

초기 산화 피막의 형성이 다공성 알루미늄 막 제작에 미치는 영향

박영욱 · 김철성 · 고태준*

국민대학교 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861, 136-702

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 2월 1일 최종수정본 받음)

본 논문에서는 초기 산화 피막의 형성이 전기화학적 방법을 이용한 다공성 알루미늄 막 제작에 미치는 영향을 살펴보았다. 다공성 알루미늄 막의 제작은 전해 연마된 알루미늄 포일을 사용하여 두 차례의 양극산화 과정을 통해 이루어졌으며 양극산화 시 초기 산화 피막이 알루미늄 막 표면의 기공구조형성에 미치는 영향을 알아보고자 일차 양극산화 전 1V의 낮은 전압으로 약 10 nm 두께의 산화 피막을 형성하였다. 이후 옥살산 용액 안에서 40V의 전압으로 양극산화 과정을 수행한 결과 양극산화 반응은 매우 안정적이었으며 측정된 양극산화 전류 역시 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 이와 달리 초기 산화 피막이 형성되지 않았을 경우 양극산화 과정은 매우 불안정하였으며 양극산화 과정동안 전류가 계속적으로 증가함을 보였다. 이러한 결과를 통해 알루미늄 포일 표면에 초기 산화 피막을 형성함으로써 전기장의 불균일한 분포에 의해 발생하는 표면 손상을 방지하며 안정적인 양극산화 과정을 통해 다공성 알루미늄 산화 막을 제작할 수 있음을 확인하였다.

주제어 : 다공성 알루미늄 막, 양극산화, 산화 피막

I. 서 론

최근 나노 기술에 대한 큰 관심이 집중되면서 나노 구조체 제작에 관한 많은 연구들이 진행되어오고 있다. 나노소자 연구에 주로 이용되는 주사전자빔기법과 같은 기존 나노 공정들은 마이크로미터 이하의 나노 구조체를 제작하기에는 적당하나 순차적 공정이라는 점에서 제약을 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 새로운 공정 기술개발이 시도 되고 있으며 그 중 전기화학적 방법을 이용한 산화알루미늄 제작이 큰 관심을 받고 있다.

양극산화 법에 의해 생성된 알루미늄 막은 고밀도의 균일한 다공성 구조를 이루고 있으며 이때 형성된 기공들은 나노미터 크기를 지니게 된다. 나노미터 크기를 지닌 기공들로 구성된 다공성 알루미늄 막은 다수의 미세구조를 단일공정으로 제작할 수 있는 템플레이트로서 응용이 가능하리라 기대되며 이에 큰 관심을 모으고 있어 알루미늄 막 형성에 대한 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 또한 두 차례에 걸친 알루미늄 막의 양극산화과정은 매우 균일한 크기를 지니며 규칙적으로 배열된 기공구조를 가능하게 한다[1]. 기공들의 크기와 깊이는 전해질, 전압, 온도, 양극산화시간 등 양극산화 조건에 따라서 쉽게 조절 가능하므로 양극산화 법으로 생성된 다공성 알루미늄 막은 다양한 나노구조와 나노소자 제작을 실현가능하게 할 것이다. 이미 다공성 알루미늄 템플레이트를 이용하여 탄소나노 튜브[2, 3]나 정렬된 양자점 나노구조체[4, 5]들의 제작뿐만 아니라 에너지 저장[6] 및 바이오센서[7] 등 다양한

분야에서의 응용이 시도되고 있다. 이외에도 다공성 알루미늄 막은 미세 자성 어레이와 같은 자성 나노 구조체의 제작에도 이용될 수 있을 것이다.

알루미늄 막의 응용과 더불어 양극산화 시 생성되는 알루미늄 막의 형성에 대한 기초적인 연구들이 수행되어 오고 있으며 이러한 연구들을 바탕으로 보다 다양한 형태의 알루미늄 미세 구조 제작이 시도되어 오고 있다[8]. 양극산화 법을 통한 알루미늄 막 제작 시 최초 알루미늄의 표면 상태에 따라 부분적으로 나타나는 불균일한 양극산화 전류의 흐름과 이에 따른 심한 발열현상으로 인하여 균일한 기공 구조의 형성보다는 기공 내부의 장벽층의 반응을 활성화시켜 기공의 발생과 함께 알루미늄 막의 손상이 유발되는 것이 보고된 바 있다[8, 9]. 이러한 현상은 다공성 알루미늄 막 제작에 있어 커다란 문제점으로 나타난다. 양극산화 시 나타나는 알루미늄 막 표면의 손상문제를 해결해 보고자 본 연구에서는 1V의 낮은 전압으로 알루미늄 표면에 얇은 산화 막을 생성시킨 후 이러한 초기 산화 피막이 양극산화 법을 통한 알루미늄 막을 제작 할 때 미치는 영향을 양극산화 전류 측정과 양극산화된 알루미늄 막의 표면 관찰을 통하여 살펴보았다.

II. 실험 방법

0.5 mm(Alfar Aesar, 99.9995 %)의 두께를 가진 고순도의 알루미늄 포일을 사용하여 다공성 알루미늄 막을 제작하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 2.5 mm의 두께를 가진 흑연(Alfar Aesar, 99.95 %)을 음극으로 사용하였으며 알루미늄 포일과 흑연은 아세톤에 넣어 초음파 세척기로 1분간 세척하

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

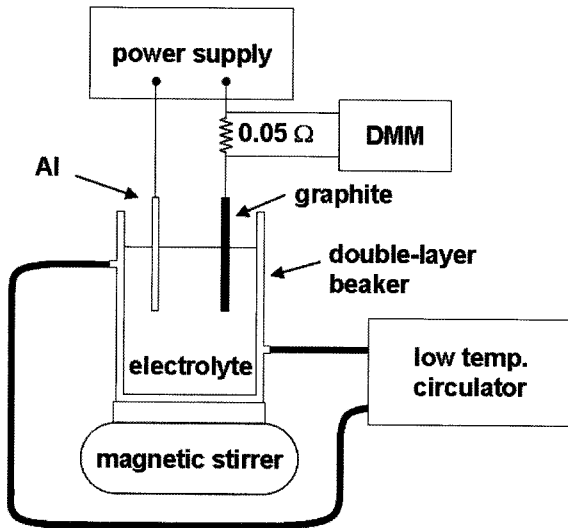


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for the anodization process.

였다. 이후 5 : 1의 에탄올/피염소산 용액 안에서 18 V의 전압으로 3분간 전해연마 하여 알루미늄 포일의 표면을 경면 마무리하였다. 본 연구에서 사용한 전해질 용액은 0.3 M의 옥살산 용액을 사용하였으며 옥살산 용액의 경우 40 V의 양극산화 전압이 가장 적절한 조건으로 알려져 있으며 이 경우 지름 50~60 nm 사이의 기공이 형성된다[10-13]. 안정적인 양극산화 반응을 위하여 이중 재킷 비커의 바깥벽에 저온항온 수조를 사용하여 냉각수를 순환시킴으로써 용액의 온도를 5 °C로 유지하였으며, 공정이 진행되는 동안 자석 교반기로 계속적으로 저어주었다.

초기 산화 피막이 양극산화 법을 통해 제작된 다공성 알루미늄 막 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 일차 양극산화 전 1 V의 낮은 전압으로 2시간 동안 매우 얇은 초기 산화 피막을 형성하였으며 이때 주사전자현미경으로 관찰된 산화 피막의 두께는 약 10 nm이었다. 이후 10 V 간격으로 45분에 걸쳐 40 V로 양극산화 전압을 증가시켰다. 1차 양극산화 후 0.4 M의 인산과 0.2 M의 크롬산에 넣어 60 °C에서 30분 동안 식각과정을 거쳤으며 그 후 1차 양극산화와 동일한 조건에서 1~2시간 동안 2차 양극산화 과정을 수행하였다. 비교를 위하여 초기 산화 피막 형성 단계를 거치지 않고 전해 연마 직후 40 V의 일정한 전압 하에서 양극 산화시킨 알루미늄 막과 초기 산화 피막 없이 양극산화 전압을 10 V 간격으로 45분 동안 40 V로 증가시켜 알루미늄 막을 제작하였다. 각각의 경우에 대해 모두 양극산화 시 흐르는 양극산화 전류를 측정하였으며 또한 주사전자현미경을 사용하여 초기 산화 피막이 양극산화 과정 중 알루미늄 표면에 미치는 영향을 확인하고 초기 산화 피막의 형성에 의해 나타나는 차이점을 관찰하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2에서는 1 V로 얇은 산화 피막이 표면에 형성된 후 양극산화 공정이 수행된 시료와 표면처리 없이 양극산화 공정을 수행한 시료의 양극산화시간에 따른 전류밀도 변화를 보여주고 있다. Fig. 2(a)는 초기 표면처리 없이 40 V부터 양극

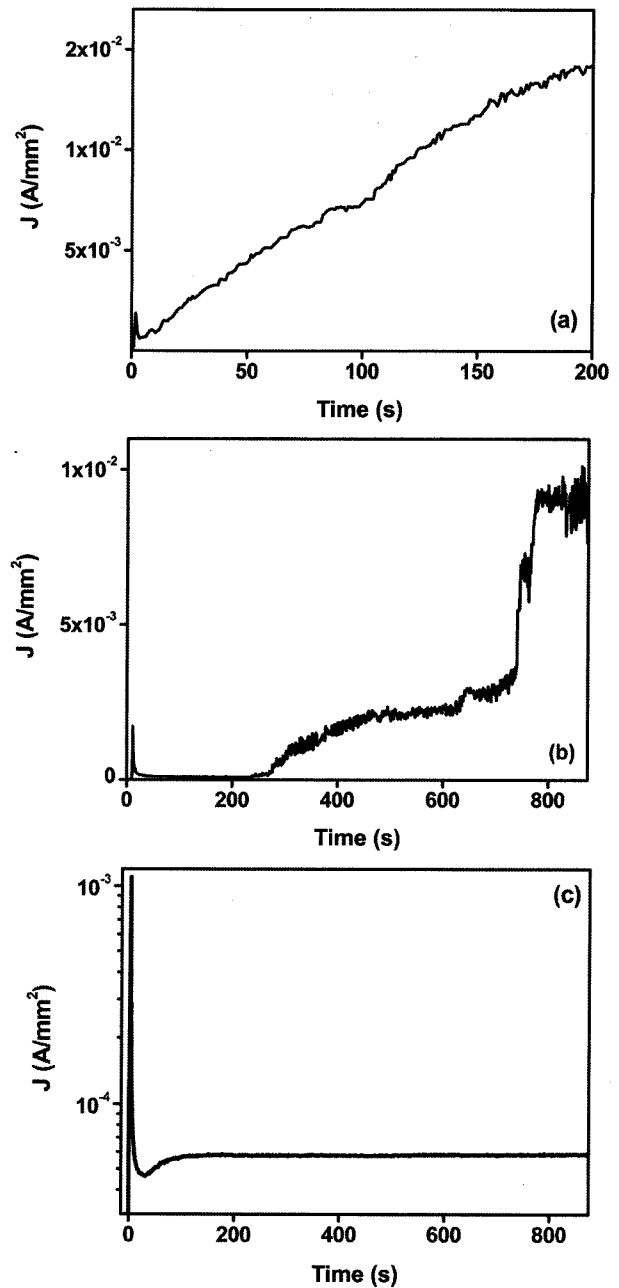


Fig. 2. Anodization current density vs. time at 40 V. The current density was measured (a) without the formation of the initial oxide layer, (b) without the initial oxide layer and with the voltage increased in steps of 10 V up to 40 V in 45 minutes, and (c) with the initial oxide layer formed at 1 V for 2 hours.

산화 과정을 수행하였을 때 측정된 결과이며, 이 경우 후연판과 알루미늄 포일은 매우 격렬히 반응함과 동시에 표면에 기포가 발생하였으며 양극산화 시작 이후 지속적으로 양극산화 전류가 증가하여 200초 후 약 0.02 A/mm^2 에 도달한다. 지속적인 양극산화 전류의 증가는 이후 육안으로 식별이 가능할 정도의 큰 구멍을 생성하게 된다. Fig. 2(b)에서는 1 V의 초기 표면처리 없이 10 V 간격으로 40 V까지 45분 동안 양극산화 전압을 증가시킨 후 40 V에서 양극산화 하였을 때 측정된 전류 밀도의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다. 이 경우 양극산화 공정의 시작과 동시에 약 4초 동안 급격한 전류($\sim 2 \times 10^{-3} \text{ A/mm}^2$)의 증가를 보인 후 바로 10^{-4} A/mm^2 의 낮은 양극산화 전류밀도로 감소하고 4분 동안 안정된 값을 유지한다. 하지만 이후 Fig. 2(a)와 같이 양극산화 시간이 지속적으로 증가하였을 때 알루미늄 포일이 격렬한 전기분해 반응을 나타내기 시작하며 알루미늄 포일 표면에서의 많은 기포의 발생과 함께 전류 값이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(c)의 경우에는 일차 양극산화 전 1 V로 두 시간 동안 시료 표면에 10 nm 두께의 산화 피막을 생성한 후 Fig. 2(b)와 마찬가지로 10 V 간격으로 40 V까지 45분 동안 전압을 올려주었으며 이후 40 V의 일정한 전압 하에서 양극산화 과정을 수행하였을 때 측정된 전류밀도 변화를 나타내고 있다. 이 경우에도 처음 4초 동안 약 10^{-3} A/mm^2 정도의 산화 전류의 급격한 증가를 보였으나 4초 이후부터는 약 $6 \times 10^{-5} \text{ A/mm}^2$ 의 매우 안정적이며 낮은 양극산화전류를 지속적으로 유지하는 것을 알 수 있다.

양극산화 전류밀도의 측정이외에도 초기 산화 피막 형성이 알루미늄 막 표면에 미치는 영향을 살펴보기 위해 주사전자현미경을 사용하여 각 시료들의 표면을 관찰하였다. Fig. 3(a)와 (b)에서는 1 V의 초기 표면처리 없이 40 V의 일정한 전압에서 양극산화 하였을 때와 10 V 간격으로 40 V까지 45분 동안 전압을 증가시킨 후 40 V의 양극산화 전압에서 양극산화 하였을 때 형성된 알루미늄 막의 표면을 보이고 있다. 이 경우 국소적으로 집중된 높은 양극산화 전류에 의해 유발된 전해액의 부분적 침식작용으로 인한 심한 알루미늄 막 표면의 손상을 보여 주고 있다. Fig. 3(c)에서는 1 V의 표면처리를 거친 시료의 표면을 나타내고 있으며 Fig. 2(c)에서 측정된 바와 같이 매우 안정적이고 낮은 양극산화전류에 의해 표면의 손상 없이 양극산화 과정이 진행된 것을 알 수 있다.

양극산화 과정을 통한 다공성 알루미늄 막의 형성의 경우 초기 알루미늄 표면에 작은 기공들의 생성과 동시에 형성된 기공들을 중심으로 양극산화 전류가 집중되게 되며 이러한 과정이 지속적으로 진행되는 동안 수반되는 기공 주위의 발열 반응과 함께 전기화학적 반응이 더욱 활발히 일어나 기공이 자라게 된다. 알루미늄 표면에 형성되는 기공들이 균일한 밀

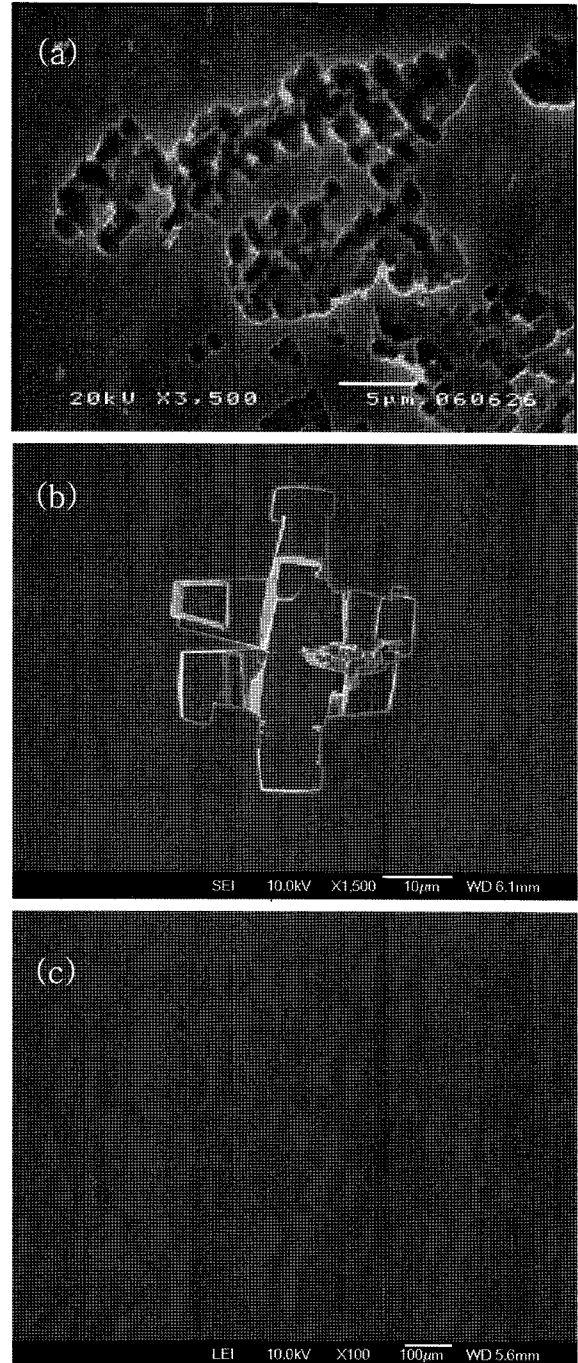


Fig. 3. Scanning electron micrograph of aluminium oxide after the first anodization step. The anodization was done at 40 V (a) without the initial oxide layer, (b) without the initial oxide layer and with the voltage increased in steps of 10 V up to 40 V in 45 minutes, and (c) with the initial oxide layer formed at 1 V for 2 hours.

도와 크기를 가진 구조로 표면 전체에 걸쳐 자라기 위해서는 반드시 초기에 형성되는 기공구조가 균일한 크기와 밀도로 형성되어야 한다. 만약 양극산화 시 양극산화 전류가 특정 부분에 집중되어 불균일한 전류 흐름을 초래할 경우 기공구조

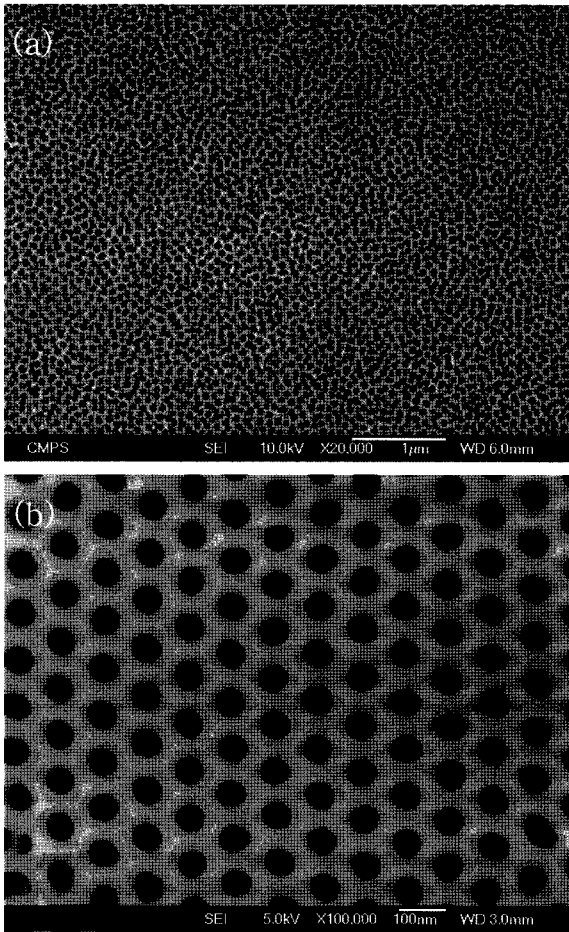


Fig. 4. Scanning electron micrograph of anodized aluminium oxide with the initial oxide layer prepared before the anodization process (a) after the first anodization step and (b) after the second anodization step.

가 넓은 면적상에 형성되지 못하고 양극산화 반응이 국부적으로 진행될 수 있으며 이러한 반응이 계속될 경우 심한 표면 손상과 함께 균일한 기공구조의 형성을 방해하게 된다. Fig. 3(c)와 같이 1 V의 낮은 전압에서 형성된 얇은 산화 막은 양극산화 시작 시 전체 알루미늄 표면을 보호하며 부분적으로 양극산화 전류가 집중되는 것을 방지하여 장시간동안 안정적인 양극산화 과정을 가능하게 한다.

Fig. 4(a)에서는 일차 양극산화 전 1 V로 두 시간 동안 시료 표면에 얇은 산화 피막을 생성한 후 12시간 동안의 안정적인 일차 양극산화 과정을 거친 알루미늄 막의 표면을 보여주고 있다. 비록 일차 양극산화 과정 후 형성된 기공들의 배열은 높은 정렬도를 나타내고 있지는 않으나 초기 산화 피막의 형성을 통해 장시간에 걸친 양극산화 과정에도 불구하고 안정적으로 자란 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)에서는 식각과 이차 양극산화 과정을 통해 형성된 다공성 알루미늄 막을 보여주고 있다. 두 차례의 양극산화 과정을 통해 정렬되고 균

일한 크기를 지닌 다공 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었으며 형성된 기공사이 간격은 대략 100 nm이며 기공의 지름은 약 50 nm인 것을 알 수 있었다.

본 논문에서는 1 V의 낮은 전압을 통해 형성된 얇은 산화 피막이 다공성 알루미늄 막 생성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 양극산화 과정 동안의 전류밀도와 양극산화 이후 나타난 알루미늄 막 표면의 변화를 관찰하였다. 양극산화 과정 전 형성된 초기 산화 피막을 통해 높은 양극산화 전류의 불균일한 흐름을 방지하고 안정적으로 양극산화 과정을 지속시킬 수 있었으며 균일한 다공구조가 형성됨을 알 수 있었다. 이러한 초기 알루미늄 포일의 표면 처리는 장시간에 걸친 전기화학적 반응에 의해 나타날 수 있는 알루미늄 막의 손상을 방지할 수 있으며 이를 통해 넓은 면적에 걸쳐 형성된 다공성 알루미늄 막을 이용한 나노 자성 접합 어레이와 같은 다양한 고밀도의 균일한 미세 구조체의 제작이 가능하게 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 국민대학교 교내연구비를 지원받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Hideki Masuda and Kenji Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
- [2] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999).
- [3] J. S. Suh and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2047 (1999).
- [4] J. Liang, H. Chik, A. Yin, and J. Xu, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2544 (2002).
- [5] Y. D. Wang, K. Y. Zang, S. J. Chua, and C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 241922 (2006).
- [6] G. L. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, and C. R. Martin, *Nature*, **393**, 346 (1998).
- [7] F. Mastsumoto, K. Nishio, and H. Masuda, *Adv. Mater.*, **16**, 2105 (2004).
- [8] W. Lee, R. Ji, U. Gosele, and K. Nielsch, *Nature Mat.*, **5**, 741 (2006).
- [9] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, and H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B473 (2004).
- [10] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
- [11] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999).
- [12] C. Brändi, T. F. Jaramillo, et al., *Electrochem. Acta*, **47**, 553 (2001).
- [13] J. Park and S.-W. Ryu, *Sae Mulli*, **52**, 232 (2006).

Effect of the Formation of an Initial Oxide Layer on the Fabrication of the Porous Aluminium Oxide

Youngok Park, Chul Sung Kim, and Taejoon Kouh*

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

(Received 15 January 2008, in final form 1 February 2008)

We have investigated the effect of the formation of an initial oxide layer on the fabrication of the porous aluminium oxide. The porous aluminium oxide was fabricated by two-step anodization process with a electropolished aluminium foil. Before the first anodization step, the initial oxide layer with thickness of 10 nm was formed under the applied voltage of 1 V and later the anodization was continued under 40 V using oxalic acid solution. With the formation of the initial oxide layer, the anodization process was stable and the anodization current was constant throughout the process. In case of the absence of the initial oxide layer, the anodization was very unstable and the continuous increase in the anodization current was observed. This indicates the formation of the initial oxide layer on the aluminium surface prevents the burning of the surface due to the nonuniform distribution of the applied electric field, and allows the stable anodization process required for the porous aluminium oxide.

Keywords : porous aluminium oxide, anodization, thin oxide layer