

## 다공성 알루미나 박막의 나노 스케일 구조에 관한 연구

### A Study of Nanoscale Structure of Anodic Porous Alumina Film

정경한, 신훈규, 권영수\*

(Kyung-Han Jung, Hoon-Kyu Shin, and Young-Soo Kwon)

#### Abstract

In recent years, there has been large interest in the fabrication of the self organized nanoscale structures since not only their potential utilization in electronic, optoelectronic, and magnetic devices but also their fundamental interest such as uniformity and regularization. An attractive candidate of these materials is anodic porous alumina film( $Al_2O_3$ ) which is formed by the anodization of aluminum in an appropriate acid solution. In this study to fabricate the porous alumina film with very uniform and nearly parallel pores the anodization was carried out under constant voltage mode in 0.3M oxalic acid as an electrolyte. The hexagonally ordered arrays with a few  $\mu m$  in size two-dimensional polycrystalline structure were obtained of which pore densities were  $1.1 \times 10^{10}/cm^2$ .

**Key Words** : Anodizing, Nano structure, Porous alumina, Mechanical polishing

#### 1. 서론

현대 과학기술에서 요구되는 가장 중요한 조건 중의 하나가 소형화(miniaturization)이다. 미세 구조를 만들기 위해 현재 가장 보편적으로 이용되고 있는 전자선 식각(electron beam lithography)은 이미 그 한계에 다다랐고, 고가의 장비와 장시간의 공정에 비해 생산량이 낮다는 등의 단점이 있다 [1-3].

이 한계와 단점을 극복하기 위한 대안 기술이 요구되고 있으며 최근에는 이온선(ion beam)이나 AFM(atomic force microscope) 혹은 STM(scanning tunneling microscope)과 같은 주사형탐침현미경(scanning probe microscope)을 이용하여 반도체 표면에 직접 원하는 구조를 만들려는 시도도 이루어지고 있다. 그러나 이러한 방법이 나노

소자(nano device) 제작을 위한 가능성은 가지고 있지만, 넓은 면적에 대한 제작과 대량생산이 요구되는 경우에는 효율적이지 못하다. 그 외에도 나노 크기의 소자제작을 위하여 여러 가지 방법들이 제시되어 있으나, 대부분 만들어진 구조들의 모양이나 크기, 배열들이 규칙적이지 않다는 단점들을 가지고 있다[4-7].

이러한 단점들을 보완하면서 나노 구조물을 제작할 수 있는 대안기술 중의 하나가 자기 조직화(self organization)하여 나노스케일의 구조를 형성하는 물질을 나노 소자 제작을 위한 형틀(templet)로 이용하려는 것이다.

나노 크기로 미세하면서 채널이 균일한 나노 채널 배열(nano channel-array) 구조를 이루고 있는 물질들을 나노 크기의 소자 제작을 위한 형틀로서 응용하기 위해 최근 과학적 상업적으로 상당한 관심을 끌고 있다. 나노 크기의 형틀로서 이용하기 위한 이와 같은 물질에서 주요한 특징 중 하나가 기존의 식각 기술로서는 얻기 어려운 대단히 높은 가로 세로 비(aspect ratio)이다. 최근에 이러한 물질로서 주목을 받고있는 것이 전해질 용액에서 알

\* : 동아대학교 전기공학과  
(부산시 하단2동 산840번지,  
Fax: 02-200-7743

Corresponding Author : yskwon@mail.donga.ac.kr  
2002년 9월 30일 접수, 2002년 11월 25일 1차 심사완료,  
2003년 5월 2일 최종 심사완료

루미늄을 양극산화(anodization) 시켰을 때 형성되는 다공성 알루미늄 박막이다.

이러한 다공성 알루미늄 박막의 특징은 자체 조직화(self-organizing)에 의한 규칙적으로 배열된 구조(self-ordered structure)를 형성하고, pore의 직경과 pore들 사이의 거리가 나노 크기를 가지고 있으며, pore들이 알루미늄 면에 수직하게 형성되는 구조를 이루고 있다는 것이다.

본 논문에서는 2단계 양극산화 방법[8]에 대해 소개하고 지금까지의 통상적인 알루미늄 시료의 전처리 과정(pre-treatment process)중 시료 표면을 매끄럽게 하기 위한 방법으로 전기화학 연마(electrochemical polishing)를 이용하여 왔으나, 본 실험에서는 이러한 기존의 전기화학 연마 대신에 기계적인 연마(mechanical polishing)를 시도하였다. 과거에 보고된 문헌에 의하면, 전기화학 연마를 거치지 않았을 경우에는 규칙적인 pore배열을 하고 있는 영역이 형성되지 않는다는 연구결과도 보고된 바 있다[9].

## 2. 시료 및 실험방법

먼저 99.999 %의 고순도 알루미늄 판(Aldrich, 두께 0.5 mm)을 25 mm×65 mm크기로 절단하여 시료로 사용하였고 시료를 재결정화(recrystallization) 시키기 위하여 대기중에서 550 °C로 20분간 어닐링(annealing)을 하였다.

어닐링(annealing)후 시료 표면을 매끄럽게 하기 위하여 6 μm 다이아몬드 현탁액(diamond suspension)으로 시작하여 차례로 3, 1, 0.25 μm의 순서로 기계 연마를 하고 전해질 용액으로는 pH 0.98인 0.3 M의 옥살산(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)을 사용하였다.

1단계 양극산화는 인가 전압이 40 V인 정전압법(constant voltage mode)으로 2시간 동안 수행하였고, 형성된 산화막은 4.5 vol%의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)에 60 g/l의 크롬산(CrO<sub>3</sub>)을 첨가한 용액을 80 °C로 가열하여 제거하였다. 이어서 1단계와 같은 전압으로 48시간동안 양극산화를 수행하였다. 각 단계가 끝날 때마다 시료표면에 묻어있는 용액 및 불순물은 초 순수로 수회 세척하였다.

양극산화 시 반응기 내의 온도를 8 °C로 균일하게 유지시키기 위하여 저온 냉각기를 이용하여 이중관 반응기 내부로 냉각수를 순환시켰으며, 동시에 양극산화 반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하면서, 반응 중에 두 전극사이의 전해질의 균질

성을 유지하기 위하여 교반기로 전해질을 교반시켰다. 양극산화 후 시료로부터 다공성 알루미늄 박막만을 분리하기 위하여 포화된 염화수은(HgCl<sub>2</sub>) 용액으로 막의 뒷면에 남아있는 알루미늄 기판을 에칭 시킴으로서 다공성 알루미늄 막을 분리하였다.

이어서 분리된 다공성 알루미늄 막은 장벽층(barrier layer) 위에 다공층(porous layer)을 갖는 이중구조로 되어 있으므로 관통된 다공성 박막으로 이용하기 위해서는 pore 밑에 형성된 얇은 장

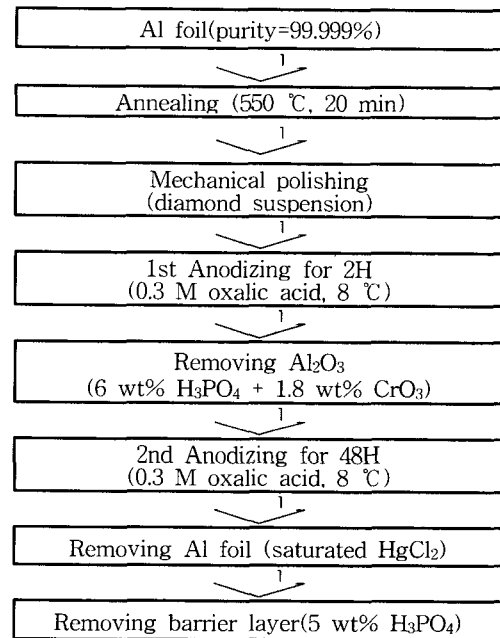


그림 1. 다공성 산화막의 제조공정 순서도.

Fig. 1. Schematic diagram of process for the anodic porous alumina film.

벽층의 용해가 필수적이다. 이를 위하여 5 vol% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>수용액으로 장벽층을 용해시켰다. 이상과 같은 공정의 순서는 그림 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 알루미늄 시료의 표면을 매끄러운 거울 면으로 만들기 위하여, 시료를 어닐링 한 후, 최종 0.25 μm의 다이아몬드 현탁액으로 기계 연마한 시료 표면의 지형(morphology)을 보여주는

AFM 이미지이다.

다공성 알루미나 박막은 알루미늄 시료의 표면 거칠기에 많은 영향을 받는데 이러한 거칠기의 정도를 알아보기 위해 AFM를 이용하여 제곱평균제곱근(root-mean-square)을 측정하였다.

제곱평균제곱근은 주사(scan)된 영역의 거칠기

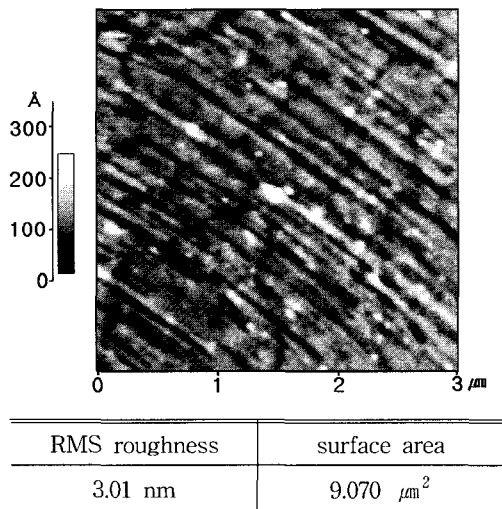


그림 2. 기계연마 후의 알루미늄 판의 AFM 이미지.

Fig. 2. AFM image of the aluminum sheet after polishing with diamond suspension [RMS roughness : 3.01 nm at scan size of a 3  $\mu\text{m} \times 3$ ].

의 정도를 나타내기 위한 방법으로서 식 (1)에 의해 구해진다.

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (1)$$

여기서,  $z$ 는 주사되어 얻어지는 이미지를 형성하는 데이터 점(data point)들의 각각의 높이이고  $\bar{z}$ 는 그 평균값이다. 그리고  $N$ 은 데이터 점들의 전체 수이다. 본 논문의 경우 전체 데이터 점의 수는 가로, 세로 각각 256이었다.

본 연구에서  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ 의 주사(scan)영역에서 제곱평균제곱근-거칠기(RMS-roughness)가 약 3 nm로 측정되었다. 이와 같은 표면 거칠기는 기존의

전기 화학적 방법으로 연마했을 때의 표면 거칠기와 비슷한 수준이다[9].

또한 전체 시료 표면에 나타나고 있는 스크래치(scratch)들은 기계연마 중에 다이아몬드입자에 의해 시료 표면에 발생하는 것으로서 첫 번째 양극산화 후 생성된 산화막의 표면에는 이러한 흔적이 그대로 남아 있었으며 스크래치를 따라 세공(pore)들이 형성되는 경향을 나타내었다.

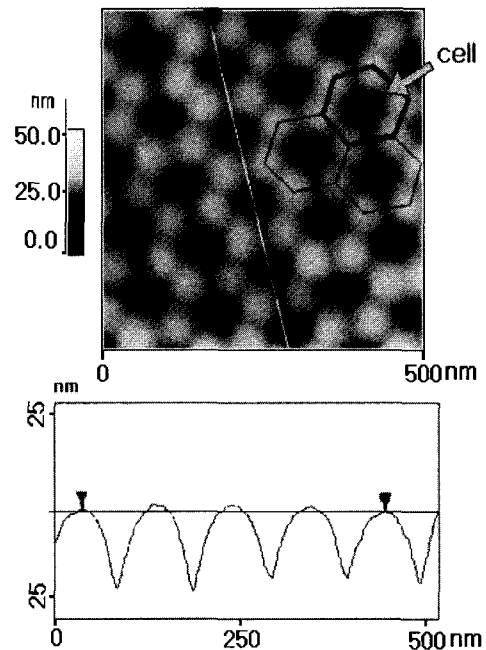


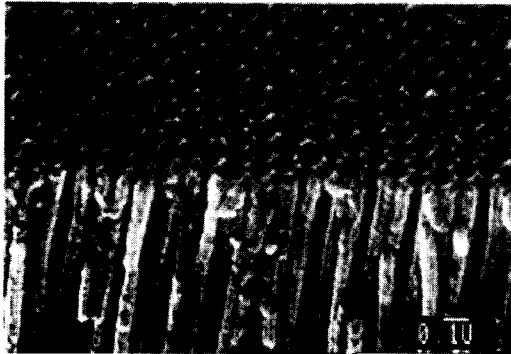
그림 3. 다공성 산화막 표면의 AFM이미지(위)와 단면분석도(아래).

Fig. 3. Typical AFM image of the surface structure of the porous oxide film(top) and the cross-sectional AFM analysis corresponded to the diagonal line on top image(bottom).

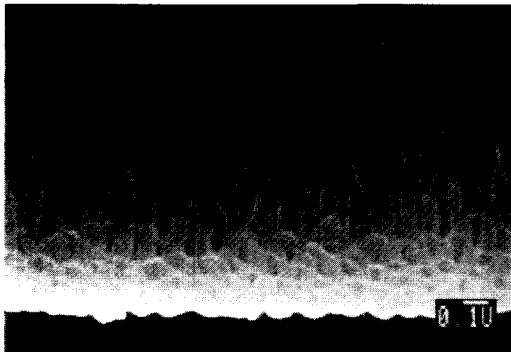
그림 3은 2단계 양극산화 후 얻어진 다공성 산화막의 표면 구조를 나타내는 AFM 이미지의 한 예이다. 세공의 지름과 한 개의 세공을 포함하는 세포(cell)의 지름은 평균적으로 각각 60 nm, 100 nm 이었다. 특히 세공은 6개의 원형 용기(swelling)가 세공을 둘러싸고 있는 모양을 하고 있는데 이 원형 용기의 지름은 약 40 nm 이었고 높이는 10 nm 이었다.

그러나 단면 분석도 에서 나타나는 바와 같이 원형 용기의 폭은 아래로 내려갈수록 증가하고 상대적으로 세공의 지름은 감소하였다.

AFM의 이미지 측정 방식의 특성상-AFM의 탐침이 세공의 내부를 주사하지 못하므로-원형 용기와 세공의 지름의 증감의 정도는 정확히 파악할 수는 없었으나, 세공과 용기가 원형이면서 균일한 육방밀집배열을 유지하고 있는 점을 감안 할 때 산화막 내부에서는 그 두 지름의 길이가 같을 것이라고 사료된다[10].



(a) near the surface



(b) near the barrier layer

그림 4. 다공성 산화막의 단면 FE-SEM 이미지 : (a) 표면 쪽, (b) 장벽층 쪽.

Fig. 4. FE-SEM image of the crosssectional view of the anodic porous oxide film, (a) near the surface, (b) near the barrier layer, respectively [40 V, 48 h, 0.3 M C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, 8 °C].

그림 4(a)는 2단계 양극산화 후 형성된 다공성 산화 막의 단면 중 표면 쪽에 대한 SEM 사진으로

서 pore가 수직하게 자라고 있음을 나타내고 있다. Gösele[8]에 의하면 양극산화가 시작될 때 알루미늄 시료의 표면에서 산화막의 생성으로 인한 부피의 증가가 일어나는데, 이 때 이웃하는 pore 사이의 상호 반발력으로 인해서 산화막이 수직하게 증가한다고 보고하고 있다.

또한 산화막의 두께는 양극산화 반응 중에 가해진 총 전기량에 비례하였으며, 본 실험의 조건으로는 약 92  $\mu\text{m}$ 로서 길이와 세공의 지름의 비(aspect ratio)가 약 1530이었다.

그림 4(b)는 알루미늄을 제거하고 난 후 다공성 박막의 바닥 쪽의 구조를 단면에서 본 FE-SEM사진으로서 장벽층(barrier layer)위에 다공층(porous layer)이 형성되어 있음을 나타내고 있다.

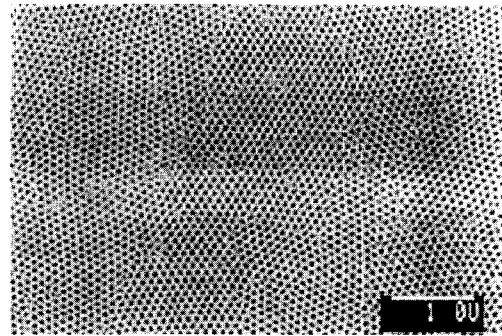


그림 5. 다공성 산화 막의 저 배율의 SEM 이미지.

Fig. 5. Low-magnification SEM bottom view of the anodic porous alumina layer [40 V, 48 h, 0.3 M C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, 8 °C].

그림 5는 다공성 알루미늄의 장벽층을 제거한 후에 바닥 쪽으로 본 pore들의 배열된 모습을 보여주는 낮은 확대율의 SEM 사진으로서 넓이가 약 0.5~1  $\mu\text{m}^2$ 인 도메인(domain)들이 형성되어 있음을 보여주고 있다. 각각의 도메인내의 pore들의 배열은 균일한 육방밀집 구조를 형성하고 있으나 도메인 경계선(domain boundary) 부분에서는 pore들이 배열되지 않은 채 형성되어 있다.

이러한 도메인의 형성은 전처리 과정에서 고순도의 알루미늄 시료를 재결정화 시키기 위해 어닐링 하는 과정에서 알루미늄 시료가 다결정화가 되었음을 나타내고 있다. 평균적인 pore의 밀도는  $1.1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  이었다.

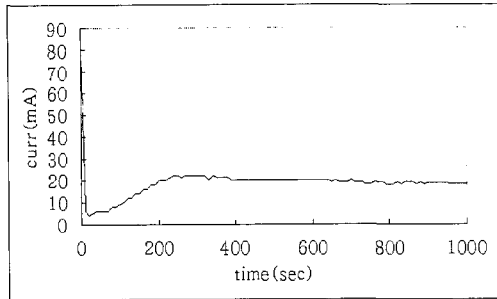


그림 6. 양극산화 시간에 따른 전류 곡선.  
Fig. 6. Dependence of the current on anodization time.

그림 6은 40 V의 정전압 하에서 양극산화가 진행되는 동안에 양극에 흐르는 전류의 변화를 기록한 전형적인 전류-시간 그래프이다.

이 그래프에서 보면, 양극산화가 시작되자마자 수십 초만에 장벽형 산화 막이 형성되고, 수분만에 일정한 전류가 유지되면서 정상상태에 도달하고 있음을 알 수 있다.

Hideki masuda 등에 의하면 규칙적인 배열을 하고 있는 영역 내에서 격자상수는 양극전압에 거의 비례하며, pore의 직경과 세포의 크기도 양극전압에 비례하는 것으로 되어 있다[11].

이러한 전류-시간 변화곡선은 Parkhutik와 Shershulsky[12]의 이론적 모델과 그리고, Feiyue Li등의 측정 결과와 매우 비슷한 모양을 나타내었다[13].

#### 4. 결 론

본 실험결과로부터, 양극산화 시 시료의 전처리 과정으로서 기계연마에 의한 방법도 기존의 전기 화학적 방법에 의한 시료연마를 했을 때와 같은 양극산화 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 전기 화학적 방법대신에 기계적 연마 방법을 사용함으로써 보다 간편하게 시료를 연마할 수 있었다.

양극산화 후 형성된 다공성 알루미늄 박막은 수  $\mu\text{m}$ 의 경계선(grain boundary) 들로 구분되는 다결정화된 구조(poly-crystallized structure)를 보이고 있었고 pore의 지름과 밀도는 각각 60 nm 와  $1.1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  였다. 앞으로 자체 제작한 다공성 알루미늄 박막을 형틀로 이용하여 나노 선 및 나노

점을 제작하고 이들에 대한 응용성에 대한 연구를 계속해서 수행해 나갈 것이다.

#### 참고 문헌

- [1] C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones II, and J. M. Tour, "Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 5, p. 611, 1997.
- [2] J. T. Hastings, F. Zhang, J. G. Goodberlet, and Henry Smith, "Improved pattern-placement accuracy in E-beam lithography via sparse-sample spatial-phase locking Microelectronics Engineering, Vol. 53, p. 361, 2000.
- [3] Lloyd R. Harriott, "Limits of lithography", Proceedings of The IEEE, Vol. 89, No. 3, p. 366, 2001.
- [4] 조수범, 김진우, 정재성, 오범환, 박세근, 이종근, "Enhanced-inductively coupled plasma (E-ICP)를 이용한 Silylated photoresist 식각 공정개발", 전기전자재료학회논문지, 15권, 3호, p. 227, 2002.
- [5] 박강호, "근접 탐침형 정보 저장기 기술의 현황과 전망", 전기전자재료학회지, 15권, 4호, p. 18, 2002.
- [6] T. Tsirlin, J. Zhu, J. Grunes, and G. A. Somorjai, "AFM and TEM studies of Pt nanoparticle arrays supported on alumina model catalyst prepared by electron beam lithography", Topics in Catalysis, Vol. 19, No. 2, p. 165, 2002.
- [7] Stefan Johansson, Lars österlund, and Bengt Kasemo, "Co oxidation bistability diagrams for Pt/CeO<sub>x</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub> model catalysts prepared by electron-beam lithography", Journal of Catalysis, Vol. 201, 2001.
- [8] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, and U. Gösele, "Uniform nickel depositon into ordered alumina pores by pulsed electrodepositon", Adv. Mater., Vol. 12, No. 8, p. 582, 2000.
- [9] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by

J. of KIEEME(in Korean), Vol. 16, No. 9, September 2003.

- self-organization in anodic alumina", J. Appl. Phys., Vol. 84, p. 6023, 1998.
- [10] 박상일, "나노세계의 열쇠-원자현미경", 전기전자재료학회지, 15권, 4호, p. 30, 2002.
- [11] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Saito, Hidetaka Asoh, Masashi Nakao, and Toshiaki Tamamura, "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 19, 1997.
- [12] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 25, p. 1258, 1992.
- [13] Feiyue Li, Lan Zhang, and Robert M. Metzger, "On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide", Chem. Mater., Vol. 10, No. 9, p. 2470, 1998.