

박막 알루미늄을 이용한 나노미터 크기의 미세기공 형성

이병욱, 이재홍, 이의식, 김창교
순천향대학교

Fabrication of the alumina membrane with nano-sized pore array using the thin film aluminum

Byoung-Wook Lee, Jae-Hong Lee, Eui-Sik Lee, Chang-Kyu Kim
Soonchunghang Univ.

Abstract : An alumina membrane with nano-sized pore array by anodic oxidation using thin film aluminum deposited on silicon wafer was fabricated. 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. While the oxalic acid with 0.2M was used for low voltage anodization under 100V, the chromic acid with 0.1M was used for high voltage anodization over 100V. The nano-sized pores with diameter of 60~120nm was obtained by low voltage anodization of 40~90V and those of 200~300nm was obtained by high voltage anodization of 120~160V. 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.

Key Words : anodic oxidation, nano-sized pore, phosphoric acid, barrier layer, pore-widening

1. 서론

현재 수십 나노미터 크기를 갖는 미세구조물을 제작할 수 있는 가장 적합한 기술로는 알루미늄을 이용한 양극산화법(anodic oxidation)이 널리 알려져 있다.[1-4]

일반적으로 금속표면 처리법으로 널리 사용되던 양극산화법은 알루미늄을 이용하여 수직이고 일정하게 배열된 수십내지 수백 나노미터 크기의 미세기공을 갖는 알루미늄 구조체를 제작할 수 있기 때문에 현재 여러 분야에서 이를 적용시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 양극산화법을 일반적인 표면처리법으로 사용할 때와는 달리 이를 이용하여 일정한 크기와 수직한 구조를 갖는 나노급 미세기공을 제작하기 위해서는 수많은 변수와 공정조건을 만족시켜야 한다. 따라서 재현성 있는 미세기공을 제작하기 위해서는 공정 시 일어날 수 있는 여러 가지의 변수들에 대한 제어가 가능하여야 하며[5], 항상 같은 공정조건을 유지시켜주는 것이 중요하다.

미세기공의 크기는 인가된 전압의 크기에 비례하며, 알루미늄 구조체의 높이는 인가된 전류량에 비례한다. 또한 가장 기본적인 것인 표면 거칠기가 고르지 않다면 재현성이 떨어질 수가 있으며, 양극산화시 미세한 변수가 생길 가능성이 높아질 수가 있다.

따라서, 본 연구에서는 알루미늄 박막(<1 μ m)을 이용하여 양극산화를 수행함으로써 수십에서 수백 나노미터 크기를 갖는 미세기공을 제작하였다. 스퍼터링 조건을 미세하게 조절함으로써 표면 거칠기와 두께가 일정한 박막 알루미늄을 제작하였으며, 이렇게 제작된 박막 알루미늄을 이용하여 전압 및 전류의 크기를 조절함으로써 형성되는 미세기공의 크기,

기공간의 거리 및 베리어층의 두께를 조절하였다. 또한 pore widening 공정을 수행함으로써 미세기공의 하부에 형성된 베리어층을 제거하였으며, 제작된 미세기공을 갖는 알루미늄 구조체는 FE-SEM(S-4300, HITACHI)을 이용하여 기공의 크기와 구조 및 단면의 모양과 두께를 관찰하였다.

2. 실험

그림 1은 박막 알루미늄(thin film aluminum)을 이용하여 미세기공을 형성하기 위한 양극산화의 공정도를 보여주는 것으로, 4x4cm²의 크기를 갖는 Si wafer 기판을 사용하였다. 준비된 기판위에 금속증착 장비를 이용하여 1 μ m의 두께를 갖는 박막 알루미늄을 증착하였다. 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 수가 있으므로 주의하여야 한다. 따라서 박막 알루미늄을 이용한 양극산화 공정은 정해진 시간동안 양극산화를 수행한 것이 아니라 전류의 변화를 관찰함으로써 시간 제어를 하였으며, 인가되는 전압이 크게 변하여도 흐르는 전류의 크기는 거의 같은 값을 유지시키기 위해 인가되는 전압에 따라 전해질의 종류 및 농도를 변화시켜 주었다. 정전압법에 의해 형성된 미세기공은 전해질의 영향에 따라 거친 표면을 갖게 되며, 하단에는 자연적으로 베리어층이 형성된다. 따라서 응용시키고자 하는 분야에 따라 표면을 평탄하게 하고, 미세기공의 하단에 존재하는 베리어층을 제거하기 위하여 60 $^{\circ}$ C로 유지되는 0.2M이하의 인산을 이용한 pore widening 공정을 수행하였다. 양극산화법에 의해 수십 나노미터 크기의 미세기공

을 제작할 경우, 미세한 먼지나 공정상 사용되는 화학적 용액의 제거는 필수적이며, 따라서 각각의 공정단계가 끝날 때 마다 세정을 실시하였다.

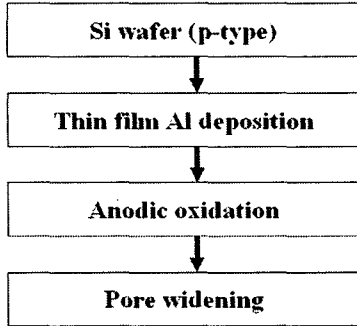


그림 1. 양극산화 공정도

그림 2는 양극산화를 하기 위한 실험장치도로서, 전해질의 종류 및 농도, 온도를 맞춘 후, 전원공급기의 양(+)극에 알루미늄(Al)을, 음(-)극에 백금(Pt)을 위치시킨 다음, 원하는 크기의 미세 기공을 제작하기 위한 전기량을 인가해주었다. 이때, 전해질로는 0.2M의 옥살산과 0.1M의 크롬산을 사용하였으며, 온도는 항상 18℃를 유지시켰다. 전원공급장치에 의해 전기가 공급되는 동안 전해질을 교반 시켜 주었다. 전해질은 증류수와 혼합되는 과정에서 모두 용해되지 않고 남아 있을 수 있으며, 또한 양극산화를 하는 동안에도 특정 지역의 농도가 높아질 수 있으므로 항상 일정농도를 유지시켜 주기 위해 교반을 시켜주는 것이 좋다.

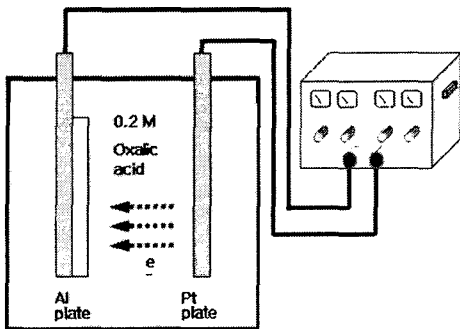


그림 2. 양극산화 실험장치도

그림 3은 양극산화시 전기량을 가했을 때 시간에 따라 변화하는 전류변화를 보여주고 있다. 전압의 초기 인가 부분부터 a 지점까지는 알루미늄이 순간적으로 알루미늄 아크로 바뀌게 되어 전류의 급격한 하락이 일어나며, a~b 구간은 형성된 알루미늄 막에 미세기공의 형성이 이루어짐으로 인해 미세한 전류의 상승이 일어나게 된다. b~c 구간에서는 기판 위에 미세하게 존재하던 알루미늄 층이 베리어층으로 바뀌면서 급격한 전류의 감소가 일어

나게 되고, c~d 구간은 베리어층이 서서히 얇아지면서 전류의 완만한 증가가 나타나는 구간으로, d지점에서 양극산화를 멈추게 되면 그림 3(a)처럼 미세기공을 기판부 분까지 형성 시킬 수 있다. 만일 c지점 이전에 양극산화를 멈추게 되면 가장 얇은 베리어층을 얻을 수 없게 되어 pore widening 공정에 의해 베리어층을 제거할 필요가 발생할 경우, 두꺼운 베리어층의 제거로 인하여 알루미늄 구조체가 손상되는 일이 발생하게 된다. 또한 양극산화 시간이 d지점을 지나치게 되면 미세기공을 갖는 알루미늄 구조체가 기판으로부터 분리되는 현상이 일어나게 되므로 주의해야 한다.

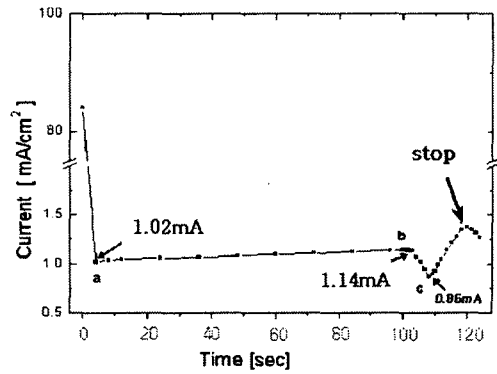


그림 3. 전류변화에 따른 양극산화의 시간조절

3. 결과 및 고찰

일정한 전압을 인가하는 정전압법에 의해 양극산화를 수행하는 경우, 전압의 크기를 조절하면 형성되는 미세기공의 크기를 제어할 수 있다. 그림 4는 이에 대한 결과를 보여주는 것으로 그림 4(a)는 40V의 정전압에 의해 형성된 60nm의 크기를 갖는 미세기공이며, 그림 4(b)는 80V의 정전압에 의해 형성된 약 120nm의 크기를 갖는 미세기공이다. 이때에는 인가되는 전압의 크기가 100V이하이므로 전해질로 0.2M의 옥살산을 사용하였으며, 이후 100V이상인 경우에는 전해질로 0.1M의 크롬산을 사용하였다. 그림 4(c)는 120V의 정전압에 의해 형성된 200nm의 크기를 갖는 미세기공이며, 그림 4(d)는 160V의 인가 전압에 의해 형성된 300nm크기의 미세기공이다. 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 표면을 응용분야에 적용하기 위해서는 미세기공의 표면을 평탄화하여야 하며, 하단에 존재하는 베리어층을 제거해 주어야 한다.

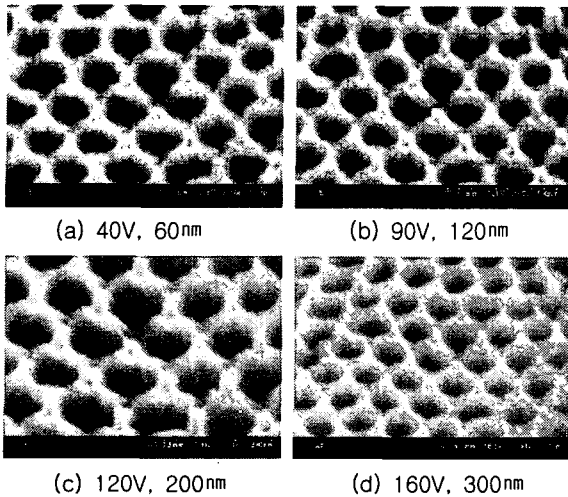
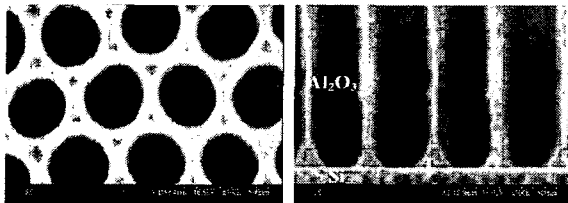


그림 4. 인가전압에 따른 기공의 크기 변화

pore widening 공정은 저농도의 인산(H_3PO_4)을 이용하여 일정한 온도에서 알루미나 층을 식각하는 공정으로, 0.2M의 인산을 이용하여 60℃에서 pore widening 공정을 실시한 결과 그림 5(a)에서 보듯이 표면이 평탄한 미세기공을 제작할 수 있었다. 이는 양극산화동안 전해질의 영향에 의해 얇아진 미세기공의 상단 부분이 pore widening 공정에 의해 알루미나 식각 현상을 일으켜 얇은 알루미나 막이 모두 제거되는 동시에 나머지 부분의 알루미나 막이 일부 식각되면서 미세하게 넓어진 하단의 구조만 남게 되는 원리로서, 이때 상단의 얇은 알루미나 막이 제거되므로 전체적인 미세기공의 높이는 양극산화 후의 높이보다 조금 낮아지게 된다. 미세기공의 하부에 형성된 베리어층은 인가된 전압에 비례하여 형성되기 때문에 측정 및 계산에 의하여 베리어층의 두께를 알 수 있으며, pore widening 공정 동안 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이 대부분 식각되지만, 만일 잔량이 남는다면 저농도 산(acid)에 의해 미세하게 잔존하는 베리어층을 식각시킬 수 있다.



(a) pore widening 후 표면 (b) pore widening 후 단면

그림 5. pore widening 의한 미세기공의 변화

4. 결론

양극산화법을 수행하게 되면, 알루미나는 수십내지 수백 나노미터 크기의 미세기공을 갖는 알루미나 절연체로

변하게 된다. 이처럼 나노미터 크기의 미세기공을 갖는 절연 구조체는 여러 분야에 응용할 수 있으며, 응용분야에 따라 기공의 지름이나 높이, 기공간의 거리 및 채널 모양을 원하는 형태로 제작할 수 있으며, 이에 대한 실험 결과는 다음과 같다.

1. 기판 위에 증착된 알루미나는 표면상태가 매우 평탄해야하며, 기판과의 접촉도가 좋아야 한다. 이처럼 양호한 알루미나를 얻기 위해서는 금속 증착장비의 진공상태가 좋아야하며, 증착되는 속도를 천천히 해주는 것이 좋고, 경우에 따라서는 증착된 박막 알루미나를 열처리해주는 것이 좋다.

2. 양극산화 공정 시 시간제어가 매우 중요하며, 이는 인가된 전압에 따라 흐르는 전류의 변화를 관찰함으로써 정밀한 시간 제어를 할 수 있다.

3. 미세기공의 크기는 인가되는 전압 크기에 따라 조절할 수 있으며, 인가전압을 크게 해야 할 경우에는 전해질의 농도를 낮추어 주거나, 전해질의 종류를 바꾸어 줌으로써 양극산화 시간을 정밀하게 제어할 수 있다.

4. 60℃의 0.2M 저농도 인산(H_3PO_4)을 이용하여 pore widening 공정을 수행함으로써 형성된 미세기공의 표면을 평탄하게 하고, 하부에 형성된 베리어층을 제거하였다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 한성호, "알루미나의 양극산화 피막 형성의 이론과 응용", 대한금속학회지, Vol. 2, No. 2, pp. 102-113, 1989.
- [2] 김성갑, 권해운, 정용수, "알루미나상에 형성된 자성 양극산화피막", J. Korean Inst, Met & Mater, Vol. 38, No 4. pp. 547-551, 2000.
- [3] 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, 19 July 1999. Vol. 2, No. 2, pp. 102-113, 1989.
- [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, pp. 212-217, April 1997.
- [5] 이창우, 함영민, 강현섭, 장운호, "양극산화에 의한 다공성 알루미나 막의 제조시 전해질의 영향", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol 9, No. 7, pp. 1047-1052, 1998.