

총 설

나노다공성 알루미나 마스크의 제조 및 응용

정 미*** · 최정우*** · 김영기*** · 오병근***,†

*서강대학교 화공생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1
**바이오 융합기술연구단
121-742 서울시 마포구 신수동 1
***한경대학교 화학공학과
456-749 경기도 안성시 석정동 67
(2008년 2월 14일 접수, 2008년 3월 19일 채택)

Fabrication of Nanoporous Alumina Mask and its Applications

Mi Jung***, Jeong-Woo Choi***, Young-Kee Kim*** and Byung-Ken Oh***,†

*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, 1 Shinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea
**Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Sogang University, 1 Shinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea
***Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, 67 Sukjong-dong, Ansung, Kyonggi-do 456-749, Korea
(Received 14 February 2008; accepted 19 March 2008)

요 약

나노재료의 합성이나 나노구조물질의 제작은 나노기술을 기반으로 하는 전자소자를 구현하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다. 나노다공성 알루미나 마스크(nanoporous alumina mask)를 이용하여 균일도와 정렬도가 우수한 나노구조물들을 제조할 수 있고 이들의 크기와 밀도는 알루미나 마스크의 동공의 직경과 동공밀도를 조절하여 제어할 수 있다. 이러한 방법은 낮은 비용으로 나노구조물의 대면적 제조 공정 개발이 가능하고, 정보통신기술과 바이오기술·나노기술을 융합하는 새로운 물질의 제조에 응용할 수 있을 것이다. 그러므로, 알루미나 마스크를 사용하여 다양한 크기와 밀도를 갖는 나노물질을 제조하는 기술은 새로운 형태의 다양한 전자소자의 구현을 위해 가능성이 큰 기술이라 할 것이다. 본 논문에서는 나노다공성 알루미나 마스크를 제조하는 기술과 이를 이용한 양자점(quantum dots), 나노홀(nanoholes), 나노막대(nanorods) 등의 나노구조물 제조와 그 구조물의 응용성에 대해 알아보하고자 한다.

Abstract – Fabrication of nanostructured materials and synthesis of nanomaterials have intensively studied to realize electronic devices for nanotechnology. By using nanoporous alumina mask, nanostructured material can be fabricated in the form of uniform array. The size and the density of the nanostructured materials can be controllable by changing the pore diameter and the density of the alumina mask. This method is possible low cost and on large scale process, and feasible to contribute the fusion technology consisting of information technology, nanotechnology, and biotechnology. Therefore, these techniques provide alternative approaches for development of new electronic applications. In this paper, the fabrication technique and its applications of nanoporous alumina mask are described and nanostructured materials such as quantum dots, nanoholes, and nanorods are introduced.

Key words: Nanoporous Alumina, Nanostructured Materials, Nanoholes, Quantum dots, Nanorods

1. 서 론

20세기 말에 나노미터(10^{-9} m)의 극 미세 영역에서 새로운 물리적 화학적 현상과 향상된 물질 특성을 나타내는 연구결과가 보고되면서 나노기술(nanotechnology; NT)이라는 새로운 분야가 대두되었다. 전자재료 기술과 전자/광학디바이스에 무한히 큰 응용성을 가진 나

노과학과 나노기술이 발전 하면서 재료, 전자, 정보통신, 환경, 에너지, 생명공학, 신약개발, 의료 등의 광범위한 분야에서 21 세기를 이끌어 갈 미래 기술로서 나노기술은 많은 관심과 새로운 기술혁신으로 연구되고 있다. 나노기술의 가장 중요한 기초기술은 나노물질의 합성과 나노구조 물의 제조이다.

나노미터 크기의 집적회로 소자를 만들기 위해 나노미터 크기의 점(dot), 선(wire), 면(film)을 제작할 수 있는 기술은 크게 ‘깎아내기(top-down)’ 방식과 ‘쌓아가기(bottom-up)’ 방식으로 구분된다. 큰 크기의 물질을 깎아서 원하는 크기의 작은 물질을 만드는 ‘깎아내기’

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bkoh@sogang.ac.kr

‡ 이 논문은 서강대학교 최정우 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

방식으로는 전자 빔 리소그래피(electron-beam lithography), 주사 탐침 현미경을 이용한 리소그래피(scanning probe lithography), 임프린팅 리소그래피(imprint lithography)기술 등의 여러 가지 기술들이 있고, 이들의 기술을 이용하여 나노구조물을 제작하는 연구가 진행되고 있다[1-3]. 이러한 기술을 이용한 나노패터닝 기술은 고비용, 대면적의 한계, 해상도 등과 같은 많은 문제점이 있어 상업적으로 활용하기에는 무리가 따른다. 이에 반하여, 원자나 분자가 스스로 물질을 형성하는 ‘쌓아가기’ 방식의 자기조합의 특성을 이용한 나노구조물의 제작은 비용이 적게 들고 생산성이 높아 근래에 많이 연구되고 있다[4-5].

‘쌓아가기(bottom-up)’ 방식과 ‘깎아내기(top-down)’ 방식을 접목한 방법으로 나노물질을 이용한 나노구조물을 제조하는 패터닝방식으로 있다[6]. 이러한 나노물질로 나노다공성 알루미늄(nanoporous alumina)가 많이 이용된다. 나노다공성 알루미늄은 육각형 모양의 셀(cell) 중심에 알루미늄 기판과 수직을 이루는 동공(pore)을 갖는 육각형 밀집배열(hexagonal close-packed array) 구조를 가지고 있다. 나노다공성 알루미늄의 또 다른 특징은 패터닝기술에서 얻기 힘든 높은 종횡비(aspect ratio; 직경에 대한 길이의 비)를 얻을 수 있다는 것이며, 종횡비는 양극산화 조건에 따라 조절이 가능하다. 전해질의 종류, 온도, 농도, 전류밀도, 전압과 같은 조건에 따라 동공 크기, 셀 크기, 알루미늄 층의 두께 등을 제어할 수 있다[11]. 틀 구조(template structure)로서 나노다공성 알루미늄을 이용한 탄소나노튜브(carbon nanotubes)의 합성[7], 탄소나노튜브를 이용한 전계발광소자(field emission display)에 대한 연구[8], 나노다공성알루미늄을 마스크로 이용한 나노점(nanodot)[9], 나노와이어(nanowire)[10], 나노막대(nanorod)[11], 양자점(quantum-dot arrays)[12, 13]의 제조와, 나노다공성 알루미늄마스크를 패터닝마스크로 사용하여 건식 식각을 통한 반도체의 나노구조물 제조 [14-16]등 많은 연구들이 진행되고 있다.

본 논문에서는 나노다공성 알루미늄 마스크를 제작하는 과정과 다공성 알루미늄 마스크를 사용하여 양자점, 나노홀과 나노막대 등의 나노구조물 제작하는 방법과 이들 나노구조물의 응용에 대한 최근의 연구에 대해 간단히 기술 하고자 한다.

2. 나노다공성 알루미늄 박막

2-1. 양극산화(Anodization)

자연 상태에서 알루미늄은 금속 형태로 존재하고 있는 것이 아니라 산소, 규소, 철 등과 화합물을 만들고 있다. 산화알루미늄을 50% 이상 포함하고 있는 보오크사이트를 수산화나트륨에 녹여서 알루미늄 산 나트륨액을 만든 후 알루미늄 분을 추출하여 전기분해에 의해서 금속 알루미늄이 제조된다. 사용되는 알루미늄시료의 순도가 높을수록, 열처리에 의한 결정성을 좋게 만들수록, 균일한 나노다공성 알루미늄을 만드는데 적합하다. 일반적으로 알루미늄은 산소에 대한 화학친화력이 높아 표면에 얇고 치밀한 자연 산화피막을 형성하며, 그 산화물은 극히 안정하여 알루미늄의 표면에 인위적으로 산화피막을 형성시켜서, 내식성과 내마멸성이 증가된, 취사도구, 건축, 장식, 전기통신기기, 광학기기, 기계부품과 같은 광범위한 용도로 많이 이용되어 왔다.

알루미늄의 산화피막은 전해질용액에서 알루미늄을 양극으로 하여 전기를 가하는 양극산화(anodic oxidation)법으로 형성시킨다. 나노다공성 알루미늄의 구조와 양극산화의 모식도는 Fig. 1에서 보여

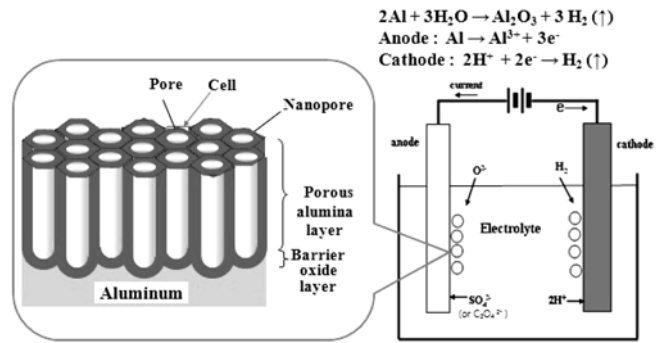
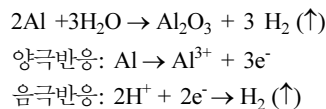


Fig. 1. Structure of nanoporous alumina and schematic illustration of anodization.

준다. 2가산 전해질용액에서 양극에 알루미늄을 연결하고 Pt전극을 음극에 연결하여 전해질에 따른 최적 조건의 전압을 가하면 알루미늄의 표면에서 규칙적인 배열을 이루는 나노다공성 알루미늄산화피막이 형성된다. 이러한 과정을 양극산화라 하며 이에 대한 전체반응식을 간단히 표현하면, 다음과 같다.



음극에서는 환원반응으로 양극반응에서 생성된 전자를 소모하여 수소가 발생하고, 양극에서는 알루미늄 금속이 산화되어 전자를 생성하고 알루미늄 이온과 양극표면에 발생하는 산소이온이 결합하여 알루미늄 표면에 산화 알루미늄 피막(anodic aluminum oxide; AAO)이 형성된다. AAO 로 많이 알려진 나노다공성 알루미늄 틀(nanoporous alumina template) 구조는 육각형 밀집배열(hexagonal close-packed array) 구조로 육각형 모양의 셀(cell) 중심에 알루미늄 기판과 수직을 이루는 원통형의 동공을 갖는 다공성층(porous alumina layer)과 알루미늄과 알루미늄의 경계면 바닥에 배리어층(barrier layer)이 형성된 구조를 갖고 있다[17]. 알루미늄 산화피막은 양극산화 시 사용되는 전해질에 따라 형성전압에 의존하여 규칙적인 배열이 생성되며, 전압에 비례하여 셀의 크기가 영향을 받는다[18].

2-2. 나노다공성 알루미늄 마스크의 제조

나노다공성 알루미늄(nanoporous alumina)를 규칙적으로 잘 배열된 형태로 제조하는 방법으로 1995년 일본의 H.Masuda 그룹에 의해 보고된 2단계 양극 산화 과정(two-step anodization process)의 방법이 있다[19]. 2단계 양극 산화 과정을 통한 나노다공성 알루미늄 마스크의 제조 과정의 모식도를 Fig. 2에서 보여준다. 균일한 나노다공성 알루미늄을 제조하기 위한 표면의 전처리 과정으로 알루미늄 표면 산화층과 압연자국 등을 제거하기 위해 전기화학적 전해연마의 표면 전처리 과정을 실시한다. 이러한 전해연마의 표면 전처리 과정으로 거울과 같은 깨끗한 표면의 알루미늄 표면을 얻을 수 있다. 첫 번째 양극산화는 2개의 전극 시스템을 사용하여, 알루미늄을 양극으로 사용하고 백금전극을 음극으로 사용하여 전해질에 따른 일정한 전압을 가하여 준다. 양극 산화 동안 전해질의 온도는 $3 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 저온의 상태를 유지하고, 시료에서 발생하는 열의 확산을 가속시키기 위해 마그네틱 바로 규칙적으로 제어한다(규칙적인

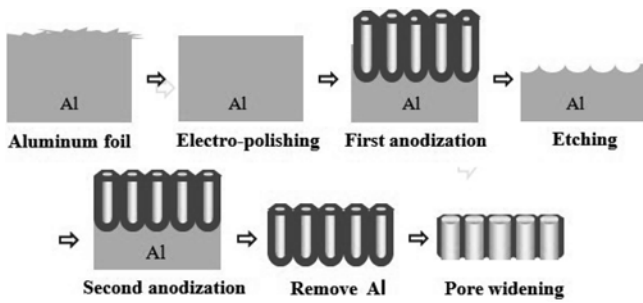


Fig. 2. Schematic diagram of experimental process of nanoporous alumina mask.

저어주기가 없으면 국부적인 열 발생은 안정한 산화층 성장을 방해하고, 산화 층을 파괴한다). 첫 번째 양극산화에 의해 알루미늄기판의 표면에 형성된 다공성 알루미늄의 피막을 크롬산과 인산의 혼합 용액에서 제거한 후, 첫 번째 양극산화 조건과 같은 조건에서 두 번째 양극산화를 실시한다. 양끝이 뚫려있는 구조의 알루미늄 마스크의 제조를 위해 알루미늄 층을 염화수은 용액에서 녹여내고 알루미늄의 배리어층을 녹여내고 동공의 직경을 크게 하기 위하여 인산용액에서 동공 넓힘 과정(pore widening treatment)을 실시하여 양끝이 뚫린 나노다공성 알루미늄 마스크를 제조한다.

알루미늄 마스크의 준비과정에서 알루미늄 표면의 변화형태를 Fig. 3에서 보여준다. Fig. 3(a)는 0.3 M 옥살산 용액에서 40 V의 일정한 전압을 가하여 첫 번째 양극산화 후의 다공성 알루미늄의 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 관찰한 사진이다. 첫 번째 양극산화에 의해 형성된 알루미늄의 표면은 불균일 함을 볼 수 있다. 양극산화에 의해 형성된 알루미늄의 표면을 에칭 과정을 통하여 녹여낸 후, 첫 번째 양극산화 조건과 같은 조건에서 두 번째 양극산화를 실시하여 형성된 나노다공성 알루미늄 표면 형태는 Fig. 3(b)과 같다. 육각형 밀집모양의 셀이 매우 규칙적인 형태로 배열되어 있음을 볼 수 있고, 형성된 셀의 크기는 105 ± 5 nm, 동공의 직경은 ~ 33 nm이다. 동공의 크기는 인산용액에서 동공넓힘 과정에 의해 에칭 시간에 의해 제어할 수 있다. Fig. 3(c)은 옥살산 용액에서 40 V의 산화전압에서 제조된 다공성 알루미늄을 인산용액에서 50분간 동공넓힘을 실시 한 후에 동공의 직경이 90 nm로 제작된 SEM이미지를 보여준다.

나노구조물을 형성시키는 마스크로 사용되기 위하여 가장 중요한 나노다공성 알루미늄 마스크 준비과정은 마스크의 두께를 얇게 제조하는 것과 알루미늄의 배리어층을 완전히 녹여내는 일이다. 이를 위하여 먼저 선행되어야 할 일은 알루미늄 박막의 성장률을 측정하

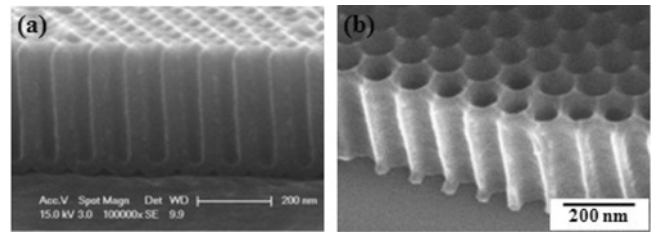


Fig. 4. SEM images of (a) Cross-section view of nanoporous alumina fabricated at 40 V in 0.3 M oxalic acid and (b) alumina mask with through-hole after pore widening treatment in 5 wt% H_3PO_4 at 30 °C.

여 양극산화시간을 조정하는 일이다. 다공성 알루미늄 피막의 두께는 양극산화시간에 비례하여 증가한다. 양극산화 시간에 따른 알루미늄박막의 두께를 측정하여 성장률을 계산하여 본 결과, 0.3 M 옥살산 용액에서 40 V의 산화전압을 가하여 양극산화를 실시할 때, 알루미늄 피막의 성장률은 2.9 m/hr이다[13]. Fig. 4(a)는 0.3 M 옥살산 용액에서 2차 양극산화 후의 다공성층과 배리어층이 존재하는 다공성 알루미늄 층의 단면의 SEM 이미지이다. Fig. 4(b)는 동공넓힘을 실시 한 후에 바닥부분의 배리어층을 완전히 제거한 양끝이 뚫린 알루미늄마스크의 SEM 이미지를 보여준다.

3. 나노다공성 알루미늄 마스크의 응용

3-1. 양자점(quantum dot) 제조

반도체 내에서 전도 띠(conduction band)에 있는 전자(electron)들과 가전자 띠(valence band)내에 있는 정공(hole)들은 공간적으로 세 방향으로 아무런 제약 없이 자유롭게 움직인다. 그러나 공간 상에서 한 방향에 대해 전자와 홀의 운동을 나노미터(nm) 크기 정도로 제한하게 되면, 그 방향으로의 운동은 자유롭지 못하게 되고 전자와 홀은 그 방향으로 양자화 효과를 느끼게 되어 에너지가 그 방향으로 불연속적인 값을 가지게 된다. 전자와 홀이 공간상의 3차원적인 세 방향 모든 방향으로 운동의 제한을 받게 만들면, 이 경우 전자와 홀은 모든 방향에 대해 양자효과를 느끼게 되고 에너지 역시 모든 방향에 대해 불연속적인 값을 가지게 된다. 이와 같은 상태를 “양자점(Quantum Dot)” 이라고 한다.

양자점(quantum dot)은 과학적인 현상에 대한 관심과 기술적인 응용성 때문에 많은 연구가 행해지고 있다. 양자점의 실용적인 연구는 크게 두 가지 분류로 진행된다. 첫 번째는 전자소자로 이용이고 두 번째는 광 소자로서의 이용이다. 전기적으로는 단전자소자(single electron device)의 구현을 위해[20], 광 소자로서의 이용은 낮

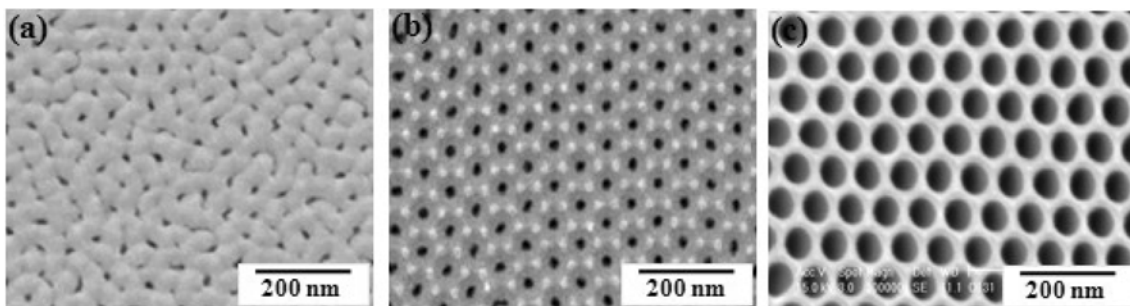


Fig. 3. Morphology variations of alumina surface in preparation process of nanoporous alumina mask (a) after first anodization (b) after second anodization at 40 V in 0.3 M oxalic acid, and (c) after pore widening treatment in 5 wt% H_3PO_4 at 30 °C for 50 min.

은 발진문턱전류를 갖는 반도체 레이저다이오드(laser diode)를 목적으로 연구되고 있다[21]. 양자점 구조는 레이저다이오드 소자 제작 시 온도에 따른 문턱 전류치 및 파장변화가 적어 우수한 온도특성을 나타낸다. 그 밖에도 양자점 광 증폭기의 경우 대역특성이 우수하고 편광특성이 없으며, 소모 전력이 적은 특성으로 인하여 향후 광섬유 증폭기를 대체할 수 있을 것으로 예견된다[22]. 이러한 광통신용 소자응용 외에도 양자점 적외선 검출기 및 광 저장장치 등 다양한 분야의 광소자 응용이 가능하다.

II-VI족 화합물 반도체는 근래에 많은 관심을 가지고 있는 청색 발광소자로부터 적외선 감지소자, 그리고 주로 국방과학에 이용되는 적외선 감지소자에 이르기까지 응용이 가능하다[21]. 간접천이형 에너지 띠 구조를 가지고 있는 IV족 반도체가 빛을 흡수하는 특성만 가지고 있는데 반해 직접천이형 에너지 띠 구조를 가지고 있는 II-VI족 화합물반도체는 빛을 받아들이는 특성 및 발광 특성을 동시에 가지고 있다. 청색 광 영역인 III-V족 화합물 반도체와 비교해보면 III-V족 화합물 반도체가 자외선에서 가시광선전역에 걸치는 에너지 띠를 가지고 있음에 비하여 II-VI족 화합물 반도체는 적외선에서부터 가시광선 전 영역에 걸치는 넓은 에너지 띠(band gap) 영역을 가지고 있다. 따라서 적외선 검출기, 발광소자 또는 광 전기 소자 등에 이들 II-VI족 화합물반도체를 응용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

MBE(molecular beam epitaxy)는 오늘날 초고진공 기술의 발전과 더불어 단 원자 층 수준의 두께까지 제어하는 수준까지 가능해졌으며, 이로 인해서 양자점과 같은 정교한 소자의 제작이 가능해졌다. 다른 성장기술과 달리 기판에 충돌하는 분자선과 기판의 최외각 원자 층 사이의 반응에 의한 표면 동역학 과정에 의해 성장이 제어되며, 모든 결정 성장 방법 중 가장 낮은 온도에서 결정성장이 가능하므로 온도에 의한 고상 확산(solid state diffusion)의 영향이 없으며, 이로 인해 성장 합금의 조성과 도핑을 급격히 조절할 수 있다. 또한 원료물질(source)의 온도를 매우 정밀하게 조절하는 것이 가능하여 분자선과 결정의 성장 조건을 정교하게 제어할 수 있다. 오늘날 분자선 에피 성장법의 전형적인 성장 속도는 1Å/sec로 기판에 도달한 층은 매우 평탄하다. 또한 분자선원의 공급을 제어하는 셔터의 속도는 한 원자 층이 성장하는 속도보다 빠르므로 성장을 한 원자 층 단위로 제어할 수 있다. 반도체 생장에 있어서 가장 중요한 것은 기판과 성장 물질간의 격자 상수가 얼마나 부합되는가에 있다. 그 이유는 반도체에 변형력이 가해지면 반도체 내 전자의 에

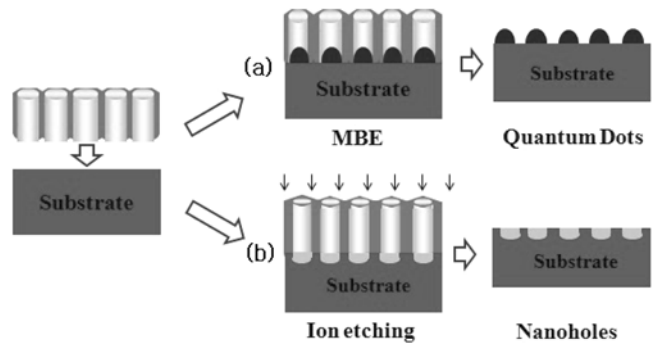


Fig. 5. Schematic diagram of fabricating nanostructure materials such as (a) quantum dots and (b) nanoholes by using nanoporous alumina mask.

너지밴드 구조가 변화되기 때문이다. 현재까지의 연구에서, 박막의 성장에 영향을 미치는 요소들로는 기판의 특성(격자상수, 부 정합도, 결정성, 기판표면의 오염 등등), 증착 시 기판온도, 증착 속도 및 박막의 두께 등이 있다[23].

지금까지 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 양자점의 생장은 크게 두 가지 방법으로 분류된다. 첫 번째 방법은 Stranski-Krastanov (S-K) 형태를 이용한 자발형성 방법(self-assembled growth)이다. 이러한 방법으로 CdTe와 ZnTe의 격자 부정합이 InAs/GaAs, 그리고 CdSe/ZnSe($\Delta a/a = 7\%$)와 거의 유사하게 약 6.2%로 크기 때문에 strain 효과로 인해서 ZnTe 위에 CdTe/ZnTe의 양자점을 형성시키면 크기가 작고 아주 고 밀도의 CdTe/ZnTe의 양자점을 성장시킬 수 있다[24]. 두 번째 방법은 패턴이 형성된 CdTe 양자우물을 식각하여 양자점을 형성하는 방법이 있다[25]. 그러나, 이와 같은 방법을 사용하는 경우에는 패턴을 만드는 과정에서 생기는 결함과 고 밀도의 양자점을 성장할 수 없다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완해서 균일한 크기의 고밀도의 양자점 배열을 만드는 방법으로 알루미늄나 마스크를 사용하는 방법이 시도되었다[13].

알루미늄나 마스크를 사용하여 MBE법을 이용하여 반도체 기판 위에 양자점을 생성시키는 실험과정에 대한 모식도를 Fig. 5(a)에서 보여준다. 알루미늄나 마스크를 GaAs기판에 놓고 MBE방법으로 고진공 상태에서, 기판온도, Cd, Te의 원료 물질의 온도 등을 조절하여 CdTe양자점을 성장시켰다. 양자점 성장을 위해 사용된 알루미늄나 표면의 SEM사진은 Fig. 6(a)와 같다. 최적 성장조건에서 GaAs 기판 위에 CdTe양자점을 성장시킨 후, 알루미늄나 마스크를 제거한

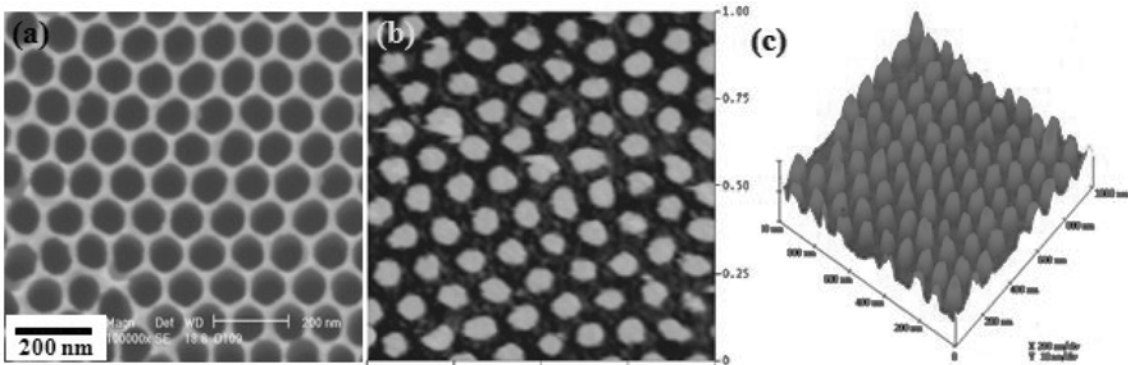


Fig. 6. Fabrication of quantum dot by using nanoporous alumina mask; (a) SEM image of nanoporous alumina mask and AFM images(scale: 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) (b) of the one-dimensional and (c) of the three-dimensional CdTe quantum dots were grown on GaAs substrate by molecular beam epitaxial method.

후의 CdTe표면의 SEM 사진은 Fig. 6(b)와 같고, GaAs기판 위에 성장된 CdTe양자점의 3차원의 AFM사진은 Fig. 6(c)와 같다. GaAs기판과 CdTe물질 사이의 커다란 격자 부 정합(~14%)에도 불구하고 성장된 양자점의 크기가 알루미늄마스크의 동공의 크기와 같은 형태로 형성됨을 Fig. 6(a)과 Fig. 6(b)에서 볼 수 있다. 300 nm이하의 얇은 두께의 알루미늄마스크를 사용하였을 때 마스크와 똑 같은 패턴의 양자점 배열을 형성시킬 수 있었다. 알루미늄 마스크의 두께가 두꺼우면 양자점이 마스크의 패턴대로 잘 성장되지 않았는데 이러한 원인으로서는 알루미늄의 동공의 긴 채널이 Cd와 Te의 통과를 막기 때문으로 여겨진다. 양자점의 크기와 밀도는 사용된 알루미늄 마스크에 제어 할 수 있으며, 실제로 알루미늄의 양극산화조건을 제어하여 더 작은 동공의 크기와 더 높은 밀도를 갖는 알루미늄마스크를 제조하여 마스크와 같은 패턴을 갖는 CdTe양자점을 제조하였다[13]. 나노양자 소자의 응용을 위하여는 크기와 밀도가 제어된 균일한 양자점 제조가 기초기술이며, 알루미늄마스크를 이용한 양자점의 제조는 양자점의 크기와 공간배치를 제어할 수 있는 가능성을 시사하며, 전자-광학적인 소자의 성능개선에 기여할 수 있는 부분이 많이 있으리라 여겨진다.

3-2. 나노홀(nanohole)의 제조

용액 내에서 화학반응을 이용하여 표면을 깎는 방법인 습식에칭(wet etching) 방법과 달리 용액을 사용하지 않는다는 의미의 건식 에칭(dry etching) 또는 건식식각 방법의 일종인 반응성 이온 에칭(Reactive ion etching; RIE)은 에칭 가스를 플라즈마 상태로 만들어 상하 전극을 이용하여 플라즈마 상태의 에칭 가스를 반도체 기판의 표면에 충돌시켜, 물리적인 충격과 화학반응의 결합에 의하여 표면을 깎아 내는 방법으로 반도체 기판 위에 디바이스를 제조하기 위한 주요한 패턴방법으로 사용되어왔다. 반도체 기판 위에 나노크기의 패턴을 제조하기 위한 건식식각 패턴마스크로서 나노다공성 알루미늄의 구조를 이용한 연구가 진행되었다[14-16]. 나노다공성 알루미늄을 이용한 건식 식각 패턴방법으로 규칙적인 나노구조체 제조가 가능하며 기존의 패턴방법을 이용한 방식과 비교하여 비용절감이 가능하고 효과적인 새로운 패턴형성방법이다[15]. 나노다공성 알루미늄을 패턴마스크로 사용하여 RIE에 의한 건식식각 방법을 이용하여 Si 기판 위에 나노홀을 형성하였다[26, 27]. 발광효율을 증가시키기 위해 LED(light emitting diode)용 반도체 기판 위에 표면 거칠기(roughening)를 형성함으로써 광 추출 효율을 증가시켜 발광효율을 증가시킨 연구가 발표되었다[28]. InGaN/GaN의 표면 위에 알루미늄을 증착시킨 후 양극 산화시켜, InGaN/GaN 표면 위에 형성된 다공성 알루미늄으로부터 빛의 추출효율의 증가에 대한 연구가 진

행되었고[29], InP반도체 기판 위에 나노다공성 알루미늄을 패턴마스크로 사용하여 건식식각 방법을 이용하여 InP반도체 기판 위에 나노홀을 형성시키고 나노홀이 형성된 부분과 나노홀이 없는 반도체 기판의 광학적 특성을 비교한 결과 표면에 나노홀이 있는 InP반도체 기판의 광학적 발광효율이 매우 증가함을 보여준다[30].

알루미늄마스크를 이용하여 반도체 기판 위에 나노홀(nanohole)을 제조하는 실험과정에 관한 모식도를 Fig. 5(b)에서 보여준다. 나노다공성 알루미늄의 마스크를 제작하여 GaAs기판 위에 놓으면 300 nm이하의 매우 얇은 알루미늄 마스크의 경우, 반데르발스 결합(Van der Waals bond)에 의해 GaAs기판 위에 붙는다[12]. 마스크의 두께가 500 nm인 경우에도 GaAs기판 위에 알루미늄 마스크를 붙이는 경우, 시료를 거꾸로 놓아도 떨어지지 않고 기판 위에 잘 부착되었다. 반도체 기판 위에 알루미늄마스크를 붙인 시료를 ICP-RIE(coupled plasma reactive ion etching)의 음극 기판 위에 놓고, SiCl₄: Ar(15:5)의 고정된 기체의 비로, 식각(etching)을 실시 하였다. 이 식각 조건 하에서 GaAs기판은 0.59 μm/min의 에칭 속도로 식각 된다. SiCl₄/Ar계의 건식식각용 가스를 사용하는 경우에, 알루미늄 마스크의 동공의 크기가 나노미터 크기이므로 알루미늄마스크로 덮여있는 부분과 덮여 있지 않은 부분의 두께를 측정하여 식각속도를 비교한 결과, GaAs기판에 비해 식각이 10배 느리게 진행됨을 알 수 있었다. ICP-RIE의 건식 식각 후, 기판 위에 알루미늄마스크는 인산과 크롬산의 65의 혼합용액에서 몇 시간 동안 녹여낸다. 사용된 기체는 기판으로 사용된 종류에 따라 다르며, ICP-RIE에 의해 여기 된 기체들은 반도체 기판 위에 패턴마스크로 사용한 나노다공성 알루미늄의 동공을 통과하여 GaAs 기판 표면에 효과적으로 반응하여 나노홀을 형성시켰다.

GaAs기판 위에 알루미늄마스크를 패턴마스크로 ICP-RIE의 건식식각을 통해 나노홀이 형성된 것을 Fig. 7에서 보여준다. 15초동안 건식 식각을 실시하고 알루미늄 마스크를 제거한 GaAs기판의 기울어진 측면의 SEM이미지는 Fig. 7(a)과 같다. 150초 동안 건식 식각을 실시하여 GaAs 기판 위에 균일한 크기의 GaAs나노 홀이 형성된 표면의 SEM이미지는 Fig. 7(b)과 같다. Fig. 7(b)에서 보여준 GaAs나노홀의 직경크기는 55 ± 5 nm이고 밀도가 $\sim 0.9 \times 10^{10}$ cm⁻²이었다. 150초 동안 ICP-RIE를 실시한 GaAs 단면의 SEM이미지는 Fig. 7(c)과 같다. 나노홀의 평균 깊이는 160 nm이고 바닥부분의 형태는 원추모양으로 식각되었다. 이러한 결과는 알루미늄 마스크를 나노크기를 갖는 건식 식각의 패턴마스크로서 사용할 수 있고, 에칭시간을 달리하여 반도체 홀의 깊이를 제어할 수 있다. 또한 양극산화 조건을 제어하여 나노다공성 알루미늄의 동공의 크기와 밀도를 제어하여 GaAs기판 위에 홀의 크기와 밀도를 제어할 수 있다[16].

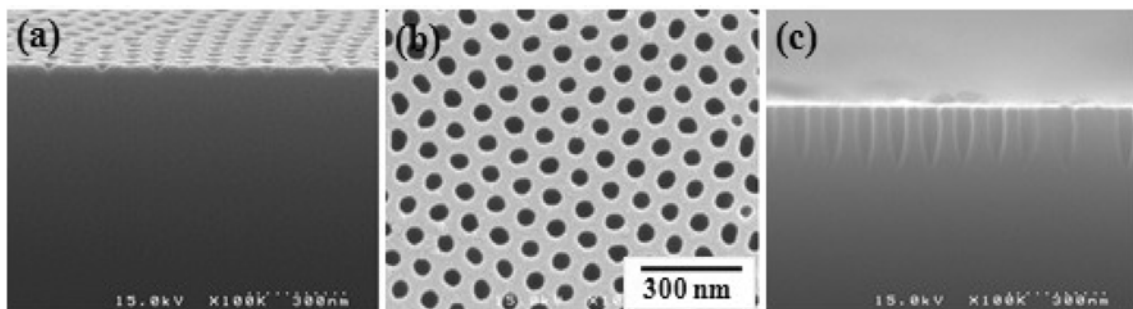


Fig. 7. SEM images of (a) oblique view of GaAs nanoholes etched for 15s and (b) top view and (c) cross sectional view of GaAs nanoholes etched for 150 s by ICP-RIE by using the alumina mask.

이러한 연구결과는 광학적 디바이스에 다양하게 응용할 수 있으며, 특히, LED용 반도체 기판 위에 균일한 나노홀의 형성은 나노홀이 없는 구조보다 광 추출 효율을 증가시켜 발광효율을 증가시키는 광학적 디바이스제조에 활용될 수 있으리라 여겨진다.

3-3. 나노막대(nanorod)의 제조

나노구조 중에서 매우 많은 응용범위를 가진 것이 나노와이어(nanowire)와 나노막대(nanorod)이다. 나노막대보다 좀더 긴 경우는 나노와이어라 불린다. 나노막대나 나노와이어는 기존에 구현할 수 없었던 다양한 기능을 가진 나노소자를 제조하는데 필수적이며 이들은 각종 전자소자 뿐만 아니라 바이오센서 등에서도 소자로 활용될 수 있다[31-34].

반도체 나노막대는 탄소 나노소재처럼 다양한 나노 전자소자를 만들 수 있다. 반도체 나노막대에 적당한 양의 불순물을 넣어 n형(전자의 이동으로 전류가 흐르는 반도체)과 p형(정공(hole)의 이동으로 전류가 흐르는 반도체)으로 만들면 반도체 나노막대의 전기적·광학적 특성을 변화시킬 수 있다. 이러한 방법은 다양한 반도체 나노소자를 제작하는데 활용될 수 있다[35].

나노막대나 나노와이어를 이용하여 바이오센서(biosensor)에 응용하는 연구가 많이 진행되고 있다[36, 37]. 바이오센서에는 효소, 미생물, 동식물의 조직 등 생체물질을 이용한 센서, 생체에 적용할 수 있는 센서, 생체기능의 메커니즘을 모방한 센서 등이 있다. 현재 바이오센서의 가장 큰 흐름은 질병의 진단과 관련된 인체의 복잡한 시스템 내에서 감지 한계를 줄이는 것이다. 이러한 소자의 장점은 질병 진단에 있어서 초기 진단 정보와 바이오 테러 정보 등에 응용이 가능하다[36]. 또한, 아연 산화물 나노막대(ZnO nanorod)로부터 만들어진 새로운 종류의 세포내 pH 센서가 연구되었다[37]. 이 센서의 다른 독특한 장점은 체적 대비 표면 비율(surface-to-volume ratio)이 크고 독성이 없으며 pH 변화에 강하고, 안정적이며 가역의 신호를 생산한다는 것이다. 또한 다양한 화학약품에도 안정하다. 이러한 센서를 사용하여 살아 있는 단일 세포에 존재하는 특별한 위치의 화학물질의 종류를 탐침하는 것이 가능하고, 또한 세포의 세포내 pH 값의 변화로 건강한 세포와 그렇지 않는 세포 사이를 구별할 수 있는 센서로 활용할 수 있다고 발표되었다[37].

나노와이어의 다른 응용으로 ZnO 나노와이어를 이용한 나노수준의 발전기가 발표되었다[38]. ZnO 나노와이어 발전기는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는 피에조(Piezo) 현상을 이용한 것이며 이러한 나노수준의 발전기는 체내에서 혈압이나 암세포 등을 탐지하는 무선 바이오센서의 전원용으로 사용될 수 있다고 한다[38].

산화아연(ZnO) 나노막대는 자외선 발광소자, 센서, 고집적 메모리소자, 태양전지 등 여러 분야에서 연구되고 있다. 또 비정질 산화물, 실리콘, 금속 등 여러 가지 기판을 사용할 수 있어 차세대 디스플레이와 나노센서 등 다양한 소자로 활용할 수 있다. 이 같은 장점을 이용해 낮은 전압에서도 빛을 방출하는 손톱 크기의 디스플레이 제조가 가능할 수 있다고 발표되었다[39].

물리적, 화학적 성질을 아주 쉽게 조절한 아주 작은 크기의 나노구조체는 인코딩(encoding) 응용 분야에 매우 각광 받는 후보물질이다. 특히 화학적으로 다른 서열, 크기와 위치를 가지는 긴 나노막대(nanorods)는 분자를 분석하는 시스템에서 중요한 정보를 읽을 낼 수 있다. 이러한 나노막대 코드는 다른 금속 구간의 반사나 화학 라벨의 형광으로 정보를 읽어 낼 수 있다. 이러한 기술들은 지금까지

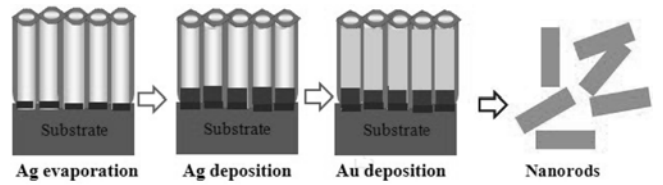


Fig. 8. Schematic diagram of fabricating nanorod by using nanoporous alumina mask.

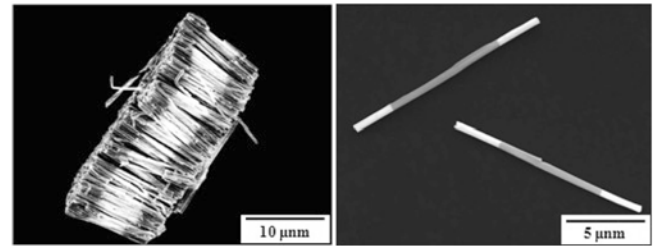


Fig. 9. SEM images of Ag-Au rods.

해결하지 못한 여러 가지 문제점들을 해결할 수 있게 되었다. 또한 매우 정확하게 금 나노입자의 사이를 제어한 나노디스크 어레이를 만들어 실제적인 바코드(barcodes)와 같이 사용이 가능하게 만들었다[40]. Mirkin은 나노다공성 알루미늄을 이용하여 나노막대를 제조한 후 알루미늄을 녹여낸후 나노막대를 기판 위에 놓고 물질을 증착하여 나노 와이어 위에 식각하는 OWL(on-wire lithography methodology)방법을 이용하여 나노디스크 어레이를 제조하였다[41].

나노다공성 알루미늄의 구조를 이용한 나노막대의 제조과정을 보여주는 모식도가 Fig. 8에서 제시되었다. 나노 알루미늄 마스크를 기판위에 놓고 Ag를 열증착법(thermal evaporation)로 알루미늄 마스크 내에 증착한 후, Ag를 전기화학적으로 좀 더 증착한다. 질산 용액(HNO₃)에서 Ag증착을 녹여내고 수산화나트륨 용액(NaOH solution)에서 나노다공성 알루미늄을 녹여낸 후, 용액을 원심분리기를 이용하여 여러 번 세척한 후 Au나노막대를 자석을 이용하여 얻을 수 있다. 동일한 방법으로 제조한 Au-Ni-Au 나노막대의 SEM 이미지를 Fig. 9에서 보여준다. 모여진 Au-Ni-Au 나노막대와 각각의 Au-Ni-Au 나노막대를 보여준다. 이는 용액상에서 합성에 의해 단일 성분의 나노막대를 제조하는 기존의 방법과는 달리 다성분으로 구성된 나노구조물을 지름과 길이를 제어하면서 손쉽게 제작할 수 있다는데 연구의 의의를 가진다.

나노다공성 알루미늄의 구조를 이용한 나노막대의 제조는 알루미늄의 지름과 길이로 나노막대의 지름과 길이를 제어할 수 있고 사용할 수 있는 물질도 금속 외에 세라믹류나 반도체물질, 고분자 물질, 바이오물질 등을 이용한 다양한 형태의 나노구조물의 제작하는데 매우 적합하며 바이오센서, 생체물질의 분리, 유전자 전달체 등 바이오 분야로의 응용 가능성도 매우 높을 것으로 기대된다.

4. 맺음말

현재 메모리, 비메모리 반도체 분야를 비롯하여, 통신 디스플레이 관련 정보기술(information technology) 분야가 우리 경제의 중심역할을 하고 있다. 이러한 고도 경제 발전경향과 더불어 차세대 우리 경제의 중심에 서게 될 산업화 과제에 나노기술(nano technology)이 미래산업기술로 유력하다. 나노기술을 실현시키기 위해서는 나노물

질의 합성이나 나노구조물의 제조가 가장 기초적인 기술이며, 질병 조기진단, 질병 치료, 생체 대체물질, 유전자 치료 등의 차세대 의료기술의 개발에 이들 나노기술과 융합한 바이오테크놀로지(bio technology)이 현재 세계적으로 활발히 연구되고 있다. 이러한 시점에서 현재 식각 방법을 이용한 반도체 제조 공정은 선평의 크기를 수십 nm 정도의 크기로 제어하여 그 집적도를 증가시키고 있으나, 고비용과 대면적 한계 등의 많은 문제에 부딪히고 있다. 이를 극복하기 위한 방법으로 다공성 알루미늄과 같은 나노물질을 이용한 나노구조물의 제조는 전기-자기적, 광학적인 나노디바이스 제조를 위한 나노구조물의 제작을 위해 광범위하게 활용할 수 있을 뿐만 아니라, IT와 BT-NT를 융합하는 새로운 분야의 새로운 형태의 전자소자의 구현을 위해 다양하게 응용할 수 있으리라 기대된다.

감 사

이 연구는 환경부가 설립한 차세대핵심환경기술개발사업과 교육과학기술부 지원의 한국과학재단 원자력연구개발사업(M20706010003-08M0601-00310)에 지원을 받아 진행되었으며 서강대학교 화공생명공학과 최청송 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

- Lee, I. G., Kim, K., Jeon, S. C., Kim, J. S., and Lee, H. M., "Nanophotonics of Hexagonal Lattice GaN Crystals Fabricated Using an Electron Beam Nanolithography Process," *Int. J. Prec. Eng. Manufac.*, **7**, 14-17(2006).
- Watson, J. A., Brown, C. L., Myhra, S. and Watson, G. S., "Two-dimensional Stick-Slip on a Soft Elastic Polymer: Pattern Generation Using Atomic Force Microscopy," *Nanotechnology*, **17**, 2581-2589(2006).
- Kim, S. H., Lee, K. D., Kim, J. Y., Kwon, M. K. and Park, S. J., "Fabrication of Photonic Crystal Structures on Light Emitting Diodes by Nanoimprint Lithography," *Nanotechnology*, **18**, 055306(5pp) (2007).
- Lee, S. W., Sanedrin, R. G., Oh, B.-K. and Mirkin, C. A., "Nanostructured Polyelectrolyte Multilayer Organic Thin Films Generated Via Parallel Dip-Pen Nanolithography," *Adv. Mater.*, **17**, 2749-2753(2005).
- Lee, S. W., Oh, B.-K., Sanedrin, R. G., Salaita, K. and Mirkin, C. A., "Biologically Active Protein Nanoarrays Generated Using Parallel Dip-Pen Nanolithography," *Adv. Mater.*, **18**, 1133-1136 (2006).
- Haginoya, C., Ishibashi, M. and Koike, K., "Nanostructure Array Fabrication with a Size-Controllable Natural Lithography," *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2934-2936(1997).
- Jung, M., Kim, H. G., Lee, J. K., Joo, O. S. and Mho, S.-I., "EDLC Characteristics of CNTs Grown on Nanoporous Alumina Templates," *Electrochimica Acta*, **50**, 857-862(2004).
- Jeong, S. H., Hwang, H. T., Jeong, Y. and Lee, K. H., "Template-based Carbon Nanotubes and Their Application to a Field Emitter," *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2052-2054(2001).
- Masuda, H., Yasui, K. and Nishio, K., "Fabrication of Ordered Arrays of Multiple Nanodots Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask," *Adv. Mater.*, **12**, 1031-1033(2000).
- Xiao, Z., Zhang, L., Tian, X. and Fang, X., "Fabrication and Structure Characterization of Porous Tungsten Oxide Nanowire," *Nanotechnology*, **16**, 2647-2650(2005).
- Oh, B.-K., Park, S. P., Millstone, J. E., Lee, S. W., Lee, K.-B. and Mirkin, C. A., "Separation of Tricomponent Protein Mixtures with Triblock Nanorod," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11825-11829 (2006).
- Mei, X., Kim, D., Guo, Q. X. and Ruda, H. E., "Molecular-Beam Epitaxial of GaAs and InGaAs/GaAs Nanodot Arrays Using Anodic Al₂O₃ Nanohole Array Template Masks," *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 361-363(2002).
- Jung, M., Park, H. L. and Mho, S.-I., "Long-Range-Ordered CdTe/GaAs Nanodot Arrays Grown as Replicas of Nanoporous Alumina Masks," *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 133121-1~133121-3 (2006).
- Nakao, M., Oku, S., Tamamura, T., Yasui, K. and Masuda, H., "GaAs and InP Nanohole Arrays Fabricated by Reactive Beam Etching Using Highly Ordered Alumina Membranes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 1052-1055(1999).
- Guo, Q., Tanaka, T., Nishio, M., Ogawa, H., Mei, X. and Ruda, H., "Fabrication of ZnTe Nanohole Arrays by Reactive ion Etching Using Anodic Alumina Templates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L118-L120(2002).
- Jung, M., Lee, S., Jhon, Y. M., Mho, S.-I., Cho, J., Woo, D., "Nanohole Arrays with Sub-30 nm Diameter Formed on GaAs Using Nanoporous Alumina Mask," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 4410-4412(2007).
- Keller, F., Hunter, M. S. and Robinson, D. L., "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411-419(1953).
- Li, A. P., Muller, F., Briner, A., Nielsch, K. and Gosele, U., "Hexagonal Pore Arrays with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina," *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023-6026(1998).
- Masuda, H. and Fukuda, K., "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina," *Science*, **268**, 1466-1468(1995).
- Leobandung, E., Guo, L. and Chou, S. Y., "Single Hole Quantum dot Transistors in Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2338(1995).
- Saito, H., Nishi, K., Ogura, I., Sugou, S. and Sugimoto, Y., "Room-Temperature Lasing Operation of a Quantum-Dot Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser," *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3140-3142(1996).
- Jaros, M., "Physics and Applications of Semiconductor Microstructures," *Oxford University Press*(1989 in press).
- Kahn, I. K., "The Growth and Structure of Single Crystal Film," *McGraw-Hill*(1970 in press).
- Kim, T. W., Choo, D. C., Lee, D. U., Lee, H. S., Jang, M. S. and Park, H. L., "Coalescence and Electron Activation Energy in CdTe/ZnTe Nanostructures," *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 487-489(2002).
- Choi, B. H., Park, C. M., Song, S.-H., Son, M. H., Hwang, S. W., Ahn, D. and Kim, E. K., "Selective Growth of InAs Self-Assembled Quantum Dots on Nanopatterned SiO₂/Si Substrate," *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1403-1405(2001).
- Shingubara, S., Okino, O., Murakami, Y., Sakaue, H. and Takahagi, T., "Fabrication of Nanohole Array on Si Using Self-Organized Porous Alumina Mask," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 1901-

- 1904(2001).
27. Crouse, D., Lo, Y. H., Miller, A. E. and Crouse, M., "Self-ordered Pore Structure of Anodized Aluminum on Silicon and Pattern Transfer," *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 49-51(2000).
 28. Fujii, T., Gao, Y., Sharma, R., Hu, E. L., DenBaars, S. P. and Nakamura, S., "Increase in the Extraction Efficiency of GaN-Based Light-Emitting Diodes Via Surface Roughening," *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 855-857(2004).
 29. Jung, M., Lee, S., Byun, Y. T., Jhon, Y. M., Kim, S. H., Woo, D.-H. and Mho, S.-I., "Characteristics and Fabrication of Nanohole Array on InP Semiconductor Substrate Using Nanoporous Alumina," *Microelectronics Journal*, **39**, 526-528(2008).
 30. Kim, K. J., Choi, J. H., Bae, T. S. Jung, M. and Woo, D. H., "Enhanced Light Extraction from Nanoporous Surfaces of InGaN/GaN-Based Light Emitting Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6682-6684(2007).
 31. Wang, X., Summers, C. J. and Wang, Z. L., "Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays," *Nano Lett.* **4**, 423-426 (2004).
 32. Park, W. I., Kim, J. S., Yi, G.-C. and Lee, H.-J., "ZnO Nanorod Logic Circuits," *Adv. Mater.*, **17**, 1393-1397(2005).
 33. Kim, J. S., Park, W. I., Lee, C.-H. and Yi, G.-C., "ZnO Nanorod Biosensor for Highly Sensitive Detection of Specific Protein Binding," *J. Korean Phys. Soc.*, **49**, 1635-1639 (2006).
 34. Gooding, J. J., "Nanoscale Biosensors: Significant Advantages over Larger Devices?," *Small*, **2**, 313-315(2006).
 35. Hayden, O., Zheng, G., Agarwal, P. and Lieber, C. M., "Visualization of Carrier Depletion in Semiconducting Nanowires," *Small*, **3**, 2048-2052(2007).
 36. Yan, H. and Xu, B., "Towards Rapid DNA Sequencing: Detecting Single-Stranded DNA with a Solid-State Nanopore," *Small*, **2**, 310-312(2006).
 37. Huff, T. B., Hansen, M. N., Zhao, Y., Cheng, J.-X. and Wei, A., "Controlling the Cellular Uptake of Gold Nanorods," *Langmuir*, **23**, 1596-1599(2007).
 38. Gao, Y. and Wang, Z. L., "Electrostatic Potential in a Bent Piezoelectric Nanowire. The Fundamental Theory of Nanogenerator and Nanopiezotronics," *Nano Lett.*, **7**, 2499-2505(2007).
 39. Park, W. I. and Yi, G.-C., "Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN," *Adv. Mater.*, **16**, 87-90 (2004).
 40. Nicewarner-Peña, S. R., Freeman, G. R., Reiss, B. D., He, L., David J. Peña, D. J., Walton, I. D., Cromer, R., Keating, C. D. and Natan, M. J., "Submicrometer Metallic Barcodes," *Science*, **294**, 137-141(2001).
 41. Qin, L., Park, S., Huang, L. and Mirkin, C. A., "On-Wire Lithography," *Science*, **309**, 113-115(2005).