

## 다공성 알루미늄 박막의 나노 스케일 구조 제어

### Anodic Oxide Membrane Formation of Hexagonal Pore Arrays on Aluminium

정경한, 신훈규, 권영수

(Kyung-Han Jung, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon)

#### Abstract

최근 나노 구조(nano structure)를 만들기 위한 시도 중 하나로써 스스로 조직화(self organization)하여 나노 구조를 형성하는 물질을 나노 소자 제작을 위한 형틀(template)로 이용하려는 시도가 활발히 진행되고 있다. 이러한 물질로서 주목을 받고있는 것 중 하나가 전해질 용액에서 알루미늄을 양극산화(anodization) 시켰을 때 형성되는 다공성 알루미늄 박막이다. 본 연구에서는 고 순도 알루미늄을 기계적으로 연마(mechanical polishing)하고 공기 분위기에서 어닐링(annealing)하여 알루미늄을 재결정화(recrystallization) 시키고 인가 전압이 40 V인 정 전압하에서 0.3 M의 수산(oxalic acid)을 전해질로 사용하면서 양극산화를 수행하여 평균 직경이 65 nm인 고도로 배열된 육방밀집구조의 나노 다공성 박막을 제작하였다. 또한 같은 방향의 육방밀집 배열은 크기가 수  $\mu\text{m}$ 인 영역(grain)을 형성하고 있었으며, 평균적인 pore의 밀도는  $1.1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 였다.

**Key Words** : anodizing, nano structure, porous alumina, mechanical polishing

#### 1. 서론

현대 과학기술에서 요구되는 가장 중요한 조건 중의 하나가 소형화(miniaturization)이다. 미세 구조를 만들기 위해 현재 가장 보편적으로 이용되고 있는 전자선 식각(electron beam lithography)[1-3]은 이미 그 한계에 다다랐고, 고가의 장비와 장시간의 공정에 비해 생산량이 낮다는 등의 단점이 있다. 이 한계와 단점을 극복하기 위한 대안 기술이 요구되고 있으며 최근에는 이온선(ion beam)이나 AFM(atomic force microscope) 혹은 STM(scanning tunneling microscope)과 같은 주사전자현미경(scanning probe microscope)을 이용하여 반도체 표면에 직접 원하는 구조를 만들려는 시도도 이루어지고 있다. 그러나 이러한 방법이 나노 소자(nano device) 제작을 위한 가능성을 가

지고 있지만, 넓은 면적에 대한 제작과 대량생산이 요구되는 경우에는 효율적이지 못하다. 그 외에도 나노 크기의 식각을 위하여 여러 가지 방법들이 제시되어 있으나[4-7], 대부분 만들어진 구조들의 모양이나 크기, 배열들의 규칙적이지 않다는 단점들을 가지고 있다.

따라서 이러한 단점들을 보완하면서 나노 구조물을 제작할 수 있는 대안기술 중의 하나가 자기 조직화(self organization)하여 나노스케일의 구조를 형성하는 물질을 나노 소자 제작을 위한 형틀로 이용하려는 것이다. 나노 크기의 미세하면서 채널이 균일한 나노 채널 배열(nano channel-array) 구조를 이루고 있는 물질들을 나노 크기의 소자 제작을 위한 형틀로서 응용하기 위해 최근 과학적 상업적으로 상당한 관심을 끌고 있다. 나노 형틀로서 이용하기 위한 이와 같은 물질에서 강조되는 가장 특징적인 것은 기존의 식각 기술(lithographic technique)로서는 얻기 어려운 대단히 높은 가로 세로 비(aspect ratio)이다. 최근에 이러한 물질로서 주목을 받고있는 것이 전해질 용액에서 알루미늄

동아대학교 전기공학과  
부산시 사하구 하단2동 840번지,  
Fax: 051-200-7743  
E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr

늄을 양극산화(anodization) 시켰을 때 형성되는 다공성 알루미늄 박막이다. 이러한 양극산화 다공성 알루미늄 박막의 특징은 자체 조직화와 규칙적인 배열을 이루는 구조(self-organizing, self-ordered structure)이며, pore의 직경과 pore들 사이의 거리가 나노 크기를 가지고 있으며, pore들이 알루미늄 면에 수직하게 형성되는 구조를 이루고 있다는 것이다.

본 논문에서는 2단계 양극산화 방법에 대해서 소개하고 지금까지의 통상적인 알루미늄 시료의 전처리 과정(pre-treatment process)중 시료 표면을 매끄럽게 하기 위한 방법으로 전기화학 연마(electrochemical polishing)를 이용하여 왔으나, 본 실험에서는 이러한 기존의 전기화학 연마방법 대신에 기계적인 연마방법(mechanical polishing)을 시도하였다. 과거에 보고된 문헌에 의하면, 전기화학 연마를 거치지 않았을 경우에는 규칙적인 pore 배열을 하고 있는 영역이 형성되지 않는다는 연구 결과도 보고된 바 있다[8, 9].

## 2. 시료 및 실험방법

시료를 어닐링(annealing)하고 표면연마를 위한 전처리 과정과 2단계 양극산화(two-step anodization), 알루미늄 기판의 용해 및 장벽 층의 용해를 차례로 수행하였다. 먼저 99.999%의 고순도 알루미늄 판(Aldrich, 두께 0.5 mm)을 25 mm × 65 mm 크기로 절단하여 시료로 사용하였고 시료를 재결정화(recrystallization)[10]시키기 위하여 대기 중에서 550 °C로 20분간 어닐링(annealing)을 하였으며, XRD(X-ray diffraction, X' PERT, PHILIPS 사)로 알루미늄이 재결정화가 이루어졌는지를 확인하였다. 어닐링(annealing)후 시료 표면을 매끄럽게 하기 위하여 6 μm 다이아몬드 현탁액(diamond suspension)으로 시작하여 차례로 3, 1, 0.25 μm의 순서로 기계연마를 수행하고 전해질 용액으로는 pH 0.98인 0.3 M의 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>을 사용하였다. 1단계 양극산화는 40 V 정전압 법(potential-static method)으로 2시간 동안 수행하였고, 형성된 산화막은 3.5 vol% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에 45 g/l의 CrO<sub>3</sub>을 첨가한 용액을 80 °C로 가열하여 제거하였다. 이어서 1단계와 같은 전압으로 48시간 동안 양극산화를 수행하였다. 각 단계가 끝날 때마다 시료 표면에 묻어있는 용액 및 불순물을 제거하고자 초 순수 및 아세톤으로 수 회 세척하였다. 양극산화 시 반응기 내의

온도를 4 °C로 균일하게 유지시키기 위하여 저온 냉각기를 이용하여 이중관 반응기 내부로 냉각수를 순환시켰으며, 동시에 양극산화 반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하면서, 반응 중에 두 전극사이의 전해질의 균질성을 유지하기 위하여 교반기로 전해질을 교반시켰다. 양극산화 후 시료로부터 다공성 알루미늄 박막만을 분리하기 위하여 포화된 염화수은(HgCl<sub>2</sub>)용액으로 막의 뒷면인 알루미늄 기판을 에칭 시킴으로서 다공성 알루미늄 막을 분리하였다. 이어서 분리된 다공성 알루미늄 막은 장벽층 위에 다공층을 갖는 이중구조로 되어 있으므로 관통된 다공성 박막으로 이용하기 위해서는 pore 밑에 형성된 얇은 장벽 층의 용해가 필수적이다. 이를 위하여 5 vol% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>수용액으로 장벽 층을 용해시켰다

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 알루미늄 시료의 표면을 매끄러운 것을 면으로 만들기 위하여, 시료를 어닐링 한 후, 최종 0.25 μm의 다이아몬드 현탁액으로 기계 연마한 시료 표면의 지형을 보여주는 AFM 사진으로서, 3 × 3 μm<sup>2</sup>의 주사(scan)영역에서 제곱평균제곱근(root mean square) 거칠기가 약 3 nm로 측정되었다. 이와 같은 표면 거칠기는 기존의 전기 화학적 방법으로 연마했을 때의 표면 거칠기와 같은 수준이다.

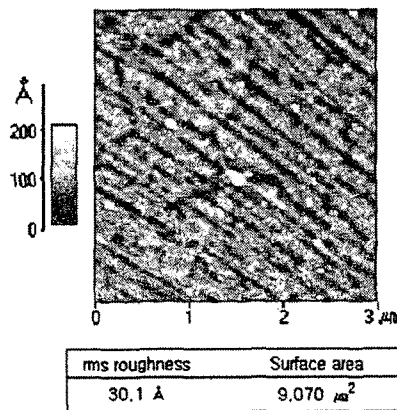


그림 1. 기계연마 후의 알루미늄판의 AFM 이미지  
Fig. 1. AFM image of the aluminum sheet after polishing with 0.25 μm diamond suspension [rms roughness : 3 nm at scan size of a 3 μm × 3 μm].

그림 2는 알루미늄 시료를 550 °C에서 20분 동안 대기 중에서 어닐링한 후의 XRD 스펙트럼으로 알루미늄 판이 재결정화(recrystallization) 되었음을 보여주고 있다.

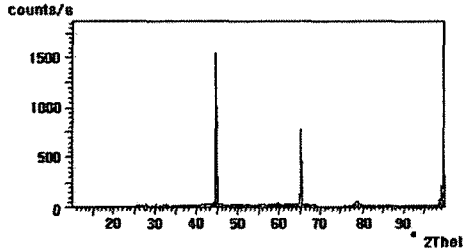


그림 2. 알루미늄 판의 어닐링 후의 XRD 분석  
Fig. 2. XRD spectrum after annealing aluminium sheet at 550 °C for 20min.

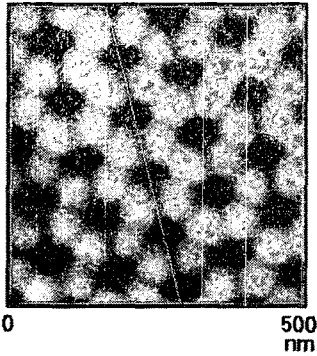


그림 3. 다공성 산화막 표면의 AFM이미지와 단면분석도  
Fig. 3. Typical AFM image of the surface structure of the porous oxide film(top) and cross-sectional AFM analysis corresponded to the diagonal line on top image(bottom).

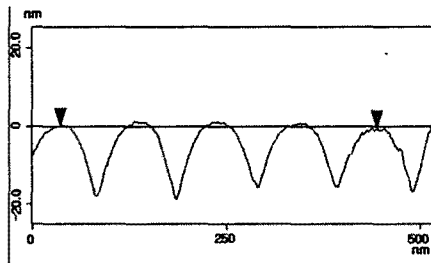
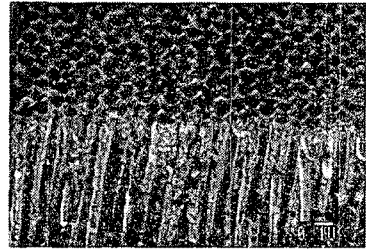
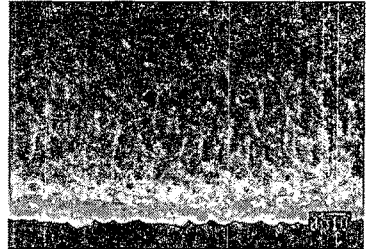


그림 3은 2단계 양극산화 후 표면 구조를 보여주는 AFM 사진의 한 예이다. 이것은 0.3 M의 수산에서 40 V의 정전압인 경우 하나의 pore을 구성하는 cell의 지름이 약 102 nm이며 pore의 지름이 약 65 nm임을 알 수 있다.



(a) near the surface



(b) near the barrier layer

그림 4. 다공성 산화막의 FE-SEM이미지  
Fig. 4. FE-SEM image of the cross sectional view of the anodic porous oxide film, (a) near the surface, (b) near the barrier layer, respectively.

그림 4(a)는 2단계 양극산화 후 형성된 다공성 산화 막의 단면중 표면 쪽을 보여 주는 SEM 사진으로서 pore가 수직하게 자라고 있음을 보여주고 있고, 그림 4(b)는 알루미늄을 제거하고 난 후 다공성 막의 바닥 쪽으로서 장벽층(barrier layer) 위에 다공층(porous layer)이 형성되어 있음을 보여주고 있다. 그림 5는 다공성 알루미늄의 장벽층을 제거한 후에 바닥 쪽으로 본 pore들의 배열된 모습을 보여주는 낮은 확대율의 SEM 사진이다. 같은 방향의 육방밀집 배열을 하고 있는 영역들의 크기가 수  $\mu\text{m}$  정도였으며, 평균적인 pore의 밀도는  $1.1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  이었다. 그림 6은 40 V의 정전압 하에서 양극산화가 진행되는 동안에 양극에 흐르는 전류의 변화를 기록한 전형적인 전류-시간 그래프이다. 이 그래프에서 보면, 양극산화가 시작되

자마자 수십 초만에 장벽형 산화막이 형성되고, 수분만에 일정한 전류가 유지되면서 정상상태에 도달하고있음을 알 수 있다. 참고문헌 11와 12에 의하면, 규칙적인 배열을 하고 있는 영역 내에서 격자상수는 양극전압에 거의 비례하며, pore의 직경과 세포의 크기도 양극전압에 비례하는 것으로 되어 있다. 이러한 전류-시간 변화곡선은 Parkhutik와 Shershulsky[10]의 이론적 모델과 그리고, Parkhutik[13]의 측정 결과와 매우 비슷한 모양을 하고 있음을 보여주고 있다.

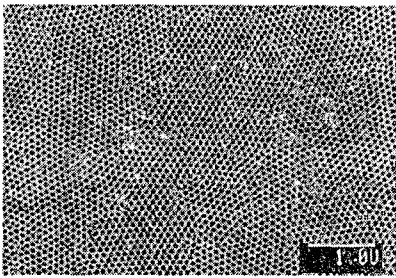


그림 5. 다공성 산화막의 저배율 SEM이미지  
Fig. 5 Low-magnification SEM bottom view of the anodic porous alumina layer.

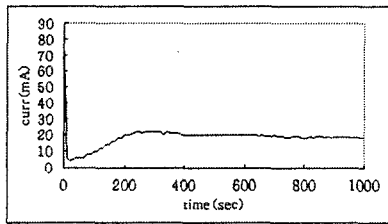


그림 6. 양극산화 시간에 따른 전류곡선  
Fig. 6. Dependence of current on anodization time.

#### 4. 결론

본 실험결과로부터, 양극산화 시 시료의 전처리 과정으로서 기계연마에 의한 방법도 기존의 전기 화학적 방법에 의한 시료연마를 했을 때와 같은 양극산화 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 전기 화학적 방법대신에 기계적 연마 방법을 사용함으로써 화학적인 처리방법이 가져오는 환경오염을 줄일 수 있는 효과를 기대할 수 있을 것이다. 또한 annealing된 알루미늄 판은 XRD 분

석결과 재결정화가 이루어졌으며 이에 따라 양극산화 후 형성된 다공성 알루미늄 박막은 수 μm의 경계선(grain boundary) 들로 구분되는 다결정화된 구조(poly crystallized structure)를 보이고 있었고 pore의 지름과 밀도는 각각 65 nm와  $1.1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  이었다. 앞으로 계속해서 본 실험에서 자체 제작한 다공성 알루미늄 박막을 형태로 이용하여 다양한 금속과 반도체 나노 선 및 반도체 등의 기판 위에 여러 종류의 금속 나노 점을 제작하고 그에 대한 물리적 특성, 다공성 알루미늄 박막의 광학적 특성을 조사하여 이들에 대한 응용성에 대한 연구를 계속해서 수행해 나갈 것이다.

#### 참고 문헌

- [1] H. G. Craighead: J. Appl. Phys. 55. 4430 (1984).
- [2] H. Temkin, G. J. Dolan, M. B. Oanish and N. G. Chu, Appl. Phys. Lett. 50, 413(1987).
- [3] H. G. Craighead and G. A. Niklasson, Appl. Phys. Lett. 44. 1134(1984).
- [4] C. B. Roxlo, H. W. Deckman and B. Abeles, Phys. Rev. Lett. 57, 2462(1986).
- [5] A. Wiedensohler, H. -C. Hansson, I. Maximov and I. Samuelson, Appl. Phys. Lett. 61, 837 (1992).
- [6] M. Green, M. Garcia-Parajo, F. Khaleque and R. Murray, Appl. Phys. Lett. 62, 264(1993).
- [7] T. L. Morkved, P. Witzuis, H. M. Jager, D. G. Grier and T. A. Witten, Appl. Phys. Lett. 64, 442(1994).
- [8] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 72, 1173 (1998).
- [9] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, J. Appl. Phys., 84, 6023(1998).
- [10] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, J. Phys. D: Appl. Phys. 25, 1258 (1992).
- [11] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, Proc. R. Soc. London, Ser. A 317, 511 (1970).
- [12] G. Baily and G. C. Wood, Trans. Int. Metal. Finish. 52, 187 (1974).
- [13] V. P. Parkhutik, Corrosion Science, 26, 295 (1986).