

# 산화물 나노튜브

글 \_ 배창득, 김시형, 신현정 | 국민대학교 신소재공학부 자기조립 소재공정 연구센터  
hjshin@kookmin.ac.kr

## 1. 서 론

나노튜브란 대개 100nm 이하의 외경을 가지며 원통형으로 속이 텅 빈 구조체를 일컫는다. 이런 원통 구조는 한쪽 끝만 뚫린 형태뿐 아니라 양쪽 끝이 모두 개방된 파이프 모양을 갖는다. 나노튜브 구조는 나노입자나 나노선 등의 다른 나노 구조에 비해 월등히 큰 비표면적을 갖고 있다. 따라서 재료의 표면 반응을 활용하는 모든 응용에 있어 그 잠재력이 크다고 하겠다. 나노튜브는 구성하는 물질에 따라 산화물, 금속, 그리고 고분자 나노 튜브로 나눌 수 있다. 아이러니하게도 가장 처음 발견된 것은 나노튜브 가운데 가장 특별한 경우인 탄소 나노튜브였다<sup>1)</sup>. 탄소 나노튜브는 그 독특한 물성으로 인해 많은 연구자들의 관심 속에 가장 활발히 연구되는 나노튜브 중에 하나이다<sup>2)</sup>. 산화물 나노튜브의 첫 제작은 탄소 나노튜브의 발견 3년 뒤인 1994년 Martin에 의해 이루어 졌다<sup>3)</sup>. 최근 그 다양한 응용, 예를 들어, 약물 전달 매개체<sup>4)</sup>, 분자 체<sup>5)</sup>, 단일 DNA 탐지<sup>6)</sup>, 오염물 분해<sup>7)</sup>, 수소 연료<sup>8)</sup>, 가스 센서<sup>9)</sup> 등으로의 가능성이 소개 되면서 산화물 나노튜브가 다시 한 번 연구자들에게 주목 받고 있다.

산화물 나노튜브를 응용하는데 있어 공정 기술 핵심 요소는 원하는 산화물을 정확한 두께와 길이를 갖도록 제조하는 것이다. 본 논문에서는 지금까지 여러 연구자들이 개발한 다양한 산화물 나노튜브의 제조 방법을 재고하고 본 연구 그룹에서 제안한 원자층 증착법을 응용한 산화물 나노튜브의 제작 방법을 소개한다. 또한, 산화물 나노튜브를 제작하는데 있어 가장 널리 사용되고 있는 템플레이트를 이용한 제조법에 관한 이슈들을 논의한다.

## 2. 템플레이트 졸-겔법 (Template-directed sol-gel synthesis)

최초의 산화물 나노튜브로 언급되는 Martin의 제조 방법은 매우 간단하다. 실린더 형태의 나노 기공을 갖는 얇은 막을 템플레이트로 사용한다. 이러한 템플레이트를 간단한 졸-겔 용액에 담가 짧은 시간 동안에 반응을 진행한다. 사용되는 템플레이트는 폴리카보네이트(PC)와 양극산화알루미나(AAO) 멤브레인이며 다양한 졸-겔 반응이 시도될 수 있다.  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $ZnO$ ,  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$  와 같은 물질뿐 만 아니라 다양한 복합물질의 나노튜브를 제조 할 수 있다<sup>10)</sup>. Fig. 1은 이 방법을 사용하여 나노튜브를 형성하는 과정을 보여주는 개략도 이다. 먼저 멤브레인 템플레이트를 준비한 후 새롭게 제조한 졸-겔 용액에 템플레이트를 담근다. 졸-겔 용액에서 졸 입자가 템플레이트 내부 표면에서 성장하거나 (heterogeneous nucleation) 액상에서 만들어진 졸 입자들(homogeneous nucleation)이 템플레이트 내부 표면에 흡착된 후 탈수 반응을 통해 연속된 필름이 형성 되기를 기다린다. 보통의 경우 묽은 졸-겔 용액에서 반응 시간을 늘림으로써, 형성되는 나노튜브의 벽 두께를 조절한다. 원하는 반응이 끝나면 졸-겔 반응을 통해 형성된 박막은 템플레이트 내부뿐 만 아니라 양쪽 표면에도 형성되게 된다. 따라서 템플레이트 제거 후 깨끗한 나노튜브 형상을 얻기 위해 통상 양쪽 표면을 물리적으로 갈아 없앤다.

나노 튜브를 제작하는데 있어 위와 같은 전략은 산화물 나노튜브를 제작하는 전략으로써 뿐 아니라 금속, 폴리머, 단백질, 그리고 DNA 등의 다양한 나노튜브를 제작하는 데에도 지대한 영향을 미치게 된다<sup>11)</sup>. 기본적으로

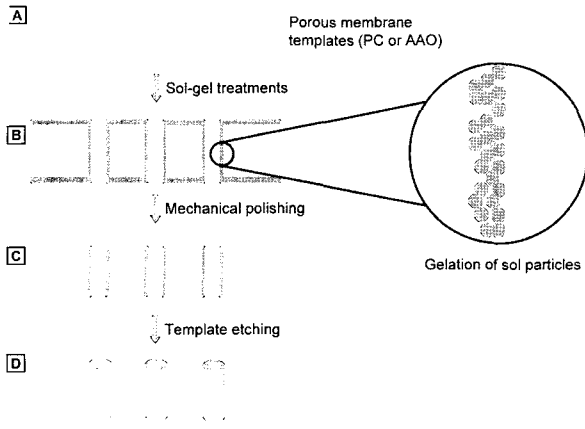


Fig. 1. 템플레이트 졸-겔법.

이런 템플레이트를 이용한 제작법은 균일한 모양의 나노튜브 제작을 가능하게 한다. 왜냐하면 템플레이트 내에 이미 형성된 균일한 실린더 모양의 기공 때문이다. 그러나 나노튜브를 형성하는데 있어 사용되는 졸-겔법의 한계로 인해 몇 가지 단점을 갖게 된다. 첫째, 원하는 튜브의 두께를 조절하는 것이 쉽지 않다는 것이다. 전형적인 졸-겔 박막의 형성에서와 같이 나노튜브를 형성할 때에도, 기본적으로는 표면 위에서 졸 입자의 연속된 박막 형성을 위해서는 일정한 두께이상이 요구된다(Fig. 1 원형 삽입). 더구나 졸-겔 반응에서 사용되는 전구체의 높은 반응성으로 인해 두께 제어가 어려우며 많은 경우 나노튜브가 형성되기 보다는 나노섬유의 형태가 된다. 또한 템플레이트 양면에 증착된 물질을 갈아 내는 과정에서 나노튜브의 생산 효율이 떨어진다. 이 방법을 사용하여 제조할 수 있는 나노튜브 또한 졸-겔 반응을 통해 형성시킬 수 있는 물질로 제한되는 단점을 갖고 있다.

### 3. 나노선 산화법 (Oxidation of nanowires)

나노선 산화법은 템플레이트 졸-겔법과 대비되는 개념의 전략이다. 금속의 나노선을 적절한 산화 분위기에 노출시켜 표면산화를 진행하고 이후 내부 금속을 식각하여 산화물의 나노튜브를 얻는다. 예를 들어 UC Berkley의 Yang 그룹은 실리콘 나노선을 열 산화시켜 표면에 실리

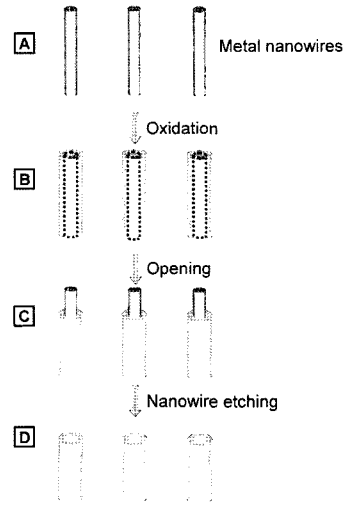


Fig. 2. 나노선 산화법.

카를 형성시킨 후 나노선을 제거함으로써 실리카 나노튜브를 제조할 수 있음을 제안하였다<sup>12)</sup>. 이 방법은 촉매에 의해 제조된 단결정 실리콘 나노선의 표면을 산화시키기 때문에 매우 평탄한 표면을 갖는 나노튜브의 제작이 가능하다. 그렇지만 템플레이트로 사용되는 실리콘 나노선 직

경과 단분산도 제어가 어렵기 때문에 균일하거나 원하는 외경의 실리카 나노튜브를 얻기는 어렵다.

위 방법은 나노튜브를 얻기 전, 나노선을 제거하기 위해 산화막을 물리적으로 식각해내야 하는 과정으로 인해 제조 단계가 복잡해진다는 단점이 있다. 또한 제조 가능한 나노튜브 물질이 나노선의 산화물로 제한되기 때문에 다양한 물질의 나노튜브를 얻기는 어렵다. 그 밖의 다른 예는 비스무스 (Bi) 나노선을 통한 산화 비스무스 나노튜브의 제조이다<sup>13)</sup>. Li 그룹은 AAO 템플레이트에 단결정 Bi 나노선을 성장시킨 후 750°C 이상에서 열처리하여 산화시켰다. 이때 Bi 나노선은 Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조를 거쳐 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브를 형성한다고 보고 되었다. 고온 열처리로 인해 생성되는 나노튜브는 단결정이다.

### 4. 기타 제조법

#### 4.1 염처리법 (Alkali treatments of crystalline powder)

염처리 법은 1998년 Kasuga 등에 의해 우연히 발견된 방법으로<sup>13)</sup>, 산화티타늄 결정을 강한 알칼리 용액(~10M NaOH)에서 고온 장시간 방치한 후 세척하면 이산화 티타늄 나노튜브가 만들어 진다는 것이다. 템플레이트로 사용되는 물질 없이 자발적으로 형성된다는 점이 특이하다. 그 형성 기구는 몇몇 연구자들에 의해 제안되었는데,

알칼리 용액 속에 녹아난 이산화 티타늄 단원자층이 스스로 말리면서(rolling-up) 직경 10nm 이하의 탄소 나노튜브 같은 구조를 형성한다는 것이다. 이 때 생성되는 약 3nm 두께의 나노튜브 벽은 탄소 나노튜브에서와 같이 단결정이다.

#### 4.2 양극산화법 (Anodization of metal plate)

양극산화법은 양극산화 알루미늄을 형성하는 방법과 유사하다. 금속판을 전기화학적으로 산화 시킬 때 적절한 전해질과 산도(pH), 전압하에서 AAO와 유사한 형태의 나노기공을 갖게 된다<sup>14)</sup>. 지금까지 보고된 가능한 물질은 TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>이다. TiO<sub>2</sub>의 경우 이렇게 형성된 구조는 Ti 판을 바로 전극으로 사용할 수 있을 뿐 아니라 TiO<sub>2</sub>의 반도체 성질을 이용하여 가스 센서로 사용하는 연구에 활용되었다<sup>9)</sup>.

#### 4.3 커켄달 효과를 이용한 결정 나노튜브 (Crystalline nanotubes through the Kirkendall Effect)

커켄달 효과를 이용해 나노기공 구조를 형성하는 방법은 2004년 UC Berkley의 Alivisatos 그룹에서 처음 발표되었다. 코발트 나노결정을 형성한 후 황화막이나 산화막을 그 표면에 형성시킨 후 열 처리를 통해 중심과 껍질 방향의 물질 확산의 속도 차의 효과를 유도해 밖으로 내부에 기공을 형성하였다<sup>15)</sup>. 동일한 개념을 1차원으로 확장하여 ZnO 나노선에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 코팅하여 열처리함으로써 스피넬 결정 나노튜브가 최근 보고되었다<sup>16)</sup>.

### 5. 원자층 증착법 (Template-directed atomic layer deposition)

템플레이트를 이용한 원자층 증착법으로 산화물 나노튜브를 제조하는 방법은 본 연구그룹에서 2004년 발표하였다<sup>17)</sup>. 산화물 나노튜브를 제조하는 과정은 템플레이트 줄-겔법과 유사하나 본 방법만이 갖는 장점들이 있다. 첫째, 원자층 증착법은 저온에서 기상의 표면반응을 사용하기 때문에 사용하는 전구체에 따라 선택적 증착을 가능하게 한다. Fig. 3의 B는 템플레이트 양면에 소수성의 표면처리

과정을 묘사하고 있다. 예를 들어 Octadecyltrichlorosilane (OTS)과 같은 분자를 템플레이트 표면에 처리하면 전구체의 표면 증착을 강력히 제어 할 수 있다. 따라서 원자층 증착으로 산화막을 템플레이트 내부 표면에 증착 할 시에 템플레이트 양면에 코팅되는 것을 막을 수 있게 된다. 이는 템플레이트 제거 전, 통상적인 물리적 폴리싱 과정을 배제 할 수 있게 한다. 둘째, 원자층 증착법은 비교적 균일한 화학조성비를 갖는 박막을 실현한다. 원자층 증착은 순차적인 표면 포화 반응을 사용한다. 이는 금속 전구체와 산화제의 몰(Mole) 비율을 일정하게 유지하게 하여 화학 조성이 균일한 박막을 가능하게 한다. 또한 증착 온도에 따라 원하는 결정상을 얻을 수 있기 때문에 결정형 나노튜브를 손쉽게 얻을 수 있다. 셋째, 이렇게 얻어지는 박막의 두께는 외부의 입력 프로그램에 따라 1옹스트롱 이하로 제어 될 수 있기 때문에 나노튜브 벽 두께의 초정밀 제어가 가능하다. 뿐만 아니라 템플레이트 직접 원자층 증착 법은 우수한 도포성, 대량생산 등의 기존의 원자층 증착법이 갖는 모든 장점을 동시에 갖는다.

Fig. 4는 원자층 증착법을 사용하여 본 연구그룹에서 만든 TiO<sub>2</sub> 나노 튜브의 전자 현미경 사진이다. 직경 60nm의 기공을 갖는 AAO 템플레이트를 사용하여 120°C에서 200cycle 증착한 샘플을 템플레이트 식각 후 관찰한 것이다. TiO<sub>2</sub> 나노 튜브의 벽두께는 약 5nm이며 튜브 길이는 약 3μm이다. 저온에서 증착한 샘플은 비정질이었

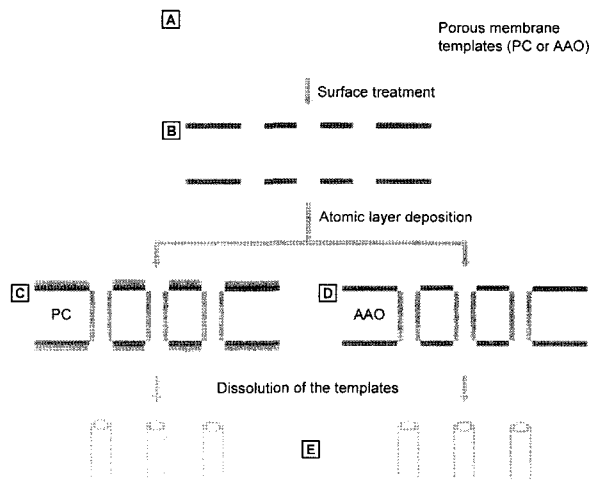


Fig. 3. 원자층 증착법을 이용한 산화물 나노튜브 제작 개략도.

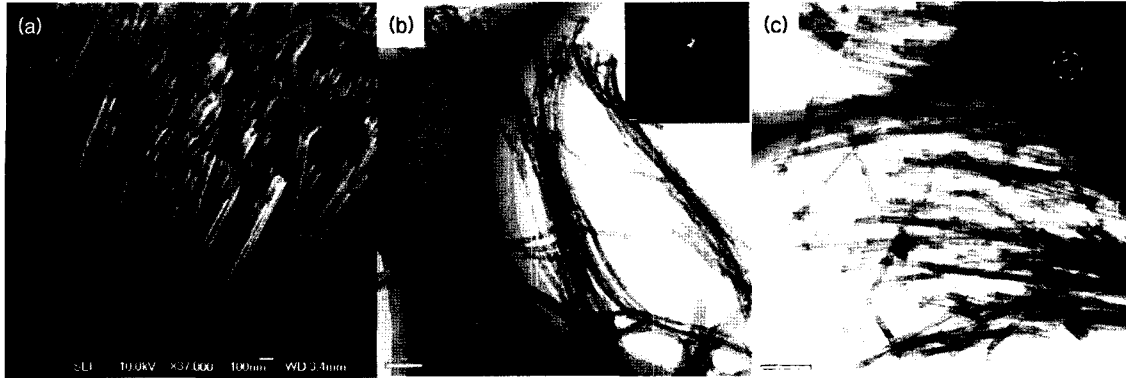


Fig. 4. 원자층 증착법으로 만든 TiO<sub>2</sub> 나노 튜브의 전자 현미경 사진: (A)TiO<sub>2</sub> 나노 튜브의 주사전자현미경 사진, (B)비정질의 투과전자현미경 사진, (C)다결정의 투과전자현미경 사진.

고(Fig. 4(b)), 이후 400°C에서 열처리 한 것은 다결정 (Anatase)의 TiO<sub>2</sub> 나노튜브로 형성 되었다(Fig. 4(c)).

### 6. 표면 졸-겔법 (Surface sol-gel method)

표면 졸-겔법은 원자층 증착법의 반응과정을 액상에서 유도하는 방법이다. 이 방법은 정밀한 나노튜브 벽 두께를 요구하면서 원자층 증착법으로는 구현할 수 없는 물질의, 예를 들어 실리카 (SiO<sub>2</sub>), 나노튜브를 제조할 수 있다. 실리카 나노튜브는 약물 전달 매개체로써 생물학적 응용에 있어 필수적인 물질인 반면 그 동안 그 제조 방법이 없었다. 특히 원자층 증착법에 있어 실리카는 전구체의 높은 반응성으로 인해 그 동안 기상 표면 반응을 유도하기가 어려웠다. 실리카의 표면 졸-겔법은 2003년 보고 되었는데<sup>18)</sup>, 우선 AAO 템플레이트를 SiCl<sub>4</sub> 용액에 담가 Si 원자를 흡착 시킨 후 CCl<sub>4</sub>와 에탄올 용액에서 충분히 헹군 후 완전히 말린다. 이어서 물에 담가 SiO<sub>2</sub> 단분자층을 형성 시키고 CCl<sub>4</sub>와 에탄올 용액에서 충분히 헹군 후 완전히 말린다. 이 같은 과정을 반복하여 SiO<sub>2</sub> 단분자층을 한층 한층 쌓아 간다. 증착 거동은 원자층 증착에서와 같이 cycle에 따라 선형적임이 보고 되었다.

### 7. 맺음말

아직 원하는 모든 산화물, 특별히 생물학적 응용에 있



Fig. 5. 강한 모세관 힘에 의해 뭉쳐진 TiO<sub>2</sub> 나노 튜브의 투과 전자 현미경 사진.

어 가장 중요한 실리카 같은 물질의 나노 튜브를 제조하는데 있어서는 아직 초기단계의 연구에 있다. AAO를 사용하는 템플레이트 직접법의 경우, 산화물 나노튜브의 제조 후 템플레이트를 제거하는 과정에서 사용되는 식각액의 높은 산

도로 인해 산화물 나노튜브가 용해 되기 때문에 용해되기 쉬운 물질의 나노튜브 제작에 제한을 받는다. 템플레이트 직접법에 있어 가장 큰 제약은 템플레이트가 용해되는 과정에서 산화물 나노튜브들이 모세관 힘에 의해 뭉치게 된다는 것이다(Fig. 5). 산화물 나노튜브의 경우에 특히 그러하다. 이렇게 형성된 묽음들은 초음파 분쇄 시 날개로 떨어 지기도 하나 파손의 손실이 많게 된다. 이 같은 문제를 극복한다면 그 무한한 잠재력이 다양한 응용으로 실현될 것이다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 ‘나노소재기술개발사업단’의 지원(과제번호: M105 KO010026-06K1501-02610)으로 수행 되었습니다.

참고문헌

1. S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon." *Nature* **354**, 56 (1991)
2. Baughman *et al.*, "Carbon Nanotubes-The Route Toward Applications." *Science* **297** 787 (2002)
3. C. R. Martin, "Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach." *Science* **266** 1961 (1994)
4. C. R. Martin, P. Kohli, "The emerging field of nanotube biotechnology." *Nat. Rev. Drug Discovery* **2** 29 (2003)
5. S. B. Lee, D. T. Mitchell, L. Trofin, T. K. Nevanen, H. Söderlund, C. R. Martin, "Antibody-Based Bio-Nanotube Membranes for Enantiomeric Drug Separations." *Science* **296** 2198 (2002)
6. R. Fan, R. Karnik, M. Yue, D. Li, A. Majumdar, P. Yang, "DNA Translocation in Inorganic Nanotubes." *Nano Lett.* **5** 1633 (2005)
7. X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, "Preparation of Titania Nanotubes and Their Environmental Applications as Electrode." *Environ. Sci. Technol.* **39** 3770 (2005)
8. J. Park, H. S. Kim, A. J. Bard, "Novel Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting." *Nano Lett.* **6** 24 (2006)
9. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, "Hydrogen sensing using titania nanotubes." *Sens. Actuators B* **93** 338 (2003)
10. B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, "Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures." *Chem. Mater.* **9** 2544 (1997)
11. (a) Steinhart *et al.*, *Science* 296 1997 (2002), (b) Hou *et al.*, *Nano. Lett.* **5** 231 (2005), (c) Hou *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8586 (2005)
12. R. Fan, Y. Wu, D. Li, M. Yue, A. Majumdar, P. Yang, "Fabrication of Silica Nanotube Arrays from Vertical Silicon Nanowire Templates." *J. Am. Chem. Soc.* **125** 5254 (2003)
13. L. Li, Y.-W. Yang, G.-H. Li, L.-D. Zhang, "Conversion of a Bi Nanowire Array to an Array of Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowires and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes." *Small* **2** 548 (2006)
14. (a) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **14** 3160 (1998), (b) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **11** 1307 (1999)
15. (a) J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 7463 (2005), (b) H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, P. Schmuki, *Small* **1** 722 (2005)
16. Fan *et al.*, "Monocrystalline Spinel Nanotube

- Fabrication Based on the Kirkendall effect." *Nature Mater.* **5** 627 (2006)
17. H. Shin, D.-K. Jeong, J. Lee, M. M. Sung, J. Kim, "Formation of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanotubes Using Atomic Layer Deposition with Ultraprecise Control of the Wall Thickness." *Adv. Mater.* **16** 1197 (2004)
18. N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, T. S. Mayer, "Templated Surface Sol-Gel Synthesis of SiO<sub>2</sub> Nanotubes and SiO<sub>2</sub>-Insulated Metal Nanowires." *Adv. Mater.* **15** 780 (2003)

●● 배창득



- 2002년 국민대학교 금속재료공학부 (학사)
- 2004년 국민대학교 신소재공학과 (석사)
- 2005년~현재, 국민대학교 신소재공학과 (박사과정)

●● 김시형



- 2005년 국민대학교 신소재공학부 (학사)
- 2006년~현재, 국민대학교 신소재공학과 (석사과정)

●● 신현정



- 1991년 연세대학교 요업공학과 (학사)
- 1994년 Case Western Reserve University 재료공학과 (석사)
- 1996년 Case Western Reserve University 재료공학과 박사
- 1996.9~97.8 Max-planck Institute fur Metallforschung, Alexander von Humboldt Research Fellow
- 1997.9~01.8, Samsung Advanced Institute and Technology, Storage Lab., Member of Research Staff
- 2001.8~02.2, Samsung Advanced Institute and Technology, Storage Lab., Project Manager
- 2002.3~현재, 국민대학교 신소재공학부 부교수