

## 양극산화를 이용한 나노템플레이트 기공 크기 제어에 관한 연구

이수호\*, 서문수\*, 유현민\*, 이재형\*, 정연호\*\*, 임동건\*\*\*, 황현석\*\*\*\*

군산대학교 전자공학과\*, 한밭대학교 제어계측공학과\*\*, 충주대학교 전자공학과\*\*\*, 서울대학 전기과\*\*\*\*

### A study on the pore size control of nano template by anodic aluminum oxidation

Su-Ho Lee\*, Mun-Su Seo\*, Hyun-Min Yoo\*, Jae-Hyeong Lee\*, Yeun-Ho Jung\*\*, Dong-Gun Lim\*\*\*, Hyeon-Seok Hwang\*\*\*\*  
Kunsan Nat. Univ.\*, Hanbat Nat. Univ.\*\*, Chungju Nat. Univ.\*\*\*, Seoul Univ.\*\*\*\*

**Abstract** - Anodic aluminum oxide (AAO) nanotemplates for nano electronic device applications have been attracting increasing interest because of ease of fabrication, low cost process, and possible fabrication in large area. The size and density of the nanostructured materials can be controlled by changing the pore diameter and the pole density of AAO nanotemplate. In this paper, AAO nanotemplate was fabricated by second anodization method. In addition, effects of electrolyte and anodization voltate on the microstructure of porous alumina films were investigated. Vertically well aligned pores had the average pore sizes of 15-70 nm and the length of approximately 40 μm.

#### 1. 서 론

AAO(Anodic Aluminum Oxide)는 알루미늄을 양극산화하여 알루미늄 산화막을 제조하는 것으로 사용하는 전해질(electrolyte)이나 가해주는 전압(voltage)에 따라 형성되는 기공의 크기가 다양하게 변화되며, 기공의 배열도 규칙적으로 잘 정렬할 수 있다. 따라서 탄소나노튜브(carbon nanotube), 금속 나노튜브(metal nanotube), 금속 나노선(metal nanowire) 제조등에 많이 이용되고 있으며, 자기 기억 매체(magnetic recording media), 광전자 장치(photoelectronic device), 광학장치(optical device) 등 튜브내에 삽입시키는 물질의 특성에 따라 응용가능성은 크다고 볼 수 있다. 특히 최근에는 금속이나 반도체가 아닌 나노크기의 유기물 제조의 연구에도 적용되고 있다. AAO 나노튜브를 이용한 유기구조물은 그 종류가 많기 때문에 금속이나 반도체에 국한되어있던 신소재 물질 개발이 더욱 확대 될 것으로 생각된다. 나노 구조에 대한 전기화학적 제조법은 경제적인 비용절감과 조작의 간편함, 높은 생산성, 그리고 복잡한 형상에 대한 유연성 때문에 새롭게 각광받고 있다. 하지만 나노 기술이 실용화되기 위해서는 균일한 크기의 나노재료의 제조방법을 개발해야하고, 자기 조립화를 통해 나노구조를 이룩하기 위한 기술 개발, 생성된 나노물질을 원하는 위치로 조작하여 원하는 기능 수행을 하는 등의 과제를 해결해야 한다.

한편, 양극산화시 전기화학 반응은 Faraday 법칙에 의하여 가해진 전기량에 비례하여 화학반응의 양이 결정되게 된다. 양극산화 반응시 만들어진 다공성 알루미늄 층의 두께가 한계 두께에 도달되기 전까지는 용해되어 전해액으로 방출되는 알루미늄 이온의 양이 매우 적으므로 이를 무시할 경우, 양극산화시 가해진 전기량에 비례하여 생성되는 막의 두께가 결정된다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 전해액의 온도 15 °C, 옥살산 농도 0.3 M의 조건에서 전기량을 결정짓는 인가전압을 30~50V로 변화시켜 나노 템플레이트를 제조하였다. 또한 20 nm 이하의 기공 크기를 갖는 템플레이트 제작을 위해 전해액으로 옥살산대신 황산을 사용하였다. 양극산화 공정의 변수인 인가전압 및 전해액 종류, widening 시간에 따른 나노 템플레이트의 기공 크기 변화에 대해 조사하였다.

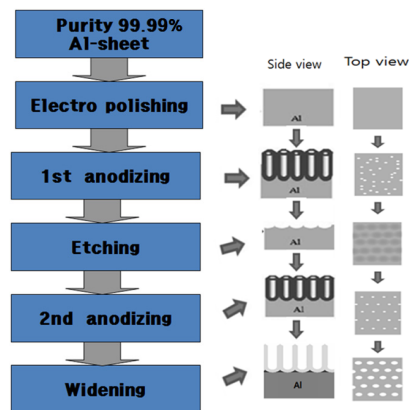
#### 2. 실험방법

본 연구에서는 규칙적으로 잘 배열된 형태의 AAO 나노템플레이트를 제조하기 위해 Masuda 그룹에 의해 보고[ ]된 2단계 양극 산화 과정(two-step anodization process)을 이용하였다. 그림 1과 2는 양극산화 실험을 위한 제조공정 및 시스템 개략도를 나타낸 것이다. 시편 제작을 위해 먼저 25mm×25mm 크기로 절단된 알루미늄 판(ESC社, 99.99%, 0.5mm thick)을 양극산화하기 전 표면의 자연 산화막을 제거하기 위해 0.5M의 NaOH 수용액에 3분간 담근 후 탈이온수로 세척과정을 거쳐 30% HNO<sub>3</sub>에서 3분간 중화처리를 실시하였다. 한편, 균일한 다공성 알루미늄 막을 제조하기 위해 전처리 과정으로 전기화학적 전해연마(electropolishing) 과정을 실시한다. 이러한 전처리 과정을 통해 거울과 같은 깨끗한 표면의 알루미늄 표면을 얻을 수 있으며, 균일한 크기의 다

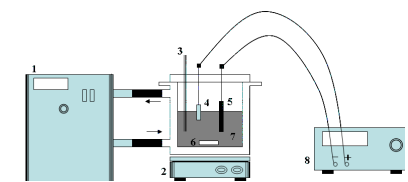
공성 알루미늄이 생성되게 한다. 전해연마에는 1:4(v/v) 에틸(95%)/과염소산(70%) 비율의 용액으로 사용하였으며, 7 °C의 온도에서 20 V의 DC 전압을 인가하여 1분간 진행하였다. 본 실험에서 양극산화 공정은 알루미늄 판을 양극으로, 티타늄에 백금 코팅한 전극(50mm×50mm)을 음극으로 사용하였고, 전극간의 거리는 5 cm로 유지하여 일정한 전압을 가하는 정전압 방식을 이용하여 수행하였다. 양극산화시 반응기 내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해서 저온 냉각조를 이용하여 이중 반응조 안으로 냉각수를 순환시켰으며, 동시에 양극산화 반응시 발생하는 열을 효과적으로 제거하기 위해서 마그네틱 바를 이용하여 일정한 속도로 전해액을 교반하였다. 교반하지 않을 경우, 국부적인 열 발생으로 인해 안정한 산화층 성장을 방해하고, 산화층을 파괴한다. 양극산화에 사용한 전해액은 0.3 M 농도의 옥살산(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)을 사용하였으며, 양극산화시 전해액의 온도는 15 °C로 유지하였고, 인가전압은 30~50 V로 변화시켰다. 한편, 옥살산로 실험을 진행하였을 경우 20 nm 이하의 직경을 갖는 기공 형성이 어려워 그 이하의 크기에서는 전해액으로 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.2M) 용액을 사용하였다.

1차 양극산화에 의해 생성된 기공은 불규칙적이고, 그 정렬도가 많이 떨어지기 때문에 이를 제거한 후 다시 2차 양극산화공정을 거쳐야 한다. 1차 양극산화 후 생성된 다공성 알루미늄 막 제거 공정에 사용한 시약은 크롬산(H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 1.8 wt%)과 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 6 wt%)의 혼합 용액으로, 60 °C의 온도로 120분 동안 식각하였다.

2차 양극산화 공정은 1차 양극산화 공정과 동일한 조건에서 60분간 실시하였다. 양극산화된 다공성 알루미늄 막 내의 기공 크기를 조절하기 위한 widening 공정은 0.1M의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 5%) 용액을 사용하여 수행하였다. 이때 반응온도는 30 °C로 유지하여 10~80분으로 변화시켜 실험하였다. 제작된 시편은 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-6700F)을 이용하여 단면과 표면의 기공구조를 관찰하였다.



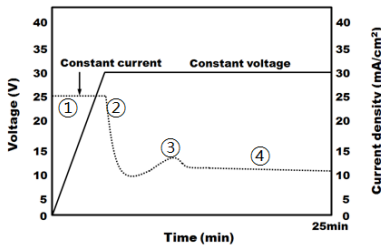
〈그림 1〉 AAO 나노 템플레이트 제조공정



〈그림 2〉 양극산화 실험을 위한 장비 모식도: 1. 2중 반응조, 2. Hot plate, 3. 온도계, 4. Al sheet 기판(양극, anode), 5. 백금 전극(음극, cathode), 6. Stirring bar, 7. 전해질 용액, 8. 전원장치

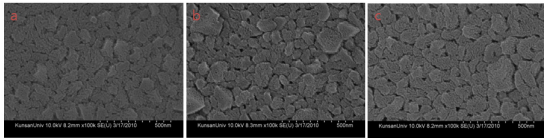
### 3. 결과 및 고찰

양극산화 공정은 그림 3에서와 같이 초기에 약 25 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류를 인가하면 산화막이 형성되며 전압이 증가되는데, 전압이 특정 값까지 상승하였을 때 정전압 모드로 바꾸어 일정하게 유지하면 전류밀도는 시간에 따라 변하게 되면서 알루미늄 막의 성장의 성장이 계속된다. ①번 과정에서는 전류밀도가 매우 빠르게 감소하면서 장벽층(barrier layer)이 형성된다. 이러한 현상은 양극산화동안 알루미늄 표면에 산화층인 장벽층이 생기고 시간이 지남에 따라 장벽층의 두께가 증가하면서 이온들의 이동률이 감소한다. 따라서 알루미늄에 흐르는 전류가 감소하게 되고 결국 전류밀도가 감소한다. ②번 과정에서는 장벽층 형성 이후 원통형의 기공이 생기기 시작하면서 알루미늄 표면과 산화층에서 원활해진 이온들의 이동률로 인하여 전류밀도가 증가한다. ③번 과정에서는 두 번째 영역에서 생긴 기공들이 알루미늄 표면의 수직 방향으로 자라면서 산화층의 두께가 다시 증가하고 전류밀도는 다시 감소하는 부분이지만 첫 번째 영역처럼 급격한 변화가 이루어지지는 않는다. ④번 과정에서는 기공이 자기 정렬을 이루는 현상이 일어나는 부분으로 기공의 크기가 변화가 없고 산화층의 두께만 증가하므로 전류밀도가 안정화된다. 결론적으로 첫 번째 영역부터 세 번째 영역이 일어나는 시간은 짧으며 자기 정렬을 이루는 네 번째 구간은 긴 시간동안 이루어진다.

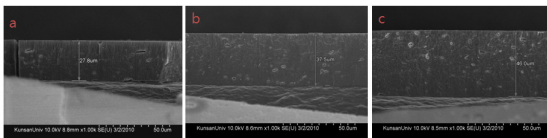


〈그림 3〉 양극산화 시간에 따른 전압 및 전류 곡선

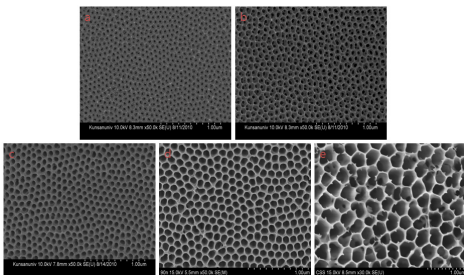
그림 4의 표면 미세구조 사진에서 1차 양극산화 후 표면에 미세한 기공들이 불규칙적으로 분포되어 있음을 볼 수 있다. 또한 그림 5의 단면 사진으로부터 인가전압이 커질수록 동일 시간동안 형성되는 다공성 알루미늄 막의 두께가 증가함을 볼 수 있다.



〈그림 4〉 1차 양극산화 후 인가전압에 따른 다공성 알루미늄 막의 표면 미세구조: (a) 30V, (b) 40V, (c) 50V



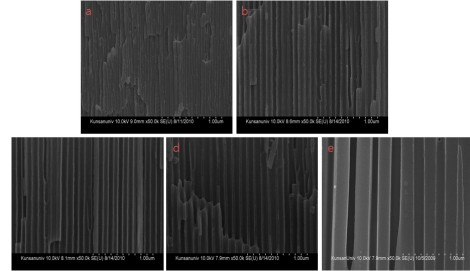
〈그림 5〉 1차 양극산화 후 인가전압에 따른 다공성 알루미늄 막의 단면 미세구조: (a) 30V, (b) 40V, (c) 50V



〈그림 6〉 2차 양극산화 및 widening 공정 후 인가전압에 따른 다공성 알루미늄 막의 표면 미세구조: (a) 30 nm, (b) 50 nm, (c) 70 nm, (d) 100 nm, and (e) anodisc(0.2 μm)

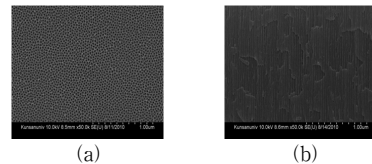
그림 6과 7은 인가전압과 widening 시간을 달리하여 제작한 다공성 알루미늄 막의 기공 직경의 변화를 나타낸 것이다. 이때 앞선 언급한 1차 양극산화 공정으로 생성된 다공성 산화막을 식각한 후 1차와 동일한 조건에서 2차 양극산화와 30℃의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 5%) 용액에서 10~80분

간 widening 공정을 거쳤다. 비교를 위해 anodisc의 표면과 단면 사진을 함께 나타내었다. 인가전압과 widening 시간이 증가할수록 기공 크기가 30 V의 30 nm에서 50 V의 100 nm로 커진다. 전압이 상승할수록 전원에서 공급되는 전하량에 의해 산성 전해액에서의 산화 및 용해작용이 활발해져 알루미늄 박막 표면에서 초기 기공 형성 개시점의 크기가 증가하기 때문으로 생각된다. 그림으로부터 인가전압이 증가할수록 기공 및 셀의 크기가 커지며, 기공의 분포도 규칙적임을 알 수 있다. 또한 인가전압 증가에 따라 수직방향으로의 정렬도가 향상됨을 알 수 있다. 그러나 1차 양극산화 후 식각된 시편의 표면 구조와는 달리 인가전압에 따라 기공 크기가 크게 변하지 않았다. 연구보고에 의하면 나노 기공의 직경은 양극산화 전압의 영향은 적고 전해액의 종류와 온도, 그리고 pH가 중요한 변수라고 알려져 있다.



〈그림 7〉 2차 양극산화 및 widening 공정 후 인가전압에 따른 다공성 알루미늄 막의 단면 미세구조: (a) 30 nm, (b) 50 nm, (c) 70 nm, (d) 100 nm, and (e) anodisc(0.2 μm)

그림 8은 1.2 M 농도의 황산을 전해액으로 사용하여 제작한 AAO 나노 템플레이트의 표면 및 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 황산을 전해액으로 사용할 경우 평균 15 nm 기공 크기를 가지는 AAO 템플레이트 제작이 가능하다.



〈그림 8〉 2황산을 전해액으로 사용한 2차 양극산화 및 widening 공정 후 AAO 나노 템플레이트의 표면 (a) 및 단면 (b) 미세구조

### 4. 결 론

적절한 크기의 나노 구조를 제조하기 위해서는 우선적으로 양극산화에 의해 형성된 나노 템플레이트의 기공 크기를 조절할 필요가 있다. 이를 위해 본 연구에서는 인가전압 및 전해액의 종류를 바꿔 양극산화 진행시 나타나는 다공성 알루미늄 막의 기공크기의 변화에 대해 조사하였다. 그 결과 기공 직경 15-100 nm, 기공 깊이 40 μm의 AAO 나노 템플레이트를 제작할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0003018)

### [참 고 문 헌]

- [1] Masuda, H. and Fukuda, K., Science, Vol. 268, pp.1466-1468, 1995.
- [2] X.P. Shen, H.J. Liu, L. Pan, K.M. Chen, J.M. Hong, Z. Xu Chem Lett. Vol. 33, pp.1128-1129, 2004.
- [3] O. Trujillo, R. Moss, K.D. Vuong, D.H. Lee, R. Noble, D. Finnigan, S. Orloff, E. Tempas, C. Park, J. Fagan, X.W. Wang, Thin Solid Films, Vol. 290-291, pp.13-17, 1996.
- [4] O. Vigil, I. Riech, M. Garcia-Rocha, O. Zelaya-Angel, J. Vac. Sci. Technol. A 15, pp.2282-2286, 1997.
- [5] M. Agata, H. Kurase, S. Hayushi, K. Yamamoto, Solid State Commun., Vol. 76, pp.1061-1065, 1990.
- [6] D. Crouse, Y. H. Lo, A. E. Miller, M. Crouse, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, pp.49, 2000.
- [7] S.H. Cho, H.J. Oh, C.S. Park, J.M. Chang, and C.S. Chi, Korean Journal of Materials Research, Vol. 12, No. 2, pp.121-128, 2002.