



ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

〈연구논문〉

한국표면공학회지

*J. Korean Inst. Surf. Eng*

Vol.54, No.1, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.1.25>

## 전자빔 증발법 박막 증착을 이용한 양극 산화 알루미늄 템플릿의 나노 포어 가공 연구

이승훈<sup>a,b</sup>, 이민영<sup>a,b</sup>, 김천중<sup>b</sup>, 김관오<sup>a</sup>, 윤재성<sup>a</sup>, 유영은<sup>a,\*</sup>, 김정환<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>한국기계연구원 나노공정장비연구실, <sup>b</sup>충남대학교 신소재공학과, <sup>c</sup>한밭대학교 신소재공학과

### Study on the narrowed nanopores of anodized aluminum oxide template by thin-film deposition using e-beam evaporation

Seung-Hun Lee<sup>a,b</sup>, Minyoung Lee<sup>a,b</sup>, Chunjoong Kim<sup>b</sup>, Kwanoh Kim<sup>a</sup>, Jae Sung Yoon<sup>a</sup>, Yeong-Eun Yoo<sup>a,\*</sup>, and Jeong Hwan Kim<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Nano Manufacturing Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon 34103, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

<sup>c</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received 17 February, 2021 ; revised 23 February, 2021 ; accepted 24 February, 2021)

#### Abstract

The fabrication of nanopore membrane by deposition of  $Al_2O_3$  film using electron-beam evaporation, which is fast, cost-effective, and negligible dependency on substance material, is investigated for potential applications in water purification and sensors. The decreased nanopore diameter owing to increased wall thickness is observed when  $Al_2O_3$  film is deposited on anodic aluminum oxide membrane at higher deposition rate, although the evaporation process is generally known to induce a directional film deposition leading to the negligible change of pore diameter and wall thickness. This behavior can be attributed to the collision of evaporated  $Al_2O_3$  particles by the decreased mean free path at higher deposition rate condition, resulting in the accumulation of  $Al_2O_3$  materials on both the surface and the edge of the wall. The reduction of nanopore diameter by  $Al_2O_3$  film deposition can be applied to the nanopore membrane fabrication with sub-100 nm pore diameter.

**Keywords :** *Nanopore membrane, Anodic aluminum oxide(AAO), Thin-film deposition, Electron-beam evaporation*

## 1. 서 론

금속 산화물 또는 고분자 물질을 기반으로 한 나노 포어 멤브레인 (Nanopore membrane)은 해수담수화

나 정수와 같은 입자 또는 이온의 분리/제거 뿐만 아니라 단일 분자 감지 (Single molecule sensing) , DNA 염기서열화 (DNA sequencing), 나노 와이어 (Nano-wire) 또는 나노 튜브 (Nano-tube) 제조 등과 같이 다양하게 응용될 수 있어 큰 주목을 받고 있다 [1-7]. 원하는 포어 크기와 형상을 갖는 나노 포어 멤브레인을 제작하기 위해 다양한 나노 포어 가공 기술

\*Corresponding Author: Jeong Hwan Kim  
Department of Advanced Materials Engineering,  
Hanbat National University  
Tel: +82-42-821-1237 ; Fax: +82-42-821-1592  
E-mail: jkim@hanbat.ac.kr

도 개발되었는데, 일반적으로 하향식 (Top-down) 공정 및 상향식 (Bottom-up) 공정 이렇게 두 가지로 분류 할 수 있다. 나노 포어 가공을 위한 하향식 공정은 정밀 식각을 이용해 나노 포어를 형성하는 방법으로 대표적인 예로 전자빔 리소그래피 (Electron-beam lithography)에 이은 식각 (Etching) 기술이나 집속 이온 빔 (Focused ion-beam), 이온 트랙 에칭 (Ion-track etching) 기술 등이 포함된다 [8,9]. 다른 나노 포어 가공 기술인 상향식 공정은 포토리소그래피 혹은 양극 산화 알루미늄 (Anodic Aluminum Oxide, AAO) 기술을 통해 얻은 마이크로 포어 (Micropore) 혹은 수백 nm급 포어 직경을 갖는 멤브레인 템플릿 (Membrane template)에 기능성 물질을 증착하여 포어 직경을 수십 혹은 수 nm 스케일로 줄이는 기술이다 [5,10,11]. 상향식 공정을 위한 다양한 박막 증착 기술 중에 특히 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD)는 정밀한 박막 두께 조절로 나노 포어 제작 연구 분야에서 주목을 받았다 [3,8,12]. 하지만 ALD는 나노 포어 멤브레인 제조 공정으로써 느린 증착 속도, 높은 생산 비용 및 템플릿 재료에 대한 강한 의존성이라는 몇 가지 한계가 있다. 반면에 물리 기상 증착법 (Physical Vapor Deposition)은 단차피복성 (Step-coverage) 측면에서 단점이 있지만, 상대적으로 증착 속도가 빠르고, 공정 단가가 낮을 뿐만 아니라 기판 재료에 대한 의존성도 적어 상향식 나노 포어 제작 공정을 위한 증착 기술의 좋은 대안이 될 수 있다.

본 연구에서는 AAO 멤브레인 템플릿에 PVD 기술 중 하나인 전자빔 증발법 (Electron-beam evaporation)을 이용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막을 증착함으로써 AAO 멤브레인의 포어 가공 과정을 연구하고, 이러한 상향식 공정을 통해 100 nm 이하의 포어를 갖는 나노 포어 멤브레인을 제작하고자 한다.

## 2. 실험방법

AAO 멤브레인 템플릿은 상용화된 AAO 멤브레인 (Whatman Anodic 25)을 사용하였다. 이전 논문에서 설명했듯이 [13], 사용된 AAO 멤브레인 템플릿은 윗면과 아랫면의 포어 형상과 직경이 다르므로, 본 연구에서는 ~ 300 nm 직경의 원형 포어를 갖는 아랫면만을  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 증착에 사용하였다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 증착은 전자빔 증발법을 이용하여 상온에서 반응 가스 주입

없이 진행하였으며, 사용 전압과 전류는 10 kV, 25 ~ 75 mA, 그리고 증착 속도 (Growth rate)는 0.1 ~ 1.0 Å/s 였다. 전자빔 증발법 공정시  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 증착 속도와 두께는 챔버 (Chamber) 내부에 부착된 QCM (Quartz crystal microbalance)에 의해 측정되었으며, 정밀하게 제어되었다. 전자빔 증발법 공정 챔버의 Base pressure는  $2 \times 10^{-6}$  torr 이하였고, 챔버 내부의 진공 및 공정 압력은 Bayard-Alpert 이온 게이지로 측정하였다. 제작된 AAO 멤브레인의 포어 크기 및 표면과 단면 형상 분석을 위해 전계 방출 주사 전자 현미경 (Field emission scanning electron microscope, FESEM)을 사용하였으며, 이미지 처리 소프트웨어 (Image-Pro 7.0)를 사용하여 나노 포어의 크기를 정량적으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

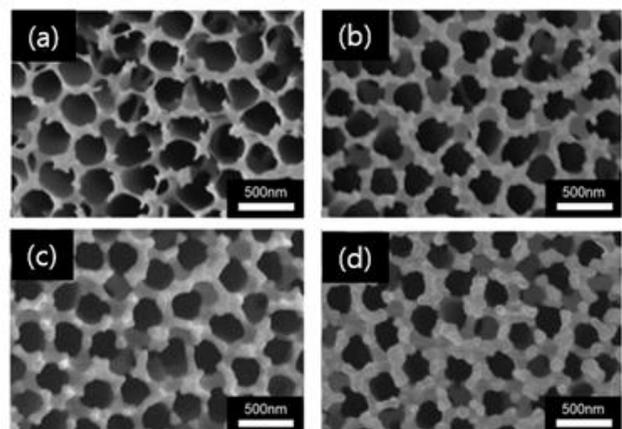


그림 1. FESEM images of AAO membrane surfaces after 30 nm-thick  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposition with different deposition rates; (a) pristine surface and with (b) 0.1 Å/s, (c) 0.5 Å/s, and (d) 1.0 Å/s

그림 1 (b)-(d)는 0.1 Å/s, 0.5 Å/s 및 1.0 Å/s 의 다양한 증착 속도로 30 nm 두께의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 증착 후의 AAO 멤브레인 표면의 FESEM 이미지를 나타낸다. 초기 AAO 표면의 FESEM 이미지는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 증착 후 AAO 표면과 비교하기 위해 그림 1 (a)에 함께 나타냈다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 증착 전 AAO 표면에서 측정된 포어 직경 평균은 280.3 nm 였고, 0.1 Å/s, 0.5 Å/s 및 1.0 Å/s 인 증착 속도로  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 30 nm 증착 후 포어 직경 평균은 275.2, 263.3, 및 235.9 nm 였다 (그림 2). 즉, 증착 된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 의 두께는 동일하지만 증착 속도가 증가함에 따라 포어 평균 직경이 감소하였다. 이는 증착 속도가 증가함에 따라 AAO

표면 포어 사이의 벽(Wall)에 박막이 증착되어 벽 두께가 증가하였기 때문으로 생각된다. 일반적으로 증발법 증착 공정은 반응 챔버내의 높은 진공상태로 인해 증발된 입자의 평균 자유 경로 (Mean free path)가 매우 길어 방향성 증착이 유도되기 때문에 포어 사이의 벽 두께는 변화가 크지 않다. 하지만 본 연구에서 그림 2과 같이 높은 증착 속도 조건에서 벽 두께의 증가 및 포어 평균 직경 감소가 관찰되는데 이는 증발된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 평균 자유 경로가 감소했기 때문으로 생각된다.

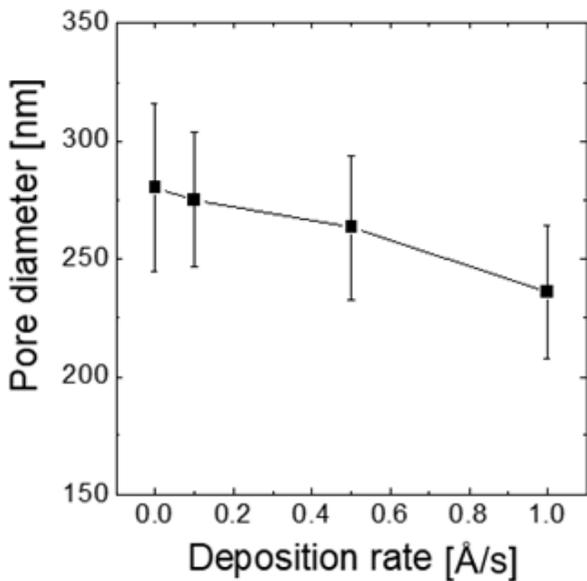


그림 2. Variation of pore diameter of AAO surfaces after 30 nm-thick Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film deposition with different deposition rates

표 4. Process pressure in the chamber during Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film deposition at different deposition rates

Deposition rate (Å/s)	Process pressure in the chamber (torr)
0.1	$8.5 \times 10^{-6}$
0.5	$4.1 \times 10^{-5}$
1.0	$7.2 \times 10^{-5}$

표 1은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 증착 속도에 따른 전자빔 증발법 공정 챔버(chamber) 내부의 공정 압력 측정 결과이다. 증착 속도가 0.1 Å/s 에서 1.0 Å/s으로 증가함에 따라 공정 압력이  $8.5 \times 10^{-6}$  torr 에서  $7.2 \times 10^{-5}$  torr로 증가한다. 전자빔 증발법 공정 챔버에 반응 가스가 공급되지 않았기 때문에, 공정 압력 증가는 전자빔 조사에 의해 증발된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 수가 증가했기 때문이다. 즉, 더 높은 증착 속도에서 공정 챔버 내에 증발 입자가 더 많이 존재한다고 추정할 수 있다. 기체 운동 이론에 따르면, 평균 자유 경로는 압력에 반비례하므로 [14], 증착 속도가 0.1 Å/s 에서 1.0 Å/s으로

증가함에 따라 평균 자유 경로는 약 0.12배로 감소하는 것을 알 수 있으며, 이러한 평균 자유 경로의 감소는 증발된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자(분자 및 분자 클러스터)의 충돌에 기인한다 [15]. 즉, 낮은 증착 속도 (0.1 Å/s)에서 증발된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 공정 챔버 내에 증발된 입자 수가 적기 때문에, 거의 충돌 없이 AAO 멤브레인 템플릿으로 이동할 수 있다. 따라서 그림 3 (a)와 같이 낮은 증착 속도로 박막을 증착할 경우, AAO 멤브레인의 벽 외부 표면과 내부 표면에 증착 두께가 균일하지 않은 방향성 증착을 초래한다. 반면에, 높은 증착 속도 (1.0 Å/s)에서 증발된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 공정 챔버에서 AAO 표면으로의 이동시에 다른 증발된 입자와 많은 충돌이 발생하여 방향성이 감소된다. 따라서 높은 증착 속도 조건에서는 그림 3 (b)와 같이 포어 사이 벽 외부 표면과 엣지(edge) 부분에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 증착을 초래한다. 또한 높은 증착 속도에서 벽 엣지 부분에 증착된 물질은 증발된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 포어 내부 침투를 방해하며, 따라서 증발된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 포어 내부 표면보다는 벽 외부 표면과 엣지 부분에 계속 증착된다.

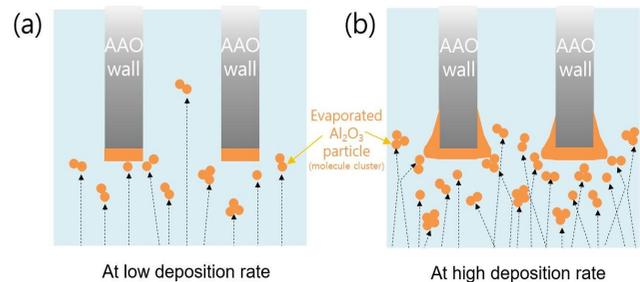


그림 3. Schematic view of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition process in the electron-beam evaporation at (a) low and (b) high deposition rates

전자빔 증발법 박막 증착을 이용한 AAO 멤브레인 포어 사이즈의 감소를 확인하기 위해 1.0 Å/s 의 증착 속도로 30, 60, 120 nm 두께의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 증착한 후의 AAO 멤브레인 표면을 관찰하였다. 그림 4 (b)-(d) FESEM 이미지를 통해 박막 증착 두께가 증가할수록 AAO 포어 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 그림 4 (a)와 (d)의 삽화(inset)는 초기 AAO 멤브레인 벽 단면과 120 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 증착한 후 AAO 멤브레인 벽 단면의 FESEM 관찰 결과로, 이를 통해 그림 3과 함께 앞에서 설명한 증발 입자 충돌에 의한 벽 외부 표면과 엣지 부분의 증착을 확인할 수 있다. 이미지 분석 프로그램을 이용해 분석한 결과, 증착한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 두께가 30, 60, 120 nm로 증가할수록 AAO 표면에서 포어 평균 직경은 235.9, 196.3, 95.7 nm로 선형적으로 감소하였다 (그림5). 1

nm의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막 증착시 AAO 멤브레인의 포어 평균 직경은 약 1.6 nm 감소하였으며, 이를 통해 박막 두께 조절을 통해 AAO 표면 포어 크기를 100 nm 이하까지 정밀하게 제어 가능함을 확인하였다.

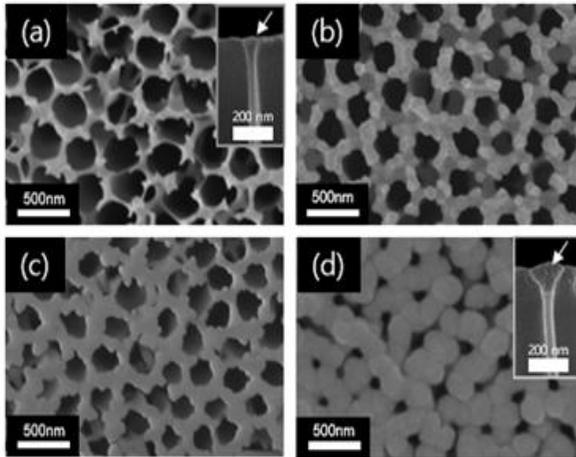


그림 4. FESEM images of AAO membrane surfaces after E-beam evaporated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposition at deposition rate of 1.0 Å/s with different thicknesses: (a) 0 nm, (b) 30 nm, (c) 60 nm, and (d) 120 nm. The insets in (a) and (d) show the cross-sectional view of the walls of pristine AAO and 120 nm-thick  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposited AAO.

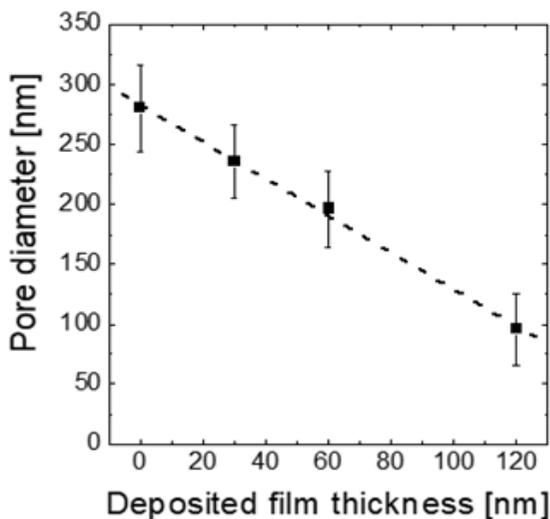


그림 5. Variation of pore diameter of AAO surfaces after 30, 60, 120 nm-thick  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposition at deposition rate of 1.0 Å/s

## 4. 결 론

전자빔 증발법을 이용해 AAO 멤브레인 템플릿에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막을 증착함으로써 AAO 멤브레인 표면의 포어 가공 과정을 연구하였다. 증착된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  필름의 두께가 동일함에도 불구하고, 증착 속도가 증가함에 따라 포어 사이의 벽 두께가 증가하였으며, 이를 통해 포어 평균 직경이 감소되었다. 이것은 증착 속도가 증가함에 따라 증발된 입자의 충돌에 의해 평균 자유 경로가 감소하여 벽 외부 표면 뿐만 아니라 엣지 부분에도  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 증착되기 때문으로 생각된다. 그리고 1.0 Å/s의 증착 속도에서 증착 박막 두께의 조절을 통해 AAO 멤브레인 표면 포어 크기를 정밀하게 제어 가능함을 확인하였다. 이러한 전자빔 증발법 박막 증착에 의한 포어 가공 기술은 향후 100 nm 미만 나노 포어 멤브레인 제작에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

## 후 기

이 논문은 2019년도 한밭대학교 신임교수연구비의 지원을 받았음

## References

- [1] C. Dekker, Nat. Nanotechnol. 2 (2007) 209-215
- [2] M. Ulbricht, Polymer 47 (2006) 2217-2262
- [3] C.-M. Wang, D.-L. Kong, Q. Chen, J.-M. Xue, Front. Mater. Sci. 7 (2013) 335-349
- [4] C. Kim, S.-G. Park, J. Korean Inst. Surf. Eng. 49 (2016) 357-362
- [5] Y. Wang, C. Ying, W. Zhou, L. Vreede, Z. Liu, J. Tian, Sci. Rep. 8 (2018) 1234
- [6] H. Yoo, J. Choi, J. Korean Inst. Surf. Eng. 51 (2018) 21-26
- [7] L.-J. Cheng, L. J. Guo. Chem. Soc. Rev., 39 (2010) 923-938
- [8] R. Torre, J. Larkin, A. Singer, A. Meller, Nanotechnology 23 (2012) 385308
- [9] Z. Siwy, P. Apel, D. Dobrev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, K. Voss, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 208 (2003) 143-148
- [10] T. A. Rebbecchi Jr., Y. Chen, J. Mater. Res., 33

- (2018) 2-15
- [11] T. Deng, M. Li, Y. Wang, Z. Liu, *Sci. Bull.* 60 (2015) 304-319
- [12] S.-W. Nam, M.-H. Lee, S.-H. Lee, D.-J. Lee, S. M. Rossnagel, K.-B. Kim, *Nano Lett.* 10 (2010) 3324 - 3329
- [13] J. S. Yoon, N. T. Phuong, J. H. Kim, D.-S. Choi, K.-H. Whang, Y.-E. Yoo, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 901603
- [14] Q. Liu, Z. Cai, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014) 12714-12730
- [15] G.Wang, Y.Xiao, Y.Song, H. Zhou, Q. Tian, F. Li, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 1447 - 1463