

Si 기판에 제작된 AAO 박막의 기공 형성 최적화에 관한 연구

A Study of Pore Formation of AAO Film on Si Substrate with Optimizing Process

권순일¹, 양계준¹, 송우창², 이재형³, 임동건^{1,a}

(Soon-Il Kwon¹, Kea-Joon Yang¹, Woo-Chang Song², Jae-Hyeong Lee³, and Dong Gun Lim^{1,a})

Abstract

AAO films were fabricated on two kinds of substrates such as Al/SiO₂/Si and Al/Ni/Ti/Si. To obtain well-aligned AAO film, we optimized process condition for buffer layer, electrolyte and voltage. In the case of oxalic acid, the AAO film with pore size of approximately 45 nm was obtained at voltage of 40 V, temperature of 10 °C, oxalic acid of 0.3 M and widening time of 60 min. Then the thickness of barrier is less than 600 nm. In the case of sulfuric acid, the AAO film has pore size of 40 nm and barrier thickness of 400 nm with optimum conditions such as voltage of 25 V, temperature of 8 °C, sulfuric acid of 0.3 M and widening time of 60 min.

Key Words : Anodization, AAO film, Pore, Oxalic acid, Sulfuric acid

1. 서론

AAO(Anodic Aluminum Oxide)는 알루미늄을 양극산화 하여 알루미늄 산화막을 제조하는 것으로 사용하는 전해질(electrolyte)이나 가해주는 전압(voltage)에 따라 형성되는 기공의 크기가 다양하게 변화되며, 기공의 배열도 규칙적으로 잘 정렬할 수 있다[1-3]. 따라서 탄소나노튜브(carbon nanotube) [4,5] 금속 나노점(metal nanotube)[6], 금속 나노선(metal nanowire)[7] 제조 등에 많이 이용되고 있으며, 자기 기억 매체(magnetic recording media)[8], 광전자 장치(photoelectronic device)[9], 광학장치(optical device)[10] 등 튜브 내에 삽입시키는 물질의 특성에 따라 응용가능성은 크다고 볼 수 있다. 특히 최근에는 금속이나 반도체가 아닌 나노크기의 유기물 제조의 연구에도

적용되고 있다. AAO 나노튜브를 이용한 유기구조물은 그 종류가 대단히 많기 때문에 금속이나 반도체에 국한되어있던 신소재 물질 개발이 더욱 확대 될 것으로 생각된다. 나노 구조에 대한 전기화학적인 제조법은 경제적인 비용절감과 조작성의 간편함, 높은 생산성, 그리고 복잡한 형상에 대한 유연성 때문에 새롭게 각광받고 있다[11]. 하지만 나노 기술이 실용화되기 위해서는 균일한 크기의 나노재료의 제조방법을 개발해야하고, 자기 조립화를 통해 나노구조를 이룩하기 위한 기술 개발, 생성된 나노물질을 원하는 위치로 조작하여 원하는 기능 수행을 하는 등의 과제를 해결해야 한다.

본 논문에서는 여러 분야에 응용이 가능한 Si 기판에 잘 정렬된 AAO 박막을 제작하기 위하여 Al과 Si 사이의 버퍼층 영향 분석과 옥살산(C₂H₂O₄) 및 황산(H₂SO₄) 전해액을 이용한 공정을 최적화 하였다.

- 1. 충주대학교 전자공학과 (충북 충주시 이류면)
- 2. 충주대학교 BINT 신기술연구소
- 3. 군산대학교 전자정보공학부
- a. Corresponding Author : dglim@cjnu.ac.kr
- 접수일자 : 2008. 1. 17
- 1차 심사 : 2008. 3. 17
- 심사완료 : 2008. 4. 24

2. 실험

AAO 박막을 제작하기 위해 n형 Si 기판에 2 μm 두께의 Al을 증착한 후 양극산화를 실시하였다. 전처리 과정으로써 유기물 제거를 위해 초음파세척기

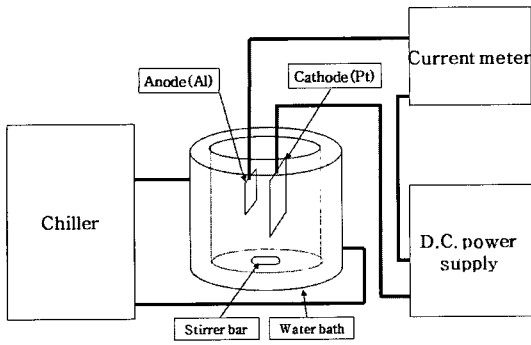


그림 1. 양극산화를 위한 실험장치.
Fig. 1. Experiment system for anodization.

를 이용하여 아세톤과 메탄올에 각각 5분 동안 처리하였고, 탈이온수로 세척을 하였다. 전처리된 Al 박막을 그림 1과 같은 실험장치에서 0.3 M 옥살산 전해용액과 0.3 M 황산 전해용액을 이용하여 전압, 전류, 시간을 각각 변화시키며 2단계로 양극산화 하였다. 반응 시 발생하는 열로 인해 전해질의 온도가 변할 수 있으므로 온도유지를 위해 교반기와 항온조를 사용하였고, 사용된 전극은 티타늄에 백금이 코팅된 전극이고, 양극산화동안 전류 변화를 측정하기 위해 전류계를 설치하였다.

규칙적인 AAO 박막을 만들기 위해서 Masuda의 2단계 양극산화 법을 사용하였다. 먼저 표면에 불규칙한 다공층을 만들기 위해 첫 번째 양극산화를 한 후 60 °C 에서 6 wt.% 인산(H_3PO_4) 과 1.8 wt.% 크롬산(H_2CrO_4) 혼합용액으로 불규칙한 Al_2O_3 층을 제거한다. Al 표면에 형성된 장벽층의 흔적들을 틀로 하여 다시 첫 번째와 같은 환경에서 두 번째 양극산화를 하여 규칙적인 기공을 형성 하였다. 2차 양극산화까지 끝난 모든 AAO 박막은 기공의 크기가 매우 작아 기공의 크기를 넓혀주기 위해 0.1 M H_3PO_4 용액에 담궈 와이드닝(widening)을 하였고 각 과정마다 탈이온수로 세척을 하였다.

AAO 박막의 제작에서 기판에 따른 영향을 보기 위해 두가지의 샘플을 준비 하였다. 첫 번째 샘플은 Si 기판위에 먼저 Ti와 Ni층을 RF 스퍼터링 방식으로 증착한 뒤 그 위에 Al을 약 2 μm 두께로 증착 하였다. Ti 층은 Si 기판과 Ni 층의 완화층으로 사용하였으며, Ni 층은 탄소나노튜브를 성장용을 위한 촉매 층으로 사용하였다. 두 번째 샘플은 Si 기판위에 절연층인 SiO_2 층을 올린 후 첫 번째 샘플과 마찬가지로 약 2 μm 두께의 Al을 증착하

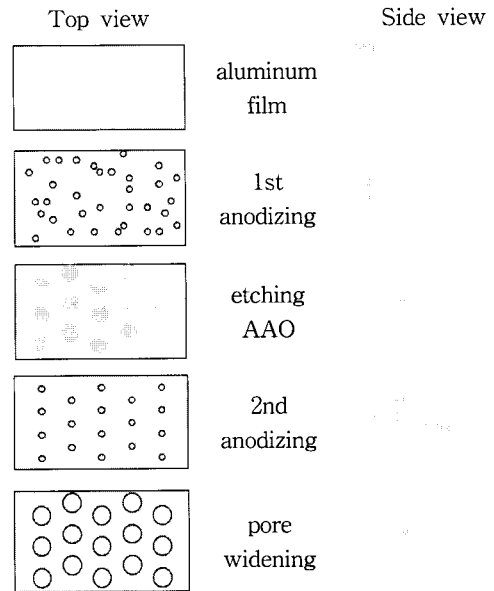


그림 2. AAO 박막 제작공정의 모식도.
Fig. 2. Schematic of process for formation of AAO film.

였다. 이렇게 준비된 두개의 기판을 가지고 양극산화를 통하여 AAO 박막을 형성하였다. AAO 박막 제작 공정에 대한 전체 모식도를 그림 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 버퍼층에 따른 양극산화시 전류 변화

Al 박막의 양극산화는 기판의 전기전도적인 성질에 의하여 달라진다. 그림 3(a)는 Si 기판위에 Ti를 증착한 후 그 위에 촉매층인 Ni를 증착한 후 Al 박막을 올린 샘플을 양극산화 할 때의 전류곡선을 나타낸 것이고, 그림 3(b)는 Si 기판위에 절연층인 SiO_2 를 증착한 후 그 위에 Al 박막을 올린 샘플을 양극산화 할 때의 시간에 따른 전류곡선이다. 양극산화 후 증착된 Al이 모두 알루미늄이 되는 시점에서 그림 3(a)와 (b)는 서로 다른 전류특성을 보여준다. 그림 3(a)의 경우 반응 종료 시점에 접근할 때 장벽층과 기판의 사이에 빈공간이 생기게 된다. 이곳으로 전해용액이 침투하여 금속층인 Ni층과 직접적인 접촉을 하게 되고, 감소한 전기적 저항 때문에 전류가 급속도로 상승하게 된다.

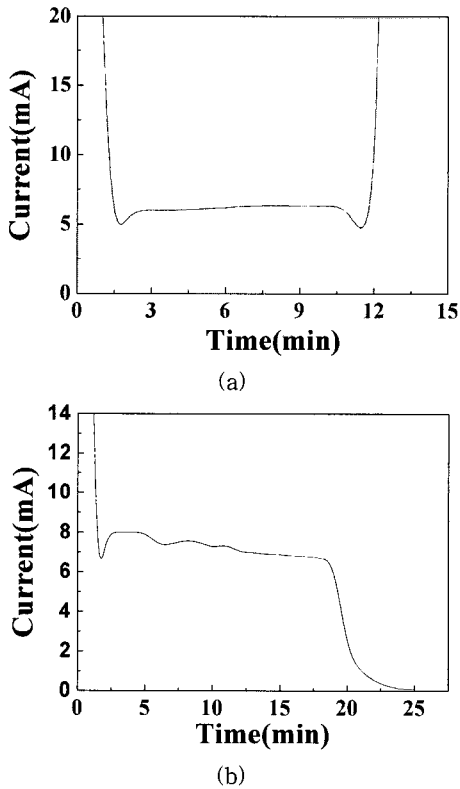


그림 3. (a) Al/Ni/Ti/Si 기판과 (b) Al/SiO₂/Si 기판 양극산화 시 전류곡선.
 Fig. 3. Current curve of anodization on (a)Al/Ni/Ti/Si (b)Al/SiO₂/Si substrate.

화학적 안정성이 떨어지는 기판은 산화 되고, AAO 장벽층이 무너지거나 기판에서의 분리 작용이 일어난다. 이는 또한 불안정한 AAO 박막 형성의 주 요인으로 작용하게 될을 알 수 있다. 하지만 AAO 박막 제조시 Al/SiO₂/Si 기판을 사용한 경우가 절연층인 SiO₂ 층의 영향으로 가장 안정된 반응을 보임을 알 수 있다.

그림 3(b)의 경우는 장벽층(barrier layer)은 Al 파의 반응이 모두 끝난 후 절연층인 SiO₂ 기판과 접촉하게 되고, 더이상 전류가 흐르지 않게 된다. 즉, Al 박막의 모든 Al이 알루미늄산화 되고 이로인해 양극 산화에 의한 화학적 반응은 종료된다.

3.2 옥살산 전해액에서 전압변화에 따른 영향

RF 스퍼터를 이용하여 Si 웨이퍼 위에 2 μm 두께로 증착한 Al을 C₂H₂O₄ 전해액에서 양극산화시 전압변화에 따른 영향을 그림 4에 나타내었다.

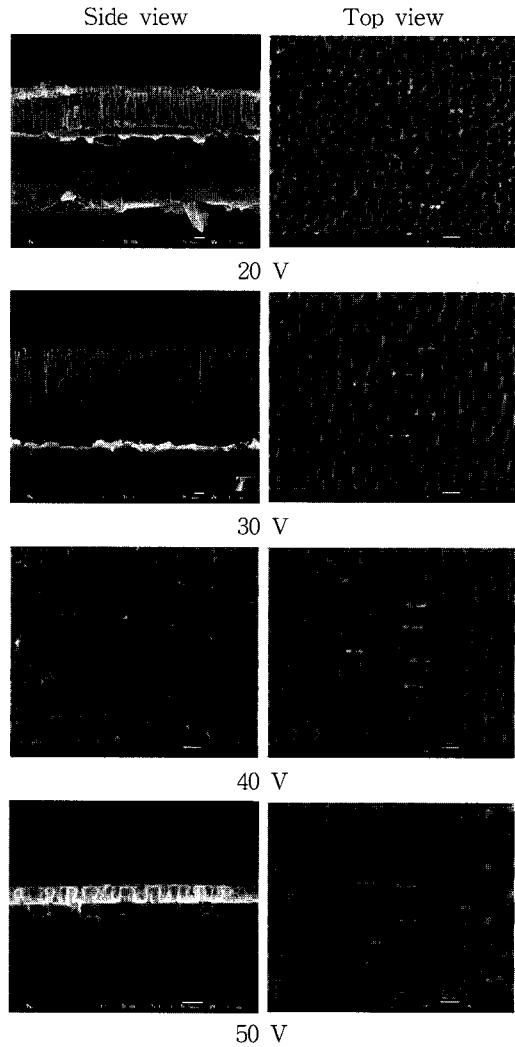


그림 4. H₂C₂O₄ 수용액에서 제조된 AAO 박막의 전압변화에 따른 SEM 이미지.
 Fig. 4. SEM image of manufactured AAO film on voltage condition in oxalic acid solution.

그림 4에 나타난 샘플은 모두 같은 조건에서 양극산화의 전압값만을 변수로 두고 실험한 결과이다. 전기화학반응은 법칙에 의하여 가해진 전압량에 비례하여 막이 생성되며 막의 두께도 결정된다. 실험결과에서 양극산화의 전압이 높아질수록 기공의 크기와 깊이가 달라짐을 알 수 있다.

20 V의 전압으로 양극산화를 실시한 샘플은 기공크기 25 nm 일때, 높이 약 900 nm가 될 뚫렸고,

30 V의 전압으로 양극산화를 실시한 샘플은 기공 크기 약 35 nm 에서 약 370 nm 높이가 덜 뚫렸으며, 50 V의 전압으로 양극산화를 실시한 샘플은 기공크기 56 nm 에서 과도하게 뚫려 장벽층이 75 nm 정도 밖에 남지 않은 반면 40 V의 전압으로 실시한 샘플은 기공크기 약 45 nm 에서 높이 820 nm 정도의 장벽층을 가지는 안정된 AAO 박막이 형성되었음을 볼 수 있다. C₂H₂O₄ 수용액에서 안정된 AAO 박막을 가지는 최적조건을 표 1에서 나타내었고, 표 1과 같은 최적조건으로 제작된 AAO 박막의 이미지를 그림 5에서 나타내고 있다.

3.3 황산 수용액에서 양극산화 시간에 따른 영향

그림 6에 나타난 샘플은 25분의 양극산화시간을 1차와 2차의 차이를 두고서 높이 변화에 목적을

표 1. 옥살산 수용액에서 만들어진 AAO 박막의 최적조건.

Table 1. Optimum condition of manufactured AAO film in the oxalic acid solution.

	용액	시간 (min)	온도 (°C)	전압 (V)
first anodization	C ₂ H ₂ O ₄ 0.3 M (18.91 g)	10	10	40
etching	H ₃ PO ₄ +H ₂ CrO ₄ 6 wt.%+1.8 wt.% (10.5 ml+4.5 ml)	40	60	-
second anodization	C ₂ H ₂ O ₄ 0.3 M (18.91 g)	10	10	40
widening	H ₃ PO ₄ 1 M (6.74 ml)	60	30	-

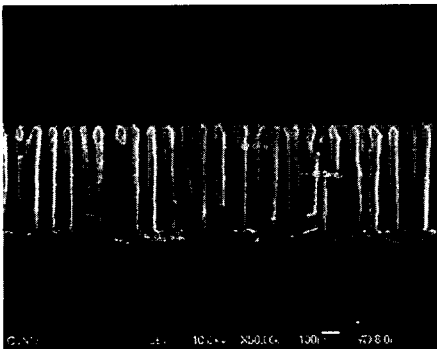
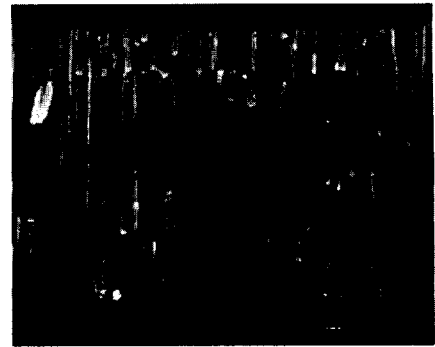
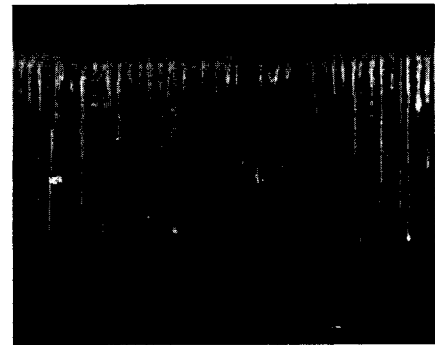


그림 5. 옥살산 수용액에서 최적의 조건으로 만들어진 AAO 박막의 이미지.

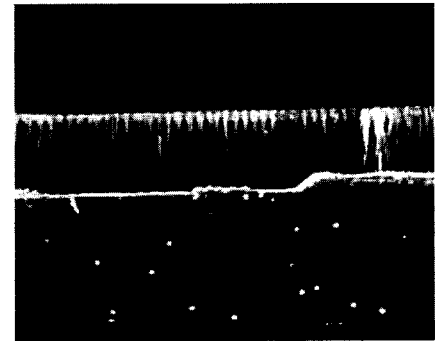
Fig. 5. Image of manufactured AAO film with optimum condition in the oxalic acid solution.



(a) 1차 : 10 min, 2차 : 15 min



(b) 1차 : 15 min, 2차 : 10 min



(c) 1차 : 20 min, 2차 : 7 min

그림 6. H₂SO₄ 수용액에서 제조된 AAO 박막의 1차, 2차 양극산화 시간 변화에 따른 SEM 이미지.

Fig. 6. SEM images of involvement in 1st, 2nd anodizing time of manufactured AAO film in sulfuric acid solution.

두고 실험한 결과이다. 1차 양극산화를 10분, 15분, 20분씩을 실시하고 2차 양극산화를 25분에 비례하여 그 차이만큼을 실시하였다.

그 결과 첫 번째 샘플은 1550 nm, 두 번째는

1050 nm, 세 번째는 440 nm의 장벽층을 가지는 AAO 박막이 형성되었음을 볼 수 있다. 양극산화 시간이 길수록 장벽층이 더 깊이 뚫리게 되어 결국은 더 낮은 장벽층을 가지는 AAO 박막을 형성할 수 있음을 알 수 있다. 양극산화에 의해 장벽층의 두께는 시간에 따라 조절이 가능하지만 기공의 지름은 양극산화의 시간이 길어지면 전해질 용액이 오랫동안 접촉해 있는 기공윗부분의 지름이 확장된다. 따라서 안정된 장벽층의 높이와 기공의 지름을 얻으려면 전압과 시간을 적절히 조절하여 AAO 박막의 기공 크기와 높이를 제어할 수 있다. H₂SO₄ 수용액에서 양극산화시간에 따라 안정된 AAO 박막을 가지는 최적조건을 표 2에서 나타내었고, 최적조건으로 제작된 이미지를 그림 7에서 나타내고 있다.

표 2. 황산 수용액에서 만들어진 AAO 박막의 최적조건.

Table 2. Optimum condition of manufactured AAO film in the sulfuric acid solution.

	용액	시간 (min)	온도 (°C)	전압 (V)
first anodization	H ₂ SO ₄ 0.3 M (8.42 ml)	20	8	25
etching	H ₃ PO ₄ +H ₂ CrO ₄ 6 wt.%+1.8 wt.% (10.5 ml+4.5 ml)	40	60	-
second anodization	H ₂ SO ₄ 0.3 M (8.42 ml)	7	8	25
widening	H ₃ PO ₄ 1 M (6.74 ml)	60	30	-

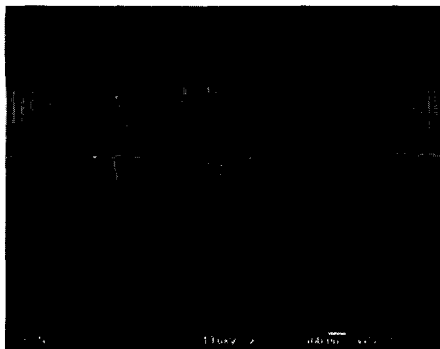


그림 7. 황산 수용액에서 최적의 조건으로 만들어진 AAO 박막의 이미지.

Fig. 7. Image of manufactured AAO film with optimum condition in the sulfuric acid solution.

4. 결론

본 연구에서는 Si 웨이퍼 위에 Al을 증착시킨 후 Al을 양극산화하여 AAO 박막을 제작하였다. Al/SiO₂/Si 기판과 Al/Ni/Ti/Si 기판의 두 기판을 사용하여 AAO 박막을 제작한 결과 Al/SiO₂/Si 기판에서는 잘 정렬된 AAO 박막을 얻을 수 있었지만, Al/Ni/Ti/Si 기판을 이용한 샘플은 양극산화 마지막에 Ni층과 만나면서 전류가 급속히 증가하여 장벽층이 무너지거나 Si 기판과 떨어져 AAO 박막을 얻기 힘들었다. 양극산화에서 양극전압이 증가할수록 셀의 크기가 커지고 깊이도 깊어져 H₂C₂O₄ 수용액에서 40 V 일 때, H₂SO₄ 수용액에서 25 V 일 때 안정된 기공들이 생성되었고, 양극산화 1차와 2차 양극산화 시간 비율을 적절히 조절하여 원하는 AAO 박막을 얻을 수 있었다.

AAO 박막은 다른 기판에 비해 버퍼층으로 SiO₂ 층이 증착된 기판이 안정된 특성을 보였고 양극산화의 전압과 시간 제어로 균일하고 높은 밀도를 가지는 안정된 AAO 박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 충주대학교 대학구조 개혁 지원 사업비(교육인적자원부지원)의 지원을 받아 수행한 연구임.

참고 문헌

- [1] X. Wang and G. Han, "Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template", *Microelectronic Engineering*, Vol. 66, p. 166, 2003.
- [2] I. Serbrennikova, P. Vanysek, and V. I. Birss, "Characterization of porous aluminum oxide film by metal electrodeposition", *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 1, p. 146, 1997.
- [3] 이재홍, 김창교, "박막 알루미늄을 이용한 규칙적으로 정렬된 나노급 미세기공 어레이 제조기술 개발", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 8호, p. 708, 2005.
- [4] Y. C. Sui, J. A. Gonzales-Seon, A. Bermudez, and J. M. Saniger, "Synthesis of

- multi branched carbon nanotubes in porous anodic aluminum oxide template", *Carbon*, Vol. 39, p. 1709, 2001.
- [5] J. S. Suh, J. S. Lee, and H. S. Kim, "Linearly joined carbon nanotubes", *Syn. metals*, Vol. 123, p. 381, 2001.
- [6] C. L. Cheng, J. S. Lin, and Y. F. Chen, "Fabrication and growth mechanism of metal(Zn, Sn) nanotube arrays and metal (Cu, Ag) nanotube/nanowire junction arrays", *Materials Letters*, Vol. 62, p. 1666, 2008.
- [7] Y. Peng and H.-L. Zhang, "Magnetic moment orientations in alpha-Fe nanowirearrays embedded in anodic aluminum oxide templates", *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, p. 7405, 2000.
- [8] S. Kawai and R. Ueda, "Magnetic properties of anodic oxide coatings on aluminum containing electrodeposited Co and Co-Ni", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 122, p. 32, 1975.
- [9] X. H. Zhang, W. Y. Lai, T. C. Wong, C. S. Lee, S. K. Wu, and H. L. Kwong, "Photoluminescence and electroluminescence of pyrazoline monomers and dimers", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 320, p. 77, 2000.
- [10] 정경환, 신훈규, 권영수, "다공성 알루미늄 박막의 나노 스케일 구조에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 3호, p. 227, 2002.
- [11] P. C. Searson and T. P. Morffat, "Electrochemical surface modification and materials processing", *Crit. Rev. Surf. Chem.*, Vol. 3, p. 171, 1994.