

양극산화된 알루미늄 주형 안에 CdS 나노선 배열의 전기화학적 제조

윤천호 · 정영리

평지대학교 화학과 · 전자소재연구센터
(2000년 6월 12일 받음)

Electrochemical preparation of CdS nanowire arrays in anodic alumina templates

Cheonho Yoon and Yeongri Jung

Department of Chemistry · Electronic Materials Research Center, Myongji University
Yongin, Kyonggi-do 449-728, Republic of Korea
(Received June 12, 2000)

요 약 - 우리는 스펙시화디메틸에 CdCl₂와 S를 포함하는 전해질로부터 양극산화된 알루미늄 막의 세공 안으로 반도체를 직접 전착하여 5 μm까지의 길이와 20 nm의 작은 직경의 균등한 CdS 나노선 배열을 제조하였다. 나노선 배열은 주사전자현미경법과 X선회절에 의해 연구되었다. 전착된 물질은 주로 (100) 우선방위를 지닌 육방정계 CdS로 이루어져 있다.

Abstract - We prepared uniform CdS nanowire arrays with lengths up to 5 μm and diameters as small as 20 nm by electrochemically depositing the semiconductor directly into the pores of anodic alumina films from an electrolyte containing CdCl₂ and S in dimethyl sulfoxide. The nanowire arrays were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The deposited materials are composed mainly of hexagonal CdS with (100) preferential orientation.

1. 서 론

오늘날 반도체 산업에서 탁월한 특성을 지닌 양자소자를 가공하는데 다양한 박막 제조기술과 함께 1 μm 이하의 전사법이 일상적으로 사용된다. 그러나 각 구조 단위의 크기가 10~100 nm의 범위로 작아짐에 따라, 특히 고밀도의 나노배열이 필요할 때, 정교하게 제어하여 제작된 1-D 및 0-D 구조의 생산 단가는 급격히 높아진다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 많은 연구자들은 전사법과 같이 물질을 제거하기보다는 직접적으로 나노구조를 성장시키는 새로운 방법을 모색하고 있다. 예컨대, 집적된 이온빔 또는 주사탐침현미경을 사용하여 반도체 표면에 원하는 나노구조를 직접 기록할 수 있다 [1]. 이러한 방법은 소규모로 소자를 만들 경우에는 유망하나 대면적 또는 대량생산이 필요할 때 비현실적이다. 이러한 문제를 극복하는 방안의 하나는 특정한 조건에서 자기조직화된 나노구조를 주형 (template)으로

사용하여 원하는 나노구조를 찍어내는 것이다. 이러한 경우에 이들의 크기와 모양은 주형의 형태에 의해 조절되고, 주형의 틈새에 제조되는 재료의 범위도 매우 다양할 것이다. 자연적으로 생성된 나노구조의 주형을 이용함으로써 전사법의 한계를 극복할 가능성이 높아 이 접근 방법은 특히 매력적이다. 이러한 나노주형의 예는 제올라이트 및 분자체 [2], 나노세공 고분자 막 [3], 또는 양극산화된 다공성 알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO)이다 [4, 5]. 주형을 선택할 때 안정성, 반도체 성질, 최소 크기, 밀도 및 세공의 균등성은 물론 주형이 소자로 통합되는 능력이 고려되어야 한다. 후자는 원하는 기판 위에 양질의 주형 막을 형성하고, 이 주형 안에 나노구조를 제조하며, 이 나노구조에 전기 접촉을 만드는 과정을 포함한다. 이러한 관점에서부터 비전사법에서 사용될 나노구조의 주형으로서 매력적인 후보자는 고도로 방향 지어 양극산화된 다공성 알루미늄이다. 이는 정밀한 육각형 구조로 조직화될 수 있고 매우 균등

하며 평행한 세공을 갖고 있다 [6-8].

본 연구에서 양극산화된 다공성 알루미늄에 CdS 반도체를 전기화학적으로 제조하였다. 이러한 방법을 사용하여 규칙적이고 균등하며 직경이 10~100 nm이고 면적세공밀도(areal pore density)가 $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 에 이르는 반도체의 나노선을 제조할 수 있었다. 반도체 나노선 배열을 복합화하여 과학기술적으로 흥미로운 나노구조의 소자를 제작할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험방법

두께가 0.13 mm인 알루미늄 박(Aldrich, 99.99%) 양극, 직경이 6.3 mm인 흑연 막대(Alfa Aesar, 99%) 음극, 및 과염소산과 에탄올의 혼합용액으로 구성된 전해조에서 20 V의 직류전압을 5분 동안 인가하여 알루미늄 표면을 연마했다. 1°C, 황산 용액에서 두 전극사이 에 일정한 직류전압을 인가하여 다공성 알루미늄을 가공하였다. 필요한 경우 30°C, 5 wt% H_3PO_4 용액에서 30분 동안 처리하여 세공을 확장하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 양극산화된 다공성 알루미늄의 평면과 단면을 관찰하였다. SEM(Philips, XL30S FEG)에 의한 저분해능 표면 사진으로부터 결함이 거의 없는 세공 정렬이 가공되었는가를 확인하고, 고분해능 표면 사진으로부터 세공의 직경과 모양 및 세공 사이의 간격을 측정했다. 박 형태의 시료를 $\sim 90^\circ$ 구부려 새롭게 노출된 단면을 관찰했다. SEM 단면 사진으로부터 서로 교차하지 않으며 평행한 원통형의 세공이 가공되었는가를 확인하고, 세공의 직경과 세공 사이의 간격은 물론 세공의 길이와 장벽층(barrier layer)의 두께를 측정했다.

숏키시화디메틸에 염화카드뮴과 원소 황을 포함하는 전해질에서 교류 양극산화전압을 인가하여 CdS를 알루미늄 세공 안으로 채웠다. 알루미늄 주형을 이용하여 전착된 나노선이 세공의 모양을 충실하게 재현하는가를 SEM으로 점검하였다. NaOH 용액에서 알루미늄을 부분적으로 용해하여 CdS 나노선을 노출한 후 평면을 SEM으로 관찰하였다.

X-선회절기(X-ray diffractometer, XRD)로 다양한 크기의 세공에 존재하는 상조성, CdS 나노선의 결정구조, 결정방향 및 격자상수를 비교하여 살펴보았다. X-선회절기(Siemens, D5005)로 여과된 $\text{Cu K}\alpha$ 선을 사용하여 CdS가 전착된 알루미늄 평면을 조사하였다. 타당한 2 θ

교정을 보증하기 위하여 기판 Al(200) 회절 봉우리를 내부 표준으로 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

우리는 양극산화된 다공성 알루미늄에 조밀하게 쌓이고 균등한 2-D 나노세공 배열을 가공하기 위한 자기조립 조건을 확립하였다. 특정의 양극산화 조건에서 상대적으로 넓은 면적에 걸쳐 거의 이상적인 육각형 배열을 가진 고도로 질서화된 벌집 모양의 구조를 가공할 수 있었다 [6, 8]. 예컨대, 그림 1은 양극산화된 알루미늄 박의 평면과 단면의 SEM 사진을 보여준다. 양극산화는 1°C, 0.5 M H_2SO_4 용액에서 25 V_{dc}의 양극산화전압을 인가하여 420분 동안 수행되고, 다음에 세공이 30°C, 5 wt% H_3PO_4 용액에서 30분 동안 확장되었다.

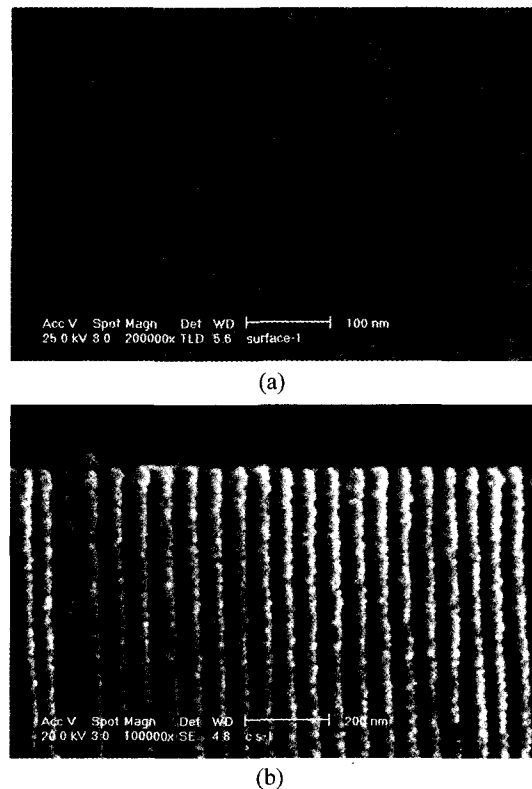
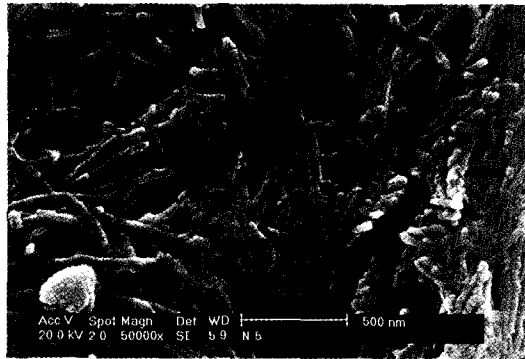
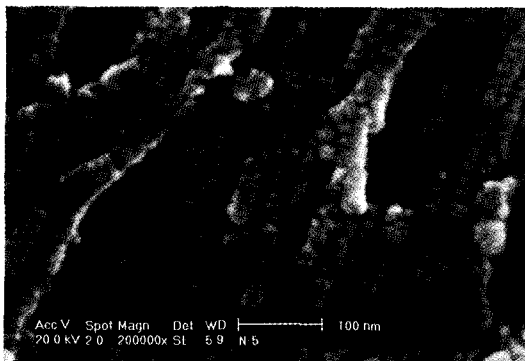


그림 1. SEM photographs of an anodic alumina film: (a) the surface and (b) the cross section. Anodizing was carried out in a solution of 0.5 M H_2SO_4 at 1°C and 25 V_{dc} for 420 min, followed by pore widening in 0.53 M H_3PO_4 solution at 30°C for 30 min.



(a)



(b)

그림 2. SEM photographs of CdS nanowires exposed by dissolution of the alumina in 0.1 M NaOH at 40°C for 3 min. Anodizing was carried out in a solution of 1.2 M H₂SO₄ at 1°C and 15 V_{ac} for 90 min, followed by pore widening in 0.1 M H₃PO₄ solution at 40°C for 15 min. The nanowires were electrodeposited in an electrolyte containing 0.055 M CdCl₂ and 0.19 M S in dimethyl sulfoxide (DMSO) at 120°C and 40 V_{ac} (60 Hz) for 15 min.

숄폭시화디메틸에 염화카드뮴과 원소 황을 포함하는 전해질에서 교류 전착전압을 인가하여 알루미늄 주형의 세공 안에 CdS를 전착하였다. 전착이 진행됨에 따라 알루미늄 층의 색깔이 연한 노란색에서 짙은 노란색으로 점진적으로 변했다. 그러나 교류 전착전압을 인가하지 않은 바탕 실험에서는 알루미늄 층이 변색되지 않았다. 변색된 시료를 21°C, 6.5 M HNO₃ 용액에 2 분 동안 담그면 짙은 노란색이 완전히 탈색되었다. 동일한 조건에서 순수한 S과 CdS의 용해도를 시험한 결과로부터 노란 색의 물질이 S일 가능성은 배제되었다. 이러한 관찰은 CdS 나노선이 양극산화된 알루미늄 세공의 바닥부터 바깥쪽으로 성장한다는 것을 암시한다.

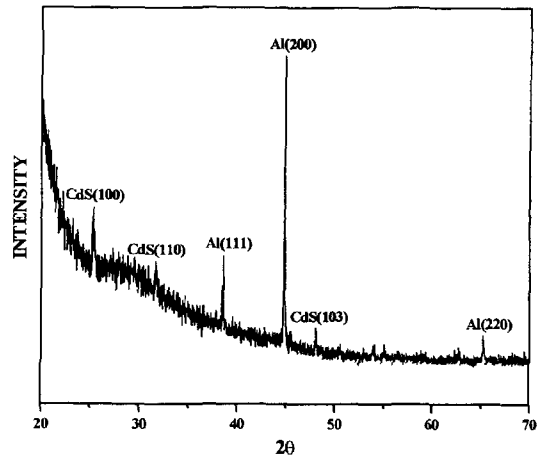


그림 3. X-ray diffractograms of an as-electrodeposited CdS nanowire array, prepared as in Fig. 2.

40°C, 0.1 M NaOH에서 3분 동안 알루미늄의 용해에 의해 노출된 CdS 나노선의 SEM 사진이 그림 2에 나타난다. 양극산화는 1°C, 1.2 M H₂SO₄에서 15 V_{ac}의 양극산화전압을 인가하여 90분 동안 수행되었다. 나노선은 120°C, DMSO에 0.055 M CdCl₂과 0.19 M S를 포함하는 전해질에서 40 V_{ac}(60 Hz)의 양극산화전압을 인가하여 15분 동안 전착되었다. SEM 사진은 전착된 나노선이 세공을 균일하게 채우고 외관상으로 연속적임을 보인다. 측정된 CdS 나노선의 직경은 알루미늄 세공의 직경에 가깝게 일치한다. 세공이 완전히 채워지는 지점을 넘어 전착이 계속되면, 전착이 알루미늄 막의 평면에서 연속적으로 일어날 것이다. 이러한 결과로 나노선 끝들이 합체하여 반구형의 버섯 같은 구조가 형성되었다. 이는 그림 2, 위 사진의 왼쪽 아래 부분에서 명확히 관찰된다. 그림 2에서 골짜기에 해당하는 검은 부분은 알루미늄 기판을 나타낸다.

그림 3은 그림 2에서와 같이 제조되어진 전착된 CdS 나노선 배열의 X-선회절 기록을 보여준다. 모든 회절 봉우리는 CdS와 Al로 할당되며 CdCl₂, Cd, S 등은 관찰되지 않는다. 나노선은 육방정계 CdS에 해당하는 회절 무늬(PDF 일련번호: 41-1049, 43-0985)와 일치한다. 알루미늄 세공 안에 전착된 CdS에서 (100) 회절 봉우리의 상대적 강도가 다결정 CdS에서 그것보다 크다. (001), (002) 등의 회절 무늬들이 거의 관찰되지 않으므로 육방정계 결정의 c-축이 기판에 수직인 방향 (즉 세공의 길이)을 따라 우선적으로 위치하고 있

표 1. Peak positions (d_{hkl}) for the major diffraction planes of CdS

Sample	Interplanar diffraction spacing (d_{hkl} , Å)		
	(100)	(110)	(103)
^a As-electrodeposited CdS/AAO	3.52	2.82	1.90
ASTM files	3.59 (41-1049)	2.81 (43-0985)	1.90 (41-1049)

^aThe substrate Al(200) peak was used as an internal standard to ensure proper 2θ calibration.

지는 않다. 즉 전착된 물질은 (100) 우선방위를 지닌 육방정계 CdS로 이루어져 있다.

CdS의 주요 회절면에 대한 봉우리 위치가 표 1에 나타난다. 이들을 상세히 살펴보면, 양극산화된 알루미늄 나 세공 안에 전착된 CdS의 면간회절간격(d_{hkl})과 단위세포 매개변수는 ASTM 파일에 보고된 것과 약간 다르다. 전착된 CdS의 d_{100} 값은 다결정 CdS와 비교하여 측정오차(약 ± 0.01 Å)를 벗어나 감소되어 있다. 즉 전착된 CdS의 단위세포가 다결정 CdS에 비하여 수축되어 있음을 나타낸다.

전기화학적으로 제조된 CdS는 (002) 우선방위를 나타내며 단위세포가 변형된다고 보고되었다 [9, 10]. 본 연구에서 사용된 바와 동일한 전해질로부터 전착된 CdS의 XRD 자료를 살펴보면, Baranski 등 [9]은 전착된 5 μm CdS/Pt 막에 대하여 하나의 강한 회절 봉우리($d_{002}=3.34$ Å)만 관찰했으며, Routkevitch 등 [10]은 CdS/AAO에 대하여 (002) 우선방위를($d_{002}=3.33\sim 3.35$ Å) 확인하였다. 이러한 차이는 본 연구에서 CdS가 알루미늄 나 세공을 채워진 후 나노선 끝들이 합체하여 반구형의 버섯 같은 구조가 형성되는데 기인하는 것으로 판단된다(그림 2).

4. 결 론

우리는 스펙시화디멜틸에 CdCl₂와 S를 포함하는 전해질로부터 양극산화된 알루미늄 나막의 세공 안으로 반도체를 직접 전착하여 5 μm 까지의 길이와 20 nm의 작은 직경의 균등한 CdS 나노선 배열을 제조하였다. 나노선 배열은 주사전자현미경과 X-선회절에 의해 연구되었다. 전착된 물질은 주로 (100) 우선방위를 지닌 육방정계 CdS로 이루어져 있다.

감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참고문헌

- [1] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. Vartanian and J. S. Harris, *Proc. SSDM '95 Int. Conf.* Osaka, Japan, Ext. Abstr. Paper S-II-5, 192 (1995).
- [2] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **4**, 612 (1992).
- [3] C. R. Martin, *Science* **266**, 1961 (1994).
- [4] D. AlMawlawi, C. Z. Liu and M. Moskovits, *J. Mater. Res.* **9**, 1014 (1994).
- [5] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A317**, 511 (1970).
- [6] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [7] J. A. Switzer, C. J. Hung, B. E. Breyfogl *et al.* *Science* **264**, 1573 (1994).
- [8] J. S. Suh and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2047 (1999).
- [9] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, A. C. McDonald and R. M. de Nobriga, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 963 (1981).
- [10] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits and J. M. Xu, *J. Phys. Chem.* **100**, 14037 (1996).