

# 메조동공 실리카 박막을 이용한 나노구조물 박막의 제조

## Nanostructured Thin Films using Electrodes Modified by Mesoporous Silica

이우황, 권영욱  
성균관대학교 화학과

### 1. 서론

규칙적으로 배열된 고밀도의 나노 구조물 박막은 나노 디바이스를 개발하는데 있어서 상당히 중요한 주제 중 하나이다. 특히 최근의 나노구조물 박막은 다공성 알루미늄, 계면활성제를 이용한 액정주형, 그리고 메조동공 물질과 같은 여러 종류의 주형 물질을 사용하여 제조하게 되는데 이와 같은 방법들은 상당히 재현적 이고 합성이 용이하기 때문이다.[1,2] 특히 메조동공 물질은 박막으로 제조할 경우 박막 표면에 규칙적으로 잘 배열된 동공이 존재한다. 또한 입방형 메조동공 물질의 경우 이렇게 규칙적인 배열이 기판 표면까지 연결되어 있기 때문에 박막으로 합성 할 경우 기판에 직접 연결된 나노 구조물을 합성하는 것이 가능하다. 이러한 이유로 최근에 많은 연구자들에 의해 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 전기 증착법을 이용할 경우 고밀도의 나노구조물 제조의 재현성을 매우 증가시키는 것이 가능하다. [3,4]

본 실험에서는 7~10 nm 크기의 동공이 배열된 입방형 메조동공 실리카 박막을 제조하고 이 동공 내부에 전기화학적으로 백금 및 코발트 등의 금속 나노입자들을 성장시켜 이들이 상당히 규칙적인 배열 구조를 갖고 있으며 주형 물질을 제거한 후에도 그 구조가 유지되고 있음을 주사전자 현미경, 투과전자 현미경을 통해 알아낼 수 있었다. 특히 한국기초과학지원연구원의 초고압 투과전자 현미경을 이용해 기존의 전자 현미경을 통해 시편 두께로 인해 볼 수 없었던 동공 내부의 나노 구조물의 결정성을 확인 할 수가 있었다.

### 2. 실험 방법

메조동공 박막은 실리카 전구체(TEOS) 와 계면활성제 (F127;  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ) 그리고 산 촉매 (HCl) 과 용매(EtOH)의 혼합용액을 약 12시간 동안 교반하여 제조한다. 이 용액의 물 비율은 TEOS: F-127: HCl:  $\text{H}_2\text{O}$ : EtOH = 1:  $6.2 \times 10^{-3}$ :  $4.6 \times 10^{-3}$ : 5.75: 22.7 이다. 그리

고 이온액을 3000-5000 rpm의 회전속도로 스�핀코팅 한 후 80도씨 오븐에서 숙성시킨 후 약 450도씨에서 5시간가량 소결하여 유기 물질을 제거한다. 이때 전기증착을 위해 기판은 금속 및 전도성 유리 기판을 사용하여 준다. 전기 증착 법은 먼저 환원하고자 하는 금속의 이온용액을 제조한 후 일정한 환원 전압을 가하여 실험한다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1. 은 메조동공 실리카 박막의 분말 X선 회절 분석의 저각에서의 회절봉우리와 투과전자 현미경 사진으로, 먼저 X선 회절 분석에서 각 회절 봉우리 들은 2θ 범위가 약 1도에서 3도 사이에 나타나며 이는 각각 면심 입방구조(공간군:  $Im3m$ )의 (200), (220), (440) 면으로 해석 할 수 있다. 또한 투과 전자 현미경 사진에서는 이 메조동공 물질이 약 8 nm의 동공을 가진 다공성 물질이며 규칙적으로 잘 배열된 입방 구조의 [111] 방향으로 배열된 것을 알 수 가 있다.

그림 2. (좌) 는 앞에서 제조된 박막의 동공 내부에 전기증착 법을 이용하여 백금이온을 환원 시켜 제조한 시료의 투과 전자현미경 사진으로 동공의 구조에 따라 백금 나노입자가 잘 배열된 것으로 보인다. 하지만 이것은 실제적으로 각각의 독립된 나노입자가 아니라 입방형 메조동공 구조의 특성상 3차원 적으로 각 백금 나노입자들이 연결된 형태이며 그 결과 이 나노구조물은 실리카 주형을 제거한 후에도 기판 표면에 그 구조를 유지하여 순수하게 백금으로 이루어진 나노구조물 박막이 남아있게 된다. 이러한 사실은 실리카 주형을 제거한 후 기판 표면을 전계방출형 주사전자 현미경을 통해 분석하여 알게 되었다. {그림 2. (우)}

이러한 방법을 이용하면 백금, 금, 은 과 같은 귀금속 외에도 여러 가지 전이 금속 나노구조물의 제조에도 응용할 수가 있는데 그 중에서도 자기적 특성과 탄소나노 튜브 제조시 촉매로 사용할 수 있어 인해 주목 받고 있는 코발트 나노구조물을 제조해 보았다. {그림 3. (좌)} 그 결과 코발트도 매우 규칙적으로 배열된 나노구조물의 형태로 제조하는 것이 가능하였으며 특히 초고전압 투과전자 현미경을 이용하여 시편을 관찰한 결과 결정화된 코발트 입자가 배열되어 있다는 것을 알 수 있었다.

결과적으로, 메조동공 실리카 박막을 주형물질로 사용하여 여러 가지 금속물질을 동공 내에서 전기적으로 환원하여 성장시킬 경우 규칙적으로 배열되고 재현성이 높은 금속 나노구조물 박막을 제조 할 수가 있었으며 또한 초고전압 투과전자 현미경을 사용하면 기존에는 시편 두께의 문제로 관찰하기가 매우 힘들었던 고분해능 사진을 비교적 넓은 영역에서 관찰하는 것이 가능하여 시편의 결정성 여부를 결정할 수가 있었다.

### References

- [1] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 1995, 268, 1466
- [2] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 1998, 84, 6023
- [3] A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, N. Sugimoto, H. Tsukada, Y. Kumai, Y. Akimoto, M. Ichikawa, *Nano Lett.* 2002, 793
- [4] D. Wang, H. Luo, R. Kou, M. P. Gil, S. Xiao, V. O. Golub, Z. Yang, C. J. Brinker, Y. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 6169

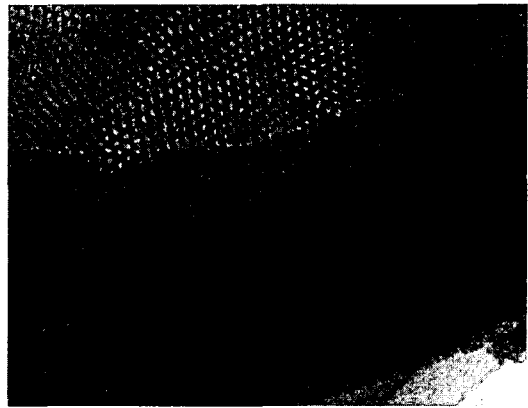
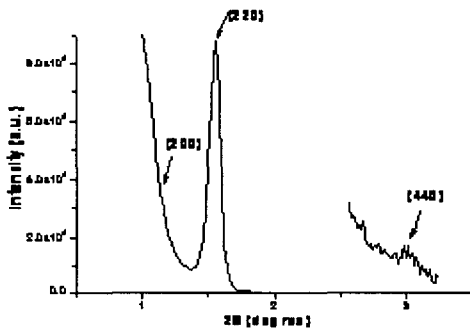


그림 1. 입방형 메조동공 실리카 박막의 분말 X선 회절 분석결과(좌)와 투과전자 현미경 사진(우).

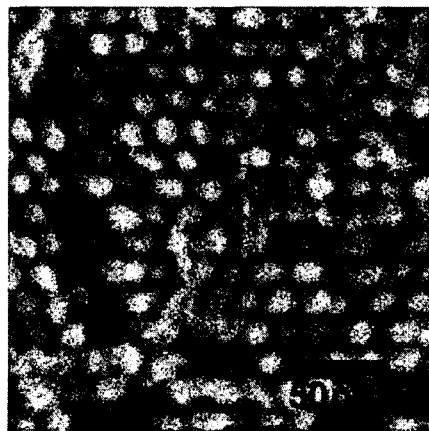
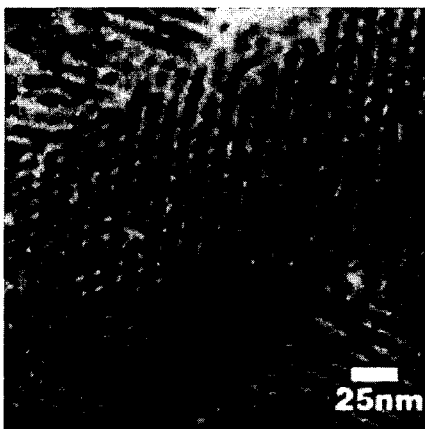


그림 2. 백금 나노구조물이 삽입된 박막의 투과전자 현미경 사진(좌)과 실리카 주형을 제거한 후의 백금 복제물의 전계방출형 주사전자 현미경(우) 사진.

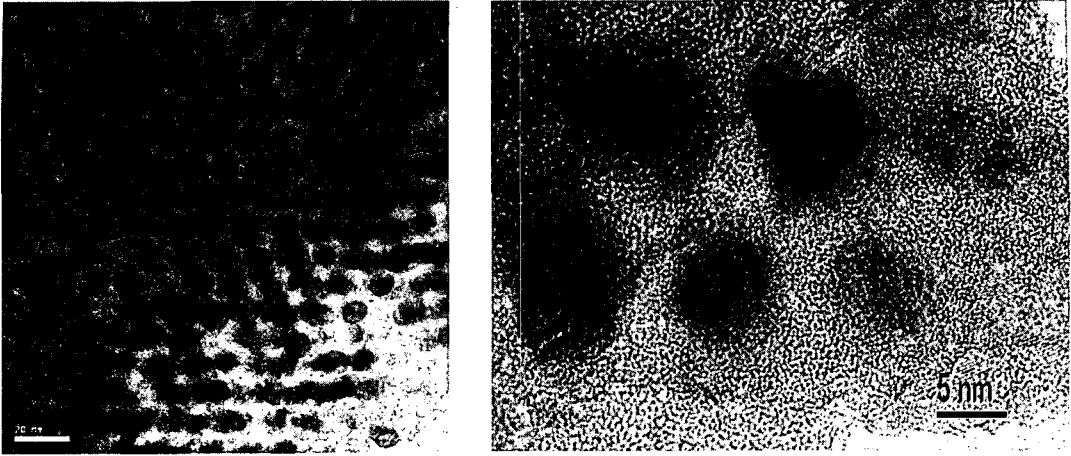


그림 3. 코발트 나노구조물이 삽입된 박막의 투과전자 현미경 사진(좌)과 고분해능의 초고전압 투과전자 현미경 사진(우).