

알루미늄 양극산화 공정에서의 나노다공성 파이프 구조 형성에 대한 표면 전기장 효과

이정택, 최재호, 김근주
전북대학교

Electric surface field effect on the formation of nanoporous pipe structure in Al anodization process

Jung Tack Lee, Jaeho Choi, Keunjoo Kim
chonbuk National University

Abstract : The authors investigated anomalous nanoporous structures of aluminum oxides during the Al anodization process. We implemented two-steps anodizing process for the electrolyte of oxalic acid. As increasing DC voltages, lattice constants are proportionally increased. For the curved surface, the surface electric field was distorted so that the nanoporous pipe channel changed to a cone-type shape. We confirmed the periodicity by using the FFT(Fast Fourier Transform) analysis.

Key Words : Anodized aluminum oxide, nanochannel pipes, Surface electric field

1. 서 론

AAO(Anodic Aluminum Oxide)는 전형적인 자기정렬 되는 물질로 이루어진 나노 다공성 구조이며 많은 나노 기술적으로 응용이 되고 있다[1]. 적당한 산 용액에 의해 양극 산화하여 만들어진 물질은 주로 중앙에 실린더형 구멍을 가진 육각형의 셀 형태의 구조를 가지고 있다.[2]. 다공성 구조는 국부적으로 정렬된 알루미늄을 가진 밀집 준축방 배열이다. 이 나노다공성 구조는 포토닉 크리스탈이나 나노와이어 같은 많은 1, 2차원 나노 단위의 물질을 형성하는 template로 유용하게 쓰인다[3]. AAO의 구멍 직경이나 길이 같은 매개변수는 주로 적용된 직류전압이나 산의 pH 그리고 양극산화시간 등과 같은 양극산화 조건에 주로 크게 영향을 받는다[4]. 양극산화 공정은 양극산화와 용해공정에 의한 구멍형성의 이론적 메커니즘을 가지고 있다[5]. 게다가 양극산화공정은 산소와 알루미늄이온의 counter-diffusion을 통해 전기장의 도움을 받아 용해 과정에 포함된다[5].

한편 현재 가스에 의한 비정상 나노채널의 형성에 관한 보고가 없다. 이 연구에서, 우리는 양극산화의 전압을 변화해 가며 변화해가는 AAO의 형태를 관찰하였고 양극산화 공정에서 비정상 나노 다공성 구조의 형성에 관한 연구를 하였다.

2. 실험

박막 형태의 알루미늄(Al) 시료를 전압을 변화시키면서 AAO를 만들기 위하여 다음과 같은 양극산화 공정을 수행하였다.

100 μ m 두께의 알루미늄 호일을 기본적인 세정 공정을 하여 깨끗하게 해주고 에탄올(EtOH)과 과염소산(HClO₄)을 4:1로 혼합한 4 $^{\circ}$ C 용액에 20V의 전압을 이용하여 전기 화

학적으로 표면을 광휘면으로 만들어주는 전해연마를 한다.

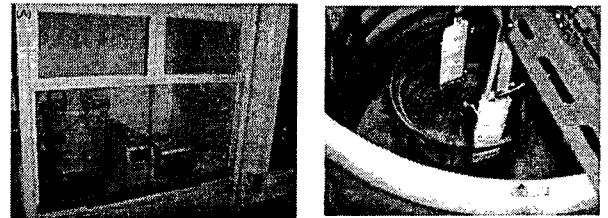


그림 1. AAO 공정 장치: (A) 전체 공정 장치, (B) 양극산화 전기화학 반응조

그리고 그림 1의 (A)와 같은 양극산화 공정 장치를 이용하여 (B)와 같은 형태로 양극은 알루미늄 시료를 두고 음극은 백금선을 이용하여 0.3M, 4 $^{\circ}$ C의 옥살산 용액 속에서 전압을 30, 40, 50, 60V의 조건으로 변화를 주면서 1시간동안 양극산화 공정을 실시하여 주고 주기성이 좋은 AAO를 만들기 위하여 60 $^{\circ}$ C의 크롬산 용액에서 AAO를 제거해주고 다시 2차로 양극산화 공정을 1차와 같은 조건으로 실시하였다. 마지막으로 구멍의 크기를 넓혀주는 구멍 넓힘 공정을 30 $^{\circ}$ C, 0.1M의 인산(H₃PO₄) 용액에 담그어 수행하였다.

다음으로 비정상적인 나노구조의 AAO를 성장시키기 위하여 200 μ m 두께의 알루미늄 호일을 사용하여 전과 같은 조건으로 전해연마하고 0.3M, 4 $^{\circ}$ C의 옥살산 용액 속에서 40V 전압 조건으로 1차 양극산화를 하였다. 마찬가지로 주기성을 높이기 위하여 크롬산 용액에서 AAO를 제거하고 다시 2차 양극산화를 같은 조건으로 실시하여주었다. 그리고 구멍넓힘 공정도 같은 조건으로 실시하여주었다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 전압을 30, 40, 50, 60V로 변화를 주었을 때 AAO 형상이 어떻게 변화하였는가를 보여주는 것이다. 전압이 변화하였을 때 가장 크게 변화하는 것은 구멍과 구멍 사이의 간격이 격자간격이다. 전압이 30, 40, 50, 60V로 변화하였을 때 격자상수는 79, 102, 120, 156nm로 전압이 커질수록 격자상수도 커지는 변화를 보이고 있다. 구멍의 크기는 인산용액에 식각한 시간에 의한 변화이기 때문에 실제적으로 전압의 변화에 의한 크기 변화는 크게 없다.

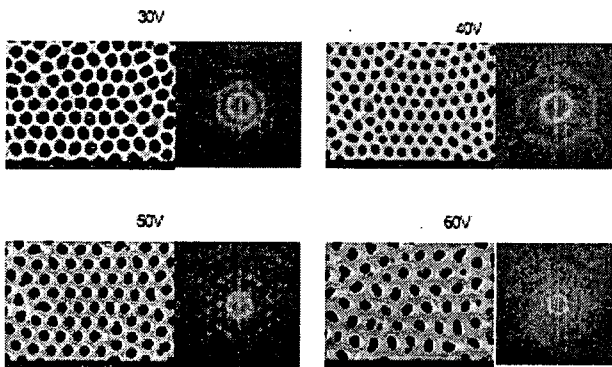


그림 2. 가해진 전압에 따른 AAO 형상의 질서도 차이

그리고 AAO의 주기성을 살펴보기 위하여 FFT(Fast Fourier Transform)를 실시하였다. 육안으로 보기도 알 수 있지만 60V에서 가장 주기성이 좋지 않으며 50V가 가장 좋고 40, 30V의 순으로 주기성이 좋은 것을 볼 수 있다. 대체적으로 옥산산을 이용한 양극산화의 경우 40V에서 가장 좋은 주기성을 가지는 것으로 알려져 있다. 이 경우 최적화의 조건이 설정되어진 것이 아니어서 40, 50V에서 비슷한 주기성을 보이고 있는 것으로 생각되어진다.

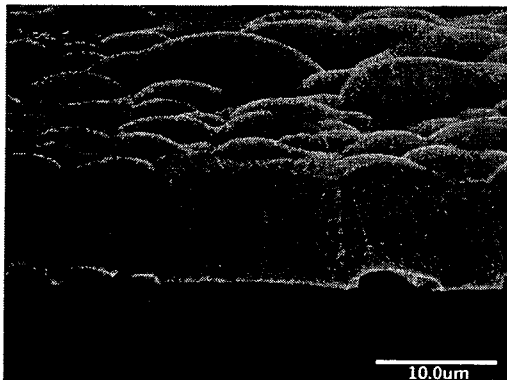


그림 3. 표면곡면에 따른 블록형태의 AAO 박막.

그림 3은 40V를 인가한 양극산화 양극 표면이 곡면 형태를 갖는 경우 장벽층 부위가 블록한 형태로 AAO 박막이 형성된 것을 보여준다. 표면의 전기장에 영향을 받아 최종 장벽층의 표면이 크게 왜곡되어짐을 알 수 있다.

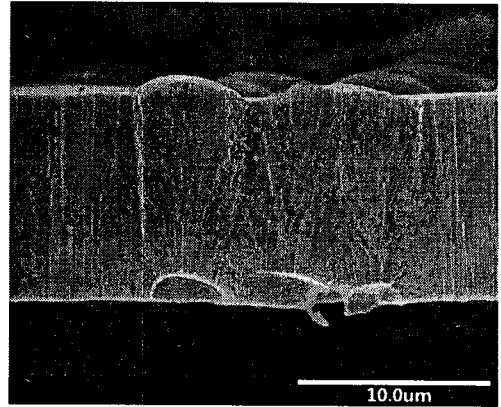


그림 4. 원추형태의 나노채널 파이프의 AAO 박막.

그림 4는 40V의 양극산화 공정시 표면의 왜곡으로 인해 형성된 나노채널 파이프의 단면을 보여준다. 파이프는 표면에 수직방향으로 형성되며 평탄한 면에서 형성된 병렬형태로 정렬된 파이프에 대비된다. 원추형태로 파이프의 수가 증가되는데 양극산화공정 중간에 새로운 파이프가 형성되면서 동일한 파이프의 직경을 유지한다. 이는 일정 전압하에서는 파이프의 직경이 일정하게 됨을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 양극산화시 전압을 30, 40, 50, 60V로 변화하며 AAO를 제작하여 형상이 어떻게 변화하는지 살펴봤다. 그리고 FFT를 통하여 어느 조건에서 주기성이 좋은지 확인하였다. 또한 공정에 약간의 변화를 주어 모양이 블록한 형태의 AAO를 제작하였다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단(KRF-2007-521-D00188)의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Vol. 43, p. 1334, 2004.
- [2] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 100, p. 411, 1953.
- [3] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, *Chem. Mater.* Vol. 9, p. 857, 1997.
- [4] A. P. Li, F. Muller, and U. Gosele, *Electrochem. Solid-State Lett.* Vol. 3, p. 131, 2000.
- [5] J. P. W. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 317, p. 511, 1970.