

알루미늄 양극산화를 이용한 육각구조로 규칙적으로 배열된 금 나노구조 제조

이준호 · 이한섭 · 최진섭*[†]

인하대학교 섬유공학과, *인하대학교 화학공학과
(2009년 1월 15일 접수, 2009년 2월 4일 채택)

Fabrication of Hexagonally Assembled Gold Nanodots Based on Anodization of Aluminum

Joon Ho Lee, Han Sub Lee, and Jinsub Choi*[†]

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
*Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received January 15, 2009; accepted February 4, 2009)

양극산화(anodization)에 의해 얻어지는 다공성 알루미늄은 균일한 규칙성의 나노 구조를 지니며, 이를 제어하는 공정이 비교적 쉽고 경제적이어서 최근 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 1차로 옥살산(oxalic acid)을 이용하여 양극 산화를 한 산화물 만들고, 이 산화물을 선택적으로 제거한 뒤 생기는 알루미늄 표면의 벌집모양의 패턴에 붕산(boric acid)을 이용하여 2차 양극산화를 하여 알루미늄 산화물 나노 돛(nanodot)을 형성하였다. 정렬된 정육면체의 모서리에 20 nm 높이의 나노 돛이 배열되어 있는 구조를 형성하기 위한 최적의 조건을 조사하였다. 알루미늄 산화물 나노 돛 층에 금을 코팅하여 육각벌집모양으로 배열된 금 나노 돛 층을 형성하였다. 이 표면은 향후 바이오센서에 적용될 것으로 기대된다.

Porous alumina prepared by anodization has been widely studied since it shows very regular nanostructures at inexpensive prices. In this article, porous alumina is obtained by anodization of aluminum in the oxalic acid. After the first formed oxide is selectively removed from the aluminum substrate, the hexagonal nanostructures on the fresh aluminum are converted to nanodots by the second anodization in boric acid. Nanodots are arrayed in the convex of the hexagonal nanostructures. The optimization condition for the fabrication of nanodots with a height of 20 nm is investigated in detail. Subsequently, a gold film is deposited on the nanodots, resulting in the formation of gold nanodots arrays which are probably interesting substrate for biosensor applications.

Keywords: anodic aluminum oxide (AAO), boric acid, nanodot

1. 서 론

양극산화(anodization)는 금속을 전기화학적으로 산화시켜 금속산화물로 만드는 기술로서 최근 다양한 크기의 나노 구조를 제조하는 기술로 각광을 받고 있다. 이는 재현성이 우수하고 경제적이며, 나노 구조의 크기 및 형상제어가 비교적 쉽기 때문이다[1]. 대표적인 예가 알루미늄을 양극산화 시켜 다공성 알루미늄(porous alumina)을 제조하는 기술로서, 1995년 일본 Masuda 연구팀이 알루미늄을 두 번 연속 양극산화 시켜 매우 정렬된 다공성 알루미늄을 제조하는데 성공하였다[2]. 이후에 다공(pore) 직경크기의 분포가 매우 일정한 다공성 알루미늄을 제작하기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다[3-11].

일반적으로 1차 양극산화를 통하여 생긴 다공성 알루미늄 층을 제거한 뒤 남은 알루미늄 표면에는 매우 잘 정렬된 패턴이 존재하며, 2차 양극산화시 1차 양극산화와 같은 조건을 사용하면 매우 정렬된 다공

성 알루미늄(Figure 1(a))을 얻는다. 그러나 최근 1차 양극산화 후 다공성 알루미늄 층을 제거한 뒤 만들어진 나노 구조를 이용하려는 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 이러한 알루미늄 표면의 패턴을 이용하여 텅스텐 마스터 스탬프(tungsten master stamp)를 제작하여 나노 임프린트(nanoimprint)제조한 후, 1차 양극산화만을 통하여 잘 정렬된 다공성 알루미늄을 제작한 바가 있으며[12] 제작된 패턴에 다른 조건의 양극산화를 통하여 큰 다공(pore)안에 작은 다공들을 정렬한 연구도 소개된 바가 있다[13]. 또한 나노 패턴에 산화구리(copper oxide) 마이크로 입자를 성장시켜 다양한 표면을 만드는 등의 다양한 연구가 진행되어 왔다[14].

표면 플라즈몬(surface plasmon)은 최근 기초생물학에서부터 의학적인 진단용 바이오 센서로 그 응용 가능성을 넓히고 있다[15]. 표면 플라즈몬은 금속 표면에 편광을 조사할 때 이례적인 반사 패턴을 형성함으로써 관찰되었다[16]. 이 현상은 편광과 금속의 전자들로 인한 광자 공명 커플링에 기인한 것이다. 때문에 박막과 코팅 공정에 이미 응용되어 왔는데, 최근 들어 SPR (surface Plasmon resonance)이라는 명

[†] 교신저자(e-mail: jinsub@inha.ac.kr)

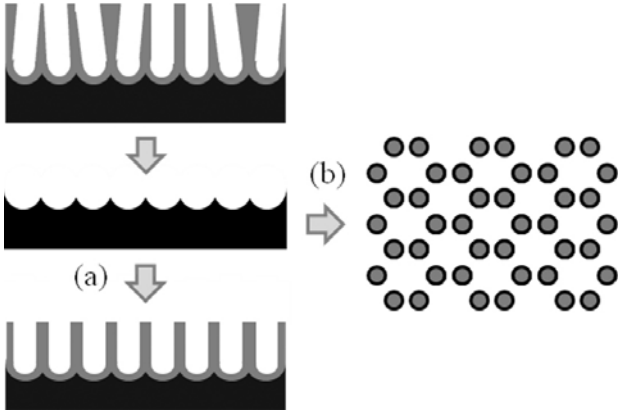


Figure 1. Procedures for the fabrication of self-ordered porous alumina. (a) Typical second anodization under the same conditions with the first anodization. (b) The second anodization is carried out in boric acid (this work). This makes hexagonally arrayed nanopatterns.

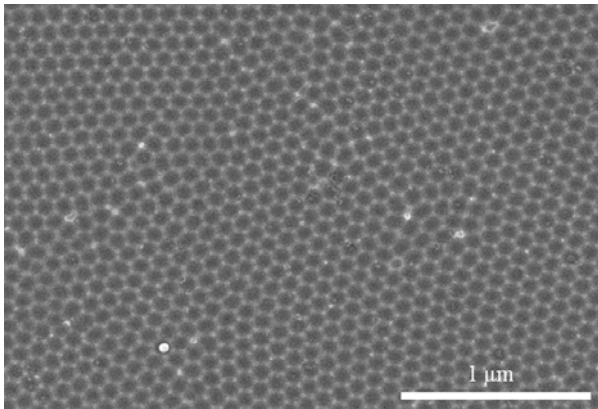


Figure 2. FE-SEM image of the corrugation surface of aluminum which is obtained after removing the first formed oxide.

칭으로 바이오 센서로서의 응용이 활발히 연구되고 있다[17]. 플라즈몬을 이용하여 응용 디바이스를 개발하기 위해서는 나노 스케일상에서 금속 구조물을 원하는 모양으로 제조할 수 있어야 한다[18].

본 연구에서는 양극산화를 통하여 생긴 알루미늄 산화물 층을 제거한 뒤 정육각형 형태로 잘 정렬된 표면에 붕산(boric acid)을 이용하여 양극산화를 하였다. 그 결과 정육각형 모양의 패턴의 모서리 부분이 성장(Figure 1(b))하여 잘 정렬된 나노 돛(nanodot)을 만들었다. 이 표면에 금을 코팅하여 표면 플라즈몬에 적용시킬 수 있는 구조를 만들어 가능성을 확인하였다.

2. 실험

지름이 15 mm이고 순도가 99.999% 이상인 고 순도의 알루미늄 박막(Goodfellow, UK)을 아세톤에서 초음파 세척기(ultrasonic)를 이용하여 세척하였다. 이후 아르곤(Ar) 분위기에서 3 h 동안 열처리 하였다. 열처리한 알루미늄 박막은 과염소산(perchloric acid, 60%, Aldrich)과 알콜(alcohol, 99%, Aldrich)을 1 : 3의 부피 비로 혼합한 용액에서 3 min 동안 100 mA/cm²의 전류 밀도(current density)하에서 전기 화학적으로 연마(electrochemical polishing) 하였다. 이 박막을 0.3 M의 옥

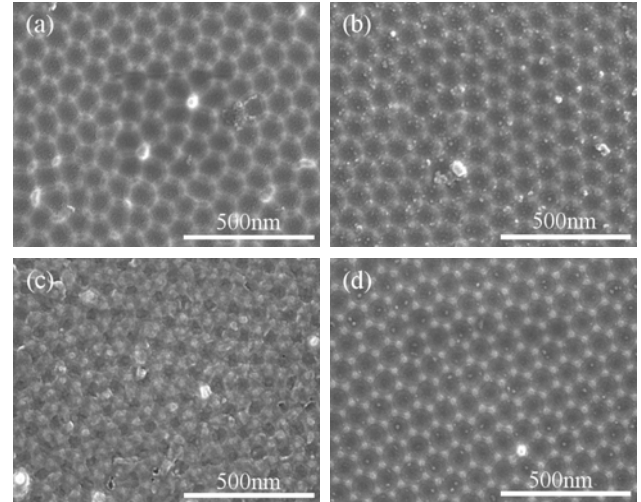


Figure 3. FE-SEM micrograph of the surface of anodic alumina which is obtained by the second anodization in 0.1 M boric acid: (a) 20 V, (b) 40 V, (c) 80 V and (d) 160 V. Note that anodization time and temperature is 1 min and 25 °C, respectively.

살산(oxalic acid, Aldrich) 수용액에서 40 V를 인가한 후 0 °C에서 48 h 동안 양극산화를 하였다. 양극산화 후 두께가 100 μm 정도인 금속 산화물 층(oxide layer)이 생기게 되는데 이 산화물은 인산(phosphoric acid, 2 wt%, Aldrich)과 크롬산(chromic acid, 6 wt%, Aldrich)을 용해시킨 수용액을 이용하여 60 °C에서 6 h 동안 제거하였다. 이 결과 정육각형으로 생긴 물결모양의 패턴이 정렬된 알루미늄 박막을 붕산(Aldrich) 0.1 M과 0.3 M의 수용액에서 각각 20 V, 40 V, 80 V 그리고 160 V를 인가하여 1 min과 10 min씩 양극산화를 하였다.

제작된 알루미늄 산화물의 표면에 sputter (magnetron sputter, MSP-1S, Vacuum Device Inc.)를 이용하여 금을 코팅하였다.

제작된 알루미늄 산화물 표면의 구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy, S-4300SE, Hitachi)을 이용하여 표면의 사진을 얻었으며 AFM (atomic force microscopy, Dimension 3100, Veeco)을 이용하여 알루미늄 산화물의 3차원 사진과 표면 구조의 높이를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄의 양극산화에서 다공간의 거리를 결정하는 것은 전해질(electrolyte)의 종류와 가해주는 전압의 세기이다. 전압이 높을수록 다공간의 거리는 증가하게 되는데 여러 가지 조건 중 잘 정렬된 다공성 알루미늄이 제조되는 조건은 0.3 M 황산(sulfuric acid)에서 25 V, 0.3 M 옥살산에서 40 V 그리고 0.1 M 인산에서 195 V 등 몇 가지로 알려져 있다[19]. 그 중 0.3 M 옥살산에서 40 V로 양극산화를 하게 될 경우 다공간의 거리는 100 nm 정도로 생성이 된다. 이렇게 제작된 다공성 알루미늄을 제거 하고 나면 알루미늄의 표면에는 벌집모양으로 정렬된 정육각형의 나노 구조가 형성된다. 이 구조에서 다공벽의 높이는 약 25 nm 정도가 된다[20]. Figure 2는 이 구조의 FE-SEM 사진을 나타낸다.

평탄한 표면의 알루미늄을 양극산화 시 전해질이 중성일 경우는 배리어(barrier) 형태의 알루미늄 산화물 층이 생성되고 산성일 경우 다공이 형성된 알루미늄 산화물 층이 생성이 된다. Figure 3은 다공이 형성된 알루미늄 산화물 층을 제거하여 표면에 패턴이 있는 알루미늄

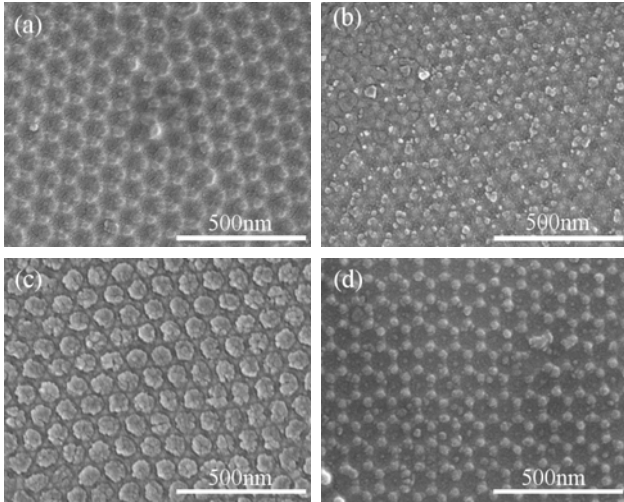


Figure 4. FE-SEM micrograph of the surface of anodic alumina which is obtained by the second anodization in 0.3 M boric acid: (a) 20 V, (b) 40 V, (c) 80 V and (d) 160 V. Note that anodization time and temperature is 1 min and 25 °C, respectively.

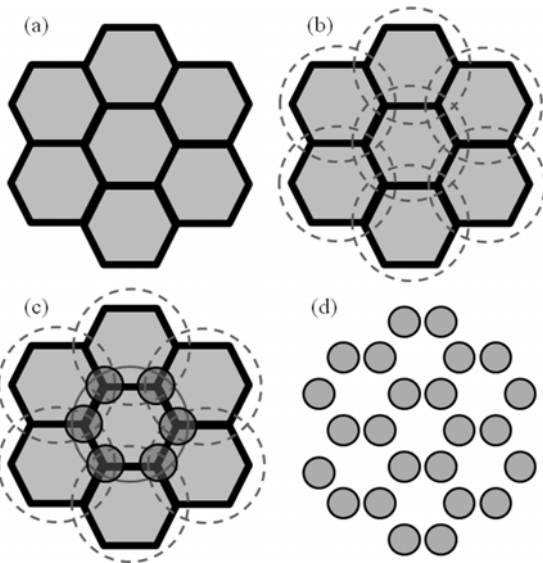


Figure 5. Mechanism for the formation of nanodots that are arrayed in the convex of the hexagonal patterns. (a) Hexagonal patterns after the removal of the first formed oxide, (b) Electric field formation, (c) Enhancement of electric field strength in the convex of hexagonal patterns because of overlapping, resulting in the formation of nanodots in the convex (d) Note that the dash lines in Figure 5(b) and (c) denote the electric field.

을 봉산 0.1 M에서 각각 20 V, 40 V, 80V 그리고 160 V의 전압으로 1 min 동안 양극산화 시켰을 때의 표면의 FE-SEM 사진을 나타내고 있다. 낮은 전압(Figure 3(a, b))에서는 벌집모양의 패턴이 보이는 반면 전압이 높아 질수록 패턴이 점점 사라져서 80 V (Figure 3(c))의 전압에서는 패턴을 알아보기 힘들게 된다. 그러나 160 V (Figure 4(d))에서는 정육각형의 모서리 부분이 더욱 발달해 있는 것을 볼 수 있다. 봉산의 농도를 변화시켜 0.3 M에서 양극산화를 했을 경우의 표면을 나

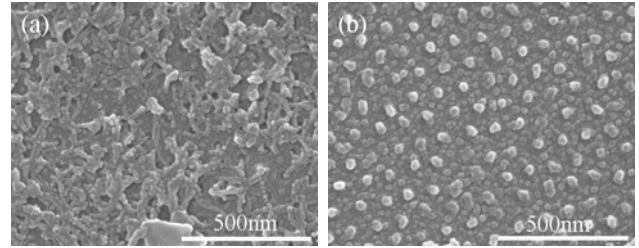


Figure 6. FE-SEM images of aluminum surface by the second anodization at 160 V for 10 min. (a) 0.1 M boric acid and (b) 0.3 M boric acid.

타내주는 FE-SEM 사진인 Figure 4에서도 역시 같은 경향을 볼 수 있다. 전해질의 농도가 높아 농도가 0.1 M 일 때보다 낮은 전압인 40 V (Figure 4(b))에서부터 정육각형 모양의 구조가 사라지지만 160 V (Figure 4(d))에서는 마찬가지로 정육각형의 모서리 부분이 발달해 있는 것을 관찰할 수 있다.

전해질이 중성일 경우 평탄한 표면에서는 배리어 형태의 알루미늄 산화물 층이 생성되어야 하나 일정한 패턴이 있는 알루미늄을 중성으로 양극산화 했을 경우 이러한 구조가 생기는 이유는 다음과 같다. 패턴이 있는 경우 전압을 인가하게 되면 다공의 가운데를 중심으로 전기장(electric field)이 걸리게 된다. 전기장은 전압이 높아질수록 넓어지게 되며 이 경우 전해질이 산성이라면 이 전기장 안쪽에서는 보호막의 형성으로 인하여 다공이 형성되지 않고 전기장을 벗어난 부분에 다공이 형성된다[21]. 본 실험에서처럼 중성의 전해질을 사용하게 되면 전체적으로 배리어 형태의 알루미늄 산화물이 생성 되어야 하나 정육각형 형태로 정렬되어 있는 구조(Figure 5(a))에 전압이 가해지게 되면 다공의 가운데를 중심으로 전기장이 형성되게 되고 높은 전압이 가해지게 되면 정육각형의 면적보다 넓은 범위에서 전기장이 생성되게 된다(Figure 5(b)). 이는 알루미늄 표면의 패턴이 40 V에서 형성된 것이기 때문에 160 V에서 형성되는 전기장보다 작기 때문이다. 이때 전기장이 다공을 중심으로 생기게 때문에 전기장이 겹치는 부분이 생기게 된다. 이렇게 전기장이 겹치는 부분에서 알루미늄 산화물이 집중적으로 생성 된다(Figure 5(c)). 결과적으로 정육각형의 모서리 부분에서 알루미늄 산화물이 발달해 있는 구조가 형성된다(Figure 5(d)). Figures 3(d)와 4(d)를 보게 되면 이러한 구조가 잘 형성된 것을 볼 수 있다. 그 중 봉산의 농도가 0.3 M인 Figure 4(d)에서 더욱 선명하게 나타남을 알 수 있다.

양극산화의 시간이 길어졌을 경우 표면의 변화를 관찰하기 위하여 0.1 M 과 0.3 M의 봉산에서 10 min 동안 160 V를 인가하여 양극산화를 하였다. Figure 6은 1 min과 10 min 동안 양극산화 했을 때의 표면을 비교한 FE-SEM 사진이다. 시간이 길어질 경우 정육각형 형태의 패턴이 사라지고 불규칙한 상태의 알루미늄 산화물 층이 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 배리어 형태의 알루미늄 산화물이 형성되는 시간이 길게 되면 정육각형의 구조를 더 이상 유지하지 못하게 되는 것으로 보인다.

양극산화를 통하여 제작된 알루미늄 산화물 층의 표면에 sputter를 이용하여 금을 증착하였다. 증착된 금의 두께는 10 nm 정도이며 증착된 뒤에도 나노 구조가 잘 유지되고 있음을 AFM을 이용하여 확인 할 수 있었다. 표면의 3차원 구조와 상(phase) 이미지를 Figure 7에 나타내었다. 옥살산을 전해질로 하여 양극산화 한 뒤 알루미늄 산화물을 제거한 알루미늄의 표면에는 정육각형 모양의 구조가 나타나고 있

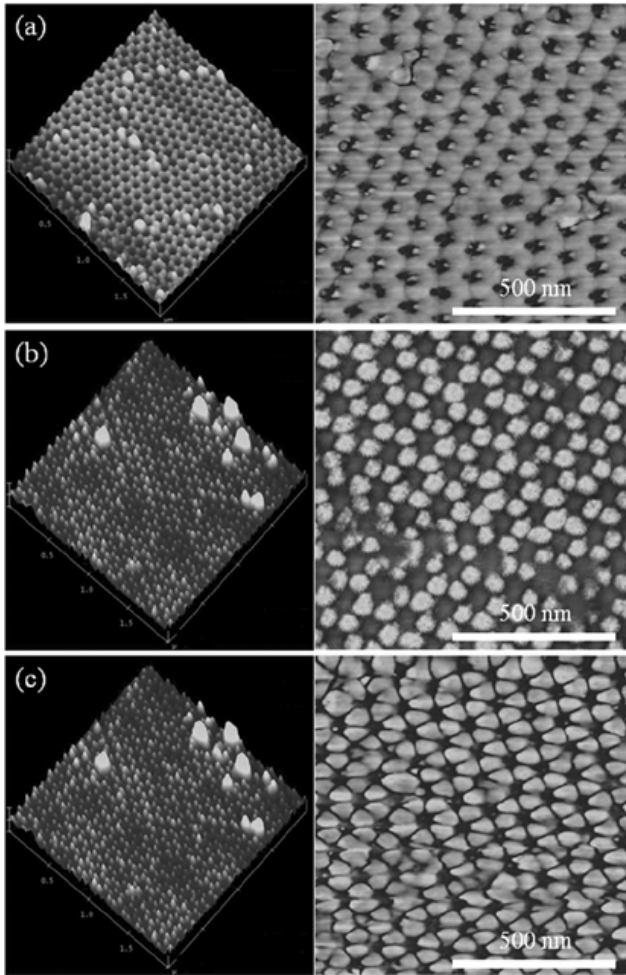


Figure 7. AFM images: (a) After the removal of the first oxide, (b) After the second anodization in 0.3 M boric acid at 160 V for 1 min, (c) After gold film deposition on the structures shown in Figure 7 b.

며 패턴과 바닥의 높이 차는 20~25 nm정도가 된다(Figure 7(a)). 여기에 0.3 M 붕산에서 160 V의 전압을 가하여 양극산화를 하게 되면 정육각형의 모서리 부분에 알루미늄 산화물 나노 돛이 성장해 있는 것을 확인할 수 있다(Figure 7(b)). 이때 15~20 nm 높이의 나노 돛이 생기게 된다(Figure 7(b)). 이 알루미늄 산화물의 표면에 금을 증착 한 뒤의 AFM 이미지를 보게 되면 나노 돛이 그대로 잘 형성되어 있음을 볼 수 있다. 금이 증착 되어있는 나노 돛의 높이는 20~25 nm 정도가 된다. Figure 7의 오른쪽 사진들을 보게 되면 각 구조의 상이미지를 볼 수 있다. Figure 7(a)의 알루미늄 패턴의 경우 정육각형 모양의 벽이 정렬되어있는 것을 볼 수 있는 반면 Figure 7(b, c)의 경우 나노 돛이 정렬되어 있는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

논문에서는 옥살산을 이용하여 1차 양극산화를 하여 만들어진 나노

패턴에 붕산을 이용하여 2차 양극산화를 하게 되면 정육각형의 패턴의 모서리 부분에 나노 돛이 형성되어 잘 정렬되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 정렬된 나노 패턴은 20 nm 높이이고 매우 잘 정렬되어 있다. 이 나노 패턴 위에 금을 코팅하여 성공적으로 정육각형 모양으로 배열된 금 나노 돛을 만들었으며, 이러한 구조는 세련된 리소그래피(lithography) 기술로도 제조하기 힘들다. 본 연구의 결과를 이용하여 향후 바이오센서 및 센서의 기판재료에 이용할 방법을 연구할 예정이다.

참 고 문 헌

1. S. Kim, J. Lim, and J. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **17**, 742 (2006).
2. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
3. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
4. O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).
5. A.-P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
6. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
7. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997).
8. Z. J. Sun and H. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3458 (2002).
9. A.-P. Li, F. Müller, and U. Gösele, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 131 (2000).
10. I. Mikulskas, S. Juodkazis, R. Tomašiūnas, and J. G. Dumas, *Adv. Mater.*, **13**, 1574 (2001).
11. J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 21**, 763 (2003).
12. J. Choi, Y. Park, and A. Scherer, *Nanotechnology*, **16**, 1655 (2005).
13. J. Choi, S. Kim, J. Lee, J. Lim, S. Lee, and K. Kim, *Electrochem. Commun.*, **9**, 971 (2007).
14. J. Choi, S. Kim, J. Lee, S. Nam, J. Kang, and J. Chang, *Nanotechnology*, **18**, 215303 (2007).
15. D. R. Shankaran, K. V. Gobi, and N. Miura, *Sens. Actuators B: Chem.*, **121**, 158 (2007).
16. M. Rocca, *Surf. Sci. Ref.*, **22**, 1 (1995).
17. P. I. Nikitin, A. A. Beloglazov, V. E. Kochergin, M. V. Valeiko, and T. I. Ksenevich, *Sens. Actuators B: Chem.*, **54**, 43 (1999).
18. H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 53 (2007).
19. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
20. J. Choi, Y.-B. Park, and A. Scherer, *Nanotechnology*, **16**, 1655 (2005).
21. J. Choi, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *Electrochim. Acta*, **50**, 2591 (2005).