양극산화 알루미늄 주형 기반의 전해 증착법을 이용한 구리 나노선의 합성 및 특성 연구

이영인 · 좌용호^{a,*}

한양대학교 나노센서연구소, ^a한양대학교 융합화학공학과

Synthesis and Characterization of Cu Nanowires Using Anodic Alumina Template Based Electrochemical Deposition Method

Young-In Lee and Yong-Ho Choa^{a,*}

Institute of Nano Sensor Technology, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

^aDepartment of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received August 14, 2012; Revised August 30, 2012; Accepted September 12, 2012)

Abstract Single crystalline Cu nanowires with controlled diameters and aspect ratios have been synthesized using electrochemical deposition within confined nanochannels of a porous anodic aluminium oxide(AAO) template. The diameters of nano-sized cylindrical pores in AAO template were adjusted by controlling the anodization conditions. Cu nanowires with diameters of approximately 38, 99, 274 nm were synthesized by the electrodeposition using the AAO templates. The crystal structure, morphology and microstructure of the Cu nanowires were systematically investigated using XRD, FE-SEM, TEM and SAED. Investigation results revealed that the Cu nanowires had the controlled diameter, high aspect ratio and single crystalline nature.

Keywords: One-dimensional nanostructure, Anodic alumina template, Electrochemical deposition, Copper, Nanowire

1. 서 론

나노구조체는 일반적인 벌크물질들과 비교하여 독특한 성질들을 가지고 있기 때문에, 최근 나노구조물의 제조 및 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 그 중에서도 일차원 나노구조 재료(나노튜브, 나노선, 나노벨트 등)는 크기효과 뿐만 아니라, 단결정성, 일차원성으로 인한 새로운 물리적, 화학적, 기계적 성질과 높은 표면적-부피비, 소자 제조공정의 수월성 등으로 인해 많은 관심이 집중되고 있다[1-4]. 최근 다양한 금속, 산화물, 화합물을 증발(evaporation)-응축(condensation)법, vapor-liquid-solid (VLS)법, 전기방사(electrospinning)법 및 용매열(solvo-thermal)법을 이용하여 성공적으로 합성한 연구가 보고되고 있다[5-8]. 하지만, 1차원 나노재료의 물리적, 화학적 특성은 재료의 화학조성, 형상, 크기 및 결정 구조에 의해

결정되기 때문에 이를 각각의 응용분야가 필요로 하는 특성으로 정확하게 제어하는 것이 반드시 필요하다. 이러한 재료의 기본적 특성은 1차원 나노재료를 합성하는 기술, 즉 공정(process)에 의해 많은 영향을 받는다. 따라서 우수한 특성을 갖는 다양한 나노 소재 기반의 소자를 구현하기 위해서는 1차원 나노재료를 합리적이면서도 손쉽게 그 특성의 제어가 가능한 합성 방법을 개발하는 것이 필요하다.

산성 전해질에서 알루미늄(Al)을 전기화학적 방법인 양극산화(anodization) 처리하여 알루미늄(Al) 주형(template)을 제작하는 방법은 공정 조건을 간단하게 제어함으로써 다양한 기공배열과 크기를 갖는 주형을 제작할 수 있고, 기공 내에 다양한 방법으로 금속, 산화물 및 화합물을 성장시켜 나노선을 합성할 수 있다[9-11]. 특히 이러한 주형을 이용하여 전해증착(electrochemical deposition)을 통해 나노선을 합성하는 방법은 간단하면서도 다양한 소

*Corresponding Author : Yong-Ho Choa, TEL: +82-31-400-5650, FAX: +82-31-418-6490, E-mail: choa15@hanyang.ac.kr

재에 적용이 가능하며, 저렴하면서 대량생산이 가능한 공정으로 많은 주목을 받고 있다. 다양한 물질 중 구리 나노선은 재료의 우수한 전기적 특성과 전하를 용이하게 전달할 수 있는 구조적인 특징으로 인해 차세대 나노소재 기반의 전자 소재를 위한 전극 재료 및 기존 투명 전극 소재인 인듐 주석 산화물을 대체할 수 있는 소재로 주목받고 있다[12,13]. 이러한 응용분야에 성공적으로 구리 나노선을 적용하기 위해서는 나노선의 직경, 종횡비 및 결정성을 제어함과 동시에 간단하게 대량으로 합성할 수 있어야 한다. 하지만 형상학적, 결정학적 특성을 제어할 수 있는 구리 나노선의 합성 방법에 대한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기공 크기가 제어된 양극산화알루미늄(Anodic Aluminum Oxide, AAO) 주형을 양극산화 조건을 제어하여 제작하고, 주형 내에 구리를 간단하고 대량생산이 용이한 전해 증착 공정을 이용하여 성장시킴으로써 직경, 종횡비 및 결정성이 제어된 구리 나노선을 합성하였다. 기공 크기가 제어된 주형을 제작하기 위해 양극산화 조건이 주형의 기공 크기에 미치는 영향에 대해 고찰하였으며, 합성된 구리 나노선의 결정구조, 형상 및 직경, 미세 구조를 체계적으로 분석하여 전해 증착된 구리 나노선의 결정학적, 형상학적 특징에 대해 기술하였다. 더 나아가 전해 증착 조건에 따른 구리 나노선의 결정성에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

AAO 주형을 제작하기 위해 알루미늄박(두께: 0.13 mm, 99.99%, Aldrich)을 사용하였다. 양극산화에 앞서 시편 표면의 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 알루미늄박을 아세톤 용액에 침지하여 10 분간 초음파로 세척하였고, 또한 시편의 균일한 표면조도와 산화층을 제거하기 위해 과염소산과 에틸알콜을 혼합한 용액에서 150 mA/cm²의 정전류 하에서 3분간 전해연마를 실시하였다. 양극산화는 기공 크기의 제어를 위해 전해질을 1.8M의 황산과 0.3M의 옥살산으로 구분하였으며, 온도, 인가전압 및 시간을 표 1과 같이 설정하여 진행하였다. 1차 양극산화 후에 생성되는 불규칙한 배열을 갖는 기공은 1.8 wt.% 크롬산과 6 wt.%의 인산이 들어있는 용액에 1 시간동안 침지하여 제거한 후, 2차 양극산화를 실시하였다. 양극산화 완료 후, 0.1 M 염화구리와 20 vol% 염산용액을 이용하여 산화되지 않은 잔류 알루미늄을 제거하였다. 주형 하부에 존재하는 barrier 층을 제거하여 열린 기공으로 만들고, 기공 크기를 균일하게 하기 위해 5 wt.%의 인산용액에 20분 간 침지하는 pore widening을 실시하였다. 제작한 주형의 형상 및 기공 크기는 전계 방출 주사 현미경(field emission

scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)을 이용하여 분석하였다.

AAO 내에 구리 나노선을 전해증착하기 위해 주형 한쪽면에 약 200 nm 두께의 금(Au)을 스퍼터링(sputtering)하여 전기도금 시드(seed) 층을 형성하였다. 작업 전극(working electrode)은 주형을 알루미늄박에 고정시킨 후, 테프론 지그(zig)를 이용하여 주형을 제외한 다른 부분이 전해질과 접촉되지 않도록 하여 제작하였으며, 상대전극(counter electrode)은 티타늄(Ti)에 백금(Pt)이 코팅된 바(bar)를 사용하였다. 구리의 전해도금(electrochemical deposition)을 위한 전해질은 pH가 0.45로 적정된 0.8M CuSO₄와 0.5M H₂SO₄의 혼합 용액을 사용하였다. 전해도금은 작업전극과 상대전극을 연결하고, 일정 전위(potentiostat)를 이용하여 10 mA/cm²의 정전류를 인가하여 120분 간 상온에서 진행하였다. 전해 도금이 완료된 후에는 5 M NaOH 용액을 사용하여 알루미늄 주형을 제거하였고, 에탄올을 이용하여 5~10회 세척한 후, 이소프로필알콜에 구리 나노선을 보관하였다. 전해 증착된 나노선의 결정구조, 형상 및 직경, 미세구조는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku D/MAX-2500)와 FE-SEM, 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEOL JEM-2100F)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

원하는 직경을 갖는 금속 나노선을 합성하기 위해서는 우선적으로 AAO 주형의 기공 크기를 조절해야 한다. 알루미늄의 양극 산화과정 시, 양극에서는 알루미늄이 산화되어 전자를 생성하고, 알루미늄 이온과 양극표면에 발생하는 산소이온이 결합하여 산화알루미늄 피막이 형성되며, 음극에서는 양극반응에서 생성된 전자에 의해 수소이온이 환원되어 수소가 발생된다. 형성된 산화피막이 전해질에 다시 용해되지 않는 경우, 피막(barrier)형태를 갖으며, 국부적으로 전해질에 용해되어 다시 산화될 때, 부피팽창에 의한 응력을 최소화 할 수 있는 1차원 기공을 형성하는 것으로 알려져 있다[9, 10]. 후자의 경우, 기공 크기는 전해질의 종류에, 기공 벽의 두께는 인가전압에 주로 의존한다고 보고되고 있다. 그림 1은 각각 황산과 옥살산을 전해질로 사용하여 표 1의 조건으로 제작한 AAO 주형의 기공 크기를 보여주는 FE-SEM 분석 결과이다. 그림 1(A, B)에서 보여주듯이, 표면상의 기공의 크기가 매우 균일한 것을 관찰할 수 있으며, 전해질의 종류에 의해 기공 크기가 제어된 것을 명확하게 확인할 수 있다. 각각의 단면 사진을 통해 생성된 기공이 주형 내부를 직선으로 관통하고 있는 것을 관찰하였다. 황산과 옥살산을 이용하여 제작한 AAO

Fig. 1. (A,B) Surface and (C,D) cross-section FE-SEM images using (A,C) sulfuric and (B,D) oxalic acid electrolyte.

Table 1. Anodization conditions for the fabrication of anodic aluminum oxide templates with different pore size

전해질	양극산화	전압	시간	온도
1.8 M 황산	1차	15 V	30 min	1°C
	2차	20 V	3 h 30 min	1°C
0.3 M 옥살산	1차	50 V	30 min	20°C
	2차	55 V	7 h 30 min	20°C

주형은 각각 76 μm , 91 μm 의 두께를 가지고 있었다. 기공 크기의 균일도를 알아보기 위해, FE-SEM 이미지에서 약 200개의 기공의 크기를 측정된 결과를 그림 2(a, b)에 나타내었다. 황산에서 제작한 AAO 주형의 경우, 약 25.3 nm의 기공 크기와 26.7%의 기공도(porosity)를, 옥살산을 이용한 경우에는 약 98.9 nm의 기공 크기와 51.5%의 기공도를 갖는 것으로 확인되었다.

상기와 같이 제작된 AAO 주형 내에 전해도금을 이용하여 구리 나노선을 제조하였다. 각기 다른 기공 크기를 갖는 AAO 주형을 이용하여 전해증착한 나노선의 결정구조 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 추가적으로 270 nm의 평균 기공 크기를 갖는 주형(Anodisc 13, Whatman Inc.)을 구매하여 구리 나노선을 동시에 합성하였다. AAO 주형은 비정질로 구성되어 있기 때문에 회절 피크가 관찰되지 않았으며, 모든 기공 크기의 주형 내에 성장된 나노선은 구리의 결정구조(JCDPS #: 04-0836)를 갖는 것으로 확인되었다. 하지만, 평균 기공 크기 25 nm의 주형에서 성

장된 구리 나노선은 매우 작은 직경으로 인해, AAO를 제거하는 공정 또는 세척, 보관하는 과정에서 표면 산화가 발생되어 산화제일구리(Cu_2O)의 회절 피크가 미세하게 관찰되었다.

그림 4는 전해 증착된 구리 나노선의 형상을 관찰하기 위해 AAO 주형을 5 M NaOH 용액으로 제거한 후에 분석한 FE-SEM 사진이다. 합성된 나노선은 종횡비가 큰 1차원 나노구조 형상을 가지고 있었으며, 대체적으로 균일한 직경과 형상을 나타내었다. 나노선의 표면에서는 표면 산화로 인해 생성된 약간의 돌기(bump)가 관찰되었다. 그림 5(A-C)에서 보여주듯이, 270 nm, 99 nm, 25 nm의 평균 직경을 갖는 AAO 주형을 이용하였을 때, 합성된 나노선의 평균 직경은 각각 274 nm, 99 nm, 38 nm로 확인되었고, 대체로 균일한 직경을 갖는 것으로 확인되었다. 나노선의 길이는 전해증착 시간을 조절하여 제어되었고, 이를 그림 5(D)에 나타내었다. 증착 시간이 증가할수록 나노선의 길이는 증가하였으며, 평균 기공 크기 99 nm와 25 nm 주형을 이용하였을 경우, 각각 시간 당 9.7 μm , 15.8 μm 의 성장속도를 나타내었다. 각기 다른 직경을 갖는 구리 나노선의 TEM 및 SAED 패턴을 그림 6에 나타내었다. 각각의 나노선은 그림 5에서 보여준 것과 유사한 평균 직경을 가졌고, 모든 구리 나노선은 치밀한 미세구조와 매끄러운 표면을 가지고 있었으며, 나노선 전체의 직경은 균일하였다. 그림 6(D-F)에서 보여주듯이, 모든 구리 나노선에서 점(dot) 형식의 SAED 패턴이 관찰되어

Fig. 2. (A,B) Diameter distribution graphs and (C,D) porosity of the AAO templates fabricated by (A,C) sulfuric and (B,D) oxalic acid electrolyte.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of electrodeposited nanowires in AAO templates with average pore size of (A) 270 nm, (B) 99 nm and 25 nm.

전해 증착된 구리 나노선은 단결정으로 확인되었다. 구리 나노선은 전해질 내의 Cu^{2+} 이온이 작업 전극과 상대 전극의 전위차에 의해 환원되어 핵생성(nucleation) 및 결정 성장(growth process)의 과정을 거쳐 성장하게 된다. 이러한 과정을 위해 Cu^{2+} 이온이 환원될 수 있는 전위차 이상의 전압 또는 전류가 인가되어야 한다. 이 때, 인가된 전압 또는 전류가 클 경우, 생성되는 핵의 숫자와 속도가 매우 많고 빠르기 때문에 합성되는 나노선은 다결정성을 갖게 된다[14]. 본 연구에서 인가된 10 mA/cm^2 의 정전류는 일반적인 구리 도금 전류보다 상당히 낮은 값으로서 핵생성 수와 속도가 감소하여 단결정상을 갖는 것으로 판단된다.

Fig. 4. FE-SEM images of electrodeposited nanowires in AAO templates with average pore size of (A,D) 270 nm, (B,E) 99 nm and (C,F) 25 nm after removal of AAO template.

Fig. 5. (A-C) Diameter distribution and (D) Growth length graphs of electrodeposited nanowires in AAO templates with average pore size of (A) 270 nm, (B) 99 nm and (C) 25 nm.

Fig. 6. (A-C) TEM images and (D-F) SAED patterns of electrodeposited nanowires with different diameters; (A,D) 270 nm, (B,E) 99 nm and (C,F) 25 nm.

4. 결 론

AAO 주형 및 전해 증착법을 이용하여 구리 나노선을 성공적으로 합성하였다. 전해질 및 양극산화 조건을 제어

하여 약 25 nm와 99 nm의 평균 기공 크기를 갖는 주형을 제작하였고, 전해 증착법을 이용하여 주형 내부에 구리 나노선을 성장시켜 38 nm, 99 nm, 274 nm로 직경이 제어된 구리 나노선을 합성하였다. 합성된 나노선은 수 백 이상의

중횡비를 갖는 1차원 형상이었고, 치밀한 미세구조와 매끈한 표면을 가지고 있었으며, 나노와이어 전체가 균일한 직경을 가지고 있었다. 특히 합성된 나노선은 단결정으로 확인되었다. 이와 같이 주형 기반의 전해 증착법을 통해 직경, 중횡비 및 결정구조가 제어된 구리 나노선은 향후 나노 소재 기반의 전자 소자 및 투명 전극 등에 응용이 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 청정제조기반 산업원천기술개발사업(10031768) 지원으로 수행 되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. Xia and P. Yang: Adv. Mater., **15** (2003) 351.
- [2] M. Law, J. Goldberger and P. Yang: Annu. Rev. Mater. Res., **34** (2004) 83.
- [3] G. Shen, P.-C. Chen, K. Ryu and C. Zhou: J. Mater. Chem., **19** (2009) 828.
- [4] H. Y. Yue, S. Huang, E. J. GuO, L. P. Wang, F. W. Kang, Z. M. Yu, Y. K. Guo and F. L. Sun: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 14 (*Korean*).
- [5] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang: Science, **291** (2001) 1947.
- [6] J. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber: Acc. Chem. Res., **32** (1999) 435.
- [7] A. Greiner and J. H. Wendorff: Angew. Chem. Int. Ed., **46** (2007) 5670.
- [8] K. Tang, Y. Qian, J. Zeng and X. Yang: Adv. Mater., **15** (2003) 448.
- [9] H. Masuda and K. Fukuda: Science, **268** (1995) 1466.
- [10] L. Yi, L. Zhiyuan, C. Shuoshuo, H. Xing and H. Xinhua: Chem. Commun., **46** (2010) 309.
- [11] S.-J. Sim, K.-K. Cho and Y.-Y. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 49 (*Korean*).
- [12] J.-L. Sun, J. Xu and J.-L. Zhua: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 201119.
- [13] H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee and Y. Cui: Nano Lett., **10** (2010) 4242.
- [14] T. Gao, G.W. Meng, J. Zhang, Y.W.Wang, C.H. Liang, J.C. Fan and L.D. Zhang: Appl. Phys. A, **73** (2001) 251.