

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0015128 (43) 공개일자 2012년02월21일
(51) Int. Cl. B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0077389 (22) 출원일자 2010년08월11일 심사청구일자 2010년08월11일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 박정호 서울특별시 강남구 도곡로93길 12, 우성2차아파트 205동 901호 (대치동) 박정일 서울특별시 성북구 안암로 145, 자연계캠퍼스 공학관534호 (안암동5가, 고려대학교) 유학추 중국 헤이룽장 프로빈스 하얼빈 웨스트 다자히 스트리트 넘버92 A-01 룸4044(우:150001) (74) 대리인 송경근, 박보경	

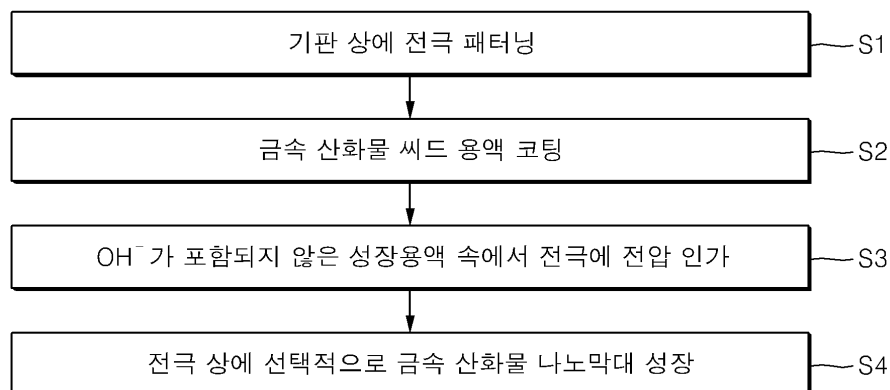
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 수용액과 전기화학적 방법에 의한 금속 산화물 나노막대의 선택적인 성장 방법

(57) 요약

수용액과 전기화학적 방법에 의한 금속 산화물 나노막대의 선택적인 성장 방법을 제공한다. 본 발명에서는 전극이 패터닝된 기판 상에 금속 산화물 씨드(seed) 용액을 코팅한다. 상기 금속 산화물 씨드 용액이 코팅된 기판에 OH^- 가 포함되지 않고 금속 이온을 포함하는 성장용액을 가하고 가열하며 상기 전극에 전압을 인가한다. 상기 전극 상에 선택적으로 금속 산화물 나노막대를 성장시킨다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K2060100000209E010000210

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 해외우수연구기관유치사업

연구과제명 [2단계1차]바텔연구소 유치활용을 통한 급성 호흡기 감염 및 중증 패혈증 조기진단용 나노바이오 시스템 개발

기여율 1/1

주관기관 고려대학교산학협력단

연구기간 2009.07.01 ~ 2010.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

전극이 패터닝된 기판 상에 금속 산화물 씨드(seed) 용액을 코팅하는 단계;

상기 금속 산화물 씨드 용액이 코팅된 기판에 OH^- 가 포함되지 않고 금속 이온을 포함하는 성장용액을 가하고 가열하며 상기 전극에 전압을 인가하는 단계; 및

상기 전극 상에 선택적으로 금속 산화물 나노막대를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 나노막대 성장 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 씨드 용액이 코팅된 기판을 상기 성장용액 속에 침지하고 상기 전극에 음의 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 나노막대 성장 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 성장용액은 상기 전압 인가에 따라 OH^- 를 발생시키는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 나노막대 성장 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 씨드 용액은 알코올에 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 용해한 용액이고, 상기 성장용액은 염산 아연 용액 또는 질산 아연 용액인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 나노막대 성장 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전압은 $-1.4\text{V} \sim -0.2\text{V}$ 인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 나노막대 성장 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 가열은 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 로 하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 나노막대 성장 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화 아연(zinc oxide)과 같은 금속 산화물의 나노막대 성장 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수용액을 이용해 전기화학적 방법으로 금속 산화물의 나노막대를 성장시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산화 세륨(cerium oxide), 산화 티타늄(titanium oxide), 산화 아연 등으로 나노 구조를 가질 수 있는 금속 산화물들은 최근 들어 광학, 전기전자, 바이오 센서 분야에서 많은 관심을 받고 있다.

[0003] 그 중 산화 아연은 투명 전극으로 사용 가능하여 태양전지(solar cell)나 디스플레이에 응용되기도 하고, GaN과 같은 III-V 화합물을 대체하여 발광 다이오드(light emitting diode)에 응용되거나, 전계 방출 소자(field emission device), 압전 소자(piezoelectric device), 압전나노발전기 소자 등에 응용되기도 한다. 뿐만 아니라, 산화 아연은 넓은 표면적, 무독성, 생체 적합성, 빠른 전자전달, 화학적 안정성 등의 특징들을 가지고 있어 바이오 센서의 전극으로 적용된다.

[0004] 특히 산화 아연은 높은 등전점(IEP : isoelectric point, ~ 9.5) 때문에 산화 아연으로 바이오 센서의 전극을 형성하는 경우, 낮은 등전점을 가지고 있는 글루코오스와 같은 효소(enzyme) 혹은 항체(antibody)를 전기적인 결합(electrostatic interaction)으로 산화 아연 전극에 쉽게 고정화시킬 수 있는 장점이 있어 바이오 센서 분야

에서 각광을 받고 있다.

[0005] 이와 같은 대부분의 응용 분야에 있어서 좋은 응용 특성을 가지기 위해서는 산화 아연이 나노 구조화되어야 한다. 특히 산화 아연을 전극으로 사용하기 위해서는 수 마이크로미터 길이와 수 나노미터 직경의 나노막대로 성장시킬 것이 요구된다. 산화 아연 나노막대를 전극으로 사용하기 위해서는 패터닝된 금속 전극 위에 선택적인 성장 혹은 패터닝이 가능해야 하지만, 산화 아연 나노막대는 포토리소그래피(photolithography) 방법으로 패터닝과 선택적인 성장 등이 쉽지 않다는 단점을 가지고 있다.

[0006] 기존에 산화 아연 나노막대를 성장시키는 방법에는 증기(vapor)를 이용한 방법과 수용액(solution)을 이용한 방법이 있다.

[0007] 증기를 이용한 산화 아연 나노막대 성장 방법의 대표적인 예는 화학기상증착(chemical vapor deposition : CVD) 방법이다. CVD 방법은 고순도의 산화 아연 나노막대를 성장시킬 수 있다는 장점이 있지만 산화 아연 나노막대를 형성하기 위해서 고가의 장비가 필요하며 공정조건이 복잡하고 600 ~ 900℃의 높은 온도에서 성장시켜야 하므로 금속/기판 위에 산화 아연을 성장시키기 어렵다는 단점이 있다.

[0008] 수용액을 이용한 산화 아연 나노막대 성장 방법은 CVD 방법에 비하여 성장 방법이 단순하고 성장 조건이 까다롭지 않아 많이 사용되는 방법 중 하나이다. 수용액을 이용하며 열을 가하는 수열(hydrothermal) 합성 방법이 대표적인데, 수열 합성 방법은 80 ~ 90℃의 낮은 온도에서 산화 아연 나노막대를 저렴하고 간단한 방법으로 금속 위에 성장시킬 수 있는 장점이 있지만, 균일한 크기로 산화 아연 나노막대를 성장시킬 수 없고 패터닝된 전극 부분에만 선택적으로 성장시키기 어려운 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하려는 과제는 패터닝된 전극에 산화 아연과 같은 금속 산화물 나노막대를 선택적으로 성장시킬 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 금속 산화물 나노막대 성장 방법에서는 전극이 패터닝된 기판 상에 금속 산화물 씨드(seed) 용액을 코팅한 다음, 상기 금속 산화물 씨드 용액이 코팅된 기판에 OH^- 가 포함되지 않고 금속 이온을 포함하는 성장용액을 가하고 가열하며 상기 전극에 전압을 인가하여, 상기 전극 상에 선택적으로 금속 산화물 나노막대를 성장시킨다.

[0011] 바람직한 실시예에서, 상기 금속 산화물 씨드 용액이 코팅된 기판을 상기 성장용액 속에 침지하고 상기 전극에 음의 전압을 인가한다. 상기 성장용액은 상기 전압 인가에 따라 OH^- 를 발생시키는 것이다.

[0012] 산화 아연 나노막대를 성장시키려면 상기 금속 산화물 씨드 용액으로는 알코올에 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 용해한 용액을, 상기 성장용액으로는 염산 아연 용액 또는 질산 아연 용액을 사용할 수 있다. 이 때, 인가하는 전압은 $-1.4\text{V} \sim -0.2\text{V}$ 로 하고, 가열은 80 ~ 90 °C로 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면 수열 합성 방법에 전기화학적 방법을 결합하여 간편하게 산화 아연과 같은 금속 산화물 나노막대를 원하는 위치에 선택적으로 성장시킬 수 있게 된다. 따라서, 금속 산화물 나노막대를 선택적으로 성장시키고자 하는 여러 분야에서 이 기술을 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 금속 산화물 나노막대 성장 방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 금속 산화물 나노막대 성장 방법에 따른 공정별 개략도이다.

도 3은 본 발명에 따른 실험예에 있어서, 유리 기판 상에 패터닝된 금 전극을 보여주는 사진이다.

도 4는 본 발명의 방법을 구현하기 위한 장치 구성예를 보여주고 있다.

도 5는 본 발명에 따른 실험으로 성장시킨 산화 아연 나노막대의 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 금속 산화물 나노막대 성장 방법의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 본 발명의 금속 산화물 나노막대는 형태가 특별히 제한되지 않고, 길이가 길어지는 경우 나노와이어, 길이가 짧아지는 경우 나노닷 등 임의의 형태를 가질 수 있다.
- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 금속 산화물 나노막대 성장 방법을 나타내는 순서도이고, 도 2는 그에 따른 공정별 개략도이다.
- [0017] 도 1의 단계 s1 및 도 2(a)에 따라, 기판(110) 상에 전극(115)을 패터닝한다. 도 2(a)에서 참조번호 "116"은 추후 소자로 제작하였을 때 이러한 전극(115)에 전류 또는 전압을 인가하기 위한 단자이다.
- [0018] 기판(110)은 알루미늄 기판, 웨이퍼 기판, ITO 기판, 석영유리 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판 및 실리콘 기판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 다양한 소자의 응용 범위에 따라 적절한 기판 물질을 선택할 수 있다.
- [0019] 전극(115)은 CVD, 물리기상증착(physical vapor deposition : PVD), 스크린 프린팅(screen printing) 또는 기타의 방법에 의해 형성한다. 예를 들어 유리 기판에 포토리소그래피(photolithography) 공정으로 금(Au)을 패터닝한다. 도 3은 본 발명에 따른 실험예에 있어서, 유리 기판 상에 패터닝된 금 전극을 보여주는 사진이다.
- [0020] 다음, 도 1의 단계 s2 및 도 2(b)에 따라, 전극(115)이 패터닝된 기판(110) 상에 금속 산화물 씨드(seed) 용액을 코팅한다. 참조번호 "117"은 씨드를 가리킨다. 예를 들어 산화 아연 씨드 용액은 에탄올 또는 메탄올과 같은 알코올에 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 용해한 용액일 수 있다.
- [0021] 계속하여 도 1의 단계 s3 및 도 2(c)에 따라, 금속 산화물 씨드 용액이 코팅된 기판(110)에 OH^- 가 포함하지 않은 성장용액(미도시)을 가하고 전극(115)에 전압을 인가한다. 전압 인가에 의해 금속 산화물 나노막대(150)의 선택적 성장이 개시된다.
- [0022] 산화 아연 나노막대를 성장시키려는 경우, 성장용액은 Zn^{2+} 이온을 포함하고 있어야 하고, 전기화학적 반응에서 OH^- 를 발생시킬 수 있어야 한다. 성장용액으로는 아연의 염 용액을 사용할 수 있어 염산 아연 용액, 질산 아연 용액 등을 사용할 수 있다. 예컨대 0.025M 질산 아연 이수화물(zinc nitrate hydrate)을 이용하여 약 80℃로 가열한다. 그리고 6시간 동안 -1V를 패터닝된 전극(115)에 인가한다. 이에 따라, 도 1의 단계 s4 및 도 2(d)와 같이, 전극(115)에만 금속 산화물 나노막대(150)를 선택적으로 성장시킬 수 있다. 전압 범위는 물을 전기분해하여 OH^- 를 발생시킬 수 있는 전압인 -0.2V 이하로 한다. -1.4V 이하에서는 화학적 반응이 빠르게 일어나서 일정한 크기의 산화 아연 나노막대를 얻지 못한다. 또한, 전극(115)이 금 전극인 경우 -1.4V 이하 전압에서는 전극(115)이 타거나 산화되어 전극이 사라지게 된다. 성장시간에 따라 산화 아연 나노막대의 직경/길이가 변한다. 실험예에서는 3시간에서 12시간까지 성장시켰다.
- [0023] 금속 산화물 씨드 용액이 코팅된 기판(110)에 성장용액을 가하는 데에는 적하(dropping), 침지(dipping) 등의 방법을 이용할 수 있다. 그 중 침지 방법의 적용을 용이하게 하기 위한 장치 구성예가 도 4에 도시되어 있다. 도 4는 본 발명의 방법을 구현하기 위한 장치(100) 구성예를 보여준다.
- [0024] 이 장치(100)는 전극(115)이 형성된 기판(110)과, 상기 기판(110)에 대향하여 설치된 전극판(120)과, 성장용액으로 충전되어 기판(110)과 전극판(120)이 침지되는 셀(130)과, 직류 전원(140)을 구비하고 있다. 성장용액의 가열을 위해 이러한 장치(100)는 적절한 가열수단을 더 구비하거나 별도의 가열수단에 의해 가열될 수 있다.
- [0025] 전해 도금법과 유사한 방법이 도 4의 장치(100)에 의해 실시될 수 있다. 전해 도금법이란 목적 금속 이온을 포함하고 있는 용액에 피처리체를 침지하고, 이것을 환원 반응이 일어나는 전극을 캐소드(음극)로 하는 한편, 적당한 가용성 또는 불용성의 애노드(양극, 산화 반응이 일어나는 전극)와의 사이에 순방향 전류를 흘려 피처리체의 표면에 목적 금속의 막을 전해 석출하는 방법이다. 본 발명에서는 이러한 전해 도금법과 유사한 방법을 이용하여 산화물 형태의 금속을 기판(110)의 전극(115) 상에만 석출시키는 데에 특징이 있다.

- [0026] 직류 전원(140)에는 양극과 음극이 설치되어 있다. 기관(110)의 전극(115)을 캐소드(음극)로 하고 전극판(120)을 애노드(양극)로 하여, 도 4에 도시한 바와 같이, 전압을 인가하면 전극(115) 상에 금속 산화물을 나노막대 형태로 석출시킬 수 있다.
- [0027] 이것은 수열 합성 방법과 전기화학적 방법을 결합한 것이다. 수열 합성 단계는 성장용액인 수용액 중에서 금속 산화물 나노막대를 성장시키기 위한 것으로, 성장 용액 안에 기관(110)을 침지해 80 ~ 90 °C로 가열한다. 전기화학적 방법은 패터닝된 전극(115) 위에만 금속 산화물 나노막대를 성장시키기 위한 것으로, 인가하는 전압은 적절히 조절할 수 있으며 인가하는 시간은 충분히 금속 산화물이 성장하도록 최소 4시간, 바람직하게는 6시간 정도 진행시켜 준다.
- [0028] 산화 아연 나노막대를 성장시키기 위해 성장용액으로 질산 아연 수화물을 이용하는 경우를 구체적으로 살펴본다.
- [0029] 질산 아연은 아래 반응식 (1)과 같이 Zn^{2+} 와 질산 이온으로 분해되고, -1V를 인가하면 패터닝된 전극(115)에서는 아래 반응식 (2)와 같이 OH^- 가 발생하여 성장용액 속의 Zn^{2+} 가 전극(115)에서 발생한 OH^- 와 반응식 (3)과 같이 반응하여 $Zn(OH)_2$ 를 형성한다. 동시에 80°C에서는 반응식 (4)와 같이 $Zn(OH)_2$ 가 ZnO를 형성한다.
- [0030] 전극(115)이 아닌 다른 곳에 코팅된 산화 아연 씨드는 Zn^{2+} 와 OH^- 결합이 없어 ZnO로 성장하지 못하여 반응식 (4)와 같이 산화 아연의 씨드가 H_2O 와 반응하여 $Zn(OH)_2$ 로 변하고 이는 반응식 (3)과 같이 Zn^{2+} 과 OH^- 로 바뀌어 수용액(성장용액) 안에 존재하게 된다. 그리하여 도 1의 단계 s4 및 도 2(d)와 같이, 전극(115)에만 산화 아연 나노막대를 선택적으로 성장시킬 수 있다.
- [0031] $Zn(NO_3)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2NO_3^- \dots\dots(1)$
- [0032] $NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^- \dots\dots(2)$
- [0033] $Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \dots\dots(3)$
- [0034] $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO + H_2O \dots\dots(4)$
- [0035] 도 5는 위와 같은 방법으로 성장시킨 산화 아연 나노막대의 사진들이다. 6시간 성장시켰을 경우 산화 아연 나노막대의 길이는 2nm이었다. 성장 시간을 12시간으로 증가시키면 산화 아연 나노막대의 길이는 3nm로 증가하였다. 나노막대의 길이와 직경은 인가 전압, 성장 시간, 성장용액의 농도 등으로 조절이 가능하다.
- [0036] 도 4에 도시되어 있는 장치(100)는 성장용액으로서 질산 아연 수화물을 사용하고 있지만, 성장용액이 질산 아연 수화물에 한정될 필요는 없다. 예를 들면, 인산을 포함한 용액도 사용될 수 있고, 황산, 염산 가운데 어느 하나를 포함한 용액으로 대체될 수도 있다. 황산 용액, 인산 용액, 질산 용액, 염산 용액 가운데 어느 하나를 성장용액으로서 사용하는 경우에, 각각의 성장용액에 대응하는 I-V 곡선으로부터 구할 수 있는 적절한 전류 값을 데이터베이스에 저장할 때, 사용하는 성장용액에 따라서 대응하는 전류 값이 데이터베이스로부터 호출될 수 있다. 이와 같이 하면, 사용하는 성장용액에 대응하는 전류 값에서 금속 산화물의 석출 처리가 실시될 수 있다.
- [0037] OH^- 가 포함된 성장용액 내에서는 산화 아연 씨드로부터 산화 아연 나노막대의 성장을 유도하는 것이 일반적인 방법으로, 선택적인 산화 아연 나노막대를 성장은 어려움이 있었다. 하지만, 본 발명에서는 OH^- 이 포함되지 않은 성장용액으로도 산화 아연 나노막대 성장을 유도할 수 있고 원하는 영역에만 산화 아연 나노막대를 성장시킬 수 있다.
- [0038] 금속 산화물 나노 막대 형성 조건을 정리하면 다음과 같다. pH값이 낮은 환경에서 성장용액 중의 금속염 이온을 전기화학적인 방법으로 전극(115)에서 환원시킨다. OH^- 가 전극(115)에서 생성된다. 전극(115)에서 발생한 OH^- 는 금속 이온과 반응한다. 외부에서 가해지는 열에 의해 전극(115) 상에 금속 산화물이 형성된다.
- [0039] 이 방법을 이용해 형성할 수 있는 금속 산화물은 위에서 예로 든 산화 아연 이외에도 다양한 예가 가능하다. 예를 들어 산화 주석을 형성하는 데에는 질산 아연 대신에 질산 주석을 성장용액으로 하여 $Sn(OH)_4 \rightleftharpoons SnO_2 + 2H_2O$ 의 반응식을 이용한다. 산화 티타늄을 형성하는 데에는

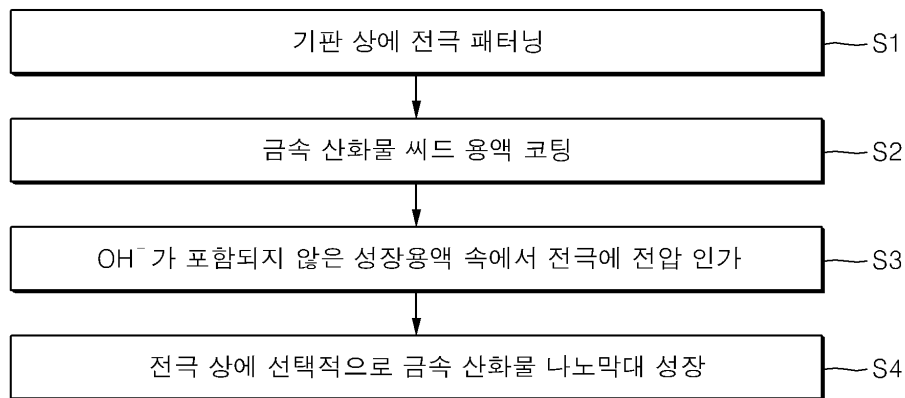
$\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{O}_2)\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 의 반응식을 이용하여 우선 젤 상태를 얻은 후 400℃의 열처리를 수행해 $\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + (x+1)\text{H}_2\text{O}$ 반응을 통해 결정화시킨다. 산화 구리를 형성하는 데에는 질산 아연 대신에 질산 구리를 성장용액으로 하여 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응식을 이용한다.

[0040] 본 발명은 이와 같이 수열 합성 방법과 전기화학적 방법을 결합시켜 산화 아연과 같은 금속 산화물 나노막대를 선택적으로 성장시킬 수 있는 방법이다. OH^- 가 포함되지 않고 금속 이온만 포함된 성장용액을 사용하여 금속 산화물 나노막대를 성장시킬 수 있다. 본 발명에서와 같이 패터닝된 전극 위에 성장시킨 산화 아연 나노막대는 바이오 센서 전극 분야 이외에 다른 분야에도 적용 가능하다.

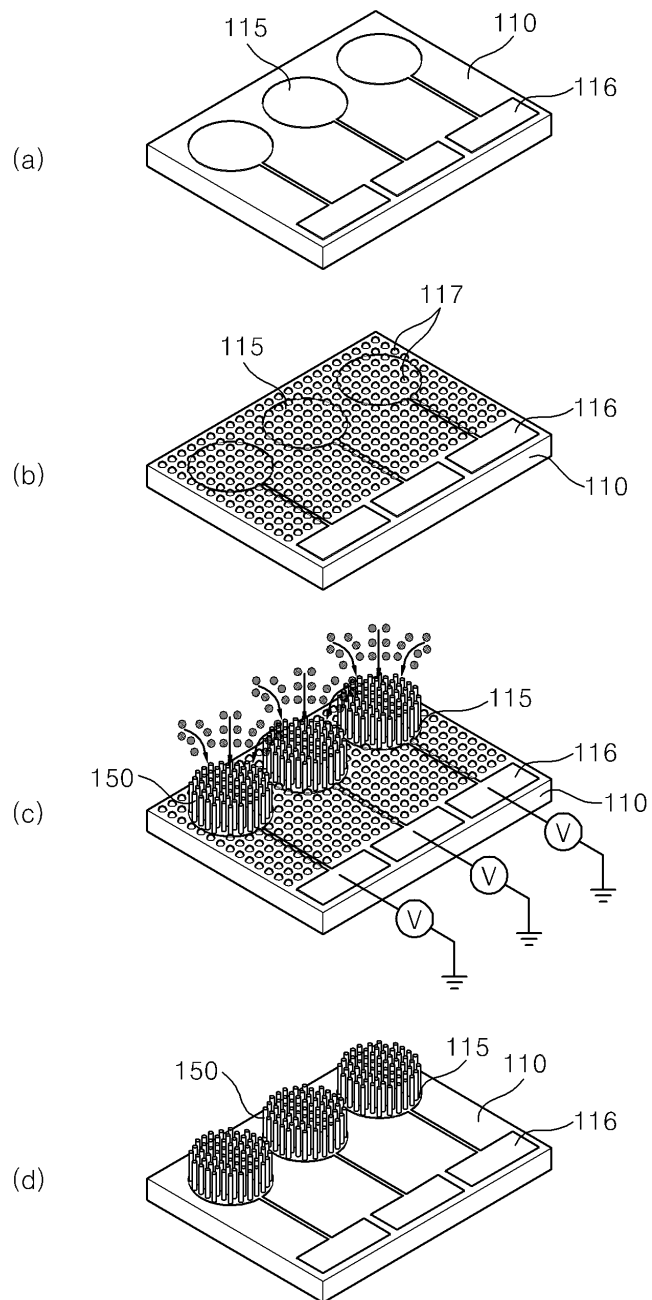
[0041] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

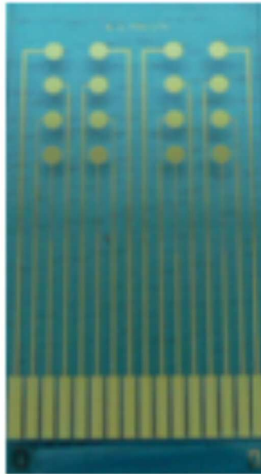
도면1



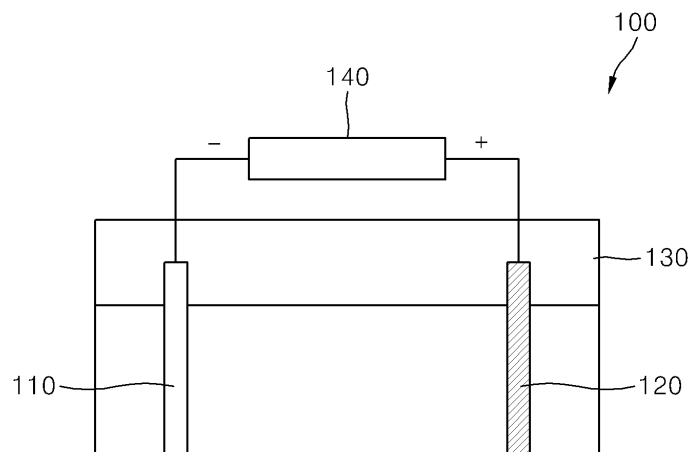
도면2



도면3



도면4



도면5

