

Hole effect 를 고려한 AAO(Anodic Aluminum Oxide) 구조물의 물성치에 대한 연구

고성현[#], 이대웅^{*}, 지상은^{**}, 박현철^{*}, 이건홍^{**}, 황운봉^{*}

The Study on Properties of AAO(Anodic Aluminum Oxide) Structures with Hole Effect

Seong Hyun Ko[#], Dae Woong Lee^{*}, Sang Eun Jee^{**}, Hyun Chul Park^{*}, Kun Hong Lee^{**}, Woonbong Hwang^{*}

ABSTRACT

Porous anodic alumina has been used widely for corrosion protection of aluminum surfaces or as dielectric material in micro-electronics applications. It exhibits a homogeneous morphology of parallel pores which can easily be controlled between 10 and 400nm. It has been applied as a template for fabrication of the nanometer-scale composite. In this study, mechanical properties of the AAO structures are measured by the nano indentation method.

Nano indentation technique is one of the most effective methods to measure the mechanical properties of nano-structures. Basically, hardness and elastic modulus can be obtained by the nano-indentation. Using the nano-indentation method, we investigated the mechanical properties of the AAO structure with different size of nano-holes. In results, we find the hole effect that changes the mechanical properties as size of nano hole.

Key Words : Anodic Aluminum Oxide(AAO, 양극 산화 알루미늄), Nano indentation(나노 압입), Hole effect(홀 효과),

1. 서론

21 세기의 시작과 함께 세계적으로 나노 기술 개발 경쟁이 가속화 되고 있으며, 나노 기술의 발전은 전통 제조 산업의 활성화뿐만 아니라, IT, BT, ET 등 국가 핵심 전략 산업을 한층 고도화 시키는 신개념의 기술로서 미래의 국가 경쟁력 확보에 중대한 영향을 미칠 것으로 전망되고 있다. 나노 기술(NT, Nano Technology)은 나노 미터 수준에서 원자 혹은 분자의 조작을 통하여 새롭고 향상된 성능의 물질이나 소자를 제조하는 기술로서 이러한 나노 기술로 제조된 신소재가

구조물로서 이용되기 위해서는 기계적 특성 평가가 필요하다.

현재 나노 구조물에 대한 물성 측정 방법은 나노 압입 방법이 쉽게 접근 할 수 있는 방법이며 많은 연구자들이 이용하고 있는 방법이다. 한준희¹ 등은 나노 압입 방법에 대한 원리 및 응용 분야에 대해 설명을 했으며, 전은채² 등은 비파괴적인 연속 압입 시험을 가지고 대형 구조물에서부터 나노 소재까지의 응용에 대해 연구를 수행하여 압입 실험 방법이 연속체뿐만 아니라 나노 소재에까지 적용할 수 있음을 보여 주고 있다.

접수일:2003년 11월 3일; 게재승인일:2004년 1월 9일

교신 저자: 포항공대 기계공학과

Email: shko@postech.ac.kr, Tel:054-279-2837

* 포항공대 기계공학과

** 포항공대 화학공학과

또한 Q. Lu³ 등은 나노 크기의 구멍을 가지는 재료에 대한 압입 실험을 수행하여 압입 깊이에 따른 탄성 계수 및 경도의 변화를 측정하였다. 그리고 G. Alcalá⁴ 등은 저항층(barrier type)의 알루미늄에 대해 나노 압입 실험을 수행하여 탄성 계수 등 기계적 물성치를 측정하였다.

현재 나노 소재 중 필터, 센서로 사용되어질 수 있는 나노 홀 구조물에 대한 기계적 물성이 아직 알려지지 않고 있다. 물론 구멍들을 가지는 세라믹 재료에 대해서는 어느 정도 물성이 알려져 있으나 양극 산화 알루미늄과 같은 정렬된 구조에 대한 기계적 연구가 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 이러한 나노 압입 실험을 통하여 나노 크기의 구멍을 가지는 나노 구조물(AAO)에 대해 구멍이 크기가 30, 40, 50, 60, 70, 80nm 인 시편에 대해 기계적 물성치를 측정하여 구멍의 크기에 따른 기계적 물성치의 변화에 대해 연구를 수행하였다.

2. 이 론

2.1 양극 산화 알루미늄(AAO)⁵ 구조물 소개

산 용액 속에서 알루미늄을 전기적으로 양극 산화시키면 알루미늄(Al_2O_3) 막이 표면에 형성된다. 이 공정을 양극 산화(Anodic Oxide)라 부른다.

양극 산화 초기에는 알루미늄의 표면에 수직으로 구멍들이 형성되기는 하지만, 그 배열은 불규칙하다. 그러나, 알루미늄이 알루미늄으로 변하면서 부피가 증가하여 생기는 스트레스로 인하여, 시간이 지나면서 이 구멍들은 가장 스트레스를 덜 받을 수 있는 배열로 저절로 정렬(self-align)이 된다. 양극산화 알루미늄의 구조에서 주어진 공간을 가장 효율적으로 활용할 수 있도록 조밀 육방 구조(hexagonal close-packing)가 형성이 되는데 이 때 구멍들은 육각형으로 배열이 되고 결과적으로 벌집과 같은 육각형의 구조가 형성된다. 양극 산화된 샘플의 구멍들은 위에서 볼 때에는 불규칙하게 배열되어 있으나, 양극산화가 진행될수록 스트레스 간 균형으로 인해 저절로 정렬되어 표면으로부터 수십 마이크로 깊이부터는 규칙적인 배열을 가지게 된다. 따라서 수십 마이크로 이상 양극산화시킨 양극산화 알루미늄의 바닥부분, 다시 말해 알루미늄과 알루미늄의 경계면 근방에서는 규칙적인 배열을 가지게 된다.

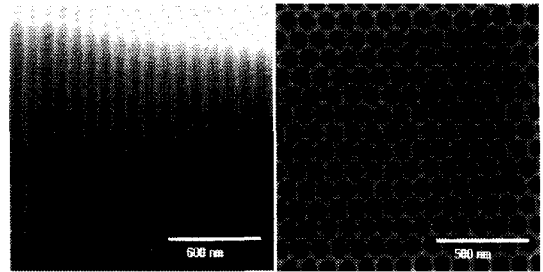


Fig. 1 The SEM of AAO structure

규칙적인 배열을 가진 구멍(pore)이 필요한 경우에는, 양극산화에 의해서 생긴 알루미늄 층을 일단 녹여내면 알루미늄 표면이 노출되는데, 이는 알루미늄의 혼적으로 인해 규칙적인 배열을 가진 구조를 가지며 이를 딩플(dimple)이라 부른다. 이때 동일한 조건에서 다시 2 번째 양극산화를 진행하면 규칙적으로 배열된 구멍을 얻을 수 있다. 여기에 추가로 적당한 산 용액 속에 시편을 담고 일정한 교반 조건 및 온도 조건을 유지할 경우 시간에 따라 구멍의 내부가 고르게 깎여 나가게 된다. 따라서 시간 및 산의 농도를 조절하여 구멍의 깊이와 구멍간의 간격을 처음과 같이 유지하면서 구멍의 크기만 크게 만들 수 있는데 이러한 공정을 구멍확장(pore widening)이라고 한다.

양극 산화 알루미늄 구조물은 규칙적 또는 불규칙적으로 배열된 나노 미터 크기의 구멍들을 가지고 있다. 양극 산화 알루미늄 구조물의 구멍 지름 및 구멍간의 간격은 수 ~ 수백 나노 미터 범위이며, 양극산화의 전압, 산 용액의 종류, 농도 및 온도 등을 변화시키면 자유롭게 조절할 수 있다.

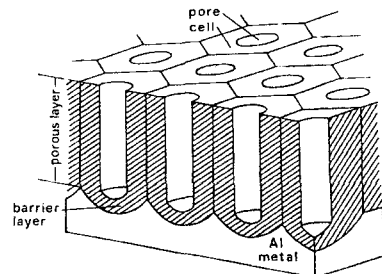


Fig. 2 The schematic of the AAO structure

또한, 구멍의 깊이는 양극산화의 시간에 비례하는데, 수백 마이크로미터의 깊은 구멍도 만들 수 있어서 길이/지름의 비(aspect ratio)가 큰 구멍을 쉽게 얻을 수 있다. 이러한 양극 산화 알루미늄의 SEM 사진을 Fig. 1 에 나타내었으며 구조물의 개략도는 Fig. 2 에 나타내었다.

저항층(barrier layer)이라고 불리는 알루미늄층의 두께는 정확하게 구멍간의 벽 두께의 절반이 되는데, 이는 저항층의 두께 t 가 양극산화에 사용된 전압에 비례하여 1V 당 13.0 ~13.7 Å 의 두께를 가지기 때문이다. 구멍간의 간격은 구멍의 지름에 구멍간의 벽 두께를 더한 것이므로, 양극산화의 전압을 변화시킴으로써 구멍간의 간격을 정확하게 조절할 수 있다. 이와는 대조적으로, 구멍의 크기는 산 용액의 종류 및 농도, 구멍확장 시의 조건 등에 따라서 변화하게 된다. Fig. 3 은 구멍의 크기가 30nm 인 시편을 AFM (Atomic Force Microscope) 을 이용하여 찍은 것이다.

양극 산화 알루미늄 구조물의 다공성 구조는 각종 나노 구조 제작에 여러 가지로 활용될 수 있다. 따라서 양극 산화 알루미늄을 이용해 2 차 구조를 제작할 경우 MEMS, LIGA, Soft Lithography 등에 기관으로 이용함으로써 나노 구조 제작 기술을 각종 기기에 도 도입할 수 있다. 양극 산화 알루미늄 2 차 구조를 이용한 다양한 형태의 센서 개발에도 이용될 수 있다.

따라서 양극 산화 알루미늄 구조물에 대한 기계적 물성을 측정하기 필요하며 본 연구에서는 나노 압입 방법을 이용하여 양극 산화 알루미늄 구조물에 대한 탄성 계수와 경도를 측정했다.

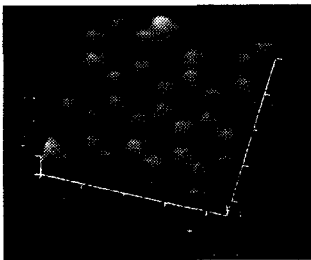


Fig. 3 The AFM image of AAO structure (hole size : 30 nm)

2.2 나노 압입 실험¹

일반적인 등방성(isotropic) 물질에서의 압입 실험은 다음과 같은 이론을 가지고 압입 방향의 기계적 물성인 탄성계수를 구한다. 나노 압입 방법에 의한 압입 시험 중에 측정하는 것은 압입 하중 P , 표면으로부터의 압입 깊이 h , 시간 등이며 이 데이터로부터 탄성 계수 E 와 경도 H 를 산출한다.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{AE_r} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2)$$

여기서 E_r 은 환산탄성계수, A 는 접촉투영면적, P 는 하중이다.

탄성계수는 식 (2)로부터 산출할 수 있으며 구형 혹은 원추형 압입자의 경우 β 는 1, 사각 뿔 형태의 비커스 압입자(Vickers tip)의 경우는 1.012, 삼각 뿔 형태의 베르코비치 압입자(Berkovich tip)의 경우는 1.034 이다

시편의 탄성계수 E_s 는 초기 연구에서는 압입자의 변형을 무시하여 환산탄성계수만을 고려하였으나, 후에 압입자의 변형도 고려함으로써 더욱 정확한 탄성계수를 구할 수 있음을 알게 되었으며, 따라서 시편의 탄성계수는 압입자의 탄성계수, 환산탄성계수와 관계가 있으며 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

여기서 ν_s 와 ν_i 는 각각 시편과 압입자의 포아송(poisson's ratio) 비이다. 실험에 쓰이는 압입자의 경우 다이아몬드 압입자를 사용하므로 E_i 는 1140 GPa, ν_i 는 0.07 을 사용한다. Fig. 4 는 압입 실험시 압입자로 인한 시편의 변형과 하중을 가한 (loading) 후 압입 깊이 및 압흔에 대한 단면을 나타내고 있다.

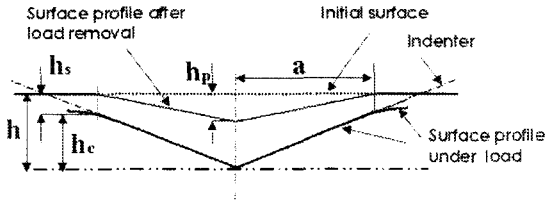


Fig. 4 A schematic representation of a section through an indentation showing quantities used in analysis

시편의 경도는 압입 하중과 접촉투영면적으로부터 계산이 가능하며 다음과 같이 구할 수 있다.

$$H = \frac{P}{A} \quad (4)$$

여기서 접촉투영면적 A 는 접촉깊이의 함수로 계산하며 본 실험에서는 큐브 코너(cube corner) 압입자를 이용하였다. 또한 압입자에 따른 접촉투영면적 관계식은 식 (5)와 같다.

$$A = 2.598h_c^2 : \text{Area function} \quad (5)$$

Fig. 5 는 압입 실험의 대표적인 결과인 하중-압입 깊이 곡선으로써 하중제거(unloading) 곡선의 기울기로 탄성계수를 구할 수 있으며, 최대 압입 깊이를 이용하여 재료의 경도를 구할 수 있다.

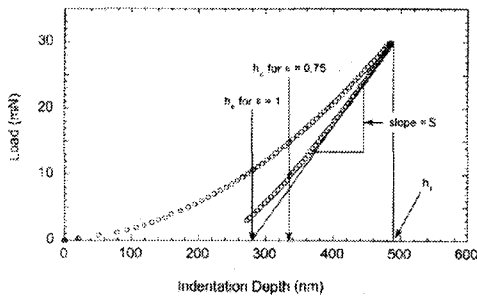


Fig. 5 Load-displacement curve

그러나 본 실험에 사용된 시편의 경우는 등방

성 재료가 아닌 횡등방성 재료이므로 압입실험으로 구한 값은 각 방향이 탄성계수의 평균값이라 할 수 있으며 본 논문에서는 이 값을 횡등방성 압입계수(M_{TI})라 정의하여 이에 대한 물성에 대해 살펴 본다.

3. 실험

3.1 양극 산화 알루미늄(AAO) 제조

알루미늄을 양극 산화하면 알루미늄 표면에 수직방향으로 구멍이 생긴다. 7°C 일정한 온도의 Ethanol/perchloric acid 용액(Ethanol : 99.9%, J.T.Baker, perchloric acid : 60%, GFS chemicals) 상에서 저어주면서 2 분간 산화반응을 진행시켰다. 알루미늄(99.99999%,goodfellow) 시편의 크기는 1.5cm×1.5cm 였으며, 모서리 효과(edge effect)를 피하기 위해 모서리 부분에 산용액과 접촉을 방지하기 위한 패시베이션 물질(passivation materials)을 칠해서 반응을 방지하였다. 상대 전극(Counter electrode)로는 등극계 굵은 알루미늄을 사용하였는데, 굵은 형태를 사용하는 것은 알루미늄에 걸리는 모서리 효과를 최소화하기 위해서이다.

양극 산화 알루미늄의 구멍 직경, 두께 등 구조적 성질은 이온 종류 및 이온량, 전압, 온도 및 시간 등 양극산화 조건을 변화시킴에 따라 달라진다. 본 연구에서는 15°C , 0.3M Oxalic acid(99.5%, Shinyo Chemicals)에서 양극산화를 진행하여 기공간 거리 약 100 nm 의 양극 산화 알루미늄을 만들었다. 상대 전극으로는 백금전극을 사용하며 stirring bar 를 이용해 저어주면서 반응 진행시킨다

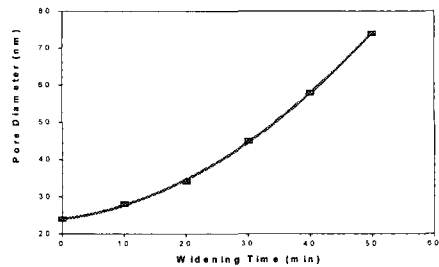


Fig. 6 Pore diameter-widening time curve

양극산화로 얻어진 양극 산화 알루미늄을 0.5M H_3PO_4 용액에서 쉬었을 경우 양극 산화

알루미늄의 구멍을 확장 시켜서 원하는 크기의 기공을 얻을 수 있다. 시간에 따라서 양극 산화 알루미늄 구멍 확장이 이루어지므로 기공확장 시간을 조절함에 따라서 구멍의 크기를 조절하는 것이 가능하다.

0.3M oxalic acid 에서 양극 산화하여 약 100 nm 의 기공간 거리를 가진 양극 산화 알루미늄에 대하여 기공 확장 시킬 경우의 기공 크기-시간에 대하여 Fig. 6 에 나타내었다.

3.2 압입 계수 및 경도 측정

본 연구에서는 나노 압입 방법으로 나노 홀을 가지는 양극 산화 알루미늄 구조물에 대한 압입 계수(M_{TI}) 및 경도를 측정하였다. 식 (2)을 통해 구한 환산 탄성 계수를 횡등방성 압입 계수(M_{TI})라 정의하였으며, 시편의 구멍 크기에 따른 압입 계수의 변화를 측정하였다. 실험 시편은 지름이 30 ~ 80 nm 인 홀을 가지는 양극 산화 알루미늄 구조물이며 각각(30, 40, 50, 60, 70, 80 nm)의 지름에 따라 실험을 수행하여 홀 크기에 따른 구조물의 물성의 변화를 살펴 보았다. 그리고 실험에 사용된 장비는 Hysitron 사의 TriboScope 를 사용하였으며(Fig. 7), Park CP/LS 2D transducer 를 사용하여 물성을 측정하였다.

나노 인덴터 장비는 하중제어 방식인데 하중에 따라 압입 깊이도 변하게 된다. 본 실험에서는 최대 하중을 변화시키며 실험을 수행하여 깊이에 대한 물성치를 고려하지 않고 일정한 깊이에서의 결과를 얻었다. 실험 결과 값에 대해서는 평균값을 취해 결과를 정리하였다.

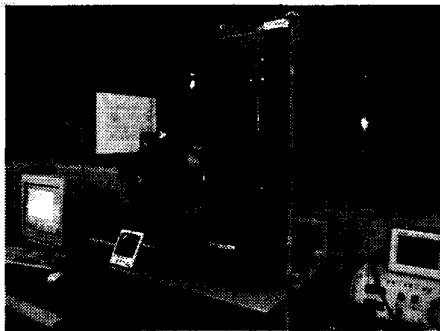


Fig. 7 Experiment setup

실험 방법으로는 10 초 동안 하중 부가(pre-loading) 과정과 5 초 동안 최대 하중으로 유지한 후 40 초 동안, 나노 하중제거(unloading) 과정을 거쳐 실험을 수행하였다. 압입 실험은 주위 환경에 민감하기 때문에 짧은 시간동안 실험을 수행하여 주위환경 변화에 영향을 덜 받도록 하기위해 총 15 초간의 하중을 가하는 과정으로 하였다.

실험에 사용된 나노 압입자는 큐브 코너(Cube-corner) 타입으로 Fig. 8 에 나타내었다.

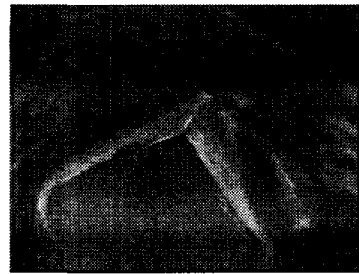


Fig. 8 The shape of nano indenter(cube-corner, hysitron Inc.)

그리고 기공률(porosity)에 따른 나노 물성을 측정하였는데 이 기공률 측정은 Fig. 9 에 나타낸 것과 같이 홀간의 거리가 100 nm 로 같고 깊이에 따라 일정한 뚫려 있기 때문에 시편 면적을 홀이 있는 부분과 없는 부분의 비율을 계산하면 된다. 이러한 식은 식 (6)에 나타내었으며 이 식을 이용하여 각 시편에 기공률을 계산하였다. 홀의 크기에 따른 기공률은 Table 1 에 나타내었다.

Table 1 Porosity of each specimen

Specimen	Radius(nm)	Porosity(%)
30	15	8
40	20	15
50	25	23
60	30	33
70	35	44
80	40	58

$$V.F.(porosity) = \frac{\pi r^2}{5000\sqrt{3}} \quad (6)$$

$$\frac{E}{E_0} = (1-VF)^\alpha = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\alpha \quad (7)$$

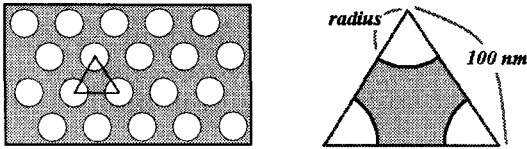


Fig. 9 The schematic of porosity calculation of AAO structure

4. 결 과

본 실험에서는 나노 크기의 구멍을 가지는 양극 산화 알루미늄(AAO)에 대해 나노 압입 방법을 이용하여 나노 물성을 측정하는데, 구멍크기에 따른 양극 산화 알루미늄의 물성 변화를 살펴 보고자 하였다. 실험 시편은 양극 산화 알루미늄 구조를 가지며 구멍의 크기가 30, 40, 50, 60, 70, 80nm의 시편을 가지고 실험을 수행하였다.

앞서 말한 바와 같이 나노 구조물 실험은 주위 환경에 영향을 많이 받기 때문에 정확한 실험을 위해서는 일정한 주위 조건을 유지해야 한다. 본 실험에서는 주위 온도를 23 °C를 유지하고, 습도를 50%로 일정한 환경을 유지하였다.

양극 산화 알루미늄 구조물의 나노 압입 실험 결과를 Table 2에 나타내었으며 구멍의 지름이 커질수록 압입 계수(M_{TI})와 경도(H)가 작아짐을 알 수 있다.

Table 2 Result of nano indentation

VF(%)	8	15	23	33	44	58
M_{TI} (GPa)	142.0	134.0	121.1	106.9	80.1	60.2
H(GPa)	13.5	10.3	9.1	7.1	6.0	3.0

Ishizaki⁶ 등에 의하면 기공을 가지는 재료 (porous material)에 대한 탄성계수는 다음 식에 의해 표현할 수 있다.

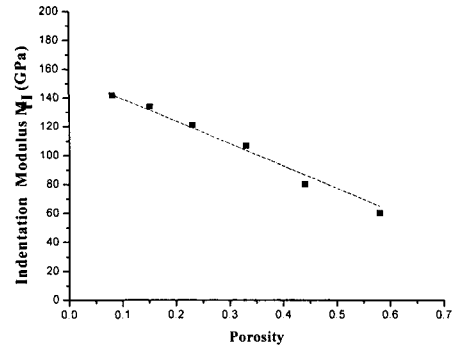


Fig. 10 Elastic constant vs. porosity

이 식에서 E_0 는 구멍이 없을 때의 탄성계수, VF는 기공률, ρ 는 재료의 밀도, α 는 상수이며 이 식은 VF<0.5일 때 적용 가능하다고 ishizaki는 언급했다.

식 (7)의 형태로 곡선적합(curve fitting)을 했을 경우 Fig. 10와 같은 결과를 얻을 수 있으며, 나노 인덴터로 구한 M_{TI0} 는 159.1GPa, α 는 1이다. 이때 기공률에 대해 물성치가 선형으로 변한다고 가정하였다. Fig. 10의 그래프를 살펴보면 기공률이 0.5미만의 영역에서는 실험치와 예측값이 잘 맞는다. 반면, 기공률이 0.5를 넘어가면서 약간의 오차가 발생하는데, 이는 ishizaki 등이 말한 기공률이 0.5이하에서 식 (7)이 잘 맞는다는 것을 보여 주고 있다.

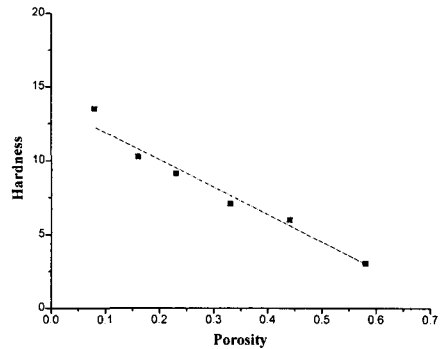
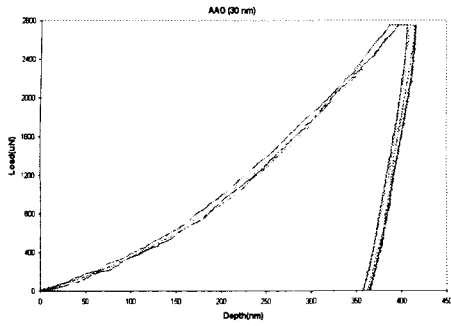
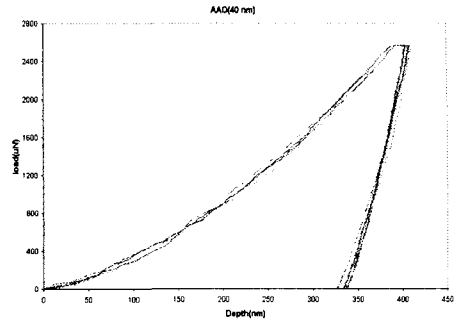


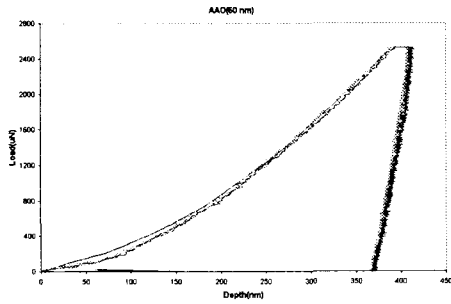
Fig. 11 Hardness vs. porosity



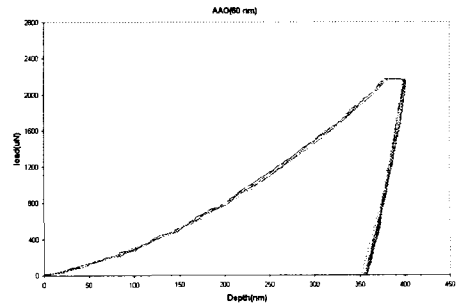
(a) Hole size : 30nm



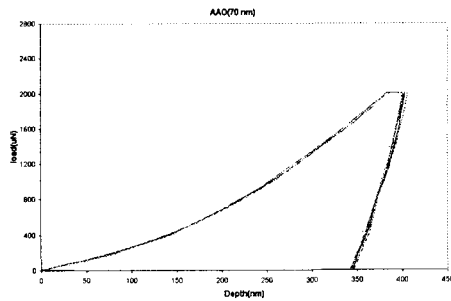
(b) Hole size : 40nm



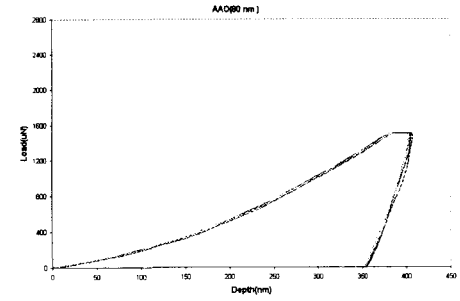
(c) Hole size : 50nm



(d) Hole size : 60nm



(e) Hole size : 70nm



(f) Hole size : 80nm

Fig. 12 Load-indentation depth curve of specimen

그리고 경도에 대한 그래프를 Fig. 11 에 나타 내었는데, 압입 계수와 같이 기공률과 경도 사이에 선형적인 관계가 있다고 가정하여 곡선 접합을 수행했다. 그리고 구멍이 없는 시편의 경우 경도가 약 15GPa 정도의 값을 얻을 수 있다.

또한 Fig. 12 을 살펴보면 각각의 시편에 대해 여러 번 실험을 수행한 결과, 거의 유사한 결과를 얻을 수 있다. 즉, 재현성이 보장되고 있으므로 실험

결과 값이 신뢰성을 가진다고 할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 나노 크기의 정렬된 수직 구멍을 가지는 양극 산화 알루미늄(AAO) 구조물에 대해 나노 압입 방법을 이용하여 물성치를 측정했으며 홀 크기에 따른 물성치 변화를 살펴 보았다.

먼저 양극 산화 알루미늄 구조물의 물성치를 측정해 본 결과, 구멍의 크기가 커질수록 즉, 기공률이 커질수록 횡등방성 압입 계수 및 경도 값이 선형적으로 작아지는 홀 효과(hole effect)를 볼 수 있었다. 횡등방성 압입 계수의 경우, 기공률이 0.5를 넘어가면서 오차가 발생함을 알 수 있었다.

또한, 연속체에서 볼 수 있었던 기공률에 따른 물성치 감소 현상이 나노 구조물에서도 나타남을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 지원하고 한국과학기술평가원이 주관하는 특정연구개발과제 중 나노 핵심기술개발 과제의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분들께 감사의 말씀을 올립니다.

참고문헌

1. Hahn, J.H., Lee, K. R., Kim, K. S. and Lee, S. Y., "Principal and Applications of Nanoindentation Test," J. of the KSPE, Vol.19, No.3, pp.19-26, 2002.
2. Jeon, E., Kwon, D., Choi, Y. and Jang, J., "Non destructive Advanced Indentation Technique: The Application Study from Industrial Structure to Nanomaterial," J. of the Korean Society for Nondestructive Testing, Vol.22, No.4, pp.333-346, 2002.
3. Lu, Q., Alcalá, G., Skeldon, P., Thompson, G. E., Graham, M. J., Masheder, D., Shimizu, K., Habazaki, H., "Porous tantalum and alumina film from non-thickness limited anodizing in phosphate/glycerol electrolyte," Electrochimica Acta, Vol.48, pp.37-42, 2002.
4. Alcalá, G., Skeldon, P., Thompson, G. E., Mann, A. B., Habazaki, H. and Shimizu, K., "Mechanical properties of amorphous anodic alumina and tantalum films using nanoindentation," Nano technology, Vol.13, pp.451 - 455, 2002.
5. Nanoscale materials Technology, Korea Institute of Science and Technology Information, 2002.
6. Ishizaki, Sheppard, Okada, Hamasaki, Huybrechts, "Ceramic transaction - Porous materials," The American Ceramic Society, Vol.31, pp.233-242, 1993.