

알루미늄 와이어 양극산화를 통한 튜브형 나노매쉬 제작

Tubular Nano-Mesh Fabrication by Aluminum Anodic Oxidation

최승원¹, 김형진¹, 장웅기¹, 서영호¹, 김병희¹ #
Seung Won Choi¹, Hyung Jin Kim¹, Woong Ki Jang¹, Young Ho Seo¹, and Byeong Hee Kim¹ #

¹ 강원대학교 기계융합공학부 (Department of Advanced Mechanical Engineering, Kangwon National University)
Corresponding Author / E-mail: kbh@kangwon.ac.kr, TEL: +82-33-250-6374, FAX: +82-33-244-8910

KEYWORDS: Anodic aluminum oxide (양극산화), Nano-mesh (나노 매쉬), Tubular (튜브형), Diffusion needle (확산 주사바늘)

This paper presents a construction method regarding a tubular nano-mesh for which the anodic oxidation of aluminum (Al) wire is used. The first step of tubular-nano-mesh production is Al-wire anodization. A new anodizing device was made for the wire-based uniform anodization for this study, and a high-purity (99.999%) Al wire with a 2 mm diameter was used. Also, an electrolytic solution was used as a 0.07 M oxalic acid, while the electrolytic-solution temperature was maintained at -3°C. While the applied voltage and the process time were varied, the AAO (Anodic Aluminum Oxide) characteristics of the Al wire were observed. When 60 V was applied to the wire, alumina cracks were not evident, whereas the application of 100 V produced alumina cracks; this is because the growth rate of the nano-pore voltage affected the alumina shape. For the subsequent construction of the tubular alumina structure, an Al-etchant (HCl + H₂O + CuCl₂ + 2H₂O) etched-Al portion of the anodized wire was employed. The final step is a pore-widening process that is implemented through the hole channel. The anodized wire was dipped in the alumina etchant, and the pore-wall removal was checked over time.

Manuscript received: January 24, 2017 / Revised: March 23, 2017 / Accepted: March 24, 2017
This paper was presented at KSEP Spring Conference 2016

1. 서론

알루미늄, 티타늄 등의 금속과 전기질 수용액 사이의 전기 화학반응을 통해 금속표면 상에 산화 피막을 생성시키는 양극산화 공정은 금속의 부식을 방지하고, 구조색 표현에 용이하며, 초소수성, 유체저항 감소, 광 확산 등의 많은 장점을 보이고 있다.¹ 이러한 양극산화 공정을 통해 생성된 나노 구조물은 공정조건에 따라 구조물의 크기조건을 조절할 수 있는데, 제작된 나노포어의 크기와 포어간 거리 및 포어를 구성하는 포어 벽의 두께는 정전압 혹은 정전류와 같은 입력조건과 전해액의 종류에 의해 조절할 수 있고, 온도 및 공정 시간은 전기화학반응과 반응시간에 영향을 주어 금속 산화막의 두께를 조절할 수 있다.²

또한, 양극산화로 인하여 생성된 금속 산화막을 제거하고 다시 양극산화를 진행하는 2-Step 양극산화 공정은 한 번의 공정을 통하여 제작된 나노 구조물 보다 나노포어의 크기와 배열이 규칙적이고 균일하게 제작 되어 다양한 산업분야에 활용되고 있다.^{3,4}

최근, 양극산화 공정 기술의 고도화로 표면 나노 구조물 투명

기판의 광 투과 특성이 향상된 반사방지 필름,⁵ 마이크로미터 이하 구조의 배열에 의해 입사된 빛에 발현되는 구조색 구현⁶ 등, 기존에 내식성의 특성에만 적용되었던 범위에서 벗어나 양극산화의 응용범위가 확대되고 있는 추세이다.

그러나 지금까지 고려되고 있는 양극산화 공정기술은 대부분 평판형 알루미늄 플레이트를 기반으로 한 제작방식으로서,⁷⁻⁹ 다양한 모양의 나노 구조물을 제작하는데 한계가 있다. 특히, 원통형인 나노 구조물을 제작할 경우, 한 면에서만 양극산화의 특성을 활용할 수 있는 평판형에 비해, 여러 방면에서 양극산화의 특성을 활용할 수 있고, 같은 부피에서 활용할 수 있는 면적이 더 크다는 장점이 있어, 여러 측면에서 효율적이라고 할 수 있다.¹⁰

Fig. 1은 튜브형 나노매쉬의 제조공정을 모식도로 나타낸 그림이다. 본 연구에서는 Fig. 1(b)와 같이 고순도 알루미늄 와이어로 양극산화를 진행하여 원통형 나노 구조물을 제작하는 공정을 수립하였다. 또한, Fig. 1(d)와 같이 양극산화 공정 후, 내부에 남아 있는 알루미늄을 제거하고 Fig. 1(e)와 같이 나노포어를 관통시켜, 필터·필터 어레이·가스 흡착센서·확산 주사기 등 다양한 분야에서

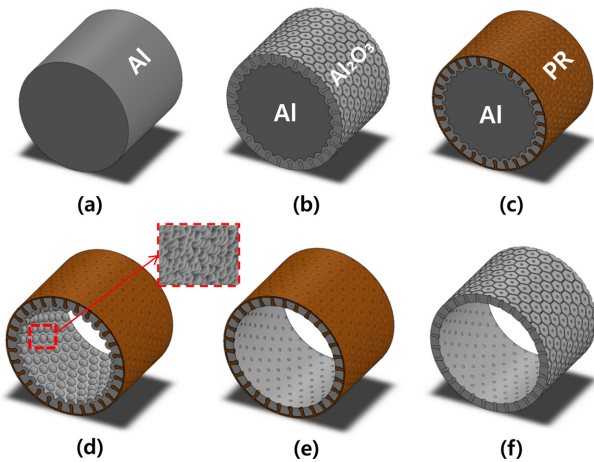


Fig. 1 Schematics of fabrication process of tubular nano-mesh, (a) Step 0: Pure aluminum wire, (b) Step 1: Anodizing, (c) Step 2: PR coating, (d) Step 3: Aluminum etching, (e) Step 4: Pore wall remove, (f) Step 5: PR remove

응용 가능할 수 있는 튜브형 나노메쉬를 제작하는 방법을 제안하였다.

2. 튜브형 나노메쉬 제작을 위한 알루미늄 와이어 양극산화 공정 조건 수립

2.1 실험 방법 및 장치의 구성

튜브형 나노메쉬 제작과정 중 Fig. 1(b)와 같이 알루미늄 와이어의 양극산화 공정을 Table 1과 같은 공정조건으로 시행하였다. 시편은 직경 2 mm인 고순도(99.999%) 알루미늄 와이어를 사용하였으며, 전해액은 0.07 M의 수산(H₂C₂O₄)을 사용하였다. -3°C의 전해액 온도를 유지 시켜주기 위하여 Fig. 2과 같이 수조 외부에 부동액이 흐르는 이중비커를 사용하였다. 인가전압은 100 V를 부여하였으며, 전압에 따른 알루미늄 와이어의 양극산화특성을 분석하기 위하여 양극산화 결과를 SEM 사진을 통해 확인한 후, 유동적으로 전압을 변화시켜가며 공정을 수행하였다. 또한, 동일한 알루미늄 층의 두께(20 μm)를 제작하기 위하여 실시간으로 측정된 전류 데이터를 통하여 양극산화 시간을 제어하였다. 기존의 알루미늄 양극산화 공정조건은 평판형인 알루미늄 플레이트를 기반으로 수행되었다. 따라서 원통형인 알루미늄 와이어에 양극산화를 수행하기 위해서는 본 실험에 맞는 새로운 실험장치가 필요하다.

알루미늄 와이어의 양극산화를 위한 실험장치를 제작하는데 가장 중요하게 고려해야할 사항으로는, 원통형 알루미늄 와이어의 전면에 균일하게 양극산화를 할 수 있어야 한다. 이를 위하여 와이어에 전류를 공급하는 장치인 대전극(Counter Electrode)을 Fig. 2와 같이 와이어의 둘레를 감싸는 원통형 구조로 설계하였다. 재질은 SUS304를 사용하였으며, 전해액의 원활한 유동 흐름과 와이어에 과도한 전류가 집중되지 않도록 제작하였다. 기존의 평

Table 1 Experimental condition

Aluminum wire anodizing	
Material	Aluminum wire (99.999%) Diameter: 2 mm
Electrolyte	0.07 M H ₂ C ₂ O ₄
Temperature	-3°C
Voltage/Process time	100 V/21 hr

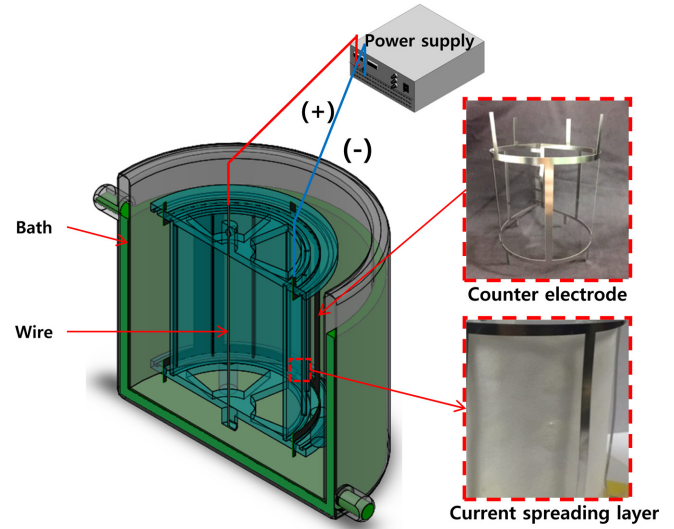


Fig. 2 Wire anodization system

판을 기반으로한 양극산화 방식은 대전극보다 산화전극(Anode)의 면적이 크기 때문에 평판에 과전류가 흐르는 것을 막을 수 있었다. 하지만 원통형인 와이어의 둘레를 감싸는 본 연구에서의 대전극은 산화전극보다 면적이 크기 때문에 와이어에 과전류가 흐를 가능성이 크다. 따라서 원통형태의 대전극에 사각형의 홈을 뚫어 면적을 최소화 하였다. 또한, 대전극과 와이어 사이에는 전류 분산막(Current Spreading Layer)을 삽입하여 대전극을 통해 와이어로 전해지는 전류를 고르게 분산시킬 수 있도록 하였으며, 공정 과정이 다양한 양극산화 공정의 특성 상 Fig. 2와 같이 와이어를 쉽게 탈·부착하여 공정 중에 와이어의 손상이 발생하지 않도록 수조를 조립형 구조로 설계하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 새로이 제작된 시스템으로 알루미늄 와이어의 양극산화를 수행한 결과이다. 알루미늄 층 위에 알루미늄 층이 형성된 것을 관찰한 후 Fig. 4와 같이 전류측정 데이터와 알루미늄 층의 옆면을 비교 분석하였다.

100 V의 전압을 인가하여 양극산화를 수행하였을 때 Fig. 4(a)와 같이 알루미늄 층에 균열이 발생한 것을 확인할 수 있다. 알루미늄 층에 균열이 생기는 원인을 분석하기 위하여 전류측정 데이터를 확인한 결과, 양극산화 공정을 시작한 후 4분 이내에 전류가 급격히 불안정한 형상을 나타내었다.

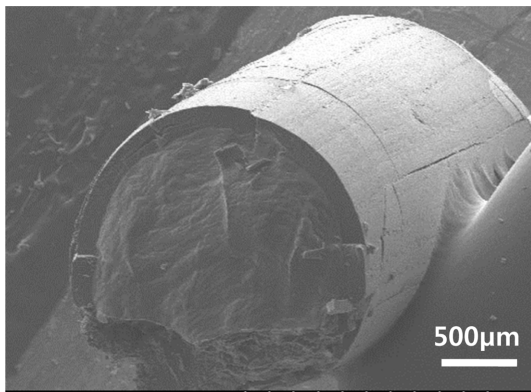


Fig. 3 SEM images of anodized aluminum wire

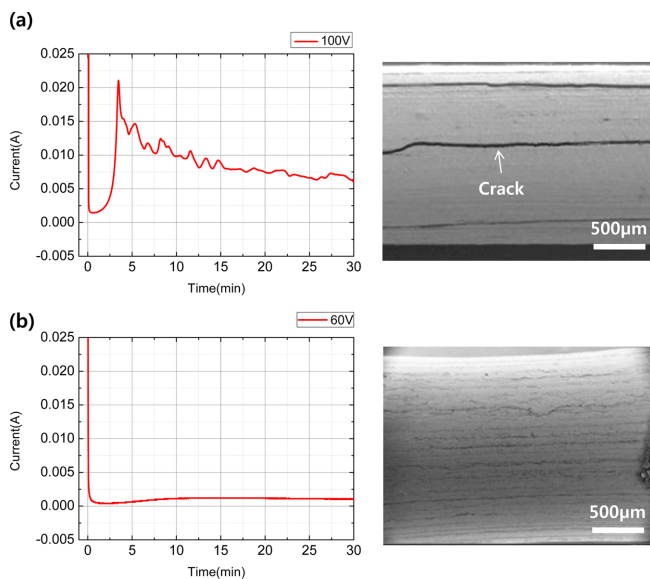


Fig. 4 SEM images of anodized aluminum wire, applied voltage of (a) 100 V, (b) 60 V

이는 불안정한 전류로 인하여 알루미늄 층에 균열이 발생하는 것으로 판단된다.

균열이 생기지 않는 안정적인 알루미늄 층을 생성하기 위하여 인가전압을 100 V에서 60 V로 변화시켜 공정을 수행하여 Fig. 4(b)와 같이 전류측정 데이터와 SEM 사진을 비교하였다. 60 V의 전압을 인가하여 양극산화를 수행하였을 때, Fig. 4(b)와 같이 알루미늄 층에 균열이 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전류그래프도 인가전압 100 V였을 때와 달리 상대적으로 안정적인 형상을 나타내었다.

전압에 따른 알루미늄 와이어의 양극산화 특성을 분석하기 위하여 나노포어의 성장속도를 분석한 결과, 인가전압이 100 V일 때의 성장속도는 5.71 µm/hr인 반면에, 인가전압이 60 V일 때에는 성장속도가 1.67 µm/hr으로서 약 3배 정도 성장속도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

결과적으로, 알루미늄 층의 균열 발생 유무는 인가전압으로 인한 나노포어의 성장속도 차이에 의한 것으로 판단되며, 알루미늄 와이어에 60 V의 전압을 인가하여 양극산화를 진행할 경우 공정

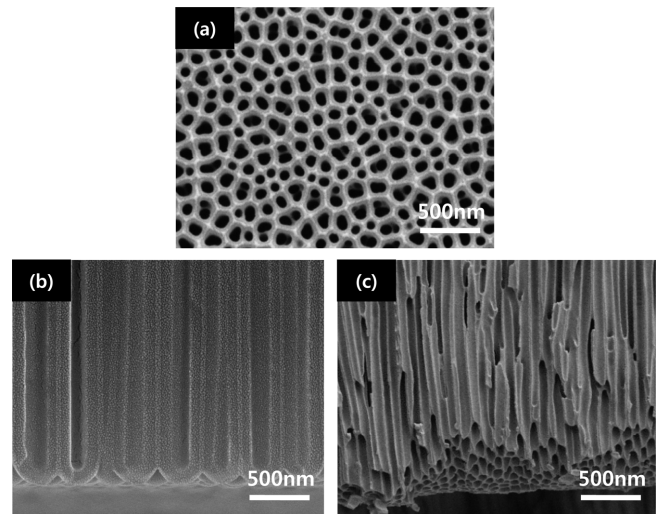


Fig. 5 SEM images of (a) Nano-Pore of top section, (b) Nano-Pore wall of bottom section, (c) Through hole channel by alumina etching of pore wall

시간은 증가하지만, 균열이 일어나지 않고 안정적인 산화층을 제작할 수 있는 것이 확인되었다.

3. 튜브형 나노매쉬 제작

3.1 튜브형 나노매쉬 제작 방법

튜브형 나노매쉬를 구현하기 위하여 2.2절에서 양극산화를 통해 형성된 나노포어를 관통형 채널로 구현하였다.

알루미늄 층의 표면은 Fig. 5(a)와 같이 관통형 구조이지만, 알루미늄 층과 만나는 알루미늄 속의 경계면에서는 Fig. 5(b)와 같이 벽으로 막혀 있는 상태이다. 따라서 나노포어를 관통형 채널로 제작하기 위해서는 Fig. 5(c)와 같이 알루미늄 층과 알루미늄 층의 경계면에 막혀 있는 나노포어의 바닥벽을 제거하여야 한다.

포어의 바닥벽을 관통시키기 위하여 양극산화 공정에서 일반적으로 포어의 직경을 확장시킬 때 사용되는 알루미늄 식각액 (0.1 M 인산(H₃PO₄))을 사용하였다. 그러나 와이어 전면을 알루미늄 식각액에 침지(Dipping)시킬 경우 포어의 바닥벽 뿐만 아니라 관통된 상단면의 나노포어까지 식각되기 때문에 상부의 알루미늄 식각 반응을 억제시켜야 한다. 알루미늄의 식각을 억제시키기 위하여, 본 연구에서는 나노포어의 상단 표면에 감광제(Photosist)를 코팅하여 반응을 억제하였다. 감광제의 종류는 상대적으로 점성이 적어, 얇게 코팅이 가능한 AZ GXR 601 (AZ Electronic Materials)을 사용하였으며, 100°C의 오븐에 10분 동안 경화시켰다.

알루미늄 층의 상·하부면이 모두 관통된 나노매쉬를 제작하기 위하여 고순도의 알루미늄 와이어를 양극산화하여 알루미늄 층 위에 일정한 알루미늄 층을 형성하였다. 안정적이고 균열이 일어나지 않는 알루미늄 층을 형성하기 위해 2.2절의 결과를 통하여 60 V의 인가전압으로 20 µm 두께의 알루미늄 층을 형성하였다.

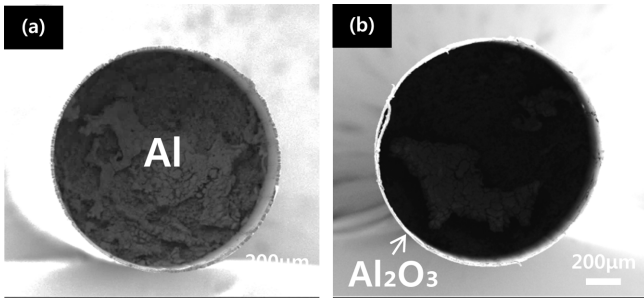


Fig. 6 SEM images of alumina tube using aluminum etching process, (a) Before aluminum etching, (b) After aluminum etching

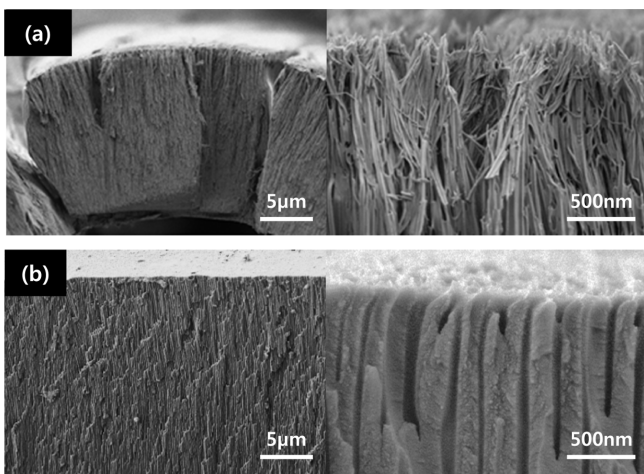


Fig. 7 SEM images of edge section of aluminum etched wire, (a) Over 3 hr, (b) Under 3 hr

이후, 와이어의 전면을 감광제로 코팅하고 경화시킨 후, Fig. 1(d)와 같이 알루미늄 식각액(HCl + H₂O + CuCl₂ + 2H₂O)으로 알루미늄 층을 식각하여 알루미늄 층만 남는 튜브형 구조를 제작하였다. 이렇게 제작된 튜브를 Fig. 1(e)와 같이 다시 알루미늄 식각액에 담가, 막혀 있는 나노포어 바닥벽의 관통여부를 시간별로 확인하였다.

3.2 실험 결과

Fig. 6의 그림은 알루미늄 식각 이전과 이후의 SEM사진을 보여주고 있다. 알루미늄 식각 전인 Fig. 6(a)와 알루미늄 식각 후인 Fig. 6(b)와 같이 알루미늄 식각공정을 통하여 알루미늄 층만 남고 알루미늄 층은 제거된 알루미늄 튜브 구조를 제작하였다.

한편, 알루미늄 식각공정에서 5시간 이상의 알루미늄 식각을 진행할 경우, Fig. 7(a)와 같이 알루미늄의 나노포어 구조가 무너지는 현상이 발생하였다. 이를 통하여 알루미늄이 알루미늄 식각액에 장시간 노출될 경우, 알루미늄뿐만 아니라 알루미늄에도 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다. 그렇기 때문에 알루미늄 식각액에 가장 오래 접촉되는 와이어의 끝단은 나노포어 구조의 손상이 불가피 할 것으로 판단되며, 손상이 장시간 진행될 경우, 알루미늄 층이 무너져 내리기 때문에 알루미늄 튜브의 길이를 10-20 mm

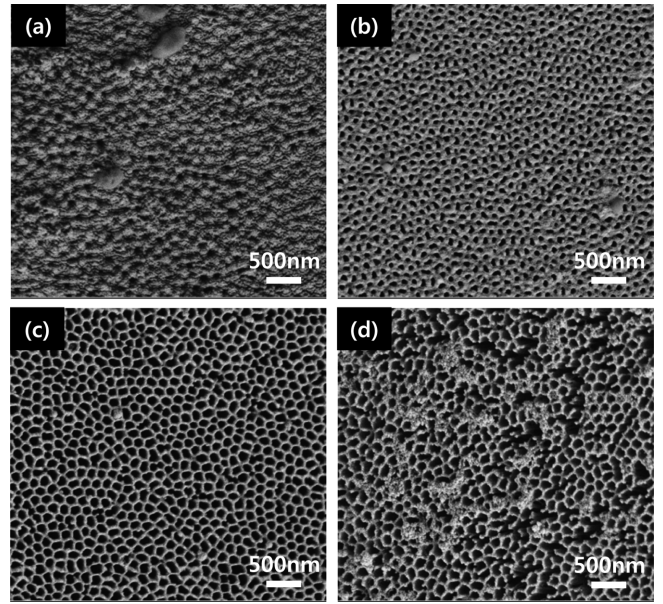


Fig. 8 SEM images of inner surface of alumina tube (a) Process time: 2 hr, Pore size: Not measured, (b) Process time: 3 hr, Pore size: 71 ± 10 nm, (c) Process time: 4 hr, Pore size: 114 ± 17 nm, (d) Process time: 5 hr, Pore size: 147 ± 19 nm

로 제한해야 할 필요성이 있다. 따라서 안정적인 나노포어 구조를 제작하기 위해서 알루미늄 식각 공정시간을 3시간 이내로 제한하고 알루미늄의 식각 여부를 육안으로 확인하여 공정을 수행하였으며, Fig. 7(b)와 같이 안정적인 나노포어 구조를 얻을 수 있었다.

Fig. 8은 Fig. 1(e)와 같이 나노포어의 관통형 채널을 제작하기 위하여 시간별로 나노포어의 바닥벽 제거 공정을 수행한 후, 알루미늄 내벽의 가공결과를 보여준다. Figs. 8(a)-8(d) 순서대로 2-5시간 알루미늄 식각을 진행하였으며, 나노포어 바닥벽의 제거여부를 관찰하기 위해, 알루미늄 튜브의 내벽을 SEM으로 촬영하였다.

나노포어의 바닥벽 제거 공정시간이 늘어날수록 막혀 있던 나노포어의 바닥벽이 관통되었으며, 구멍의 크기가 점점 넓게 확장되는 현상을 발견할 수 있었다. Fig. 8(a)는 알루미늄 식각을 2시간 진행한 상태의 사진으로, 나노포어 바닥벽의 두께는 감소하였지만 관통은 되지 않은 상태이다. Figs. 8(b)-8(c)는 공정시간이 3-4시간일 때 사진으로, 막혀 있던 포어의 바닥벽이 관통되어 나노매쉬가 형성된 사실을 알 수 있었다. 하지만, 공정시간이 5시간이 경과한 Fig. 8(d)의 경우, 나노포어의 바닥벽이 허물어지며 나노포어의 형상이 무너지는 현상을 관찰할 수 있었다.

이는 알루미늄 식각액의 식각률이 약 0.7 nm/min이고,¹¹ 막혀 있는 포어 바닥벽의 두께가 약 157 nm인 점을 고려하여 계산할 경우, 와이드닝 공정을 약 3.74시간 진행하였을 때, 가장 적절한 관통형 나노채널이 형성될 것이라는 이론적인 값에 부합한 결과이다.

4. 결론

본 연구에서는 알루미늄 와이어의 양극산화 특성을 검증하고,

남아있는 알루미늄을 알루미늄 식각용액으로 제거하여 튜브형태의 알루미늄 구조물을 제작하였다. 그리고 막혀 있는 포어의 바닥벽을 관통시켜 튜브형태의 알루미늄 구조에 관통된 나노 채널을 가진 나노매쉬를 제작하였다.

알루미늄 와이어에 양극산화를 수행한 결과, 원통형인 알루미늄 와이어에 60 V의 인가전압으로 양극산화를 진행하여 크랙이 발생하지 않고 균일한 20 μm 크기의 알루미늄 층을 제작하는데 성공하였다. 또한, 양극산화된 와이어에 감광제를 코팅한 후 알루미늄 식각을 진행하여 알루미늄 튜브를 제작하였다. 하지만 알루미늄 식각액에 알루미늄이 장시간 노출되면 나노포어의 구조물도 같이 식각되기 때문에 알루미늄 튜브의 길이가 제한적으로 형성된다는 사실을 입증하였다. 따라서 손상되지 않은 나노포어의 구조물을 얻기 위하여 알루미늄 식각 공정시간을 3시간 이내로 제한하여 공정조건을 최적화하였고, 이후, 알루미늄 식각액으로 포어 바닥벽을 제거하여 관통형 나노 채널을 형성하였다.

결론적으로, 알루미늄 와이어의 양극산화를 통한 튜브형 나노매쉬를 제작하는 방법에 대하여 성공적으로 검증하였으며, 포어의 크기를 조절할 수 있고 비표면적이 넓은 나노매쉬의 특성과, 평판형에 비해 실제 사용면적이 높아 효율적인 튜브형 구조의 특성을 이용하여 필터·가스흡착센서·확산 주사기 등 다양한 산업분야에서 활용이 가능할 것으로 예상된다.

ACKNOWLEDGEMENT

이 논문은 2015년 강원대학교 대학회계 학술연구조성비(No. 520150053)의 지원과 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20154030200950)입니다.

REFERENCES

1. Park, Y. M., Gang, M., Seo, Y. H., and Kim, B. H., "Artificial Petal Surface Based on Hierarchical Micro-and Nanostructures," *Thin Solid Films*, Vol. 520, No. 1, pp. 362-367, 2011.
2. Li, A., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K., and Gösele, U., "Hexagonal Pore Arrays with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina," *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 11, pp. 6023-6026, 1998.
3. Masuda, H. and Fukuda, K., "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina," *Science*, Vol. 268, No. 5216, Article No. 1466, 1995.
4. Woo, L., Ji, R., Gösele, U., and Nielsch, K., "Fast Fabrication of Long-Range Ordered Porous Alumina Membranes by Hard Anodization," *Nature Materials*, Vol. 5, pp. 741-747, 2006.
5. Park, Y. M., Kim, B. H., and Seo, Y. H., "Three-Dimensional

Antireflective Hemispherical Lens Covered by Nanoholes for Enhancement of Light Transmission," *Applied Physics Express*, Vol. 6, No. 11, Paper No. 115202, 2013.

6. Lezec, H., Mc Mahon, J., Nalamasu, O., and Ajayan, P., "Submicrometer Dimple Array Based Interference Color Field Displays and Sensors," *Nano Letters*, Vol. 7, No. 2, pp. 329-333, 2007.
7. Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M., et al., "Highly Ordered Nanochannel-Array Architecture in Anodic Alumina," *Applied Physics Letters*, Vol. 71, No. 19, pp. 2770-2772, 1997.
8. Park, Y. M., "Gapless Microlens Array with Nanoscale Surface Structures Fabricated by Aluminum Anodizing Process Based On Electric Field Concentration," Ph.D. Thesis, Kangwon National University, 2016.
9. Shin, H., Park, Y., Seo, Y., and Kim, B., "Fabrication of Nano Master with Anti-Reflective Surface Using Aluminum Anodizing Process," *Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers*, Vol. 18, No. 6, pp. 697-701, 2009.
10. Choi, S. W., Jang, W. K., Kim, H. J., Shin, T. H., Kim, B. H., et al., "Investigation of Anodic Oxidation of High Purity Aluminum Wire for Nanoporous Alumina Micro-Tube," *Proc. of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers*, Vol. 26, No. 4, p. 104, 2016.
11. Park, Y. M., Seo, S. H., Seo, Y. H., and Kim, B. H., "Fabrication of Nanopatterned PDMS Elastic Stamp Mold Using Surface Treatment of Nanotemplate," *Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers*, Vol. 24, No. 1, pp. 38-42, 2015.