

유연하고 얇은 알루미늄 포일을 사용한 다공성 알루미나 막 제작

박영옥 · 김승우 · 고태준*

국민대학교, 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861, 136-702

(2007년 1월 16일 받음, 2007년 2월 14일 최종수정본 받음)

유연하고 얇은 0.025 mm와 0.2 mm의 두께를 지닌 알루미늄 포일을 사용하여 다공성 알루미나 막을 제작하였다. 알루미늄 포일들은 에탄올/과염소산 용액에서 전해연마하여 표면처리를 하였으며, 0.3 M의 옥살산 용액 안에서 양극산화 시켰다. 양극산화 시 용액의 온도는 9 °C로 유지시켰으며, 전극에 가해주는 전압을 0.4 와 40 V 사이에서 변화시킨 후, 형성된 알루미나 막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 관찰 결과, 장시간의 양극 산화 시 사용되는 전압의 크기가 1 V 이상일 경우 강한 전기분해 반응으로 인해 생성된 산화막 표면이 파괴되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면 1 V 이하로 처리할 경우, 장시간에 걸쳐 안정적으로 양극산화시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이 실험을 통해 얇은 알루미늄 포일의 경우 두꺼운 알루미늄 판과 달리 장시간의 양극산화를 통해 다공성 알루미나 막을 형성하기 위해선 1 V 이하의 낮은 전압이 요구되는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 다공성 알루미나 막, 양극산화, 알루미늄 포일

I. 서 론

산화막의 형성을 통해 알루미늄의 표면을 보호하는 방법은 오래 전부터 알려져 왔으며, 자연적으로 형성된 산화막보다는 양극산화법을 사용하여 생성된 알루미나 막이 그 두께와 질에 있어 우수함으로 인해 공업적으로 많이 활용되어 왔다. 또한 양극산화법으로 생성된 알루미나의 경우 전해질의 종류에 따라 형성되는 산화막의 구조에 차이가 있다는 사실 역시 이전부터 잘 알려져 왔다[1, 2]. 특히 산성용액을 전해질로 사용할 경우 전기분해된 알루미나 막은 기공으로 구성되어 있는 육방정계의 다공성 구조를 이룬다. 이때 형성된 기공들은 나노미터 크기를 가지며 그 밀도가 매우 크다.

현재 큰 관심을 끌고 있는 나노기술은 서브마이크론 크기의 나노구조나 나노소자를 연구하는 분야이다. 일반적인 나노구조나 나노소자 제작방법은 먼저 polymethylmethacrylate (PMMA)와 같은 고분자 물질이 코팅되어있는 표면위에 전자빔을 주사함으로써 원하는 패턴을 형성하고, 이후 반응성 이온 에칭과 같은 여러 가지 에칭방법을 사용함으로써 이루어진다. 이러한 과정들은 순차적으로 진행되며 한 공정에서 하나의 디바이스를 만들 수 있다는 단점을 가지고 있다. 만약 이러한 공정들을 병렬처리로 진행할 수 있다면 나노기술의 연구와 개발 및 산업화에 큰 영향을 미칠 것이다. 이러한 병렬처리를 가능케 하기위해선 반드시 다수의 미세구조를 한번의 공정을 통해 제작할 수 있는 템플레이트를 필요로 한다.

나노미터 크기를 지닌 기공들로 구성된 다공성 알루미나 막은 이러한 조건을 만족할 수 있으리라 기대되며, 알루미나 막

형성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[3-7]. 특히 두 차례에 걸친 양극산화과정을 통해 생성된 알루미나 막의 경우 기공들의 크기가 매우 균일하며 세공구조가 매우 규칙적으로 발달하게 된다[3]. 또한 기공의 크기는 적당한 양극산화 조건에 따라 조절이 가능하므로 양극산화법으로 생성된 다공성 알루미나 막은 나노구조나 나노소자 제작을 가능케 하는 템플레이트로 큰 관심을 모으고 있다. 이미 다공성 알루미나 템플레이트를 이용하여 탄소나노튜브[8, 9]와 ZnO 나노튜브[10]의 합성이 시도되고 있으며 정렬된 양자점 나노구조체[11, 12] 및 Pb와 Sn의 나노결정 합성[13]이 보고된 바 있다. 이외에도 초전도박막이 증착된 다공성 알루미나 막을 통해 초전도요동 현상에 대해서도 연구된 바 있다[14].

본 연구에서는 양극산화법과 얇은 알루미늄 포일을 사용하여 다공성 알루미나 막을 제작하였다. 얇고 유연한 알루미늄 포일위에 생성된 다공성 알루미나 막은 변형이 용이하므로 위에 언급된 나노기술분야이외에 나노의약과 같은 바이오테크놀로지 분야에서도 그 응용가능성을 기대할 수 있을 것이다 [15, 16]. 매우 얇은 알루미늄 포일의 경우 두꺼운 알루미늄 판과 달리 산화피막 형성에 요구되는 양극산화 조건에 차이가 있을 것으로 기대됨으로 본 연구를 통해 양극산화 공정에 필요한 적절하고 안정적인 조건들을 살펴보고자 한다.

II. 실험 방법

다공성 알루미나 막을 만들기 위해 0.025 mm(Alfar Aesar, 99.45 %)와 0.2mm(Alfar Aesar, 99.997 %)의 두께를 가진 알루미늄 포일을 길이 30 mm와 폭 7 mm의 크기로 잘라 사용하였다. 알루미늄 포일의 양극 산화에 필요한 전극으로는

*Tel: (02) 910-4873, E-mail: tkouh@kookmin.ac.kr .

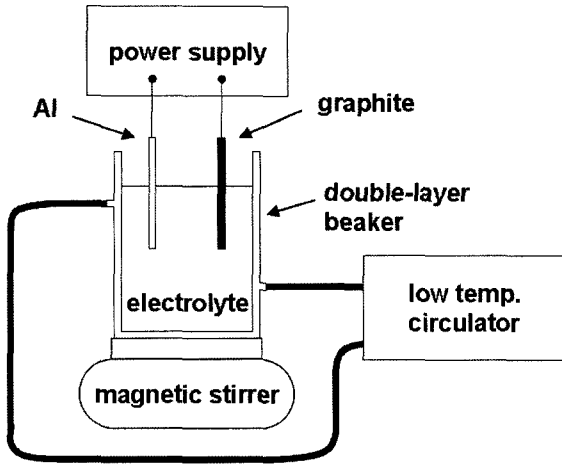


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for anodization and electropolishing processes.

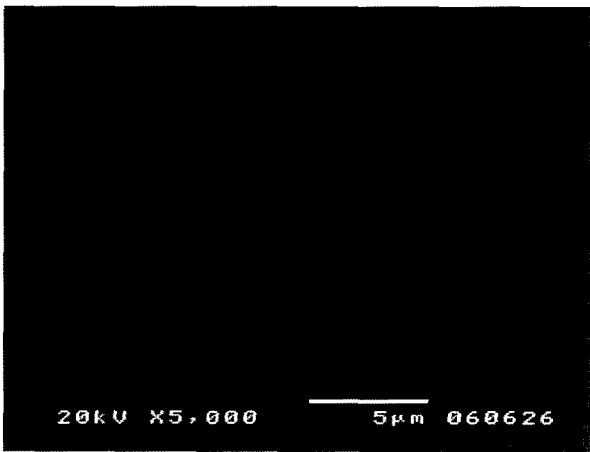


Fig. 2. Scanning electron micrograph of Aluminum foil after the electropolishing process at 18 V for 2 minutes.

1 mm 두께의 흑연판(Alfar Aesar, 97%)을 사용하였으며 알루미늄 포일과 흑연판의 간격은 5 cm로 유지되었다. 자세한 실험방법은 Fig. 1에 나타나 있다.

잘라진 알루미늄 포일을 아세톤을 사용하여 세척한 후 5 : 1의 에탄올/피염소산 용액 안에서 양극 산화 전 표면처리를 위해 18 V의 전압을 유지하며 2분간 전해연마 과정을 수행하였다. Fig. 2는 전해연마 후 산화피막이 제거된 깨끗한 알루미늄 포일의 표면을 보여 주고 있다.

전해연마 후 알루미늄 포일은 0.3 M의 옥살산 용액에서 양극산화되었다. 양극산화시 이중 재킷 비커의 바깥벽에 저온항온수조를 사용하여 냉각수를 순환시킴으로써 용액의 온도를 9°C로 유지하였으며, 공정이 진행되는 동안 균일한 전기분해 반응을 위해 자석 교반기로 계속적으로 저어주었다. 얇은 알루미늄 포일의 양극산화에 적절한 조건을 결정하기 위해 각 실험마다 포일과 흑연판 사이의 전압과 시간을 변화시켜가며

실험하였다. 이 연구에서는 양극산화 전압과 시간이 알루미늄 포일 표면에 미치는 영향을 확인하는데 그 목적을 두고 있으므로 식각과 2차 양극산화 공정은 생략되었다. 합성된 알루미늄 막의 표면은 Au 혹은 Pt 코팅 후 주사전자현미경을 사용하여 관찰되었다.

III. 결과 및 논의

양극산화 전압에 따른 산화피막 표면의 변화를 관찰하기 위해 전압을 변화시키며 양극산화 공정을 수행하였다. Fig. 3 (a)와 (b)는 40 V의 양극산화 전압에 대해 나타난 표면의 결과를 보여주고 있다. 양극산화 처리 과정은 각각 12분과 25분 동안 지속되었으며, 이 두 경우 모두 알루미늄 포일이 격렬한 전기분해 반응을 보이며 용액과의 경계 간에 육안으로 식별이 가능할 정도의 큰 구멍이 생기면서 끊어지는 모습을 볼 수 있었다. 또한 양극산화 시간이 오래 지속됨에 따라 표면의 손상정도가 더욱 심해짐을 알 수 있었다. 양극산화법에 의해 제작된 알루미늄 막에 대한 여러 연구 결과[3, 8, 17-19]

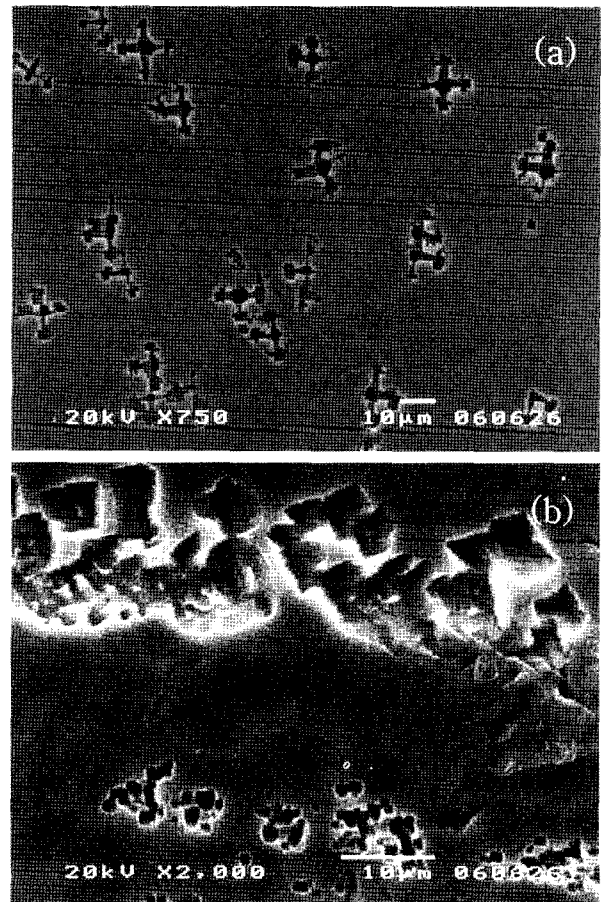


Fig. 3. Scanning electron micrograph of anodized Aluminum foil at 40 V (a) after 12 minutes (b) after 25 minutes.

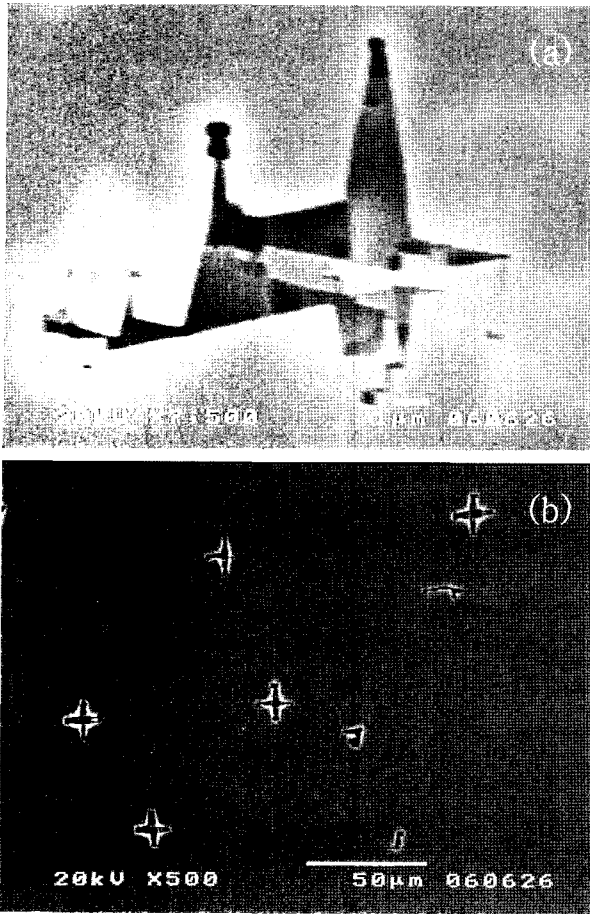


Fig. 4. Scanning electron micrograph of Aluminum foil anodized (a) at 5 V and (b) at 2 V.

에 의하면 옥살산 용액 하에서 40 V의 전압을 유지시킬 경우 안정적으로 100 nm 크기의 기공을 형성할 수 있다. 이와 달리 본 연구에서 사용된 알루미늄 포일의 경우 옥살산 용액에서 양극산화 전압을 40 V로 유지시킬 때 표면이 크게 손상됨을 알 수 있었다. 이것은 매우 얇은 알루미늄 포일의 경우 불균일한 전기장의 분포에 의해 유발되는 국소 가열 현상에 의해 증가된 전해액의 침식작용이 집중적으로 나타나는 것으로 이해된다.

Fig. 4는 40 V 이하의 양극산화 전압으로 형성된 알루미늄 막 표면의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. Fig. 4(a)는 5 V의 양극산화 전압이 유지됐으며, Fig. 4(b)에서는 2 V로 유지되었다. 5 V의 경우 양극산화 시간은 3시간이었으며, 2 V의 경우는 1시간 40분 동안 양극산화를 수행하였다. 두 경우 모두 40 V 보다 안정된 반응을 보이며 양극산화 시간도 증가하였으나, 여전히 표면이 손상된 것을 확인할 수 있었다.

장시간에 걸친 양극산화 과정에 의해 발생하는 알루미늄 포일 표면의 손상을 줄이기 위해 보다 낮은 양극산화 전압에서의 표면 변화를 관찰하였다. Fig. 5(a)는 0.4 V에서 양극산화

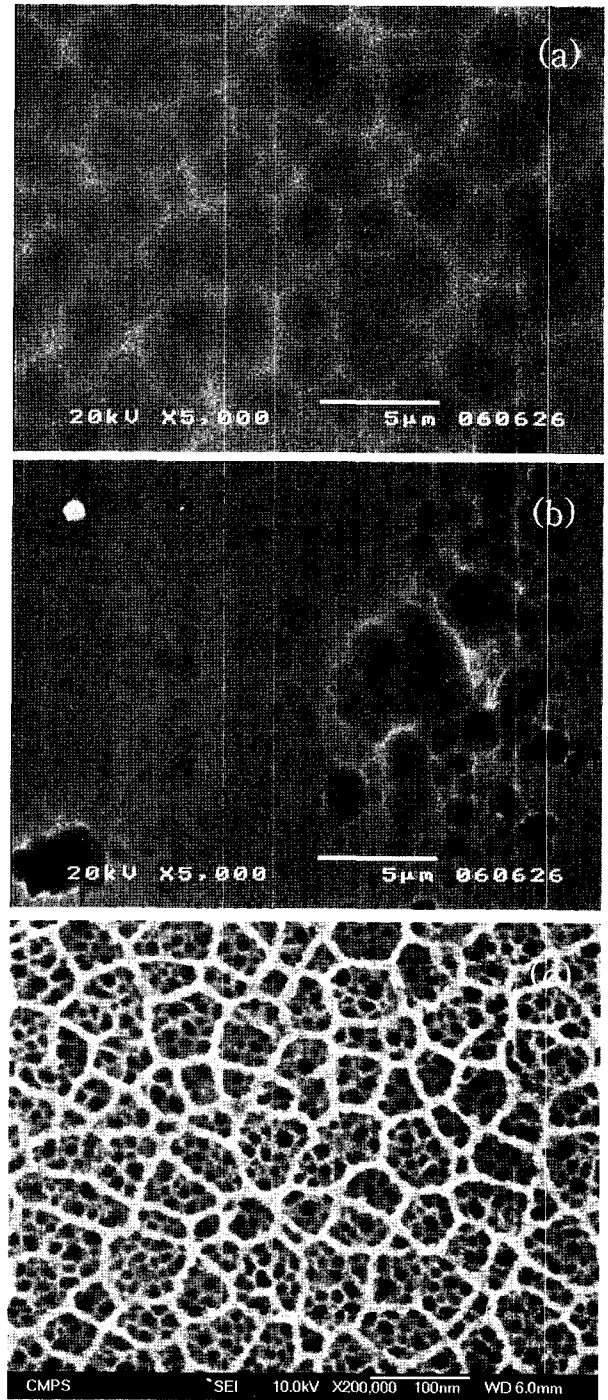


Fig. 5. Scanning electron micrograph of Aluminum foil anodized (a) at 0.4 V for 8 hours, (b) at 0.4 V for 10 hours and at 1 V for 2 hours, (c) at 0.4 V for 7 hours and at 1 V for 6 hours at higher magnification.

된 알루미늄 포일 표면의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 이 경우 양극산화 시간은 8시간이었으며, 장시간에 걸친 공정에도 불구하고 표면이 파괴되지 않았음을 관찰할 수 있었다. Fig. 5(b)에서는 0.4 V의 양극산화 전압을 유지시키며 10 시간 동안 양극산화 처리 후 전압을 1 V로 증가시켜 2시간동

안 양극산화시켰다. 1 V로 증가시킨 후에도 Fig. 5(a)에서처럼 알루미늄 포일 표면이 손상되지 않았음을 확인할 수 있었다. Fig. 5(c)에서는 0.4 V의 양극산화 전압을 7시간 동안 유지시킨 후 1 V로 전압을 증가시켜 6시간 동안 양극산화 과정을 수행하였으며, 양극산화 된 표면을 200,000배의 배율로 확대하여 관찰하였다. 주사전자현미경 사진으로부터 13시간에 걸친 장시간의 양극산화 과정을 통해 다공성 알루미늄 막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 평균적으로 측정된 기공의 크기는 14 nm 이었으며, 기공 사이의 간격은 23 nm 임을 알 수 있었다. 40 V의 양극산화 전압에서 100 nm 크기의 기공의 형성을 보여주는 다른 연구 결과들과 비교하였을 때, 보다 낮은 전압을 사용한 본 실험에서 얻어진 기공의 크기 결과는 적절하다고 이해된다. Fig. 5(c)에 나타난 기공들은 무질서한 구조를 지니고 있는데 이것은 앞에서 언급된 바와 같이 식각 및 2차 양극산화과정들이 생략되었기 때문이다[3]. 정렬된 세공구조를 얻기 위해선 본 연구에서 살펴본 얇고 유연한 알루미늄 포일에 적합한 양극산화 조건을 가지고 추가 양극산화 과정을 필요로 한다는 것을 알 수 있다.

본 논문에서는 유연하고 얇은 0.025 mm와 0.2 mm의 두께를 지닌 알루미늄 포일을 사용한 다공성 알루미늄 막의 제작이 연구되었다. 전해연마를 통한 표면처리 후 알루미늄 포일들을 0.3 M의 옥살산 용액 안에서 양극산화시켰다. 양극산화 시 용액의 온도는 9 °C로 유지시켰으며, 양극산화 전압을 40 V로부터 0.4 V까지 감소시켜가며 형성된 알루미늄 막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 관찰 결과 장시간의 양극산화 시 양극산화 전압의 크기가 1 V 이상일 경우 강한 전기분해 반응으로 인해 생성된 산화 막 표면이 파괴되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면 1 V 이하로 처리할 경우, 장시간에 걸쳐 안정적으로 양극산화시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이 실험을 통해 얇은 알루미늄 포일의 경우 두꺼운 알루미늄 판과 달리 장시간의 양극산화를 통해 다공성 알루미늄 막을 형성하기 위해선 1 V 이하의 낮은 전압이 요구되는 것을 확인할 수 있었다. 알루미늄 막에 형성된 기공의 길이는 양극산화 시간에 비례함으로 장시간의 양극산화 과정을 통해 high aspect ratio를 지닌 나노구조를 제작하는 데 필요한 나노템플레이트로 사용될 수 있으리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 국민대학교 교내연구비를 지원받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- [2] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, and J. S. Gode, *Nature*, **272**, 433 (1978).
- [3] H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
- [4] G. Patermarakis and K. Moussoutzanis, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 737 (1995).
- [5] C.-Y. Chen, S.-Y. Chen, and D.-M. Liu, *Acta Mater.*, **47**, 2717 (1999).
- [6] G. E. Thompson, *Thin Solid Films*, **297**, 192 (1997).
- [7] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, and K. Nielsch, *Nature Mat.*, **5**, 741 (2006).
- [8] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999).
- [9] J. S. Suh and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2047 (1999).
- [10] H. J. Fan, W. Lee, R. Scholz, A. Dadgar, A. Krost, K. Nielsch, and M. Zacharias, *Nanotechnology*, **16**, 913 (2005).
- [11] J. Liang, H. Chik, A. Yin, and J. Xu, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2544 (2002).
- [12] Y. D. Wang, K. Y. Zang, S. J. Chua, and C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 241922 (2006).
- [13] N. Pavenayotin, M. D. Stewart, Jr., J. M. Valles, Jr., A. Yin, and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 193111 (2005).
- [14] M. D. Stewart, Jr., Z. Long, J. M. Valles, Jr., A. Yin, and J. M. Xu, *Physical Review B*, **73**, 092509 (2006).
- [15] D. Gong, V. Yadavalli, M. Paulose, M. Pishko, and C. A. Grimes, *Biomed. Microdevices*, **5**, 75 (2003).
- [16] S. Kipke and G. Schmid, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 1184 (2004).
- [17] A. P. Lee, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
- [18] C. Brändi, T. F. Jaramillo, A. Ivanovskaya, and E. W. McFarland, *Electrochem. Acta*, **47**, 553 (2001).
- [19] J. Park and S.-W. Ryu, *Sae Mulli*, **52**, 232 (2006).

Fabrication of Porous Aluminum Oxide Using Flexible Thin Aluminum Foils

Young-Ok Park, Seung-Woo Kim, and Taejoon Kouh*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 January 2007, in final form 14 February 2007)

We have fabricated porous aluminum oxide using flexible and thin aluminum foils with thickness of 0.025 and 0.2 mm. These foils were anodized with 0.3 M oxalic acid solution after being electropolished with ethanol/perchloric acid. During the anodization, the temperature of the electrolyte was maintained at 9 °C and the anodization voltage was varied between 0.4 and 40 V. The surface of the anodized aluminum oxide was studied with a scanning electron microscope. From the scanning electron micrograph, we observed that when the voltage applied was above 1 V for a long period of time, due to a strong electrolysis reaction in electrolyte, the surface of the anodized oxide was destroyed. However, when the anodization voltage was less than 1 V, the anodization process was very stable and lasted much longer. Our results show that for a thin aluminum foil, unlike a thick plate, one requires small anodization voltage less than 1 V to form a porous aluminum oxide for long anodization time.

Keywords : porous aluminum oxide, anodization, aluminum foil