

# 나노클러스터 입자의 나노소자 응용

글 \_ 강일석, 안치원  
KAIST 국가나노융합센터

## 1. 서론

최근 나노입자와 관련된 연구가 급증하면서 기존 마이크로 크기에서 보이지 않았던 다양한 나노현상들이 밝혀지고 응용되기 시작하였다<sup>1)</sup>. 입자의 크기가 작아져서 나노 크기의 입자가 되면 기존 물질에 비해 현저히 증가된 비표면적을 가진다. 이러한 큰 비표면적을 갖는 물질은 기존 물질에 비해 재료 표면의 효과가 증가하며, 이러한 표면 효과로 인해 물질 자체의 물리적, 화학적 성질이 크게 변한다. 나노입자는 촉매나 촉매의 표면반응에서 보이는 표면활성, 녹는점 강하, 저온 소결성 등의 성질을 가지게 된다. 특히, 양자효과(quantum-size effect)라 불리는 현상이 일어나는데, 입자 크기가 수 나노미터 이하로 작아지면서 전자와 정공의 이동 경로가 짧아지고 밴드갭이 증가하여 스펙트럼의 blue-shift가 발생한다. 금속의 경우, 나노 크기를 갖게 되면 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 현상이라는 스펙트럼 고유의 특징적인 흡수 영역을 보인다. 이 같은 현상들은, 나노입자의 나노기술, 재료, 화공, 전자, 의학, 환경 및 에너지, 바이오 기술, 농업 등 다양한 분야로의 응용을 가능하게 한다.

## 2. 본론

### 2.1. 나노입자의 합성

나노입자를 합성하는 방법은 물질의 종류와 응용 목적

에 따라 매우 다양하며, 새로운 접근 방법을 포함하여 지금까지의 전통적인 입자 합성 방법들이 모두 이용되고 있다. 합성 방법으로는 입자를 제조하는 접근 방식에 따라 원자를 조립해 나가는 bottom-up 방식과 큰 것을 분쇄하여 작게 만드는 top-down 방식으로 나누어지며, 합성 원리에 따라 물리적, 화학적, 기계적 방법으로 구별된다. 최근 나노입자의 나노소자에 대한 응용이 대두되면서 단분산 나노입자 배열(array) 구조의 제조가 필요하게 되었다. 몇 가지 기술들이 널리 쓰이고 있는데, 먼저 박막에 열에너지를 가하는 방법이 있다. 이 경우 계면에너지를 작게 하는 방향으로 클러스터링(clustering) 되는데 온도나 박막 두께에 따라 크기가 조절되나 여전히 편차가 심하고 증착 위치도 재연성이 매우 떨어진다. 화학적으로 블록공중합체(block copolymer)의 자기조립에 의해 형성되는 micelles 등을 이용하여 크기나 배열의 균일성을 높이는 방법이 있으나 이 경우 유기물이 사용되는 용액공정이며 공정이 복잡하다.

### 2.2. 나노클러스터(Nano-Cluster)의 합성

그렇다면 가장 손쉽게 나노입자 배열 구조를 제작(합성)하는 방법은 없을까? 그 방법 중 하나로 불활성 기체 응축법(inert-gas condensation, IGC)을 들 수 있다. Fig. 1(a)는 IGC 장치 중 마그네트론 스퍼터를 기반으로 하는 장치의 도식이다<sup>2)</sup>. 스퍼터링된 금속원자는 기체분자와의 충돌을 통해 냉각되게 된다. 이 과정에 금속원자 사이의 충돌 확률이 높아지면서 금속원자 간의 충돌에 의해 핵

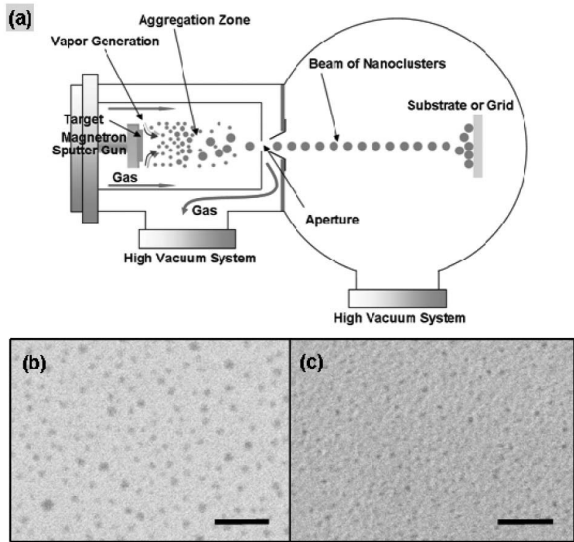


Fig. 1. (a) Inert Gas Condensation(IGC) 장치의 개념도. (b) 3.2nm 와 (c) 1.5nm의 평균크기를 갖는 금(Au) 나노클러스터 배열 구조의 투과전자현미경(TEM) 사진 (scale bar는 20nm)<sup>2)</sup>.

이 생성되게 되고, 생성된 핵에 증기분자가 더욱 응축되거나 핵간의 충돌 또는 응집 등의 여러 메커니즘을 통해 핵이 성장하여 나노클러스터 (나노클러스터는 일반적으로 지름이 10nm보다 작은 단분산 입자를 말하며, 이 장치에 의해 합성되는 입자의 크기가 10nm 이하이므로 앞으로 나노클러스터란 표현을 사용한다)를 형성하게 된다. 이 때 클러스터 크기의 조절 변수는 불활성 기체의 압력,

스퍼터링 플(파워), 그리고 응축거리(condensation zone length) 등이다. 발생한 클러스터는 작은 핀홀(pin-hole)을 통해 클러스터 빔(beam)의 형태로 기판에 증착된다. 최종 나노클러스터 배열 구조의 morphology는 rf 스퍼터링의 메커니즘<sup>3)</sup>과 유사하게 클러스터의 surface migration에 의해 결정된다. Fig. 1(b)와 (c)는 IGC법으로 합성한 3.2nm와 1.5nm 크기의 금 클러스터 배열 구조의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 특별한 질량 필터링 없이도 클러스터의 크기 분포가 10% 이내로 매우 좁음을 알 수 있고, 조절 변수들을 통해 크기 제어뿐만 아니라 클러스터의 surface migration을 제어하여 조대화(coarsening) 없이 3nm 이하의 좁은 간격의 나노클러스터 배열 구조가 만들어졌음을 알 수 있다.

### 2.3. 나노클러스터의 퍼콜레이션 (Percolation)

IGC법은 초기에 나노클러스터 실험을 위해 많이 사용했던 방법으로 좀 더 자세한 내용과 그 활용은 몇몇 리뷰 논문을 통해 확인할 수 있다<sup>4)</sup>. 이번 장에서는 IGC법을 이용한 퍼콜레이션(percolation) 현상을, 그리고 그것을 활용한 나노소자들을 소개하고자 한다. 우선 어느 한 라인(1차원)의 구간에 벌어지는 간단한 상황으로부터 퍼콜레이션 현상을 이해해 보도록 하자. Fig. 2(a-d)와 같이 라인 상에 클러스터 하나를 놓는 행위를 반복하다 보면 어느 순간 동일한 한 번의 행위, 즉 클러스터 하나에 의

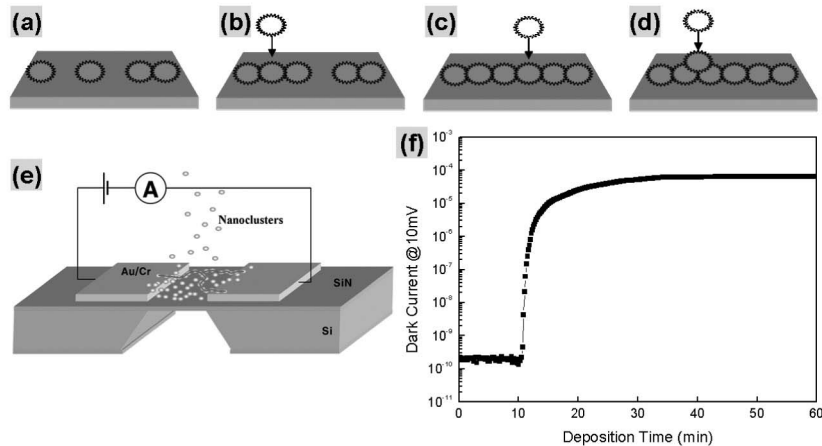


Fig. 2. (a-d) 퍼콜레이션 개념. (e) 퍼콜레이션 실험의 개념도와 (f) 증착 시간에 따른 전류 변화<sup>5)</sup>.

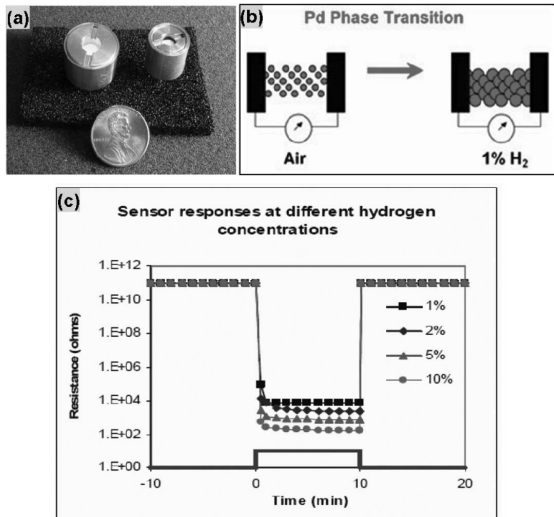


Fig. 3. (a) Applied Nanotech 사의 수소가스 센서 사진, (b) Pd 나노클러스터의 수소가스 센싱 원리, (c) 수소가스의 농도 별 저항 변화.

해 클러스터의 1차원 시스템이 끊어진 상태(Fig. 2(b))에서 연결된 상태(Fig. 2(c))로 바뀌게 된다. 이와 같이 동일한 일이 벌어지고 있는 시스템에서 갑자기 시스템의 특성이 변하는 현상을 퍼콜레이션 현상이라 하며, 그 시작점을 퍼콜레이션 임계점(threshold)이라 부른다. IGC 법은 순차적 증착이 이루어지기 때문에 임계량 이상이 증착될 경우 시스템의 특성이 갑자기 변하는 퍼콜레이션 현상을 쉽게 관찰할 수 있다. Fig. 2(e)는 IGC법으로 퍼콜레이션 현상을 관찰한 간단한 실험을 보여준다<sup>5)</sup>. 두 전극 사이의 면적에 IGC법으로 금속 나노클러스터를 증착하면서 실시간으로 두 전극 사이의 전류를 측정하면 구리의 경우 10분이 조금 지나면서 전류가 약 4.5 크기자릿수(order of magnitude)로 증가하는 전기전도 퍼콜레이션 임계점을 보였다(Fig. 2(f)). 이처럼 전도도의 빠른 증가는 퍼콜레이션 경로가 급격히 형성되었기 때문이며, 이후 2차원 채우기에서 Fig. 2(d)와 같은 다층 성장으로 전환되면서 느린 전도도 증가가 나타났다.

## 2.4. 나노클러스터의 나노소자 응용

이러한 퍼콜레이션 현상을 활용하려는 노력들이 지난 20여 년간 꾸준히 이어졌고, 특별히 나노센서에 대한 활

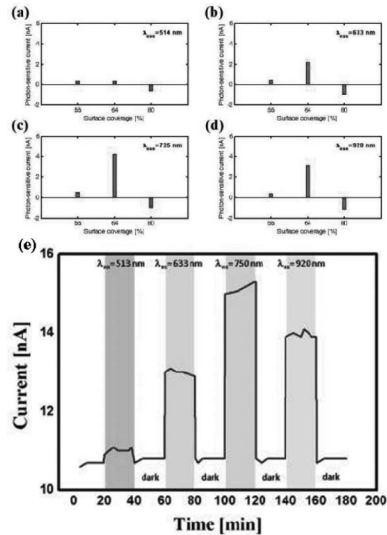


Fig. 4. (a-d) 나노클러스터의 coverage에 따른 레이저 파장별 전류 변화와 (e) 퍼콜레이션 직전 배열 구조의 입사파장에 따른 전류 변화<sup>6)</sup>.

용 연구가 활발했다. 실용화에 성공한 경우도 있는데 바로 수소 가스 센서이다. Fig. 3(a)는 Applied Nanotech 사의 수소 가스 센서이다. 센싱 원리는 다음과 같다. Fig. 3(b)와 같이 두 전극 사이에 퍼콜레이션 직전의 Pd 나노클러스터 필름을 제작한 후 수소 가스에 노출시키면, Pd 클러스터가 수소와 반응하여 그 부피가 팽창하게 되고, 이로 인해 클러스터간의 물리적인 접촉이 생성되어 퍼콜레이션 전류가 발생하게 된다. Pd 클러스터 배열이 무질서하게 되면 (실제로 IGC법으로 제작한 클러스터 배열은 무질서하다) 클러스터간의 간격 또한 무질서하게 되어 Fig. 3(c)와 같이 수소의 농도에 따라 퍼콜레이션 전류도 달라져 정량적인 수소가스의 감지(sensing)도 가능하게 된다. 앞에서 언급한 플라즈모닉 소자로의 활용도 가능한데, 다음은 필자가 소속된 국가 나노종합팹센터의 나노신소재실에서 SPR에 의한 퍼콜레이션 현상을 확인한 사례이다.<sup>6)</sup> 이 실험에서는 퍼콜레이션 임계점 직전과 이를 중심으로 조금 떨어진 퍼콜레이션 전후의 구리(Cu) 나노클러스터 배열 구조를 두 전극 사이에 제작하여 confocal microscope에서 레이저 파장대별 전류의 변화를 비교 관찰하였다. Fig. 4(a-d)의 결과와 같이 퍼콜레이션 직전 배열 구조에서 레이저 파장에 따른 전도도의 변

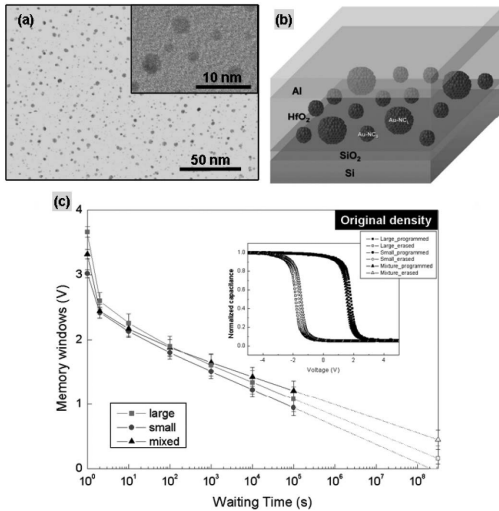


Fig. 5. (a) 이중 크기 금 나노클러스터 배열구조의 투과전자현미경(TEM) 사진, (b) 이중 크기 양자점 메모리 나노소자 개념도, (c) 정보유지(retention) 특성 비교<sup>2)</sup>.

화가 획기적으로 크게 나타났다. 또한 퍼콜레이션 직전 배열 구조의 경우, SPR 측정 결과와 일치하는 750nm에서 최대값을 보임으로써 퍼콜레이션 직전 배열 구조에서 나타난 전기전도도의 변화가 SPR 현상에 기인했음을 확인할 수 있었다.” 입자 간격이 넓거나 continuous한 금속 나노클러스터 네트워크 구조 보다는 좁은 간격의 discrete한 클러스터 배열 구조에 빛이 조사되었을 때 포톤(photon)에 의한 표면 플라즈몬이 나노클러스터 간의 전자 이동에 기여하여 전도 퍼콜레이션이 일어남을 보여주었고, 금속 나노클러스터의 물질, 크기 등에 의해 파장별 SPR 현상이 달라지는 것을 활용하면 특정 파장별 광센서 또는 광스위치 등의 나노소자 개발이 가능함을 보여준다. IGC 장치에서 합성되는 나노클러스터의 크기를 제어하여 다른 크기의 합성 조건, 예를 들어 Fig. 1(b)와 (c)의 3.2nm와 1.5nm 크기의 합성 조건으로 연이어 증착하면 Fig. 5(a)와 같이 한 평면에 이중 크기의 나노클러스터 배열 구조를 제작할 수 있는데, 최근 이러한 나노구조를 활용하여 비휘발성 메모리 소자의 특성 향상을 시도하는 실험이 진행되었다<sup>2)</sup>. 플래시 메모리를 기반으로 하는 비휘발성 메모리 소자는 국내 반도체 업체들이 앞선 기술력을 바탕으로 세계시장을 석권하고 있다. 그러나 향후

20nm급 이하의 나노소자 개발을 위해서는 새로운 구조의 메모리 소자 개발이 절실히 요구된다. 현재 활발하게 개발되고 있는, 나노 크기의 금속입자를 정보 저장 층으로 하는 나노 플로팅 게이트(nano-floating gate) 타입의 양자점 메모리 소자는 continuous floating gate를 갖고 있는 기존의 플래시 메모리 소자에 비해 강한 정보 유지력을 갖는 등 많은 장점을 가지고 있다<sup>7)</sup>. 나노클러스터 배열구조의 형성을 위해 IGC법을 활용할 경우, 계면 반응 및 확산 등의 문제점이 나타나는 고온의 열처리 공정이 필요 없게 되는 장점을 갖게 된다. 금속클러스터 하나 하나가 정보저장소가 되기 때문에 클러스터의 밀도가 클수록 메모리 윈도우의 크기 면에서 유리하게 된다.

하지만 밀도가 클수록 discrete한 장점이 점차 사라져 누설 저항 면에서 불리하게 된다. 본 실험실에서는 퍼콜레이션 직전의 밀도가 높은 이중 크기의 금 나노클러스터 배열 구조를 전하 트랩(trap) 층으로 사용한 양자점 메모리 소자를 제작하였고(Fig. 5(b)), 높은 누설을 보이는 같은 밀도(퍼콜레이션 직전)의 동종 크기 양자점 메모리 소자들과는 달리 저밀도 소자에서 보이는 우수한 정보 유지(retention) 특성을 보여주었다. 이는 크기가 서로 다른 클러스터들 사이의 ionization potential 차에 의한 전자 이동의 방향성이 클러스터간 전자의 lateral tunneling을 제한하였기 때문으로, 시스템의 나노구조가 전기전도 퍼콜레이션에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다.

### 3. 맺음말

이상의 내용은 나노클러스터 배열 구조의 퍼콜레이션 현상을 활용하여 제작한 몇 가지 나노소자의 예이며, 실제 그 활용도는 여러 분야에 걸쳐 여전히 그 잠재력이 크다 할 수 있다. 또한 최근 투명전극 등의 응용을 위하여 많은 관심을 갖는 나노재료인 그래핀과 융합하는 새로운 시도들<sup>8)</sup>은 그 잠재력을 더욱 키울 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. K. Meiwes-Broer, “Metal Clusters at Surfaces,” Springer: Berlin, 2000.
2. I.-S. Kang et al., “Facile, Hetero-sized Nanocluster



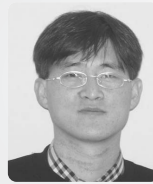
- Array Fabrication for Investigating the Nanostructure-Dependence of Nonvolatile Memory Haracteristics,” *Nanotechnology*, **22** 254018 (2011).
3. M. Hirasawa et al., “Growth Mechanism of Nanoparticles Prepared by Radio Frequency Sputtering,” *J. Appl. Phys.*, **82** 1404 (1997)
  4. K. Wegner et al., “Cluster Beam Deposition: A Tool for Nanoscale Science and Technology,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39** R439 (2006).
  5. I.-S. Kang et al., “Highly Size-Controlled Synthesis of Metal Nanoclusters by Inert-Gas Condensation for Nano-Devices,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10** 3667 (2010).
  6. K. Y. Yang et al., “Surface Plasmon Resonance enhanced Photoconductivity in Cu Nanoparticle Films,” *Optics Express*, **18** 16379 (2010).
  7. J.-S. Lee, “Recent Progress in Gold Nanoparticle-Based Non-Volatile Memory Devices,” *Gold Bull.*, **43** 189 (2010).
  8. G. Lu et al., “Facile, Noncovalent Decoration of Graphene Oxide Sheets with Nanocrystals,” *Nano Res.*, **2** 192 (2009).

●● 강일석



- 2002년 서울대학교 재료공학과 공학사
- 2008년 서울대학교 재료공학과 (석박통합) 공학박사
- 2008년-현재 KAIST 국가나노종합센터 (정보전자부품소재기술혁신센터) 위촉연구원

●● 안치원



- 1991년 인하대학교 무기재료공학과 공학사
- 1994년 한국과학기술원 재료공학과 공학석사
- 2001년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사
- 2001년 한국과학기술원 물리학과 연구원
- 2001년 Research Institute of Materials, Katholic University of Nijmegen, 연구원
- 2003년 Kavli Institute of Nanoscience TU Delft, 연구원
- 2006년-현재 KAIST 국가나노종합센터 (나노신소재실 담당), 연구원