

급속열처리를 통한 알루미나 나노 템플레이트의 기공 균일도 개선에 관한 연구

A Study on Improved Pore Uniformity of Nano Template using the Rapid Thermal Anneal

김동희¹, 김진광¹, 권오대¹, 양계준¹, 이재형², 임동건^{1,a}

(Dong-Hee Kim¹, Jin-Kwang Kim¹, O-Dae Kwon¹, Kea-Joon Yang¹, Jae-Heong Lee², and Dong-Gun Lim^{1,a})

Abstract

Ordered nanostructure materials have received attention due to their unique physical properties and potential applications in electronics, mechanics and optical devices. To actualize most of the proposed applications, it is quite important to obtain highly ordered nanostructure arrays. The well-aligned nanostructure can be achieved by synthesizing nanostructure material in the highly ordered template. To get well-aligned pore array and reduce process time, rapid thermal anneal by an IR lamp was employed in vacuum state at 500 °C for 2 hour. The pore array is comparable to a template annealed in vacuum furnace at 500 °C for 30 hours. The well-fabricated AAO template has the mean pore diameter of 70 nm, the barrier layer thickness of 25 nm, the pore depth of 9 μm, and the pore density of higher than $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Key Words : AAO, RTP, Anodizing, Annealing

1. 서 론

AAO(Anodic Aluminum Oxide)는 판상 알루미늄에 양극산화를 하여 알루미나(alumina)산화막을 제조하는 것으로 1953년 Keller등이 황산, 옥살산 등을 이용하여 정전압방식으로 양극산화를 실시한 후 많은 연구자들에 의해 양극산화에 대한 연구가 활발히 진행되었다[1].

양극산화를 통하여 얻어진 알루미나 나노 템플레이트를 디스플레이, 나노튜브 등에 응용하기 위해서는 균일도가 우수해야 한다. 따라서 균일도를 높이기 위해 많은 연구가 진행 되었는데 열처리와 식각이 주요 변수임으로 보고되고 있다[2,3].

그 중 열처리는 판상 알루미늄의 결정 입계에 의한 영향을 줄여서 기공의 배열을 균일하게 하므로, 양극산화 공정의 전처리로 반드시 선행되어야 할 과정이다. 본 논문에서는 기존의 열처리 공정보다 공정시간이나 에너지 효율 면에서 뛰어난 RTP(Rapid Thermal Processor)를 알루미나 나노 템플레이트 제작에 적용하였다. 그 결과 기존의 열처리 방법과 비교하여 공정 시간을 단축시키고, 기공의 균일도와 배열이 우수한 나노 템플레이트를 제작할 수 있었다.

2. 실험

균일한 크기의 기공을 갖는 알루미나 나노 템플레이트를 제작하기 위해 순도 99.9 %, 두께 400 μm의 판상의 알루미늄(Nilaco corporation)을 2 cm × 2.5 cm의 크기로 잘라 유기물을 제거하기 위해 초음파세척기와 아세톤으로 세척 후 메탄올과 탈이온수로 세척하였다. RTP를 이용하여 30분~10시간

1. 충주대학교 전자공학과

(충주시 이류면 검단리 123)

2. 군산대학교 전자정보공학부

a. Corresponding Author : dglim97@chungju.ac.kr

접수일자 : 2005. 10. 12

1차 심사 : 2005. 12. 16

심사완료 : 2005. 12. 30

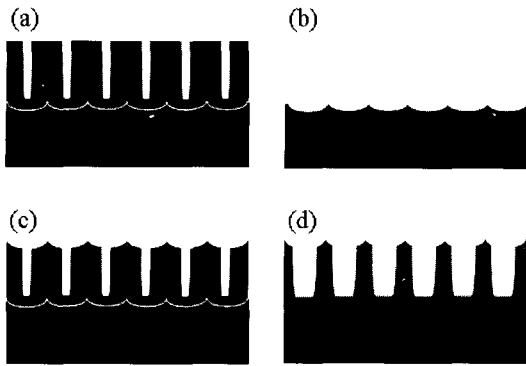


그림 1. 알루미늄 나노 템플레이트의 제작 과정도.
 (a) 1차 양극산화 후 다공성 알루미늄나층 형성
 (b) 다공성 알루미늄나층 제거
 (c) 2차양극산화 후 정렬된 다공성 알루미늄나층
 (d) 기공 확장 과정

Fig. 1. Schematic diagram of the preparation procedure for the formation of through-hole AAO film. (a) formation of the porous alumina layer after the first anodization. (b) removal of the porous alumina layer, (c) formation of ordered porous alumina layer after second anodization, (d) pore-widening process.

동안 열처리한 것과, 전기로에서 30시간동안 열처리한 판상의 알루미늄을 XRD를 이용하여 결정 상태를 확인하였다. 판상 알루미늄 제작 시 생성된 이물질 및 굽힘을 없애고 깨끗한 표면을 만들어 주기 위해 $\text{ClO}_4:\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 용액을 1:5의 비율로 혼합하여 8 °C 에서 15 V~30 V의 전압, 5 min~30 min의 시간을 가변하며 전해연마를 하였다. 자연산화막을 제거하기 위해 Na_2CO_3 0.24 M의 용액을 60 °C~80 °C의 온도에서 1 min에서 최대 30 min 까지 변수를 주며[4-6] 실험하였다. 산화막이 제거된 판상의 알루미늄을 2중 반응조 및 항온 수조를 이용하여 0.3 M의 옥살산용액을 5 °C~17 °C의 온도, 20 V~60 V의 온도, 15 min~24 h의 시간에서 1차 양극산화를 하였다. 1차 양극산화에서 생성된 표면의 불규칙한 기공을 제거하고, 바닥면의 규칙적이고 자기정렬이 잘 되어있는 기공을 사용하기 위한 식각과정을 6 wt%, H_3PO_4 +1.8 wt%, H_2CrO_4 혼합용액으로 60 °C ~80 °C의 온도, 20 min

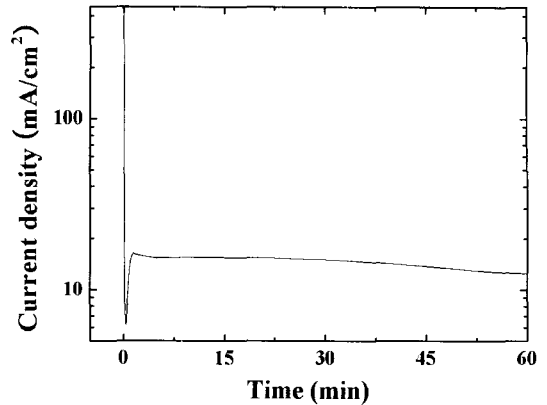


그림 2. 양극산화동안 시간에 따른 전류변화.
 Fig. 2. Current profile of modified constant voltage mode during the anodization

~24 h의 시간을 가변하며[7] FE-SEM 을 관찰하였다. 1차 양극산화가 끝난 후와 1차와 동일한 조건으로 2차 양극산화를 실시하였다. 생성된 기공 크기를 조절하기 위한 과정으로 0.1 M~0.3 M의 H_3PO_4 용액을 30 °C의 온도, 2 min~90 min의 시간변화를 주어 기공확장과정을 거친 후 각각의 조건으로 생성된 알루미늄 나노 템플레이트를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 양극산화가 진행되는 동안 전류의 변화를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 양극전압이 인가되는 순간 전류가 400 mA/cm^2 까지 증가한다. 초기의 이와 같은 높은 전류는 기공의 크기와 균일도에 좋지 않은 영향을 미치므로 많은 양의 전류가 통과하지 못하도록 전류의 제한하는 변형된 정전압 방식의 양극산화를 실시하였다[8].

알루미늄 나노 템플레이트의 제작을 위해 사용되는 기관인 판상 알루미늄을 결정에 의한 결함을 줄이기 위해 RTP와 진공 열처리를 이용하여 열처리한 판상 알루미늄의 XRD결과를 그림 3에 도식하였다. 그림 3(c)에서 알 수 있듯이 전기로를 이용하여 500 °C에서 30시간동안 열처리한 판상의 알루미늄은 모든 피크가 약해지고, (311) 방향에서만 약한 피크가 관찰된 반면 RTP를 이용하여 1시간 열처리한 그림 3의 (a)경우 피크의 성장이 이루

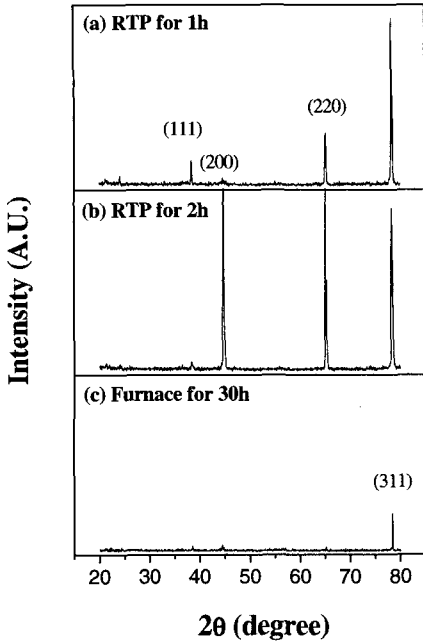


그림 3. 열처리 온도 및 조건에 따른 XRD결과.
 (a) RTP를 이용하여 500 °C 1시간 열처리
 (b) RTP를 이용하여 500 °C 2시간 열처리
 (c) 전기로를 이용하여 30시간 열처리
Fig. 3. XRD patterns of Al sheet annealed at 500 °C by using the (a) RTP system for 1 h, (b) RTP system for 2 h, and (c) conventional furnace system for 30 h.

어지는 과정임을 볼 수 있고, 2시간 동안 열처리한 판상 알루미늄(그림 3(b))은 열처리가 진행되면서 거의 모든 피크가 잘 성장되었음을 볼 수 있다. RTP는 챔버 전체를 가열시켜 간접적으로 열을 가하는 방식인 전기로와 달리, 텅스텐 할로겐 램프로 빛을 조사하여 시료에 직접 열을 전달하는 방식을 사용하기 때문에 빠르게 온도를 상승 시킬 수 있을 뿐 아니라 공정시간을 줄이면서도 효율적으로 에너지를 전달할 수 있다.

1차 양극산화과정에서 판상 알루미늄의 표면에 생성된 불규칙한 기공(그림 4(a))은 길이성장과 부피성장이 진행되면서 기공의 아래쪽에서 더 이상 부피 성장을 하지 못하고 자연스럽게 서로 안정화된 육각주 모양의 균일한 기공들이 성장되었음을 알 수 있었다 (그림 4(b)). 또한 이 균일한 점들을 바탕으로 2차 양극산화(그림 4(c))를 하여 같은 밀

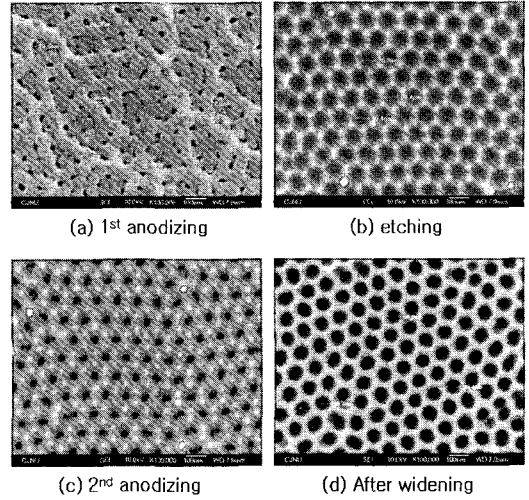


그림 4. 양극산화 된 판상 알루미늄 표면의 FE-SEM이미지.
Fig. 4. FE-SEM images of surface view of anodized Al sheet.

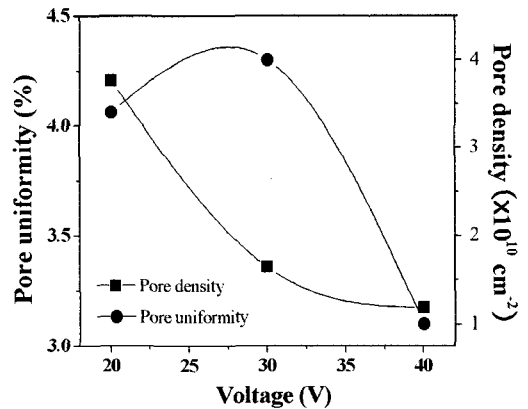
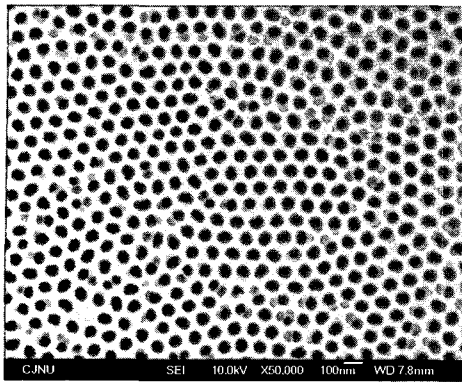


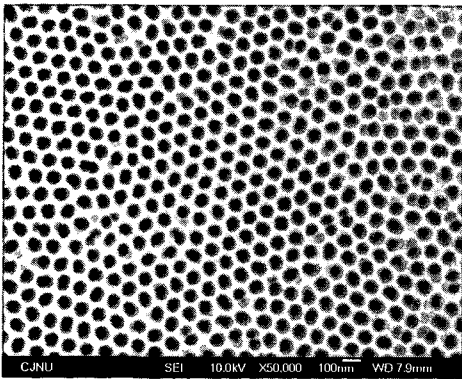
그림 5. 전압에 따른 기공밀도와 균일도 변화.
Fig. 5. Pore density and pore uniformity as a function of applied potential.

도의 균일한 기공을 성장시켜 알루미늄층을 기공 확장(그림 4(d))을 거쳐 균일한 알루미늄 나노 템플레이트를 얻었다. 또한 식각 공정에서 알루미늄을 완벽히 제거하지 않을 경우 두 번째 양극산화가 진행되는 동안 제거되지 않은 알루미늄이 균일도에 영향을 미친다는 점을 알 수 있었다.

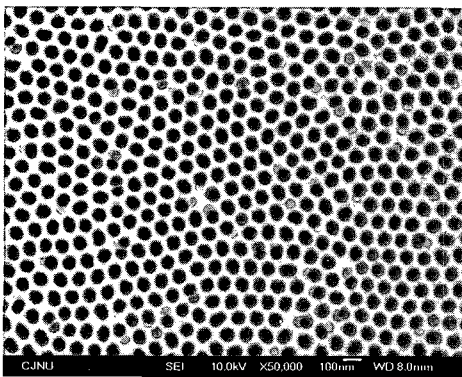
그림 5는 양극산화과정의 전압변화에 따른 밀도와 균일도의 변화를 나타낸 그래프이다. 전압을 40



(a)



(b)



(c)

그림 6. 열처리 에너지원과 시간에 대한 AAO 템플레이트의 FE-SEM 이미지.

- (a) RTP 1시간 열처리,
- (b) RTP 2시간 열처리,
- (c) 전기로 30시간 열처리

Fig. 6. SEM images of the AAO templates for the various energy sources and annealing time.

- (a) RTP for 1 h, (b) RTP for 2 h, (c) Conventional furnace for 30 h.

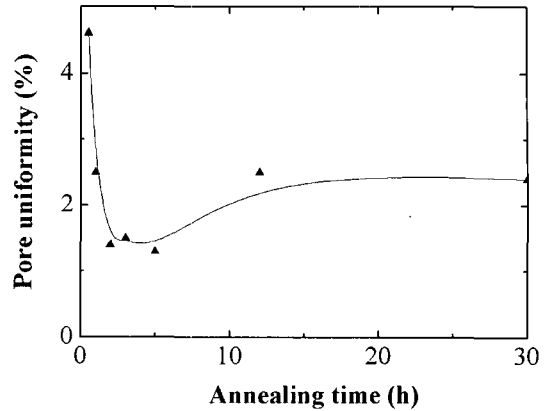


그림 7. RTP를 이용해 열처리한 알루미늄 나노템플레이트의 시간에 따른 기공 균일도.

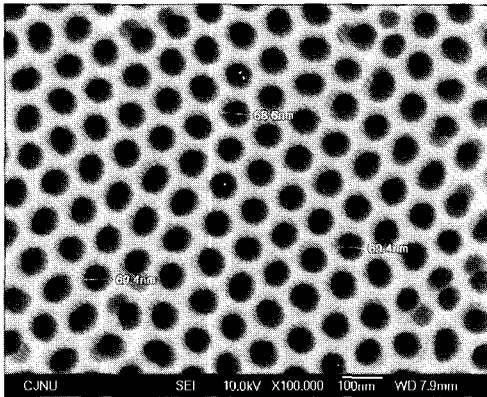
Fig. 7. Pore uniformity of the RTP treated AAO templates with a various annealing time.

V로 올리게 되면 기공의 밀도가 상대적으로 낮아지고, 20 V로 낮출 경우 전자에 비해 기공의 밀도가 $3.76 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 까지 높아지나 기공크기의 균일도는 20 V에서보다 40 V에서 3 % 이내로 좋아짐을 알 수 있다. 이는 양극전압을 낮추면 기공이 작아지나 장벽층도 함께 얇아져 기공확장과정동안 약한 부분의 장벽층이 제거되기 때문이라고 생각된다.

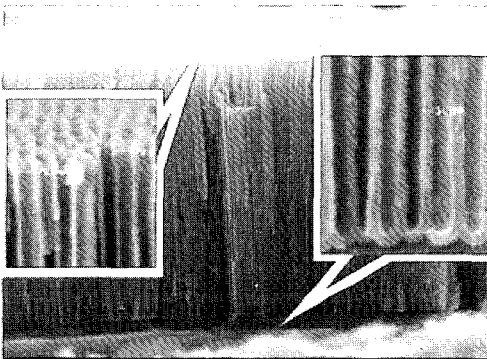
그림 6은 각각의 열처리 조건에 따라 제작된 알루미늄 나노 템플레이트의 FE-SEM 이미지이다. RTP를 이용해 1시간동안 열처리를 한 알루미늄 나노 템플레이트의 경우 결정의 크기가 충분히 커지지 않고 결정입계의 영향으로 불규칙한 기공을 갖는 지역이 널리 분포되어 있음이 관찰되었다.

RTP를 이용하여 2시간동안 열처리 한 후 제작된 알루미늄 나노 템플레이트와 전기로에서 30시간동안 열처리한 후 제작한 알루미늄 나노 템플레이트 모두 열처리 효과는 나타났으나, RTP로 열처리를 하였을 때 좀 더 넓은 면적에서 균일한 기공이 관찰되었다.

그림 7은 열처리 시간에 따른 기공의 균일도를 나타낸 그래프이다. RTP를 이용해 2시간 동안 열처리 한 알루미늄 나노 템플레이트의 기공 균일도가 1.4 %미만으로 매우 균일했으며 이는 알루미늄 나노 템플레이트의 제작에 있어서 시간과 비용을 고려하였을 때 열처리는 2시간이 최적이라는 결과를 보여준다.



(a)



(b)

그림 8. 최적화된 조건의 AAO 템플레이트의 FE-SEM 이미지.

(a) 표면, (b) 단면

Fig. 8. FE-SEM image of the AAO template for an optimum condition.

(a) Surface morphology, (b) Cross section.

최적의 조건으로 제작된 알루미늄 나노 템플레이트의 이미지를 그림 8에 나타내었다. 표면의 FE-SEM 이미지에서 알 수 있듯이 2시간 열처리 한 시료의 경우 배열성이 우수한 기공들이 형성되었고, 장벽층과 표면에서 생성된 균일한 기공들이 알루미늄 층과 만나는 바닥까지 균일하게 형성되었음을 알 수 있다[9].

4. 결론

본 연구에서는 급속열처리 및 전기로를 이용하여 열처리한 알루미늄 나노 템플레이트의 표면을 비교 분석하였다. 급속 열처리한 판상 알루미늄과

전기로로 장시간 열처리한 판상 알루미늄의 XRD 비교 결과 RTP를 이용하여 단시간동안 열처리 한 판상 알루미늄의 결정이 잘 성장된 것으로 나타났다. 본 연구에서 제작한 알루미늄 나노 템플레이트는 2시간 동안 RTP를 이용한 열처리와 40 V의 전압조건이 최적임을 알았고, 이런 조건에서 제작된 알루미늄 나노 템플레이트는 기공은 지름이 약 70 nm, 장벽층의 두께는 25 nm, 기공의 깊이는 9 μ m, 기공의 밀도가 $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 인 균일도가 높고 안정된 형태를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2004학년도 충주대학교의 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- [1] Keller. F, Hunter M. S., and Robinson D. S., "Structural features of oxide coatings on aluminum", J. Electrochem. Soc., Vol. 100, p. 411, 1953.
- [2] X. Wang and G. Han, "Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template", Microelectronic Engineering, Vol. 66, No. 1, p. 166, 2003.
- [3] L. Kim, S. M. Yoon, J. Kim, and J. S. Suh, "Controllable fabrication of tube-in-tubes using anodic aluminum oxide templates", Synthetic Metals, Vol. 140, No. 2-3, p. 135, 2004.
- [4] Z. Lin Wang, "Nanowires and Nanobelts", Kluwer Academic Publishers. Boston, p. 317. 2003.
- [5] S. H. Jeong, H. Y. Hwang, S. K. Hwang, and K. H. Lee, "Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nano-template", Carbon, Vol. 42, p. 2073, 2004.
- [6] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp, "Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 15, p. 2011, 2000.
- [7] D. A. Brevnov, G. V. R. Rao, G. P. Lopez, and P. B. Atanassov, "Dynamic and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide

layers", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 15, p. 2487, 2004.

- [8] D. A. Brereton, M. Barela, M. E. Piyasena, G. P. Lopez, and P. B. Atanassov, "Patterning of nanoporous anodic aluminium oxide arrays by using sol-gel processing, photolithography,

and plasma etching", *Chem. Mater.*, Vol. 16, p. 682, 2004.

- [9] H. Masuda and K. Fukuda, "Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina", *Science*, Vol. 268, p. 1466, 1995.