

AAO template를 이용한 나노 구조의 제조와 특성

유현민, 이재형, 이종인, 정학기, 정동수
군산대학교

Fabrication of nanomaterials using an Anodic Aluminum Oxide(AAO) thin film and their properties

Hyunmin Yu, Jaehyung Lee, Jongin Lee, Hak-ki Jung, Dongsu Jung
Kunsan University
E-mail : all1318@naver.com

요 약

다공성 알루미늄 나노틀은 2단계의 양극산화 과정에 의해 세공의 직경이 균일하며, 배열이 규칙적이며 나노틀에 완벽하게 수직으로 배향되어 있다. 게다가 세공의 직경과 세공간의 간격은 양극산화 시 전압과 전해질등을 바꾸어 주면 쉽게 조절할 수 있다. 금속을 세공내에 전기 화학적으로 탐지하면 각 세공 내에 규칙적인 직경의 금속 나노선이 생성된다.

ABSTRACT

AAO thin films prepared by a two-step anodization process have pores that are uniform in diameter, highly ordered, and perfectly vertical with respect to the plane of the nano template. Further, the pore size and inter pore distance can be easily controlled by varying the anodizing voltage and acid electrolyte. When metals are electrochemically deposited in the pores, metal nanowires that are highly ordered and uniform in diameter are formed in each pore

Key word

AAO, Nanostructure, nanowire, electrochemically

1. 서 론

AAO(Anodic Aluminum Oxide)는 판상 알루미늄에 양극산화를 하여 알루미늄(alumina) 산화막을 제조하는 것으로 1953년 Keller등이 황산, 옥살산등을 이용하여 정전압방식으로 실험을 진행한 후 많은 사람들이 양극산화에 대한 연구가 진행되어 왔다.[1]

현대의 전자 산업은 메모리를 기반으로 하는 반도체 산업, 2차 전지 산업, 그리고 액정 디스플레이, flexible 디스플레이 등을 기반으로 진행되고 있다. 이러한 산업은 점점 소자의 기술적인 구조

의 한계에 도달하고 있으며, 이러한 문제점을 해결하고자 소자 기술을 개발하고자 양극산화에서 얻어지는 나노 템플레이트를 이용하고자 하였다.

본 연구에서는 CdS/CdTe, CIGS등 태양전지 분야에 적용하고자 양극산화에 대한 실험을 진행하여 기공의 균일도와 배열이 우수한 나노 템플레이트를 제작하고자 하였다.[2]

2. 실험

균일한 크기의 기공을 갖는 알루미늄 나노 템

플레이트를 제작하기 위해 sputter를 이용하여 Si 기판 위에 2um를 증착한 후 Al시편을 1.5cm x 2.5cm의 크기로 제작하여 유기물 제거를 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 메탄올 그리고 탈 이온수 순서대로 세척하였다. Al 증착된 Si 시편을 2중 반응조 및 항온수조를 이용하여 0.3M의 옥살산 용액을 온도, 시간, 전압을 각각 변화시

액으로 60°C의 온도에서 60분간 진행하였다. 식각이 끝난 후 1차와 동일한 조건으로 2차 양극산화를 진행하였다. 생성된 기공의 크기를 조절하기 위한 과정으로 H₃PO₄용액을 30°C온도에서 20~80min의 시간변화를 주며 실험을 진행 하였다. 양극산화 진행시 사용된 전극은 티타늄에 백금이 코팅된 전극이고, 집게는 산에 강한 티타늄 재질의 집게를 사용하였으며 양극산화동안 전류 변화를 측정하기 위해 전류계를 설치하여 실험 하였다. 제작된 AAO는 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy)을 관찰 하였다.

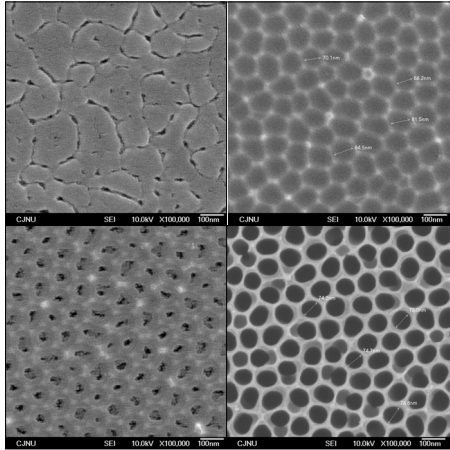


그림 1. 알루미늄 나노 템플레이트 제작 과정
(a) 1st Anodizing
(b) Etching
(c) 2nd Anodizing
(d) Widening
Fig. 1 The preparation procedure for through hole AAO nano template

3. 결론 및 고찰

그림2는 양극산화가 진행되는 동안 온도 17°C 정전압을 가해줄 때 전류의 변화를 나타낸 그래프이다. 양극전압이 인가되는 순간 전류가 100A/cm²이상 증가하는 것을 알 수 있었다. 초기의 과전류가 흐를시 기공의 크기와 균일도에 좋지 않는 영향을 미치므로 전류값에 제한을 둔 정전압 방식의 양극산화를 진행하였다.

3. 1 양극산화시 전압과 온도에 따른 박막 특성

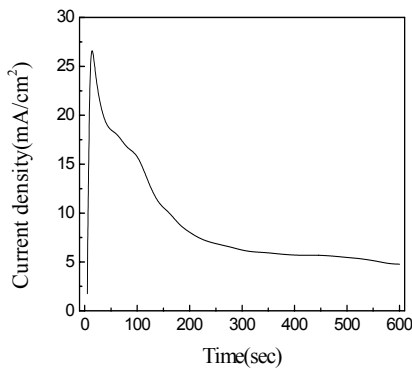


그림 2. 양극산화동안 시간에 따른 전류변화
Fig. 2. Current profile of modified constant voltage mode during the anodization

실험 하였으며 세부 실험 조건은 2um에서 0.3M을 고정하고 온도는 11~20°C에서는 40V로 고정하고, 30~45V에서는 온도를 17°C 고정하고 1차 양극산화를 진행 하였다. 1차 양극산화에서 생성된 표면의 불규칙한 기공을 제거하고 바닥면의 규칙적이고 자기 정렬이 잘 면의 규칙적이고 자기 정렬이 잘 되어있는 기공을 사용하기 위한 식각과정을 6wt% H₃PO₄+1.8wt% H₂CrO₄ 혼합 용

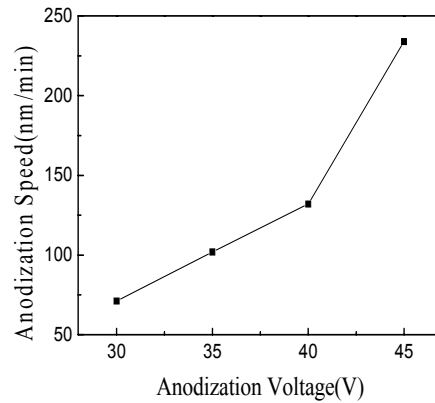


그림 3. 시간에 따른 양극산화 전류의 변화
Fig. 3 Graph of current density time

전기화학 반응은 Faraday 법칙에 의하여 가해진 전기량에 비례하여 생성 또는 소멸되는 양에 비례하게 된다. 양극산화 반응 시 생성된 막의 두께가 한계 두께에 도달되기 전까지는 용해되어 전해액으로 방출되는 알루미늄 이온의 양이 매우 적으므로 이를 무시할 경우 양극산화 시 가해진 전기량에 비례하여 생성되는 막의 두께가 결정된다고 볼 수 있다.

전해액의 온도가 17°C, 옥살산 전해액의 농도는

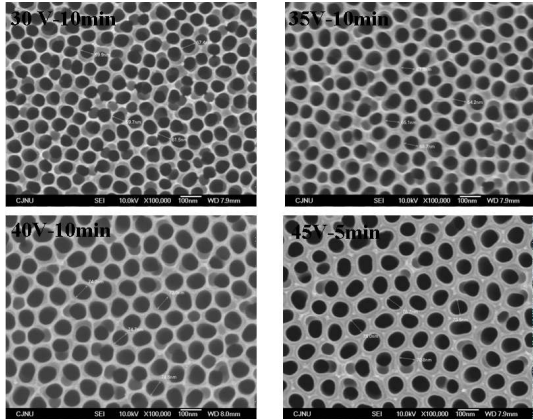


그림 4. 전압을 변화하여 2차 양극산화 후 widening 공정까지 마친 후 표면 SEM 사진

Fig 4 SEM photographs of porous alumina membrane prepared at various voltage in oxalic acid

0.3 M의 전해조건에서 전기량을 결정짓는 전압을 변화하면서 실험하였다. 전압은 30, 35, 40과 45 V로 변화 후 분당 성장된 막의 두께를 그림3에 나타내었다. 그림 3에서도 알 수 있듯이 본 연구에서 가해진 전압이 증가할수록 직선적으로 변화를 보이고 있으며 40 V 전압에서 2차 양극산화까지 마쳤을 경우 1 μm 정도의 알루미늄 막을 얻을 수 있다. [3],[4]

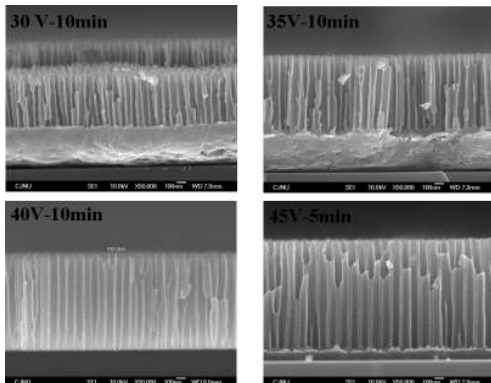


그림 5. 전압을 변화하여 2차 양극산화 후 widening 공정까지 마친 후 단면 SEM 사진

Fig 5 SEM photographs of porous alumina membrane prepared at various voltage in oxalic acid

또한 양극산화에 의한 산화막 형성 시 다공성막은 용해력 있는 전해질에서 생성된다고 알려져 있다. 그러나 동일한 전해질이라도 전해액의 온도에 따라 용해력에 큰 차이가 보일 것으로 사료되어 본 연구에서는 다공성 알루미늄의 막 제조 시 각 전해액의 온도에 따른 영향을 조사하기 위하여 11, 14, 17, 및 20°C로 변화시켰으며 반응시간

은 기존의 10분에서 8분으로 낮추었다. 이는 반응시간이 길어짐에 따라 박막의 파괴현상이 나타났기 때문이다.[5],[6]

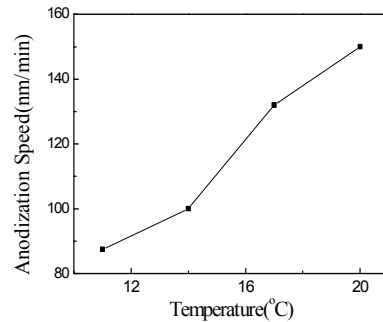


그림 6. 시간에 따른 양극산화 전류의 변화
Fig. 6 Graph of current density time

3. 2 Widening 시간 조정에 따른 기공 변화

Widening 과정은 양극산화로 만들어진 기공의 직경을 넓게 해주는 공정이며 이 공정의 조절을 통하여 직접적인 기공의 크기를 조절 할 수 있다. widening 과정에서 사용한 용액은 인산(H₃PO₄) 5% 을 사용하였으며 반응온도는 30 °C로 유지 하였다.

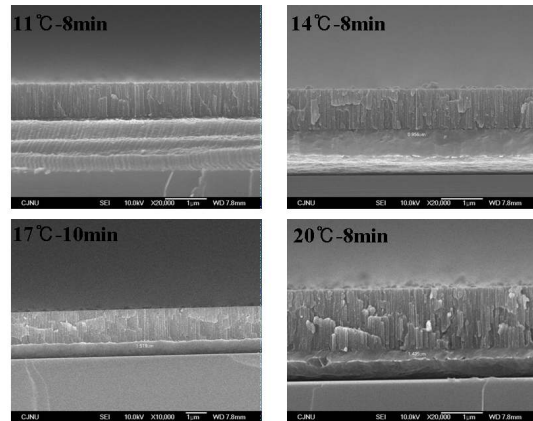


그림 7 전압을 변화하여 2차 양극산화 후 widening 공정까지 마친 후 단면 SEM 사진

Fig 7 SEM photographs of porous alumina membrane prepared at various voltage in oxalic acid

그림 는 widening 시간을 20 분부터 80분까지 조절하여 실험한 시편의 표면과 단면 사진이다. widening 시간이 길어질수록 기공 직경이 커지는

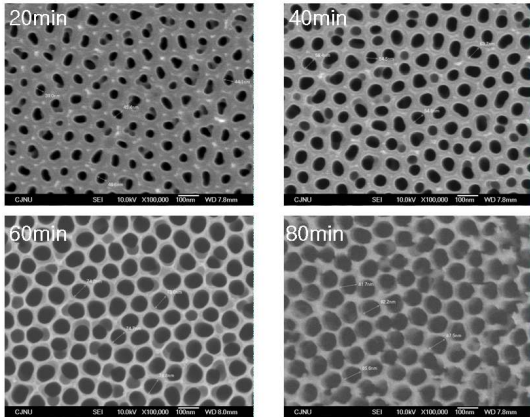


그림 8 Widening 시간에 따른 실험 후 표면 SEM 사진
Fig. 8 SEM photographs of porous layer according to widening time..

것을 알 수 있으며 과도한 widening는 기공 사이의 벽이 용해되는 효과를 보이고 있다. 또한 짧은 widening은 기공의 형태가 원이 아닌 타원 형태를 이루게 하는 효과를 보인다.

기공의 직경은 cell의 직경에 영향을 받게 된다. widening 공정시간을 아무리 길게 하여도 정해진 cell 크기보다 더 넓은 직경의 기공을 가질 수는 없다. 기공의 직경이 cell의 직경에 접근할수록 기공의 형태는 원형을 취하게 된다. cell 직경의 $1/\sqrt{2}$ 에 이르면 이웃한 기공과 만나게 되어서 기공 사이의 장벽이 없어지게 된다. widening로 기공의 직접적인 직경을 조절가능하나 먼저 cell의 직경을 조절하는 실험이 필요하다.

V. 결 론

본 연구에서는 양극산화의 전압, 온도, 그리고 Widening 시간에 따른 나노 템플레이트 구조의 특성을 비교 분석하였다. 양극산화의 속도는 전압과 온도에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 40V, 17°C 조건에서 가장 우수하다는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 Widening 시간은 60min에서 가장 균일한 기공 형태를 나타내었다.

참고문헌

- [1] Keller, F, Huter M. S., and Robinson D.S.. "Structure features of oxide coatings on aluminum." J. Electrochem. Soc.. Vol. 100, p.41, 1953.
- [2] Wu, X., Keane, J.C., Dhere, R.G., DeHart, C., Albin, D.S., Duda, A., Gessert, T.A., Asher, S., Levi, D.H., Sheldon P., "16.5%-Efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell", In: Proceedings of the

17th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Munich, Germany, vol. II, p. 995, 2001.

- [3] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. Die, Science, Vol. 283, pp. 512, 1999.
- [4] M. H. Kuang, Z. L. Wang, X. D. Bai, J. D. Guo, E. G. Wang, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, pp. 1255, 2000.
- [5] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Carbon, Vol. 14, pp. 133, 1976.
- [6] O. P. Krivoruchko, V. I. Zaikovskiy, K. I. Zamaraev, Dokl. Acad. Nauk, Vol. 329, pp. 744, 1993.