

에칭용액의 인산 첨가량에 따른 양극산화 알루미늄 템플레이트의 제작 및 특성

조예원¹, 김용준¹, 여진호¹, 이성갑^{1,a}, 김영곤²

¹ 경상대학교 세라믹공학과

² 조선이공대학교 광전자과

Fabrication and Characterization of AAO Template with Variation of the Phosphoric Acid Amount of the Etching Solution

Ye-Won Jo¹, Yong-Jun Kim¹, Jin-Ho Yeo¹, Sung-Gap Lee^{1,a}, and Young-Gon Kim²

¹ Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

² Department of Photoelectronics, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 501-744, Korea

(Received July 26, 2013; Revised October 7, 2013; Accepted June 13, 2014)

Abstract: Anodic aluminum oxides (AAO) fabricated by the two-step anodizing process have attracted much attention for the fabrication of nano template because of pore structure with high aspect ratio, low cost process and ease of fabrication. AAOs are characterized by a homogeneous morphology of parallel pores that grow perpendicular to the template surface with a narrow distribution of diameter, length and inter-pores spacing, all of which can be easily controlled by suitably choosing of the anodizing parameters such as pH of the electrolyte, anodizing voltage and duration of anodizing. In this study, AAO templates were characterized by X-ray diffraction and field-emission scanning electron microscope (FE-SEM). The dependence of the pore size change according to the amount of addition of phosphoric acid, which was used to remove the initial alumina oxide layer, was not observed.

Keywords: Anodic aluminum oxide, Etching, Phosphoric acid

1. 서론

규칙적으로 배열된 나노 크기의 기공을 가지고 있는 다공성 알루미늄은 1995년 처음 연구되어 보고된 이래로, 최근 응용범위의 확대로 많은 관심을 끌고 있다. 이

러한 다공성 알루미늄을 제조하는 기본 원리는 제한된 조건 하에서 금속을 양극산화 시키는 것이다 [1-4]. 이러한 양극산화 알루미늄 막의 특징은 단일 공정을 통해 다수의 나노 구조의 제작을 진행 할 수 있는 템플레이트로서 응용 가능성을 보여주며 이를 바탕으로 다양한 나노 구조체의 제작이 시도되어 오고 있다. 양극 산화 알루미늄은 매우 큰 종횡비 (aspect ration)를 가지는 다양한 나노 구조물 제작에 활용 가능하기에 나노 구조물을 제작하는 틀로도 사용될 수 있고, 그 자체로도 가스 센서 나 습도 센서, 바이오 센서 등으로 사용될 수 있다 [5].

a. Corresponding author; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

본 연구에서는 EIS구조를 갖는 바이오센서로의 응용에 양극산화 알루미늄 템플레이트 구조체를 자체를 센서로 이용하기 위하여 실험을 진행하였다. EIS 바이오센서는 물리 화학적으로 안정하며 제작 단가가 낮다는 장점이 있지만, 감지막 표면에 영향을 받는 커패시턴스 특성을 이용하는 EIS 바이오센서는 소형화에 어려움이 있다. 따라서 감지 막 층의 표면적을 넓혀 센서의 특성을 높이는 연구가 진행되어 왔다. AAO (anodic aluminium oxide)를 제작하는 과정에서 정렬된 구조체를 얻기 위해 에칭 공정을 거치게 되는데 이 과정에서 크롬산과 인산혼합 용액을 사용하게 된다. 이때, 인산 첨가량을 0 wt%, 6 wt%, 12 wt%, 18 wt%로 변화시켜 표면적과 관련된 양극산화 알루미늄 템플레이트의 기공의 크기 변화를 알고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험은 2단계 양극산화 과정을 통해 두께 0.5 mm aluminum foil (99.9995%, Alfa Aesar)에 Al_2O_3 층을 성장시켰다. 먼저 준비된 aluminum 시편을 에틸 알콜과 아세톤으로 각각 30분씩 초음파 세척하였다. 세척한 시편은 과염소산 (perchloric acid)과 에틸 알콜의 혼합 용액 ($HClO_4 : C_2H_5OH = 1 : 4$ in volumetric ratio)을 이용하여 $10^\circ C$ 20 V에서 1 min 30 sec 동안 electropolishing 과정을 통해 표면의 불순물을 제거하고 표면을 평탄화하였다. 그 후 0.3 M 옥살산 (oxalic acid) 용액을 이용하여 $10^\circ C$ 80 V에서 1시간 동안 1차 양극산화하여 Al_2O_3 층을 성장시켰다. 성장된 Al_2O_3 층은 다양한 인산 첨가량 조건의 에칭 용액 (1.8 wt% $H_2CrO_4 + H_3PO_4$)으로 $65^\circ C$ 에서 2시간 동안 에칭하였다. 그리고, 0.3 M 옥살산 (oxalic acid) 용액을 이용하여 $10^\circ C$ 80 V에서 2분 동안 2차 양극산화하여 Al_2O_3 층을 재성장시켰다. 성장된 Al_2O_3 층은 5 wt% 인산 (H_3PO_4) 용액으로 $45^\circ C$ 에서 15분 동안 pore widening 과정을 진행하여 양극산화 알루미늄의 기공 사이즈를 조절하였다.

제작된 시편의 구조적 특성은 XRD (X-ray diffraction) 회절 분석과 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1, 2는 1차 양극산화 후 식각된 시편의 표면,

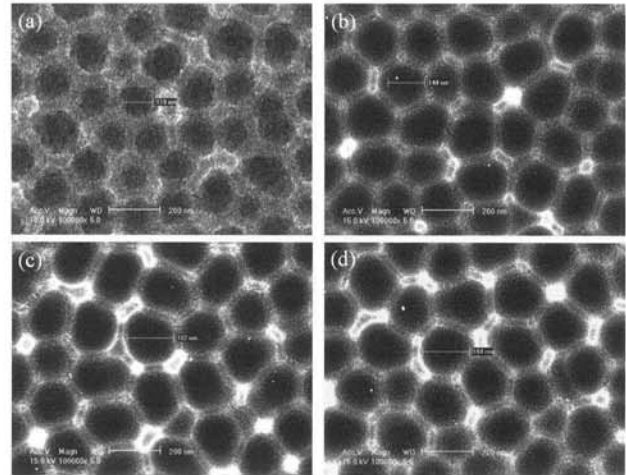


Fig. 1. Surface FE-SEM image of AAO template which was fabricated until etching process as various H_3PO_4 concentration of etching solution: (a) 0 wt%, (b) 6 wt%, (c) 12 wt%, and (d) 18 wt%.

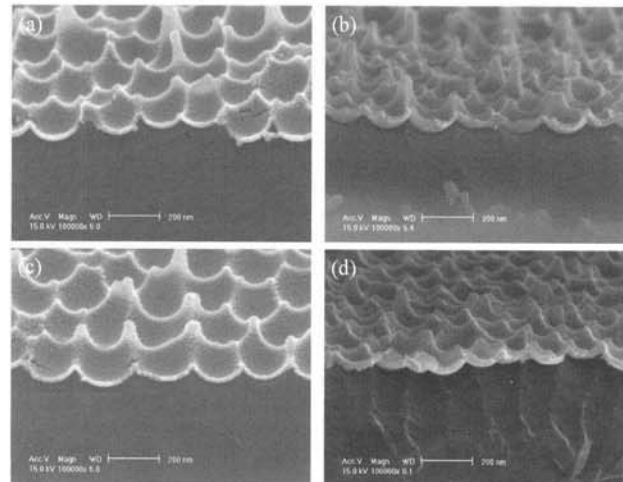


Fig. 2. Corss-sectional FE-SEM image of AAO template which was fabricated until etching process as various H_3PO_4 concentration of etching solution: (a) 0 wt%, (b) 6 wt%, (c) 12 wt%, and (d) 18 wt%.

단면 미세구조를 나타낸 것이다. 에칭용액의 인산 첨가량을 0 wt%에서 18 wt%까지 변화시켰을 때의 표면 구조를 확인한 결과, 생성되었던 양극산화 알루미늄의 기공의 평균 크기는 117 nm에서 178 nm로 증가하였다. 단면 구조를 확인한 결과, 성장된 Al_2O_3 층이 충분히 식각되었음을 확인하였다.

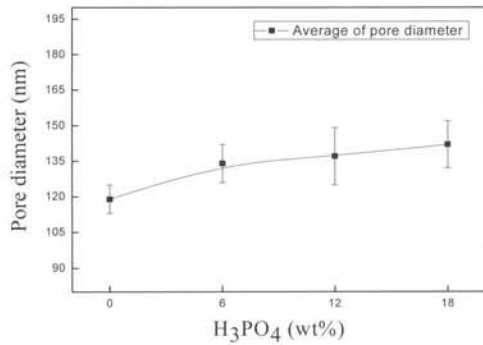


Fig. 3. Pore size of AAO template which was fabricated until etching process as various H₃PO₄ addition of etching solution.

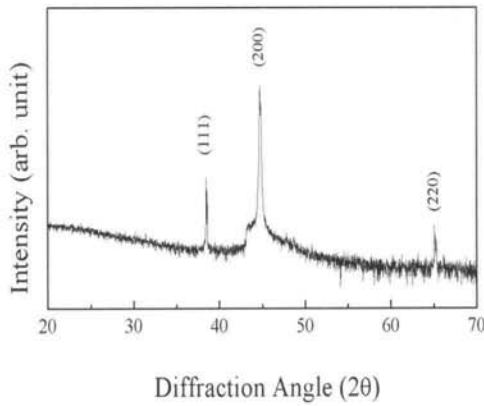


Fig. 4. XRD pattern of polycrystalline structure with γ -(Al₂O₃)_{1.333} phase. That was confirmed by JCPDS card; 01-075-0921.

그림 3은 식각된 시편의 기공크기를 나타낸 그래프이다. 인산 첨가량이 0 wt%에서 117 nm의 기공을 갖고 6 wt%, 12 wt%, 18 wt%에서는 각각 평균 149 nm, 155 nm, 157 nm의 기공을 얻었다. 따라서 인산 첨가량 0 wt%일 때보다 6 wt%, 12 wt%, 18 wt%를 첨가하였을 때 각각 인산을 첨가하지 않았을 때의 기공 사이즈 보다 27%, 32%, 34% 커진 기공을 얻었다. 이는 인산 첨가량의 차이는 에칭 공정에서 기공사이즈에 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

그림 4는 2단계 양극산화 과정을 통해 성장시킨 양극산화 알루미늄 층의 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 모든 시편의 회절 모양은 γ -(Al₂O₃)_{1.333} (JCPDS 01-075-0921) 상을 나타내었다.

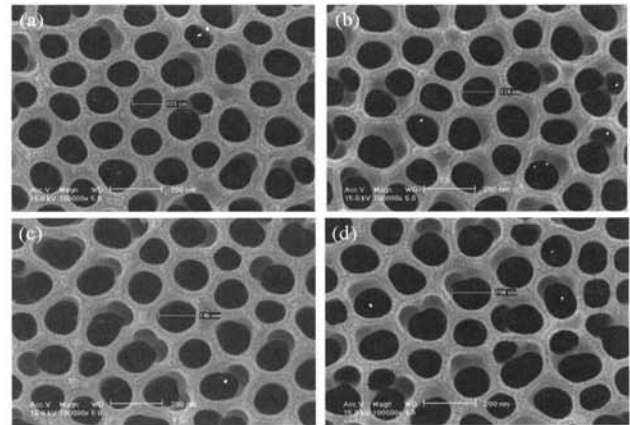


Fig. 5. Surface FE-SEM image of AAO template which was fabricated by the two step anodization as various H₃PO₄ concentration of etching solution: (a) 0 wt%, (b) 6 wt%, (c) 12 wt%, and (d) 18 wt%.

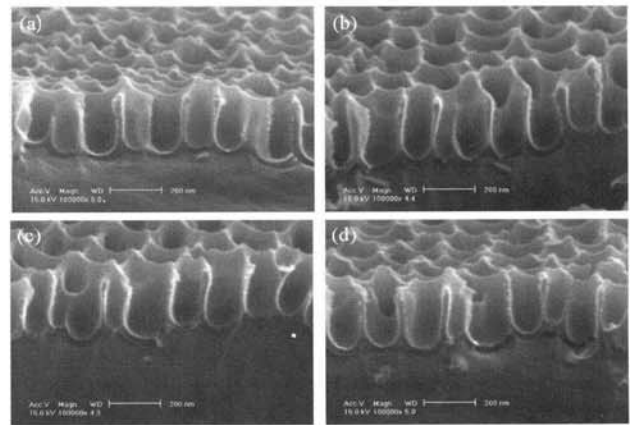


Fig. 6. Corss-sectional FE-SEM image of AAO template which was fabricated by the two step anodization as various H₃PO₄ concentration of etching solution: (a) 0 wt%, (b) 6 wt%, (c) 12 wt%, and (d) 18 wt%.

그림 5, 6은 2단계 양극산화 과정을 모두 마친 시편의 표면, 단면 미세구조를 나타낸 것이다.

그림 7은 양극산화 과정을 모두 마친 시편의 평균 기공사이즈를 나타낸 그래프이다. 2단계 양극산화 과정을 모두 마친 양극산화 알루미늄의 표면을 관찰한 결과, 인산 첨가량 0 wt%에서 119 nm의 기공을 갖고 6 wt%, 12 wt%, 18 wt%에서는 각각 평균 132 nm, 137 nm, 142 nm의 기공을 얻었다. 따라서 인산 첨가량 0 wt%일 때 보다 6 wt%, 12 wt%, 18 wt%

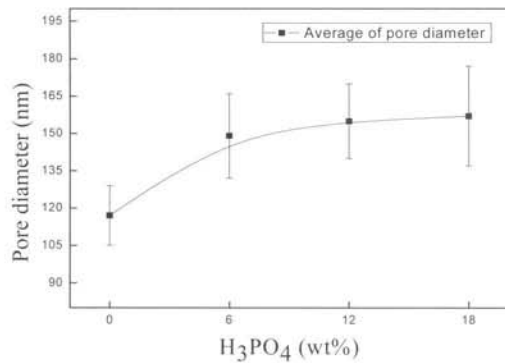


Fig. 7. Pore size of AAO template which was fabricated by two step anodization as various H₃PO₄ addition of etching solution.

를 첨가하였을 때, 각각 인산을 첨가하지 않았을 때의 기공 사이즈 보다 10%, 15%, 19% 커진 기공을 얻었다. 이는 인산 첨가량의 차이는 2단계의 양극 산화 과정을 거친 양극산화 알루미늄의 기공 크기에 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 논문은 2단계 양극산화 과정을 통해 양극산화 알루미늄 제작 시 식각 과정에서 에칭 용액의 인산 첨가량을 변화시켜 양극산화 알루미늄 템플레이트를 제작하고 이에 따른 기공 사이즈에 미치는 영향을 알아보기 위해 양극산화 알루미늄 템플레이트의 구조적 특성을 분석하였다.

식각 후 측정된 기공의 평균 크기와 2단계의 양극 산화를 마친 후 기공의 평균 크기는 인산을 첨가 하지 않았을 때는 각각 평균 117 nm, 119 nm로 나타났다. 그리고 인산의 첨가량을 변화시켰을 때 첨가량에 따른 기공의 크기는 인산 첨가량에 큰 의존성을 보이지 않는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 미래유망 융합기술 파이오니어 사업 (2012-0001054) 으로부터 지원받아 수행되었음.

REFERENCES

- [1] H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 268, 1466 (1995).
- [2] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, and K. Nielsch, *Nat. Mater.*, 5, 741 (2006).
- [3] J. S. Choi, J. K. Lee, J. H. Lim and S. J. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19, 249 (2008).
- [4] D. H. Kim, S. H. Ryu, H. J. Lee, Y. Y. Park, E. J. Lee, and T. J. Ko, *J. Korean Mag. Soc.*, 20, 5 (2010).
- [5] A. M. Jani, D. Losic and N. H. Voelcker, *Prog. Mater. Sci.*, 58, 636 (2013).