

인산용액에서 양극산화 인가전압에 따른 알루미늄 산화피막 성장 관찰

정찬영[†]

[†]동의대학교 신소재공학과

Observation of Diverse Aluminum Oxide Structures in a Phosphoric Acid Solution according to the Applied Anodization Voltage

Chanyoung Jeong[†]

[†]Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busanjin-Gu, Busan 47340, Korea

(Received March 4, 2019; Corrected March 27, 2019; Accepted March 29, 2019)

초 록: 현재까지 다공성 알루미나 구조물은 대표적으로 양극산화 방법으로 구현되어 오고 있다. 양극산화 방법을 통해 규칙적인 배열을 가진 알루미늄 산화 피막은 쉽게 만들 수 있지만, 복합 구조물 형태를 가진 산화피막은 상대적으로 구현하기가 어렵다. 본 연구는 인산용액에서 양극산화 인가전압에 따른 피막 기공 크기, 두께 및 구조물 형태 변화를 관찰하고자 한다. 다층 복합 산화물 구조물 구현을 위해 양극산화 인가전압 조건을 조절하였고, 실험 조건은 10% 인산용액에서 양극산화 인가전압 100 V와 120 V로 각각 수행하였다. 실험 결과는 각 조건에 따라 다공성 구조물과 복합 구조물 형태의 산화물 구조를 구현할 수 있었다.

Abstract: To date, porous alumina structures have been implemented by electrochemical anodization technique. The anodizing methods can easy to make a porous aluminum oxide film with a regular arrangement, but oxide film with complex structure type such as pillar-on-pore is relatively difficult to implement. Therefore, this study aims to observe the change of anodized oxide pore size, thickness, and structure in a phosphoric acid solution according to applied anodization voltage conditions. For the implementation of hybrid composite oxide structures, it is possible to create by modulating anodization voltage. The experimental conditions were performed at the applied anodization voltage of 100 V and 120 V in 10% phosphoric acid solution, respectively. The experimental results were able to observe the structure of oxides in the form of porous and composite structures (pillar-on-pore), depending on each condition.

Keywords: Thin film growth, Anodizing, Aluminum surface parameter, Phosphoric acid, Hybrid anodic oxide structures

1. 서 론

알루미늄은 공업용 금속 중 마그네슘 다음으로 비중이 2.7 g/cm^3 으로 낮으며 높은 전기전도도, 열전도도, 내식성을 지니고 있어 자동차, 가전제품, 비행기뿐만 아니라 해양 산업 등 전반적인 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 경량 금속 재료이다.^{1,2)} 또한 IT산업의 발전에 의해 컴퓨터, 태블릿PC, 스마트폰, 전자기기 제품에 상당히 많은 적용이 이루어지고 있다. 각 분야에서 필요로 하는 산화물 두께가 있으므로, 그 제품에 요구되는 성능을 만족시킬 수 있는 수준에 이르렀다. 이와 같이 다양한 분야에서 요구되는 사양에 응하기 위해 고기능 제품 개발에 목표로 많은 연구가 진행되고 있으며, 대량 생산에 바로 적용

시킬 수 있는 새로운 코팅 기술 및 방법이 계속 개발되고 있다. 일반적으로 알루미늄은 대기 중의 산소와 즉시 결합하여 약 2 nm두께의 자연 산화 피막이 형성되고 있다. 두께가 얇아 다양한 환경에 노출되었을 경우 내식성과 심미적 기능면에서 좋지 않은 결과를 나타낸다.¹⁾ 따라서 전기화학 반응인 양극산화 방법을 통해 표면에 두꺼운 산화 피막층을 인위적으로 형성하여 내식성^{3,16)} 및 심미적 기능성을 향상시킬 수 있다. 양극산화는 도금과 같이 전기화학 반응으로 설명되는 대표적인 금속 표면처리 기술 중 하나이다. 양극에 수행하고자 하는 금속을 연결하여 산 용액에서 전류를 인가하면, 양극에서 발생하는 산소로 인해 금속과 상당한 밀착력을 갖는 산화 피막이 표면에 형성된다.

[†]Corresponding author
E-mail: cjeong@deu.ac.kr

© 2019, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이렇게 생성된 산화 피막은 내식성, 내마모성 등을 향상시킨다. 또한 산화 피막 구조물 형태에 따라 초친수¹⁵⁾ 및 초발수의 기능성을 구현할 수 있다. 생성된 산화 피막은 전해액의 종류 온도, 농도, 인가전압, 양극산화 처리 시간 및 교반 속도 등에 따라 피막의 두께, 밀도, 경도 등의 차이를 확인할 수 있다.^{4,9)} 알루미늄의 양극산화 공정은 전해액의 산소 이온과 수산 이온이 표면에서 알루미늄 이온과 직접적으로 결합하여 산화 피막을 형성한다. 형성된 알루미늄 산화 피막은 크게 기공형 피막과 장벽형 피막으로 구분되어 형성된다.^{10,11)} 또한 알루미늄 합금 양극산화 공정에 있어 합금 원소가 피막 형성에 영향을 미치는데, 이는 피막의 두께 및 생성 효율에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹²⁾

일반적으로 전해액의 종류에 따라 산화물 구조물 기공 크기, 기공간의 거리 및 두께를 예측할 수 있다. 예를 들어, 황산의 경우는 구멍간의 거리가 25 V일 때 약 60 nm, 옥살산의 경우 40 V일 때 100 nm, 인산의 경우 195 V 일 때 500 nm 까지 다양하게 구현이 가능하다[13, 14]. 따라서, 본 연구에서는 알루미늄에 10% 인산 전해질을 이용하여 양극산화 인가전압, 양극산화 시간 변화 따라 형성된 다양한 산화 피막의 구조물 형태를 FE-SEM을 통해 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 알루미늄을 20 mm × 30 mm × 1 mm 크기로 사용하였다. 양극산화 공정을 수행하기에 앞서 표면에 자연적으로 존재하는 산화피막을 제거하고 조도의 향상을 위해 과염소산(HClO₄, 70%)과 에탄올(Ethanol, 95%)을 1:4 (in Volumetric Ratio) 비율로 혼합한 용액을 사용하여 20 V의 전압을 인가하여 상온에서 30초간 전해연마(Electropolishing) 실시하였다. 이후 10% 인산 용액을 이용하여 양극산화 실시하였으며, 저온 순환 수조를 이용하여 이중 비이커 안으로 냉각수를 순환시켜 전해액의 온도를 10°C로 일정하게 유지하였다. 양극은 알루미늄 합금을, 음극으로 백금을 사용하여 두 전극간의 거리는 5 cm를 일정하게 유지하였다. 직류 전원 공급 장치를 이용하여 100 V 와 120 V정전압을 인가하였으며 각각의 전압 조건에서 30분 동안 1차 양극산화 실시하였다. 각 단계가 끝난 후 에탄올과 증류수를 이용하여 시편 표면에 묻어 있는 용액을 제거하였다. 1차 양극산화를 통해 생성된 산화물을 확인 후, 2차 양극산화 전에 산화물 제거를 위해 1.8% 크롬산과 6% 인산 혼합용액 65°C 에서 5시간, 8시간 동안 각각 시행하였다. 이어서, 2차 양극산화는 10% 인산용액에서 20분 동안 100 V와 120 V에서 각각 시행되었다. 양극산화 후, 알루미늄 형성된 기공과 두께는 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1차 양극산화 피막의 표면 형상 및 두께 분석

본 연구에서는 100 V, 120 V의 전압 조건에서 시간에 따른 양극산화 공정 행한 산화 피막의 기공 크기와 두께 및 형태를 확인하였다. Fig. 1은 2단계 양극산화 절차를 설명하고 있다. 알루미늄 표면의 불순물을 없애기 위해 최초 전해연마를 시행한다. 바로 세척 후, 1차 양극산화를 시행하고 균일한 패턴을 지닌 구조물을 얻기 위해 2차 양극산화를 실시한다. 2차 양극산화 전 단계에 산화물 제거 단계를 수행하게 된다. 그 이유는 산화물 제거 단계를 거친 후 얻을 수 있는 장점들이 있기 때문이다. 장

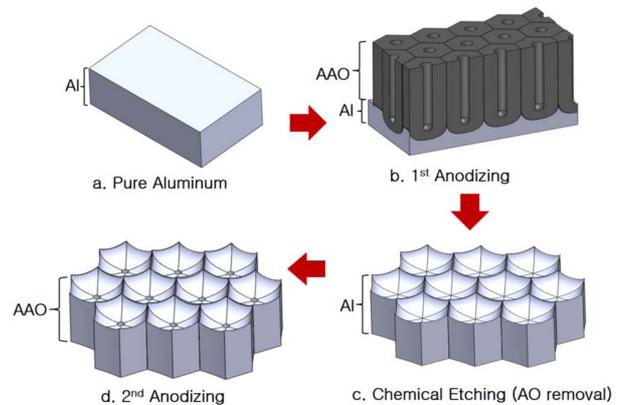


Fig. 1. The procedure of electrochemical anodization technique: (a) Aluminum, (b) 1st Anodization step, (c) Chemical etching for anodic oxide removal, (d) 2nd Anodization step.

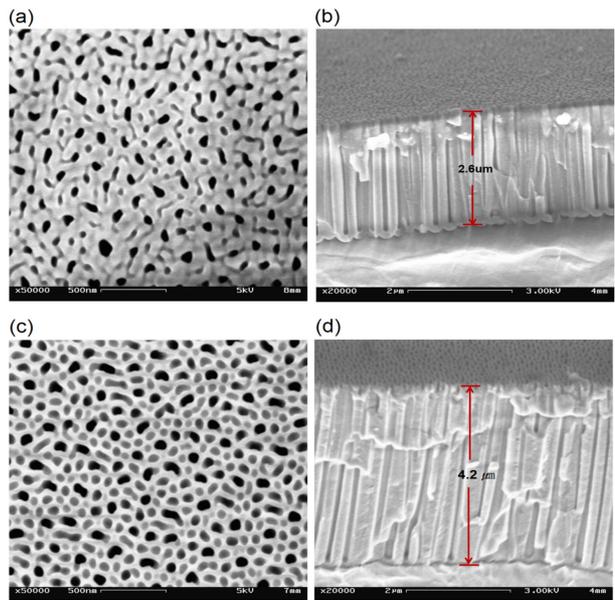


Fig. 2. FE-SEM of surface morphology and thickness of the aluminum oxide prepared by modulating 1st anodization voltage for 30 min at (a, b) 100 V, (c, d) 120 V.

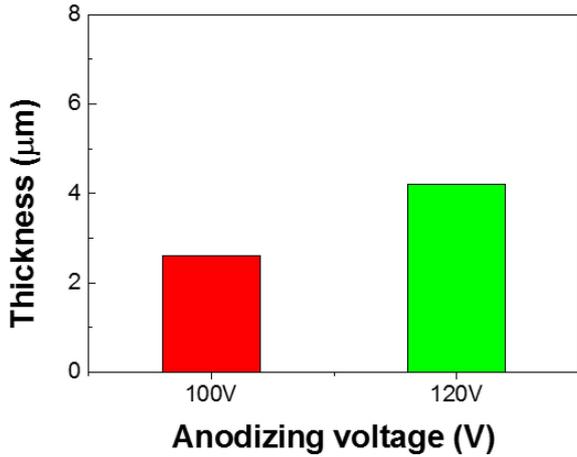


Fig. 3. Variation of pore thickness according to 1st anodization time for 30 min at 100 and 120 V.

점으로는 2차 양극산화 시 산화물 크기로 예측 및 균일성 확보이다. 이와 같은 절차를 통해 10% 인산 용액에서 인가전압 조절(100 V, 120 V)로 1차 양극산화를 10°C에서 시행한 FE-SEM 분석 결과이다(Fig. 2). Fig. 2(a), (c)는 100 V에서 30분 동안 양극산화를 수행한 top view SEM 사진이다. Fig. 2(c)는 120 V에서 30분 동안 양극산화 수행한 top view SEM 사진이다. 120 V 1차 양극산화 처리한 표면의 기공 크기가 100 V의 조건에서 보다 큰 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 100 V에서 30분 동안 1차 양극산화를 시행한 cross view SEM 사진이다. Fig. 2(d)는 120 V에서 30분 동안 1차 양극산화를 수행한 cross view SEM 사진이다. 양극산화 인가전압 120 V에서 30분 동안 1차 양극산화를 수행한 조건의 산화물 두께가 100 V에서의 산화물 두께보다 두꺼운 것을 확인할 수 있다. 100 V의 조건에서는 30분 동안 2.6 μm가 증가하였다. 이것은 1분에 86 nm 정도로 생성됨을 알 수 있다. 120 V 조건의 1차 양극산화의 결과는 30분 동안 4.25 μm가 자란 것을 확인할 수 있다. 즉, 1분에 140 nm가 증가한 것을 알 수 있었다. 이와 같이 높은 인가전압이 가해지면 산화물 표면 기공의 크기와 산화물의 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이유는 인가전압이 높으면 알루미늄 표면으로부터 Al³⁺가 많이 이탈 되고 동시에 용액에 있는 O²⁻이 빨리 생성 된다. 또한 Al³⁺와 O²⁻가 알루미늄 표면에서 상대적으로 격렬히 반응하여 두꺼운 산화물이 생성 되는 것으로 사료된다. 즉, 100 V, 30분 조건에서의 산화물 두께보다 120 V, 30분 조건의 산화물 층이 약 40% 더 빠르게 생성 되는 것으로 확인된다(Fig. 3).

3.2. 산화물 제거 후 표면 형상 분석

Fig. 4는 1차 양극산화를 마친 후, 1차 양극산화 조건에서 생성된 알루미늄 산화물을 제거한 표면 사진이다. Fig. 4(a, b)는 1차 양극산화 100 V 시행 후 찍은 SEM 사

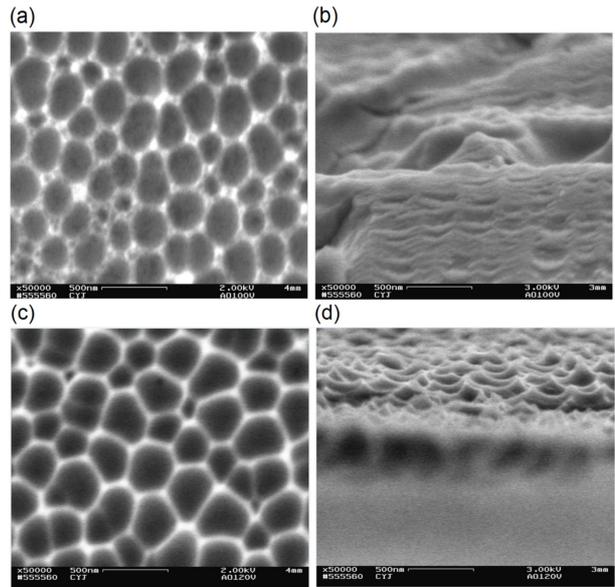


Fig. 4. FE-SEM of surface morphology after chemical etching (AAO removal step) at (a, b) 100 V, (c, d) 120 V.

진으로 알루미늄 표면에 생긴 패턴이다. 이와 같은 패턴은 1차 양극산화 시 인산 용액과 알루미늄 반응에 의해 Al³⁺ 이온이 이탈되면서 생긴 것으로 사료된다. Fig. 4(c, d)는 1차 양극산화 120 V 수행 후 찍은 SEM 사진이다. Fig. 4(a)에서 확인할 수 있는 육각 형태의 패턴보다 4(c)에서 확인되는 육각 형태의 크기가 더 크고 선명함을 확인할 수 있다. Fig. 4(b)에서 확인할 수 있는 바와 같이 금속 표면에 생성된 패턴의 거칠기가 단조로운 반면 Fig. 4(d)에서 확인되는 표면의 상태가 뾰족함을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 상대적으로 높은 인가 전압에 의한 영향으로 사료된다. 산화물 제거 속도는 1분에 8 nm로 측정되었다. 2차 양극산화 전에 완벽히 남아있는 산화물을 제거하기 위해 산화물 두께가 2.6 μm (Fig. 2(a, b))이므로 약 5시간 시행되었고, Fig. 2(c, d)는 산화물 두께가 4.25 μm이므로 8시간 시행되었다.

3.3. 2차 양극산화 피막 형상 분석 및 두께 분석

산화물 제거 단계를 통해 얻어진 알루미늄 표면 패턴을 이용해 2차 양극산화에서 원하는 조건의 산화물 형태 및 두께를 확보 할 수 있다. 1차 양극산화를 통해 알루미늄 금속 표면에 일정한 패턴을 확보할 수 있었다. 표면에 생성된 패턴의 크기 및 두께는 1차 양극산화 인가전압에 따라 달라짐을 확인할 수 있었다. 산화물 제거 단계를 거친 후, 2차 양극산화를 시행하였다. Fig. 5(a, b)는 인가전압 100 V를 20 분 동안 10°C 인산용액에서 수행한 결과이다. Fig. 5(c, d)는 인가전압 120 V를 20 분 동안 10°C 인산용액에서 수행한 SEM 사진결과이다. Fig(a)에서 보는 바와 같이 그물망 구조에 최외각 표면의 기공 크기는 약 250 nm 정도로 확인이 된다. 반면 Fig. 5(c)는 기공의

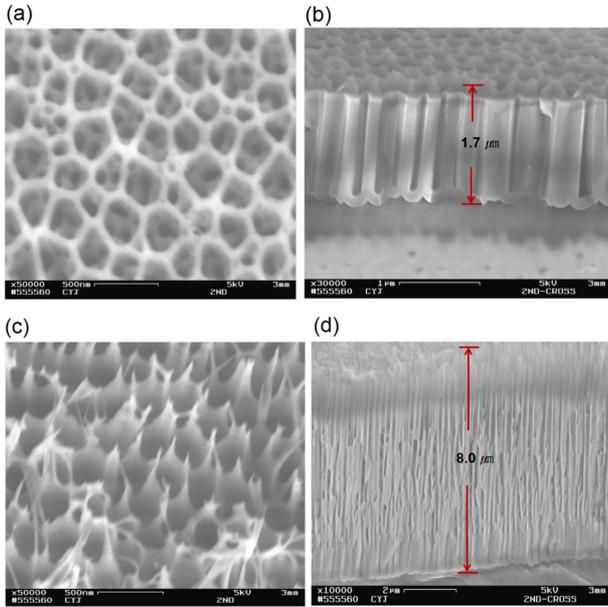


Fig. 5. FE-SEM of surface morphology and thickness of the aluminum oxide prepared by modulating 2nd anodization voltage for 20 min at (a, b) 100 V and (c, d) 120 V.

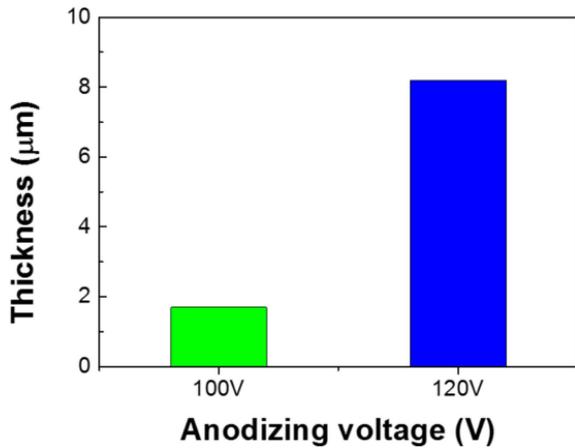


Fig. 6. Variation of pore thickness according to 2nd anodization time for 20 min at 100 and 120 V.

크기는 약 250 nm 로 비슷하게 형성되지만 뾰족한 형태의 산화물이 최외각 표면에 형성되고 있다. Fig. 5(b)는 cross view SEM이미지로 두께는 약 1.7 μm 로 확인이 된다. 이는 1분에 86 nm 로 산화물이 성장하는 것을 알 수 있다. Fig. 5(d)는 약 8 μm 두께로 확인되므로 성장속도가 1분에 400 nm 로 확인된다. 이는 2차 양극산화 100 V 조건은 1차 양극산화와 같은 성장속도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 2차 양극산화 120 V 조건에서는 성장속도가 상당히 빨라진다. 즉, 100 V 20분 조건에서의 산화물 두께보다 120 V 20분 조건의 산화물 층이 약 75% 더 빠르게 생성 되는 것으로 확인된다(Fig. 6). 이는 높은 인가 전압을 2차 양극산화시 적용을 하게 되면 1차 양극산화

시 생성된 패턴에 의해 Al³⁺과 O²⁻의 반응이 더 활발해지고, Al³⁺이 알루미늄으로부터 빠르게 이탈되므로 산화물 성장속도가 빠르게 되는 것으로 사료된다. 2차 양극산화를 통해 원하는 두께 조건의 산화물 형태를 단시간에 확보할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 10% 인산용액에서의 인가전압 변화를 주어 알루미늄 양극산화를 수행하였고, 인가전압에 의해 알루미늄 산화물이 표면에서 성장하는 속도 및 형태의 변화를 관찰하였다. 1) 10% 인산용액에서 100 V에서의 1차 양극산화 시 성장 속도는 1분에 85 nm 이고, 120 V에서는 1분에 140 nm 로 생성되었다. 2) 1차 양극산화 후, 산화물 제거는 65°C 크롬산과 인산의 혼합용액에서 수행되었고, 제거 속도는 1분에 8.75 nm 로 확인되었다. 3) 제거된 산화물 위에 2차 양극산화를 10% 인산용액에서 20분간 시행하였다. 100 V의 경우는 산화물 성장속도가 1분에 85 nm 로 1차 양극산화의 조건과 동일하였지만, 120V의 경우는 1분에 400 nm로 급격히 성장속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 1차 양극산화로 이미 생성된 알루미늄 패턴에 의해 Al³⁺ 이온이 알루미늄 모재로부터 상대적으로 쉽게 이탈되어 높은 인가전압하에서 용액과 반응하여 성장되는 것으로 사료된다. 이와 같은 복합 구조물은 대면적 전자기기 패키징에 나노 구조물을 형성할 수 있는 템플릿으로 사용되고, 친수 및 발수와 같은 기능성 표면을 발현하는데 상당한 도움이 될 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2017R1C1B5075577).

References

1. C. Vargel, "Corrosion of Aluminum", Elsevier Science 2nd Ed, pp.9 and 88 (2004).
2. J. R. Davis, "Aluminum and aluminum alloys", ASM international, 3 (1993).
3. H. Ji and C. Jeong, "Study on Corrosion and Oxide Growth Behavior of Anodized Aluminum 5052 Alloy", J. Korean Inst. Surf. Eng., 51(6), 372 (2018).
4. S. Tajima, "Anodic oxidation of aluminum", Advances in Corrosion Science and Technology, 1, 229 (1970).
5. A. Belwalkar, "Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes", Journal of Membrane Science, 319, 192 (2008).
6. R. Furneaux, W. R. Rigby, and A. P. Davidson, "The Formation of Controlled-Porosity Membranes from Anodically Oxidized Aluminium", Nature, 337, 147 (1989).
7. H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered Metal Nanohole Arrays

- Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina”, *Science*, 268, 1466 (1995).
8. C. Jeong and C.-H. Choi, “Single-step direct fabrication of pillar-on-pore hybrid nanostructures in anodizing aluminum for superior superhydrophobic efficiency”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 842 (2012).
 9. C. Jeong and C.-H. Choi, “Three-Dimensional (3D) Anodic Aluminum Surfaces by Modulating Electrochemical Method”, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 50(6), 427 (2017).
 10. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, “Structural features of oxide coatings on aluminum”, *J. Electrochemical Soc.*, 100, 411 (1953).
 11. D. J. Wn, Thomas C. Downie, and C. W. Goulding, “Anodic oxide films on aluminum”, *Chemical Reviews*, 69, 365 (1969).
 12. S. Moon, “Anodic Oxidation Treatment Methods of Metals”, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 51, 1 (2018).
 13. W. Lee, R. Ji, U. Gosele, and K. Nielsch, “Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization”, *Nature Materials*, 5, 741 (2006).
 14. M. A. Hadi, A. S. Habiballah, and A. M. M. Jani, “The effect of applied voltage and anodisation time on anodized aluminum oxide nanostructures”, *Materials Science Forum*, 819, 103 (2015).
 15. Y. B. Son, “Improving the Wettability of Polymeric Surfaces and Surface Modification of Ceramic by Ion Beam in Reactive gases Environments”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 3(1), 11 (1996).
 16. B. J. Cho, T. Y. Kwon, H. M. Kim, P. Venkatesh, M. S. Park, and J. G. Park, “Electrochemical Characterization of Anti-Corrosion Film Coated Metal Conditioner Surfaces for Tungsten CMP Applications”, *J. Microelectron. Packag. Soc.* 19(1), 61 (2012).