

전해액 첨가제를 이용한 고전계 양극산화의 자기정렬에 관한 연구

김민우 · 박성수 · 심성주[†] · 강태호^{††} · 신용봉^{††} · 하윤철^{†,*}

부경대학교 공업화학과

[†]한국전기연구원 전지연구센터

^{††}코스트주식회사

(2011년 11월 5일 접수 : 2011년 11월 25일 채택)

Extending the Self-ordering Regime of High-field Anodization by Using an Electrolyte Additive

Min-Woo Kim, Seong-Soo Park, Seong-Ju Sim[†], Tae Ho Kang^{††}, Yong-Bong Shin^{††}, and Yoon-Cheol Ha^{†,*}

Department of Industrial Engineering Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

[†]*Battery Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Gyeongnam 642-120, Korea*

^{††}*KOST Corporation, Ulsan 689-871, Korea*

(Received November 5, 2011 : Accepted November 25, 2011)

초 록

옥살산 수용액에서의 전기화학적 양극산화에 의한 자기정렬된 알루미늄 나노템플레이트의 제조에 있어서 전해액 첨가제를 이용하여 기존 양극산화 범으로는 보고된 바 없는 160~200 V 범위의 자기정렬 구간을 관찰하였다. 고전계 양극산화와 펄스분리법 및 화학적 기공확장을 거쳐 생성된 자기정렬구조를 FE-SEM 으로 관찰한 결과 이 전압구간에서의 기공간격과 전압과의 관계는 2.2 nm/V 으로 기존 고전계 양극산화의 결과와 유사하게 나타남을 알 수 있었다. 또한 양극산화막의 성장속도는 약 60 $\mu\text{m/hr}$ 로 유사한 기공구조를 얻을 수 있는 인산 수용액에서의 연질 양극산화에 비해 약 30배로 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 관찰을 통하여 기공간격 300 nm 이상의 나노템플레이트를 고속으로 제조할 수 있는 조건을 확립하였다.

Abstract : Using an electrolyte additive, we examined, for the first time, a novel self-ordering regime of 160~200 V in high-field anodization which had been used for a fast fabrication of self-ordered anodic alumina nanotemplate. FE-SEM analyses conducted after the high-field anodization, pulse detachment and chemical widening of pores showed the relationship of 2.2 nm/V in this voltage range, which was identical to the previously reported one in the literature. The growth rate of the alumina film was about 60 $\mu\text{m/hr}$, which was 30 times faster than that of phosphoric acid mild anodization. This study provides a new process for the fast fabrication of nanotemplates with interpore distances larger than 300 nm.

Keywords : Anodic alumina, Nanotemplate, High-field anodization, Self-ordering

*E-mail: ycha@keri.re.kr

1. 서 론

양극산화법은 금속의 표면처리 기술의 하나로 금속 표면에 산화막을 형성하여 부식을 예방하거나 금속 표면을 채색하기 위해 널리 사용되어 왔으나, 최근에는 나노점, 나노선, 나노튜브, 나노막대 등과 같은 나노구조체를 직접 형성시키거나, 나노구조체 형성을 위한 템플레이트를 제조하는 방법으로 크게 활용되고 있다. 이러한, 양극산화에 의해 나노구조체를 형성할 수 있는 금속으로는 Al, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, W 등이 알려져 있으며, 이 중 알루미늄 양극산화 막은 제조가 용이하고 불소 이온을 사용하는 다른 금속과는 달리 전해질 취급이 비교적 안전하며, 나노기공과 두께 제어가 쉬워 나노기술 연구에 많이 활용되어 왔다. 알루미늄은 황산, 옥살산 또는 인산과 같은 전해질을 포함하는 수용액에서 전기화학적으로 양극화시키면 표면에 두꺼운 양극산화막이 형성되는데, 이 막은 규칙적인 간격을 갖는 기공이 외부표면에서부터 내부 금속 방향으로 성장한 다공층(porous layer)과 알루미늄/알루미늄 산화물의 경계에서 알루미늄의 산화와 산화막의 유동으로 연속적인 기공이 형성되는 경계층(barrier layer)으로 구성된다. 이러한 다공층과 경계층의 구조, 즉 기공간격(D_{int}), 기공크기 및 경계층 두께 등은 전해질의 종류나 온도에 대해서는 대체로 무관하며 인가된 전압에 따라 지배적으로 결정됨이 알려져 있다.

나노기공의 자기정렬은 전해액에 따라 특정한 전압과 온도에 의해 결정되며 이러한 자기정렬 조건에서의 양극산화를 통하여 나노기공이 조밀하게 배열된 나노템플레이트를 제조할 수 있다. 특히, 양극산화 알루미늄이나 나노템플레이트는 나노기공을 제어하는 공정이 비교적 용이하고 경제적이어서 나노템플레이트 기술로서 다양한 분야에서 활용되고 있다.¹⁻⁸⁾ 양극산화 알루미늄 나노템플레이트의 제조 공정은 크게 고전계 양극산화(HA)⁹⁻¹³⁾ 와연질 양극산화(MA)¹⁴⁻¹⁵⁾ 방법으로 나눌 수 있으며, 현재까지 알려진 자기정렬의 조건은 Table 1과 같다.

HA공정은 MA공정과 달리 고전계 전압을 인가함으로써 높은 전류밀도에 의해 빠른 시간 내에 나노템플레이트의 성장이 가능하여 상업적으로도 활용될 수 있

을 것으로 기대되고 있다.¹⁶⁻¹⁷⁾ 그러나, HA 공정은 옥살산 수용액에서 110~150 V까지의 전압범위에서만 정렬이 일어나고 이보다 높은 전압에서는 전극의 버닝(burning)이 일어나 이에 대한 연구가 이루어지지 못했다.⁹⁾ Li 등은 이러한 버닝을 억제하기 위해 옥살산 수용액에 에탄올을 첨가하여 -10~0°C의 온도에서 10분간 HA실험을 수행하여 100~180 V 범위의 양극산화막을 발표하였으나 용액의 온도를 낮추는 방법으로는 HA의 높은 전류에 의한 경계층의 온도상승을 억제하지 못해 우수한 정렬도를 보이는 나노템플레이트를 제조하지는 못하였다.¹⁸⁾ 현재까지 정렬도가 우수한 나노템플레이트의 경우 140 V에서 기공간격(D_{int})이 약 280 nm로 제한되어져 있어 기공간격이 더 큰 나노템플레이트를 얻기 위해서는 인산 수용액에서의 MA법을 적용해야 했는데, MA법에서는 산화막의 성장이 2~3 $\mu\text{m/hr}$ 정도로 매우 느린 단점이 있다.

본 연구에서는 옥살산 HA 공정에서 전해질에 전극의 버닝을 방지할 수 있는 전해액 첨가제를 10% 사용하여 150 V 이상의 고전계 양극산화를 가능케 함으로써 기존에 알려지지 않은 새로운 자기정렬 구간을 관찰하고자 하였다. 160 V, 180 V 및 200 V에서의 양극산화에 의해 얻어지는 알루미늄 산화막의 구조를 분석하여 기공간격과 전압의 상관관계를 살펴보고, 비슷한 기공간격을 얻을 수 있는 인산 수용액에서의 MA법을 적용하여 이와 비교하였다.

2. 실험

고전계 양극산화를 위한 장치와 공정은 앞서 보고된 문헌에서의 장치와 공정을 이용하였다.¹⁰⁾ 양극산화 알루미늄 나노템플레이트를 제조하기 위하여, 지름 15 mm, 두께 0.5 mm, 순도 99.999%의 알루미늄 기판(Goodfellow)을 열처리 없이 사용하였다. 우선, 표면의 불순물을 제거하기 위하여 아세톤에서 초음파 세척기(ultrasonic)를 이용하여 세척한 후 과염소산(perchloric acid, 60%, Aldrich)과 에탄올(ethanol, 99%, Aldrich)을 1:4의 부피비로 혼합한 용액에서 23 V를 인가하여 2분 동안 전해연마(electropolishing) 하였다.

경계층의 온도를 더 정교하게 제어하기 위한 전도

Table 1. Known self-ordering regime in aluminum anodization

		Mild anodization		Hard anodization	
		Voltage	D_{int}	Voltage	D_{int}
Electrolyte	H ₂ SO ₄	19~25 V	50~65 nm	40~80 V	90~140 nm
	H ₂ C ₂ O ₄	40 V	100~110 nm	110~150 V	220~300 nm
	H ₃ PO ₄	160~195 V	405~500 nm		
Growth rate		2~6 $\mu\text{m/h}$		30~70 $\mu\text{m/h}$	
Current density		2~5 mA/cm ² (const.)		30~250 mA/cm ² (var.)	

냉각형 고전계 양극산화장치(주테라리더, 한국)의 냉각판에 알루미늄 기판을 설치하고 음극으로는 SUS 메쉬를 사용하였다. 전해액으로는 0.3 M Oxalic acid 수용액을 기반으로 버닝방지를 위한첨가제로서 알루미늄의 경질피막 표면처리에 상업적으로 사용되고 있는 Sanfran™ 용액(코스트(주), 한국)을 10% 혼합하였다. Sanfran™ 용액은 목탄 또는 갈탄과 물을 고온고압에서 끓여 추출한 산성 수용액으로 유기산과 페놀, 카보닐계화합물, 알코올 등 다양한 종류의 미량성분들을 함유하고 있다. 이러한 용액을 전해조에 채운 다음 전압을 각각 160 V, 180 V, 200 V까지 0.5 V/s로 증가시킨 후 1시간 동안 유지시켜 산화막을 제조하였다. 이 때 전극의 온도는 1°C 유지하도록 설정하였다.

양극산화 후 알루미늄층과 알루미늄층 사이에 생긴 경계층을 효과적으로 제거하기 위하여 과염소산(perchloric acid, 60%, Aldrich)과 에탄올(ethanol, 99%, Aldrich)을 1:1의 부피 비로 혼합한 용액에서 순간적으로 고전압을 인가하여 알루미늄에서 알루미늄 나막을 분리하였다. 이후 남아있는 경계층을 제거하고 알루미늄 표면의 기공확장을 위하여 인산(5 wt.%, Juisei) 용액에서 40°C, 10분 유지하여 기공을 확장하였다. 알루미늄 나노템플레이트의 표면과 단면 구조를 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4800, 10 kV) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

전해액 첨가제를 사용하지 않은 경우와 10%의 첨가제를 첨가한 경우의 전류 변화를 관찰하기 위하여 0.3 M 옥살산에서 전압을 160 V까지 0.5 V/s의 속도로 주사한 후 160 V에서 전압을 유지시킨 결과를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1(a)는 전해액 첨가제를 사용하지 않은 경우

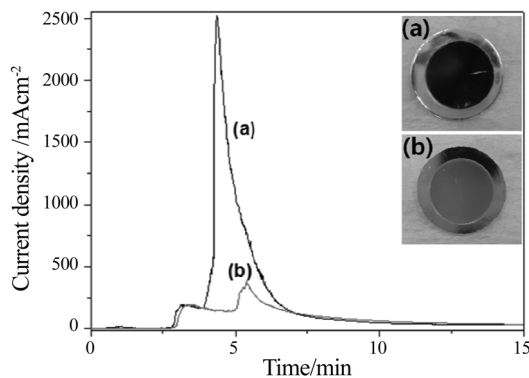


Fig. 1. Current profile during linear sweep voltammetry of aluminum in 0.3 M oxalic acid (a) without additive and (b) with additive (linear sweep to 160 V with scan rate = 0.5 V/sec, maintaining 160 V thereafter).

로 전류밀도가 2500 mA/cm² 까지 증가하여 시편 사진에서와 같이 전극의 버닝이 발생하였으나 Fig. 1(b)의 첨가제를 사용한전극에서는전류가 수백 mA/cm²의 범위로 유지되어 시편의 버닝이 발생하지 않음을 관찰하였다. Sanfran™ 용액의 버닝 방지 반응기구에 대해서는 함유된 다양한 화학적 조성으로 인해 아직까지 명확히 밝혀지지 않고 있다.

이러한 첨가제의 효과를 이용하여 옥살산 수용액에서 150 V 이상의 전압을 가할 경우 자기정렬을 양태를 살펴보기 위하여 160 V, 180 V 및 200 V의 고전계 양극산화 실험을 실시하였다. Fig. 2(a)는 첨가제를 사용하지 않고 140 V에서 양극산화한 경우의 전압-전류-온도 패턴으로 전형적인 4단계의 고전계 양극산화의 형태를 보여주고 있다.^{9,10} 그러나 160 V, 180 V 및 200 V의 패턴은 150 V 부근에서 또다른 단계를 나타내는 전류 peak이 나타나는데, 첨가제가 급격한 전류상승을 억제하지만 최종 전압이 높을수록 전류가 커서 전극의 온도도 높아지는 패턴을 보여준다. 그러나 일단 정전압 조건에

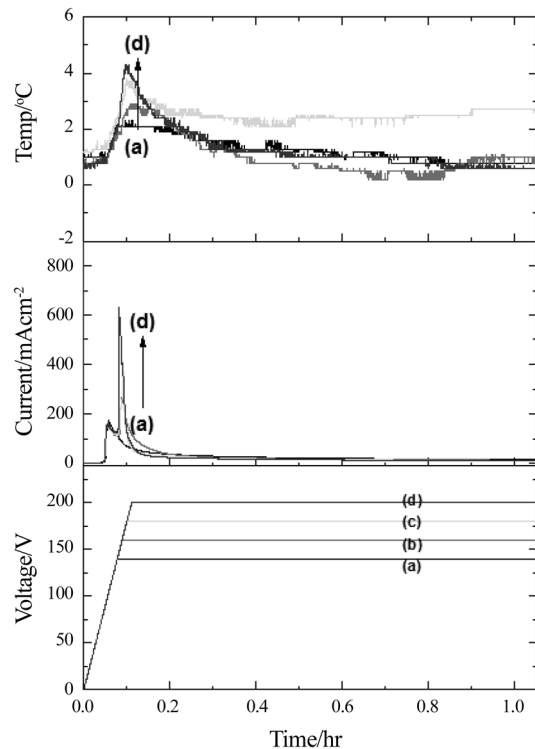


Fig. 2. Voltage-current-temperature profile with time during the anodization of aluminum in 0.3 M oxalic acid with the final voltage of (a) 140 V without additive, (b) 160 V with 10% additive, (c) 180 V with 10% additive, and (d) 200 V with 10% additive.

도달하면 전류가 지수적으로 감소하면서 전극의 온도가 서서히 낮아져 산화막이 안정적으로 성장함을 알 수 있다. 또한 이러한 전류의 피크가 165~170 V에서 만들어 지고 정전압에 도달한 이후의 전류패턴이 거의 유사하므로, 200 V 이상의 전압에서도 양극산화가 가능하리라는 것을 예측할 수 있다. 이러한 패턴은 나노기공이 형성될 때 전해액의 음이온이 소모되어 기공 내부의 음이온 농도가 급속히 줄어들면, 기공 내부로의 전해질의 확산속도에 의해 전류가 결정되기 때문으로 생각되고 있으며, 이는 전해액의 농도조절을 통한 정전류 제어 실험에서 확인된 바 있다.¹⁰⁾

Fig. 3은 첨가제를 사용하지 않은 140 V와 첨가제를 사용한 160 V, 180 V 및 200 V의 고전계 양극산화 조건

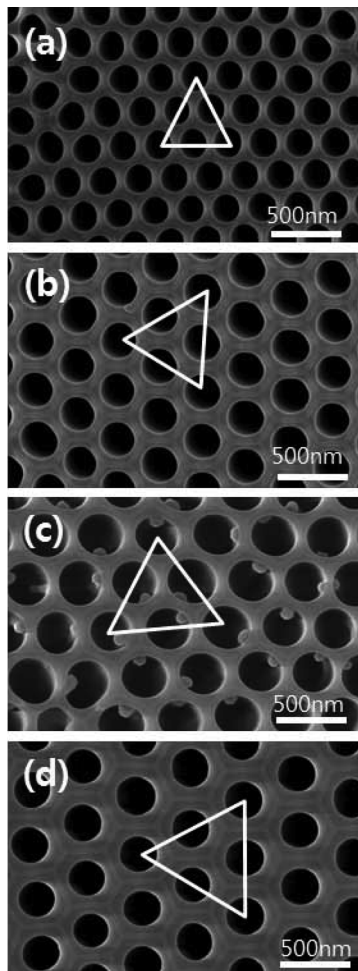


Fig. 3. FE-SEM images of the bottom surface of anodized alumina with the final voltage of (a) 140 V without additive, (b) 160 V with 10% additive, (c) 180 V with 10% additive, and (d) 200 V with 10% additive.

에서 1시간 동안 각각의 전압을 유지한 후의 바닥 부분의 경계층을 펄스분리법과 화학적 기공확장으로 제거하여 분석한 표면에 대한 주사전자현미경 사진으로, 기공간격을 측정하기 위해 표시한 삼각형의 크기가 전압에 비례하여 커지고 있음을 알 수 있다. 또한 각각의 경우에 대해 기공의 균일도와 정렬도가 매우 우수한 나노구조가 형성되었음을 육안으로도 식별할 수 있다.

Fig. 4는 200 V 고전계 양극산화에 의해 제조된 나노템플레이트의 단면을 나타낸 주사전자현미경 사진이다. Fig. 4(a)에서는 초기 1시간동안 산화막의 생성 두께가 약 60 μm 임을 알 수 있는데, 이는 동일한 전압으로 인산 수용액에서 양극산화하는 경우에 비해 약 30 배 빠른 성장속도를 나타낸다. Fig. 4(b)와 (c)는 단면의 중심과 바닥 부분에 대한 확대사진으로 나노기공의 채널이 완벽한 와이어의 형태를 띠고 있어, 전해도금이나 줄-겔 합성 등의 방법으로 내부를 채워 나노선, 나노 튜브가 고밀도로 정렬된 형태를 제조하기 위한 나노

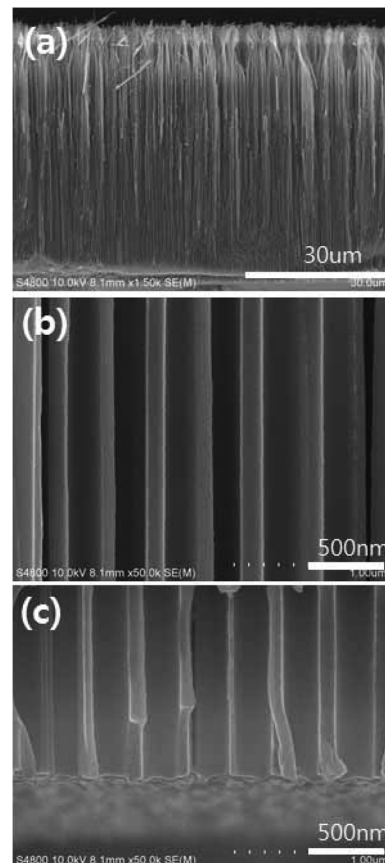


Fig. 4. FE-SEM images of the cross-section of anodized alumina with the final voltage of 200 V with 10% additive : (a) whole section, (b) middle part, and (c) bottom part.

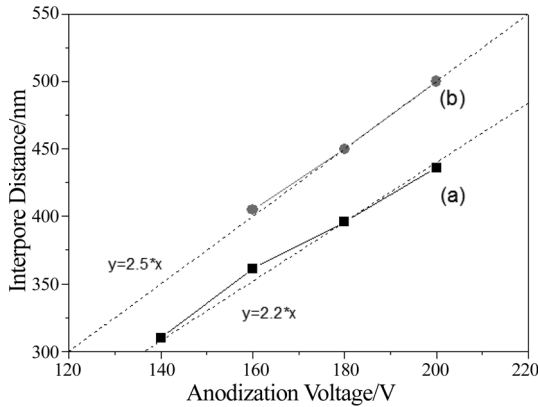


Fig. 5. Comparison of inter pore distance between (a) oxalic acid high-field anodization and (b) phosphoric acid mild anodization. The slope shows 2.2 nm/V for high-field anodization and 2.5 nm/V for mild anodization, respectively.

템플레이트로 적용할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5(a)는 옥살산 고전계 양극산화에서의 기공간격과 전압과의 관계를 분석한 것으로 110~150 V 구간에서의 기울기⁹⁾인 2.2 nm/V와 일치함을 알 수 있다. 즉, 200 V의 전압으로 440 nm의 기공간격을 갖는 나노템플레이트를 제조할 수 있다. Fig. 5(b)는 잘 알려진 자기정렬 조건의 하나인 인산 195 V를 중심으로 인산 수용액에서의 양극산화의 결과를 기공간격과 전압의 관계로 표시한 것으로 연결 양극산화의 기울기인 2.5 nm/V에 수렴함을 알 수 있다.

이와 같이 버닝을 억제하는 첨가제의 도입만으로 기공간격 440 nm까지의 나노템플레이트를 제조할 수 있었으며, 전압을 더 높이더라도 원하는 기공간격을 갖는 나노템플레이트를 제조할 수 있음을 유추할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고전계 양극산화법의 한계로 알려진 150 V 이상의 알루미늄 양극산화를 가능케 하기 위해 버닝을 억제해 주는 첨가제를 도입하였고, 160~200 V의 전압구간에서 자기정렬도가 우수한 양극산화 알루미늄 나노템플레이트를 제조할 수 있음을 전기화학적 실험과 분광학적 분석을 통해 살펴보았다. 150 V 이상의 전압영역에서도 기공간격과 전압과의 관계는 2.2 nm/V의 비가 유지되는 것을 확인하였다. 또한 이러한 기공간격에 대해 적용해오던 기존의 인산 수용액 기반 연결 양극산화와 비교하여 초기 1시간 동안 약 30배 빠르게 산화막이 생성됨을 알 수 있었다. 이러한 나노템플레이트 제조기술에 대한 연구는 향후 정교하게 간격이 조절된

나노 array의 제조와 이의 응용연구에 크게 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Y. Wu, G. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, and G. D. Stucky, 'Composite mesostructures by nano-confinement' *Nat. Mater.*, **3**, 816 (2004)
2. A.-P. Li, F. Müller, and U. Gösele, 'Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina' *Electrochem. Solid-St. Lett.*, **3**, 131 (2000).
3. I. Mikulskas, S. Juodkazis, R. Tomašūna, and J. G. Dumas, 'Aluminum Oxide Photonic Crystals Grown by a New Hybrid Method' *Adv. Mater.*, **13**, 1574 (2001)
4. G. Gorokh, A. Mozalev, D. Solovei, V. Khatko, E. Llobet, and X. Correig, 'Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application' *Electrochim. Acta*, **52**, 1771 (2006).
5. E. Briggs, A. Walpole, P. Wilshaw, M. Karlsson, and E. Palsgard, 'Formation of highly adherent nano-porous alumina on Ti-based substrates: A novel bone implant coating' *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **15**, 1021 (2004).
6. P. A. M. Darder, M. Hernandez-Velez, E. Manova, and E. Ruiz-Hitzky, 'Encapsulation of enzymes in alumina membranes of controlled pore size' *Thin Solid Films*, **495**, 321 (2006).
7. G. Dawai, V. Yadavalli, M. Paulose, M. Pishko, and C. Grimes, 'Controlled Molecular Release Using Nanoporous Alumina Capsules' *Biomed. Microdevices*, **5**, 75 (2003).
8. G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele, 'Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays' *J. Appl. Phys.*, **2**, 3243 (2002).
9. W. Lee, R. Ji, U. Gösele, and K. Nielsch, 'Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization' *Nature Mat.*, **5**, 741 (2006).
10. Y.-C. Ha and D.-Y. Jeong, 'Fast Fabrication of a High-aspect-ratio, Self-ordered Nanoporous Alumina Membrane by Using High-field Anodization' *J. Kor. Phys. Soc.*, **57**, 1661 (2010).
11. M. A. Kashi, A. Ramazani, M. Noormohammadi, M. Zarei, and P. Marachi, 'Optimum self-ordered nanopore arrays with 130-270 nm interpore distances formed by hard anodization in sulfuric/oxalic acid mixtures' *J. Phys. D- Appl. Phys.*, **40**, 7032 (2007).
12. W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, and U. Gösele, 'Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium' *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 234 (2008).
13. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, 'Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina' *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).

14. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, 'Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
15. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, 'Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution' *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
16. A. Rajendra, B. J. Parmar, A. K. Sharma, H. Bhojraj, M. M. Nayak, and K. Rajanna, 'Hard anodization of aluminium and its application to sensorics' *Surf. Eng.*, **21**, 193 (2005).
17. S. John, V. Balasubramanian, and B. A. Shenoi, 'Hard anodizing aluminium and its alloys-AC in sulphuric acid-sodium sulphate bath' *Met. Finish*, **82**, 33 (1984).
18. Y. B. Li, M. J. Zheng, and L. Ma, 'High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range' *Appl. Phys. Lett.* **91**, 073109 (2007).