

## 양극산화법에 의한 나노와이어 제조 II. 알루미늄 템플레이트를 이용한 나노와이어 제조

조수행 · 오한준\* · 박치선\*\* · 장재명 · 조남돈 · 지충수†

국민대학교 금속재료공학부

\*한서대학교 재료공학과

\*\*한서대학교 전자공학과

### Preparation of Nano Wire by Anodic Oxidation II. Production of Nano Wire Using Anodic Alumina Template

S.H.Cho, H.J.Oh\*, C.S.Park\*\*, J.M.Chang, C.S.Cho, and C.S.Chi †

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

\*Dept. of Materials Engineering, Hanseo University, Seosan, 352-820

\*\*Dept. of Electronic Engineering, Hanseo University, Seosan, 352-820

(2001년 12월 18일 받음, 2001년 1월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract** To investigate the effect of properties of pores in anodic alumina template(AAT) on the formation and characteristics of metal nano wires, Cu and Ni nano wires were manufactured using anodic alumina template formed in various electrolytes. The characteristics of prepared metal nano wires using AAT could be replicated from those of pores in AAT. The diameters of nano wires could be controlled by the widening process of anodic porous film in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. The shape ratio of the nano wire was shown to be 170±30 for Ni nano wire formed by AAT made in sulfuric acid

**Key words** : Ni nano wire, Cu nano wire, Anodic alumina template, Widening process.

#### 1. 서 론

산성 전해질에서 알루미늄의 양극산화에 의해 형성되는 알루미늄 기공성 막을 이용하면 수십 나노 크기의 wire를 간단하고 경제적으로 제조할 수 있기 때문에, 나노 구조의 재료를 제조할 수 있는 새로운 방법으로서 많은 주목을 받고 있다.<sup>1,2)</sup> 또한 양극산화에 의해 생성된 산화피막의 기공 크기를 widening 기법을 이용하면, 기공성 산화피막의 특징에 따라 기공의 크기 및 두께를 다양하게 변화시킬 수 있으며<sup>3,4)</sup> 이러한 방법으로 얻어진 AAT (Anodic Alumina Template)를 이용하여 금속을 전착시킴으로써 nano wire를 만들 수 있다. 그러나 AAT의 특성과 특히 이러한 AAT의 기공의 변화가 제조되는 nano wire의 형상에 미치는 영향에 대한 연구 결과가 많지는 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 AAT 내부의 기공의 특성 변화가 nano wire의 제조에 미치는 영향과 실제 nano wire의 제조 가능성에 대하여 조사하는 것을 목적으로 하였으며, 이를 위하여 widening을 실시한 AAT를 전해액에 침지한 후 교류전착법을 이용하여 Ni과 Cu의 nano wire를 제조하였으며, 이 과정을 통하여 AAT내부의 기공의 특성과 제조된 nano wire의 특성을 비교 검토하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. AAT를 이용한 nanowire의 제조과정

AAT를 이용하여 나노 와이어를 제조하는 방법으로는, Fig. 1과 같이 기공성 산화피막을 양극 산화법에 의해 형성시키고, widening에 의해 산화막 내의 기공의 크기를 원하는 수준으로 제어한 후, 금속 이온을 함유한 전해액을 이용해 AAT의 기공내에 금속 전착을 통해 nano wire를 제조하게 된다. 초기 순수한 알루미늄 판을 이용하여 (Fig. 1 (a)) 적당한 산성 전해질에서 양극산화를 하면 Fig. 1 (b)에서 보여지는 것처럼 pore가 형성된 구조의 산화막이 형성된다. 이때 생성되는 pore의 직경은 전해질의 종류나 전해질의 온도에 따라서 그 크기를 다양하게 변화시킬 수 있으며, 양극산화 전압에 의존하는 장벽층 (barrier layer)의 두께를 감소시킬 수 있다. 또한 편리하게 기공의 지름을 제어할 수 있는 widening 기법을 통해서도 원하는 기공의 직경을 변화시킬 수 있으며, 이렇게 기공의 직경이 제어된 AAT를 Fig. 1 (d)와 같이 금속 전착시킨 후, 적절한 조건의 NaOH 수용액에서 알루미늄 기지 및 기공성 산화피막을 용해시키면 Fig. 1 (f)와 같이 nano wire를 제조할 수 있다.

† E-mail: cschi@kookmin.ac.kr

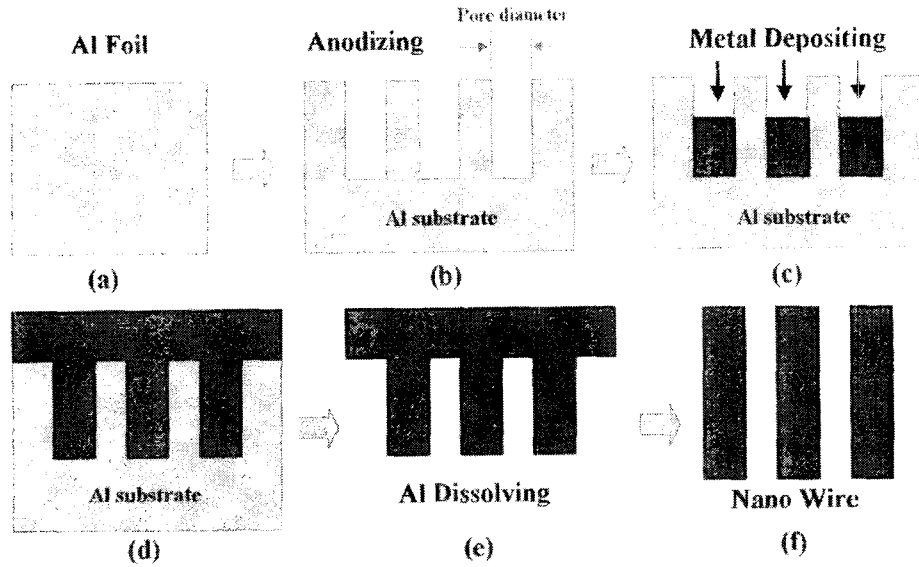


Fig. 1. Schematic diagram for fabrication of nano wire using anodic alumina template. (a) pure aluminum sheet, (b) formation of anodic porous film by anodization, (c) (d) the pores filled with metal by electrodeposition, (e) dissolution of anodic alumina template, (f) formation of nano wires.

## 2.2. Cu 나노와이어 제조

Cu nanowire를 만들기 위한 template로서 산화 기공성 막은 순수 알루미늄판을 30°C의 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 인가전압 10V로 20분간 양극산화를 실시한 후, 형성된 기공성 산화피막을 30°C의 0.3M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해액에서 10분간 침지하여 widening을 실시했다. 이렇게 제조된 나노 기공성 막을 30°C의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(3.6ml/l) 및 CuSO<sub>4</sub>(20g/l) 혼합 용액에 침지한 후 AC 10V에서 3분간 교류 전착법을 실시하여 템플레이트 상으로 Cu 전착을 실시한 후, 산화피막의 template를 용해시켰다. 이때 템플레이트 기공에 형성된 Cu nanowire를 AAT에서 분리하기 위해 1M NaOH에서 1시간 동안 침지하여 알루미늄 기지와 산화피막을 용해시켰으며<sup>5)</sup>, 분리된 Cu nanowire는 Cu grid에 전져서 TEM으로 관찰하였다.

## 2.3. Ni 나노와이어 제조

Ni nanowire를 만들기 위해서는 2종류의 template를 이용하였으며, 한 종류는 30°C의 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 인가전압 20V로 25분간 양극산화를 실시한 후 형성된 기공성 산화피막을 30°C의 0.3M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해액에서 15분간 침지하여 widening을 실시한 template이며, 다른 종류로는 30°C의 0.5M CrO<sub>3</sub> 용액에서 인가전압 15V로 1분간 양극산화를 실시한 후 형성된 기공성 산화피막을 30°C의 0.3M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해액에서 30분간 침지하여 widening을 실시한 기공성 막을 template로 이용하였다. Ni nanowire를 제조하기 위해 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 용액에 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O과 H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> 용액을 혼합한 전해조에서 교류 전착(AC electrodeposition)법으로 Ni를 전착시킨 후 산화피막을 NaOH에 침지, 용해시켜 Ni nanowire와 산화피막을 분리했다.

## 2.4. Ultramicrotomy

Cu와 Ni금속이 AAT 내부에 전착되어 있는 상태와

AAT를 용해하여 제조된 Cu와 Ni nanowire는 초박막절편법(Ultramicrotomy)를 이용하여<sup>6,7)</sup> 관찰하였다. 이때 Embedding 수지는 epon 812액으로 A액(epon 812 (62 ml)+DDSA (100ml))과 B액(epon 812 (10ml)+NMA (89ml))을 3:7로 서로 혼합하여 중합촉진제인 BDMA (0.75ml)를 첨가하여 충분히 교반 후 포매 캐슬내에 시료와 포매수지를 넣고 오븐에서 80°C에 12시간 중합시켜 고화<sup>8)</sup>하였다. 포매시편은 trimming과 sectioning 과정을 통해 400 mesh 구리 그리드(Cu grid)에 전져서 TEM으로 관찰하였다. AAT에 전착된 Cu와 Ni nanowire를 확인하기 위해 X-선 회절분석과 TEM EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)를 통하여 Cu와 Ni nanowire를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Cu 나노와이어

Fig. 2는 기공성 산화피막을 제조한 후 pore 내부에 교류전착법을 이용해 Cu를 전착 시킨 경우와 이후 산화피막을 용해한 후 제조된 Cu wire를 관찰한 TEM 사진이다. 기공성 산화피막을 만들기 위한 조건은 30°C의 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 인가전압 10V로 20분간 양극산화를 실시한 후, 형성된 기공성 산화피막을 30°C의 0.3M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해액에서 10분간 침지하여 widening을 실시하였다.

이렇게 제작된 AAT를 이용하여 교류전착법으로 AC 10V에서 3분간 실시하여 Cu를 전착 시킨 그림을 Fig. 2(a)에 나타냈다. 그림에서 기공 내부에 pore wall을 따라서 규칙적으로 Cu nanowire가 형성된 것을 알 수가 있다. 그러나 전착된 Cu nanowire의 길이가 불규칙하게 나타난 것은 초기 황산 전해액에서 형성된 기공의 직경과 밀도가 일정하지 못하여 widening 작업시 전해액이 균일하게

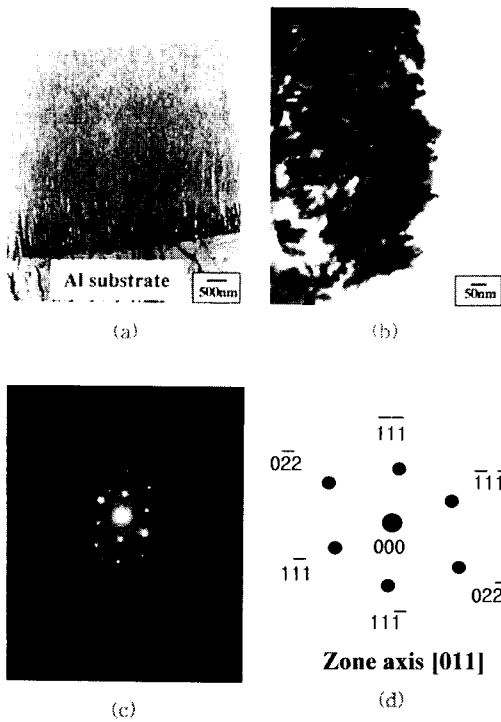


Fig. 2. TEM image for deposited Cu in pores of AAT formed in 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at 10V, 30°C for 20min. (a) deposited Cu metal in nano porous film with length of 0.8μm. (b) TEM image of Cu nano wire after dissolution of AAT. (c), (d) SA diffraction pattern of Cu nano wire with zone axis [011].

pore 내부까지 침투하지 못하고, 국부적으로 직경이 큰 기공의 부위에 widening이 집중되어 이 부분의 pore의 직경이 더 크게 형성될 뿐 아니라 장벽층의 두께는 더 감소되는 효과가 나타나고<sup>9,10)</sup> 이 부위에 국부적으로 더 전착이 원활하게 되어 불균일 현상이 나타났기 때문이다. 또한 20분간 양극산화와 widening후의 기공성 산화피막의 두께는 5μm 이나, 3분간 전착시킨 Cu는 길이가 평균 0.8μm로 매우 짧게 나타나 본 실험에서의 기공성 산화피막에서의 금속의 전착율은 0.2-0.3μm/min로 나타났으며, 교류전착시 사용되는 전해질의 종류와 인가되는 전압과 시간 등의 조절을 통해 금속 nanowire의 길이는 제어가 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 2(b)는 NaOH 용액을 이용해 금속 전착된 AAT를 용해시킨 후 Cu nanowire를 관찰한 TEM 사진이다. Nanowire의 길이는 평균 0.8μm으로 AAT의 두께와 거의 일치하였고, 직경은 평균 20nm로 AAT의 평균 직경인 18nm보다 약간 크나 거의 일치되는 수준이며, Fig. 2(c)는 Cu nanowire에 대한 TEM diffraction pattern 사진이다. 전착된 nano wire는 Fig. 2(d)에서 같이 결정형으로 (zone axis: [011]) 성장하며 전착된 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 3은 AAT를 통하여 제조된 Cu nanowire에 대한 EDS 결과이며 알루미늄 기지와 Cu peak을 관찰할 수 있으며 AAT 내부에 Cu의 전착을 확인할 수 있었다.

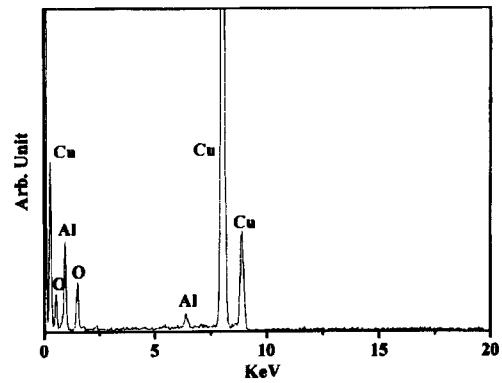


Fig. 3. EDS peaks of Cu nano wire in AAT.

### 3.2. 크롬산에서 생성된 AAT을 이용한 Ni 나노 와이어

0.5M CrO<sub>3</sub>용액에서 기공성 산화피막을 형성시킨 후 widening을 통하여, 기공의 크기를 제어한 산화피막을 AAT을 이용하여 교류전착법으로 니켈을 pore 내부에 전착시킨 사진을 Fig. 4에 나타냈다. 알루미늄 판의 양극산화는 30°C의 0.5M CrO<sub>3</sub> 용액에서 15V의 전압으로 1분간 실시하였으며 이때 생성된 산화피막은 Fig. 4(a)와 같다. 이때 생성된 산화피막의 평균 기공(표면) 직경은 11nm이고 장벽층의 두께는 평균 40nm로 나타났다. 또한 widening을 실시하고 교류전착에 의해 Ni이 기공안으로 전착된 형상은 Fig. 4(b)와 같다. 이때 widening은 인산용액에서 30분간 실시하였다. Fig. 4(b)에서 widening 후에 기공의 직경은 평균 30nm 그리고 장벽층의 두께는 평균 10nm로 측정됐다. 이러한 인산에서 widening 작업은 기공의 크기 제어뿐 만 아니라 장벽층을 국부적으로 용해시킴으로써, 이후 연속되는 전착 과정에서 기공내부로 전착이 용이하도록 도와주는 역할도 하는 것으로 보여진다.

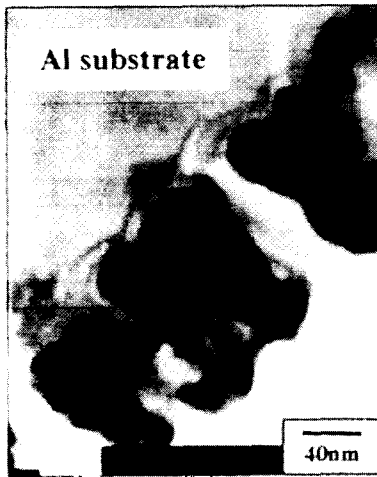
또한 widening에 의해 제어된 AAT의 기공크기와 이후 제조된 nano wire의 직경을 비교해보면, 본 연구결과를 통하여 크롬산에서 생성된 산화피막을 인산용액에서 침지하여 widening할 경우, 기공의 크기는 0.77nm/min의 기울기로 변화되므로 크롬산에서 양극산화된 산화 기공막의 기공크기는 평균 11nm에서 30분간의 widening을 실시할 경우 예상되는 기공크기인 33nm (=11nm+0.77nm/min×30min)로 나타나며, 그림. 4(b)에서 나타난 실제 측정결과인 약 30nm와 잘 일치하고 있으므로 widening작업을 통하면 nano wire의 제조시 wire의 직경 제어는 일정부분 가능할 것으로 사료된다. Fig. 4(c)는 30°C의 1M NaOH 용액에서 산화피막을 용해한 후 나타난 Ni nano wire 형태이다.

### 3.3. 황산에서 생성된 AAT를 이용한 Ni 나노 와이어

Fig. 5는 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에서 20V의 전압으로 25분간 양극산화에 의해 기공성 산화피막을 형성시킨 후 widening을 통하여 기공의 크기를 제어한 산화피막을 AAT로 이용하여, 교류전착법으로 니켈을 pore 내부에 전착시킨 모습과 산화피막을 용해한 후의 Ni nano wire의 형태를 나타



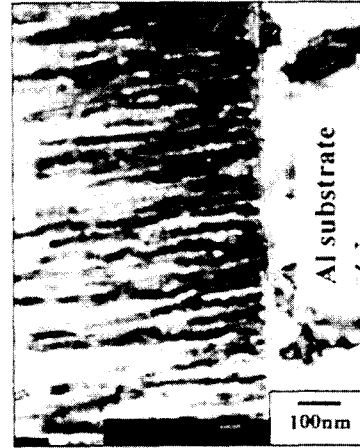
(a)



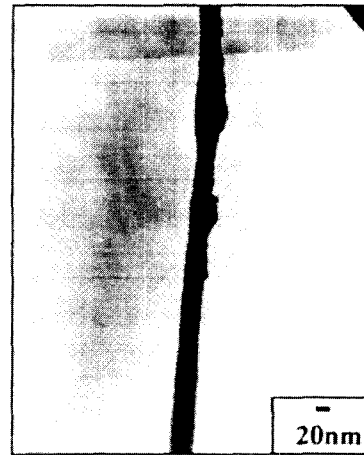
(b)



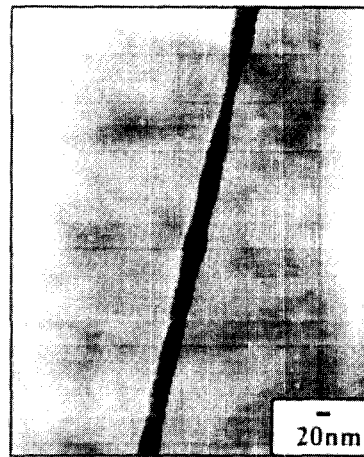
(c)



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. TEM images for deposited Ni metal in pores of AAT formed in 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 25min. (a) image of crosssectional AAT formed in 0.5M CrO<sub>3</sub> at 15V, 30°C, 1 min. (b) deposited Ni metal in nano pores of AAT widened in 0.3M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 30 min. (c) TEM image of Ni nano wire after dissolution of AAT.

Fig. 5. TEM images for deposited Ni metal in pores of AAT that formed in 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 25 min and widened in 0.3M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 30 min. (a) deposited Ni metal in nano pores of AAT formed in 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 20V for 25 min. (b) Ni nano wire with diameter of 40 nm and length of 6 μm. (c) Ni nano wire with diameter of 25 nm.

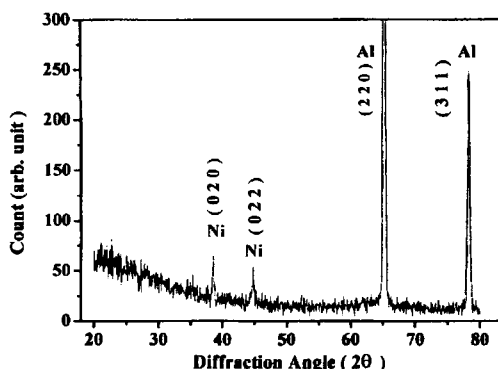


Fig. 6. XRD peaks of Ni nano wire prepared by AAT formed in sulfuric acid.

낸 사진이다. Fig. 5 (a)는 황산 전해액에서 25분간 양극산화 후 Ni를 기공성 산화피막에 전착시킨 사진이며, Ni wire가 AAT의 pore 내부에 채워져서 수직으로 균일하게 나열된 모습을 보여주고 있다. Fig. 5 (b)와 (c)는 기공성 산화피막을 1M NaOH 수용액에 침지시켜 산화피막을 분리하여 Ni nanowire를 TEM으로 관찰한 사진으로 그 평균 길이가 6 $\mu$ m이고 wire의 직경이 각각 Fig. 5 (b)의 경우는 40nm로 나타나나, Fig. 5 (c)의 경우는 25nm로 나타났다. Fig. 5 (c)의 경우처럼 nano wire의 표면이 매끄럽지 못하고 일부 직경이 작게 나타나는 것은 교류전착시 기공내부까지 균일하게 금속이온이 전착되지 못하여 기공의 형상이 그대로 재현되지 못하였기 때문이며, 일부 결함의 존재 가능성도 원인이라 사료된다. 또한 황산 전해액에서 제조된 AAT를 통하여 원하는 직경의 nano wire를 제조할 수 있는 가능성을 조사하기 위하여, widening에 의해 제어된 AAT의 기공크기와 이후 제조된 nano wire의 직경을 비교해 보았다. 본 연구결과를 통하여 황산에서 생성된 산화피막을 인산용액에서 침지하여 widening할 경우, 기공의 크기는 1.1nm/min의 기울기 변화를 나타내므로 황산에서 양극 산화된 산화 기공막의 기공크기 계산에 의하면 본, 실험조건에서 평균 26nm에서 30분간의 widening을 실시할 경우 예상되는 기공크기는 42.5nm (=26nm+1.1nm/min $\times$ 15min)로 나타났다. 이 결과는 이미 언급되었듯이 전착이 불충분한 Fig. 5 (c)의 경우를 제외한 Fig. 5 (b)의 결과인 평균직경 40nm의 실험결과와 잘 일치하고 있다. 황산에서 제조된 AAT를 widening기법을 적용하면 원하는 직경의 nano wire를 제조할 수 있을 것으로 사료되며 본 실험조건에서 제조된 nano wire의 길이와 직경의 aspect ratio는 대략 170 $\pm$ 30으로 나타났다. Fig. 6은 AAT의 내부기공에 Ni wire를 교류 전착한 후의 XRD 측

정결과이다. 이 결과에서 기지로 사용된 알루미늄 peak가 나타났으며 산화피막 내부에서는 Ni(020), (022) peak가 관찰되어 Ni nano wire가 형성된 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

양극산화에 의해 제조된 나노 기공성막(nano porous film)이 다양한 크기의 나노선재를 만들 수 있는 template 재료로서 이용 가능성에 대하여 조사하고 실제 금속이온을 미세 기공 안으로 전착 시킨 후, 산화피막을 용해시켜 분리시키는 방법으로 수십 나노 크기의 나노선재를 제조하였다. 또한 AAT내부의 기공의 특성과 제조된 nano wire의 특성을 비교 검토하였으며 이 과정에서 나타난 결과는 다음과 같다.

- 1) 양극산화법에 의해 제조된 AAT를 이용하여 황산나켈과 황산구리 전해액에서 교류전착법을 통해 수십 나노크기의 Ni 및 Cu의 nano wire를 제조할 수 있었다.
- 2) AAT를 이용하여 nano wire를 제조할 경우 widening기법을 이용하면 nano wire의 직경의 제어는 가능한 것으로 나타났다.
- 3) 제조된 nano wire의 크기는 AAT의 기공형태와 거의 일치하였다.
- 4) 황산용액에서 제조된 AAT를 사용하여 nano wire를 제조한 결과 nano wire의 길이와 직경의 비는 170 $\pm$ 30으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. P.C. Searson and T.P Morffat, Crit. Rev. Surf. Chem. **3**, 171 (1994).
2. C. Martin, Science, **266**, 365 (1994).
3. K.H. Lee, J. Kor. Electrochem. Soc., **4**(2), 49 (2001).
4. M. Nagayama, K. Tamura and H. Takasashi, Corros. Sci., **12**, 133 (1978).
5. D. Xu and Y. Xu, Chem. Phys. Lett., **325**, 341 (2000).
6. G.S. Park, Bull. Kor. Inst. of Met. & Mat. **9**(6), 589 (1996).
7. T. Sato and K. Kaminaga, Altopia, p.57. 1996 (Jan).
8. S. Wernick and R. Pinner, "Surface Treatment and Finishing of Aluminum", 3rd Ed., Robert Draper Ltd., Trowbridge, England, 260-269 (1964).
9. L. Li, Solar Energy Materials & Solar Cells, **64** (2000) 286.
10. I. Serbrennikova, P. Vanysek and V. I. Birss, Electrochim. Acta, **42**, 146 (1997).