

2 단계 양극 산화를 이용한 ZrO_2 나노 다공성 산화막의 제조와 특성에 관한 연구

서의영 · 최세경 · 신익수* · 강위경*
승실대학교 화학과
(접수 2013. 5. 30; 게재확정 2013. 9. 3)

Fabrication and Characterization Nano Porous Anodic ZrO_2 Membranes by Two-Step Anodizing

Eui-Young Seo, Se-Kyeong Choi, Ik-Soo Shin*, and Wee-Kyung Kang*

Department of Chemistry, Soongsil University. *E-mail: extant@ssu.ac.kr
(Received May 30, 2013; Accepted September 3, 2013)

요 약. 전해연마를 한 지르코늄(Zr)을 가지고 F⁻ 이온이 함유된 무기 전해질과 유기 전해질에서 2 단계 양극산화를 진행하여 산화 지르코늄(ZrO_2) 나노 다공성 산화막을 제조하였다. 2 단계 양극산화를 진행하면서 무기 전해질에서보다 유기 전해질에서 만들어진 지르코늄 산화막이 보다 균일한 나노 다공성 산화막을 가지게 되었다. 나노 다공성 산화막의 크기와 구조는 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy), XRD(X-ray diffraction), EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 특성을 분석하였고 형광스펙트럼을 측정하여 ZrO_2 나노 다공성 산화막의 형광성을 알아보았다.

주제어: 전기화학, 나노 다공성 산화막, 양극산화, ZrO_2

ABSTRACT. Zirconium oxide (ZrO_2) nano porous membranes were fabricated by electrochemical two-step anodization with an electropolished zirconium substrate in inorganic water-based and organic electrolyte systems containing small amounts of fluoride. Using two-step anodization and organic electrolytes, highly regular and ordered nanotubular ZrO_2 oxide layers can be compared with aqueous electrolytes. The morphology and size of the nano porous layers were characterized by FE-SEM (field emission scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), and EDS (energy dispersive spectroscopy). Luminescence properties were investigated by photoluminescence measurements.

Key words: Electrochemistry, Nano-porous oxide film, Anodizing, ZrO_2

서 론

연구의 목적

금속 표면처리 기술 분야는 첨단 정보전자 산업, 자동차, 항공 등의 정밀기계산업 및 건축재, 포장재 등에 이르는 생활 산업에 이르기까지 많은 분야에 핵심적으로 적용되고 있는 기술 분야이다.^{1,2} 표면처리 기술은 크게 PVD, CVD와 같은 건식 코팅 분야와 재래적인 습식 코팅 혹은 도금과 같은 분야로 분류할 수 있으며, 금속표면처리의 목적은 부식을 방지하는 방식성, 색채 및 광택을 향상시키는 장식성, 경도, 내마모성, 내열성 등을 향상시키는 기능부여 등을 근본적인 목적으로 하고 있다.

최근에 금속 표면처리에 새로운 기능을 추가하기 위하여 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 가지는 나노 구조물을 접목하려는 시도

가 활발히 진행되고 있다.³ 특히 전기화학적 방법을 통한 양극산화기술을 이용한 나노 구조물의 제작은 장치 구조가 간단하고 경제적이며, 안정적인 장점을 가지고 있다고 할 수 있다.⁴

본 연구는 순수한 지르코늄을 사용하여 양극산화기술을 이용한 ZrO_2 나노 다공성 산화막을 제조하고, 이렇게 제조된 산화막의 미세조직을 관찰 보고하고, 아울러 열처리한 산화막을 통한 구조체 내의 상변화 및 형광 변화에 관한 것이다.

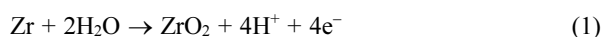
이론적 배경

ZrO_2 는 연구가 많이 진행되고 있는 세라믹 물질로 순수한 ZrO_2 는 상온에서 단사정계의 구조를 이루는 화합물이다.^{5,6} ZrO_2 는 매우 낮은 열전도성을 가지고 있기 때문에 고온에서 작동되는 제트 엔진과 디젤 엔진의 열차폐 코

팅제 사용되고 있으며, 고온에서 결정 구조 사이로 산소 이온이 자유롭게 이동할 수 있어서 산소 센서나 연료 전지에도 이용되고 있다.⁷⁻⁹ 이 산화물은 산성과 염기성 성질을 동시에 가지고 있으며, 불용성과 발광 성질 때문에 백열등의 구성 재료로 이용되기도 한다. 그리고 ZrO_2 는 높은 유전체 상수를 가진 물질로 나노 전기소자에서 트랜지스터의 절연체로서 적용할 수 있다.¹⁰

전기 분해를 이용하는 양극산화는 각각의 전극에서 산화 / 환원 반응이 일어난다. 양극에서는 Zr 표면에서 산화 반응이 일어나면서 ZrO_2 산화막을 형성하고 음극에서는 환원 반응이 일어나면서 수소 기체가 발생을 한다. 양극과 음극에서 일어나는 산화 / 환원 반응을 다음과 같이 표현할 수 있다.¹¹⁻¹³

양극(산화 반응):



음극(환원 반응):



전해질과 ZrO_2 경계 사이에서의 물의 전기 분해:

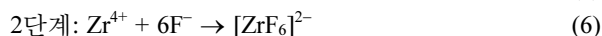
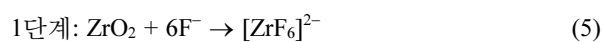


전체 반응:



ZrO_2 나노 다공성 산화막을 합성하기 위해서는 전해질의 성질에 따라서 치밀한 장벽층(barrier layer) 산화막과 기공 형태(porous layer)를 가진 산화막을 제조할 수 있다. 장벽층 산화막은 전해질에서 성장된 산화막이 녹지 않거나 F^- 이온이 포함되지 않은 전해질에서 만들어진다. 그와 반대로 기공 형태의 산화막은 전해질에서 성장된 산화막이 약간 녹거나 F^- 이온이 포함된 전해질에서 제조된다.

기공 형태의 산화막은 전해질에 F^- 이온의 존재로 성장할 수 있으며, 두 가지의 반응식을 통해 튜브 모양의 산화막 성장과정을 살펴볼 수 있다.



식 (5)의 1단계 반응에 따라 F^- 이온이 산화막과 반응하여 전해질에 녹을 수 있는 $[ZrF_6]^{2-}$ 착물 형태로 나오면서 산화막을 침식하거나 식 (6)의 2단계 반응에 의해서 산화막과 전해질의 경계에서 F^- 이온이 Zr^{4+} 이온과 직접적으로 반응하면서 $[ZrF_6]^{2-}$ 의 착물이 전해질에 녹고 산화막의 침식이 일어난다.¹⁴

ZrO_2 의 양극산화는 전해질 안에 Zr과 흑연판을 각각 양극과 음극에 연결하면 양이온을 띄고 있는 Zr^{4+} 이온이 용액으로 용출되고 용액 내에 있는 산소 이온 및 수산화 이온이 Zr 표면으로 이동하게 된다. 이러한 Zr 이온과 산소 (또는 수산화 이온)의 결합으로 콤팩트한 ZrO_2 를 형성하게 된다. 이 단계가 일정 전압이 인가되었을 때, 전류가 지수함수적으로 감소한다. F^- 이온이 포함된 전해질은 접촉면을 이루는 산화막에서 F^- 이온이 침식되면서 부분적인 용해가 일어나 $[ZrF_6]^{2-}$ 착물의 형태로 나오게 된다. 이때의 산화막 표면은 거칠게 되며 거칠어진 산화막 중에서 산화막이 가장 얇은 쪽으로 전기에너지가 집중하게 된다. 집중된 전기에너지는 산화막 용해를 촉진시켜 다시 더 얇은 산화막을 형성하며 연속적이며 국부적인 산화 반응으로 인하여 기공이 형성된다. 이 과정이 진행될 때는 전류가 최소가 되며, 전류가 다시 상승될 때는 국부적으로 형성된 기공이 양극산화가 진행되는 동안 모든 표면에서 발생하게 된다. 그리고 나서 전류가 정류 상태로 유지되면 산화막에서 F^- 이온에 의한 침식되는 속도와 기공이 성장되는 속도가 평형을 이루게 되면서 길이가 긴 튜브 형태의 나노 다공성 산화막을 형성하게 된다.¹⁵

나노 다공성 산화막을 합성하기 위해서는 양극산화 과정에서의 산화층의 성장과 산성 전해질이나 F^- 이온이 함유된 전해질을 통한 산화층 침식 사이의 비율이 매우 중요하다. 나노 다공성 ZrO_2 합성에는 온도, 전압, pH, 용매와 전해질의 종류, 반응시간, 전해연마 등의 조건을 조절해 주어야 하고 특히, 전해질에 함유되는 F^- 이온의 역할이 중요하다.^{16,17}

본 연구에서는 F^- 이온의 양, 전해질, 전압 등을 변화시키고 2 단계 양극산화 공정을 통해서 균일한 모양의 나노 다공성 산화막의 생성을 알아보고자 한다.

실험방법

시료준비

Zr 표면에 자연적으로 생성된 얇은 산화막과 불순물을 제거하여 순수한 Zr 표면을 가지고 양극산화를 할 필요가 있다. 두께가 0.1 mm인 Zr (99.98%, Aldrich)을 1×2 cm로 잘라서 아세톤으로 세척하여 공기 중에서 자연건조를 시켰다. 전해연마를 하기 위해서 70% 과염소산과 메탄올을 1:4 비율로 혼합한 수용액을 제조한다. Zr을 양극에 연결하고, 알루미늄 호일을 음극에 연결하여 수용액에 담고 항온수조를 이용하여 수용액의 온도를 영하 $20^\circ C$ 도로 설정하고 일정한 속도로 마그네틱 바를 휘젓어 준다. 그리고 전압을 10 V로 인가하고 반응시간을 30초로 하면서 전해연마 하였다. 전해연마를 마친 Zr을 증류수와 아세톤

으로 세척하고 공기 중에 자연건조를 시켰다.

양극산화

본 연구에서는 ZrO₂ 나노 다공성 산화막을 성장 시 전해질의 종류, NH₄F의 함유량, 전압, 반응시간 등을 변화시키면서 최적의 나노 다공성 산화막이 생성되는 조건을 알아보려고 한다.

전해질은 99.5% (NH₄)₂SO₄ 무기 전해질과 99.0% ethylene glycol 유기 전해질을 사용하였으며, 각 전해질마다 소량의 NH₄F를 넣어준다. 양극에 Zr을 연결하고 음극에 흑연판을 연결하여 전해질에 담그고, 20 °C를 유지하면서 전압을 인가한다. 1 단계 양극 산화를 한 후 생성된 산화막을 제거하기 위해 1 M H₂SO₄ 에칭용액을 이용하여 초음파 처리한다. 산화막이 제거된 Zr을 증류수와 아세톤으로 세척하고 공기 중에서 자연 건조를 시킨 후 1 단계 양극산화와 같은 방식으로 2 단계 양극 산화를 진행한다. 반응이 다 끝난 후에 산화막에 잔존하고 있는 전해질을 증류수와 아세톤으로 세척한다.

열처리 온도에 따른 ZrO₂ 산화막의 상변화와 광발광 현상을 알아보기 위해서 2 단계 양극 산화를 마친 ZrO₂ 산화막을 석영관에 넣고 전기 가열로에서 300–800 °C 온도로 열처리 과정을 진행하였고, 석영관 내부에는 100 sccm 유량으로 유지하면서 질소가스(99.999%) 분위기로 형성시켰다.

특성분석

성장된 ZrO₂ 나노 다공성 산화막의 형상은 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) 으로 관찰하였다. FE-SEM은 JEOL 사의 JSM-6700F (Japan) 모델을 사용하여 전자 빔 에너지(electron beam energy)는 10 keV의 가속전압으로 고정하고 표면에서의 전자 charging 현상을 방지하기 위해 백금 코팅한 후 성장된 산화막의 표면과 절단면을 측정함으로써, 산화막의 미세 기공의 형상을 관찰하고 두께를 측정하는데 사용하였다.

X-ray diffraction은 X-ray를 결정 물질에 주사하여 결정면에 따라 회절되는 상태를 관찰하여 결정 물질의 구조와 종류를 분석하는 기기이다. X-ray diffraction은 Rigaku 사의 Miniflex CD 01668 (Japan) Cu-K_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 기기를 사용하여 20–80 deg.의 회절각(2 θ) 범위에서 측정하였다. 또한 K_β 선은 Ni 필터를 통해 차단하였고 스캔 속도(scanning speed)는 1.0 deg/min, 샘플 폭(sample width)은 0.02 deg.로 하여 회절 데이터를 얻었다.

EDS (energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 합성한 산화막을 열처리 하기 전과 후의 조성을 확인하였다.

PL은 시료에 자외선 영역대의 빛을 주사하여 시료의

특성에 따라 방출되는 빛의 스펙트럼을 분석하여 시료의 전자 구조의 특성, 결합 특성, 발광 특성 등을 분석한다. PL은 Kimmon 사의 He-Cd laser를 이용하여 방출 스펙트럼을 측정하였다. 방출 스펙트럼은 10 mW의 에너지를 가진 레이저를 이용하여 여기 파장을 325 nm로 고정시켜서 산화막에 입사시킨 후에 산화막에서 방출되어 나오는 발광 파장의 발광 강도를 측정하였다. 여기 및 방출 슬릿 크기(slits width)는 각각 1.0 mm로 고정하고, 샘플 폭(sample width)은 0.5 mm의 간격으로 하여 10회 반복 측정을 하였다.

결과 및 토의

NH₄F의 함유량에 따른 영향

ZrO₂ 나노 다공성 산화막이 성장하기 위해서는 F⁻ 이온의 역할이 매우 중요하다. 앞서 언급되었듯이 F⁻ 이온이 전해질에 함유되지 않았을 때는 다공성 산화막이 성장되는 것이 아니라 콤팩트한 산화막이 성장된다. Fig. 1은 1 M (NH₄)₂SO₄ 500 mL 무기 전해질에 0.198–0.396%의 NH₄F를 소량 넣고 20 °C에서 25 V로 전압을 인가한 2 단계 양극 산화를 보여준다. F⁻ 이온의 함유량에 따라 산화막이 침식되는 정도가 다름을 확인하였다. 0.198% NH₄F가 함유된 (a)보다 0.396% NH₄F가 함유된 (c)에서 침식정도가 커서 다공성 산화막의 형상을 확인할 수 있었고 (a)와 (b)에서는 표면에 기공 형태를 띠지만 (c)처럼 튜브 모양의 다공성 산화막을 볼 수가 없었다.

전해질의 영향

1 M (NH₄)₂SO₄ 무기 전해질과 99.0% ethylene glycol 유기 전해질에서 양극 산화를 하면 다공성 산화막의 차이를 확인할 수 있다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 무기 전해질에서 성

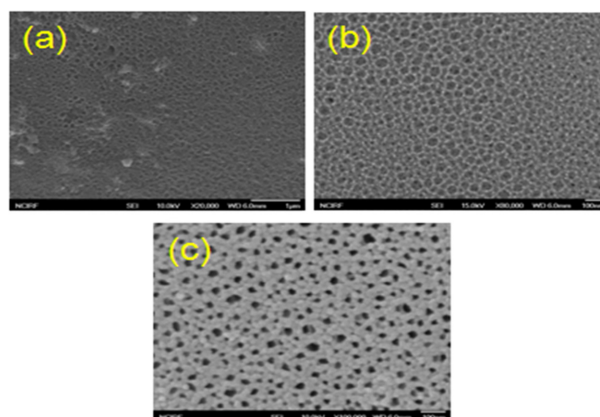


Figure 1. FE-SEM images of ZrO₂ nanoporous oxide containing (a) 0.198%, (b) 0.297%, and (c) 0.396% NH₄F.

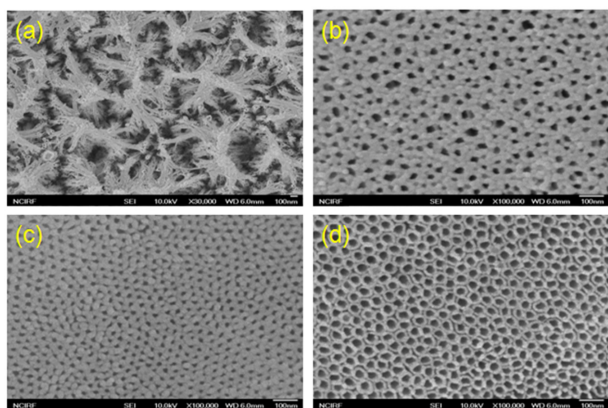


Figure 2. FE-SEM images of ZrO_2 nanoporous oxide film developed in ((a), (b)) $(NH_4)_2SO_4$, and ((c), (d)) ethylene glycol.

장된 산화막으로 매우 불균일한 상태로 산화막이 성장되었고 튜브 형태의 산화막이 존재하나 수직으로 성장되지 않고 튜브 형태가 붕괴된 산화막을 볼 수 있다. 반면에 (c)와 (d)는 튜브 형태가 붕괴되지 않고 매우 균일한 다공성의 형태를 가지면서 산화막이 성장하였다. 무기 전해질에서 양극 산화는 F^- 이온이 산화막을 침식하는 속도가 산화막이 성장되는 속도보다 빠르게 되어 전반적으로 산화막이 불균일한 형태를 보이게 되고, 점성이 있는 유기 전해질은 산화막이 성장되는 속도와 F^- 이온이 산화막을 침식하는 속도와 최대한 평형을 이루려고 하여 무기 전해질에서 생성된 산화막보다 비교적 안정하고 균일한 산화막이 성장된 것으로 보인다.

전압의 영향

1 M $(NH_4)_2SO_4$ 500 mL 무기 전해질에 0.396% NH_4F 를 넣고 20 °C에서 10–25 V로 전압을 인가하여 2 단계 양극 산화를 하였다. Fig. 3은 전압을 순차적으로 인가하였을

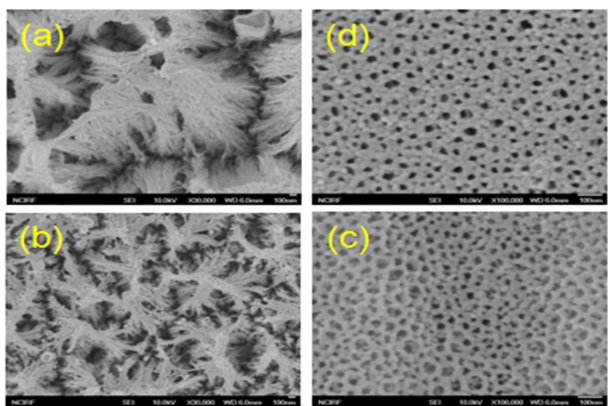


Figure 3. FE-SEM images of ZrO_2 nanoporous oxide containing 0.396% NH_4F under the applied voltage of (a) 10, (b) 15, (c) 20, and (d) 25 V.

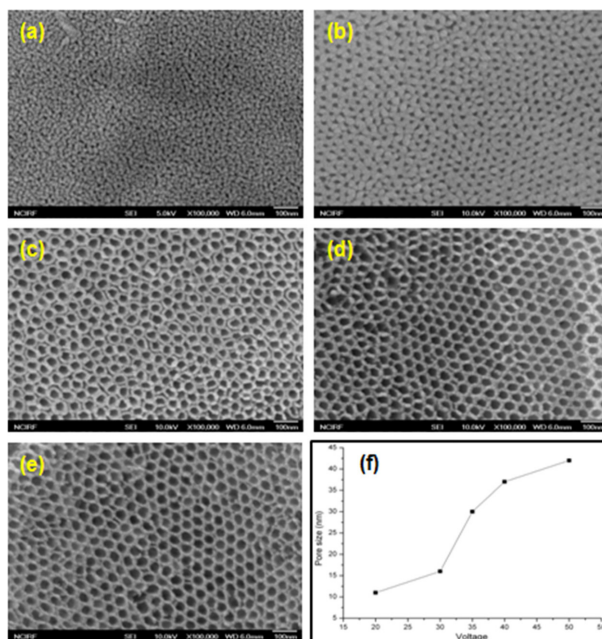


Figure 4. FE-SEM images of ZrO_2 nanoporous oxide containing 0.38% NH_4F under the applied voltage of (a) 30, (b) 20, (c) 35, (d) 40, and (e) 50 V. (f) Increase of the pore size of ZrO_2 upon the applied voltage.

때, 기공의 크기의 변화를 FE-SEM으로 확인한 사진이다. 10 V와 15 V에서 다공성 산화막이 붕괴되어 실타래 같은 튜브 모양으로 기공의 형태가 불균일하게 성장된 모습을 보여주고 있다. 20 V와 25 V에서는 낮은 전압에서 보여준 산화막보다 균일한 다공성의 산화막을 보여주고 있다. 20 V에서는 30–40 nm, 25 V에서는 35–50 nm로 인가된 전압이 증가할수록 기공의 크기가 증가됨을 볼 수 있지만, 기공의 크기가 다양한 산화막을 확인할 수 있다.

Ethylene glycol 유기 전해질 440 mL에 0.38% NH_4F 와 1.79% 증류수를 넣고 20 °C에서 20–50 V로 전압을 인가하여 2 단계 양극 산화를 하였다. Fig. 4는 전압을 순차적으로 인가하였을 때, 기공의 크기의 변화를 FE-SEM으로 확인한 사진이다. 20 V와 30 V에서 기공의 크기는 11 nm와 16 nm이며, 35 V, 40 V, 50 V에서는 각각 30 nm, 37 nm, 42 nm로 인가된 전압이 증가할수록 기공의 크기도 증가함을 확인하였다. 따라서 ZrO_2 나노 다공성 산화막의 기공 크기는 전압에 따라 선택적으로 생성할 수 있음을 보여준다. 그리고 앞서 언급한 전해질의 성질에 따라 무기 전해질보다 유기 전해질에서 균일한 산화막을 얻을 수 있었다.

결정학적 특성

나노 다공성 산화막의 성분은 EDS 데이터를 통해서 분석한다. Fig. 5는 열처리 하기 전의 산화막과 300 °C에서

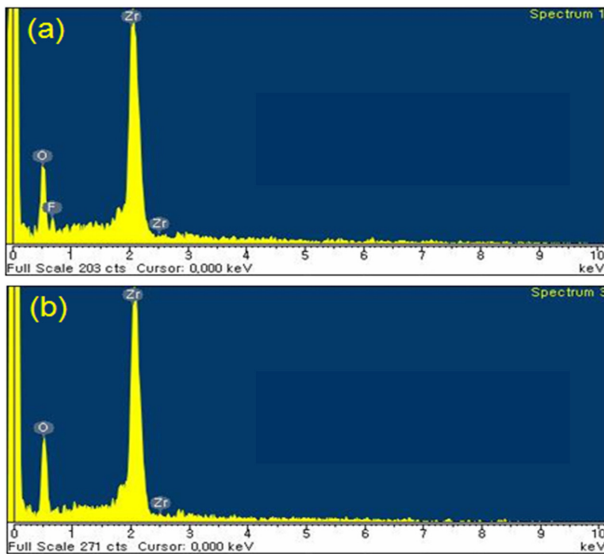


Figure 5. EDS spectra of ZrO₂ nanoporous oxide with (a) no heat treatment, and (b) 300 °C heat treatment.

열처리한 산화막의 성분을 분석한 데이터이다. 열처리 전의 ZrO₂의 산화막에서는 F⁻ 이온이 존재하는 것을 확인하였으며 Zr, O, F의 원자 퍼센트는 31.76%, 57.97%, 10.27%로 차차지고 있다. 300 °C에서 열처리한 산화막에는 F⁻ 이온이 열처리 과정에서 사라지는 것으로 보인다. 300 °C 이상으로 열처리를 하면 F⁻ 이온이 없는 순수한 ZrO₂ 산화막을 얻을 수 있다. 그리고 산화막에서 Zr과 O의 원자 퍼센트는 32.95%와 67.05%로 약 1:2의 비율을 나타낸다. EDS 데이터를 통해서 양극산화로 합성된 산화막이 ZrO₂ 화합물이라는 것을 확인할 수 있다.

ZrO₂ 나노 다공성 산화막의 결정학적 특성을 알아보기 위해 X-ray diffraction을 이용하여 분석한다(Fig. 6). ZrO₂ 나노 다공성 산화막을 열처리를 하지 않아도 입방정계의 구조를 가질 수 있다고 알려져 있다. 하지만, 본 연구를 통해서 열처리를 통해서 상변화 과정을 확인하였다. 300 °C에서 열처리된 산화막은 열처리하기 전과 마찬가지로 결정화가 매우 낮은 비정질계의 구조를 가지고 있다. 500/800 °C에서 열처리된 ZrO₂는 산화막에 있었던 F⁻ 이온과 수화물들이 사라지면서 결정성이 높은 구조로 보이게 된다. 결과 확인을 위하여 ZrO₂의 JCPDS 카드(37-1484)와 비교를 하였다. ZrO₂의 구조는 a=5.3219 Å, b=5.2125 Å, c=5.1471 Å의 격자 상수를 가지고 β=99.218°인 단사정계의 결정성 화합물이다. ZrO₂ 나노 다공성 산화막의 회절 피크의 위치가 ZrO₂의 데이터와 대부분 일치하는 것을 확인하였고 열처리 과정을 통해서 비정질계에서 단사정계로 상변화하는 결정화 과정을 확인할 수 있었다.

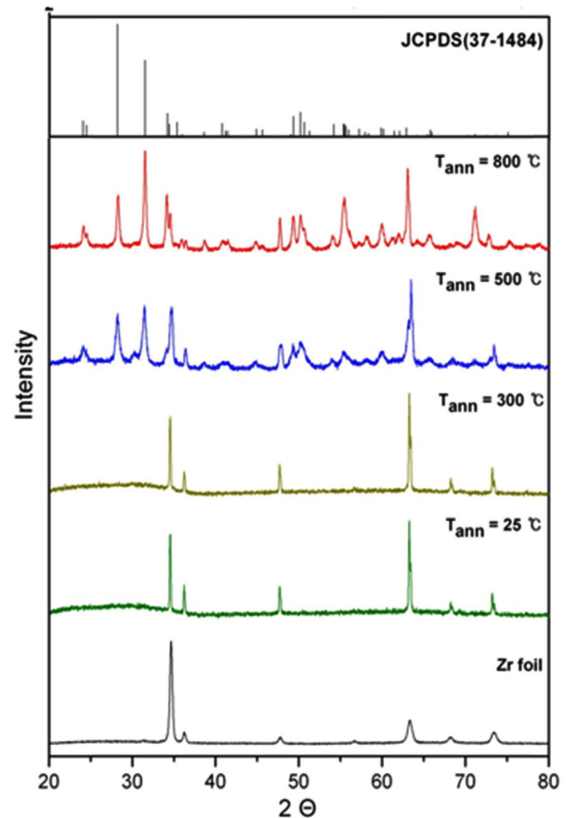


Figure 6. XRD spectra of ZrO₂ nanoporous oxide upon the heat temperature.

형광(photoluminescence, PL) 분석

광전자 물성과 관련하여 ZrO₂는 나노 결정에서 산소 결함, 불순물 등이 원인이 되어 청색이나 백색 PL을 나타낸다. ZrO₂에서 결함은 제조공정이나 공정조건에 따라 영향을 받으므로 ZrO₂ 나노 결정은 결정상, 열처리 온도에 따라 PL의 색 변화를 보여준다.

본 연구 결과 ZrO₂ 나노 다공성 산화막의 PL 스펙트럼은 325 nm의 여기광에 의해 450–700 nm의 넓은 PL 곡선을 나타내면서 백색광을 나타내며 열처리 온도가 증가될수록 PL의 강도가 줄어들었다(Fig. 7). 300 °C에서 열처리한 산화막은 X-ray diffraction 분석을 통해서 결정화가 낮고 결함농도가 높아서 다른 온도에서 열처리한 산화막보다 PL의 강도가 높게 나온다. 그리고 800 °C에서 열처리한 산화막은 단사정계의 구조로 상변화가 되어 전반적으로 산소 결함이 감소하면서 PL의 강도가 감소하는 것으로 보인다.^{18,19} ZrO₂가 결정 내 불순물에 의한 산소 결함에 의해 band-gap에 있어 새로운 에너지 준위가 형성되는 것으로 알려져 있다(Fig. 8).²⁰ 따라서 이와 같은 n-type 전도성 형질은 열처리 온도의 증가에 따른 결정성의 증가, 그리고 그에 따른 산소 결손의 감소에 의해 차츰 줄어들기 마

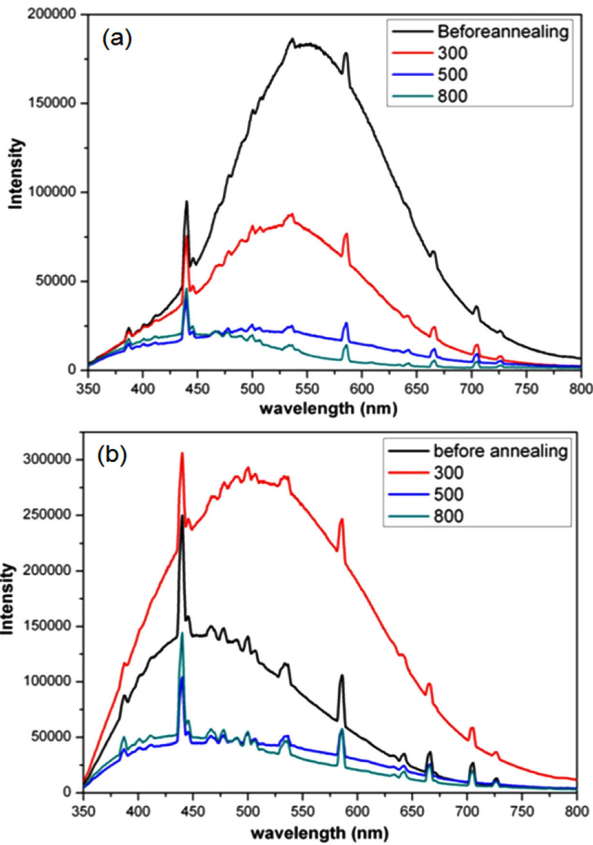


Figure 7. PL spectra of ZrO₂ nanoporous oxide developed in (a) (NH₄)₂SO₄, and (b) ethylene glycol.

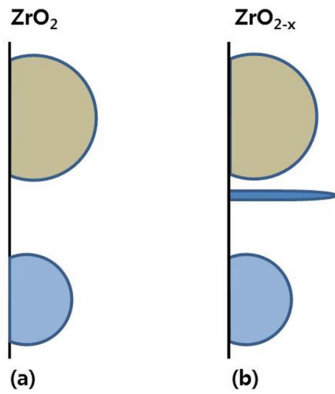


Figure 8. Band structures of (a) pure and (b) n-typed ZrO₂ nanoporous oxide.

련이고 이에 따라 구조체의 산소 결함에 의한 PL 발광이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.²¹

결 론

Al₂O₃의 양극 산화는 많은 연구가 진행되었지만, ZrO₂의 양극 산화는 비교적 연구가 많이 진행되지 않았다. 본 연구

에서는 F⁻이온이 포함된 무기/유기 전해질에서 2 단계 양극 산화를 이용하여 ZrO₂ 나노 다공성 산화막을 합성하였다.

ZrO₂ 나노 다공성 산화막의 성장에 영향을 미치는 여러 변수들을 통해서 나노 다공성 산화막의 합성 조건을 알아보았다. F⁻ 이온의 함유량에 따라서 산화막이 침식되는 정도가 다를 수 있음을 확인하였다. 0.198% NH₄F가 함유된 것보다 0.396% NH₄F가 함유된 전해질에서 침식정도가 커서 다공성 산화막의 형상을 확인할 수 있었다.

전해질의 성질에 따라서 산화막의 형태의 변화를 관찰할 수 있는데, 무기 전해질에서 성장된 산화막은 수직으로 성장되지 않고 튜브 형태가 붕괴된 산화막과 기공의 크기가 일정하지 않고 불균일하게 성장된 다공성 산화막을 볼 수 있었다. 반면에 유기 전해질에서 성장된 산화막은 튜브 형태가 붕괴되지 않고 기공의 크기가 매우 균일한 다공성의 형태를 가지면서 산화막이 성장하였다. 이는 무기 전해질에서보다 점성이 있는 유기 전해질에서 다공성 산화막이 성장되는 속도와 F⁻ 이온이 산화막을 침식하는 속도와 최대한 평형을 이루려고 하기 때문에 무기 전해질에서 생성된 산화막보다 비교적 안정하고 균일한 산화막이 성장된 것으로 보인다. 그리고 인가된 전압이 증가할수록 기공의 크기도 증가함을 확인하면서 ZrO₂ 나노 다공성 산화막의 기공 크기는 전압에 따라 선택적으로 생성할 수 있음을 보여준다. 열처리 과정을 통해서 F⁻ 이온이 없는 순수한 ZrO₂ 나노 다공성 산화막을 얻을 수 있었다. 300 °C에서 열처리된 산화막은 비정질계의 구조를 가졌고, 500 / 800 °C에서 열처리된 산화막은 단사정계의 구조로 상변화하는 결정화 과정을 확인할 수 있었다.

끝으로 ZrO₂ 나노 다공성 산화막의 PL 스펙트럼은 325 nm의 여기광에 의해 백색광을 나타내며, 열처리 온도가 증가될수록 PL의 강도가 줄어들었다. 이것은 300 °C 이하에서의 열처리된 산화막은 결정화가 낮고 산소 결함농도가 높아서 PL의 강도가 높게 나오는 반면에 500 °C 이상에서 열처리된 산화막은 결정성이 높아지고 전반적으로 산소 결함이 감소하면서 PL의 강도가 감소하는 것으로 확인할 수 있었다.

Acknowledgments. 이 논문은 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(과제번호 NRF-2011-0024786, NRF-2012K1A3A1A 04034899)임. 서의영, 최세경은 동등하게 본 연구 결과에 기여함.

REFERENCES

1. Twite, R. L.; Bierwagen, G. P. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 91.

2. Montross, C. S.; Wei, T.; Ye, L. *Int. J. Fatigue* **2002**, *24*, 1021.
3. Li, X.-M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350.
4. Ghicov, A.; Schmuki, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2791.
5. Zhang, C.; Li, C.; Yang, J.; Cheng, Z.; Hou, Z.; Fan, Y.; Lin, J. *Langmuir* **2009**, *25*, 7078.
6. Lin, C.; Zhang, C.; Li, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3300.
7. Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Sieber, I.; Schmuki, P. *Small* **2005**, *1*, 722.
8. Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Taveira, L.; Schmuki, P. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 3324.
9. Cummings, F. R.; Le Roux, L. J.; Mathe, M. K.; Knoesen, D. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124*, 234.
10. Adamopoulos, G.; Thomas, S.; Wöbkenberg, P. H.; Bradley, D. D. C.; McLachlan, M. A.; Anthopoulos, T. D. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1894.
11. Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **1995**, *268*, 1466.
12. Sieber, I.; Hildebrand, H.; Friedrich, A.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 97.
13. Chang, J. P.; Lin, Y.-S.; Chu, K. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 1782.
14. Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. *Cur. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 3.
15. Li, Y.; Ling, Z. Y.; Chen, S. S.; Wang, J. C. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 225604.
16. Berger, S.; Faltenbacher, J.; Bauer, S.; Schmuki, P. *Phys. Status Solidi (RRL)* **2008**, *2*, 102.
17. Shin, Y.; Lee, S. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 105301.
18. Hahn, R.; Berger, S.; Schmuki, P. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 285.
19. Ko, T.; Han, K.; Rim, T.-K.; Oh, S. G.; Han, S. *J. Kor. Ceram. Soc.* **2010**, *47*, 343.
20. Etsell, T. H.; Flengos, S. N. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1.
21. Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th ed; Oxford University Press: Oxford, 2010; p 106.