
스퍼터 증착된 알루미늄 박막을 이용한 양극산화 알루미늄 나노템플레이트 제조

이재형*

Fabrication of anodic aluminum oxide nanotemplate using sputtered aluminum thin film

Jae-Hyeong Lee*

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 연구되었음

요 약

양극산화 알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO) 나노템플레이트는 제작이 쉬우며, 저비용, 대면적 제작이 가능하다는 장점으로 인해 이를 나노 전자소자 제작에 응용하려는 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 나노템플레이트를 이용하면 기공의 직경이나 밀도를 변화킴으로써 나노구조의 물질의 크기나 밀도를 제어할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 나노 전자소자 제작에 응용할 수 있는 AAO 나노템플레이트를 2단계 양극산화법에 의해 제조하였다. 이를 위해 기존의 알루미늄 판 대신 실리콘 웨이퍼 상에 DC 마그네트론 스퍼터법으로 2 μm 두께의 알루미늄 박막을 증착하였고, 전해액으로 사용한 옥살산 용액의 온도 및 양극산화 전압에 따른 다공성 알루미늄 막의 미세구조를 조사하였다. 전해액 온도가 8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 높아짐에 따라 다공성 알루미늄 막의 성장속도는 86.2 nm/min에서 179.5 nm/min으로 증가하였다. 최적 조건에서 제작된 AAO 나노 템플레이트의 기공 직경 및 깊이는 각각 70 nm와 1 μm 이었다.

ABSTRACT

Anodic aluminum oxide (AAO) nanotemplates for nano electronic device applications have been attracting increasing interest because of ease of fabrication, low cost process, and possible fabrication in large area. The size and density of the nanostructured materials can be controlled by changing the pore diameter and the pole density of AAO nanotemplate. In this paper, nano porous alumina films AAO nanotemplate was fabricated by second anodization method using sputtered Al films. In addition, effects of electrolyte temperature and anodization voltate on the microstructure of porous alumina films were investigated. As the electrolyte temperature was increased from 8 $^{\circ}\text{C}$ to 20 $^{\circ}\text{C}$, the growth rate of nanoporous alumina films was increased from 86.2 nm/min to 179.5 nm/min. The AAO nanotemplate fabricated with optimal condition had the mean pore diameter of 70 nm and the pore depth of 1 μm .

키워드

알루미늄 양극산화, 나노템플레이트, 나노구조, 나노전자소자

Key word

Anodic aluminum oxide (AAO), nanotemplates, nanostructure, nano electron device

I. 서 론

양극산화 알루미늄(AAO, anodic aluminum oxide)은 Keller 등[1]이 황산 및 옥살산 등을 이용하여 최초로 제조하였고, 1995년에 인위적으로 자기 조립에 의해 정렬된 기공 구조를 가지는 양극 산화 알루미늄 나막을 제작하는 연구가 일본의 Masuda[2] 그룹에 의해 보고된 이래로 나노구조의 물질 제작을 위한 나노템플레이트(nano-temple)로서 많은 사람들에게 의해 연구되어 왔다. 나노템플레이트를 구성하는 알루미늄 나막은 물리적 화학적 성질이 우수하고 양극산화 다공층의 기공은 지름이 수십 나노미터 범위에서 조절이 가능하기 때문에 나노기술 응용 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 또한 자기정렬에 따라서 특정한 구조가 반복되는 형태를 가지므로 나노구조물로서의 역할 뿐만 아니라 나노소자를 제작할 수 있게 하는 템플레이트로서의 응용도 가능하다[3,4]. 특히 나노소자 응용의 경우, 만들어진 기공이 수직으로 정렬되어 있다는 점을 활용하면 2차 구조를 제어하여 MEMS(microelectromechanical system), LIGA(Lithographine galvanofornung Abfornung), 소프트 리소그래피의 기관으로 활용이 가능하다[5]. 특히 나노기술에서 요구되는 신 물질 특성을 지닌 나노점(nanodot), 나노와이어(nanowire), 나노막대(nanorod), 양자점(quantum-dot arrays)의 직접적인 성장과 밀도 및 길이 제어, AAO 나노 템플레이트를 패터닝 마스크로 사용하여 건식 식각을 통한 반도체의 나노 구조물 제조 [6-8] 등 많은 연구들이 진행되고 있다.

일반적으로 AAO 나노템플레이트는 알루미늄 판의 양극산화를 통해 제작하는데, 이 경우, 나노소자의 이용을 위해서는 나노템플레이트를 다시 제거하는 공정이 필요하다. 또한 이렇게 제작된 나노소자는 기관과는 분리되기 때문에 그 응용이 제한적일 수밖에 없다[9]. 그러나 알루미늄 박막을 이용하는 경우, 다양한 기관 상에서 나노소자의 형성이 가능하고 또한 제작된 나노소자는 기관과 접촉되어 있기 때문에 여러 분야에서 응용이 가능하다[10]. 따라서 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 위에 DC 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 알루미늄 박막의 양극산화에 의해 나노템플레이트를 제조하고 전해액 온도 및 양극산화 전압과 같은 제조 조건에 따른 다공성 알루미늄 나막에 대해 연구하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 규칙적으로 잘 배열된 형태의 AAO 나노템플레이트를 제조하기 위해 Masuda 그룹에 의해 보고된 2단계 양극 산화 과정 (two-step anodization process)[2]을 이용하였다. 그림 1은 2단계 양극 산화 과정을 통한 AAO 나노템플레이트 제조 공정 및 AAO 나노템플레이트 표면과 단면 모식도를 나타낸 것이고, 그림 2는 양극산화 실험을 위한 시스템 개략도를 나타낸 것이다. 시편 제작을 위해 먼저 세척된 실리콘 기관 위에 DC 스퍼터링 방법으로 $2\ \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 박막을 증착하였다. 이때 DC 전력은 90 Watt, 스퍼터 압력은 3 mTorr로 유지하였고, 기관은 가열하지 않았다. 일반적으로 알루미늄 판을 이용하는 경우, 균일한 다공성 알루미늄 나막을 제조하기 위해 전처리 과정으로 전기화학적 전해연마(electropolishing) 과정을 실시한다. 이러한 전처리 과정을 통해 거울과 같은 깨끗한 표면의 알루미늄 표면을 얻을 수 있다. 그러나 알루미늄 박막의 경우, 두께가 얇고 표면이 매끄럽기 때문에 전해연마를 이용한 전처리 공정을 거치지 않는다. 본 실험에서 양극산화 공정은 알루미늄을 양극으로, 티타늄에 백금을 코팅한 전극을 음극으로 사용하였고, 전극간의 거리는 5 cm로 유지하여 일정한 전압을 가하는 정전압 방식을 이용하여 수행하였다. 한편, 양극산화시 반응기 내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해서 저온 냉각조를 이용하여 이중 반응조 안으로 냉각수를 순환시켰으며, 동시에 양극산화 반응시 발생하는 열을 효과적으로 제거하기 위해서 마그네틱 바를 이용하여 일정한 속도로 전해액을 교반하였다. 교반하지 않을 경우, 국부적인 열 발생으로 인해 안정한 산화층 성장을 방해하고, 산화층을 파괴한다. 양극산화에 사용한 전해액은 0.3 M 농도의 옥살산($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)을 사용하였으며, 양극산화 시 전해액의 온도는 $11\sim 20^\circ\text{C}$, 인가전압은 $30\sim 45\ \text{V}$, 시간은 $5\sim 10$ 분으로 변화시켰다. 1차 양극산화에 의해 생성된 기공은 불규칙적이고, 그 정렬도가 많이 떨어지기 때문에 이를 제거한 후 다시 2차 양극산화공정을 거쳐야 한다. 다공성 알루미늄 나막 제거 공정에 사용한 시약은 크롬산(H_2CrO_4 , 1.8 wt%)과 인산(H_3PO_4 , 6 wt%)의 혼합 용액으로, 60°C 의 온도로 60분 동안 식각하였다. 2차 양극산화 공정은 1차 양극산화 공정과 동일한 조건에서 실

시하였다. Widening 공정은 2차 양극산화 과정에서 형성된 기공의 크기를 확장시켜 주는 공정으로 인산 (H_3PO_4 , 5%) 용액을 사용하였다.

이때 반응온도는 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하여 20~80분으로 변화시켜 실험하였다. 제작된 시편은 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-6700F)을 이용하여 단면과 표면의 기공구조를 관찰하였다.

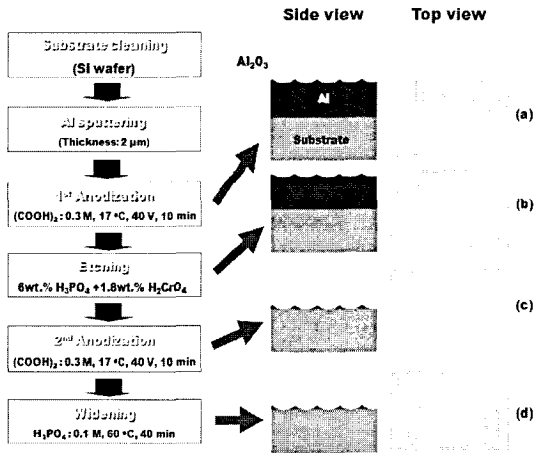


그림 1. 2 단계 양극 산화 공정 및 AAO 나노템플레이트 표면과 단면 모식도: (a) 1차 양극산화, (b) 식각, (c) 2차 양극산화, (d) 기공 확장.
Fig. 1. Schematic diagram of the 2-step anodization process for the fabrication of AAO nanotemplate: (a) first anodic oxidation, (b) removal of as-prepared AAO nanotemplate by chemical wet etching, (c) second anodic anodization, (d) pore widening.

III. 결과 및 고찰

양극산화에 의한 산화막 형성 시 다공성 막은 용해력 있는 전해질에서 생성된다고 알려져 있다[2]. 그러나 동일한 전해질이라도 전해액의 온도에 따라 용해력에 큰 차이가 보이기 때문에 본 연구에서는 전해액 온도 영향을 조사하기 위하여 반응 온도를 $11\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 시편을 제조하였다. 그림 3과 4는 전해액의 농도 0.3 M , 인가전압 40 V , 반응시간 8분의 조건에서 전해액의 온도를 달리하여 제조된 다공성 알루미늄 막의 표면 및 단면 미세구조와 다공성 알루미늄 막의 성장 속도를 나타낸 것이다. 이때 1차 양극산화만 진행하였고, 식각 및 2차 양극산화, widening 공정은 진행하지 않았다. 그림에서 볼 수 있듯이 전해액의 온도가 높아질수록 전해액에 의한 용해작용이 크게 상승함과 동시에 전해액의 전기의 전도도가 증가하여 다공성 알루미늄 막의 성장 속도가 $8\text{ }^\circ\text{C}$ 의 86.2 nm/min 에서 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 의 179.5 nm/min 으로 증가하였다.

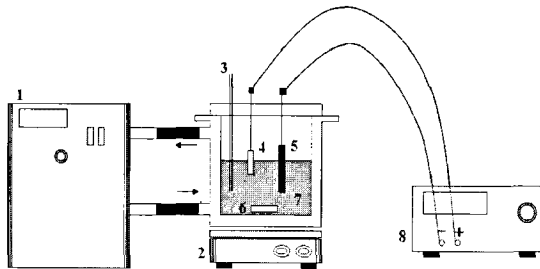
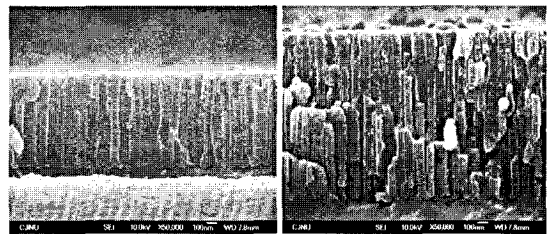


그림 2. 양극산화 실험을 위한 장치 개략도: 1. 이중 반응조, 2. magnetic stirrer, 3. 온도계, 4. Si/Al 기판(양극), 5. 백금 전극(음극), 6. stirring bar, 7. 전해질 용액, 8. 전원장치.
Fig. 2. Experimental apparatus for anodic oxidation system: 1. double reaction bath, 2. magnetic stirrer, 3. thermometer, 4. Si/Al substrate(anode), 5. Pt electrode(cathode), 6. stirring bar, 7. electrolyte, 8. power supply.



(a) (b)

그림 3. 1차 양극산화 후 다공성 알루미늄 막의 전해액 온도에 따른 단면 SEM 사진.

(a) $11\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $20\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. Cross section SEM images of porous alumina films prepared at various electrolyte temperature after first anodization.

(a) $11\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $20\text{ }^\circ\text{C}$

그러나 전해액의 온도가 20℃에서는 전해액에 의한 막의 용해작용이 크게 상승하여 다공성 막의 표면이 손상되어 다공성 알루미나 막의 세공형성이 균일하지 않은 거친 표면을 갖는 알루미나 막이 형성됨을 알 수 있었다. 또한 14℃ 이하의 온도에서는 widening 공정까지 진행하였을 때 수직방향으로의 기공 정렬도가 좋지 못함을 확인할 수 있었다. 17℃에서 성장한 다공성 산화막의 경우, 이전 연구[11]에서보다 기공의 형태와 길이 등에서 더 나은 결과를 나타내었다.

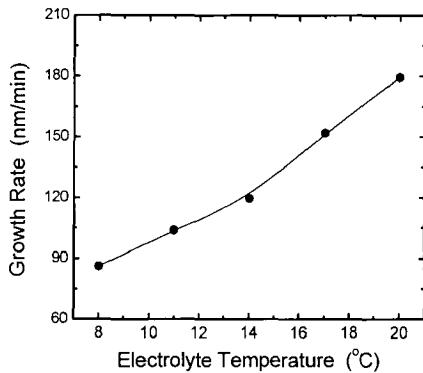


그림 4. 1차 양극산화 후 전해액 온도에 따른 다공성 알루미나 막의 성장 속도.

Fig. 4. Growth rate of porous alumina films as a function of electrolyte temperature after first anodization.

전기화학 반응은 Faraday 법칙에 의하여 가해진 전기량에 비례하여 화학반응의 양이 결정되게 된다. 양극산화 반응시 만들어진 다공성 알루미나 층의 두께가 한계 두께에 도달되기 전까지는 용해되어 전해액으로 방출되는 알루미늄 이온의 양이 매우 적으므로 이를 무시할 경우, 양극산화시 가해진 전기량에 비례하여 생성되는 막의 두께가 결정된다고 볼 수 있다[12]. 따라서 본 연구에서는 전해액의 온도 17℃, 옥살산 농도 0.3 M, 반응 시간 10분의 조건에서 전기량을 결정짓는 전압을 변화시키면서 실험하였다. 그림 5는 1차 양극산화 후 인가전압에 따른 다공성 알루미나 막의 성장속도를 나타낸 것이다. 인가전압이 커질수록 다공성 알루미나 막의 성장속도가 증가함을 볼 수 있으며, 40 V의 인가전압에서 2차 양극산화까지 마쳤을 경우, 1 μm 정도의 다공성 알루미나 막을 얻을 수 있었다.

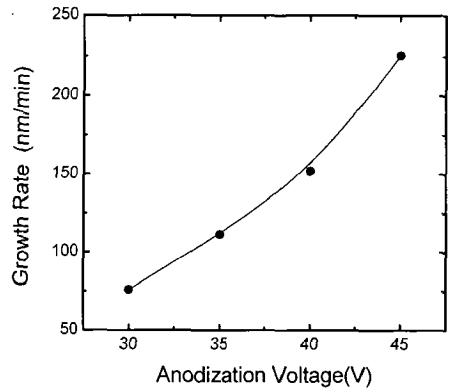
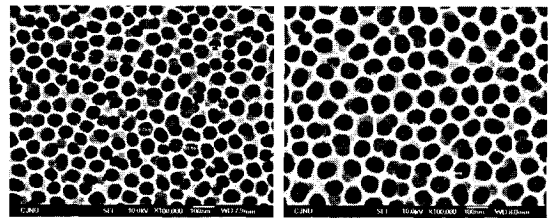


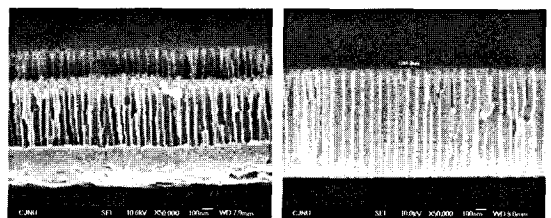
그림 5. 1차 양극산화 후 인가전압에 따른 다공성 알루미나 막의 성장속도.

Fig. 5. Growth rate of porous alumina film prepared with different anodization voltage after first anodization.



(a)

(b)



(c)

(d)

그림 6. 2차 양극산화 및 widening 공정 후 인가전압에 따른 다공성 알루미나 막의 표면 및 단면 미세구조: (a) 및 (c) 30 V, (b) 및 (d) 40 V.
Fig. 6. Surface and cross sectional SEM micrographs of porous alumina films prepared with different anodization voltages after second anodization and widening process: (a) and (c) 30 V, (b) and (d) 40 V.

그림 6은 인가전압을 달리하여 1차 및 2차 양극산화 후 60 분간 widening 공정을 수행한 다공성 알루미나 막

의 표면과 단면 미세 구조를 나타낸 것이다. 이때 2차 양극산화 공정은 1차 양극산화 공정과 동일하게 실행하였다. 인가전압이 증가할수록 기공의 크기가 커지며 수직 방향으로의 정렬도가 향상됨을 알 수 있다.

그림 7은 그림 6으로부터 계산된 양극산화 나노템플레이트의 기공 밀도를 인가전압에 따라 나타낸 것이다. 양극산화시 인가된 전압이 증가할수록 기공 밀도가 감소됨을 그림으로부터 알 수 있다. 인가전압이 증가함에 따라 양극산화가 빠르게 진행되며, 이로 인해 기공과 기공 사이의 층의 생성도 빠르게 이루어지고, 그에 따라서 기공 간의 거리가 멀어져 밀도가 감소하게 된다. 그림 6으로부터에서 다공성 알루미늄 막의 성장속도는 30 V와 45 V의 인가전압에서 약 4배의 차이를 보이는 반면, 기공 밀도는 약 2 배의 차이가 나타난다. 기공 사이 확장의 경우, 2차원적 성장인 반면 다공성 막의 형성속도는 1차원적인 성장이므로 성장속도의 그래프와 기공 밀도의 그래프는 같은 결과를 보여준다고 할 수 있다.

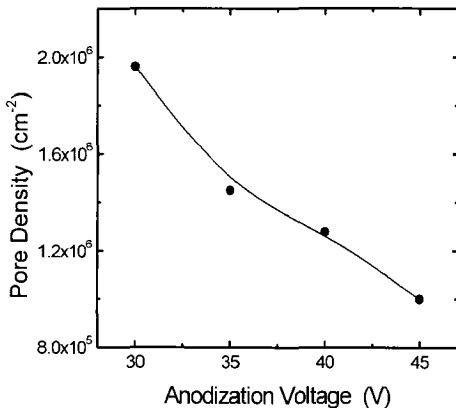


그림 7. 인가전압에 따른 다공성 알루미늄 막의 기공밀도 변화.

Fig. 7. Dependence of anodization voltage on the pore density of porous alumina films.

V. 결 론

나노 전자소자 제작에 응용할 수 있는 AAO 나노템플레이트를 기공 균일성과 정렬도가 우수한 2단계 양

극산화법에 의해 제조하였다. 이를 위해 기존의 알루미늄 판 대신 실리콘 웨이퍼 상에 DC 마그네트론 스퍼터법으로 2 μ m 두께의 알루미늄 박막을 증착하였고, 전해액으로 사용한 옥살산 용액의 온도 및 양극산화 전압에 따른 다공성 알루미늄 막의 미세구조를 관찰한 결과, 전해액의 온도 및 양극산화 전압이 높아질수록 나노 크기의 다공성 알루미늄 막의 성장속도는 증가하였고, 기공의 수직방향 정렬도는 향상되었다. 또한 양극산화 전압이 증가할수록 기공의 크기는 커지지는 반면 기공 밀도는 감소하였다. 최적 제작 조건인 옥살산 농도 0.3M, 전해액 온도 17 $^{\circ}$ C, 양극산화 전압 40V, 양극산화 시간 10분으로 평균 기공 크기 70 nm, 두께 1 μ m의 균일성 및 정렬도가 우수한 AAO 나노템플레이트를 제작할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0073110)

참고문헌

- [1] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, "Structural feature of oxide coating on aluminum", J. Electrochem. Sci., vol. 100, pp. 411, 1953.
- [2] Masuda, H. and Fukuda, K., "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", Science, vol. 268, pp.1466-1468, 1995.
- [3] M. Jung, J.-W. Choi, Y.-K. Kim, B.-K. Oh, "Fabrication of Nanoporous Alumina Mask and its Applications", Korean Chem. Eng. Res., vol. 46, no. 3, pp.465-472, 2008.
- [4] S.-H. Jeong, S.-H. Jung, K.-H. Lee, "Preparation of Anode Alumina Nanotemplate and its Applications", J. Korean Ind. Eng. Chem., ol 16, No. 4, pp.461-473, 2005.

- [5] M. Z. An., L. C. Zhao, Z. M. Tu "Graining technology by electrolytic etching on the surface of aluminum alloys", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, pp.170, 2002.
- [6] Nakao, M., Oku, S., Tamamura, T., Yasui, K. and Masuda, H., "GaAs and InP Nanohole Arrays Fabricated by Reactive Beam Etching Using Highly Ordered Alumina Membranes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp.1052-1055, 1999.
- [7] Guo, Q., Tanaka, T., Nishio, M., Ogawa, H., Mei, X. and Ruda, H., "Fabrication of ZnTe Nanohole Arrays by Reactive ion Etching Using Anodic Alumina Templates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, pp.L118-L120, 2002.
- [8] Jung, M., Lee, S., Jhon, Y. M., Mho, S.-I., Cho, J., Woo, D., "Nanohole Arrays with Sub-30 nm Diameter Formed on GaAs Using Nanoporous Alumina Mask," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp.4410-4412, 2007.
- [9] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, U. Gösele, "Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina", *Adv. Mater.*, vol. 12, pp.582, 2000.
- [10] F. Li, L. Zhang, R.M. Mertz, "On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide" *Chem. Maer.*, vol. 10, pp. 2470, 1998.
- [11] Tatsuya Iwaasaki, Taiko Motoi, Tohru Den, "Strengthened porous alumina membrane tube prepared by means of internal anodic oxidation" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 2044, 1999.
- [12] D. Crouse, Y. H. Lo, A. E. Miller, M. Crouse, "Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp.49, 2000.

저자소개

이재형(Jae-Hyeong Lee)



1998년 8월 성균관대학교 대학원
전기공학과 졸업 (공학박사)
2003년 3월~2005년 3월
군산대학교 전자정보공학부
전임강사

2005년 3월~2009년 3월 군산대학교 전자정보공학부
조교수

2009년 4월~현재 군산대학교 전자정보공학부
부교수

※관심분야: 반도체 및 통신소자, 광통신 및 광전소자,
바이오나노 및 생물정보학