

S-L-S 성장기구를 이용한 양질의 골드 나노선 합성

노임준¹, 김성현², 신백균¹, 조진우^{2,a}

¹ 인하대학교 전기공학부

² 전자부품연구원 에너지나노소재연구센터

Synthesis of Au Nanowires Using S-L-S Mechanism

Im-Jun No¹, Sung-Hyun Kim², Paik-Kyun Shin¹, and Jin-Woo Cho^{2,a}

¹ School of Electrical Engineering, INHA University, Incheon 402-751, Korea

² Energy Nano Material Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 463-816, Korea

(Received July 5, 2012; Revised October 4, 2012; Accepted October 10, 2012)

Abstract: Single crystalline Au nanowires were successfully synthesized in a tube-type furnace. The Au nanowires were grown by vapor phase synthesis technique using solid-liquid-solid (SLS) mechanism on substrates of corning glass and Si wafer. Prior to Au nanowire synthesis, Au thin film served as both catalyst and source for Au nanowire was prepared by sputtering process. Average length of the grown Au nanowires was approximately 1 μm on both the corning glass and Si wafer substrates, while the diameter and the density of which were dependent on the thickness of the Au thin film. To induce a super-saturated states for the Au particle catalyst and Au molecules during the Au nanowire synthesis, thickness of the Au catalyst thin film was fixed to 10 nm or 20 nm. Additionally, synthesis of the Au nanowires was carried out without introducing carrier gas in the tube furnace, and synthesis temperature was varied to investigate the temperature effect on the resulting Au nanowire characteristics.

Keywords: Au, Nanowires, Vapor phase, SLS (Solid-Liquid-Solid), Growth mechanism

1. 서 론

오늘날 나노기술 (NT)은 과학기술의 새로운 영역을 창출하거나 기존 소자의 고성능화로 IT (information technology), BT (biotechnology), ET (environmental technology)와 함께 신 산업혁명을 주도할 핵심 기술로 부각되고 있으며, 지속적으로 경제성장을 견인하고 기존 기술의 한계를 극복할 돌파기술로서 그 필요성이 날로 증대되고 있다. 특히, 금속 및 화합물 반도체로 만들어진 나노와이어, 나노벨트, 나노리본, 나노위스커 및 나노막대와 같은 일차원 나노 구조체

는 우수한 전기적, 광학적, 기계적, 열적 특성을 나타내고 있으므로, 화학 및 물리센서, 전계효과트랜지스터, 발광다이오드, 태양전지, 나노발전기 등, 여러 다양한 분야로의 응용이 기대되고 있다 [1,2]. 나노재료는 나노과학과 나노기술에 기반 한다 [3]. 일차원 나노 재료에 관하여 지난 수십 년 동안 많은 연구가 이루어져 왔다 [4]. 수~수십 나노미터의 잘 성장된 나노 와이어는 다양한 방법에 의해 제작되어 왔다 [5]. 일차원 나노 구조체를 얻는 방법은 크게 두 가지가 있다: (1) top-down 방식, (2) bottom-up 방식. 일반적으로 top-down 방식은 리소그래피 기술을 이용하여 식각/가공하는 기술이고, bottom-up 방식은 촉매 등을 이용하여 기상 및 액상 기술로 일차원 나노구조

a. Corresponding author: baron@keti.re.kr

체를 성장시키는 기술이다. 특히 bottom-up 방식은 나노기술의 핵심으로 지금까지 많은 성공적인 합성 방법이 개발되어져 왔다. 나노선의 성장은 일반적으로 VLS (vapor-liquid-solid) 방식과 SLS (solid-liquid-solid) 방식으로 나뉜다. VLS 방식은 1,000°C에서 CVD (chemical vapor deposition) 공정으로 금속촉매를 이용하여 실리콘 나노선을 성장시키는 것으로, Ellis와 Wagner에 의해 제안되었다 [6]. VLS 메커니즘은 나노사이즈의 액상합금 형태의 촉매 내에 가스화된 전구체들이 용해되면서부터 시작된다. 일단 액상화된 촉매 액적 (droplet)은 전구체와 함께 과포화 상태에 이른다. 이후 고체 상태의 나노선이 성장한다. 이처럼 기체-액체-고체 상태를 거쳐 나노선이 성장되는 공정을 VLS로 명명한다 [6]. SLS 공정에서는 기판 위에 금속 박막을 얇게 증착한 후 이것에 높은 열을 가한다. 이때 가스 형태의 전구체는 없다. 고온 하에서 표면에 형성된 액상화된 금속 액적이 기판으로부터 확산에 의해 고체 상태의 나노선으로 성장한다. 이와 같이 고체-액체-고체 상태를 거쳐 나노선이 형성되는 공정을 SLS라 명명한다. 이렇게 성장된 나노선은 대부분 고순도이고 단결정화 되어있다. 본 연구에서는 미래기술의 핵심이 될 나노기술에서 필수적인 1차원 나노구조체 제작을 목적으로, 간단하고 저렴한 방식으로 양질의 골드 나노선을 제작할 수 있는 공정을 제시하였고, 제작된 나노구조체가 가지고 있는 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

실리콘 웨이퍼와 코닝 글라스 기판 위에 합성한 골드(Au) 나노선의 특성을 비교하였다. 일반적인 반도체 세정공정으로 기판을 세정하였고, 세정된 기판 위에 스퍼터링으로 나노선의 촉매 및 소스가 되는 골드 박막을 고진공 내에서 증착하였다. 골드 박막의 두께는 비교를 위하여 10 nm와 20 nm 두 종류로 증착하였다. 증착을 마친 샘플은 튜브형 퍼니스로 옮겨 골드 나노선을 합성하였다. 합성 온도는 300~600°C에서 100°C 간격으로 하였고 승온 속도를 10°C/min 로, 총 합성 시간은 60분으로 하였다. 합성된 골드 나노선은 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM)을 이용하여 그 형태를 관찰하였고, X-선 분광분석 (EDS)를 통하여 성분을 확인하였으며 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 구조적 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

기판에 골드 박막을 스퍼터링한 후 튜브형 퍼니스에 넣고 가열하여 골드 나노선을 합성하였다. 샘플은 골드 박막 두께 10 nm와 20 nm 두 종류로 준비하였다. 본 연구에서는 골드 나노선의 합성에 있어 촉매 및 소스의 역할을 할 골드 박막의 두께를 20 nm 이하로 제한하였는데, 그 이유는 선행 연구 결과 20 nm 이상의 두께에서는 골드 박막이 두꺼워서 촉매 파티클의 형성이 어렵고 이 때문에 골드 나노선이 성장하지 않았기 때문이다. 준비된 샘플은 각각 300°C부터 600°C까지 100°C씩 증가시켜 4개씩의 골드 나노선 샘플을 제작하였다.

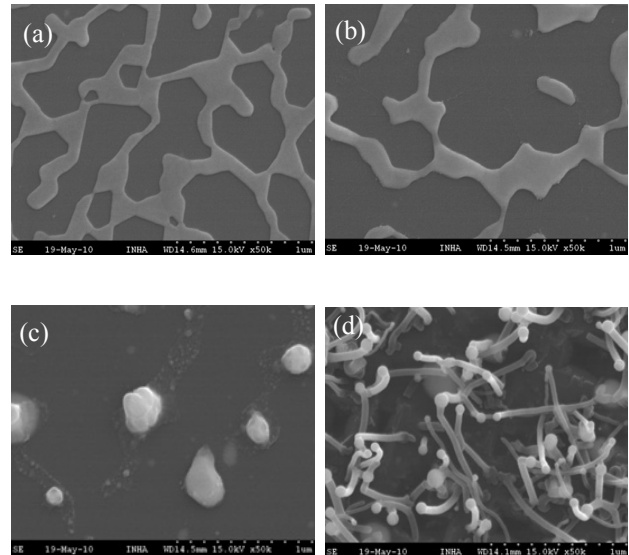


Fig. 1. SEM images of Au nanowires grown on Au (10 nm)/Si wafer at various synthesis temperatures. (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C.

그림 1은 골드 박막 (10 nm)/Si 웨이퍼 구조에서 합성된 골드 나노선의 합성 온도에 따른 구조 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 골드 박막은 온도가 증가함에 따라 골드 파티클로 변화하고, 이를 통해 골드 나노선이 S-L-S 방식으로 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이렇듯 온도가 증가함에 따라 박막에서 파티클의 형태로 변하는 것은, 모든 고체 또는 액체가 그 표면적을 최소화하여 계면의 총 에너지를 낮춤으로서 안정화 하려는 구동력을 가지기 때문이다. 특히 (c) 이미지를 통해 촉매 내 분자의 과포화 상태에서 나노선이 점차 생성되는 단계를 보여 줌으로써 이러한 과정이 S-L-S 방식임을 입증하고 있다 [7-10].

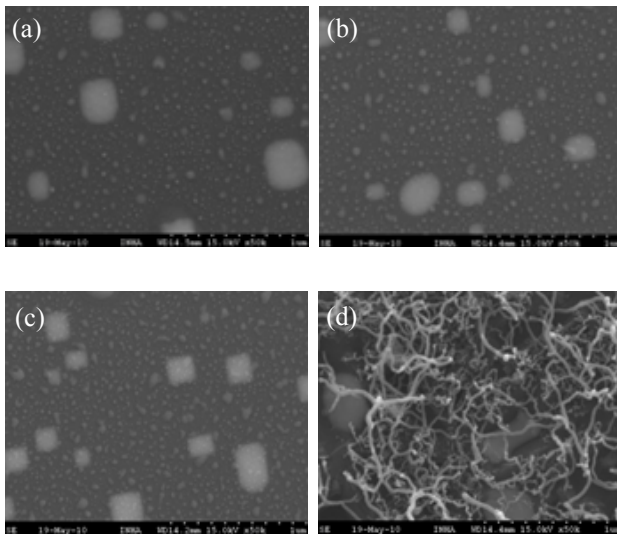


Fig. 2. SEM images of Au nanowires grown on Au (20 nm)/Si wafer at various synthesis temperatures. (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C.

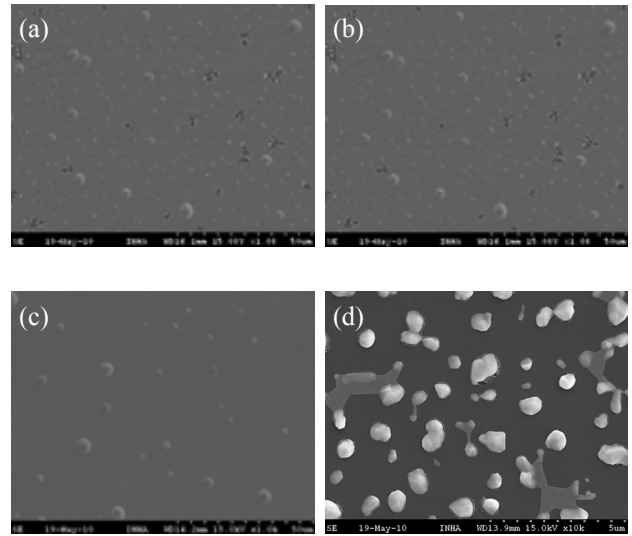


Fig. 4. SEM images of Au nanowires grown on Au (20 nm)/corning glass at various synthesis temperature. (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C.

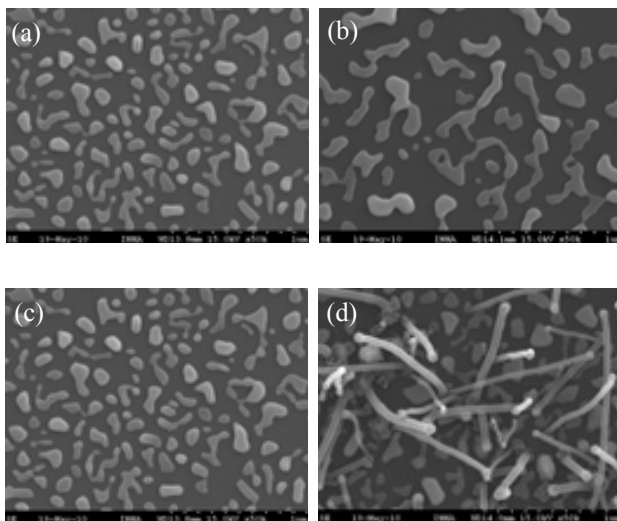


Fig. 3. SEM images of Au nanowires grown on Au (10 nm)/corning glass at various synthesis temperature. (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C.

이때 합성된 나노선의 경우 (d) 이미지를 통해 알 수 있듯이 길이는 약 1 μm 이고 직경은 약 50 nm인 것으로 확인되었다.

그림 2는 골드 박막 (20 nm)/Si 웨이퍼 구조에서 합성 온도에 따른 골드 나노선의 생성과정을 나타낸 SEM 이미지이다. 이 경우 10 nm의 골드 박막에서 보다 더 많은 골드 촉매

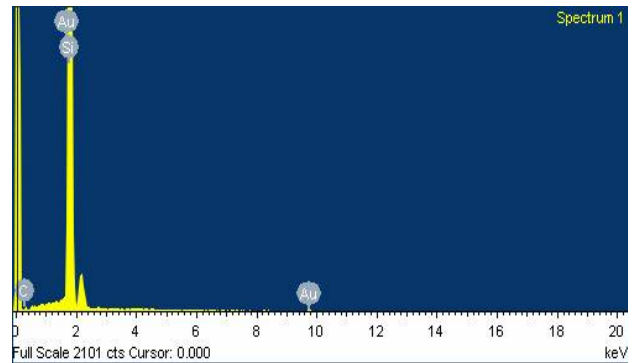


Fig. 5. EDS spectra of the Au nanowire.

파티클이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 촉매 파티클이 많아짐에 따라 골드 나노선의 밀도도 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 길이도 증가하였다. 이는 박막이 이전 보다 두꺼워짐에 따라 Au 원자의 수가 증가하여 촉매 내 과포화가 더 빨리 일어남에 따라 합성된 나노선이 더 길어졌음으로 판단된다.

그림 3은 골드 박막 (10 nm)/코닝 글라스 시편의 열처리 온도에 따른 골드 나노선의 구조 변화를 나타낸 SEM 이미지이며, 웨이퍼 기판을 이용했을 때와는 다소 차이를 보였다. 즉, 촉매 파티클의 형성이 동일 온도에서 웨이퍼일 때보다 더디고, 이 때문에 촉매가 과포화 상태에 도달하는 데 보다 큰 열에너지 (즉 고온상태)가 필요한 것으로 판단된다. 이

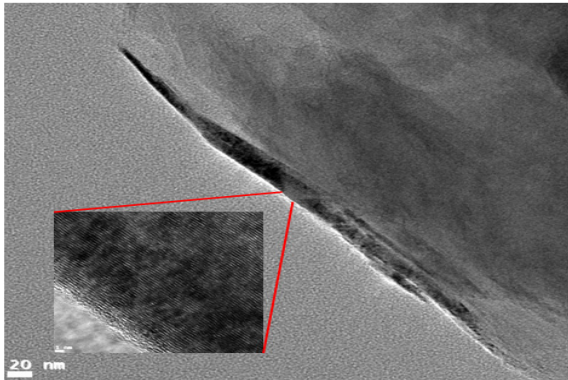


Fig. 6. TEM image of the Au nanowire.

는 그림 1의 (d)이미지와 그림 3의 (d)이미지를 통해 설명될 수 있다. 이 두 이미지를 비교하면, 그림 1의 (d)이미지에서는 대부분의 촉매 파티클에서 나노선이 성장한 것을 확인할 수 있다.

그림 4는 Au 박막 (20 nm)/코닝 글라스 시편의 열처리 온도에 따른 Au 나노선의 구조변화를 나타낸 SEM 이미지이다. 그림에서 보듯이 촉매 파티클은 600°C 미만에서는 형성되지 않았다. 이것은 골드 박막이 두껍기 때문일 것으로 판단된다. 600°C부터 촉매 파티클이 형성되면서 약간의 나노선이 형성 되어 가고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 그림 1의 (c)와 유사하다. 이 이상의 온도에서 합성을 하였을 경우 나노선이 형성될 것으로 예상되지만 다른 샘플과의 비교를 위하여 본 연구에서는 600°C까지의 경향을 살펴보았다.

그림 5는 합성된 골드 나노선의 성분을 확인하기 위하여 EDS를 통해 분석한 에너지 스펙트럼이다. 이 이미지에서 나타난 두 개의 주요 피크 중 Si는 기관의 성분이므로 나노선의 성분은 골드인 것을 확인할 수 있다.

그림 6에 골드 나노선의 구조적 특성을 TEM 이미지를 통해 나타내었다. 이미지로 확인되는 바와 같이, 골드 나노선은 원자배열이 정렬되어 있는 형태로서 단결정 혹은 다결정의 양질의 나노선임을 확인할 수 있다.

4. 결론

S-L-S 방법을 이용한 간단한 공정으로 양질의 골드 나노선을 제작 하였다. 10 nm와 20 nm로 두께를 달리한 골드 박막을 실리콘 웨이퍼와 코닝 글라스 기관 위에 각각 증착한 후, 열처리하여 합성된 골드 나노선의 특성을 비교하였다. 합성 온도를 300°C~600°C까지 100°C씩 증가시키고, 온도 변화에 따른 나노선 성장특성을 조사하였다. 골드 나노선은 600°C에서

합성이 시작되는 것을 확인하였고, 600°C 이상의 공정온도가 필요하다는 결론을 내릴 수 있었다. 또한, 실리콘 웨이퍼에 비해 코닝 글라스가 동일 온도에서 촉매 파티클 형성이 느리고, 나노선의 생성도 더 적은 것을 확인할 수 있는데, 이는 실리콘 웨이퍼에 비해 코닝 글라스의 열전달율이 전달이 낮아서이다. 따라서, 촉매 내 과포화 상태의 유도를 위해 충분한 열에너지를 공급하려면 코닝 글라스에서는 실리콘 웨이퍼에 비해 더 높은 열에너지 공급이 필요하다. 본 연구에서 합성된 골드 나노선의 길이는 약 1 μm , 직경은 약 50 nm인 것을 SEM 이미지를 통해 확인하였다. 골드 나노선의 밀도는 골드 박막의 두께와 비례하지만, 20 nm 이상의 두께에서는 촉매 파티클의 형성이 어려워 골드 나노선이 형성이 힘들며, 더 많은 열에너지를 필요로 한다. EDS를 통한 골드 나노선의 성분 분석 결과, 골드 외 불순물이 포함되지 않은 것을 확인하였고, TEM을 통한 골드나노선의 구조를 분석한 결과, 양질의 단결정 구조인 것을 확인하였다.

감사의 글

This research was supported by a National Platform Technology grant (10033707) supported by the Ministry of the Knowledge Economy of Korea.

REFERENCES

- [1] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. M. Lieber, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 5213 (2000).
- [2] W. J. Lee, S. P. Ju, S. J. Sun, and M. H. Weng, *Nanotechnology*, **17**, 3253 (2006).
- [3] Q. Pu and Y. Leng, *J. Chem. Phys.*, **126**, 144707 (2007).
- [4] K. Gall, J. Diao, and M. L. Dunn, *Nano Lett.*, **4**, 2431 (2004).
- [5] S. Karim, M. E. Toimil-Molares, F. Maurer, G. Mische, W. Ensinger, J. Liu, T. W. Cornelius, and R. Neumann, *Appl. Phys.*, **A84**, 403 (2006).
- [6] C. N. R. Rao, S. R. C. Vivekchand, K. Biswas, and A. Govindaraj, *Dalton Trans.*, **R. S. C.**, **34**, 3728 (2007).
- [7] H. F. Yan, Y. J. Xing, Q. L. Hang, D. P. Yu, Y. P. Wang, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, *Chem Phys Lett.*, **323**, 224 (2000).
- [8] E. K. Lee, B. L. Choi, Y. D. Park, Y. K. Sun, Y. Kwon, and H. J. Kim, *Nanotechnology*, **19**, 185701 (2008).
- [9] D. P. Yu, Y. J. Xing, Q. L. Hang, H. F. Yan, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, *Physica*, **E9**, 305 (2001).
- [10] J. H. Lee, M. A. Carpenter, and R. E. Geer, *J. Mater. Res.*, **26**, 2232 (2011).