양극산화법에 의한 다공성 SnO₂ 피막

한혜정 · 최재호 · 민석홍[†]

강릉대학교 금속재료공학과

Porous SnO₂ Films Fabricated Using an Anodizing Process

Hye-Jeong Han, Jaeho Choi and Seok-Hong Min[†]

Dept. of Metal and Materials Eng., Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

(2006년 8월 1일 접수, 2006년 8월 10일 최종수정본 접수)

Abstract The measurement of specific gases is based on the reversible conductivity change of sensing materials in semiconductor type gas sensors. For an application as gas sensors of high sensitivity, porous SnO₂ films have been fabricated by anodizing of pure Sn foil in oxalic acid and characteristics of anodic tin oxide films have been investigated. Pore diameter and distribution were dependent on process conditions such as electrolyte concentration, applied voltage, anodizing temperature, and time. Characteristics of anodic films were explained with current density-time curves.

Key words anodizing, porous tin oxide, gas sensor.

1. 서 론

가스센서 재료로서의 금속산화물 SnO₂^{1,2)}는 반도체 공정, 환경오염 감지, 산업/개인 안전 등에서 가스센서의 중요성이 커지면서 상업적으로 많이 이용되고 있다. SnO₂를 이용한 가스센서의 감지기구는 분석대상 기체에 노출되었을 때 센서의 저항 혹은 전도도의 변화에 근거하는데, n타입 반도체인 SnO₂의 표면에 산소와 같은 산화성 기체가 흡착되면 SnO₂의 결정 표면에 전하 결핍층(charge depletion layer)을 형성하는데, 이 전하 결핍층은 각각의 결정입자에 전하이동에 대한 포텐셜 장벽을 반증으로써 SnO₂의 전기저항을 증가시킨다. 이때 환원성 가스와 접촉을 하게 되면 환원성 가스는 흡착된 산소를 산화시키고, 발생한 전자는 다시 SnO₂ 결정 표면으로 돌아가게 되어 전하 결핍층의 두께가 얇아짐으로써 저항이 낮아지게 된다.³⁾ 이러한 SnO₂의 저항 혹은 전도도의 상대적 변화로부터 가스의 종류와 양을 감지할 수 있다.

따라서 금속산화물 센서가 분석대상 가스를 좀 더 정확하게 검출해 내기 위해서는 센서 표면에 기체가 흡착될 공간이 많아야 하며, 센서본체의 민감도 향상 측면에서 미표면적이 넓은 나노입자(nanoparticles),⁴⁾ 나노선(nanowires),^{5,6)} 나노튜브(nanotubes)⁷⁾ 등의 나노 구조를 갖는 SnO₂의 합성과 가스센서 특성에 관한 연구들이 진행되고 있다. 이러한 관점에서 보면, 최근 들어 나노 기

술에 대한 관심이 집중되면서 다시 주목을 받고 있는 양극 산화법에 의한 SnO₂ 다공성 산화피막도 하나의 대안이 될 수 있을 것이다.

양극 산화법은 이용하여 다공성 산화피막을 형성하는 연구는 오랫동안 수행되어 왔는데, 특히 광학적, 전기적, 그리고 자기적으로 적용될 수 있는 기능성 재료의 나노구조체 합성이나 규칙적 배열에 사용되는 템플레이트(template)로서의 Al 양극산화^{8,9)}와 촉매나 가스센서 재료로서의 Ti 양극산화¹⁰⁾에 관한 연구가 가장 활발하게 진행되고 있으며, 이들 다공성 산화피막에서는 기공들을 규칙적으로 배열할 수 있게 되었다. 하지만, 양극 산화법에 의한 SnO₂ 다공성 산화피막에 관한 연구는 매우 미미하여 2004년에 Shin 등¹¹⁾이 처음으로 순수한 주석의 표면을 양극 산화시켜 기공의 크기가 약 30-60 nm인 다공성 SnO₂를 만들었다고 보고한 것이 거의 전부이다. 본 연구에서는 양극산화법에 의한 다공성 SnO₂ 산화피막을 가스센서에 적용하기 위한 기초연구로서, 양극산화법의 공정변수인 전해액의 농도, 전압, 양극산화 온도, 그리고 시간에 따른 SnO₂ 산화피막의 표면 및 기공 형상의 변화를 살펴보고, 이러한 공정변수들의 영향을 전류밀도-시간 곡선을 가지고 설명하였다.

2. 실험 방법

Sn의 표면을 양극산화하여 다공성 SnO₂ 피막을 제조하였는데, 양극산화법의 양극으로는 순도 99.998%의 Sn

[†]E-Mail : shmin@kangnung.ac.kr

박판($t=0.5\text{ mm}$, Alfa Aesar)을, 음극으로는 탄소전극을 사용하였다. 전해액의 온도를 일정하게 유지하기 위해서 JEIO TECH(VTRC-629)사의 항온조를 사용하였으며, 전해액으로는 97.0% Oxalic anhydrous(KANTO)를 사용하였다. Sn의 다공성 산화피막의 제조공정을 살펴보면, Sn은 공기 중에 노출되면 표면에 자연산화피막이 생성되며 표면 상태가 약간 거친데, 표면에 깨끗한 양극산화 피막을 얻으려면 초기 표면상태가 매끄러워야 하므로 먼저 자연산화 피막을 제거하여 순수 금속표면이 나타나도록 해주어야 한다. 이를 위해 물리적 연마를 하였는데, 사포와 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 의 알루미나 분말을 사용하였고, 연마 후 증류수로 세척하고 아세톤으로 초음파 세척을 하였다. 양극산화반응 시 교반기를 사용하여 전해액이 잘 섞일 수 있도록 하였고, 반응 시 발생하는 열로 인해 전해액의 온도가 변하는 것을 방지하기 위해 항온조를 사용하여 전해액의 온도를 일정하게 유지시켜 주었다. 전해액이 담겨있는 비이커에 양극인 주석과 음극인 탄소를 설치하고 전극 간 거리는 1 cm 로 유지하였으며, 컴퓨터 제어 직류전원장치를 이용하여 정전압 방법으로 반응을 시키면서 전류밀도의 변화를 관찰하였다. 주어진 공정변수로는 전해액의 농도, 양극산화 전압, 양극산화 온도, 그리고 시간 등이 있는데, 전해액의 농도는 $0.1\text{--}0.5\text{ M}$, 양극산화 전압은 $5\text{--}20\text{ V}$, 온도는 $5, 17, 25^\circ\text{C}$, 그리고 양극산화 시간은 $30\text{--}240\text{ min}$ 으로 하였다. 여기서, 가장 낮은 양극산화 온도가 5°C 인 이유는 그 온도보다 낮은 온도에서는 전해액이 얼었기 때문이다. 각각의 공정변수에 따른 SnO_2 다공성 산화피막의 형상은 FESEM(HITACHI-S4700)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해액의 농도에 따른 영향

양극산화공정에서 전해액 농도의 영향을 살펴보기 위하여 양극산화 온도는 5°C , 전압은 10 V , 시간은 1 시간 으로 고정시키고, 옥살산의 농도를 0.1 M 에서 0.5 M 까지 변화시키면서 기공의 크기, 분포, 그리고 전류밀도의 변화를 관찰하였다. 0.1 M 에서는 기공을 확인하기 어려웠으며, $0.2\text{--}0.5\text{ M}$ 에서 형성된 기공의 크기는 약 $200\text{--}300\text{ nm}$ 로 농도에 따른 기공크기의 변화가 크지는 않았지만, 전반적으로 농도가 높을수록 기공의 수가 증가하여 크기가 200 nm 에 가까운 기공들이 더 많이 분포하고 있었다(Fig. 1).

전해액의 농도에 따른 측정된 전류밀도의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 일정한 전압의 조건으로 양극산화 처리를 할 때 전류밀도가 시간에 따라 변하는데, Fig. 3은 AAO(Anodi Aluminum Oxide)에서 나타나는 전형적인 시간-전류밀도 곡선의 도식도를 보여준다.¹²⁻¹⁴⁾

Hoar와 Yahalom¹²⁾은 산화막 형성에 의한 전류밀도(barrier current)에 기공 형성에 의한 전류밀도(pore current)가 합쳐지면서 전체 전류밀도 곡선에 나타난다고 하였으며, 이 최소값은 전해액의 pH가 낮거나 온도가 높을수록 기공 형성이 빨라지면서 증가한다고 하였다. Diggle 등¹³⁾은 초기에 산화층인 상벽층이 형성되고 이 상벽층의 두께가 두꺼워지면서 전기장의 크기가 줄어들게 되어 전류밀도가 급격하게 감소하다가, 전 P에서 기공이 형성되기 시작하면서 기공형성에 의한 전류밀도 증가 때문에 전체 전류밀도는 감소 폭이 줄어들게 되고 궁극적으로 증가한다고 하였다. 그리고 전류밀도의 최소값은 pH나 온도뿐만 아니라 인가되는 전압의 크기에도 영향을 받으며, 전압의 크기가 클수록 전류밀도의 최소값은 증가한다고 하였다. 또한, 이완희 등¹⁴⁾은 양극산화 시 전류밀도의 변화를 크게 네 영역으로 나누어 생각하였는데(Fig. 3의 (b)), A 영역은 금속표면에 얇고 균일한 상벽층이 생성되는 영역으로 표면에서 저항이 증가하여 전류가 급격히 감소하게 되고, B영역에서는 상벽층의 성장과 함께 금속과 산화물의 부피 차이에 의해 표면의 부피팽창이 발생되어 산화피막의 표면이 평탄하지 못하고 요철이 발생하게 되기 때문에 전류밀도의 감소세가 상대적으로 완화되며, C영역에서는 표면의 불균일성으로 음극과 기하학적으로 가까운 표면에 전류밀도가 집중하게 되고, 전류밀도가 클수록 전원에서 공급되는 전하와 전해액의 산화 반응에 의한 용해 작용 때문에 미세한 기공이 생기게 되며, 기공이 생긴 자리에서는 새로운 금속 표면이 노출되어 전류밀도의 양이 증가하게 된다고 하였다. 마지막으로 D영역에서는 기공의 생성이 늘어나면서 전류밀도는 점차 증가하다가 더 이상 새로운 기공의 생성 없이 기공의 깊이만 깊어지는 평형단계에 이르게 되고 전류밀도도 일정하게 유지되며 다공성 피막의 두께만 증가한다고 하였다.

이러한 실험들에서 기공이 형성되는 시점에 대한 이론은 존재하나 전반적으로 전류밀도의 초기 감소는 산화층인 상벽층의 형성과 관계가 있으며, 그 후에 나타나는 전류밀도의 증가는 기공층의 형성에 기인한다는 것은 일치한다. Fig. 2에서 보듯이 기공이 형성되지 않은 0.1 M 에서는 기공이 없는 산화피막이 형성될 때 나타나는 전류밀도의 감소만이 나타나고 있으며, $0.2\text{--}0.5\text{ M}$ 의 농도에서는 AAO에서 기공이 형성될 때 나타나는 전형적인 전류밀도 변화를 보여주고 있다. 따라서 양극산화에 의한 다공성 SnO_2 의 형성과정도 이완희 등¹⁴⁾이 제시한 AAO의 형성과정과 유사할 것으로 생각된다. 전해액의 농도에 따른 전류밀도 변화의 차이는 크지 않았으며, 기공의 크기나 분포와의 연관성을 찾을 수는 없었다.

3.2 반응전압에 따른 영향

양극산화 온도 5°C 에서 0.4 M 옥살산을 전해액으로 사

Fig. 1. Surface SEM images of SnO₂ films anodized in (a), (b), (c) 0.1 M, (d), (e), (f) 0.2 M, (g), (h), (i) 0.3 M, (j), (k), (l) 0.4 M, (m), (n), (o) 0.5 M oxalic acid. Other anodizing conditions are voltage of 10V, temperature of 5°C, and time of 60 min.

용하고, 전압을 5, 10, 15, 20 V로 변화시키면서 2시간 동안 양극산화 하여 전압변화에 따른 기공의 형상 변화를 관찰하였다. Fig. 4에서 보듯이, 5 V의 전압에서는 표면이 매우 거칠고 기공의 크기도 약 50 nm로 다른 전압에서 생성된 기공과 비교했을 때 매우 작았으며(a, b, c), 10 V에서의 표면은 깨끗하고 200-300 nm 크기를 가

지는 기공들이 표면 전체적으로 불규칙하게 분포하였다(d, e, f). 양극산화 전압 15 V와 20 V에서는 10 V에 비하여 표면이 거칠기가 커졌으며(g, j), 기공 사이의 벽의 두께가 얇아지면서 기공들이 서로 연결되어 표면에 빈 공간들이 존재하였는데, 이러한 경향은 20 V에서 더 뚜렷하였다(i, l). Shin 등¹¹⁾에 의하면 상온에서 0.5 M 옥살산

Fig. 2. Influence of electrolyte(oxalic acid) concentration on current density-time curves of SnO_2 films anodized at 10 V, 5°C for 60 min.

Fig. 3. (a) Current density and time transients for barrier and porous type oxide films¹²⁾, (b) Variation of anodizing current density according to anodizing time¹⁴⁾.

을 사용하여 5 V 전압으로 Sn을 양극산화 하였을 때, 30-60 nm 크기의 기공을 갖는 다공성 산화피막을 얻었으나,

기공의 형상이 불규칙하고 일직선의 형태를 가지고 있지 않다고 하였다. 또한, 산화피막이 연속적이지 않고 표면에 평형하게 빈 공간(gap)들이 존재하여 수백 nm 두께의 다공성 산화피막 층들이 쌓여져 있는 형태를 가지고 있는데, 이러한 이유로는 심한 양극산화 조건 때문에 생기는 격렬한 산소발생이 전해액에서의 난류나 금속/산화물 계면에서의 국부적인 응력을 일으켜 연속적인 다공성 산화피막 형성을 방해하기 때문일 것이라고 하였다. 이러한 Shin 등¹¹⁾의 결과는 본 연구의 양극산화 전압 5 V에서의 결과와 유사하며, 따라서 5 V에서 산화피막의 표면이 거친 이유가 산화피막 층들 사이에 존재하는 빈 공간들로 인하여 양극산화 하는 도중에 일부분의 산화피막 층이 국부적으로 박리되기 때문이라고 생각된다. 그러나 5 V에서 나타나는 기공은 10 V 이상의 전압에서 나타나는 200-300 nm 크기의 기공과 크기뿐만 아니라 미세구조에서도 차이점을 보이는데, 이에 대한 연구는 양극산화에 의한 다공성 SnO_2 피막의 형성과 성장과정에 대한 좀 더 명확한 연구와 더불어 앞으로 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 5는 각각의 전압에서 시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그림으로서, Diggle 등¹³⁾이 언급했듯이 전압의 크기가 커질수록 전류밀도의 최소값이 증가하였으며, 10 V 이상의 전압에서는 양극산화 전압이 증가할수록 평형 전류밀도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 따라서 전압이 증가하면 전류밀도가 커지게 되고 이에 따라 발생된 열이 산화피막 표면의 온도를 증가시킴으로써 산화피막의 용해가 촉진되기 때문에, 15 V와 20 V의 전압에서와 같이 기공들 사이의 벽이 용해되면서 기공들이 서로 합쳐지고 궁극적으로 산화피막의 표면에 빈 공간들이 존재하게 된다.

3.3 양극산화 온도에 따른 영향

양극산화 온도의 영향을 살펴보기 위하여 0.5 M의 옥살산과 10 V의 전압에서 온도를 각각 5, 17, 그리고 25°C 로 하여 1시간동안 양극산화를 실시하였으며, 산화피막을 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 5°C 에서 양극산화를 한 경우에는 표면이 상대적으로 매끄러웠고(a), 생성된 기공은 약 200 nm의 크기를 가지며 불균일하게 분포하였다(c). 반면에, 17°C 와 25°C 에서는 생성된 산화피막 표면에 균열이 발생하였고 산화피막의 일부가 떨어져 나가 표면이 매우 거칠었으며(d, g), 크기가 50 nm 이하인 작은 기공들이 관찰되었다(f, i). 양극산화 온도가 높은 경우에 양극산화 반응이 빨라짐으로 인하여 과도한 산소발생이나 산화층의 빠른 성장속도($\sim 78 \text{ nm/s}^{11}$) 때문에 발생하는 응력에 의해 산화층에 균열이 발생하는 것으로 생각된다. 균열은 산화층에 수직인 방향뿐만 아니라 수평한 방향으로도 발생하기 때문에 산화피막이 쉽게 박리

Fig. 4. Surface SEM images of SnO₂ films anodized at (a), (b), (c) 5 V, (d), (e), (f) 10 V, (g), (h), (i) 15 V, (j), (k), (l) 20 V. Other anodizing conditions are oxalic acid of 0.4 M, temperature of 5°C, and time of 120 min.

Fig. 5. Influence of anodizing voltage on current density-time curves of SnO₂ films anodized in 0.4 M oxalic acid at 5°C for 120 min.

될 수 있다.

시간에 따른 전류밀도 변화를 살펴보면(Fig. 7), 5°C에서는 초기에 전류밀도가 감소하다가 5분 후에 약간의 증가를 보이고, 10분 후에 다시 감소하면서 거의 일정한 값을 유지하였다. 그러나 17°C와 25°C에서는 전류밀도가 양극산화 초기에만 감소하고 그 후에는 증감이 반복적으로 나타나면서 그 변화 폭도 큰, 매우 불안정한 값을 보였다. 이렇듯 17°C와 25°C에서 나타나는 전류밀도의 증감은 다공성 산화피막의 용해(또는 박리)와 성장이 반복되면서 나타나는 현상과 연관이 있을 것이다. 전류밀도의 최소값은 Hoar와 Yahalom¹²⁾이 지적했듯이 온도가 증가할수록 커졌다.

3.4 양극산화 시간에 따른 영향

지금까지의 결과로부터 양극산화에 의한 다공성 SnO₂ 제

Fig. 6. Surface SEM images of SnO_2 films anodized at (a), (b), (c) 5°C , (d), (e), (f) 17°C , (g), (h), (i) 25°C . Other anodizing conditions are oxalic acid of 0.5 M, voltage of 10 V, and time of 60 min.

Fig. 7. Influence of anodizing temperature on current density-time curves of SnO_2 films anodized in 0.5 M oxalic acid at 10 V for 60 min.

조에 가장 적당할 것이라고 생각되는 0.4 M의 옥살산, 전압 10 V, 그리고 양극산화 온도 5°C 에서 양극산화 시간

을 30분, 60분, 120분, 그리고 240분으로 변화시키면서 다공성 산화피막의 표면을 관찰하였다. Fig. 8에서 보듯이 120분까지 기공의 수가 증가하였으며, 양극산화를 120분 동안 수행하였을 때가 가장 기공의 크기가 균일하고 모양도 뚜렷함을 알 수 있다. 그러나 240분에서는 부분적으로 기공 벽이 용해되어 기공들이 합쳐지는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스센서 재료로서 사용될 수 있는 다공성 SnO_2 을 양극산화법으로 제조할 수 있는지 알아보기 위하여, 양극산화 공정의 변수인 전해액의 농도, 전압, 양극산화 온도, 그리고 시간에 따른 SnO_2 산화피막의 표면 및 기공 형상의 변화를 살펴보았다. 전해액으로 사용된 옥살산의 농도가 0.1 M인 경우에는 기공을 확인하기 어려웠으며, 0.2-0.5 M에서 형성된 기공의 크기는 약 200-300 nm로 농도에 따른 기공크기의 변화가 크지는 않았지만, 전반적으로 농도가 높을수록 기공의 수가 증가하였다. 인가된 전압이 5 V인 경우에는 50 nm 이하의 크

Fig. 8. Surface SEM images of SnO₂ films anodized for (a), (b), (c) 30 min, (d), (e), (f) 60 min, (g), (h), (i) 120 min, (j), (k), (l) 240 min. Other anodizing conditions are oxalic acid of 0.4 M, voltage of 10 V, and temperature of 5°C.

기를 갖는 기공이 형성되었으나 산화피막의 박리가 일어났으며, 전압이 10 V 이상인 경우에는 200-300 nm 크기의 기공이 형성되었고, 15 V와 20 V에서는 산화피막에 균열이 발생하였고 산화피막의 박리도 일어났다. 양극산화 온도는 낮을수록 산화피막이 안정적으로 생성되었고, 5°C의 온도에서 피막의 박리 없이 가장 균일한 기공을 얻을 수 있었다. 양극산화 시간에 따라서는 초기에 기공의 수가 증가하고, 120분간 양극산화 하였을 때 가장 뚜렷하고 균일한 기공을 얻을 수 있었다. 또한, 전류밀도 최소값과 평형 전류밀도는 양극산화 온도와 전압이 증가할수록 커졌다. 이와 같은 결과로부터 다공성 SnO₂를 양극산화법으로 제조할 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글

“본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었음.”

참 고 문 헌

1. K. P. Seong, D. S. Choi, J. H. Kim, J. H. Moon, T. H. Myoung and B. J. Lee, Kor. J. Mater. Res., **10**(11), 778 (2000).
2. Y. J. Park, W. Y. Lee, Y. K. Choi, H. K. Lee and J. S. Park, Kor. J. Mater. Res., **14**(12), 840 (2004).
3. W. Goepel and K. D. Schierbaum, Sensors and Actuators B, **26**(1-3), 1 (1995).

4. A. Dieguez, A. R. Rodriguez, J. R. Morante, J. Kappler, N. Barsan and W. Gopel, *Sensors and Actuators B*, **60**(2-3), 125 (1999).
5. S. Budak, G. X. Miao, M. Ozdemir, K. B. Chetry and A. Gupta, *J. of Crystal Growth*, **291**(2), 405 (2006).
6. Y. J. Ma, F. Zhou, L. Lu and Z. Zhang, *Z. Solid State Communications*, **130**(5), 313 (2004).
7. W. Zhu, W. Wang, H. Xu and J. Shi, *Mater. Chem. and Phys.*, **99**(1), 127 (2006).
8. M. J. Kim, J. S. Lee and J. B. Yoo, *Kor. J. Mater. Res.*, **14**(2), 133 (2004).
9. S. H. Cho, H. J. Oh, E. K. Joo, C. W. Yoo and C. S. Chi, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**(7), 533 (2002).
10. J. M. Jang, H. J. Oh, J. H. Lee, S. H. Cho and C. S. Chi, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**(5), 353 (2002).
11. H. C. Shin, J. Dong and M. Liu, *Adv. Mater.*, **16**(3), 237 (2004).
12. T. P. Hoar and J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **110**(6), 614 (1963).
13. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**(3), 365 (1969).
14. K. H. Lee, H. Y. Lee and W. Y. Jeong, *J. of Kor. Electrochem. Soc.*, **4**(2), 47 (2001).