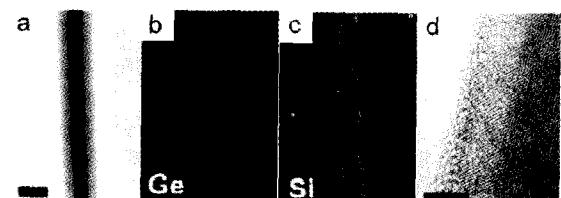


그림 6. Ge(중심)-Si(껍질) 나노 케이블 (a) TEM 사진, (b) Ge (c) Si 원소 mapping, (d) HRTEM 사진 [14].

에 제공될 수 있다. 이 같은 형판의 주요 이점 중 하나는, 생물화학에서 잘 개발된 많은 시스템을 사용하여 원하는 디자인을 갖는 복잡한 모양을 만들 수 있다는 것이다.

합성된 나노 구조물을 반응물과 반응시켜, 형태는 변화시키지 않고 다른 물질로 변하게 할 수 있다. 이 개념은, 실리콘 나노 구조물을 열적 산화로 다양한 실리콘 산화물 나노구조로 변하게 할 수 있다는 것으로부터 나왔다. 이 형판화 효과는 직접적으로 합성 또는 제조가 어려운 1D 나노 구조물을 만들기 위한 좋은 방법이라고 할 수 있다. Lieber 연구진이 처음 시도하였는데, 높은 결정성의 금속탄화물의 나노 막대를 높은 온도에서 CNT와 금속산화물 또는 할로겐화물 증기의 반응으로 만들 수 있다[17]. 합성된 1D 나노 구조물의 화학구성을 다르게 변화시키는데, 용매상 반응이 사용할 수 있다. t-Se 단결정 나노 선과 수화된 AgNO_3 사이의 위치배열(topotactic) 반응으로 단결정 Ag_2Se 나노선 상온합성은 주목할 만한 가치가 있다[18]. 은 이온은 t-Se의 격자 안으로 펴져 들어가고, Se원자는 재배치하지 않고 Ag_2Se 를 형성한다. 나노선 형판화 합성법의 중요한 문제점 중 하나는 생성물의 결정성과 성분을 완벽하게 조절하기 어렵다는 것이다. 이 방법을 사용한 나노선은 종종 다결정의 구조가 만들어지고 단지 몇 예만이 단결정으로 만들어졌다. 대부분의 형판을 이용한 합성법은 원자 수준의 고체-기체 또는 고체-액체 반응이 어떻게 되는지 연구가 필요하며, 이러한 이해를 통해서 생성물의 구성 성분과 상의 순도, 결정성 그리고 형태를 조절할 수 있을 것이다.

4. 형판을 사용하지 않은 일반적인 방법들

고체 물질이 자체가 비등방성의 결정 구조를 갖고 있다면, 등방성 매질로부터의 나노선의 성장은 상대적으로 간단하여 액체상, 고체상에 상관없이 균일한 나노선이 쉽게 성장할 수 있다. 그러나 등방성 결정 구조를 갖는 대부분의 경우는 비등방성 성장을 하려면 대칭성의 파괴가 일어나야 한다. 1D 나노 구조물의 합성법의 대부분은 핵 또는 seed의 대칭성을 낮추는 접근방법을 사용한다. 형판을 사용하는 것도 이

것에 대한 좋은 예이다. 가장 획기적인 합성방법인 vapor-liquid-solid(VLS) 과정은 solid-liquid 사이의 계면이 대칭성을 파괴하여 나노 구조물이 합성된다고 할 수 있다. 또한 곧 설명될 vapor-phase와 solvothermal 과정에서 볼 수 있듯이, 과포화가 조절되어야 1D 나노 구조의 합성이 효율적으로 이루어질 수 있다. 이 장의 목적은 이러한 다양한 화학적 방법을 간단히 설명하고, 메커니즘, 장점, 단점, 전망 등을 설명하고자 한다. 이러한 방법은 물질이 등방성, 비등방성에 상관없이 광범위하게 적용시킬 수 있다.

4.1 기체-고체 합성법(Vapor-Solid Method)

기체상태 합성법은 1D 나노 구조물의 합성에 가장 널리 이용되는 합성법이다. 일반적으로, 상대적으로 낮은 수준에서 과포화 정도를 조절함으로써 어떠한 금속 물질도 1D 나노구조로 만들 수 있다. 이미 1921년에 Volmer와 Estermann은, 수은의 녹는점 아래에서 수은 증기가 유리 표면에 응축되었을 때 직경 20 nm, 길이 1mm의 수은 나노섬유(휘스커)가 형성된 것을 관찰하였다. 이어서 Sears는 다른 많은 물질에 이 방법을 확장하였고, 1D 성장을 설명하기 위하여 axial screw dislocation에 기초한 메커니즘을 제안하였다. 이 메커니즘에 따르면, 1D 성장을 주도하는 힘은 axial screw dislocation에 의해 결정되며, 원자들은 나노선의 표면 전체에 흡착된 후, 성장되는 방향의 끝을 향해 이동한다. 다만, 이 모델이 성장 속도를 설명할 수는 있지만, 최종 생성물에서는 제안된 screw dislocation이 발견되지 않았다. 지금은 일반적으로, 과포화 정도가 성장 형태를 결정한다는 확실한 증거 때문에 과포화의 조절이 1D 나노 구조물을 얻는데 가장 중요하게 고려되고 있다. 주된 성장 형태(휘스커, 벌크 결정, 파우더)와 관련되는 상대적 과포화 요인은 폭넓게 언급되고 있다. 휘스커는 낮은 정도의 과포화가 요구되는 반면 중간 정도의 과포화는 벌크 결정의 성장을 제공한다. 과포화 정도가 높은 경우에는, 기체상태에서 균질의 결정핵 생성에 의해 입자가 생성된다. 휘스커의 측면 디멘션은 성장시간, 결정핵 크기, 과포화 정도를 포함한 조절 가능한 많은 변수들에 의해 다양해 질 수 있다.

기체상태에서 1D 성장의 원인이 되는 정확한 메커

니즘이 아직은 확실하지 않지만, 이러한 접근은 다양한 물질로부터 휘스커를 합성하는데 연구되었다. 합성물의 대부분은 산화물이다. 산화는 반응 시스템에서 흔적량의 산소를 포함하기 때문에 피할 수 없는 것으로 보인다. 기체상태 합성법의 가장 큰 장점은 간단하고 용이하다는 것이다. 일반적인 과정은, 먼저 증발, 화학적 환원, 다른 여러 가스 반응에 의하여 증기가 발생한다. 그 후에 이 증기는 원료 물질이 있는 곳의 온도보다 낮은 온도에 있는 고체 기판의 표면으로 이동하고 응축된다. 과포화 정도의 적당한 조절에 의해 1D 나노 구조 물질을 쉽게 얻을 수 있다. 예를 들어, Zhu와 그 동료들은 Si_3N_4 , SiC , Ga_2O_3 , ZnO 의 공업용 파우더를 높은 온도까지 가열하여 이들의 나노선을 합성하였다[19].

원형 또는 사각형 단면을 갖는 나노선 뿐만 아니라, Wang 연구진은 공업용 산화금속 파우더를 높은 온도에서 간단히 증발시켜 직사각형의 단면을 갖는 나노벨트(또는 나노리본)를 합성하였다[20]. 잘 합성된 나노벨트는 구조적으로 균일하고 상과 원소의 구성에서 순도가 높다. 대부분은 단결정이고 결합이 거의 없다. 일반적으로 너비는 30-300nm의 범위이고, 너비 대 두께의 비는 5-10이며, 길이는 수 mm에 까지 이른다. 새로운 유형의 이런 1D 나노 구조물은, 물질의 차원적으로 제한된 이동 현상을 이해할 수 있는 이상적인 모델이 될 수 있고, 개개의 나노벨트를 이용한 기능 소자의 제작도 할 수 있으리라 기대한다.

대부분의 기체상태 합성법이 실험적으로 간단할지라도 상대적으로 높은 온도에서 행해지기 때문에 중간체의 형성 과정을 포함하게 될 수 있고, 많은 경우에 분해와 다른 종류의 부반응이 일어날 수 있다. 예를 들어, Lieber 연구진은 열적탄소환원법(carbother-

mal reduction process)를 통해 MgO 나노선을 합성하였다[21]. 탄소에 의해 MgO 가 환원됨과 동시에 Mg 의 증기가 발생하고 반응 장치내의 합성되는 온도 부근으로 흘러가 다시 산화되어 MgO 를 형성한다. 탄소 대신 수소 가스와 물이 환원제로 사용될 수 있으며, 이러한 방법은 Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 같은 다른 산화물에 확장시킬 수 있다. 이런 모든 합성에서, 두 단계의 과정을 통해 만들어진 산화금속은 시스템에서 상대적으로 낮은 정도의 과포화를 유지시키는데 도움을 줄 것이다. 산화물 중간체 생성의 가장 큰 장점은 금속 촉매가 필요 없으며 금속 원자가 처음부터 제거되었기 때문에 생성된 나노선이 오염되지 않는다는 것이다.

4.2 기체-액체-고체 합성법(Vapor-Liquid-Solid Method)

기체상태를 포함한 방법들 중에서 Vapor-Liquid-Solid(VLS) 과정이 단결정을 갖는 나노선을 상대적으로 대량 합성하는데 가장 효과적인 것으로 보인다. 이 과정은 원래, 1960년대에 마이크로미터 크기의 휘스커를 합성한 Wagner 연구진에 의해 개발되었다. 그리고 최근에 Lieber 등 여러 연구진들이 다양한 무기물의 나노선과 나노막대를 합성하면서 다시 연구되었다[22]. 일반적인 VLS 과정은 기체 상태의 반응물의 분해로 시작하여 나노 크기의 금속 촉매에 녹아 액체방울을 형성하고 결정핵 성장과 단결정의 짧은 막대의 성장이 있은 후, 나노선으로 성장한다. 1D 성장은 나노선 성장의 전체 과정에서 본질적으로 그 크기가 변하지 않는 액체방울에 의해 유도된다. 이런 의미에서 개개의 액체 방울은 각각의 나노선의 측면 성장을 정밀하게 제한하는 일종의 형판으로서 작용한다. 가장 필요한 것은, 최종 물질과 액체의 합금을 만들어 내는 좋은 용매 즉 촉매가 있어야 하며, 이상적인 것은 공용(eutectic) 화합물을 형성할 수 있어야 한다. Ge 나노선 합성을 예로 들어, Ge-Au 상평형 그림을 보면, Ge과 Au는 공용 온도인 361°C 이상에서 액체 합금을 만든다. 따라서 Au 입자가 GeI_3 또는 다른 선구물질에서 분해된 Ge으로 과포화되면 Ge 나노선의 성장이 고체와 액체의 경계에서 발생하기 시작한다. 레이저(laser ablation) 및 열 기화

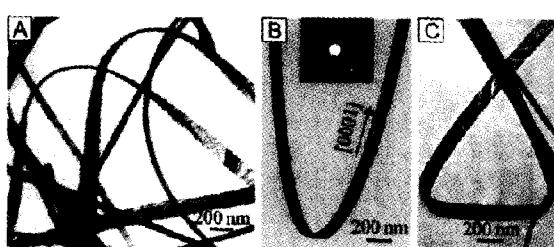


그림 7. (a)-(c) ZnO 나노벨트의 TEM 사진 [20].

법(thermal evaporation), 아크 방전법(arc discharge)과 같은 물리적 방법들과 화학기상 이동법과 증착법(chemical vapor transport and deposition)과 같은 화학적 방법들은 나노선의 성장에 필요한 증기를 생성한다, 그리고 이를 방법에 의해 만들어지는 나노선은 질적인 측면에서 큰 차이가 없다.

따라서 VLS 과정은 다양한 무기물로부터 1D 나노 구조물을 합성하는데 광범위하게 사용되는 방법이 되고 있다. ZnO, MgO, SiO₂와 같은 산화물, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe와 같은 II-VI 반도체, GaN, GaAs, GaP, InP, InAs와 같은 III-V 반도체, Si, Ge, B와 같은 반도체 원소들이 포함된다. 이를 물질들 중에서, GaAs, GaN, ZnO, CdSe와 같은 화합물 반도체는 기초 과학과 공학에 매우 중요한 광학적, 광전자적 응용에 충분한 direct 밴드 갭을 가지고 있어 흥미를 끌고 있다. VLS 방법을 이용해 만들어진 나노선은 보통 수십 nm 수준의 균일한 직경과 1μm 이상의 길이를 갖고 있다는 것이다.

4.3 고체-액체-고체 합성법(Solid-Liquid-Solid Method)

VLS 과정과 비슷하지만 기체상태를 포함하지 않고 1D 나노 구조 물질을 대량으로 합성할 수 있는 방법으로써, 고체상태반응법(solid state reactions)이라고도 부른다. 일반적인 과정은, 생성물의 구성성분을 포함하는 고체의 선구물질(보통은 기판)에 공용

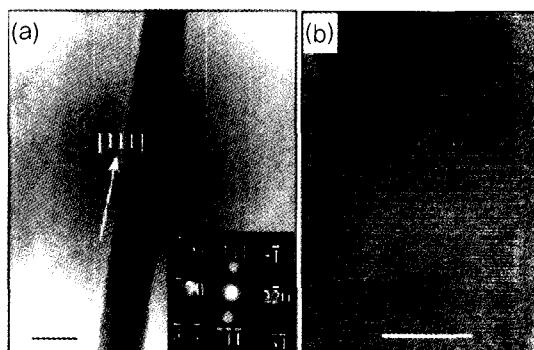


그림 8. 레이저 합성법으로 성장한 약 20nm의 직경을 가진 GaAs 나노선의 (a) TEM 사진(삽입된 그림은 전자회절률무늬)과 (b) HRTEM 사진. 스케일바 크기는 10nm이다[22].

의 화합물을 형성할 수 있는 용매 역할을 하는 금속 촉매를 수~수십nm의 두께로 층을 입힌다. 그런 후에 VLS 과정에서와 마찬가지로, 고체의 선구물질과 촉매의 경계면에서 액체의 합금 방울이 형성되고 이들 고체가 계속 녹게 되면서 과포화가 진행된다. 이 액체 방울에서 결정핵이 석출되어 이로부터 나노선이 성장하게 된다. 예를 들면, Yu 연구진은 Si 기판과 촉매로 Ni을 사용하여 950°C에서 비결정성의 Si 나노선을 합성하였다[23]. Park 연구진은 Si 기판으로부터 Fe, Ga를 촉매로 사용하고 탄화수소 가스를 흘려 주어 단결정의 SiC 나노선을, 암모니아 가스를 흘려 주어 단결정의 Si₃N₄ 나노선을 대량 합성하였다[24].

4.4 용액-액체-고체 반응법(Solution-Liquid-Solid Method)

Buhro 연구진은 VLS 과정과 유사한 SLS 방법으로 상대적으로 낮은 온도에서 결정성이 좋은 III-V 반도체 나노선을 합성하였다 [25]. 일반적인 절차는, In, Sn, Bi 같은 낮은 녹는점을 갖는 금속이 촉매로 사용되고, 용액 상에서 유기금속 선구물질의 분해로 원하는 물질이 생성된다. 대체로, 실험 온도는 사용되는 방향족 용매의 끓는점보다 낮은 온도이다.

Solution-Liquid-Solid (SLS) 방법을 이용한 대표적인 예는 균일한 4-5nm직경과 수 마이크로미터 길이의 Si 나노선의 합성이다[26]. 균일하게 분산된 alkane thiol-capped Au 단결정을 Si 나노선 성장의 직접적인 핵 역할을 하게 했다. 즉 Au 나노 결정과 Si의 선구물질인 diphenylsilane은 임계점 이상에서 가열되고 압력이 가해지면 헥산에 함께 분산된다. Si과 Au의 상평형 그림에서 보면, 363°C 이상의 온도에서 Si가 Au

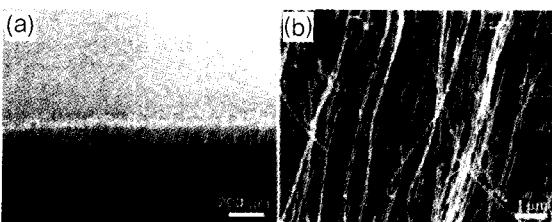


그림 9. Si 기판위에 균일하고 밀도 높게 성장한 SiC 나노선의 (a) SEM 사진과 (b) 수직 배향성을 보여주는 확대된 사진 [24].

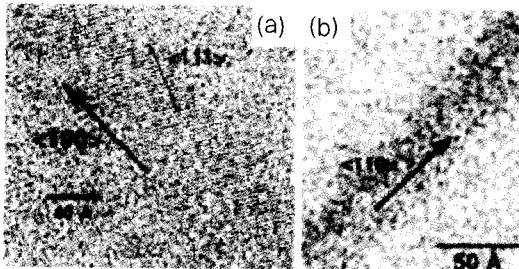


그림 10. 500°C의 헥산 용액 안의 압력이 (a) 200bar 일 때와 (b) 270bar 일 때 성장한 Si 나노선의 TEM 사진. 각 압력에서 다른 성장방향을 갖고 있음을 보여준다 [26].

에 대해 18.6mol% 보다 클 때 고체 Si과 합금상을 형성한다. 결과적으로 Si 원자는 과포화 상태가 될 때 까지 Au 나노 결정 속에서 녹게 된다. 과포화상태가 되면 Au-Si 합금 입자로부터 밀려나와 균일한 나노선을 형성하게 된다. 흥미로운 것은, Si 나노선의 성장방향이 반응 압력에 의해 조절될 수 있다는 것이다. 전자 현미경을 통해 이런 방법을 통해 합성된 Si 나노선은 기본적으로 단결정임을 알 수 있었다.

4.5 Solvothermal Methods

Solvothermal 합성은 고체의 용해도를 증가시켜 고체들 사이의 반응을 빠르게 하기 위해 임계점 이상의 온도와 압력을 이용한다. 이 방법은 1D 나노 구조물을 만들 수 있는 또 다른 일반적인 방법이다. 선구 물질과 아민과 같은 결정성장을 제한할 수 있는 시약이 적당한 비율로 용매에 첨가되는 일반적인 절차를 가진다. 이 혼합물은 autoclave 안에 놓여지고 압력과 온도가 올려져 반응이 진행하여 나노선이 성장되도록 한다. 이런 autoclave 사용의 가장 큰 장점은 대부분의 물질을 그 임계점에 가깝도록 시스템에 압력을 가하고 온도를 높여줌으로써 용매에 잘 용해될 수 있도록 하는 것으로써 모든 고체 물질에 사용할 수 있다. 예로 Heath 연구진은 반도체 나노선을 만들기 위해 이 합성법을 이용하였다 [27]. 그들은 임계점 이상의 275°C, 100기압까지 온도를 높이고 압력을 가해 알간 용매에서 Na과 환원제인 phenyl-GeCl₃ 또는 GeCl₄를 첨가하여 낮은 수율의 Ge 나노선을 합성하였다. 7-30nm의 직경과 10μm 이상의 길이를 갖

는 단결정 나노선이 얻어졌다. 비록 이 방법이 1D 나노 구조물을 만드는데 유용하게 이용되지만, 합성된 여러 가지 물질을 비추어 볼 때, 형태와 크기 면에서 균일성이 떨어지고 순도와 수율도 낮은 특성을 갖는다. 합성에서 사용된 많은 방향족 용매는 환경에도 좋지 못하다. Solvothermal 과정 자체가 본질적으로 복잡하고, 성장 메커니즘에 대한 체계적 연구는 autoclave의 사용에 의해 많은 제약을 받는다. 이런 관점에서 이 분야 연구가 발전하려면, solvothermal 조건에서의 반응과 나노선의 성장 메커니즘에 대한 기본적인 이해가 필수적으로 요구된다.

4.6 Capping 시약에 의한 액체상태 합성법 (Solution-phase methods based on capping reagents)

결정의 모양은 각 결정면들의 상대적 표면 에너지와 관련된다. 따라서 결정학적인 표면의 자유 에너지를 변화시켜 그들의 성장 속도를 변경할 수 있는 적당한 capping 시약을 사용하면 결정의 최종 모양을 조절될 수 있다. 이 원리를 이용하여 용액상 방법으로 콜로이드 입자의 모양을 조절할 수 있는 다양한 capping 시약(또는 surface-modifiers)이 개발되고 있다.

Alivisatos 연구진은 혼합된 계면 활성제를 이용하여 CdSe 나노결정의 모양을 조절하였다[28]. 그들은 CdSe 양자점의 합성에 일반적으로 사용되는 안정제인 trioctylphosphine oxide(TOPO)에 hexylphosphonic acid (HPA)를 첨가하여 종횡비가 10 보다 큰 CdSe 양자막대를 만들었다. 일반적인 성장 과정의 초기 단계에서 CdSe 나노결정은 주로 wurtzite 구조의 c축을 따라 빠르게 성장하여 넓은 분포의 종횡비를 갖는 나노막대를 생성한다. 용액 내에서 CdSe 선구물질의 농도가 점점 줄어들수록, 짧은 축은 두드러지게 성장하고 종횡비는 결국 1에 가깝게 감소한다. 또한 Xia 연구진은 poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)의 존재 하에서 질산은을 에칠렌글리콜로 환원하여 은나노선을 합성하는 polyol 방법을 설명하였다[29]. 이 합성법은 은 뿐 아니라 금을 포함한 다른 금속에 대해서도, 금속의 다양한 표면에서 선택적으로 배위결합을 할 수 있는 화학적 시약이 개발된다면 적용할 수 있을 것이다. 대량의 금속 나노선의 합성은 전자산

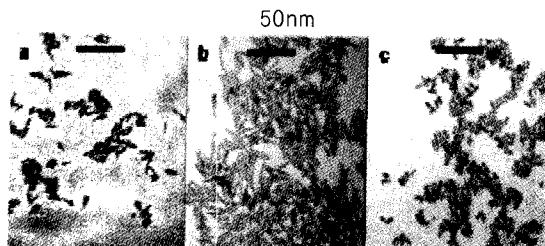


그림 11. 다른 종횡비를 갖는 CdSe 나노막대의 TEM 사진[28].

업에서 상당한 영향을 끼칠 것으로 보인다. 예로써, 고분자 복합체에 금속을 혼합할 때 마이크로 입자를 사용하는 것보다 나노선으로 대체될 것이다. 금속 사이즈의 감소는 금속의 소모와 전자 장치의 무게를 줄일 수 있다. 게다가 이러한 금속 나노선은 곧바로 감지기와 전기화학적 분석에서 나노전극으로 사용될 수 있다. 또한 자체 조립 과정을 이용하여 전극과 같은 전자 소자를 제작할 수 있다.

5. 결 론

본론에서는 1D 형태(나노선, 막대, 벨트, 튜브)의 일반적인 나노 구조물을 개발하는 다양한 화학적인 방법을 제시하였다. 우리는 나노 구조물을 합성하는 방법으로 크게 세 가지, 결정의 구조, 형판 유도, 과포화나 capping 시약을 사용한 비등방성 성장을 이용하는 방법으로 나누었다. 각각의 방법이 지니고 있는 장점과 단점을 살펴보았다. 지면 관계상 1D 나노 구조물의 특성 및 응용성을 논할 수 없었는데, 이들의 가장 큰 이점은 대용량, 고속의 회로를 가능케 하고, 양자 역학의 원리에 따라 작동되는 새로운 개념의 소자 개발도 가능하다는 것이다. 전자 공학에의 응용 외에도, 나노전극과 나노 전기기계 시스템으로 이루어진 화학/기계 센서, 근접장 탐사침, 비선형 광학적 전환 장치, 정보 저장 장치, 세포의 소기관 보다도 더 작은 크기 물질의 현상을 조절하고 검사 할 수 있는 생체 전단 장치 등을 예로 들 수 있다. 따라서 1D 나노 구조물을 합성하기 위한 활발한 연구가 진행 중이다.

응용에 접근하기 위해서는 먼저 규명되어야 하는

것들이 있다. 나노 스케일의 시스템을 구성할 때 나노 소자사이의 상호작용, 작동할 때 발생하는 열의 제거, 많은 수의 소자 연결 등이 문제점이 해결되어야 한다. 따라서 1D 나노 구조물의 화학적/열적/기계적인 안정성의 체계적인 연구와 더 나은 조절이 필요하다. 나노선의 디멘젼이 줄어들면, 그들의 녹는 점이 별크상태보다 낮아질 것이다. 그들의 낮은 열적 안정성은 아마도 그들이 기능적으로 상호 연결되어야 할 때 제한을 받게 될 것이다. 나노선의 안정성을 증가시키기 위해서는 열에 강한 물질을 코팅하는 것이 필요할 수도 있다. 나노선의 소자에의 응용에 또 중요한 것은 구조물 자체의 소자로의 자체 배열 및 접합이다. 최근에 몇몇 연구진들이 평행한 배열과 크로스바 접합과 같은 테스트 구조로 합성된 나노선을 보고하였다. 예를 들면, 마이크로 유체의 채널을 사용하여 MoSe 나노선의 평행 배열과 크로스바 접합을 시도하였다. 가능성 있는 다른 방법은 Langmuir-Blodgett 기술을 기초로 배열을 형성하는 것이다. 균일한 외벽으로 코팅된 나노케이블을 형성한 후 액체와 공기 중의 계면에서 평행하게 배열할 수 있다. 예로써 Ag@SiO₂ 나노케이블을 다층면으로 쌓아 올렸다.

1D 나노 구조물의 새로운 영역으로의 응용은 매우 고무적이다. 최근에는 강자성 BaTiO₃ 나노선이 합성되었고, 각각의 나노선을 SPM 텁으로 영역을 편평시켜 높은 밀도의 정보를 저장할 수 있는 가능성을 보여주었다. 전 세계적으로 1D 나노 구조물에 대한 연구는 많은 연구실에서 연구되어지며 또한 많은 연구의 기회가 제공되어지고 있다. 이러한 나노 구조물들에 대한 과학적이고 기술적인 잠재력은 대단하며, 나노과학의 분야의 미래는 확실히 밝다. 마지막으로 아직까지 확실히 알려진 바는 없지만 나노 구조물이 환경이나 건강에 해를 미칠 수 있는 가능성은 염두에 두고 연구해야 하며, 그래서 체계적인 연구가 더 절실하다.

참고 문헌

- [1] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. K. im, and H. Yan, *Adv. Mat.*, Vol.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명: 박정희

학 락

- 1982년 2월 고려대 화학과 학사
 - 1984년 2월 고려대 대학원 화학과 석사
 - 1988년 9월 미국 Columbia 대학 화학과 박사

४०

- 1988년 10월~1989년 9월
 미국 Harvard 대학 Post-doc
 - 1989년 10월~1991년 8월
 미국 Columbia 대학 Post-doc
 - 1991년 12월~1993년 2월
 한국표준과학연구원 박사 후 연구원
 - 1993년 3월~현재
 고려대 신소재화학과 교수