

양극산화를 이용한 알루미나 나노세공 멤브레인의 제조

임완순 · 조경철 · 조유석 · 최규석 · 김도진[†]

충남대학교 공과대학 재료공학과 나노 재료 응용 실험실

Fabrication of Alumina Membrane Using Anodic Oxidation Process

W. S. Im, K. C. Cho, Y. S. Cho, G. S. Choi and D. J. Kim[†]

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

(2003년 7월 25일 받음, 2003년 9월 3일 최종수정본 받음)

Abstract Anodic aluminum oxide (AAO) membrane was made of aluminum sheet (99.6 %, 0.2 mm thickness). The regular array of hexagonal nano pores or channels were prepared by two step anodization process. A detail description of the AAO fabrication is presented. After the 1st anodization in oxalic acid (0.3 M) at 45 V, The formed AAO was removed by etching in a solution of 6 wt% H_3PO_4 + 1.8 wt% H_2CrO_4 . The regular arrangement of the pores was obtained by the 2nd anodization, which was carried out in the same condition as the 1st anodization. Subsequently, the alumina barrier layer at the bottom of the channel layer was removed in phosphoric acid (1 M) after removing of aluminum. Pore diameter, density, and thickness could be controlled by the anodization process parameters such as applied voltage, anodizing time, pore widening time, etc. The pore diameter is proportional to the applied voltage and pore widening time. The pore density and thickness can be controlled by anodization temperature and voltage.

Key words anodic aluminum oxide, anodization, membrane, template

1. 서 론

나노 재료의 합성 및 응용에 대한 관심이 계속 증가하고 있는 가운데 나노 재료의 합성에 있어서 규칙적 배열을 이루는 형틀을 이용하여 나노 크기의 구조를 가진 다양한 재료의 합성에 대한 연구가 다양하게 시도되고 있다. 이러한 규칙적인 크기의 나노 형틀의 제공이 가능한 기술로는 규칙적 배열을 갖는 나노 채널의 형성이 가능한 알루미늄을 이용한 양극산화 방법이 가장 유력한 방법으로 각광 받고 있다.¹⁻³⁾ 양극산화법에 의해 생성된 알루미나 막은 아주 치밀하고 내식성이 크고 다공성이며, 형성되는 나노 채널의 직경, 길이, 밀도 등의 제어가 용이하다. 이러한 나노 채널의 형성은 다양한 물질의 나노 재료의 합성을 위한 형틀로의 제공에 있어서 충분한 역할을 할 것으로 보이며, 실제 응용에 있어서 나노 채널을 갖는 알루미나(anodic aluminum oxide)를 이용하여 탄소나노튜브^{4,5)}나 1차원 나노와이어^{6,7)} 등을 규칙적인 배열을 갖도록 합성하는 연구결과가 발표되고 있다.

알루미늄의 양극산화방법은 여러 가지 실험변수들을 조절함으로써 형성되는 알루미나의 특성을 쉽게 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 나노 채널을 갖는 알루미나의 형성에 있어서 전압, 세공 식각 시간, 양극산화 시간, 식각조건 등을 변수로 나노 채널

의 직경 및 길이에 대한 제어를 위한 실험을 수행하였다. 또한 알루미나 바닥층(barrier layer)을 제거하는 공정을 통하여 세공이 관통하는 나노 채널을 가진 알루미나 막을 제작하였다. 양극산화에 영향을 주는 요소로는 시편의 초기 표면상태, 반응전압, 온도, 시간이 대표적이라 할 수 있으며, 그 외에도 열처리공정, 시편의 규칙적인 굴곡을 얻기 위한 1차 양극산화 후의 알루미나의 제거공정, 그리고 시편의 표면과 세공의 크기 및 세공벽을 조절할 수 있는 식각액 등 다양한 실험변수들이 있다. 이러한 실험변수들을 조사하여 최적의 양극산화 조건을 얻었으며, 알루미나 층을 형성하는 실험을 수행함으로써 나노 재료 합성을 위한 형틀로의 응용을 위한 공정 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 알루미늄 판을 기판으로 이용하여 양극산화를 실시하였으며 규칙적으로 배열된 세공을 가진 알루미나 형틀을 제작하기 위해 2차에 걸쳐서 양극산화를 실시하였다. 실험 공정은 다음과 같다. 우선 전처리 공정으로써 알루미늄 판(99.6%, 0.2 mm thickness)을 아세톤에서 세척 후에 500°C에서 3시간 동안 열처리를 하였다. 그리고 깨끗한 표면을 얻기 위해 황산(H_2SO_4):인산(H_3PO_4):물(H_2O) = 2:2:3의 용액에서 전해연마를 실시하였다. 양극산화 공정의 실험조건은 0.3 M 옥살산

[†]E-Mail : dojin@cun.ac.kr

(oxalic acid) 용액에서 일정한 전압 45 V를 가해주었으며, 이때 용액의 온도는 10°C를 유지하면서 5시간 동안 실시하였다(Fig. 1(a)). 형성된 알루미늄 층을 6 wt% 인산(phosphoric acid)과 1.8 wt% 크롬산(chromic acid) 용액에서 60°C를 유지하면서 20시간 동안 식각하였다(Fig. 1(b)). 1차 양극산화 공정을 통하여 형성된 알루미늄을 제거하고 난 후, 알루미늄의 표면은 규칙적인 굴곡을 가지게 되며, 이러한 표면의 굴곡들은 2차 양극산화에서 알루미늄 층의 형성에 있어서 seed 역할을 한다. 시편을 다시 2차 양극산화를 1차 양극산화와 동일한 조건에서 1시간 동안 수행하였을 때 (Fig. 1(c)) 형성된 알루미늄 층은 규칙적으로 배열된 세공을 가지게 되며, 공정중의 전압과 시간에 따라 길이 및 세공의 직경 제어가 가능하다. 이후 공정은 세공이 뚫려 있는 채널의 형태를 갖는 막을 형성하기 위한 공정으로, 먼저 알루미늄을 제거 후에 남게 되는 얇은 알루미늄 층을 보호하기 위하여 알루미늄 위에 paraffin wax를 입힌다(Fig. 1(d)). 그리고 HgCl₂ 용액에서 2시간 동안 알루미늄을 제거한다(Fig. 1(e)). 알루미늄이 완전히 제거되면 1 M의 인산에서 40분간 알루미늄 나막면의 barrier layer을 제거한다(Fig. 1(f)). 마지막으로 paraffin wax를 제거한다(Fig. 1(g)). 위의 공정을 모두 거치게 되면 위 아래가 모두 뚫린 다공질의 알루미늄 막이 만들어진다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리의 영향

알루미늄은 자연상태에서 표면에 쉽게 자연 산화피막을 형성¹²⁾하며 알루미늄 제조시에 이미 그 자체의 거칠기를 가지고 있다. 이러한 양극산화 전의 불균일한 알루미늄의 표면은 양극산화 후의 세공의 형태와 배열에 영향을 준다. 본 절에서는 알루미늄 판에 열처리와 전해연마의 두가지 전처리를 실시하여 세공의 형성에 미치는 영

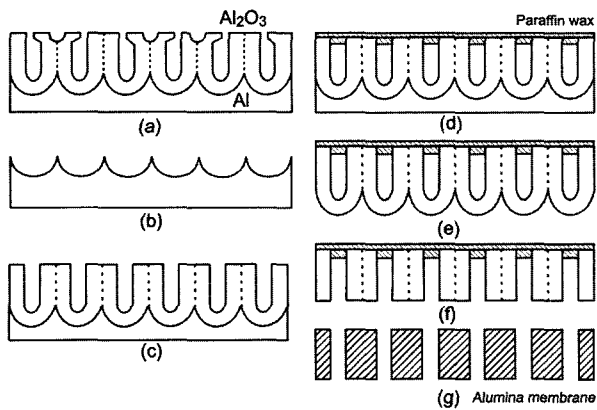


Fig. 1. Schematic diagram of the process for AAO membrane : (a) porous Al₂O₃ layer formation by the 1st anodization, (b) removal of porous Al₂O₃ layer, (c) ordered porous Al₂O₃ formation by the 2nd anodization, (d) protection layer coating of paraffin wax, (e) removal of Al layer, (f) removal of barrier layer, and (g) removal of protection layer.

향을 조사하였다. 열처리는 온도가 500°C, 시간이 3시간 그리고 Ar가스 분위기에서 수행하였다. 알루미늄의 양극 산화에 의해 형성된 세공들은 결정립 내에서는 규칙적인 배열을 이루지만 결정립계에서는 규칙적인 배열이 이루어지지 못한다. 그런데 열처리 공정을 통하여 알루미늄의 결정성을 향상시키고 결정립의 성장을 통하여 더 넓은 영역에 걸쳐서 잘 배열된 나노 세공을 얻을 수 있었다. 전해 연마를 실시하지 않은 시편은 표면의 산화 피막과 거칠기에 의해 국부적인 전류밀도의 차이가 발생하여 용해작용과 산화작용이 불균일하게 일어난다. 즉 세공의 모양이 찌그러지거나 두 세개의 세공이 모이는 결합이 발생하고 세공 배열의 규칙성이 나빠짐을 관찰하였다. 그런데 황산(H₂SO₄):인산(H₃PO₄):물(H₂O) = 2:2:3의 용액에서 전해연마를 20분간 실시하였을 때 알루미늄 표면의 산화 피막이 제거되며 거칠기가 감소하였다. 이로써 세공의 형태와 배열을 균일성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

3.2. 전압 및 온도의 영향

양극산화 공정시에 여러가지 변수가 형성되는 알루미늄의 특성에 영향을 준다. 본 절에서는 전압과 전해액의 온도에 따른 영향을 조사하였는데 양극산화시에 전압은 세공의 크기, 밀도, 두께 등에 영향을 줌은 이미 보고된 바 있다.¹³⁾ 본 실험에서는 20~45 V에서 양극산화 실시 후의 세공과 세공벽의 형태와 배열을 관찰하였다. Fig. 2는 반응 전압에 따른 세공의 크기와 생성된 다공질의 알루미늄의 두께를 도시한 것이다. 전압이 증가할수록 세공의 크기가 증가함을 알 수 있으며 알루미늄의 두께가 전압에 비례하여 두꺼워짐을 알 수 있다. 이러한 전압에 따른 효과는 양극산화시에 두 전극에 흐르는 전기량과 밀접한 관계가 있다. 양극산화시에 알루미늄은 용해와 산화의 반복에 의해 세공들이 생성되어 자라게 되는데 전압이 높을수록 가해지는 전기장이 증가하게 된다.¹⁴⁾ 즉 산화와 용해작용이 활발해지고 생성되는 다공질 알루미늄의 성장속도가 증가하게 되어 두께가 증가함을 볼 수 있다. 또한 반응 전압은 세공의 밀도에도 영향을 준다.

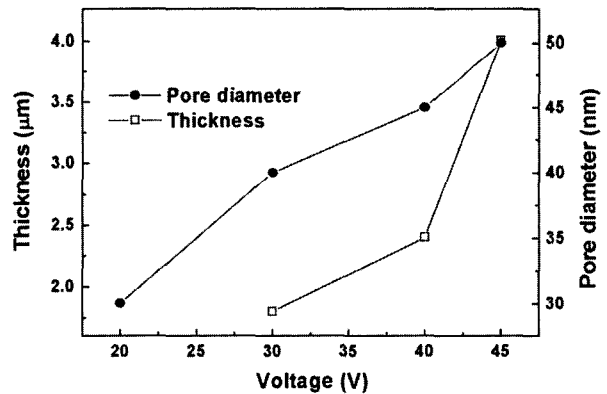


Fig. 2. The effects of anodization voltage on the pore size and alumina thickness. The solution is 0.3 M oxalic acid at 10°C.

전압이 증가할수록 세공의 크기는 커지고 더불어 세공벽도 두꺼워지게 된다. 결과적으로 세공과 세공 사이의 거리는 멀어지고 단위 면적당 존재하는 세공의 밀도는 줄어들어 전압과 세공의 밀도는 반비례 하였다. 본 실험에서는 양극산화시에 전압을 조절함으로써 세공의 크기, 밀도, 두께를 조절할 수 있음을 확인하였다.

양극산화시에 전해액의 온도가 세공의 형성에 미치는 영향을 조사하기 위해 전해액의 농도와 전압을 고정시킨 상태에서 온도를 0, 10, 20°C로 변화를 주어가면서 세공의 모양, 배열, 표면상태 등을 관찰하였다. 실험 결과 전해액의 온도는 알루미늄의 표면상태와 두께에 영향을 미침을 알 수 있었다. 양극산화시에 이미 형성된 알루미늄의 표면에서는 용해작용이 일어나게 되는데 공정이 진행됨에 따라 표면은 용해작용으로 인해 깨끗해지고 세공의 모양이 일정해 짐을 확인하였다. 상대적으로 낮은 온도인 0°C에서는 흐르는 전류의 양이 적어 형성되는 알루미늄의 두께는 상대적으로 얇으며, 동시에 표면의 용해작용이 활발하지 못해서 표면이 깨끗하지 못함을 관찰하였다. 10°C의 경우에는 세공의 모양과 표면이 균일하였고 이 온도가 양극산화시에 최적의 온도임을 확인하였다. 20°C의 경우 알루미늄의 두께는 가장 두꺼웠지만 표면이 손상되고 세공의 모양이 찌그러진 것을 관찰할 수 있었다. 이는 과도한 용해작용에 의해 초기에 만들어진 세공들이 영향을 받아 생긴 결과로 생각된다.

3.3. 알루미늄 제거공정의 영향

전처리의 영향에서 언급한 바와 같이 양극산화 전의 알루미늄의 표면상태는 양극산화 후의 세공의 모양과 배열에 영향을 미친다. 양극산화를 수행하기 전의 알루미늄의 표면은 불규칙하고 거칠기 때문에 1차 양극산화 후

의 표면상태는 세공들의 형태와 배열이 불균일함을 관찰하였다. 그런데 양극산화에 의한 세공 형성은 세공들간의 상호 작용에 의한 자동제어 기능이 있어서 하부에서는 규칙적인 배열을 나타낸다. 따라서 1차 양극산화 공정 후 생성된 알루미늄을 제거함으로써 균일하고 규칙적인 굴곡을 가진 알루미늄 표면을 얻을 수 있고 이러한 굴곡들은 2차 양극산화시에 seed로써 작용하여 처음부터 규칙적인 배열을 가진 세공을 형성한다. 본 절에서는 1차 양극산화 후 형성된 불규칙한 배열을 가진 알루미늄층의 제거 조건, 즉 제거시간과 용액 온도의 영향을 전압 45 V, 전해액 온도 10°C의 고정된 조건에서 관찰하였다.

Fig. 3(a)는 1차 양극산화가 수행된 후의 표면상태로 세공의 모양과 배열이 불규칙하게 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 형성된 알루미늄 층은 6 wt% 인산(phosphoric acid)과 1.8 wt% 크롬산(chromic acid)의 혼합액을 사용하여 60°C에서 20시간 동안 제거하였다. Fig. 3(b)는 알루미늄 제거 후의 표면상태를 보여주고 있으며 규칙적인 표면 굴곡이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이후 2차 양극산화 공정을 통하여 일정한 모양을 갖는 세공이 형성됨을 Fig. 3(c)에서 보여주고 있다.

알루미늄의 제거 시간에 따른 영향은 용액의 온도 60°C에서 시간을 5~30시간까지 변화를 주어가면서 조사하였다. 알루미늄 제거 시간에 따라 2차 양극산화 후의 표면상태는 생성된 알루미늄의 두께에 따라 제거시간의 조절이 필요하지만, 시간에 따라 SEM으로 관찰한 표면상태에는 큰 영향을 주지 않았으나, 1차 양극산화를 5시간 실시하였을 경우 20시간이 최적의 조건임을 알 수 있었다. 알루미늄 제거 용액의 온도가 2차 양극산화 후의 표면상태에 미치는 영향을 알기 위해 제거시간을 20시

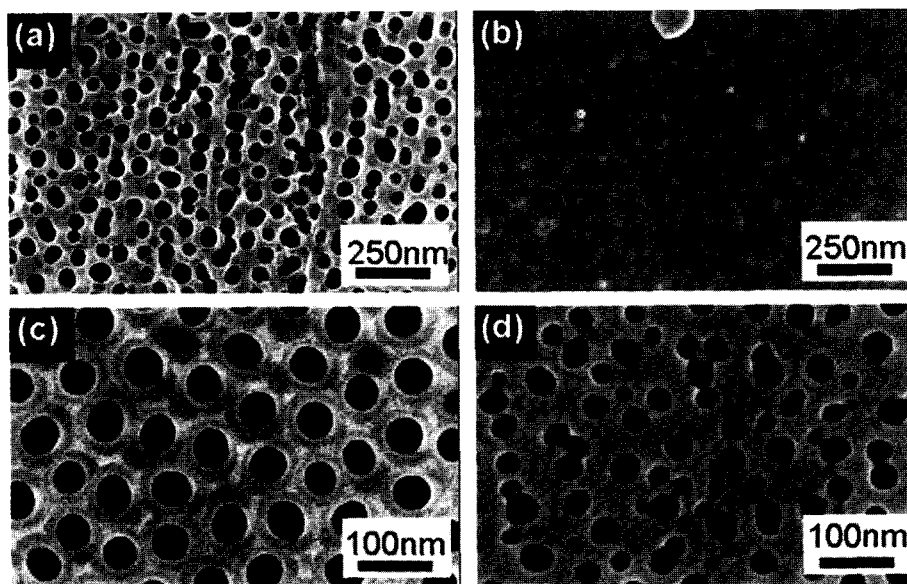


Fig. 3. SEM images of (a) the surface of alumina after the 1st anodization, (b) the surface of aluminum after alumina removal, (c), (d) the surface of 2nd anodized alumina after 1st anodized alumina in 6 wt% phosphoric acid + 1.8 wt% chromic acid at 60 and 90°C, respectively.

간으로 고정시키고 40~90°C로 용액의 온도를 조절하면서 실험하였다. 40°C와 60°C에서는 유사한 표면상태가 관찰 되었으며, 2차 양극산화 후의 세공의 모양과 배열이 일정함을 알 수 있었다. 그러나 식각액 온도가 90°C의 경우에는 Fig. 3(d)에서 보는 것과 같이 2차 양극산화 후의 표면상태가 불규칙함을 관찰할 수 있다. 이것은 1차 양극산화 피막 제거 공정 중에 식각액에 의해 알루미늄이 모두 제거된 후 2차 양극산화시 seed로 작용하는 알루미늄의 표면의 균일한 굴곡들이 과도하게 식각되면서 1차 양극산화 전의 표면상태와 유사하게 불규칙적인 표면상태를 형성하기 때문인 것으로 생각되며, 이러한 결과는 2차 양극산화 후의 세공의 모양과 배열 (Fig. 3(d))이 1차 양극산화 (Fig. 3(a))후의 표면 상태와 유사함을 보이는 것으로 확인할 수 있다. 따라서 1차 양극산화 후 알루미늄의 제거공정은 2차 양극산화 후의 세공의 형태와 배열을 결정하는 중요한 요소임을 확인하였다. 1차 양극산화를 전압 45 V, 전해액 온도 10°C에서 5시간 수행하였을 경우 최적의 알루미늄 제거공정 조건은 60°C, 20시간이었다.

3.4. 식각액에 의한 세공 크기의 제어

본 절에서는 2차 양극산화 공정을 마친 후 식각 공정에 따른 세공 크기의 변화를 관찰하였다. 식각액으로 0.1 M의 인산을 사용하였으며, 시간을 10~40 min로 조절하면서 실험하였다. 2차 양극산화 수행 후에 세공은 10 nm 정도의 직경을 가지게 되는데 세공 식각 공정을 수행함에 따라 세공의 크기가 증가함을 알 수 있다(Fig. 4). 식각 공정은 세공의 크기를 넓게 할 뿐 아니라 표면과 내부의 세공벽도 식각시켜 표면과 세공벽을 깨끗하

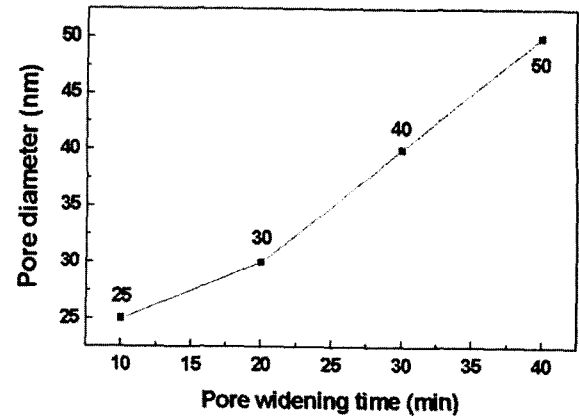


Fig. 4. Pore diameter vs. pore widening time curve.

게 하였다. 그러나 세공벽의 두께는 제한이 있기 때문에 과도한 식각이 이루어지면 세공과 세공 사이의 벽이 허물어짐을 확인하였다.

3.5. 알루미늄 나뭇잎의 형성

본 실험에서는 세공이 위아래로 관통된 형태의 나뭇잎 제작을 위해 여러가지 공정 변수들을 조사하였으며, 이러한 변수들로부터 양극산화시에 최적의 조건을 얻었다. 이러한 조건에서 Fig. 1의 공정 순서에 따라 진행하였을 때, Fig. 5에서 보는 것과 같은 나뭇잎을 제작할 수 있었다. Fig. 5(a)와 (b)는 형성된 알루미늄 나뭇잎의 앞면과 뒷면을 각각 나타내고 있다. 직경이 ~50 nm인 세공들이 일정한 모양으로 규칙적으로 배열된 것을 관찰할 수 있다. Fig. 5(c)와 (d)는 형성된 나노 세공의 단면을 나타내며 일정한 간격을 유지하면서 균일하게 배열되어 있음

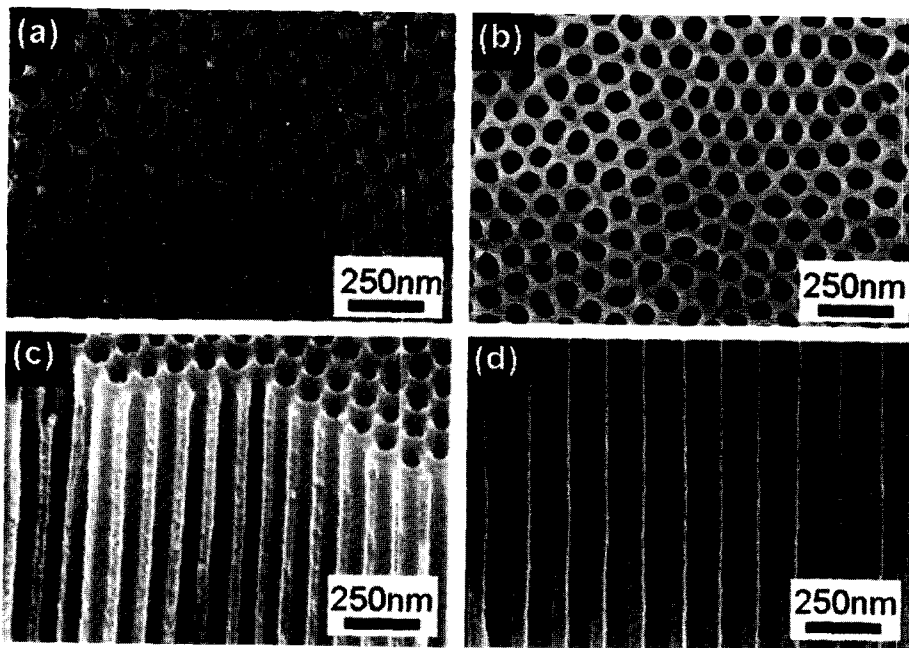


Fig. 5. SEM image of a highly ordered AAO membrane formed by two-steps anodizations in 0.3 M oxalic acid at 45 V at 10°C for 1 hr. (a) top view, (b) bottom view, (c), (d) side view.

을 알 수 있다. Fig. 5(a)에서 세공들의 배열을 관찰해 보면 몇가지 결함을 발견할 수 있는데¹⁰⁾ 마치 여러 개의 세공들이 합쳐져 있는 것처럼 보이는 세공과, 규칙적인 배열을 보이는 영역들 사이에 경계가 형성되는 것 등이다. 1차 양극산화 후에 알루미늄의 제거에 의해 알루미늄의 표면은 대부분 균일하고 규칙적으로 배열된 굴곡을 가지게 되지만, 경계를 지나면서 굴곡의 규칙성이 깨지면서 이 부분에서는 세공이 불규칙하게 형성될 수 있다. 그런데 세공들은 성장하면서 상호 작용에 의해 형성이 멈추는 세공들이 발생하는 반면 어느 세공은 계속해서 성장하는 등 자동제어 기능이 동작된다. Fig. 5(a)에서 두 세계의 세공이 모여 있는 것처럼 보이는 부분은 중간에 형성이 멈춘 세공과 계속해서 형성된 세공이 동시에 보는 것이다. 다른 결함으로써 규칙적으로 배열된 세공들의 영역과 영역이 약간 틀어져 있는 것이 관찰되며 이러한 경계는 모든 금속에 존재하는 결정립계를 나타내는 것이다. 결정립계는 세공의 규칙적인 배열을 방해하며, 이 결함은 다결정 알루미늄을 기판으로 사용하는 한 제거할 수는 없는 결함이다. 다만 시편의 전처리 공정에서 열처리를 통해서 이러한 결정립을 크게 규칙적으로 배열된 영역의 크기를 넓힐 수 있음은 전술한 바와 같다.

4. 결 론

본 실험에서는 양극산화법을 이용하여 균일하고 규칙적으로 배열된 세공을 가진 알루미늄을 형성하였고, 세공이 관통된 알루미늄 형틀을 제조하였다. 여러가지 실험 변수들을 변화시켜 가면서 얻게 된 결론은 다음과 같다.

- (1) 알루미늄의 표면처리는 양극산화시에 있어 세공의 규칙적인 배열을 형성하는데 중요한 요소이다.
- (2) 열처리를 통한 결정립 성장으로 규칙적으로 배열되는 영역의 크기를 넓힐 수 있다.
- (3) 전압이 증가할수록 형성되는 세공의 크기는 커지고 생성되는 알루미늄의 양이 증가하며, 세공의 밀도와는 반비례한다.
- (4) 산화막의 용해속도는 전해액의 온도에 비례하며, 높

은 전해액 온도는 양극산화 후의 알루미늄의 표면에 영향을 미쳐서 세공의 형태가 일정하지 않게 된다.

(5) 1차 양극산화 공정 후 알루미늄의 제거공정에서 용액의 온도는 노출되는 알루미늄의 표면상태에 영향을 미치며, 2차 양극산화 후의 세공의 형태와 배열을 결정하는 중요한 요소이다.

(6) 형틀의 궁극적인 세공의 크기는 식각 과정을 통해 제어 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 나노 소재 사업단, KRF (Grant 2001-0050E00042), 2003년도 BK21의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. C. Furneaux, W. R. Rigby and A. P. Davidson, *Nature*, **337**, 147 (1989).
2. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 166 (1995).
3. H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126 (1996).
4. Y. C. Sui, J. A. Gonzalez-Leon, A. Bermudez and J. M. Saniger, *Carbon*, **39**, 1709 (2001).
5. T. Iwasaki, T. Motoi and T. Den, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2044 (1999).
6. A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1039 (2001).
7. Y. Yang, H. Chen, Y. Mei, J. Chen, X. Wu and X. Bao, *Solid State Communications*, **123**, 279 (2002).
8. V. P. Parkhucic and V. I. Shershulsky, *Appl. Phys.*, **25**, 1258 (1992).
9. M. M. Lohrengel, *Mater. Sci. Eng.*, **R11**, 243 (1993).
10. O. F. Li, L. Zhang and R. M. Metzger, *Chem. Mater.*, **10**, 2470 (1998).
11. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).
12. K. Shinizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood, *Corrosion Sci.*, **39**, 701 (1997).
13. S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue and T. Takahagi, *Solid State Electronics*, **43**, 1143 (1999).
14. O. Jessensky, F. Muller and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).