

전기화학적 방법을 이용한 두 가지 형태의 알루미나 막의 제조방법

김은미¹ · 민석홍² · 정진승^{3,*}

¹한국기초과학지원연구원 강릉출장소, ²강릉대학교 금속공학과, ³강릉대학교 화학과

A Method for Preparing of Two Types Alumina Membrane Using Electrochemical Method

Eun-Mee Kim¹, Seok-Hong Min², and Jin-Seung Jung³

¹Korea Basic Science Institute, Gangneung Branch

²Department of Metal and Materials Engineering, Kangnung National University

³Department of Chemistry, Kangnung National University

Recently porous alumina membrane as a template for developing various nanostructured materials has renewed enormous research attention among material scientists. Porous alumina membrane has the nonporous barrier layer and the porous layer. Porous alumina layer has received great attention due to their utilization as templates for device fabrication on a nanometer scale. The porous alumina has been synthesized from aluminum metal foil by anodic oxidation using DC power supply of constant voltage in polyprotic acid solution. We fabricated two types of alumina membrane which was cylinder and channel type using electrochemical detachment method.

Keywords: porous alumina membrane, electrochemical method, cylinder type, channel type

나노기술(nano-technology)에 대한 관심은 해마다 증가하고 있으며, 그 응용성과 특성에 관해서 매우 활발하게 연구되어지고 있다. 이러한 나노기술은 나노미터 수준에서의 물질을 만들고 조작하는 기술들을 통칭한다.

나노 물질을 제작함에 있어 크게 두 가지 방식으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 박막을 증착한 후 리소그래피 패터닝(lithographic patterning)과 에칭(etching)을 통해 나노 물질의 형태를 정의하는 방식으로 하향식 방식(top-down)^[1,2]이 있으며, 두 번째로는 개별적 원자 또는 분자들을 움직여 나노 크기의 물질을 형성하고 배열하는 방식인 상향식 방식(bottom-up)으로 분류된다. 하지만 두 방식 모두 약간의 한계성들을 가지고 있으며, 특히 하향식 방식의 경우 나노 물질이 나노 패턴을 형성함에 있어 입자들 사이의 상호작용(간섭, 회절, 정전기적 인력)에 의해 100 nm 이하에서는 좀처럼 패턴화가 쉽지 않고 유지시설(고진공, 고전압, 고전류) 또한 고가의 장비를 요구한다. 그리고 대면적에 있어서 균일하고 동일한 나노 패턴을 형성시킬 경우 많은 시간과 노력을 필요로 한다. 이에 반해 상향식 방식은 원자수

준까지 큰 장비나 많은 시간소비 없이 나노 패턴을 형성할 수는 있으나 원하는 나노 물질 크기제조와 제어에 있어 크기의 불균일성과 2·3차원적으로 배열의 문제점을 수반한다.

상기 언급한 두 방식의 단점을 보완하기 위해 현재 각광받는 연구방법 중 하나로써 나노 물질을 우선 상향식(bottom-up) 방식으로 제조한 후, 대면적에서의 균일한 패턴의 기공을 갖는 나노 구조물(nano-host material)을 제조하여 그 안에 나노 물질을 삽입하고 제어(배열, 형태, 크기 등)하는 방식이 있다. 이러한 나노 기공을 가지는 구조물은 합성방법과 합성형태에 따라 많은 종류를 가지고 있는데 그 중에서도 알루미늄을 전기화학적으로 양극산화하여 얻은 다공성 산화알루미늄(porous alumina membrane)은 육방밀집구조의 잘 정렬된 원통형 관 구조를 갖으며 기공이 매우 규칙적인 패턴을 갖고 있어 대면적에서 나노 물질을 일정한 패턴으로 배열할 수 있다는 점과 기공크기 조절에 의해 나노 물질의 크기와 형상이 제어 가능하다는 장점이 있다^[3,4].

알루미늄 판을 양극산화하여 제조된 다공성 산화알루미늄에서 알루미늄만을 선택적으로 제거하고 실린더형(cylinder type)의 다공성 알루미늄을 얻기 위한 방법으로 기존에는 이온화경향

*Corresponding author: jjscm@kangnung.ac.kr

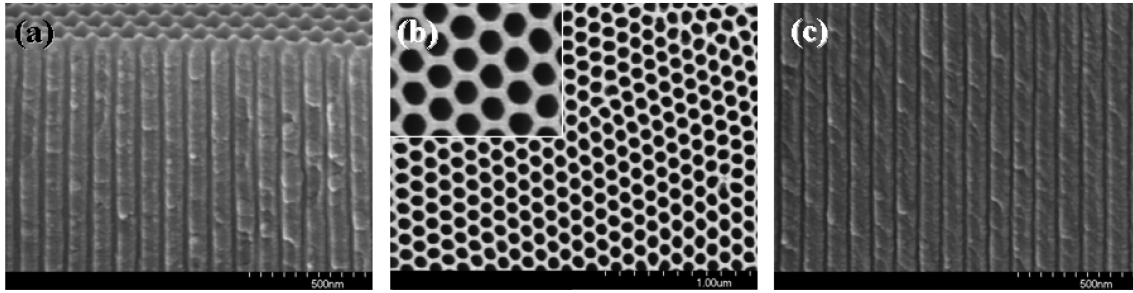


Fig. 1. FE-SEM images of porous alumina membrane anodized in $H_2C_2O_4$. (a) surface image of porous alumina, (b) cross-sectional image of porous layer, and (c) cross-sectional image of barrier layer.

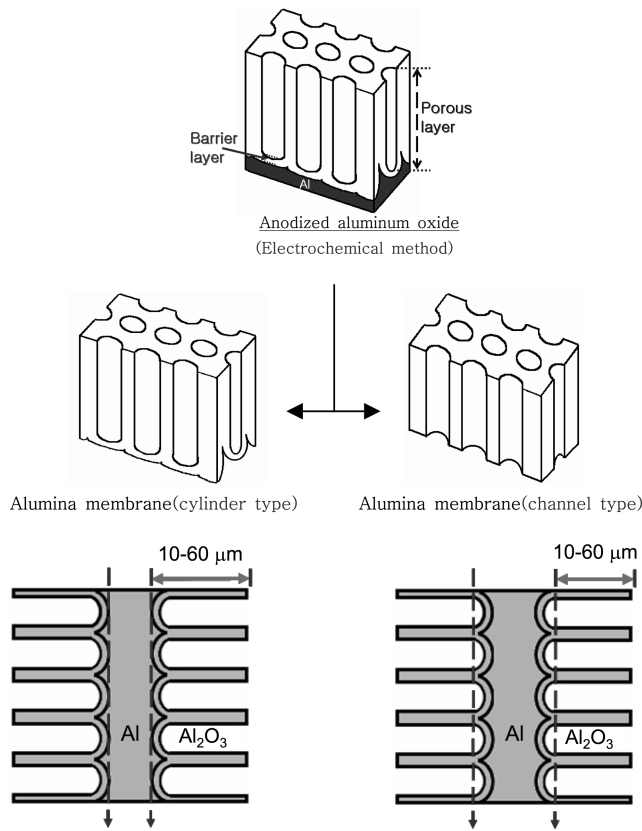


Fig. 2. Scheme for the fabrication of cylinder type and channel type alumina using electrochemical method.

성 ($K > Ca > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Ni > Sn > Pb > (H) > Cu > Hg > Ag > Pt > Au$) 반응에 의해 염화수은(II)($HgCl_{2(aq)}$)을 이용하여 알루미늄($Al_{(s)}$)을 용해시켜 실린더형의 알루미늄 막을 얻었다. 그리고 채널형(Channel type)의 알루미늄 막을 얻기 위해서는 두 단계의 방법을 사용하는데, 첫 번째 과정으로는 앞서 얘기한 이온화 경향(Ionization tendency)을 통해 실린더형의 알루미늄을 제조하고 그 후 알루미늄 막에 존재하는 장벽층(barrier layer)을 산 조건(인산 : $H_3PO_{4(aq)}$)에서 화학적으로 용해시켜 채널 형의 알루미늄 막으로 제조하는 것이다^[5]. 하지만 이 방법들은 1차 염화수은(II)($HgCl_{2(aq)}$) 반응 후의 부산물로 환경과 인체에 해로운

수은이 석출되며, 반응시간이 오래 걸린다. 또한 화학적 용해 시 장벽층만 선택적으로 용해시키는 것이 불가능하다는 단점이 있다. 위에서 언급한 실험방법의 단점을 보완하기 위해 채널형의 알루미늄 막을 매우 빠른 시간 내에 제조하는 방법으로써 과염소산($HClO_4$)과 다이케톤($(CH_3CO)_2$)을 전해질로 사용하여 전기화학적 방법을 사용한다^[6]. 이 방법은 반응시간이 매우 단축된다 할지라도 반응 시 유독가스 발생과 고가의 반응시약을 사용한다는 점을 감안할 때 좋은 방법이라 할 수 없다. 또한 이 방법으로는 채널 형의 막 형태만 얻을 수 있어 실린더형의 막을 얻고자 할 때는 앞서 언급한 금속의 이온화경향성을 이용한 실험을 수행하여야만 했다.

본 연구에서는 종래 기술의 문제점을 해결하는 방향으로 전기화학적 방법을 선택하여 산화알루미늄과 반응하는 시약의 종류와 조성에 변화를 주어 다공성 산화알루미늄의 두 가지 형태를 제조하였다. 이 방법은 환경과 인체에 안전한 반응을 시키고자 하였으며 시약과 실험기기의 비용을 최대한 낮추어 경제성을 높였으며 차후 실용화에 있어 특히 막의 대량생산과 단가절감에 크게 기여할 것이라 사료된다. 아울러 실린더형과 채널형의 두 형태를 갖는 알루미늄 막을 응용하여 현재 과학적 산업에 증추가 되는 반도체, 초고집적 저장매체, 촉매산업 등의 분야에 응용가능성까지 생각해 볼 수 있다.

1.1. 알루미늄의 양극산화 처리에 의한 다공성 산화 알루미늄의 제조

재료로는 순도 99.999% 알루미늄(두께 0.5 mm), 과염소산(60%, $HClO_4$), 에탄올(CH_3CH_2OH), 옥살산($H_2C_2O_4$), 황산(H_2SO_4), 산화크롬(CrO_3), 인산(H_3PO_4)으로 시판제품을 사용하였다.

육각구조의 잘 정렬된 원통형 다공성 알루미늄 막은 양극산화의 방법으로 알루미늄 표면을 처리하여 합성할 수 있다. 양극산화란 전해액에서 알루미늄을 양극으로 하고 전류를 통하게 하여 금속 표면에 산화피막을 형성하는 방법이다. 전처리는 금속의 단결정 영역을 넓히기 위해서 열처리 과정을 수행했으며, 금속표면에 형성되어 있는 자연산화피막을 제거하기 위해

Table 1. Anodization conditions of aluminum

Electrolyte	Electrolyte Concentration (M)	Electrolyte Temperature (°C)	Anodization time (h)	Anodization Voltage (V)
Oxalic acid (H ₂ C ₂ O ₄)	0.3	17	6~12	40
Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	0.3	10	6~12	25

Table 2. Fabrication conditions of two types alumina membrane

Membrane type	Electrolyte	Current (A)	Temperature (°C)	Time (Sec)
Channel type	EtOH : HClO ₄ (60 mL : 60 mL)	4.00	10	15
Cylinder type	EtOH : HClO ₄ : H ₂ O (100 mL : 5 mL : 10 mL)	1.00	10	90

과염소산(HClO₄)과 에탄올(CH₃CH₂OH)이 1:4의 부피비로 혼합된 용액을 이용하여 전기화학적 연마를 수행하였다.

양극산화의 전해질 용액으로는 0.3M 옥살산과 0.3M 황산을 사용하였으며 전해질 용액이 0.3M 옥살산일 때는 40V의 정전압을 걸어주며 온도는 17°C로 양극산화 동안 일정하게 유지하였다. 전해액 0.3M 황산일 때는 25V의 정전압을 걸어주며 온도는 10°C로 일정하게 유지하였다. 양극산화 과정을 반복하여 기공들의 규칙성이 증가된 다공성 알루미늄 막을 제조할 수 있었다. 알루미늄 표면에 형성된 다공성 알루미늄 막의 기공 크기는 각각 40 nm, 25 nm 임을 확인하였다. 실험에서 사용된 알루미늄의 크기는 1×2.5cm²이며, 상대전극으로는 탄소 판을 사용하였다. 알루미늄 전체 면적에 걸쳐 매우 잘 정렬된 나노미터 크기의 기공들은 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM; Hitachi S-4700)으로 관찰하였다.

1.2. 채널 형 (channel structure) 알루미늄 막의 제조

알루미늄 표면에 형성된 나노 다공성 산화알루미늄은 전기화학적 방법의 사용과 시약의 조성 변화에 의해 장벽층(Barrier Layer: B.L)이 있는 실린더 형과 장벽층이 제거된 채널형의 두 가지 구조의 알루미늄 막의 제조가 가능하다.

채널 형의 알루미늄 막의 경우 알루미늄과 장벽층에 높은 전류를 걸어주어 순간적으로 접촉부분의 온도를 상승시켜 알루미늄과 장벽층에 전해질 용액의 반응을 크게 일어나게 함으로써 채널 형의 막을 제조한다. 실험의 자세한 조건은 에탄올과 과염소산을 같은 부피 비로(1:1) 혼합하여 만든 전해질 용액을 사용하며 쉽게 약 4.00A의 인가 전류를 가하여 15초 동안 반응을 수행한다. 위 반응을 통해 분리된 알루미늄 막은 장벽층이 없는 다공성 알루미늄 막의 형태를 갖는다.

1.3. 실린더형 (cylinder structure) 알루미늄 막의 제조

장벽층과 알루미늄을 모두 한 번에 제거하기 위해서는 에탄올과 과염소산을 같은 부피 비로(1:1) 혼합한 후 인가 전류를 약 4.00A을 걸어 주면 금속 알루미늄과 알루미늄 막이 쉽게 분리 가능하다. 그러나 알루미늄만 선택적으로 제거하고 장벽층에는 손상이 가지 않게 하기 위해서는 높은 인가전류에서 전기

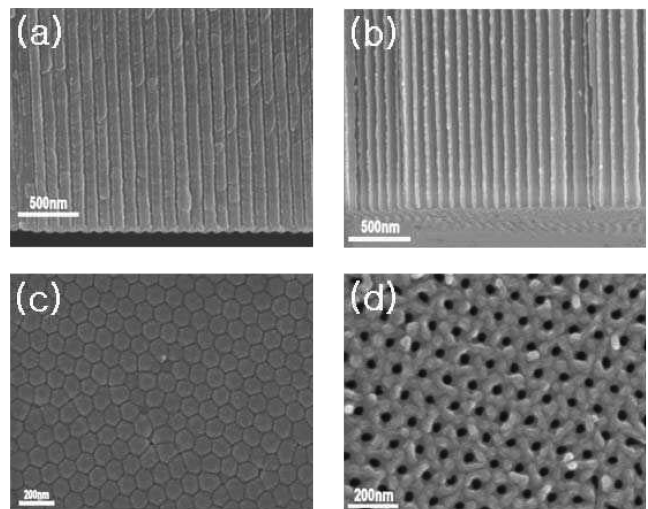


Fig. 3. FE-SEM images of cylinder type and channel type alumina membrane. The alumina was anodized in H₂C₂O₄. Two types of alumina membrane was prepared by electrochemical method. (a) cross-sectional image of cylinder type, (b) cross-sectional image of channel type, (c) surface image of cylinder type, and (d) surface image of channel type.

화학적 방법을 사용하는 것은 불가능하다. 왜냐하면 단위 시간 당 산화알루미늄에 걸리는 인가전류가 매우 커 고(高)전류가 갑자기 흐르게 됨에 따라 알루미늄과 장벽층사이의 온도가 급상승 하게 되며 온도 상승으로 인하여 장벽층은 전해질 용액과의 반응이 더욱 더 활발하게 진행되어 장벽층을 알루미늄과 함께 용해시키게 된다. 그러나 이러한 문제점을 해결하기 위해 전류를 너무 낮춘다거나 전해질 용액의 농도를 묽게 하여 반응시키면 알루미늄과 장벽층의 분리가 완벽하게 되지 못한다. 따라서 장벽층이 있는 실린더형의 막을 얻기 위해서는 전해질 용액의 조성을 조절하여 에탄올과 과염소산, 증류수를 일정비율로(10 : 0.5 : 1)혼합한 후 인가 전류를 약 1.00A로 90초 동안 반응시키면 적절한 전류에서 발생하는 온도에 의해 알루미늄만 선택적으로 제거된 실린더 형의 알루미늄 막을 얻을 수 있다.

상술한 바와 같이 본 연구는 알루미늄의 양극산화 반응을 통해 제조된 산화알루미늄에서 선택적으로 알루미늄과 장벽층을 제거하여 두 형태의 알루미늄 막을 제조함으로써 기존의 실험

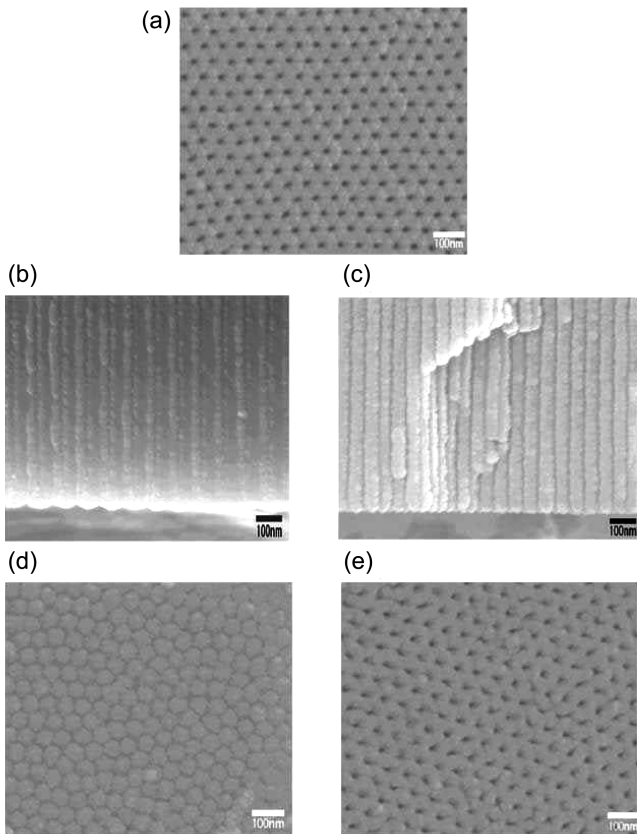


Fig. 4. FE-SEM images of cylinder type and channel type alumina membrane. The alumina was anodized in H_2SO_4 . Two types of alumina membrane was prepared by electrochemical method. (a) surface image of alumina anodized in H_2SO_4 , (b) cross-sectional image of cylinder type, (c) cross-sectional image of channel type, (d) surface image of cylinder type, and (e) surface image of channel type.

과정이 갖는 여러 가지 한계를 극복할 수 있는 계기를 마련하였다. 즉 안전한 실험 방법과 반응 후에 생성되는 안전한 부산

물로 현재 문제로 대두되는 환경오염을 방지하고 사회·경제적인 면에서는 저단가 생산을 제안하여 고부가가치 산업으로 각광받는 최근의 나노 산업의 반도체물질이나 저장매체물질, 촉매물질 등에 사용되는 나노 물질 담체를 보다 쉽게 제조함으로써 그에 따른 활용가능성도 증가될 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 2007년도 대학 IT연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었음(IITA-2007-C1090-0701-0044).

REFERENCES

1. J. P. Lee, M. M. Sung, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 28 (2004).
2. S. J. Choi, P. J. Yoo, S. J. Baek, T. W. Kim, and H. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7744 (2004).
3. M. Zheng, G. Li, X. Zhang, S. Huang, Y. Lei, and L. Zhang, *Chem. Mater.* **13**, 3859 (2001).
4. J. Qin, J. Nogues, M. Mikhaylova, A. Roig, J. S. Monoz, and M. Muhammed, *Chem. Mater.* **17**, 1829 (2005).
5. T. T. Xu, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, *Langmuir* **19**, 1443 (2003).
6. J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun, and X. H. Xia, *Chem. Mater.* **16**, 1841 (2004).