

초기 산화피막 제거와 양극산화 시간에 따른 다공성 알루미늄 막의 성장

김대환 · 류상희 · 이효진 · 박영옥 · 이은중 · 고태준*

국민대학교, 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861, 136-702

(2010년 9월 9일 받음, 2010년 10월 7일 최종수정본 받음, 2010년 10월 14일 게재확정)

두 차례에 걸친 양극 산화 과정 중 1차 양극 산화 시 성장한 초기 산화 피막의 제거와 2차 양극 산화 시간에 따른 다공성 알루미늄 막의 성장에 대해 살펴보았다. 다공성 알루미늄 막의 제작은 인산을 전해 용액으로 사용하여 두 차례의 양극산화 과정을 통해 이루어졌으며 초기 산화 피막의 제거가 2차 양극 산화 후 나타나는 알루미늄 막 표면상의 기공구조형성에 미치는 영향과 함께 2차 양극 산화 시간에 따라 성장하는 알루미늄 막의 두께 변화를 관찰하였다. 그 결과 1차 양극 산화 후 인산과 크롬산을 이용한 식각 과정에서 이루어진 산화 피막의 제거 정도에 따라 형성되는 다공 구조의 균일도가 향상됨을 관찰 할 수 있었다. 또한 2차 양극 산화 시간에 따라 산화 막의 두께가 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 본 연구를 통해 인산용액을 전해액으로 사용하였을 경우 150 V의 양극 산화 전압 하에서 다공성 알루미늄 막의 성장률은 22.5 nm/min임을 확인 할 수 있었다.

주제어 : 양극산화 알루미늄 막, 초기 산화피막 식각, 산화 피막 성장률

I. 서 론

최근 나노영역에서의 과학 기술에 대한 관심과 함께 기존의 전자빔 기법 등의 순차적 공정방식에서 벗어나 대면적에서의 균일한 패턴 형성을 가능하게 하는 다양한 나노구조 제작 기법에 대한 연구가 활발히 이루어져 오고 있다. 그 중 전기화학적 기법으로 제작된 알루미늄 막의 경우 막 표면에 나노미터 크기의 다공 구조의 형성을 보여주므로 새로운 나노구조체 제작기법으로 기대되고 있다. 양극산화 시 형성되는 기공들의 구조적 특성은 양극산화 조건에 따라 조절이 가능하며 특히 두 차례에 걸친 양극산화 공정을 거쳐 형성된 다공 구조의 경우 기공의 크기가 매우 균일하며 대면적에 걸쳐 그 배열이 매우 규칙적이다[1]. 이러한 양극산화 알루미늄 막의 특성은 단일 공정을 통해 다수의 나노구조의 제작을 진행 할 수 있는 템플레이트로서의 응용 가능성을 보여 주며 이를 바탕으로 다양한 나노구조체의 제작이 시도되어 오고 있다[2-5].

지금까지 고려되어 오고 있는 다공성 알루미늄 막을 이용한 대부분의 제작 방식들은 알루미늄 막을 주물 형태로 사용한 제작방식들이다. 이러한 방식의 경우 다공성 알루미늄 표면의 기공 구조가 가지는 high aspect ratio를 이용하여 튜브 형태의 미세 구조를 제작하거나[6, 7] 얇은 다공성 알루미늄 막을 마스크로 활용하여 식각과정을 통해 미세 기공 구조를 구조층에 전달하는 방식[8]으로 이루어진다. 이 때 알루미늄 막 상의 기공 구조는 최종적으로 얻어지는 소자의 균일성을

결정짓는 가장 큰 요인으로 작용하게 된다. 특히 2차 양극 산화 방식의 경우 1차 양극 산화 과정에서 형성된 초기 산화 피막을 제거한 후 알루미늄 표면에 남겨지는 패턴을 따라 정렬된 미세 기공 구조가 자라나게 되므로 1차와 2차 양극산화 과정사이의 초기 산화 피막의 식각은 공정의 성공도를 좌우하게 된다. 또한 기존의 공정 방식에서 벗어나 다공성 알루미늄 막을 구조층 등의 형태로 보다 다양한 소자 공정 기법과의 접목을 위해서는 적절한 양극산화 조건과 그에 따른 막의 성장 과정에 대한 관찰을 필요로 한다.

본 연구에서는 인산을 전해 용액으로 이용하여 2차 양극산화 방식을 통해 다공성 알루미늄 막을 제작하였다. 1차와 2차 양극산화 사이 초기 산화 피막의 식각 정도를 조절하여 알루미늄과 알루미늄 막 간의 경계를 살펴보고 2차 양극 산화 과정 후 얻어진 다공 구조들을 분석하여 초기 산화 피막의 제거에 따른 다공 구조의 균일한 정도를 확인해 보았다. 이와 함께 150 V의 양극산화전압 하에서 2차 양극 산화 시간에 따른 알루미늄 막의 성장을 관측하여 이를 통해 인산 용액 하에서 알루미늄 막의 성장률을 알고자 한다.

II. 실험방법

본 연구에서는 0.5 mm의 두께를 가진 순도 99.9%의 알루미늄 포일을 사용하여 2차 양극 산화 과정을 통해 다공성 알루미늄 막을 제작하였다. 양극산화 시 흑연 판을 전해액 내의 음극판으로 사용하였으며 양극산화 전 전해연마 과정을 통해 알루미늄 포일의 표면을 경면 마무리하였다. 10 wt%의 인산 용액을 전해질 용액으로 사용하였으며 2차에 걸친 양극산

*Tel: (02) 910-4873, E-mail: tkouh@kookmin.ac.kr

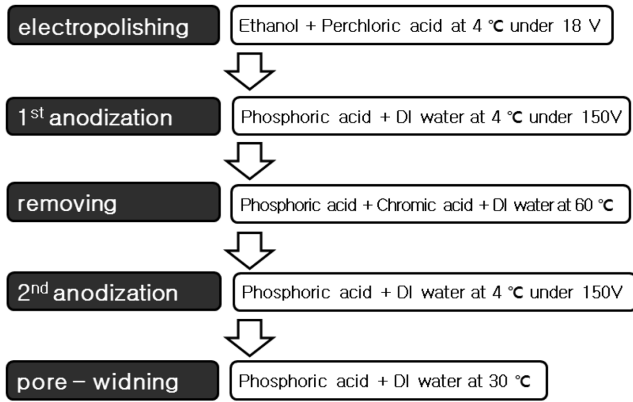


Fig. 1. Two-step anodization procedure for porous alumina layer in phosphoric acid.

화 과정은 Fig. 1에 나타나 있다. 두 차례에 걸친 양극 산화 과정 동안 150 V의 양극산화 전압이 알루미늄 포일과 흑연 판 사이에 유지되었으며 이때 양극산화전류의 흐름에 따른 발열현상을 줄이고 안정적인 양극산화 반응을 유도하기 위하여 저온항온수조를 사용하여 비커 내의 용액의 온도를 4 °C로 유지하였다. 두 차례에 걸친 양극산화 공정 후 얻어진 기공 구조의 적절한 확장을 위하여 30 °C의 인산 용액 하에서 후처리 공정을 수행하였다.

1차 양극 산화 과정 중 알루미늄 표면에 얇게 생성된 초기 산화 피막은 6 wt%의 인산과 1.8 wt%의 크롬산의 수용액을 이용하여 60 °C에서 식각되었으며 이 때 초기 산화 피막의 식각 정도가 2차의 양극산화 과정을 통해 얻어진 다공성 알루미늄 막 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 120분과 150분의 식각시간을 적용해 보았다. 식각 과정 후 150 V의 동일한 양극 산화 전압 하에서 2차 산화 과정을 30분에 걸쳐 수행하였고 주사전자현미경을 이용하여 최종적으로 형성

된 알루미늄 막 상의 기공 구조의 특성을 분석하였다. 또한 양극산화 시간에 따른 알루미늄 막의 성장률을 확인하기 위하여 20분에서 60분까지 양극 산화 시간을 변화시켜 가며 양극 산화 공정을 수행하였으며 주사전자현미경을 통해 형성된 알루미늄 막의 두께를 확인하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2에서는 두 가지 다른 초기 산화피막 식각과정을 거쳐 양극 산화된 알루미늄 막의 표면을 보여 주고 있다. 인산과 크롬산의 수용액을 이용하여 120분 동안 초기 산화 피막이 제거된 경우 알루미늄 막의 표면과 형성된 기공 구조가 매우 불균일함을 볼 수 있으며 측면 사진을 통해 2차 양극 산화 과정을 통해 생성된 기공 구조는 1차 양극 산화 과정 후 완전히 제거되지 않은 초기 산화피막 위에 자라나 있는 것을 알 수 있다(Fig. 2(a)). Fig. 2(b)의 경우 초기 산화피막이 150분 동안 제거된 후 2차 양극 산화 과정을 통해 형성된 알루미늄 막을 보여 주는데 표면상의 기공 구조가 매우 균일하게 나타남을 알 수 있으며 그 측면 사진을 통해 150분의 식각 공정을 거치는 동안 초기 산화 피막이 완벽히 제거되어 다공성 알루미늄 막이 알루미늄 표면위에서부터 성장했음을 확인할 수 있다.

식각 정도에 따른 다공성 알루미늄 막 상의 기공 구조의 균일도를 보다 구체적으로 살펴보기 위하여 200~400개 사이의 기공의 크기 및 기공 간의 간격을 확인해 보았다(Fig. 3). 식각 정도에 관계없이 인산을 통해 양극 산화된 알루미늄 막 표면의 기공의 크기는 대략 200 nm의 크기를 갖는 것을 알 수 있으며 기공 간의 거리는 평균 400 nm임을 볼 수 있었다[9]. 두 경우 모두 비슷한 기공 크기와 기공사이의 간격을 가지나 식

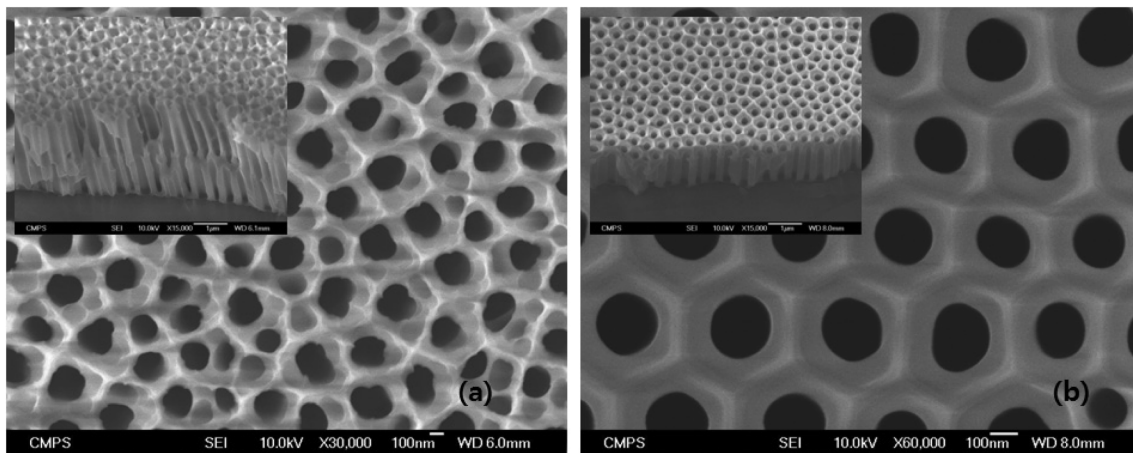


Fig. 2. Scanning electron micrographs of two-step anodized porous alumina layer. The insets show the cross-sectional views between the alumina layer and the underlying aluminium surface. Between the first and second anodization process, the initial oxide layer was removed for (a) 120 minutes and (b) 150 minutes.

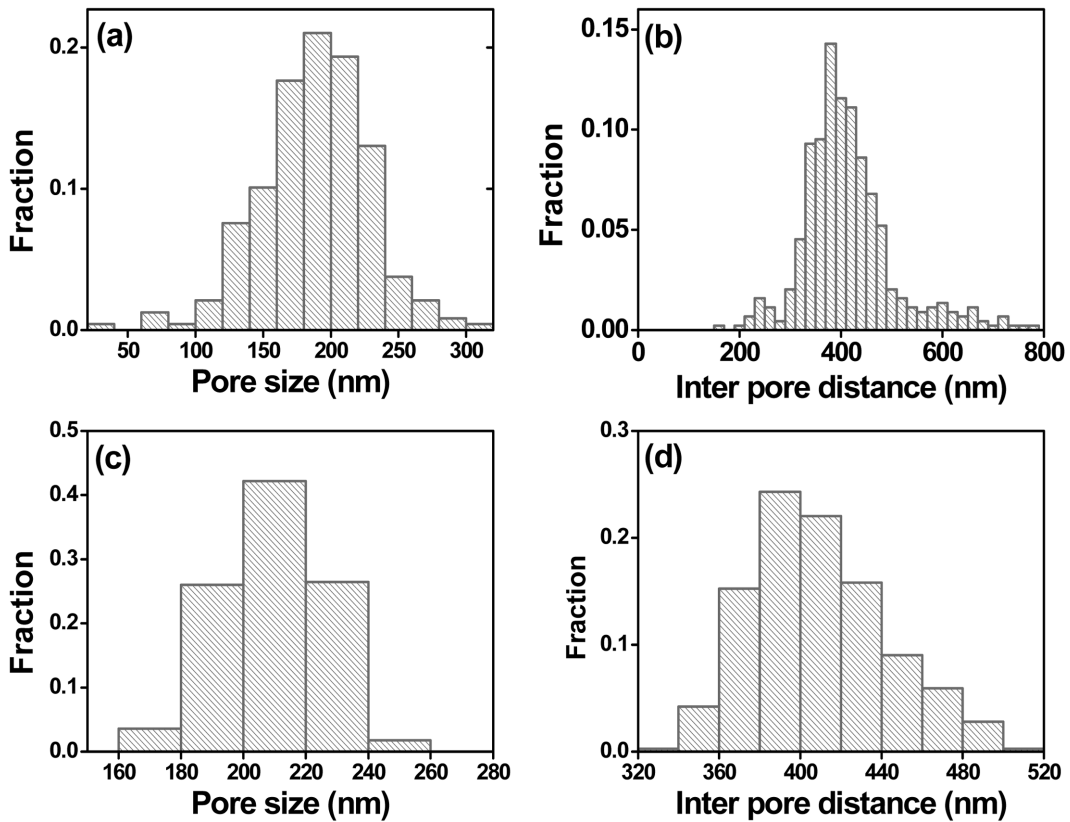


Fig. 3. Pore size and inter pore distance distribution of porous alumina layer after removing the initial oxide layer for 120 minutes ((a) and (b)) and for 150 minutes ((c) and (d)). With increasing removing time, the uniformity of the pore structure improves.

각 정도에 따라 기공 크기와 기공사이의 간격의 분포에 있어서 매우 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. Figs. 3(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 120분의 식각과정을 거치는 경우 기공 크기와 기공 간의 간격의 표준편차가 20%에 달하는 반면 Figs. 3(c)와 (d)에서처럼 150분의 식각과정을 통해 초기 산화 피막이 완전히 제거된 경우 기공크기와 기공 간의 간격의 표준 편차가 8~9%로 감소한 것을 알 수 있으며 초기 산화 피막의 식각 정도에 따라 형성된 기공 구조의 균일도가 향상되었음을 보여준다(Table I).

1차 양극 산화 초기 경면 처리된 편평한 알루미늄 표면에서의 기공의 형성은 일정한 배열을 이루지 못하고 무작위하게 이루어짐으로 어느 정도의 정렬된 위치에서 기공의 성장이 시작되는 두 번째 양극산화 과정의 결과보다 기공 구조의 형성이 불균일한 형태를 지니게 된다. Fig. 2(a)에서 보인 바

와 같이 식각 과정이 충분하지 못하여 1차 양극산화 과정에서 생성된 초기 산화 피막이 남아 있는 경우 2차 양극 산화 과정을 통해 형성되는 알루미늄 막은 초기 산화피막 위에 성장하게 됨으로 초기 산화 피막이 지닌 불균일하고 규칙적이지 못한 형태를 취하게 된다.

Fig. 4에서는 양극산화 시간에 따라 형성된 다공성 알루미늄 막의 모습을 보여주고 있다. 양극 산화 과정 초기 형성된 기공들 주위로 양극 산화 전류가 집중됨과 동시에 양극 산화 시간의 증가와 함께 기공들을 중심으로 발열반응을 수반한 전기화학적 반응이 지속적으로 진행되어 기공의 형태를 유지하며 미세한 관의 형태로 다공 구조가 자리남을 확인 할 수 있었다. 이로 인해 나타나는 알루미늄 막의 두께는 양극산화 시간에 따라 선형적으로 자리남을 확인 할 수 있었는데 150 V의 양극산화 전압과 인산 용액 하에서 형성되는 다공성 알루미늄

Table I. Averages and standard deviations of the pore size and inter pore distance of the porous alumina layer under various removing time.

Removing time	Average pore size (nm)	Standard deviation of pore size (%)	Average inter pore distance (nm)	Standard deviation of inter pore distance (%)
120 min	188	21	413	22
150 min	208	8	414	9

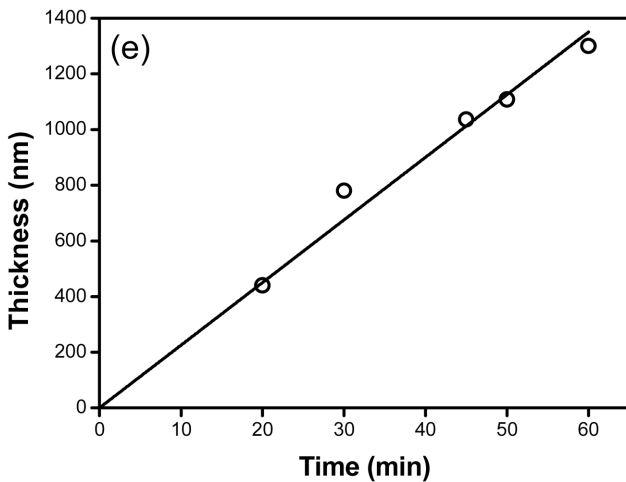
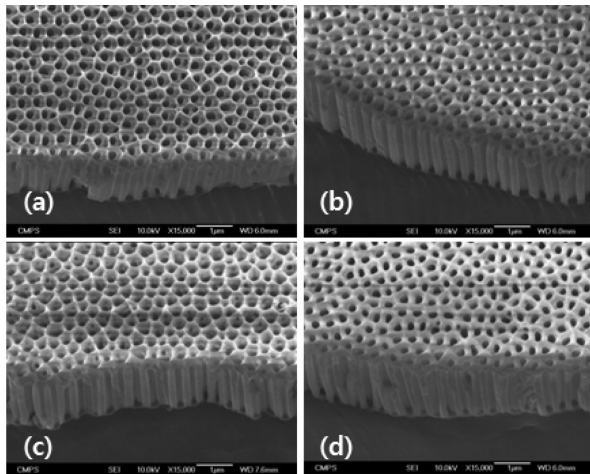


Fig. 4. Scanning electron micrographs of alumina layer under various second anodization time of 30 minutes (a), 45 minutes (b) 50 minutes (c) and 60 minutes (d). The thickness of the alumina layer as a function of the anodization time is shown in (e). The solid line is a linear fit to the data and from the slope, the growth rate of the alumina layer is determined to be 22.5 nm/min.

미나 막의 성장률은 22.5 nm/min임을 알 수 있다. 이 때 알루미나 막의 성장은 표면 전체에 걸쳐 균일하게 자라남을 알 수 있는데 이는 국소적으로 집중되는 높은 양극산화 전류에 의한 부분적 침식작용 없이 본 연구에서 고려된 양극산화 조건하에서 전기화학적 반응이 안정적으로 일어났음을 나타낸다.

IV. 결 론

본 논문에서는 인산을 이용하여 2차 양극 산화 기법으로 제작된 다공성 알루미나 막의 성장에 초기 산화피막의 제거

와 2차 양극 산화 시간이 미치는 영향을 살펴보았다. 1차 양극산화 시 생성된 초기 산화 피막의 제거가 2차 양극 산화 후 형성되는 알루미나 막 표면상의 기공구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 인산과 크롬산을 이용한 식각과정을 120분과 150분에 걸쳐 수행하였고 그 결과 초기 산화 피막의 충분한 제거를 통해 다공 구조의 균일도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이와 함께 2차 양극 산화 시간에 따라 알루미나 막의 성장은 선형적으로 이루어짐을 볼 수 있었으며 150 V의 양극 산화 전압 하에서 자라나는 알루미나 막은 22.5 nm/min의 성장률을 가짐을 알 수 있었다. 본 연구에서 살펴본 바와 같이 적절한 초기 산화피막의 식각을 통해 넓은 면적에 걸쳐 매우 균일한 다공 구조를 지닌 알루미나 막을 제작할 수 있었다. 또한 막의 성장은 양극산화 시간에 따라 조절 가능함을 확인 할 수 있었으며 이를 바탕으로 다공성 알루미나 막에 기반을 둔 보다 다양한 고밀도의 규칙적인 나노 구조의 제작과 응용이 가능하리라 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구(2009-0087932)이며 본 연구의 일부는 2010년도 국민대학교 교내연구비를 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Hideki Masuda and Kenji Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [2] M. T. Rahman, N. N. Shams, C. H. Lai, J. Fidler, and D. Suess, *Phys. Rev. B* **81**, 014418 (2010).
- [3] Parag Banerjee, Israel Perez, Laurent Henn-Lecordier, S. B. Lee, and Gary W. Rubloff, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 292 (2009).
- [4] Woo Lee, Hee Han, Andriy Lotnyk, Markus Andreas Schubert, Stephan Senz, Marin Alexe, Dietrich Hesse, Sunggi Baik, and Ulrich Gsele, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 402 (2008).
- [5] M. D. Stewart, Jr., Aijun Yin, J. M. Xu, and James M. Valles, Jr., *Science* **318**, 1273 (2007).
- [6] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 367 (1999).
- [7] J. S. Suh and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2047 (1999).
- [8] Jianyu Liang, Hope Chik, Aijun Yin, and Jimmy Xu, *J. Appl. Phys.* **91**, 2544 (2002).
- [9] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gsele, *J. Appl. Phys.* **84**, 6023 (1998).

Effect of the Removal of an Initial Oxide Layer and the Anodization Time on the Growth of the Porous Alumina Layer

Dae Hwan Kim, Sang Hee Lue, Hyojin Lee, Youngok Park, Eun Joong Lee, and Taejoon Kouh*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 9 September 2010, Received in final form 7 October 2010, Accepted 14 October 2010)

We have investigated the effect of the removal of an initial oxide layer and the anodization time on the growth of the porous alumina layer. The porous alumina layer was fabricated by two-step anodization process with phosphoric acid. We have observed the changes in the uniformity of the pore structure by varying the removing time of the initial oxide layer after the first anodization with phosphoric acid and chromic acid, and noted that its uniformity improves with the removing time. We have also determined the thickness of the alumina layer after the final anodization process and found that the thickness increases linearly with the anodization time. Under 150 V of anodization voltage with phosphoric acid, the growth rate of the porous alumina layer is determined to be 22.5 nm/min.

Keywords : anodized alumina layer, initial oxide layer removal, alumina layer growth rate