

박막 알루미늄을 이용한 규칙적으로 정렬된 나노급 미세기공 어레이 제조기술 개발

Development of Fabrication Technique of Highly Ordered Nano-sized Pore Arrays using Thin Film Aluminum

이재홍^{1,a}, 김창교¹
(Jae-Hong Lee^{1,a} and Chang-Kyo Kim¹)

Abstract

An alumina membrane with nano-sized pore array by anodic oxidation using the thin film aluminum deposited on silicon wafer was fabricated. It is important that the sample prepared by metal deposition method has a flat aluminum surface and a good adhesion between the silicon wafer and the thin film aluminum. The oxidation time was controlled by observation of current variation. While the oxalic acid with 0.2 M was used for low voltage anodization under 100 V, the chromic acid with 0.1 M was used for high voltage anodization over 100 V. The nano-sized pores with diameter of 60~120 nm was obtained by low voltage anodization of 40~80 V and those of 200~300 nm was obtained by high voltage anodization of 140~200 V. The pore widening process was employed for obtaining the one-channel with flat surface because the pores of the alumina membrane prepared by the fixed voltage method shows the structure of two-channel with rough surface. Finally, the sample was immersed to the phosphoric acid with 0.1 M concentration to etching the barrier layer.

Key Words : Anodic oxidation, Aluminum, Alumina membrane, Phosphoric-acid, Pore widening

1. 서론

양극산화법에 의해 제작된 수십 내지 수백 나노미터 크기의 미세 기공을 갖는 알루미늄 구조체는 강자성 금속 석출에 의한 고밀도 수직자기기록 매체[1] 및 작은 크기의 디바이스를 이용하여 대면적의 감지부를 얻을 수 있는 센서에의 응용과 나노스텝퍼의 제작에 활용하려는 시도가 이루어지고 있다[2,3].

이러한 각종 디바이스의 제작에 나노미터 크기

를 갖는 미세기공을 적용하기 위해서는 미세기공의 크기, 높이 및 미세기공 간의 거리를 원하는 크기로 제작할 수 있어야 하며, 필요에 따라서는 미세기공의 표면을 평탄하게 만들거나 양극산화 시에 자연적으로 형성되는 베리어층을 제거해 주어야 한다[1,3,4].

현재 발표된 양극산화에 대한 연구는 대부분 알루미늄 판을 이용한 공정[5,6]으로, 만일 알루미늄 판을 이용하여 미세기공을 제작하게 되면 미세기공의 크기와 높이의 비율이 1:1400으로 매우 크게 형성되며[5], 이러한 이유로 미세기공의 형태를 조절하기가 매우 어렵기 때문에 실제적으로 이를 각종 응용분야에 적용하기가 어렵게 된다. 따라서 나노미터 크기의 미세기공을 이용하여 각종 디바이스를 만들기 위해서는 실리콘 웨이퍼(Si wafer)나 유리(glass) 등의 기판 위에 증착된 박막 알루미늄(thin film aluminum)을 이용하는 것이 좋다[7].

1. 순천향대학교 정보기술공학부

(충남 아산시 신창면 읍내리 646)

a. Corresponding Author : ljh1089@orgio.net

접수일자 : 2005. 4. 25

1차 심사 : 2005. 5. 25

2차 심사 : 2005. 6. 8

심사완료 : 2005. 7. 2

기판 위에 증착된 박막 알루미늄을 이용하여 양극산화를 수행할 경우, 박막 알루미늄과 기판 사이의 접착력, 증착된 박막 알루미늄의 표면 거칠기 등은 양극산화에 의해 형성되는 미세기공에 중요한 변수로 작용하게 된다[8]. 또한, 이러한 변수 외에도 응용분야에 따라 기판과 박막 알루미늄 사이에 금속층을 증착해야 하는 경우에는 기판과 금속 사이의 접착력 및 금속의 표면 거칠기, 금속과 박막 알루미늄 사이의 접착력 등, 더 많은 조건을 고려해야 한다[9].

미세기공을 제작하기 위하여 박막 알루미늄을 사용하는 경우에는 알루미늄 판(plate)을 이용하여 형성된 미세기공의 형태와 다르게 된다. 즉, 알루미늄 판을 이용하여 양극산화를 하게 되면 일정한 높이의 알루미늄 막 생성 이후에 미세기공이 형성되고, 알루미늄 막에 미세기공의 형성이 끝나고 나면 이와 같은 현상이 반복되어 일어나기 때문에 2중 채널구조를 보이게 되지만[9], 박막 알루미늄을 사용하게 되면 이와 같은 현상이 반복적으로 일어나지 않게 되므로 단일 채널구조를 보이게 된다[4].

양극산화를 이용하여 수십 나노미터 크기의 미세기공을 형성시키기는 것은 매우 간단하다. 하지만 이를 실제적으로 응용분야에 적용하기 위해서는 위에서 언급된 수많은 공정변수를 고려해야 하며, 또한 미세기공의 하단에 자연적으로 형성되는 베리어층을 제거하여 완전한 원통형의 미세기공을 제작할 수 있어야 하는 어려움이 있기 때문에, 현재 미세기공을 이용한 각종 디바이스의 제작은 연구 단계에 머물고 있다[10].

따라서, 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 기판 위에 증착된 박막 알루미늄을 이용하여 양극산화를 수행함으로써 수십에서 수백 나노미터 크기를 갖는 미세 기공을 제작하였다.

2. 실험

일반적으로 양극산화에 의해 제작된 미세기공을 각종 디바이스의 제작에 직접적으로 적용하기 위해서는 알루미늄 판을 이용하는 것 보다 기판 위에 증착된 박막 알루미늄을 이용하는 것이 유리하다. 하지만 기판위에 증착된 박막 알루미늄을 이용한 미세기공의 제작에는 알루미늄 판을 이용하는 것보다 세밀한 공정이 요구되며, 더 많은 공정변수들을 제어할 수 있어야 한다. 또한 양극산화를 하기 위한 알루미늄의 두께가 매우 얇기 때문에 양극산화의 시간조절이 매우 중요하며, 인가된 전압

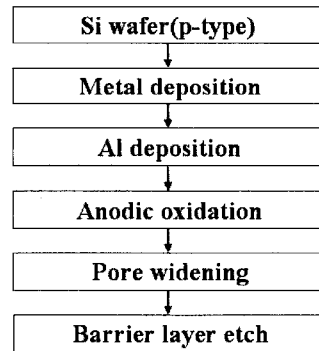


그림 1. 양극산화 공정도.

Fig. 1. Flow chart of the experiment.

에 따라 형성되는 미세기공의 크기는 알루미늄 판을 이용하여 것과는 다른 비율로 성장하게 된다. 따라서 기판위에 증착된 박막 알루미늄을 이용한 미세기공의 제작은 그림 1에 나타나 있는 공정도에 따라 수행해야 하며, 만일 금속층이 필요하지 않다면 금속증착 공정은 생략하고 다음 공정을 수행하면 된다.

그림 1은 박막 알루미늄을 이용하여 미세 기공을 형성하기 위한 양극산화의 공정도를 보여주는 것으로, 기판은 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 의 크기를 갖는 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 금속증착 장비를 이용하여 200 nm의 두께를 갖는 박막 알루미늄을 증착하였으며, 연구의 목적에 따라 실리콘 웨이퍼 기판과 박막 알루미늄 사이에 금속증착 공정을 추가하였다. 이때 주의할 점은, 만일 금속층이 있는 시편을 사용하고자 한다면 증착되는 금속층의 표면이 평탄해야 하며, 기판과의 사이에 양호한 접착력을 가져야 박막 알루미늄의 표면도 평탄하게 되어 일정하게 정렬된 미세기공을 얻을 수 있으며, 양극산화 공정을 수행하는 동안 박막 알루미늄이 기판으로부터 분리되는 현상을 방지할 수 있다.

준비된 각각의 시편을 이용한 양극산화 공정은 기존의 알루미늄 판을 이용한 양극산화 공정과는 다른 공정법을 사용해야 한다. 왜냐하면 박막 알루미늄은 매우 얇기 때문에 인가된 전압에 의해 흐르는 전류량이 큰 경우에 세밀한 양극산화의 시간조절이 매우 힘들며, 또한 큰 전류의 흐름으로 인해 전해질의 온도가 상승할 수 있기 때문이다. 따라서 박막 알루미늄을 이용한 양극산화 공정은 정해진 시간동안 양극산화를 수행한 것이 아니라 전류의 변화를 관찰함으로써 시간 조절을 하였으며,

인가되는 전압이 크게 변하여도 흐르는 전류의 크기는 거의 같은 값을 유지시키기 위해 인가되는 전압에 따라 전해질의 종류 및 농도를 변화시켜 주었다.

정전압법 양극산화에 의해 형성된 미세기공은 전해질의 영향에 의해 거친 표면을 갖게 되며, 하단에는 자연적으로 베리어층이 형성된다. 따라서 응용시키고자 하는 분야에 따라 표면을 평탄하게 하기 위하여 60 °C로 유지되는 0.2 M 이하의 인산을 이용한 pore widening 공정을 수행하였으며, 최종적으로 매우 낮은 농도로 희석시킨 인산을 이용하여 베리어층을 제거하였다.

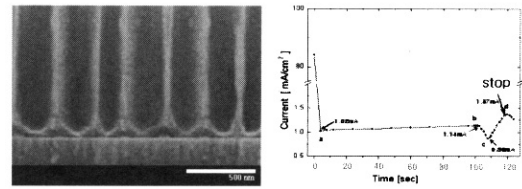
양극산화법에 의해 수십 나노미터 크기의 미세기공을 제작할 경우, 미세한 먼지나 공정상 사용되는 화학적 용액의 제거는 필수적이며, 따라서 각각의 공정단계를 거칠때 마다 세정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

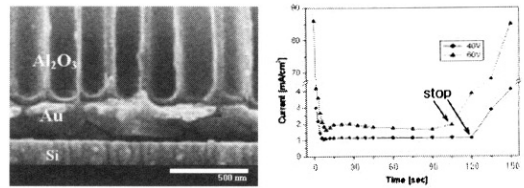
3.1 정전압법에 의한 양극산화

박막 알루미늄을 이용하여 정전압 양극산화를 수행하는 경우, 미세기공을 하단의 기판 부분까지 형성시키기 위한 양극산화의 시간조절은 전류의 변화를 관찰함으로써 제어할 수 있고, 이때 기판과 알루미늄 사이에 금속층의 존재 여부에 따라 양극산화의 시간조절이 달라지게 된다.

그림 2는 미세기공을 기판부분까지 형성시키기 위해 양극산화를 수행한 후의 시편 사진과 전류변화를 나타내는 그림으로, 그림 2(a)는 기판과 알루미늄 박막 사이에 금속층이 없는 시편을 이용하여 양극산화를 수행한 결과로서, 전류의 변화는 오른쪽의 그림처럼 변하게 된다. 전압의 초기 인가 부분부터 a 지점까지는 알루미늄이 순간적으로 알루미늄 나막으로 바뀌게 되어 전류의 급격한 하락이 일어나며, a~b 구간은 형성된 알루미늄 나막에 미세기공의 형성이 이루어짐으로 인해 미세한 전류의 상승이 일어나게 된다. b~c 구간에서는 기판위에 미세하게 존재하던 알루미늄 층이 베리어층으로 바뀌면서 급격한 전류의 감소가 일어나게 되고, c~d 구간은 베리어층이 서서히 얇아지면서 전류의 완만한 증가가 나타나는 구간으로, d지점에서 양극산화를 멈추게 되면 그림 2(a)의 왼쪽 사진처럼 미세기공을 기판부분까지 형성시킬 수 있다. 만일 c지점 이전에 양극산화를 멈추게 되면 미세기공의 하단에 일부의 베리어층과 매우 얇은 알루미늄 층이 존재하게 되어 미세기공을 기판까지 형성



(a) 금속층이 없는 시편을 이용한 양극산화



(b) 금속층이 있는 시편을 이용한 양극산화

그림 2. 기판과 알루미늄 박막 사이에 금속층의 유무에 따른 양극산화의 시간 조절.

(a) 금속층이 없는 시편을 이용한 양극산화

(b) 금속층이 있는 시편을 이용한 양극산화

Fig. 2. Time control of the anodic oxidation using substrate.

(a) without metal layer

(b) with metal layer

시킬 수 없게 되며, d지점 이전에 양극산화를 멈추게 되면 가장 얇은 베리어층을 얻을 수 없게 되어 pore widening 공정에 의해 베리어층을 제거할 필요가 발생할 경우, 두꺼운 베리어층의 제거로 인하여 알루미늄 구조체가 손상되는 일이 발생하게 된다. 또한 양극산화 시간이 d지점을 지나치게 되면 미세기공을 갖는 알루미늄 구조체가 기판으로부터 분리되는 현상이 일어나게 되므로 주의해야 한다.

그림 2(b)는 기판과 알루미늄 박막 사이에 금속층이 있는 시편을 이용하여 양극산화를 수행한 결과로서, 전류의 변화는 오른쪽의 그림처럼 변하게 되며, 이때 전류가 급격히 상승하는 지점에서 멈추게 되면 그림 2(b)의 왼쪽 사진처럼 미세기공이 금속층의 상단까지 형성된다. 이때에도 전류의 급격한 상승이 일어난 후에 양극산화를 멈추게 되면 알루미늄나막이 캐소드층으로부터 분리되는 현상이 일어나므로 주의해야한다. 그림에서 60 V의 인가 전압 시, 전류가 증가한 현상이 보이지만 실제적으로는 40 V의 경우와 마찬가지로 미세하게 증가하는 현상이 일어난다.

그리고 금속층이 없는 경우와 마찬가지로, 초기

의 전류는 매우 크지만 알루미늄이 막의 형성으로 인해 급격한 전류의 감소가 일어나고, 이 후에 미세기공의 형성에 따라 미세한 전류의 증가를 보이게 되며, 베리어층의 형성과 동시에 식각이 일어나게 되므로 기공의 하단에 있는 금속층의 영향으로 인해 급격한 전류의 증가를 보이게 된다.

박막 알루미늄을 이용한 양극산화는 전류에 큰 영향을 받는다. 만일 인가된 전압이 상승하여 흐르는 전류의 크기가 수십 mA/cm² 내에서 변화한다면 순간적으로 미세기공의 형성이 이루어지기 때문에 그림 2(a)에서 보이는 전류의 변화를 관찰하기가 매우 어렵게 된다. 특히 금속층이 있는 경우에 큰 전압을 인가하게 되면 박막 알루미늄이 미세기공을 갖는 알루미늄 구조체로 순식간에 바뀌게 되어 정밀한 제어를 할 수가 없게 된다. 따라서 박막 알루미늄을 이용한 양극산화의 경우에는 인가된 전압이 높더라도 흐르는 전류가 수 mA/cm² 내에서 변화하도록 해야 한다.

3.2 인가전압에 따른 미세기공 크기 제어

일정한 전압을 인가하는 정전압법에 의해 양극 산화를 수행하는 경우, 전압의 크기를 조절하게 되면 형성되는 미세기공의 크기를 제어할 수 있다. 하지만 시편으로 박막 알루미늄을 사용하는 경우, 미세기공의 크기, 기공간의 거리는 알루미늄 판을 사용한 양극산화의 경우와 비슷하게 약 15 Å/V의 기공크기와 약 6 Å/V의 기공간 거리를 갖지만 미세기공의 하단에 형성되는 베리어층은 약 4 Å/V의 크기에 비례하여 형성된다. 그림 3은 이에 대한 결과를 보여주는 그림으로, 그림 3(a)는 40 V의 정전압에 의해 형성된 60 nm의 크기를 갖는 미세기공이며, 그림 3(b)는 80 V의 정전압에 의해 형성된 약 120 nm의 크기를 갖는 미세기공이다. 이때에는 인가되는 전압의 크기가 100 V 이하이므로 전해질로 0.2 M의 옥살산을 사용하였으며, 이후 인가전압이 100 V 이상인 경우에는 전해질로 0.1 M의 크롬산을 사용하였다. 그림 3(c)는 140 V의 정전압에 의해 형성된 200 nm의 크기를 갖는 미세기공을 보여주고 있으며, 그림 3(d)는 200 V의 인가전압에 의해 형성된 300 nm 크기의 미세기공이다.

정전압 양극산화에 의해 형성된 미세기공은 그림 3에서 보듯이 표면의 상태가 뾰족한 모양으로 형성된다. 이는 형성된 미세기공이 알루미늄 구조체로서, 양극산화가 진행되는 동안 산(acid) 성분인 전해질의 영향으로 인해 육각구조를 갖는 미세기공간의 거리 중에서 거리가 짧은 부분의 알루미늄

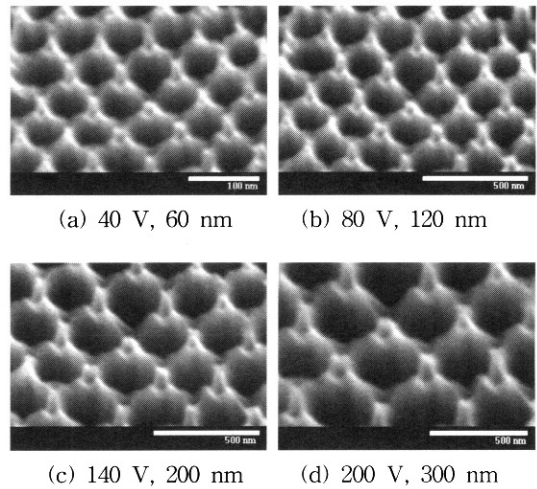


그림 3. 인가전압에 따른 미세기공의 크기 변화.
Fig. 3. Variation of the pore size by control of supplied voltage.

막이 식각되어 나타난 현상이다. 일정한 전압을 인가하는 정전압법에 의해 얻은 미세 기공의 표면은 그림 3에서 보듯이 평탄하지 못하게 된다. 따라서 이를 응용분야에 적용하기 위해서는 미세 기공의 표면을 평탄화하여야 하며, 하단에 존재하는 베리어층을 제거해 주어야 한다.

Pore widening 공정은 저농도의 인산(H₃PO₄)을 이용하여 일정한 온도에서 알루미늄 층을 식각하는 공정으로, 0.2 M의 인산을 이용하여 60 °C에서 pore widening 공정을 실시한 결과, 그림 4에서 보듯이 표면이 평탄한 미세기공을 제작할 수 있었다. 이는 양극산화동안 전해질의 영향에 의해 얇아진 미세기공의 상단 부분이 pore widening 공정에 의해 알루미늄 식각 현상을 일으켜 얇은 알루미늄 막이 모두 제거되는 동시에 나머지 부분의 알루미늄 막이 일부 식각되면서 미세하게 넓어진 하단의 단일 채널구조만 남게 되는 원리로서, 이때 상단의 얇은 알루미늄 막이 제거되므로 전체적인 미세기공의 높이는 양극산화 후의 높이보다 조금 낮아지게 된다.

양극산화에 의해 형성된 미세기공의 하단에는 베리어층이 자연적으로 형성되며, 이는 pore widening 공정을 하는 동안 어느 정도 식각이 일어나지만 완전히 제거되지 않고 기관과 미세기공 사이에 얇게 존재하게 되므로 이를 완전하게 제거하기 위하여 저농도의 산(acid)처리를 하였다. 양극

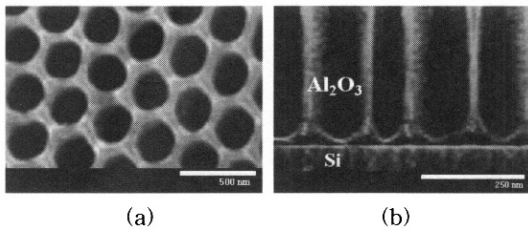


그림 4. Pore widening에 의한 미세기공의 변화.
 (a) pore widening 후 표면
 (b) pore widening 후 단면

Fig. 4. Shape of the nano-sized pore after pore widening.
 (a) surface
 (b) cross-section

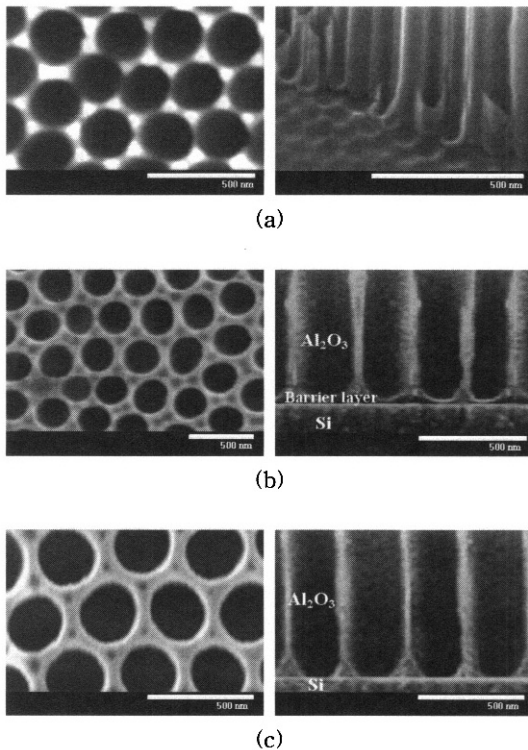


그림 5. 저농도 산(acid) 처리에 의한 베리어층의 제거. (a) 양극산화 후, (b) pore widening 후, (c) 저농도 산(acid)처리 후.

Fig. 5. Shape of the sample with nano-sized pore after (a) anodic oxidation, (b) pore widening, and (c) removal of the barrier layer using the phosphoric acid.

산화에 의해 형성된 베리어층은 인가된 전압에 비례하여 형성되기 때문에 측정 및 계산에 의하여 베리어층의 두께를 알 수 있으며, pore widening 공정 동안 식각된 양을 제외하면 남아 있는 베리어층의 두께를 알 수 있게 되므로 저농도 산(acid)에 의한 베리어층의 식각시간을 조절할 수 있다.

그림 5는 기판위에 증착된 박막 알루미늄을 이용하여 미세기공을 제작하고, pore widening 공정과 저농도 산(acid) 처리를 통해 기공의 하단을 기판과 연결시키기까지의 과정을 보여주는 그림이다. 그림 5(a)는 정전압 양극산화에 의해 형성된 수직적이고 일정한 간격을 갖는 미세기공의 표면과 단면을 보여주는 그림으로, 미세기공의 표면은 뾰족한 형태를 갖게 된다. 따라서 pore widening 공정을 하게 되면 그림 5(b)에서 보듯이 평탄한 기공 표면을 얻을 수 있으며, 베리어층이 미세하게 식각되었지만 여전히 기공의 하단에는 얇은 베리어층이 남게 된다. 따라서 0.1 M 이하로 희석시킨 저농도 인산(acid)을 이용하여 60 °C의 온도에서 시간 조절을 정밀하게 하면 기공의 하단에 잔존하던 베리어층을 모두 제거시킬 수 있으며, 이에 대한 그림이 그림 5(c)에 나타나 있다. 이때 시간조절은 처음에 형성된 베리어층의 두께에서 pore widening에 의해 식각된 베리어층의 양을 계산하면 시간을 조절할 수 있다.

4. 결론

양극산화법에 의해 제작된 수십 내지 수백 나노미터 크기를 갖는 미세기공은 인가된 전압의 크기에 따라 형성되는 미세기공의 크기를 달리할 수 있다. 저농도 인산처리를 통하여 형성된 미세기공의 형태 및 크기를 변화시킬 수 있으며, 박막 알루미늄을 이용한 양극산화에 의해 원하는 형태의 미세기공을 제작한 연구결과는 다음과 같다.

1. 박막 알루미늄을 이용한 양극산화 공정은 알루미늄 판(plate)을 이용한 공정과는 달리 시간제어가 매우 중요하며, 이는 인가된 전압에 따라 흐르는 전류의 변화를 관찰함으로써 정밀한 시간 제어를 할 수 있다.
2. 기판과 박막 알루미늄 사이에 금속층의 존재 여부에 따라 전류의 변화는 달라지며, 따라서 금속층이 없는 경우에는 베리어층의 일부가 식각된 후에 나타나는 전류의 급격한 감소 시점에서 멈추면

되고, 금속층이 있는 경우에는 전류가 급격히 상승하기 시작하는 지점에서 멈추면 된다.

3. 각 응용분야에 적합한 크기를 갖는 미세기공은 인가되는 전압 크기에 따라 조절할 수 있으며, 40 V에서 60 nm의 기공을, 80 V에서 120 nm의 기공을, 140 V에서 200 nm의 기공을, 200 V에서 300 nm의 기공을 제작하였다.

4. 인가전압을 크게 해야 할 경우에는 전해질의 농도를 낮추어 주거나, 전해질의 종류를 바꾸어 줌으로써 양극산화시간을 정밀하게 제어할 수 있다.

5. 60 °C의 0.2 M 저농도 인산(H_3PO_4)을 이용하여 pore widening 공정을 수행함으로써 형성된 미세기공의 표면을 평탄한 형태로 변경시켰다.

6. 미세기공의 하단에는 박막 알루미늄을 이용한 양극산화 시에 자연적으로 베리어층이 약 3 Å/V의 비율로 형성되며, 이는 pore widening에 의해 식각된 베리어층의 두께를 제외하고 나면, 식각해야 할 베리어층의 양을 알 수 있으므로 저농도의 산 처리(0.1 M 이하 인산)를 해중으로서 완전 제거할 수 있다. 하지만 이때 식각시간이 너무 길게 되면 알루미늄층이 기판으로 분리되는 현상이 일어나게 되므로 주의해야 한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 충남 디스플레이 R&D 클러스터 구축사업의 지원에 의해 수행되었고 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] W. Hu, D. Gong, and Z. Chen, "Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate", *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 19, p. 3083, 2001.

[2] L. VA and W. S. Li, "Influence of anodizing

conditions on the ordered pore formation in anodic alumina", *J. of Applied Physics*, Vol. 33, Phys D, p. 2527, 2000.

- [3] J. O. Choi, H. S. Jeung, D. G. Pflug, A. I. Akinwande, and H. I. Smith, "Fabrication of 0.1 μm gate aperture Mo-tip field-emitter arrays using interferometric lithography", *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 20, p. 3050, 1999.
- [4] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, "Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications", *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No. 3, p. 367, 1999.
- [5] 한성호, "알루미늄의 양극산화 피막 형성의 이론과 응용", *대한금속학회지*, 2권, 2호, p. 102, 1989.
- [6] 이창우, 함영민, 강현섭, 장윤희, "양극산화에 의한 다공성 알루미늄 막의 제조시 전해질의 영향", *한국공업화학학회논문지*, 9권, 7호, p. 1047, 1998.
- [7] J.-W. Hwang, B.-D. Min, and S.-S. Kim, "Conformal Al_2O_3 nanocoating of semiconductor nanowires by atomic layer deposition", *KIEE International Transactions on EA*, Vol. 3-C, No. 2, p. 66, 2003.
- [8] J. O. Choi, A. I. Akinwande, and H. I. Smith, "100 nm gate hole openings for low voltage driving field emission display applications", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 19, No. 3, p. 900, 2001.
- [9] W Shim, C. W. Lee, and Y. M. Hanm, "Gas permeation characteristics of microporous alumina membrane prepared by anodic oxidation", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 10, No. 2, p. 212, 1997.
- [10] 김성갑, 권혜운, 정용수, "알루미늄상에 형성된 자성양극산화피막", *대한금속·재료학회지*, 38권, 4호, p. 547, 2000.