

1차원 ZnO/Al₂O₃ core/shell 구조에서 core 물질 식각방법에 의한 Al₂O₃ 나노튜브제작

황주원, 민병돈, 이종수, 김상식
고려대학교 전기공학과

Fabrication of Al₂O₃ nanotube with etching core material of one-dimensional ZnO/Al₂O₃ core/shell structure

Joowon Hwang, Byungdon Min, Jongsu Lee, and Sangsig Kim
Department of Electrical engineering, Korea University

Abstract

Amorphous Al₂O₃ nanotubes have been fabricated by utilizing the ZnO nanowires as template with wet etching method. ZnO nanowires synthesized by thermal evaporation are conformally coated with Al₂O₃ by atomic-layer deposition(ALD) method. The Al₂O₃-coated ZnO nanowires are of core-shell structure; ZnO core nanowires and Al₂O₃ shells. When the ZnO/Al₂O₃ core-shell structure is dipped in H₃PO₄ solution at 25°C for a 6 min, the core ZnO materials are completely etched, and only Al₂O₃ nanotubes are remained. This nanotube fabrication is technically easier than others, and simply approachable. Transmission electron microscopy shows that the Al₂O₃ nanotubes have various thicknesses that can be controlled.

Key Words: core/shell structure, ZnO nanowire, Al₂O₃, ALD

1. 서 론

탄소나노튜브가 발견된 이후에 나노튜브를 제작에 관한 연구가 폭넓게 관심을 보이고 있다.[1] 최근에 이미 많은 나노튜브 제작이 이루어 졌는데, 대표적인 방법들로는 아크 방전법(arc-discharge technique), 양극산화법(anodic oxidation), 졸겔법(sol-gel processing), 템플레이트 합성법(template synthesis) 등이 있다.[2-4] 이 중에서 템플레이트 방법이 특히 많은 주목을 받고 있는데, 최근에 CNT, BN 및 SiO₂, Al₂O₃, V₂O₅등과 같은 산화물 나노튜브등이 템플레이트 방법으로 제작이 되고 있다. [5-8]

Al₂O₃는 부식 방지 막으로 폭 넓게 사용이 되고 있고,[9] 또한 Al₂O₃의 높은 유전상수와, 낮은 투자

율, 높은 열적 안정성 때문에 커패시터 유전체 및 메모리 소자에서 게이트 산화물로 사용되고 있다.[10] Al₂O₃ 나노튜브는 나노튜브 기반의 전자공학에서 나노 스케일의 케이블 및 이중접합에서 템플레이트 혹은 촉매제로써 사용되어질 수 있는 것으로 보고가 되고 있다.[11,12] 더욱이 뛰어난 화학적, 물리적 성질은 나노스케일의 커패시터 혹은 컨테이너로써 사용될 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 그러므로, 최근에 Al₂O₃ 나노튜브가 CNT를 템플레이트로 사용하고, 알루미늄나 멤브레인(alumina membrane) 식각방법 등에 의해 제작이 되고 있다.[13] 그러나 이러한 방법들은 나노튜브 두께를 조절할 수 없고 합성된 Al₂O₃ 나노튜브의 표면이 균일하지 못하다는 몇 가지 제한적인 요소를 가지고 있다.

3. 결과 및 고찰

본 논문에서는 기존의 방법보다 쉽고 편리한 방법으로 Al_2O_3 나노튜브를 제작하는 방법에 대해 전개하고자 한다. 본 방법에서는 코어(core)물질인 ZnO 나노선에 ALD 방법을 이용하여 껍질(shell) 물질인 Al_2O_3 를 균일하게 코팅을 하였다. 그리고, Al_2O_3 나노튜브는 습식 식각 방법으로 코어 물질을 식각해 냄으로써 제작이 되었다. Al_2O_3 나노튜브의 내부지름과 단면은 ZnO 나노선에 의해 직접적으로 결정이 되고, 제작된 나노튜브의 두께는 조절이 가능하다. 본 논문에서는 제작된 나노튜브는 투과전자현미경(TEM), energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy)로 특성을 분석을 하였다.

2. 실험

ZnO 나노선을 합성하기 위한 ZnO 분말은 볼밀장치(SPEX 8000M mixer/mill)를 이용하여 20시간 동안 기계적인 연마(볼밀처리)를 했다. 볼밀처리된 ZnO 분말을 담은 알루미늄이나 보트는 수평전기로 튜브 중간에 위치시키고 실리콘 웨이퍼를 알루미늄 플레이트에 얹어 가스 배기구와 같은 높이로 하여 배기구 앞에 놓았다. 볼밀처리된 ZnO 분말의 열처리는 아르곤 가스를 500 sccm의 유량을 주입시키면서 3시간 동안 1380℃에서 수행하였다. 볼밀처리된 ZnO 분말의 증기로부터 실리콘기판위에 ZnO 나노선이 형성되었다.

300℃에서 합성된 ZnO 나노선 위에 Al_2O_3 필름을 ALD 방법을 사용하여 성장시켰다. Trimethylaluminum (TMA)과 H_2O 가 Al_2O_3 필름 형성을 위한 전구체로 사용되어졌고, 공정압력은 전구체 투입시 280 mTorr, Ar purging시 250 mTorr 였다. ALD방법은 Self-limiting mechanism을 수행하기 때문에 전구체 원소들은 기판에 번갈아서 투입되었다. Al_2O_3 필름을 성장시키기 위한 한 주기는 TMA 투입, Ar purging, H_2O 투입, Ar purging이며, 각각의 시간은 2, 20, 2, 20초이다. Al_2O_3 로 코팅된 ZnO 나노선은 H_3PO_4 에 25℃에서 6분 동안 식각 과정을 수행하였다. 제작된 Al_2O_3 나노튜브는 구조적 분석은 EDX를 사용하여 이루어졌다. 나노튜브 두께는 투과전자현미경(JEOL, JEM 3000F)으로 관찰하였다.

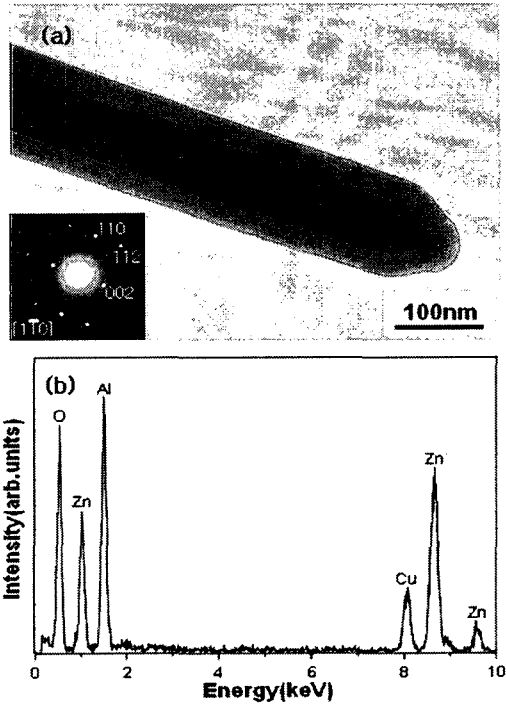


그림 1. (a) ZnO core 나노선 위에 균일하게 코팅된 Al_2O_3 를 보여주는 TEM 사진. (삽입) SAED 패턴. (b) ZnO/ Al_2O_3 나노구조에서 얻은 EDX 스펙트럼.

그림 1(a)는 ZnO 나노선에 ALD를 이용하여 Al_2O_3 를 균일하게 코팅하여 ZnO/ Al_2O_3 1차원 나노구조를 보여주는 투과 전자현미경 사진이다. TEM 사진에서는 ZnO 나노와이어 주위로 균일한 40nm의 일정한 두께로 코팅된 원통형 Al_2O_3 보호막을 볼 수 있다. Al_2O_3 보호막의 두께는 40nm이다. 또한, 좌측 하단에 삽입 사진은 ZnO/ Al_2O_3 core/shell 1차원 나노구조의 SAED 패턴을 보여주고 있다. SAED 패턴에서 점 패턴은 단결정 ZnO core 나노선에서 나오는 것이고, 원형 패턴은 비정질 Al_2O_3 shell 물질로부터 나오는 것이다. 그림 1(b)는 그림 1(a)에서 얻은 EDX 스펙트럼이다. Al- 피크, Zn- 피크, O- 피크가 보임으로써 그림 1(a)는 실제로 ZnO/ Al_2O_3 core/shell 구조임을 확인할 수 있다.

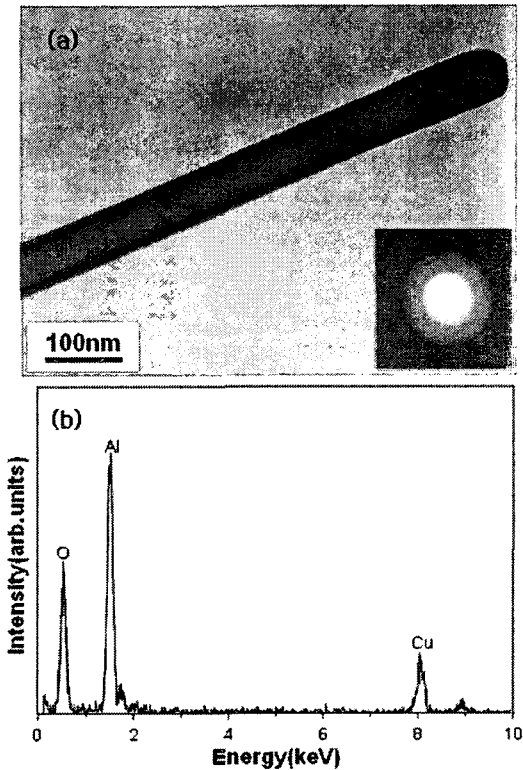


그림 2. (a) 습식 식각 방법으로 제작된 Al_2O_3 나노튜브를 보여주는 TEM 사진. (삽입) SAED 패턴. (b) Al_2O_3 나노튜브에서 얻은 EDX 스펙트럼.

그림 2(a)는 습식 식각 방법으로 제작된 Al_2O_3 나노튜브를 보여주는 투과전자현미경 사진이다. Al_2O_3 로 코팅된 ZnO 나노선을 H_3PO_4 에 담근 후에 ZnO core 나노선은 식각되어 없어지고, Al_2O_3 shell 물질만 남게 된 것을 알 수가 있다. 그림 2(a) 우측하단에 있는 삽입그림은 Al_2O_3 나노튜브의 SAED 패턴을 보여주고 있다. 이로써, 제작된 Al_2O_3 나노튜브는 비정질임을 알 수 있고, ZnO core 나노선은 존재하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그림 2(b)는 그림 1에서부터 얻은 EDX 스펙트럼이다. 그림 1(b)에서 보여주고 있는 EDX 스펙트럼과 비교하였을 때 Zn- 피크가 보이지 않고 오직 Al- 피크와 O- 피크만 보이는 것을 알 수 있다. 이로써, ZnO core 나노선은 완벽하게 식각이 되었음을 알 수 있다. (스펙트럼에서 Cu 피크는 Cu 그라드에서 나오는 피크이다)

그림 3은 8, 15nm의 두께를 각각 갖는 Al_2O_3 나노튜브의 투과 전자현미경 사진이다. 이들 Al_2O_3 나노튜브는 H_3PO_4 에 8, 15nm의 Al_2O_3 shell을 코팅한 ZnO core 나노선을 담궈서 제작되었는데, ALD의 정확한 박막 두께 조절성에 의해 나노튜브 또한 두께 조절이 가능함을 보여주고 있다.

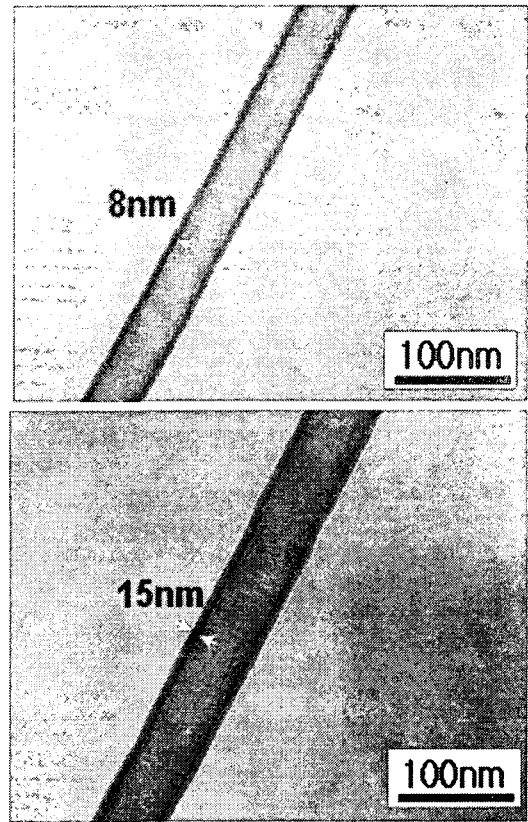


그림 3. 두께가 8, 15nm를 갖는 Al_2O_3 나노튜브의 TEM 사진.

4. 결 론

불밀 처리한 ZnO 분말을 열처리 과정을 통해서 ZnO 나노선을 합성한 후에 ALD방법을 통해서 ZnO 나노선 위에 균일한 Al_2O_3 층을 성공적으로 코팅하여 1차원 ZnO/ Al_2O_3 나노구조를 제작하였다. 제작된 나노구조를 H_3PO_4 에 담궈서 ZnO core

나노선은 습식식각 방법으로 제거하여 Al_2O_3 나노 튜브를 제작하였다. 제작된 나노튜브의 표면은 매우 균일하고, 두께 조절도 가능하였다. 습식 식각 방법으로 제작된 나노튜브 제작방법은 많은 다른 방법과 비교하여 쉽고, 편리한 장점을 가지고 있다. 또한 제작된 나노튜브는 미래의 소자인 나노 커패시터 제작 및 나노전자소자의 실현가능성을 제시했음을 고찰하였다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, nature 1991, 354, 56.
- [2] M. Niederbeger, H. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Gunther, and R. Nesper, Chem. Mater. 2000, 12, 1995
- [3] C. C. Tang, S. S. Fan, P. Li, Y. M. Liu, and H. Y. Dang. Materials Letters 2001, 51, 315.
- [4] T. Kasuga, M. Hiramatsu, and A. Hoson, Langmuir 1998, 14, 4160.
- [5] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, and C. N. R. Rao, J. Mater. Res. 1997, 12, 604.
- [6] J. C. Hulteen and C. R. Martin, J. Mater. Chem. 1997, 7, 1075.
- [7] Y. C. Sui, B. Z. Cui, R. Guardian, D. R, Acosta, L. Martinez, R. Perez, Carbon 2002, 40, 1011
- [8] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Chemical Physics Letters 2000, 323, 185
- [9] B. Lux, C. Colombier, and H. Altena, Thin Solid Films 1986, 138, 49.
- [10] Y. Kim, S. M. Lee, C. S. Park, S. I. Lee, and M. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 3604.
- [11] J. Zou, L. Pu, X. Bao, and D. Feng, Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 1079.
- [12] Y. Zhang, J. Liu, R. He, Q. Zhang, X. Zhang, and J. Zhu, Chemical Phys. Lett. 2002, 360, 579
- [13] Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, W. K. Kwok, G. A. Willing, J. M. Hiller, T. E. Cook, D. J. Miller, and G. W. Crabtree, Nano Letters 2002, 2, 1293.