

알루미늄의 양극산화 공정을 이용한 NbO_x nanopillar의 형성

박익현, 이장우, 신 별, 정지원*
 인하대학교 화학공학과
 (cwchung@inha.ac.kr*)

Formation of NbO_x nanopillar using anodic aluminum oxide process

Ik Hyun Park, Jang Woo Lee, Byul Shin, Chee Won Chung*
 Department of Chemical Engineering, Inha University
 (cwchung@inha.ac.kr*)

서론

최근에 nanowire, nanodot, nanotube 등 나노미터 크기의 구조를 형성하기 위하여 e-beam lithography, nanoimprint 등 여러 가지 연구가 진행되고 있다[1]. 그러나 이러한 공정들은 매우 복잡하고 고비용이 소요되며 밀도와 크기를 제어하기 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 알루미늄의 양극산화 공정을 이용한 나노미터 크기의 pillar 형성에 관한 연구가 시도 되었다. 양극산화 공정은 매우 간단하고 저비용이 소요되며, 크기와 밀도의 제어가 용이하다.[2]

본 연구에서는 알루미늄의 양극산화에서 사용되는 전해질의 종류와 인가되는 전압의 변화에 따라 나노미터 크기로 형성되는 금속산화물의 높이, 직경, 모양 그리고 밀도를 조사하였다.

이론

나노미터 크기의 pillar가 형성되는 원리는 알루미늄이 전해질과 인가전압에 의해 알루미늄으로 변화하면서 그 두께만큼 세공을 형성하고, 알루미늄 아래의 금속을 전해질에 노출 시키게 된다. 노출된 금속박막은 전해질에 의해서 산화되고 부피팽창을 일으켜 세공을 채우게 된다. 따라서 형성되는 nanopillar의 직경은 세공의 직경과 유사하며, 전해질, 인가전압 그리고 온도 등에 의하여 제어된다.

실험

실험에서 사용된 시료의 구조는 Si(100) 웨이퍼(4 inch) 위에 300 nm의 SiO₂, 40 nm의 Nb, 그리고 400 nm의 Al로 구성되어 있다. SiO₂는 inductively coupled plasma chemical vapor deposition 장치를 사용하여 증착하였고, Al과 Nb는 각각 스퍼터링(sputtering) 방법으로 증착하였다. 이렇게 준비된 시료는 옥살산(oxalic acid)과 인산(phosphoric acid)을 사용하여 양극산화 되었다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 양극산화 장치의 개략도이다. 각각의 전해질에 적합한 온도를 일정하게 유지하기 위해 chiller에 의해 냉각되는 순환식 수조를 사용하였고 자석교반기를 이용하여 수조내 전해질을 일정한 속도로 교반해주었다. 상대전극으로 Pt를 사용하였으며 양극산화 후 남아있는 알루미늄은 인산과 크롬산의 혼합용액을 이용한 습식식각 공정으로 제거 하였다. 옥살산의 경우 15

°C의 반응온도에서 인가전압을 20~60 V로 변화시켰고, 인산의 경우 0 °C의 반응온도, 195 V의 인가전압에서 양극산화 되었다.

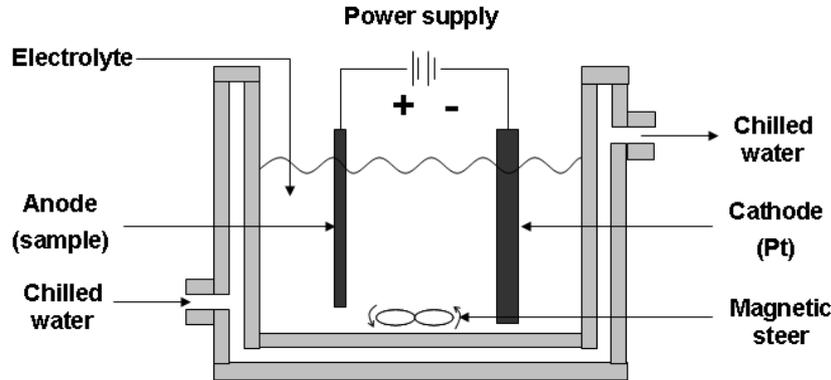


그림 1. The schematic diagram of an anodic aluminum oxide system.

결과 및 토론

알루미늄의 양극산화를 통해 형성되는 NbO_x nanopillar의 크기와 밀도가 조사되었으며 전해질로서 옥살산과 인산을 사용하여 특히 옥살산에서는 인가전압을 변화시켜 형성된 NbO_x nanopillar의 모양이 관찰되었다.

그림 2는 옥살산을 전해질로 사용하는 양극산화 공정에서 양극산화 시간-전류의 그래프이다. 총 3단계로 구성되어 있으며, 1단계는 전류가 증가하면서 알루미늄이 알루미늄으로 변화하고 세공이 형성되는 위치가 결정된다. 2단계는 형성된 알루미늄의 두께만큼 세공이 형성되고 이때 전류는 일정하게 유지된다. 3단계는 pillar의 형성단계이며 Nb박막이 NbO_x 로 변화하기 때문에 전류의 흐름이 감소한다[3].

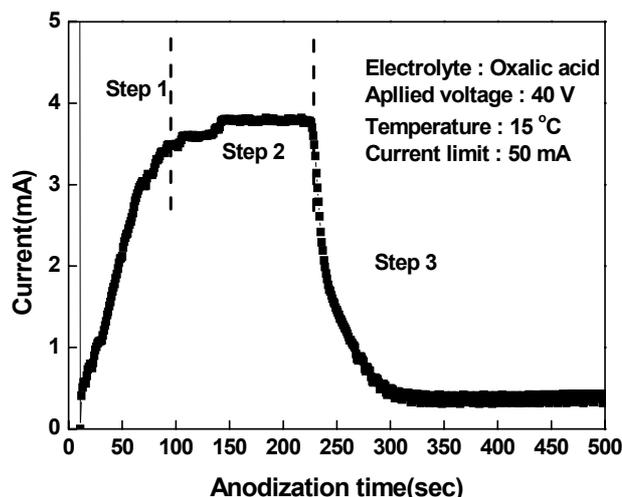


그림 2. Current vs. time plot for the anodization of the aluminum film in oxalic acid.

그림 3은 옥살산을 전해질로 이용하여 형성된 NbO_x nanopillar의 field emission scanning electron microscope (FESEM) 사진이다. NbO_x nanopillar의 높이는 80~100 nm, 직경은

40~80 nm의 크기로 형성되었고 각각의 pillar는 균일한 크기와 밀도로 성장되었다.

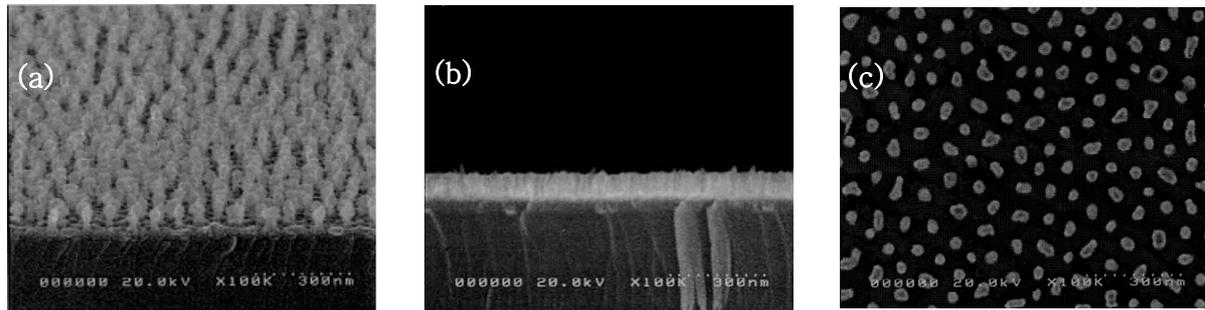


그림 3. FESEM micrographs of NbO_x nanopillars self-assembled. (a) tilt view, (b) cross-sectional view, (c) top view by anodic aluminum oxide process using oxalic acid at 40 V.

그림 4는 인산을 전해질로 이용하여 형성된 NbO_x nanopillar의 FESEM 사진이다. 높이는 270~290 nm, 직경은 100~120 nm의 크기로 형성되었다. 옥살산을 이용하여 형성된 것보다 높이와 직경이 크게 증가되었다. 이러한 원인은 인산에서 형성된 세공의 직경이 옥살산보다 크게 형성되기 때문에 NbO_x nanopillar의 직경이 증가하는 것이다. 옥살산과 인산을 전해질로 사용하여 형성된 NbO_x nanopillar의 모습은 상단부와 하단부의 직경이 상이한 크기로 형성된다. 이러한 이유는 알루미늄의 장벽층과 Nb 박막의 계면에서 산화가 시작되고 Nb 박막의 저항이 알루미늄보다 낮기 때문에 NbO_x nanopillar의 상단부분은 넓고, 평탄한 모양으로 산화반응이 시작된다. 따라서 산화된 Nb 박막은 알루미늄의 세공을 따라 평탄하게 채워지고 그 이후 세공을 채우고 있는 NbO_x 의 영향으로 하단의 이온 전달이 저하되어 상단보다 작은 직경의 pillar 모양으로 형성된다.

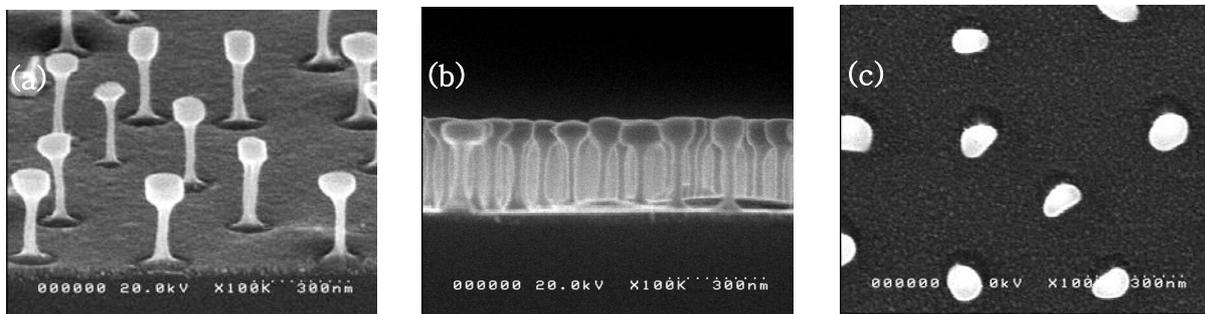
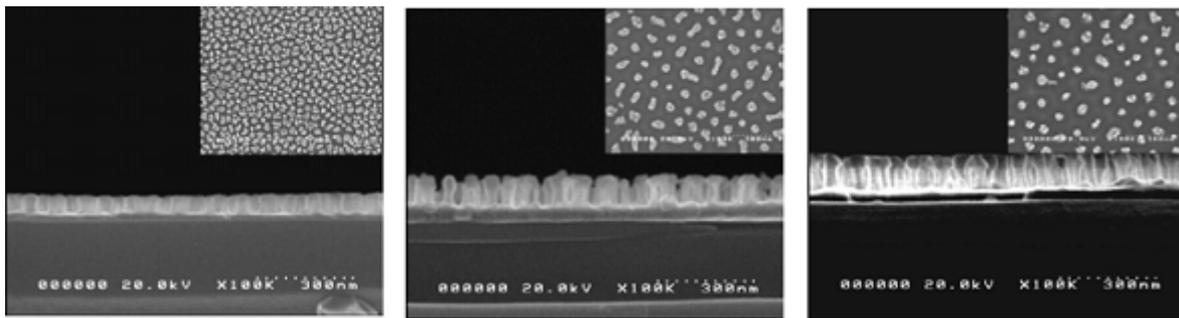


그림 4. FESEM micrographs of NbO_x nanopillars self-assembled. (a) tilt view, (b) cross-sectional view, (c) top view by anodic aluminum oxide process using phosphoric acid at 195 V.

그림 5는 옥살산을 전해질로 이용하고 인가전압을 20~60 V로 변화시켰을 때 형성되는 NbO_x nanopillar의 FESEM 사진이다. 인가전압의 크기를 20, 40, 60 V로 증가시키면 형성되는 NbO_x nanopillar의 높이는 50, 80, 120 nm, 직경은 40, 80, 100 nm로 각각 증가하였다. 그러나 밀도는 20 V일 때 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 에서 40, 60 V에서는 증가하면 각각 $6.25 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 와 $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 로 감소하였다. 상승된 인가전압에서 NbO_x nanopillar의 높이가 증가하는 원인은 전압이 증가하면 전류밀도가 증가되고 전류밀도의 증가는 전해질의 온도상승 효과를 나타낸다. 따라서 전해질의 활성화 에너지가 높아지고

그림 5. FESEM micrographs of NbO_x nanopillar self-assembled at different applied voltages.



(a)20 V, (b)40 V, (c)60 V . Inserts display the FESEM micrographs of top view.

Nb 박막으로 전달되는 이온의 양이 증가된다. 즉, 노출된 Nb 박막의 산화반응이 촉진되어 낮은 전압보다 높은 전압에서 pillar의 높이가 증가한다. 밀도는 인가전압이 상승함에 따라 감소한다. 인가전압이 상승하면 알루미늄에서 알루미늄 나로의 변화속도가 증가한다. 이는 세공이 형성될 수 있는 시간이 감소하였음을 의미한다. 따라서 세공의 밀도 감소가 NbO_x nanopillar의 밀도저하를 초래하는 것으로 해석된다 [4].

결론

알루미늄의 양극산화 공정을 이용한 NbO_x nanopillar의 형성에 관한 연구가 수행되었다. 양극산화시 이용되는 전해질과 인가전압의 변화에 따른 NbO_x nanopillar의 크기와 모양, 그리고 밀도가 FESEM으로 관찰되었다. 옥살산을 전해질로 사용하면 80~100 nm의 높이와 40~80 nm의 직경으로 형성되고, 인산을 전해질로 사용하면 270~290 nm의 높이, 100~120 nm의 직경으로 형성되었다. 또한 옥살산을 전해질로 이용하고, 인가전압이 20 V에서 60 V로 상승하면 NbO_x nanopillar의 높이는 50 nm에서 120 nm로 증가하고, 밀도는 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^2$ 에서 $6.25 \times 10^9 \text{ cm}^2$ 로 감소하였다. 이러한 원인은 인가전압이 상승하면서 전류밀도의 상승효과를 가져오기 때문으로 판단된다. 결과적으로 NbO_x nanopillar의 크기와 밀도는 전해질의 차이에 따라 가장 큰 변화를 나타내고, 인가전압을 변화함으로써 미세 조절이 가능하였다.

참고문헌

1. T. H. Dam, P. Pantao, "Nanotip Array Photoimprint Lithography", *Rev. Sci. Instrum.*, 70(10), 3982-3986(1996).
2. A. Mozalev, M. Sakairi, I. Saeki, H. Takahashi, "Nucleation and Growth of the Nanostructured Anodic Oxides on Tantalum and Niobium Under the Porous Alumina Film", *Electrochim. Acta*, 48, 3155-3170(2003).
3. D. A. Brevnov, G. V. R. Rao, G. P. Lopez, P. B. Atanassov, "Dynamics and Temperature Dependence of Etching Processes of Porous and Barrier Aluminum Oxide Layers", *Electrochim. Acta*, 49, 2487-2494 (2004).
4. Y. H. Chang, C. W. Lee, Y. H. Hahm, "Preparation of Porous Aluminum Membrane by Anodic Oxidation in Sulfuric Acid", *Korean J. Chem. Eng.*, 36(5) 653-660(1998).