

## 나노미터 크기의 미세구조물을 제작하기 위한 공정기술 개발

이재홍, 이병욱, 김창교, 이경호\*  
순천향대학교 정보기술공학부, 순천향대학교 신소재공학과\*

### Development of process technique of the alumina membrane with nano-sized pore array

J.H.Lee, B.W.Lee, C.K.Kim, K.H.Lee\*

Division of Information Technology Engineering, Department of materials Engineering\*, Soonchenhyang University.

**Abstract** - We fabricated an alumina membrane with nano-sized pore array by anodic oxidation using the thin film aluminum deposited on silicon wafer. It is important that the sample prepared by metal deposition method has a flat aluminum surface and a good adhesion between the silicon wafer and the thin film aluminum. The oxidation time was controlled by observation of current variation. The nano-sized pores with diameter of 60~120nm was obtained by 40~80 voltage. The pore widening process was employed for obtaining the flat surface because the pores of the alumina membrane prepared by the fixed voltage method shows the structure of rough surface. Finally, the sample was immersed to the phosphoric acid with 0.1M concentration to etching the barrier layer. The sample will be applied to electronic sensors, field emission display, and template for nano-structure.

#### 1. 서 론

미세구조물을 제작하기 위한 나노미터 크기를 갖는 미세기공의 제작에 있어서 현재 가장 널리 알려진 방법으로는 알루미늄을 이용한 양극산화법이 있다.[1] 하지만 각종 디바이스의 제작에 나노미터 크기를 갖는 미세기공을 적용하기 위해서는 미세기공의 크기, 높이 및 미세기공 간의 거리를 원하는 크기로 제작할 수 있어야 하며, 필요에 따라서는 미세기공의 표면을 평탄하게 만들거나 양극산화 시에 자연적으로 형성되는 베리어층을 제거해 주어야 한다 [2,3].

나노미터 크기의 미세기공을 이용하여 각종 디바이스를 만들기 위해서는 실리콘 웨이퍼(Si wafer)나 유리(glass) 등의 기판 위에 증착된 박막 알루미늄(thin film aluminum)을 이용하는 것이 좋으며[4], 기판 위에 증착된 박막 알루미늄을 이용하여 양극산화를 수행할 경우, 박막 알루미늄과 기판 사이의 접착력, 증착된 박막 알루미늄의 표면 거칠기 등은 양극산화에 의해 형성되는 미세기공에 중요한 변수로 작용하게 된다[5]. 또한, 이러한 변수 외에도 응용분야에 따라 기판과 박막 알루미늄 사이에 금속층을 증착해야 하는 경우에는 기판과 금속사이의 접착력 및 금속의 표면 거칠기, 금속과 박막 알루미늄 사이의 접착력 등, 더 많은 조

건을 고려해야 한다[5].

양극산화를 이용하여 수십 나노미터 크기의 미세기공을 형성시키기는 것은 매우 간단하다. 하지만 이를 실제적으로 응용분야에 적용하기 위해서는 수 많은 공정변수를 고려해야 하며, 또한 미세기공의 하단에 자연적으로 형성되는 베리어층을 제거하여 완전한 원통형의 미세기공을 제작할 수 있어야하는 어려움이 있기 때문에, 현재 미세기공을 이용한 각종 디바이스의 제작은 연구단계에 머물고 있다[1,2,4].

따라서, 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 기판 위에 증착된 박막 알루미늄을 이용하여 양극산화를 수행함으로써 수십에서 수백 나노미터 크기를 갖는 미세 기공을 제작하였으며, 이를 응용분야에 적용하기 위하여 기공의 표면 평탄화와 하단에 존재하는 베리어층을 제거하였다.

#### 2. 실 험

박막 알루미늄을 이용하여 미세기공을 제작하기 위한 양극산화의 경우에는 시간조절이 매우 중요하다. 따라서 기판위에 증착된 박막 알루미늄을 이용한 미세기공의 제작은 그림 1에 나타나 있는 공정도에 따라 수행해야 하며, 만일 금속층이 필요하지 않다면 금속증착 공정은 생략하고 다음 공정을 수행하면 된다.

그림 1은 박막 알루미늄을 이용하여 미세 기공을 형성하기 위한 양극산화의 공정도를 보여주는 것으로, 기판은 4×4cm<sup>2</sup>의 크기를 갖는 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 금속증착 장비를 이용하여 200nm의 두께를 갖는 박막 알루미늄을 증착하였으며, 연구의 목적에 따라 실리콘 웨이퍼 기판과 박막 알루미늄 사이에 금속증착 공정을 추가하였다.

준비된 각각의 시편을 이용한 양극산화 공정은 기존의 알루미늄 판을 이용한 양극산화 공정과는 다른 공정법을 사용해야 한다. 왜냐하면 박막 알루미늄은 매우 얇기 때문에 인가된 전압에 의해 흐르는 전류량이 큰 경우에 세밀한 양극산화의 시간조절이 매우 힘들며, 또한 큰 전류의 흐름으로 인해 전해질의 온도가 상승할 수 있기 때문이다. 따라서 박막 알루미늄을 이용한 양극산화 공정은 정해진 시간 동안 양극산화를 수행한 것이 아니라 전류의 변화를 관찰함으로써 시간 조절을 하였으며, 인가되는 전압이 크게 변하여도 흐르는 전류의 크기는 거의 같은 값을 유지시키기 위해 인가되는 전압에 따라 전해질의 농도를 변화시켜 주

었다.

정전압법 양극산화에 의해 형성된 미세기공은 전해질의 영향에 의해 거친 표면을 갖게 되며, 하단에는 자연적으로 베리어층이 형성된다. 따라서 응용시킴고자 하는 분야에 따라 표면을 평탄하게 하기 위하여 60°C로 유지되는 0.2M 이하의 인산을 이용한 pore widening 공정을 수행하였으며, 또한 베리어층을 제거하기 위하여 매우 낮은 농도로 희석시킨 인산을 이용하였다.

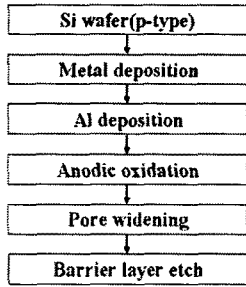


그림 1. 양극산화 공정도

양극산화법에 의해 수십 나노미터 크기의 미세기공을 제작할 경우, 미세한 먼지나 공정상 사용되는 화학적 용액의 제거는 필수적이며, 따라서 각각의 공정단계를 거칠 때마다 세정을 실시하였다.

### 3. 결 론

#### 3.1 정전압법에 의한 양극산화

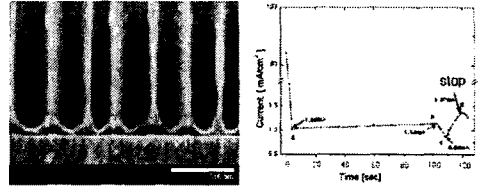
박막 알루미늄을 이용하여 정전압 양극산화를 수행하는 경우, 미세기공을 하단의 기판 부분까지 형성시키기 위한 양극산화의 시간조절은 전류의 변화를 관찰함으로써 제어할 수 있고, 이때 기판과 알루미늄 사이에 금속층의 존재 여부에 따라 양극산화의 시간조절이 달라지게 된다.

그림 2는 미세기공을 기판부분까지 형성시키기 위해 양극산화를 수행한 후의 시편 사진과 전류변화를 나타내는 그림으로, 그림 2(a)는 기판과 알루미늄 박막 사이에 금속층이 없는 시편을 이용하여 양극산화를 수행한 결과로서, 전류의 변화는 오른쪽의 그림처럼 변하게 된다.

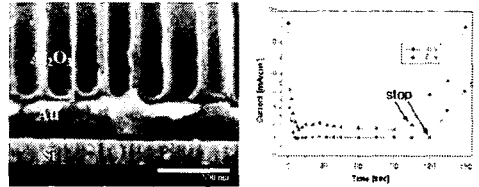
전압의 초기 인가 부분부터 a 지점까지는 알루미늄이 순간적으로 알루미늄 막으로 바뀌게 되어 전류의 급격한 하락이 일어나며, a~b 구간은 형성된 알루미늄 막에 미세기공의 형성이 이루어짐으로 인해 미세한 전류의 상승이 일어나게 된다. b~c 구간에서는 기판위에 미세하게 존재하던 알루미늄 층이 베리어층으로 바뀌면서 급격한 전류의 감소가 일어나게 되고, c~d 구간은 베리어층이 서서히 얇아지면서 전류의 완만한 증가가 나타나는 구간으로, d지점에서 양극산화를 멈추게 되면 그림 2(a)의 왼쪽 사진처럼 미세기공을 기판부분까지 형성시킬 수 있다.

그림 2(b)는 기판과 알루미늄 박막 사이에 금속층이 있는 시편을 이용하여 양극산화를 수행한 결과로서, 전류의 변화는 오른쪽의 그림처럼 변하게 되며, 이때 전류

가 급격히 상승하는 지점에서 멈추게 되면 그림 2(b)의 그림에서 60V의 인가전압 시, 전류가 증가한 현상이 보이지만 실제적으로는 40V의 경우와 마찬가지로 미세하게 증가하는 현상이 일어난다.



(a) 금속층이 없는 시편을 이용한 양극산화



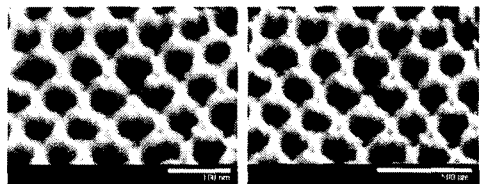
(b) 금속층이 있는 시편을 이용한 양극산화

그림 2. 기판과 알루미늄 박막 사이에 금속층의 유무에 따른 양극산화의 시간 조절

그리고 금속층이 없는 경우와 마찬가지로, 초기의 전류는 매우 크지만 알루미늄 막의 형성으로 인해 급격한 전류의 감소가 일어나고, 이후에 미세기공의 형성에 따라 미세한 전류의 증가를 보이게 되며, 베리어층의 형성과 동시에 식각이 일어나게 되므로 기공의 하단에 있는 금속층의 영향으로 인해 급격한 전류의 증가를 보이게 된다.

#### 3.2 인가전압에 따른 미세기공 크기 제어

일정한 전압을 인가하는 정전압법에 의해 양극산화를 수행하는 경우, 전압의 크기를 조절하게 되면 형성되는 미세기공의 크기를 제어할 수 있다. 하지만 시편으로 박막 알루미늄을 사용하는 경우, 미세기공의 크기, 기공간의 거리는 알루미늄 판을 사용한 양극산화의 경우와 비슷하게 약 15Å/V의 기공크기와 약 6Å/V의 기공간 거리를 갖지만 미세기공의 하단에 형성되는 베리어층은 약 4Å/V의 크기에 비례하여 형성된다. 그림 3은 이에 대한 결과를 보여주는 그림으로, 그림 3(a)는 40V의 정전압에 의해 형성된 60nm의 크기를 갖는 미세기공이며, 그림 3(b)는 80V의 정전압에 의해 형성된 약 120nm의 크기를 갖는 미세기공이다.



(a) 40V, 60nm (b) 80V, 120nm

그림 3. 인가전압에 따른 미세기공의 크기 변화

정전압 양극산화에 의해 형성된 미세기공은 그림 3에서 보듯이 표면의 상태가 뾰족한 모양으로 형성된다. 이는 형성된 미세기공이 알루미늄 구조체로서, 양극산화가 진행되는 동안 산(acid) 성분인 전해질의 영향으로 인해 육각구조를 갖는 미세기공간의 거리 중에서 거리가 짧은 부분의 알루미늄 막이 식각되어 나타난 현상이다.

일정한 전압을 인가하는 정전압법에 의해 얻은 미세기공의 표면은 그림3에서 보듯이 평탄하지 못하게 된다. 따라서 이를 응용분야에 적용하기 위해서는 미세 기공의 표면을 평탄화하여야 하며, 하단에 존재하는 베리어층을 제거해 주어야 한다.

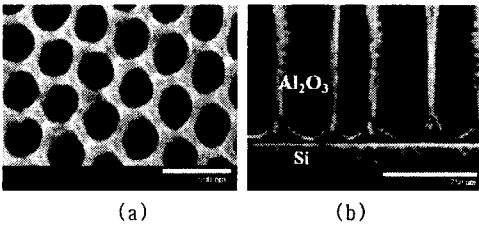


그림 4. pore widening에 의한 미세기공의 변화  
(a) 표면 (b) 단면

pore widening 공정은 저농도의 인산( $H_3PO_4$ )을 이용하여 일정한 온도에서 알루미늄 층을 식각하는 공정으로, 0.2M의 인산을 이용하여 60℃에서 pore widening 공정을 실시한 결과, 그림 4에서 보듯이 표면이 평탄한 미세기공을 제작할 수 있었다. 이는 양극산화동안 전해질의 영향에 의해 얇아진 미세기공의 상당 부분이 pore widening 공정에 의해 알루미늄 식각 현상을 일으켜 얇은 알루미늄 막이 모두 제거되는 동시에 나머지 부분의 알루미늄 막이 일부 식각되면서 미세하게 넓어진 하단의 단일 채널구조만 남게 되는 원리로서, 이때 상당의 얇은 알루미늄 막이 제거되므로 전체적인 미세기공의 높이는 양극산화 후의 높이보다 조금 낮아지게 된다.

그림 5는 양극산화 시에 자연적으로 형성되고, pore widening 공정 후에 미세하게 잔존하는 베리어층을 저농도 산(acid) 처리를 통해 제거함으로써 기공의 하단을 기판과 연결시킨 후의 사진을 보여주고 있다.

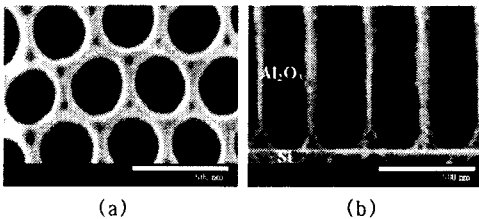


그림 5. 저농도 산(acid) 처리에 의한 베리어층의 제거  
(a) 표면 (b) 단면

그림 5(a)는 0.1M 이하로 희석시킨 저농도 인산(acid)을 이용하여 60℃의 온도에서 시간 조절을 정밀하

게 함으로서 베리어층을 모두 제거시킨 후의 표면 사진이며, 그림 5(b)는 이에 대한 단면을 보여주는 사진이다. 이때 시간조절은 처음에 형성된 베리어층의 두께에서 pore widening에 의해 식각된 베리어층의 양을 계산하면 시간 조절을 정밀하게 수행할 수 있다.

#### 4. 결 론

박막 알루미늄을 이용한 양극산화에 의해 원하는 형태의 미세기공을 제작한 연구결과는 다음과 같다.

1. 박막 알루미늄을 이용한 양극산화 공정은 시간제어가 매우 중요하며, 이는 인가된 전압에 따라 흐르는 전류의 변화를 관찰함으로써 정밀한 시간제어를 할 수 있다.
2. 기판과 박막 알루미늄 사이에 금속층의 존재여부에 따라 전류의 변화는 달라지며, 따라서 금속층이 없는 경우에는 베리어층의 일부가 식각된 후에 나타나는 전류의 급격한 감소 시점에서 멈추면 되고, 금속층이 있는 경우에는 전류가 급격히 상승하기 시작하는 지점에서 멈추면 된다.
3. 각 응용분야에 적합한 크기를 갖는 미세기공은 인가되는 전압 크기에 따라 조절할 수 있으며, 40V에서 60nm의 기공을, 80V에서 120nm의 기공을 제작하였다.
4. 60℃, 0.2M 저농도 인산( $H_3PO_4$ )을 이용하여 pore widening 공정을 수행함으로써 형성된 미세기공의 표면을 평탄한 형태로 변경시켰으며, 미세기공의 하단에 자연적으로 형성되는 베리어층은 저농도의 산(acid) 처리를 해줌으로써 제거할 수 있다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] 한성호, "알루미늄의 양극산화 피막 형성의 이론과 응용", 대한금속학회지, Vol. 2, No. 2, pp. 102-113, 1989.
- [2] 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, Vol. 79, No. 19, pp. 3083-3085, 2001.
- [3] Long VA and Wei Sang Li, "Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina", J. Phys. D: Applied Physics, Vol. 33, pp. 2527-2531, 2000.
- [4] J. O. Choi, H. S. Jeoung, D. G. Pflug, A. I. Akinwande and H. I. Smith, "Fabrication of 0.1 μm gate aperture Mo-tip field-emitter arrays using interferometric lithography", Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 20, pp. 3050-3052, 1999.
- [5] J. Li, C. Papadopoulos, and J. M. Xu, M. Moskovits "Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications", Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 3, pp. 367-369, 1999.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 2003년 지역산업진흥사업(지역특화기술개발)의 지원에 의하여 수행되었고 이에 감사드립니다.