

## 양극 산화 조건 변화에 따른 AAO Template Morphology 제어

조예원, 이성갑<sup>a</sup>, 김경민

경상대학교 세라믹공학과 그린에너지융합연구소

### AAO Template Morphology Controlled by Variation of Anodizing Condition

Ye-Won Jo, Sung-Gap Lee<sup>a</sup>, and Kyeong-Min Kim

<sup>1</sup> Department of Ceramic Engineering, RIGET, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received October 5, 2014; Revised March 16, 2015; Accepted March 17, 2015)

**Abstract:** In this study, the application of biosensor having a large surface area for more effective and AAO (anodic aluminium oxide) template in order to gain concentration and voltage of anodizing process morphology changes to the control of experiments were conducted. The biosensor surface may increase the response characteristics by having a large surface area. So the entrance to a little more efficient wide depth sensing experiment was carried out to obtain a structure body with a branch shape with a large surface area with increasing. Experimental results from the FE-SEM observation was obtained template morphology. As a result, depending on the anodizing time, the depth of the layer of aluminum oxide was found that it was confirmed that the deepening of the pore size changes according to anodizing condition. And measuring the detection performance according to the conditions in the electrolyte and the reaction because of blood using a biosensor measuring sensing property according to the depth of the pore depth is considered that does not have a significant impact.

**Keywords:** Anodic aluminium oxide, AAO template, Morphology

### 1. 서론

규칙적으로 배열된 나노 크기의 기공을 가지고 있는 다공성 알루미늄은 1995년 처음 연구되어 보고된 이래로, 최근 응용범위의 확대로 많은 관심을 끌고 있다. 이러한 다공성 알루미늄을 제조하는 기본 원리는 제한된 조건 하에서 금속을 양극 산화시키는 것이다 [1-4]. 이러한 양극 산화 알루미늄 막의 특징은 단일 공정을

통해 다수의 나노 구조의 제작을 진행할 수 있는 템플레이트로서 응용 가능성을 보여주며 이를 바탕으로 다양한 나노 구조체의 제작이 시도되어 오고 있다. 다공성 물질은 일정 크기의 기공과 넓은 비표면적을 가져 흡착제, 촉매, 특정물질의 지지체 등 다양한 분야에 걸쳐 활용되고 있고 [5-7], 나노 바이오센서 분야에서 다공성 금속 물질은 전도성, 안정성, 높은 비표면적으로 많은 관심을 받고 있다 [8]. 다공성 물질은 그 자체로도 가열하여 사용하는 경우가 많아 고온에서 안정한 금속산화물을 주로 사용하는 가스 센서나 습도센서, 바이오센서 등으로 사용될 수 있다 [9]. 최근 실리콘 나노 와이어, 다중벽 나노 튜브, 나노 입자를 가지는 금속 산화물반도체 등이 화학 및 바이오 분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다 [10].

a. Corresponding author; [lsgap@gnu.ac.kr](mailto:lsgap@gnu.ac.kr)

본 연구에서는 기존에 사용되어지는 구조체로서의 AAO (anodic aluminium oxide) template가 아닌 전해질과 금속산화물의 경계면 효과를 이용하여 AAO 자체로 센서로 응용하기 위하여 실험을 진행하였다. 기존에 사용되어지고 있는 EIS 바이오센서는 물리화학적으로 안정하며 제작 단가가 낮다는 장점이 있지만, 감지 막 표면적에 영향을 받는 커패시턴스 특성을 이용하기 때문에 소형화에 어려움이 있다. 따라서 제작 공정이 간단하고 표면적 제어가 용이한 AAO를 이용하여 감지막 층의 표면적을 넓혀 센서의 특성을 높이는 연구를 진행하였다.

이 과정에서 액체를 이용하는 바이오센서이기 때문에 액체와 접촉하는 표면 pore의 크기를 넓게 하고, 안쪽에 작은 pore를 형성하는 가지형태의 AAO를 제작하는 과정에서 3단계의 양극 산화를 진행하고 양극 산화시간에 따른 AAO template morphology 변화를 관찰하였고, 이에 따른 감지 성능을 측정하였다.

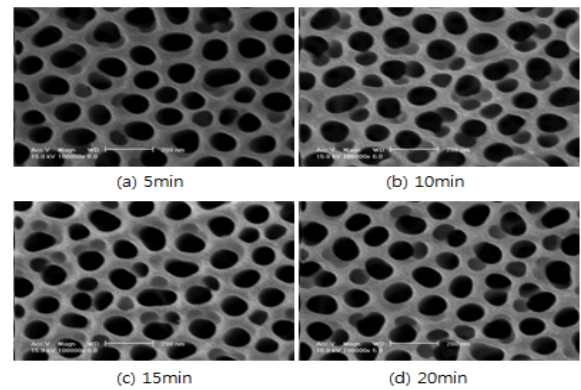
## 2. 실험 방법

본 실험은 3단계 양극 산화 과정을 통해 두께 0.5 mm aluminium foil (99.9995%, Alfa Aesar)에  $Al_2O_3$  층을 형성시켰다. 먼저 준비된 aluminium 시편을 에틸알코올로 한 시간 초음파 세척하였다. 세척한 시편은 과염소산(perchloric acid)과 에틸알코올의 혼합 용액 ( $HClO_4 : C_2H_5OH = 1 : 4$  in volumetric ratio)을 이용하여  $5^\circ C$  20 V에서 15 min 전해연마 과정을 통해 표면의 불순물을 제거하고 표면을 평탄화하였다. 그 후 0.15 M 옥살산 (oxalic acid) 용액을 이용하여  $5^\circ C$  70 V에서 6시간 동안 1차 양극 산화하여  $Al_2O_3$  층을 형성시켰다. 형성된  $Al_2O_3$  층 보다 더 정렬된 구조체를 얻기 위해 크롬산과 인산의 혼합용액(1.8 wt%  $H_2CrO_4 + 6$  wt%  $H_3PO_4$ )으로  $65^\circ C$ 에서 4시간 동안 에칭하였다. 그리고 0.15 M 옥살산 (oxalic acid) 용액을 이용하여  $5^\circ C$  70 V에서 3분 30초 동안 2차 양극 산화하여  $Al_2O_3$  층을 형성시켰다. 형성된  $Al_2O_3$  층은 5 wt% 인산 ( $H_3PO_4$ ) 용액으로  $30^\circ C$ 에서 30분 동안 1차 pore widening 과정을 진행하고 0.3 M 옥살산 (oxalic acid) 용액을 이용하여  $5^\circ C$  40 V에서 5분, 10분, 15분, 20분 동안 3차 양극 산화하여  $Al_2O_3$  층을 형성시켰다. 그리고 마지막으로 5 wt% 인산 ( $H_3PO_4$ ) 용액으로  $30^\circ C$ 에서 15분 동안 2차 pore widening 하였다. 제작된 시편의 구조적 특성은 FE-SEM (field

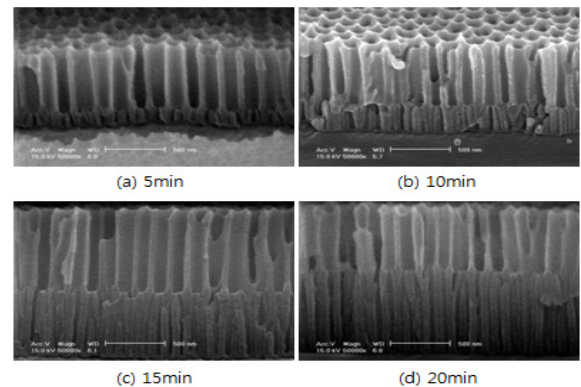
emission scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였고, 감지 특성은 standard buffer solution을 이용하여 pH용액 변화에 따른 전압 변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 각각 3단계의 양극 산화 과정 후에 2차 pore widening까지 완료된 AAO template의 표면과 단면의 FE-SEM 관찰사진이다. 이 과정에서 1차 양극 산화에서 70 V의 전압을 인가하였고, 더 균일한 구조체를 얻기 위해 에칭 과정을 거친 후 2차 양극 산화에서도 70 V를 인가한 후 3차 양극 산화 과정에서는 40 V에서 5 min, 10 min, 15 min, 20 min 진행하여 얻은 AAO template이다.



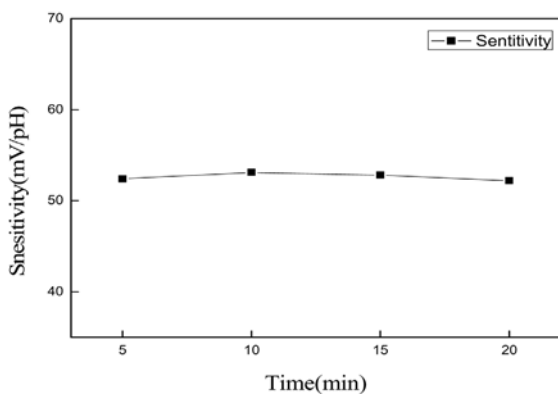
**Fig. 1.** FE-SEM image of AAO template surface morphology at third anodic oxidation: third anodic oxidation  $5^\circ C$ , 40 V (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, and (d) 20 min.



**Fig. 2.** FE-SEM image of AAO template cross-section morphology at third anodic oxidation: third anodic oxidation  $5^\circ C$ , 40 V (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, and (d) 20 min.

**Table 1.** Pore depth of AAO template surface morphology at third anodic oxidation: third anodic oxidation process as various anodization time.

Third anodization time (min)	Pore depth (nm)
5	107
10	250
15	607
20	786



**Fig. 3.** Sensitivity curve of anodic aluminum oxide template with third anodizing time.

2차 양극 산화의 시간은 동일하게 하였고, 3차 양극 산화 시간의 변화에 따라 가지모양의 구조체가 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 네 가지 시편의 표면에서 본 pore의 크기는 양극 산화 과정에서 전압을 동일하게 인가하고 1차 pore widening과 2차 pore widening 과정의 온도와 시간은 각각 동일하게 하였고, 3차 양극 산화 과정의 전해질 농도와 전압은 각각 동일하게 하였고, 3차 양극 산화 과정의 전해질 농도는 0.15 M 옥살산 용액에서 0.3 M 옥살산 용액으로 변화시켜 사용하고, 넓은 pore 안에 작은 pore를 갖는 구조체를 얻기 위하여 70 V에서 40 V로 변화시켜 실험을 진행하였다. 따라서 양극 산화 과정에서의 전해질 농도와 전압에 따라 pore의 간격을 변화시킬 수 있는 [11] 3차 양극 산화를 통해 가지 형태의 구조를 갖는 AAO template의 morphology를 확인할 수 있었다. 그리고 액체를 이용하는 바이오센서로의 응용을 위한 3단계의 양극 산화를 통해 얻어진 구조체에서 나노 사이즈의 pore의 depth 변화에 따른 표면적 변화는 감지 성능에 영향을 주지 않는 것을 확인하였다.

단면의 경우 양극시간이 증가할수록  $Al_2O_3$ 층이 두꺼워지기 때문에 3차 양극 산화를 통해 얻어진  $Al_2O_3$ 층의 깊이는 양극 산화를 5 min, 10 min, 15 min, 20 min하였을 때 각각 평균 107 nm, 250 nm, 607 nm, 786 nm를 얻는 것을 확인하였다.

그림 3은 pH에 따른 전압을 측정하여 구한 감지 성능을 나타낸 것이다. 감지 성능은 standard buffer solution을 이용하여 측정하였기 때문에 나노 사이즈의 pore의 depth에 따른 표면적 증가는 감지 성능에 중요한 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

## 4. 결론

본 실험에서는 전해질의 농도와 전압, 그리고 pore widening 과정을 통해 원하는 AAO template의 morphology를 얻기 위하여 3단계의 양극 산화를 통한 실험을 진행하였다. 1차와 2차 양극 산화시간과 전해질의 농도, 그리고 pore widening시간은 각각 동일하게 하였고, 3차 양극 산화 과정의 전해질 농도는 0.15 M 옥살산 용액에서 0.3 M 옥살산 용액으로 변화시켜 사용하고, 넓은 pore 안에 작은 pore를 갖는 구조체를 얻기 위하여 70 V에서 40 V로 변화시켜 실험을 진행하였다. 따라서 양극 산화 과정에서의 전해질 농도와 전압에 따라 pore의 간격을 변화시킬 수 있는 [11] 3차 양극 산화를 통해 가지 형태의 구조를 갖는 AAO template의 morphology를 확인할 수 있었다. 그리고 액체를 이용하는 바이오센서로의 응용을 위한 3단계의 양극 산화를 통해 얻어진 구조체에서 나노 사이즈의 pore의 depth 변화에 따른 표면적 변화는 감지 성능에 영향을 주지 않는 것을 확인하였다.

## 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] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, and J. Yi, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 924 (2004).
- [6] L. Mercier and T. Pinnavaia, *J. Adv. Mater.*, **9**, 500 (1997).
- [7] Y. Kim, P. Kim, C. Kim, and J. Yi, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2353 (2003).
- [8] Y. Li, W. Z. Jia, Y. Y. Song, and X. H. Xia, *Chem. Mater.*, **19**, 5758 (2007).
- [9] A. M. Jani, D. Losic, and N. H. Voelcker, *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 636 (2013).
- [10] M. Z. Atashbar and S. Singamaneni, *Sensors and Actuators B*, **111**, 13 (2005).
- [11] J. W. Diggle, T. C. Dowine, and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).