

열처리가 알루미늄 나노기공의 배열에 미치는 영향

조수행 · 오한준* · 김성수** · 주은균 · 유창우 · 지충수†

국민대학교 신소재공학부

*한서대학교 재료공학과

**삼영전자공업(주)

Effects of Heat Treatments of Aluminum Substrate on Nanopore Arrays in Anodic Alumina

S.H. Cho, H.J. Oh*, S.S. Kim**, E.K. Joo, C.W. Yoo, and C.S. Chi †

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

*Dept. of Materials Engineering, Hanseo University, Seosan, 352-820

**Samyoung Electronics Co., Ltd., sungnam, 462-120

(2002년 9월 9일 6반음, 2002년 11월 11일 최종수정본 받음)

Abstract To investigate effects of heat treatments including grain size control in substrate aluminum on nanopore arrays in anodic alumina template, aluminum was heat treated at 500°C for 1h. The heat treated aluminum was anodized by two successive anodization processes in oxalic solution and the nanopore arrays in anodic alumina layer were studied using TEM and FE-SEM. The highly ordered porous alumina templates with 110 nm interpore distance and 40 nm pore diameter have been observed and the pore array of the anodic alumina has a uniform and closely-packed honeycomb structure. In the case of alumina template obtained from heat treated aluminum substrate, the well-ordered nanopore region in anodic alumina increased and became more homogeneous compared with that from non-heat-treated one.

Key words: anodic alumina template, heat treatment, well-ordered pores

1. 서 론

최근 나노미터 크기(nanometer-sized)의 미세 구조 재료에 관한 관심이 증대^{1,2)}되고 그 활용 가능성이 커짐에 따라 전자기학, 광학, 마이크로 공학, 의료가기 등 여러 분야에서 나노 구조재료의 활용방법과 제조 방법에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 이러한 나노구조 재료를 제조하는 방법의 하나로서 양극 산화법에 의해 형성된 기공성 알루미늄(anodic porous alumina)을 템플레이트(template)로 이용하는 방법이 있다. 이 방법에 의하면 산성 전해질에서 형성된 기공성 알루미늄은 일반적으로 Fig. 1⁶⁾처럼 규칙적인 벌집구조(honeycomb structure)의 cell이 넓은 범위로 형성되며 소지금속인 알루미늄 표면위로 비교적 얇고 조밀한 장벽층(barrier layer)과 바깥쪽의 규칙적이고 두꺼운 기공성 피막층이 나타나게 된다. 이때 기공성 피막에는 4-200nm 범위의 직경을 갖는 균일한 세공들이 조밀하게 형성되어 나타나기 때문에 소지금속으로 사용된 알루미늄을 알루미늄에서 분리하면 나노재료의 제조에 필요한 템플레이트로 사용될 수 있으며, 경제적인 측면과 간편한 제조 방법 외에도 기공성 알루미늄의 특징에 따라 template의 기

공 크기 및 두께를 다양하게 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 이러한 알루미늄 템플레이트 방법이 촉매, 필터, 증착마스크³⁻⁵⁾, 전극 등의 분야에서 다양하게 활용되기 위해서는 양극산화에 의해 형성된 알루미늄의 기공이 규칙적인 형상을 가져야 하며 또한 기공이 넓은 면적에서 균일하게 형성되어야 되나, 규칙적인 배열의 기공을 제조하는

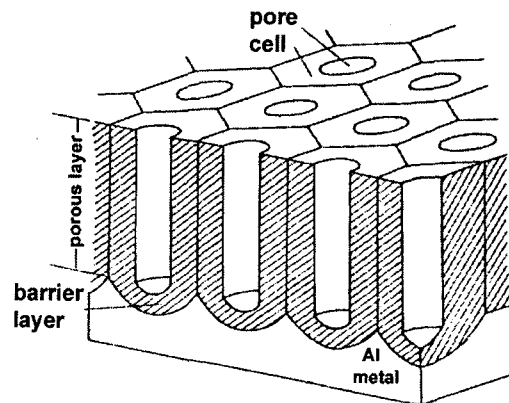


Fig. 1. Schematic representation of porous alumina with the hexagonal columnar cell structure.

† E-mail: cschi@kookmin.ac.kr

방법과 특히 소지 알루미늄 금속의 내부 조직이 배열기공의 형성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 아직 부족한 실정이다.

따라서 본 연구는 양극산화에 의해 제조된 template의 균일한 규칙적인 배열을 갖는 세공을 넓은 범위로 형성시키는 것을 목적으로, 알루미늄 금속을 열처리하여 결정립 크기를 조대화 시킨 다음 1, 2차로 나누어 양극산화를 실시하여 나노구조의 알루미늄 템플레이트를 제조하였으며, 이 과정에서 열처리된 소지금속이 기공성 알루미늄의 세공분포에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 순수 알루미늄으로 두께가 300 μ m인 판상(sheet) 형태로 면적이 10cm²이며, 500 $^{\circ}$ C에서 열처리를 거쳐 0.5M NaOH 수용액에서 5분간 탈지한 후 탈이온수(deionized water)로 세척하여 50% HNO₃에서 2분간 중화처리를 했다. HClO₄와 C₂H₅OH를 혼합한 용액에서 표면의 조도 향상을 위해 전해연마(electro-polishing)를 실시하였다. 전해연마 후 탈이온수로 시편 표면에 잔류 용해액이 없도록 세척한 후 표면에 존재하는 Cl⁻을 제거하기 위해 HNO₃에서 1분간 침지했다. 양극산화는 0.3M H₂C₂O₄ 전해액에서 0 $^{\circ}$ C로 초기에 25mA/cm²의 정전류를 유지시키면서 40V로 원하는 전압까지 상승시킨 다음 정전압 조건으로 산화피막을 형성시켰다. 알루미늄 나노 템플레이트에서 규칙적 세공의 형성을 위해, 1차적으로 형성된 기공성 알루미늄을 6wt% H₃PO₄과 1.8wt% H₂CrO₄⁽¹⁾, 2wt% CrO₃ 혼합용액에서 제거한 후, 초기와 동일한 조건

으로 2차 양극산화를 실시하였으며 양극산화 후 시편은 탈이온수로 세척하고 찬바람으로 건조 시켰다. 기공성 알루미늄과 접촉되어 부착된 소지금속인 알루미늄은 Hg₂Cl₂를 이용하여 용해하였으며⁷⁾ 알루미늄 기공제어를 위한 widening은 0.3M H₃PO₄ 전해조(30 $^{\circ}$ C)에서 50분간 실시하였다.

기공성 산화피막의 두께 및 형상은 TEM을 이용하여 관찰하였으며, 기공의 크기 및 cell의 분포는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 투과전자현미경(TEM) 관찰을 위한 시편제작은 초박막절편법(Ultramicrotomy)을 이용하였으며^{8,9)} 이를 위한 시료 포매(embedding)는 점도가 낮은 acryl계 수지를 이용하여 캡슐내에 시료와 수지를 넣고 오븐에서 80 $^{\circ}$ C, 10시간 중합시켜 고화하였다.¹⁰⁾

3. 결과 및 고찰

일반적으로 양극산화를 통한 기공성 알루미늄 템플레이트의 제조시 기공 크기 및 분포, 형상의 제어는 중요한 템플레이트 제조기술의 하나이다. 그러나 알루미늄 템플레이트가 필터나 촉매 등으로 사용될 경우 여과의 효율이나 촉매 면적을 증대시키기 위해서는 국부적으로 규칙적인 형상의 기공이 넓은 면적에 걸쳐 균일하게 기공이 형성되는 것이 바람직하며, 만약 규칙적으로 균일하게 기공이 형성되었다고 그 형성 면적이 작다면 나노 구조재의 적용에 있어서 제한을 받는다. 기공성 알루미늄은 알루미늄 소지금속으로부터 제조되므로 알루미늄의 내부 미세조직의 차이는 제조된 알루미늄 템플레이트의 기공분포에 영향을 미치게 되며 특히 소지금속의 결정입계의 크기는 생성된 알루미늄 기공의 분포에 중요한 변수가 될 수 있다. 본 실험에 이용된

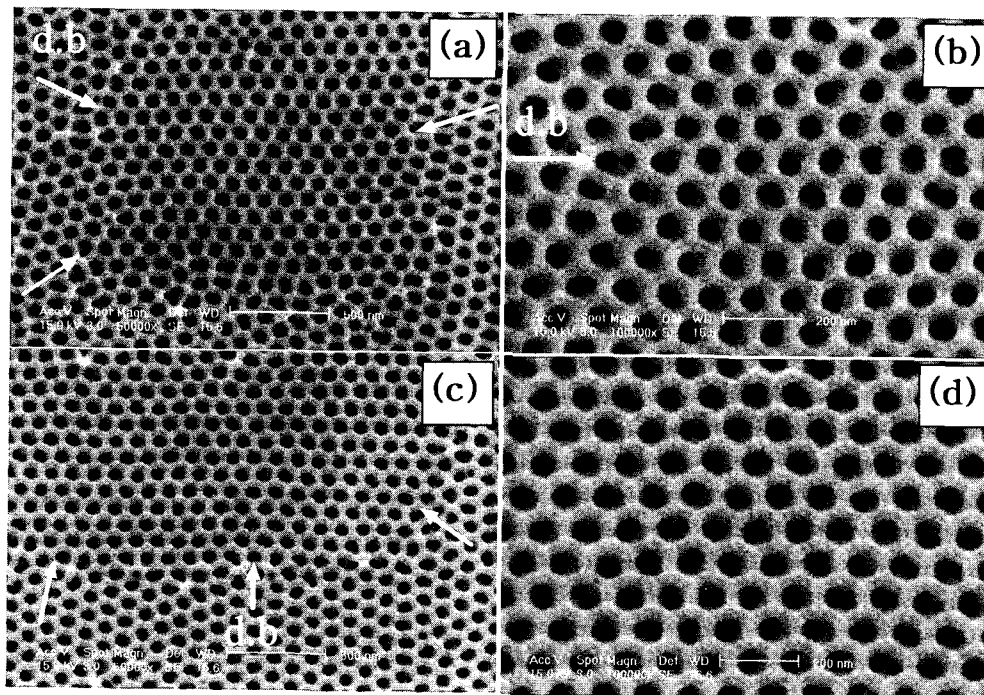


Fig. 2. Top-view SEM micrographs of porous anodic alumina with a different grain size on Al substrate : The Al substrate was not heat-treated(a, b) and was heat-treated at 500 $^{\circ}$ C for 1 hour(c, d). Anodic alumina with an inter pore distance of 110 nm formed in 0.3M H₂C₂O₄ at 40V, and the diameter of the pores is 40 nm.

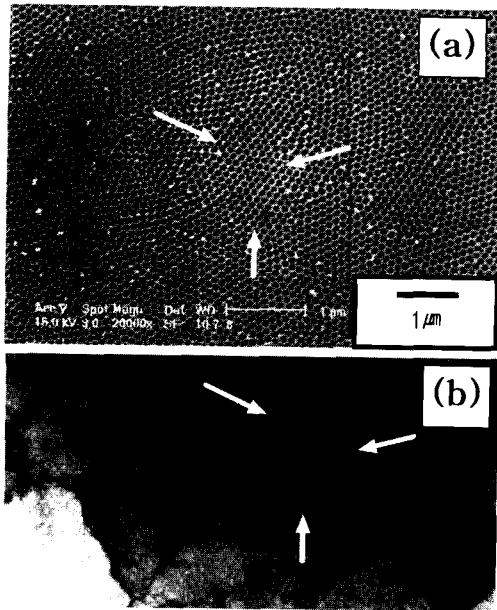


Fig. 3. (a) SEM image of a porous alumina, and (b) TEM image of dislocation cell structures in heat-treated Al substrate. Arrow directions indicate domain boundary(a) and cell structure boundary(b), respectively

소지금속인 알루미늄의 결정립은 압연과정을 거쳐 1~2 μm 의 크기이나 이 소재를 열처리 과정을 통해 결정립의 크기를 증가시키면 보다 규칙적인 기공을 확장된 결정립 내에 형성시킬 수 있으므로, 기공성 알루미늄의 분포 특성 변화를 알아보기 위해 소지 금속인 알루미늄을 열처리한 후 양극산화를 하여 결정립 및 기공 분포를 조사하였다.

먼저 소지금속인 알루미늄은 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 한 후 노냉 하였다. 양극산화는 열처리한 시료와 열처리를 실시하지 않은 시료로 구분하여 40V의 정전압으로 0.3M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 전해액에서 1, 2차로 나누어 동일한 조건으로 실시하였으며, 1차 양극산화를 10시간 실시한 후 인산과 크롬산의 혼합 전해액에서 생성된 피막을 완전히 용해시킨 후 1차와 동일한 조건으로 6시간 동안 양극산화를 실시하였다.

2차 양극산화를 시켜 생성된 알루미늄은 인산용액에서 widening을 실시했으며 이때의 기공성 알루미늄의 표면은 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)는 열처리를 실시하지 않은 알루미늄의 표면 사진으로서 양극산화 과정을 통하여 소지금속의 결정입내에서는 규칙적으로 균일하게 기공이 형성되었고, 확대된 (b)에서 알 수 있듯이 표면에서 cell 조직의 윤곽이 잘 나타나며 형태도 hexagonal로서 벌집구조(honeycomb structure)로 형성된 것을 알 수 있다. 또한 기공과 기공 사이의 거리는 약 110 nm, 기공의 직경은 약 40nm로 일정하게 나타났으며 소지금속의 결정립을 경계로 기공 배열의 방향이 변화되어 있음을 알 수 있으며 여러 군데에서 결정입계의 흔적이 나타났다. Fig. 2(c)와 (d)는 열처리 후 양극산화를 실시한 알루미늄의 표면으로서 열처리를

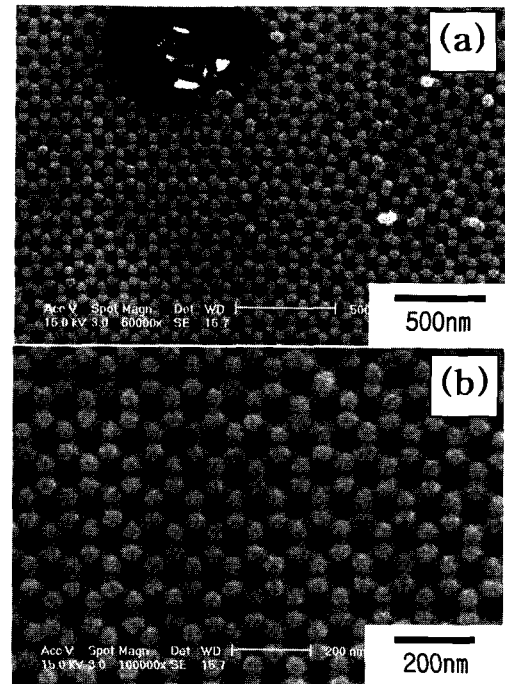


Fig. 4. SEM micrographs of (a) low magnification and (b) high magnification for a chemical etched porous anodic alumina film. Anodic alumina film dissolved in 6wt% H_3PO_4 , 1.8wt% H_2CrO_4 and 2wt% CrO_3 mixed solution.

실시하지 않은 시편의 경우와 마찬가지로 기공의 크기와 기공간의 거리가 동일하게 형성된 것을 나타내고 있다. 그러나 기공의 규칙적인 분포는 열처리를 하지 않은 경우에 비하여 더 넓은 범위에 걸쳐 나타나고 있음을 보여준다.

즉 열처리를 실시한 시편의 경우는 소지 알루미늄의 결정립이 2 μm 이상으로 성장되었고, 결정립 성장에 따른 내부의 전위가 감소되었기 때문에 규칙적인 알루미늄의 기공이 넓은 범위의 defect-free한 domain¹¹⁾에 걸쳐 나타났으며 Fig. 2(a)에 비하여 훨씬 적은 부분의 domain 경계의 흔적을 보여주고 있다. 이러한 결과는 결정입계 내에 dislocation에 의한 격자의 왜곡에 따라 domain의 방향이 서로 다르게 되며 특히 dislocation cell structure가 형성될 때에는 domain의 방향 뿐만 아니라 domain의 크기가 cell structure의 크기와 비슷하게 됨(Fig. 3)으로 소지금속의 격자내 결함제거가 domain의 크기를 결정하는 중요한 인자가 되는 것으로 판단된다. 따라서 소지금속인 알루미늄의 결정립 크기를 열처리 온도와 시간을 조절하여 증가시킬 수 있다면, 보다 넓은 범위로 균일한 알루미늄 기공을 형성시킬 수 있을 것이며 이는 알루미늄 템플레이트의 응용 범위를 확대시킬 수 있을 뿐 아니라 경제적으로도 이점이 될 것으로 사료된다.

Fig. 4은 알루미늄의 기공이 내부까지 균일하게 형성되었는지 알아보기 위해, 열처리한 소지금속에서 형성된 시료를 2차 양극산화 후 인산과 크롬산 혼합 전해액에서 일부 표면을 용해 시켜 관찰한 사진이다. 기공이 알루미늄의 결정립 내에서 균일하게 형성되었고 cell의 형태도 확인할 수 있다. Fig. 5는 알루미늄 소지에 형성된 기공성 알루미늄을

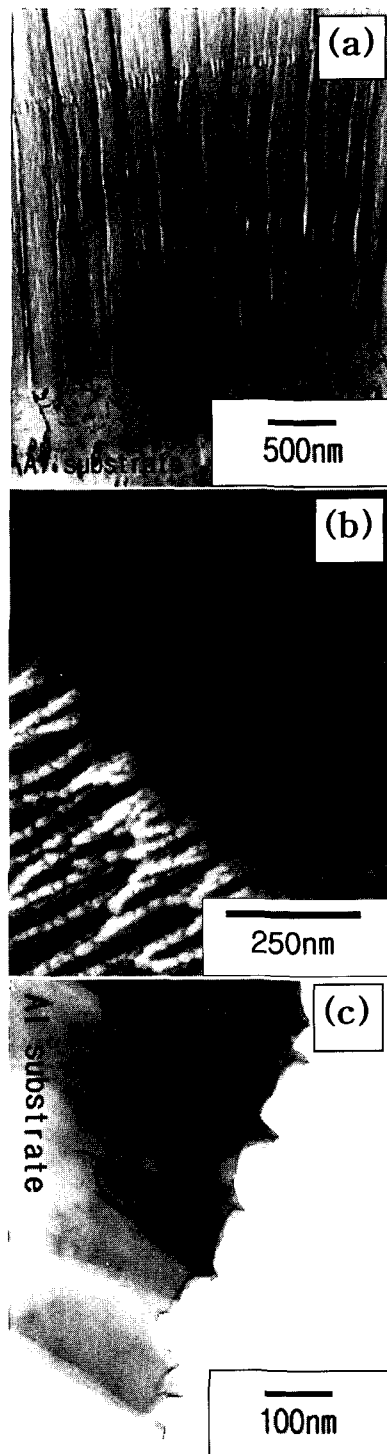


Fig. 5. TEM and SEM images of the longitudinal section of anodic alumina formed in 0.3M $H_2C_2O_4$ solution : (a) cross-sectional microstructure of alumina on Al substrate, (b) cross-sectional morphology of nanopores in alumina, (c) alumina cell base on aluminum substrate.

TEM과 SEM으로 관찰한 사진으로 (a)는 알루미늄의 단면을 나타낸 것으로 알루미늄 기공이 표면으로부터 내부 소지금속까지 수직으로 성장한 것을 알 수 있으며, 피막의 파 단면 사진 (b)는 기공이 피막 내부까지 균일하게 형성된

것을 보여주고 있다. 또한 알루미늄 기공의 cell base는 사진 (c)를 통하여 명확하게 관찰할 수 있다.

4. 결 론

알루미늄 소지금속의 열처리를 통한 결정립의 크기의 증가가 알루미늄 기공의 규칙적인 배열에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 이를 위해 옥살산 전해액을 이용하여 여러 단계의 양극산화를 실시한 후 기공이 규칙적으로 배열된 알루미늄 template를 제조하였다. 양극산화처리와 열처리에 따른 알루미늄의 기공 분포 특성에 대해 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 2단 양극산화처리에 의해 기공의 직경이 약 40 nm, 기공 사이의 거리는 약 110 nm로 균일한 분포를 나타내는 알루미늄 템플레이트를 제작할 수 있었다.

2) 알루미늄의 열처리를 통하여 소지금속의 결정입계가 성장된 경우 양극산화에 의해 생성된 알루미늄 기공은 증가된 결정립 내부에 균일하게 넓은 범위로 생성되어 장범위 기공 형성 효과를 가져왔다.

3) 2단 양극산화와 열처리를 통해 제조된 알루미늄의 기공은 표면 및 내부까지 더욱 규칙적으로 형성되었고, 소지금속까지 수직으로 성장한 것을 알 수 있었으며, 알루미늄 기공의 계면에서도 규칙성의 cell base가 관찰되었다.

4) 따라서 적절한 2단 양극 산화방식과 열처리를 통해 알루미늄의 결정립 크기를 증가시킬 경우 넓은 범위로 균일한 알루미늄 기공을 형성시킬 수 있으며 이를 통해 알루미늄 템플레이트의 응용 범위를 확대시킬 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. G.D. Stucky, and J.E. Mac Dougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
2. R.J. Tonucci, B.L. Justus, A.J. Campillo, and C.E. Ford, *Science*, **258**, 783 (1992).
3. S. Kawai, and R. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 32 (1975).
4. T.-J. Cheng, J. Jarne, and J.-S. Gau, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 93 (1990).
5. Y.F. Cha, and Ruckenstein, *J. Catalysis*, **55**, 281 (1978).
6. G. Patermarakis, K. Moussituzanis, and J. Chandrinos, *Applied Catalysis*, **180**, 346 (1999).
7. H. Masuda, and F. Hasegawa, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (5), L128 (1997).
8. Y. Ki, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (3), 866 (1997).
9. H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, and G.C. Wood, *Philos. Mag.*, **73** (2), 297 (1996).
10. G.S. Park, *Bulletin of the Korea Inst. of Met. & Mat.*, **9** (6), 589 (1996).
11. H. Masuda, and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).