

다공성 알루미나 박막을 이용한 Au dot-arrays의 제작에 관한 연구

정경한, 박상현*, 신훈규, 권영수

동아대학교 전기공학과

동아인재대학 응급구조과*

A Study for the fabrication of Au dot-arrays using porous alumina film

Kyung-Han Jung, Sang-Hyun Park*, Hoon-Kyu Shin, and Young-Soo Kwon

Dong-A Univ., Dong-A col.*

Abstract

The interest of self-organization materials that have uniform and regular structure in nano scale has been grown due to their utilization in various fields of nanotechnology. An attractive candidate among these materials is anodic aluminum oxide film, which are formed by anodization of aluminum in an appropriate acid solution. The anodic aluminum oxide film has a highly ordered porous structure with very uniform and nearly parallel pores that can be organized in an almost precise close-packed hexagonal structure.

In this study, we attempt to make Au dot arrays, which were fabricated using anodic aluminum oxide film as an evaporation mask. The Au dot arrays have a uniform sized dots and spacing to its neighbors and the average diameter of Au dots is about 60 nm corresponding to them of the mask.

Key Words : Self-organization, Anodic aluminum oxide, Hexagonal structure, Dot

1. 서 론

다공성 알루미나 박막은 적절한 전해질 용액에서 알루미늄을 양극산화 시켰을 때 알루미늄표면에 생성되는 것으로서 스스로 조직화(self-organization)하여 나노 구조를 형성하는 물질중 하나이다[1].

다공성 알루미나 박막의 주요한 특징은 세공(pore)의 배열이 규칙적이고 세공의 직경과 세공사이의 간격이 나노 크기를 가지고 있을 뿐만 아니라 세공의 직경과 간격, 그리고 막의 두께가 조절 가능하다는 것이다.

이러한 특징들은 나노구조(nano structure)를 만들기 위하여 현재 가장 보편적으로 이용되고 있는 기상 또는 액상 에피택시(vapor phase or liquid phase expitaxy)나 전자선 식각(electron beam lithography)등의 방법보다 훨씬 적은 비용으로 나노구조의 크기나 배열 등의 규칙성의 한계를 극복할 수 있는 대안성 때문에 최근에 과학적·상업적으로 상당한 관심을 불러일으키고 있다.

알루미늄 표면상에 다공성 산화막이 형성되는 현상은 F. Keller[2]등에 의해서 최초로 보고되었으며 이후 다공성 산화막 형성 메커니즘에 대한 연구가 시작된 이래 지금까지 50 여년 동안 이와 관련한 많은 실험들이 진행되어 왔다. 다공성 알루미나 박막을 이용하려는 시도는 일본, 미국, 독일등 선진국을 필두로 하여 1990년대 말에 와서야 비로소 시작되었으며, 최근에는 이에 대한 연구가 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다.

특히 이 분야에서 많은 연구를 수행하여 온 H. Masuda[3-4]와 그의 동료들은 고도로 규칙적인 육방밀집배열(hexagonal close-packed array)의 다공성 알루미나 박막 제작기술을 개발하여 1999년에 일본, 2000년에는 우리 나라에서 특허를 출원 중에 있다. 또한 독일의 U. Gösele등은 다공성 알루미나 박막에 Ag를 전해 증착하여 지름이 40 nm이고 길이가 2 μm 인 Ag 나노 와이어를 제작하여 보고한 바 있다[5].

본 연구에서는 H. Masuda나 U. Gösele이 행한 방법과 같이 다공성 알루미나 박막을 제작하고 이

를 열기상 증착(thermal evaporation)시 마스크(mask)로서 이용하여 Au를 증착 하여 Au dot arrays를 제작하고 그 구조적 특성을 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였다. 제작된 Au dot의 지름은 다공성 알루미늄 박막의 지름과 일치하여 약 60 nm이었고 2차원적으로 배열된 육방밀집구조를 이루고 있었다.

2. 실험

2.1 다공성 알루미늄 박막의 제작

본 실험에서는 99.999%의 고순도 알루미늄 판(Aldrich, 두께 0.5 mm)을 25 mm×50 mm 크기로 절단하여 시료로 사용하였다.

먼저 시료를 재결정화(recrystallization)시키기 위하여 대기 중에서 550 °C로 20분간 어닐링(annealing)을 하였다[6]. 어닐링 후 알루미늄 판 위에 세공의 분포가 균일한 다공성 산화 막이 형성될 수 있도록 하기 위해 시료 표면을 기계연마(mechanical polishing) 및 전해연마(electrochemical)를 하였다.

또한 알루미늄은 공기 중에서 자연산화피막을 형성하는 성질이 있으므로 이를 제거하기 위하여 양극산화를 실시하기 바로 전 단계로 3.5 vol% H₃PO₄에 45 g/l의 CrO₃을 첨가한 용액 내에서 80 °C로 10분간 화학연마를 실시하였다.

전해질 용액으로는 농도가 0.3 M의 옥살산(oxalic acid)을 사용하였다. 양극산화 시 발열반응을 억제하기 위해 반응기 내의 온도를 8 °C로 균일하게 유지시켰으며, 반응 중에 두 전극사이의 전해질을 균일하게 유지하기 위하여 자기 교반기(magnetic stirrer)로 전해질을 교반시켰다.

1차 양극산화 후 알루미늄 판 위에 형성된 산화 막의 바닥은 그 모양이 균일한 육방밀집 구조를 형성하고 있으나 표면 쪽은 구멍의 크기가 불규칙한 구조이므로 산화 막을 인산(phosphoric acid)과 크롬산(cromic acid)의 혼합액으로 제거하고 앞선 방법과 똑같은 조건으로 2차 양극산화를 재 실시하였다.

다공성 알루미늄 막은 장벽층위에 다공층을 갖는 이중 구조를 갖고 있으므로 열기상 증착을 위한 마스크로 이용하기 위해서는 pore 밑에 형성된 얇은 장벽 층의 제거가 필수적이다. 이를 위하여 5 wt% 인산(phosphoric acid) 수용액으로 장벽층을 제거하였다.

2.2 Ag dot-arrays의 제작

장벽 층 제거 후 다공성 산화 막은 Au를 증착하기 위한 형태로 이용되었다. Au의 증착은

$1 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 의 진공에서 열기상 증착기를 이용하였다. Au를 열기상 증착했을 때 기판과의 결합력이 약하여 증착된 Au dot들이 산화막을 제거하는 과정 중에 유실되기가 쉬우므로 기판과 Au dot의 결합력을 높이기 위해 Au 증착 전에 Ti를 Si 기판에 먼저 증착하여 주었다. Au 증착후 마스크로 사용된 산화막은 0.06 M 수산화 나트륨 용액으로 제거하였다. 이상과 같은 조건하에서 제작된 Au dot arrays의 제작 공정은 Fig. 1과 같으며 제작된 Au dot arrays의 구조적 특성을 조사하기 위해 시료의 구조를 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL)으로 관찰하였다.

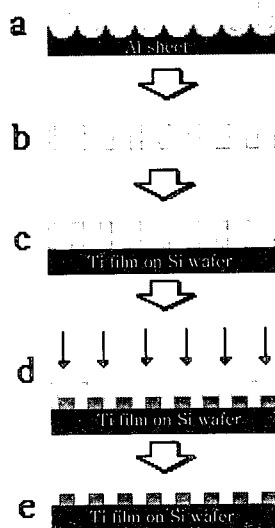
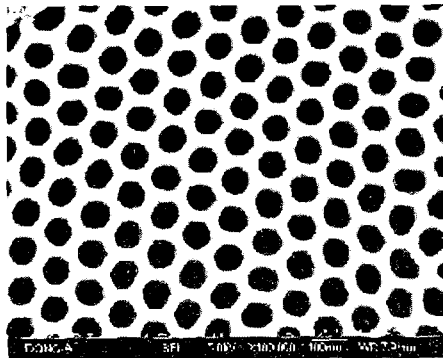


그림 1. The preparation schematic of Au dot arrays. (a) Anodic aluminum oxide film is fabricated by anodization of Al sheet in an acidic solution. (b) After anodization remained Al sheet and barrier layer at the bottom of the porous alumina layer is then removed to get pierced mask. (c) The mask is attached on Ti film on Si wafer. (d) Au was deposited by thermally evaporation. (e) The mask is removed using 0.06 M NaOH solution.

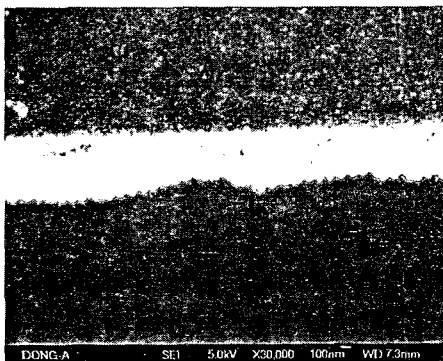
3. 결과 및 고찰

양극산화를 실시한 후 형성된 알루미늄 막의 표면의 FE-SEM이미지가 Fig 2(a)에 나타나있다. 이 그림에서 보면 세공이 거의 완벽하게 육방밀집배열을 하고 있음을 알 수 있다. 세공의 지름은 평균적으로 60 nm로 균일하였으며, 세공사이의 간격(inter pore distance), 즉 이웃하는 두 세공의 중심 간격은 약 100 nm이었다. 이러한 크기로서 계산된 세공의 밀도는 약 1×10^{10} 개/cm² 있었다.

Fig. 2(b)는 단면 이미지로서 Si 웨이퍼 상에서 Au를 증착하고 난 후의 상태이다. 산화 막은 전기장의 방향에 따라 알루미늄 판에 수직하게 자라며, 이에 따라 세공 또한 수직하게 성장하게 된다.



(a)

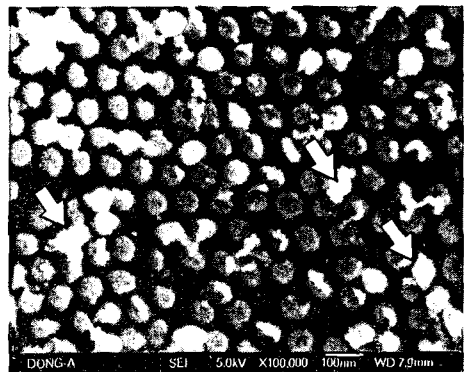


(b)

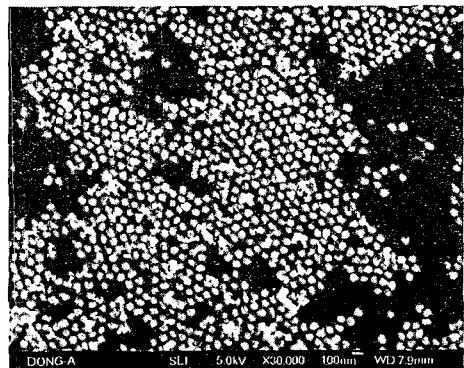
그림 2. FE-SEM images of anodic aluminum oxide film. (a) Top view of the film, the average diameter of pore : 60 nm, (b) Cross sectional view of alumina film, thickness: about 300 nm.

산화막의 두께는 양극산화시 소모되는 전기량에 따라 조절이 가능한데 본 실험의 조건에서는 그 두께가 약 300 nm였고 가로 세로비(aspect ratio)는 약 5이었다.

Fig. 3(a)는 Au를 증착하고 산화막을 제거 한 후의 기판위에 형성되어 있는 Au dot arrays를 보여 주고 있다. Au dot의 지름은 산화막의 세공의 지름과 거의 일치하였고 각각의 dot들은 이웃하는 dot와 일정한 간격을 두면서 완전히 분리(isolate)되어 있음을 알 수 있었고 Au dot array의 배열상태 또한 다공성 산화막의 구조에 따라서 육방밀집 구조를 이루고 있었다. 본 실험에서 dot의 두께는 측정하지 않았지만 Au의 증착조건에 따라서 dot의 두께 또한 조절이 가능하리라 생각된다.



(a)



(b)

그림 3. FE-SEM images of Au dots deposited on Si wafer coated with Ti, the average diameter of dots; 60 nm.

(a) magnification: $\times 100,000$,

(b) magnification: $\times 30,000$.

화살표가 가리키는 하얀 입자들은 Au 증착시 진공 증착기 내부의 잔여기체에 의해 생성된 불순물이거나 Au 증착후 산화막 제거 후에 남아 있는 불순물들로 생각되는데 앞으로 정확한 원인을 조사하여 이러한 불순물이 제거될 수 있도록 하여야 할 것이다.

시료를 낮은 확대율로 보면 Au dot 들이 없는 부분들이 관찰되는데 이러한 이유 역시 Au 증착후 산화막을 제거하는 습식 에칭(wet etching)과정중에 발생하는 것이라고 생각되며 이러한 문제 또한 앞으로 개선되어야 할 것이다.

4. 결 론

다공성 알루미늄나 막을 열기상 증착시 마스크로 이용하여 Au dot arrays를 제작하였다. 제작된 Au dot의 지름은 약 60 nm로서 이러한 크기는 다공성 산화막의 세공의 지름과 잘 일치하였다.

각각의 Au dot 들은 이웃하는 dot 와 일정한 간격을 두면서 완전히 분리되어 있었으며 Au dot arrays 의 배열 모양 또한 다공성 산화막의 구조에 따라 육방밀집구조를 하고 있었다. 제작된 Au dot arrays 에 공정 중에 발생된 것으로 보이는 불순물과 Au dot들이 유실된 부분들이 나타났다. 앞으로 이러한 문제를 해결하여 결함을 줄이고 Au dot arrays에 대한 응용성에 대한 연구를 계속해서 수행해 나갈 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] Martin, C. R., "Nanomaterials-A Membrane-Based Synthetic Approach," Science, 1994, Vol. 266, p. 1961, 1994.
- [2] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium", J. Electrochem. Soc., 100(9), p. 411, 1953.
- [3] H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina", Science, Vol. 268, p. 1466, 1995.

- [4] H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao and A. Fujishima, "Synthesis of well-aligned diamond nanocylinders", Adv. Mater., Vol. 13, No. 4, p. 247, 2001.
- [5] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister and U. Gosele, "Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays", J. Appl. Phys., Vol. 91, No. 5, p. 3243, 2002.
- [6] 정경한, 신훈규, 권영수, "다공성 알루미늄나 박막의 나노 스케일 구조에 관한 연구", 전기전자재료학회 논문지, 2003 (개제예정).