

알루미늄 순도 및 표면처리가 나노기공의 형성에 미치는 영향

이병욱, 이재홍, 장석원, 김창교
 순천향대학교 공과대학 정보기술공학부

**Effects of Aluminum purity and surface condition
 for fabricate Nano-sized Porous using Anodic Oxidation**

Byoung Wook Lee, Jae Hong Lee, Suk Won Jang, Chang Kyo Kim
 Division of Information Technology Engineering, Soonchunhyang University

Abstract - An alumina membrane with nano-sized pores was fabricated by anodic oxidation. The shape and structure of the pore on alumina membrane were changed according to the roughness of aluminum surface. The shape and structure of the nano-sized pore were investigated according to purity of aluminum substrate for the anodization process. The aluminum substrates with 99.5% and 99.999% purities were used. The aluminum substrate(99.5%) was anodized after the processes of pressing, mechanical polishing, chemical polishing, and electrochemical polishing. The nano-sized pores with the pore size of 50 - 100nm, the cell size of 20-50nm and the thickness of 10 μ m~45 μ m were obtained. Even though the electrochemical polishing was used for the aluminum substrate (99.999%), the same characteristics as the aluminum substrate (99.5%) was obtained. The alumina membrane prepared by anodization for 5 min using fixed voltage method shows the pore with irregular shape. The pore shape was changed to regular shape after pore widening process.

마까지의 과정을 거치게 된다. 이들 사이에 표면의 상태에 따라 기계연마, 열산화, 화학연마를 수행하게 되는데 저가격의 Al을 사용하기 위하여 여러 가지의 전처리 과정을 수행하게 되던 고순도 Al을 사용한 경우보다 비용이 더 많이 필요할 수도 있다. 따라서 응용분야에 따라 정밀한 구조를 갖는 기공이 필요한 경우나, 그렇지 않은 경우, 또한 넓은 범위에서 통일된 구조를 보여야 하는지, 아닌지를 결정하여 사용하고자 하는 Al의 순도를 결정하는 것이 바람직할 것이다.

본 연구에서는 99.5% 와 99.999%의 순도를 갖는 Al plate를 사용하여 양극산화를 수행한 후 형성된 나노크기의 기공의 모양과 구조를 비교하였다. 99.5% Al을 사용한 경우, 프레스, 기계연마, 열산화, 화학연마, 전해연마 과정 등, 모든 범용화된 방법으로 전처리 과정을 수행하였으며, 99.999% Al을 사용한 경우에는 전처리 과정에서 전해연마만 실시한 후 양극산화를 수행하였다. 이때 전해연마는 전해액이 산화피막을 용해시킬 수 있는 능력이 아주 강한 경우에 피막 생성과 동시에 용해되는 반응으로, 표면에 아주 얇은 양극산화 피막이 잔존하게 된다. 따라서 이를 제거해 주기 위하여 양극산화를 하기에 앞서서 인산처리를 실시하였으며, 이처럼 제작된 Al₂O₃ 산화막은 FE-SEM(S-4300, HITACHI)을 이용하여 기공의 크기와 구조 및 단면의 모양과 두께를 관찰하였다.

1. 서 론

화학적 반응성 및 내식성이 우수하며 가공이 뛰어난 Al은 정밀기계 부품, 우주항공산업, 정밀전자부품 등에 널리 사용되고 있다. 이처럼 Al이 널리 응용되고 있는 이유는 지각상에 널리 분포되어 있어 구하기가 용이하다는 점 외에도 양극산화를 하게 되면 표면처리가 매우 쉽기 때문이다. 각종 장비의 표면처리 기술로 발달되어온 Al 양극산화법은 기공의 크기를 제어하기가 용이하다는 점 때문에 현재 나노급 미세가공기술로 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 발표된 양극산화법은 전해질의 종류에 따라 황산법, 인산법, 크롬산법, 수산화법이 있으며, 전기량의 인가방법에 따라 정전압법과 정전류법으로 분류된다.

Al의 양극산화를 이용하여 일정하고 자기배열된 나노크기의 기공을 얻기 위해서는 Al의 표면 거칠기가 매우 중요하다. 거칠기가 좋지 않은 경우에는 형성되는 기공의 모양이 매우 불규칙적으로 되며, 또한 넓은 면적에서 동일한 구조를 갖는 기공을 얻을 수 없게 된다. 따라서 거칠기가 매우 좋은 고순도의 Al을 사용하는 것이 바람직하지만 고순도의 Al을 사용하게 되면 단가가 매우 높아지게 된다. 따라서 저순도의 Al을 이용하여 고순도의 Al을 사용한 것과 같은 수준의 거칠기를 갖는 시편을 얻기 위해서는 전처리과정을 수행하여야 한다.

Al 시편의 거칠기를 좋게 하기 위한 전처리과정으로, 매우 불규칙한 Al의 표면상태를 매끄럽게하고, 내부 조직을 견고하게 할 수 있는 프레스 과정부터 최종적으로 표면의 거칠기를 수 nm이하로 조절할 수 있는 전해연

2. 실험 방법

본 연구에서는 저순도의 99.5% Al plate와 고순도의 99.999% Al plate를 사용하여 양극산화에 대한 비교를 하였다. 저순도의 Al을 사용할 경우에는 가격이 저렴한 대신에 표면의 거칠기가 좋지 않아 여러 가지의 전처리 과정을 수행하였으며, 고순도의 Al을 사용할 경우에는 가격이 비싼 대신에 거칠기가 양호하여 전처리 과정을 생략하였다.

Figure 1은 각각의 Al을 이용하여 양극산화를 수행하는 과정을 나타내고 있는 그림으로, (a)는 99.5% Al plate(3 \times 4cm², 0.5mm)를 이용하여 양극산화를 하는 과정을 보여주고 있다. 먼저 전처리를 하기 위하여 5ton의 압력으로 20분간 프레스를 하였다. 그 후, 폴리싱기를 이용하여 표면의 막질이 양호해질 때까지 기계연마를 수행하였으며, 공기분위기에서 580 ^\circ C로 20분간 열산화를 실시하였다. 열산화에 의해 자연적으로 형성된 산화막 제거와 표면의 거칠기를 좋게 하기 위하여 3.5vol% H₃PO₄에 45g/l CrO₃을 첨가한 용액으로 80 ^\circ C에서 10min간 화학연마를 실시하였으며, H₃PO₄:H₂SO₄:H₂O(7:2:1)의 용액을 이용하여 2A의 일정전류로 전해연마(40 ^\circ C, 15min)를 실시하였다. 그 후, 0.2M Oxalic acid를 이용하여 정전압법과 정전류법으로 양극산화를 실시하였으며, 정전압법을 사용한 경우에는 pore widening 공정을 실시하였다.

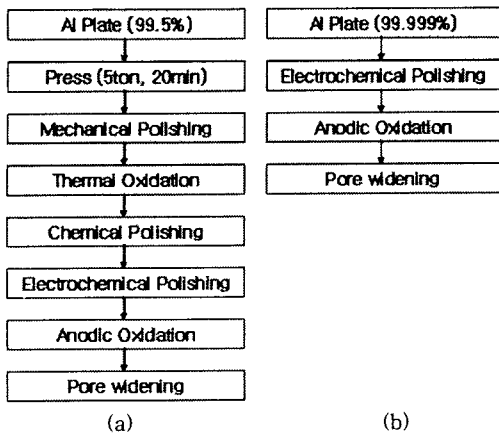


Figure 1. Schematic diagram of Anodic Oxidation (a) for 99.5% Al plate (b) for 99.999% Al plate

(b)는 99.999% Al plate(3×4cm², 0.5mm)를 이용하여 양극산화를 하는 과정으로, 표면의 거칠기가 매우 양호하기 때문에 전처리의 과정 중 대부분을 생략하고 양극산화를 실시하였다.

Figure 2는 양극산화를 하기 위한 실험 장치도이다.

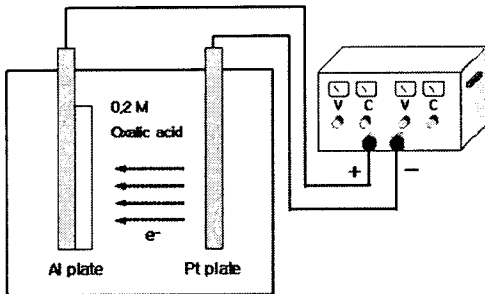


Figure 2. Experimental apparatus for Anodic Oxidation

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 전처리 과정에 따른 시편의 거칠기

Figure 3은 99.5%의 Al을 이용하여 양극산화를 실시하기 이전에 표면의 거칠기를 좋게 하기 위하여 행하는 각 전처리 단계마다의 표면변화를 관찰한 것이다.

Figure 3(a)는 프레스를 실시한 후의 사진으로, 막의 표면이 대부분 매끄럽게 되지만 부분적으로 들어간 부분이 보이게 된다. 이 경우 양극산화를 하게 되면 들어간 부분에 이온이 집중되어 양호한 기공을 얻기가 힘들다. Figure 3(b)는 기계연마를 실시한 후의 사진으로, 막의 표면이 매우 불규칙적이기는 하지만 전체적으로 들어간 부분은 사라지게 된다. Figure 3(c)는 열산화 한 후의 사진으로, 고열로 인하여 불규칙적이던 막의 표면이 상당히 규칙적으로 변한 것이 보인다. Figure 3(d)는 화학연마를 실시한 후의 사진으로, 자연산화막의 제거로 인하여 표면의 거칠기가 매우 좋아졌음을 알 수 있다.

양극산화를 이용하여 일정하고 수직 배열된 나노기공을 얻기 위해서는 표면의 거칠기가 매우 중요하다.

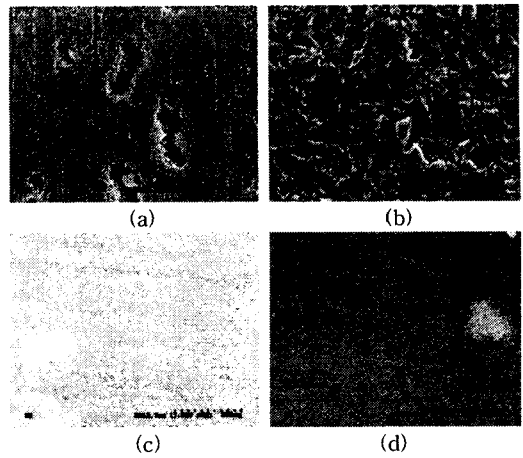


Figure 3. Changes of 99.5% Al surface shape after (a) pressing (b) mechanical polishing (c) thermal Oxidation (d) chemical polishing

따라서 양호한 거칠기를 가진 시편을 사용하기 위하여 일반적으로 고순도의 Al을 사용하게 되는데, 이처럼 저순도의 Al을 사용하여도 전처리 과정을 충실하게 실시한다면 고순도의 Al과 같은 수준의 거칠기를 얻을 수 있다.

3.2 양극산화에 의한 기공 형성

Figure 4와 Figure 5는 각각의 Al을 이용하여 정전압법으로 양극산화를 실시하였을 때 형성되는 기공의 형태를 보여주고 있는 사진이다. Figure 4는 99.5% Al을 이용하여 양극산화한 결과로, Figure 4(a)와 Figure 4(b)는 40V로 5min동안 양극산화 한 후의 표면과 단면을 보여주고 있다. 이때 흐르는 전류량은 약 1mA/cm²로서 인가해준 전기량이 매우 적어 pore의 형성이 잘 이루어지지 않았다. 하지만 이 후에 pore widening 공정을 실시해 주면 Figure 4(c)처럼 기공이 형성되는 것을 알 수 있었다. Figure 4(d)는 Figure 4(c)의 시편에 형성된 기공의 하단부를 보여주는 사진으로, 양극산화를 실시한 후 기공의 상단에 스퍼터를 이용하여 금속층을 증착하고 하단부에 있는 Al을 에칭함으로써 관찰할 수 있었다.

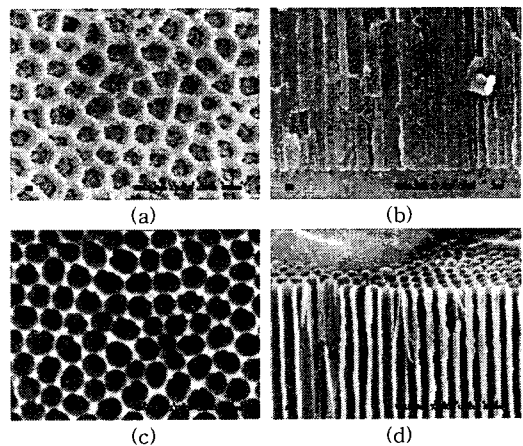


Figure 4. 99.5% Al with nano porous before pore widening (a) surface (b) section after pore widening (c) surface (d) section

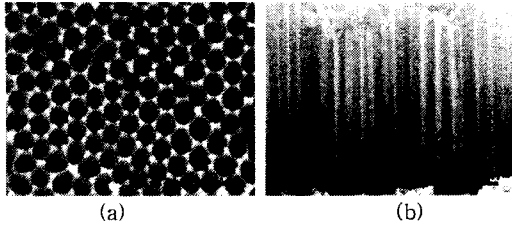


Figure 5. 99.999% Al with nano porous. after pore widening (a) surface (b) section

Figure 5는 99.999% Al을 이용하여 40V로 5min동안 양극산화한 후, pore widening 공정을 한 결과로 Figure 5(a)는 표면에 형성된 기공의 모양과 구조를 보여주고 있으며 Figure 5(b)는 단면을 보여주고 있다. Figure 4와 Figure 5에서 볼 수 있듯이 고순도의 Al을 사용한 경우가 저순도의 Al을 사용한 경우에 비해 기공의 모양이나 구조가 크게 차이가 나지 않는다는 것을 알 수가 있다.

Figure 6은 99.999% Al을 이용하여 0.2M의 oxalic acid에서 10mA/cm²의 일정한 전류로 2분동안 양극산화 한 후의 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 정전압보다 조금 더 기공의 모양과 구조가 일정하였다. 하지만 정전압법은 기공의 크기와 기공간의 거리를 쉽게 제어할 수 있는데 반해, 정전류법은 기공의 크기나 기공간의 거리를 제어하기가 쉽지 않다.

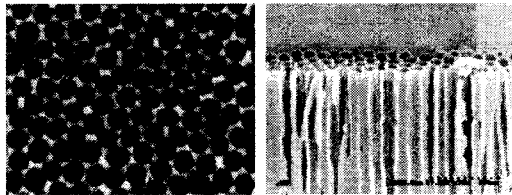


Figure 6. 99.999% Al with porous after anodic oxidation using fixed current method (a) surface (b) cross-section

위의 실험결과에서도 알 수 있듯이, 99.5%의 순도를 갖는 Al과 99.999%의 순도를 갖는 Al을 이용하여 나타난 결과는 약간의 차이는 있지만 비교적 둘 다 양호한 기공의 모양과 구조를 보였다. 따라서 응용하려는 분야가 초정밀 분야가 아니라면 저순도의 Al의 사용이 가능하지만 초정밀 분야에 응용하기 위해서는 고순도의 Al을 사용해야 한다. 또한 기공의 크기나 기공간의 거리를 제어하기 위해서는 pore widening 공정을 수행하더라도 정전압법을 사용하는 것이 정전류법을 사용하는 것보다 더 수월할 것이다.

저순도의 Al plate를 사용하게 되면 재료비를 절감할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 전처리과정을 수행해야 하기 때문에 비용이 훨씬 절감되지는 않게 된다. 왜냐하면 프레스과정부터 전해연마 과정까지 수행하기 위해서는 장비의 사용문제라던가, 시간의 소요 등 추가되는 경제적인 비용이 뒤따르기 때문이다. 예를 들어 99.5% Al plate의 구입비용은 10×10cm²을 기준으로 약 2,000원 정도인데 반해, 99.999% Al plate의 구입비용은 약 20만원정가 소요된다. 프레스 공정을 하기 위해서는 프레스 장비가 필요하게 되며, 기계연마를 하기 위해서는 폴리싱 장비가 필요하게 되고, 열처리를 하기 위한 전기로 장비와 화학연마를 하기 위한 화학약품 및 핫플레이트가 필요하게 된다. 각각의 장비들은 사용빈도에 따라 구입 및 임차를 하게 되고, 화학약품은 사용량만큼 구입을 하여야 한다. 따라서 저가격의 Al plate 사용에 따른 이러한 추가적인 경제적 비용과 시간적인 노력을

모두 합하였을 때, 고순도의 Al plate 사용 시와 저순도의 Al plate 사용 시의 경제적 차이는 그리 크지 않을 것으로 예상된다.

4. 결 론

Al의 표면 상태가 양극산화를 이용하여 나노크기의 기공을 제작하는데 미치는 영향에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) 저순도의 Al을 사용할 경우, 표면 거칠기가 좋지 않기 때문에 전처리 과정을 수행하여야 양호한 모양과 구조를 갖는 나노기공을 얻을 수 있다.
- 2) 프레스, 기계연마, 열산화, 화학연마, 전해연마 등의 전처리 과정을 수행할 경우, 표면 거칠기의 상태에 따라 각 단계를 생략하여도 된다.
- 3) 전처리를 수행한 저순도의 Al plate를 시편으로 양극산화를 실시한 경우와, 전처리과정을 생략한 고순도의 Al plate를 시편으로 양극산화를 실시한 경우, 거의 같은 수준의 양호한 나노기공을 얻었다.
- 4) 인가한 전기량이 작아서 제대로 기공이 형성되지 않은 경우, pore widening 공정을 실시하면 수직적이고, 자기배열된 양호한 나노기공을 얻을 수 있다.
- 5) 양극산화 시, 정전압법을 이용하면 기공의 크기나 기공간의 거리, barrier layer의 두께 조절이 가능하지만 정전류법으로 제작된 기공의 모양보다는 양호하지 못하게 되고, 정전류법을 이용하면 기공의 모양이 매우 양호해지지만 기공의 크기나 기공간의 거리 조절이 힘들어진다. 특히 정전압법 보다는 정전류법에 의하여 생성된 기공의 모양이 조금 더 정밀하기 때문에 나노 크기의 기공을 정밀한 분야에 응용하기 위해서는 정전류법을 사용하여 양극산화를 수행하는 것이 좋다.
- 6) 저순도의 Al 시편과 고순도의 Al 시편의 단가는 100배 정도 차이가 나지만, 저순도의 Al을 이용하여 나노기공을 제작하기 위해서는 전처리 과정을 거쳐야 하므로 그 비용을 모두 단가에 포함시킬 경우, 거의 같은 수준의 비용이 든다.

[참 고 문 헌]

- (1) Wenchong Hu, Dawei Gong, and Zhi Chen, "Growth of well aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate", Applied Physics Letters, Volume 79, number 19, November 2001.
- (2) Seong Ho Han, "알루미늄의 양극산화 피막 형성의 이론과 응용", 대한금속학회 논문집, Vol. 2, No. 2, 1989.
- (3) Hung Sang Suh and Jin Seung Lee, "Highly ordered two dimensional carbon nanotube arrays", Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 14, October 1999.
- [4] W Shim, C. W. Lee, Y. M. Hanm, "Gas Permeation Characteristics of Microporous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 10, No. 2, 212-217, April 1997.
- (5) S. H. Jeong, L. Y. Hwang and K. H. Lee, "Template based carbon nanotubes and their application to a field emitter", Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 14, April 2001.
- (6) C. Y. Liu, A. Datta and Y. L. Wang, "Ordered anodic alumina nanochannels on focused ion beam prepatterned aluminum surfaces", Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 1, January 2001.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단지정 순천대학교 차세대 BIT 무선부품연구센터(R12 2002 052 04001 0)의 지원에 의한 것입니다.