

Template Wetting Process에 의한 Pt 나노튜브 제작

황지훈 · 양비룡[†]

국립금오공과대학교 신소재시스템공학부

Pt Nanotubes by Template Wetting Process

J. H. Hwang, B. L. Yang[†]

Kumoh National Institute of Technology, Dept. of Materials Science and Engineering,
1 Yangho-Dong, Gumi-si, Gyeongbuk 730-701, Korea

Abstract Pt nanotubes with diameter of 200 nm were fabricated by simple and convenient method of Template-Wetting Process. Porous alumina membranes were prepared by 2 step anodic oxidation as the template. To improve wetting properties and lower surface energy, Pt solution was mixed with polymer. Polymer was removed completely during annealing. Grain growth process of Pt nanotubes during baking and furnace annealing was examined by FE-SEM and XRD.

(Received January 2, 2009; Accepted January 13, 2009)

Key word: Pt nanotube, Template, Wetting, Alumina, Annealing

1. 서 론

백금(Pt, Platinum)은 화학적 안정도 때문에 가장 유력한 전극 물질로 대두되고 있으며, 전극으로 사용할 경우 고유전체의 증착이 용이하고 누설전류 값의 최소화 등의 이점으로 인하여 활발히 연구되고 있다. nanotube나 nanorod는 일반 bulk와 비교해서 표면적과 부피 비율이 매우 높기 때문에 기억소자나 회로로 만든다면 초고집적 회로뿐만 아니라 집적도가 테라급인 기억소자도 구현 가능하다[1]. 본 연구에서는 초고집적 반도체 메모리용 고 신뢰성 3D nanotube capacitor 구현을 위하여 전극 물질인 Pt를 사용하여 nanotube 또는 nanorod를 단순하고 편리한 방법인 “Template Wetting Process”에 의하여 제작하였다.

2. 실험 방법

2.1 AAO(Anodic Aluminum Oxide) Template 제조

AAO는 500 μm 두께의 알루미늄을 양극산화하여

다공성 피막을 성장시켜 제작하였다. 전처리로 아세트산으로 Al 표면을 세척한 다음 표면의 거칠기와 자연 산화 피막의 제거를 위해 전해연마를 실시하였다. 전해액으로는 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7 : 2 : 1$ 의 비율로 소량의 CrO_3 을 첨가하여 사용하였다[2, 3].

직경이 200 nm 이상인 균일한 다공성 알루미늄막을 제작하기 위하여 10 wt % 인산을 사용하여 2단계 양극산화를 실시하였다. 음극으로는 백금을 사용하였고, 160 V 전압을 인가하여 0°C에서 30분 동안 1단계 양극산화한 후 60°C에서 6 wt % 인산과 1.8 wt % 크롬산 혼합용액으로 Al_2O_3 (Alumina layer)를 제거한 다음 1단계와 동일한 조건으로 1시간 동안 2단계 양극산화를 실시하였다. 기공의 크기를 넓히기 위해 5 wt % 인산으로 30°C에서 50분 동안 widening을 실시하여 AAO template를 제작하였다. 양극산화 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 Template Wetting Process

직경이 약 200 nm인 균일한 다공성 알루미늄막을 이용하여 그 위에 Pt polymer source를 떨어뜨린 후 일정시간동안 유지하고 열처리를 통하여

[†]E-mail : blyang@kumoh.ac.kr

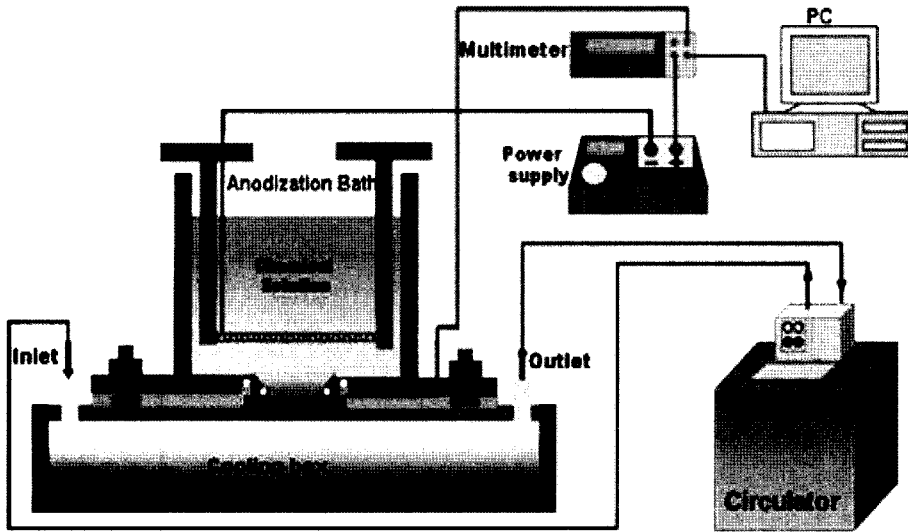


Fig. 1. Schematic diagram of anodic oxidation system.

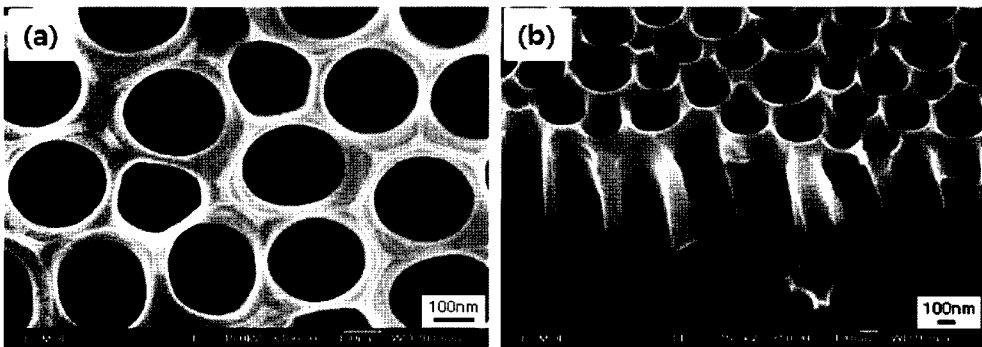


Fig. 2. FE-SEM image of AAO template (a) top view (b) cross-section view.

nanotube를 결정화시켰다. polymer는 wetting 특성을 높이고, template의 표면 에너지를 낮춰주기 위해서 첨가하였으며, 고온에서 열처리를 통해 완전히 제거가 되었다[4]. 30 wt % KOH를 이용하여 template를 완전히 제거한 후 FE-SEM에 의해 nanotube의 형성변화를 관찰하였으며, XRD에 의해 결정구조 변화를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2의 (a)는 2단계 양극산화를 실시한 다음 widening한 후의 FE-SEM 사진이다. 사진에서처럼 기공의 크기가 약 200 nm 정도로 균일하게 nanopore가 형성된 것을 볼 수 있다. (b)는 AAO tem-

plate의 단면 사진으로 pore의 길이가 약 1 μm 정도인 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 Pt polymer source를 알루미늄 막 위에 떨어뜨린 후 4분간 유지시킨 뒤 200°C에서 24시간 동안 baking하고 300°C에서 1시간 동안 annealing을 실시한 뒤에 30 wt % KOH로 알루미늄 막을 완전히 etching한 다음 초순수로 수차례 세척한 후 FE-SEM으로 관찰한 것이다. 이를 통해 Pt nanotube가 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 틀의 역할을 하고 있던 Al_2O_3 는 KOH에 의해서 녹아 없어지고 Pt tube들만 남게 되는 것이다. 사진에서는 바닥부분에 일부 남아있는 알루미늄에 의해서 tube들이 나란히 서 있는 모습을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 30 wt % KOH로 에칭시간을 늘려 알루

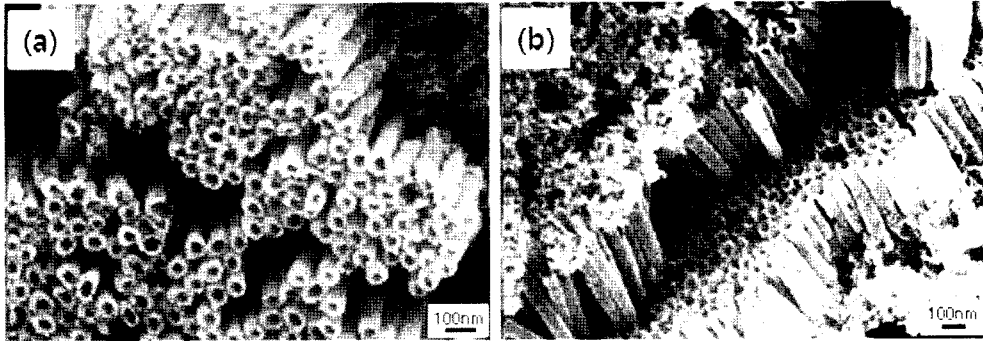


Fig. 3. FE-SEM image of Pt nanotube (a) top view (b) cross-section view.

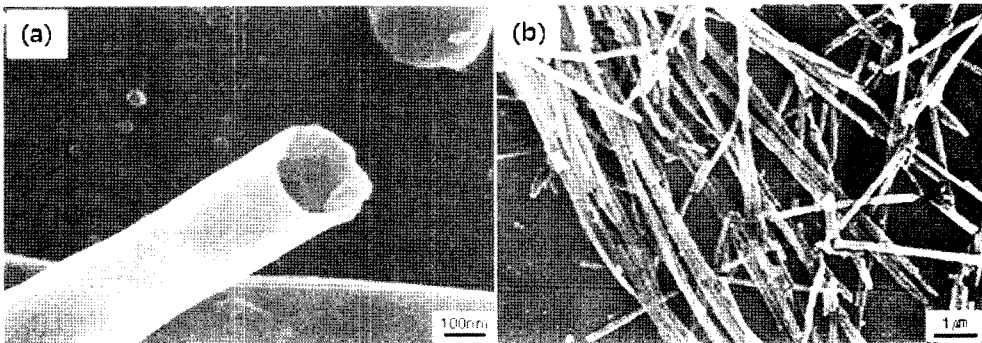


Fig. 4. FE-SEM image of Pt nanotubes prepared by annealing at 200°C for 24 hrs. (a) high-resolution (b) low-resolution

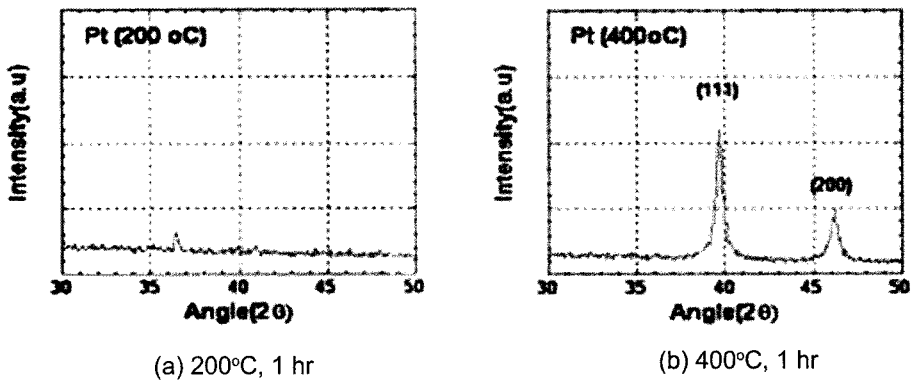


Fig. 5. X-ray Diffraction patterns of Pt nanotubes annealed at (a) 200°C-1 hr (b) 400°C-1 hr

미나를 완전 etching하여 세척과정을 거친 후 분리된 Pt nanotubes의 사진이다. 비교적 매끄러운 표면을 가지는 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 날개로 분리된 tube를 통해서 이 물질의 특성평가가 가능하다.

Fig. 5는 200°C에서 24시간 동안 1차 baking한 후 350°C에서 1시간동안 2차 baking한 샘플들을

O₂(g) 분위기의 관상로에서 (a)는 200°C에서 1시간을 (b)는 400°C에서 1시간을 annealing한 뒤 분석한 XRD data이다. Pt nanotube는 fcc의 결정구조를 가지고 있으며 (111), (200)에서 회절된 것을 알 수 있었다. 200°C보다 400°C에서 보다 강한 피크가 나타난 것으로 보아 400°C 이상에서 완전한 결정성장이 일어난 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 2단계 양극산화에 의해 직경이 약 200 nm인 균일한 다공성 알루미늄 막을 제작하였다. Pt nanotube는 간단하면서도 편리한 방법인 Template Wetting Process에 의해 형성하였으며, FE-SEM 분석 결과로 표면이 매끄럽고 직경이 200 nm인 Pt nanotube를 관찰하였다. 일반적으로 무기 물질은 높은 표면 에너지를 가지기 때문에 접촉각이 커서 wetting 효율이 떨어지게 된다. Lotus effect와 같이 표면 에너지가 커서 접촉각이 큰 경우에는 용액이 pore 벽으로 흘러내려가기보단 기판에서 그냥 흘러버리게 되므로 이를 방지하기 위해 접촉각을 줄여줄 필요성이 있다. 때문에 유기질인 polymer를 첨가함으로써 표면 에너지를 낮추어 template와 wetting source사이의 접촉각을 작게 하여 wetting 특성을 높일 수 있었으며, 고온 열처리에 의해 polymer는 완전히 제거되었다. XRD 분석 결과에서

nanotube들은 (111), (200)에서 회절이 일어났으며 fcc 결정구조를 가지고 있다.

Acknowledgment

본 연구는 금오공과대학교 교내학술연구비로 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yun Luo, Sung Kyun Lee, Herbert Hofmeister, Martin Steinhart, and Ulrich Gösele : Nano Lett, **4** (2004) 143.
2. 장윤희, 이창우, 함영민 : Hwahak Konghak, **36-5** (1998) 653.
3. 이창우, 함영민, 강현섭, 장윤희 : J. of Korean Ind & Eng. Chemistry, **9-7** (1998) 1047.
4. Martin Steinhart, Zhihong Jia, Andreas K. Schaper, Ralf B. Wehrspohn, Ulrich Gösele, and Joachim H. Wendorff : Adv. Mater, **15** (2003) 706.