

## AAO를 이용한 나노 마스터 제작에 관한 연구

권종태<sup>1</sup>· 신홍규<sup>2</sup>· 서영호<sup>2</sup>· 김병희<sup>#</sup>

### Study on Fabrication of Highly Ordered Nano Master by Using Anodic Aluminum Oxidation

J. T. Kwon, H. G. Shin, Y. H. Seo and B. H. Kim

#### Abstract

AAO(Anodic Aluminum Oxidation) method has been known that it is practically useful for the fabrication of nano-structures and makes it possible to fabricate the highly ordered nano masters on large surface and even on the 2.5 or 3D surface at low cost comparing to the expensive e-beam lithography or the conventional silicon processing. In this study, by using the multi-step anodizing and etching processes, highly ordered nano patterned master with concave shapes was fabricated. By varying the processing parameters, such as initial matter and chemical conditions; electrical and thermal conditions; time scheduling; and so on, the size and the pitch of the nano pattern can be controlled. Consequently, various alumina/aluminum nano structures can be easily available in any size and shape by optimized anodic oxidation in various aqueous acids. In order to replicate nano patterned master, the resulting good filled uniform nano molded structure through electro-forming process shows the validity of the fabricated nano pattern masters.

**Key Words** : Anodic Aluminum Oxidation(양극산화), Aspect ratio(종횡비), Nano master(나노 마스터)

#### 1. 서론

첨단과학산업사회에서 나노 산업은 날로 비중이 더해지는 분야 중 하나이다. 특히 단위 크기는 작으나 그 활용도가 점차 확대되어 가고 있어 수요가 증대되고 있다. 그리고 과거 밀리미터(mm) 산업에서 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 산업으로, 이제 마이크로미터 산업에서 나노미터(nm) 산업으로 점차 변화되면서, 더 다양한 종류의 나노제품 생산이 요구되며, 현재에도 반도체분야, 필터분야, 광학분야 등 다양한 산업분야에 나노제품들이 이용되고 있다. 하지만 실제적으로 다양한 형태의 나노제품을 적절하게 생산하기란 여러가지 문제가 있다.

현재의 나노제품들은 대부분 레이저(laser) 또는 E-beam lithography 등을 이용하여 나노크기의 모양을 패터닝(patterning) 가공하고 있기 때문에, 제작

비용이 고가이고, 대면적을 가공하기에는 기술적인 문제점이 있다. 또한 다양한 형태의 나노 패턴을 갖는 제품을 연속해서, 간단한 공정으로 만들기 어렵다.

이러한 문제점을 극복하기 위한 방법 중 양극산화법에 대해 관심이 높아지고 있으며 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 양극산화 중에서도 알루미늄 양극산화(AAO; Anodic Aluminum oxide)는 지난 수 십년 동안 많은 연구가 활발히 이루어졌다. AAO는 알루미늄을 양극 산화시켜 알루미늄 표면에 규칙적으로 배열된 나노 크기의 기공이 형성되는 알루미늄 기판을 만드는 것이다.

AAO로 제작된 다공성 알루미늄 박막은 나노 와이어(nanowire), 나노 마스크 및 나노 몰드 등과 같은 마이크로·나노 분야에 다양하게 응용될 수 있다[1-2].

1. 강원대학교 기계·메카트로닉스 공학과

2. 강원대학교 기계·메카트로닉스 공학과

# 교신저자: 강원대학교 기계·메카트로닉스공학과,

E-mail:kbh@kangwon.ac.kr

양극산화공정은 기존의 E-beam 및 반도체 공정을 사용했을 때와 달리 적은 예산과 시간, 그리고 간단한 공정 내에서 균일한 형태의 나노 사이즈의 구조물을 대면적에 쉽게 얻을 수 있는 장점을 지니고 있다[3].

본 연구에서는 양극산화공정과 식각공정을 통하여, 나노 사이즈의 정렬된 구조를 갖는 나노 마스터(nano master)를 제작하였다. 나노 마스터를 제작하기 위해 전해연마(electro-polishing)를 통한 전처리 공정 후, 전해액, 전압, 온도, 시간 등과 같은 다양한 조건으로 나노 마스터의 패턴(pattern)의 크기와 간격을 조절 할 수 있는 양극산화 공정을 수행하였다.

## 2. 나노 마스터 제작

Fig.1은 나노 마스터 제작공정 순서를 나타낸다. 먼저 기계연마와 전해연마를 이용한 전처리공정, 산화 알루미늄(alumina) 제작을 위한 1차 양극산화 공정, 알루미늄 제거를 위한 식각공정, 수직으로 성장하고 잘 정렬된 다공성 알루미늄 제작을 위한 2차 양극산화공정, 다공성 알루미늄 포어(pore)의 크기를 확장하기 위한 포어 와이드닝(pore widening)공정으로 나누어진다.

### 2.1 전처리공정

Bulk type의 알루미늄(99.999%, 2t)을 사용할 경우 표면거칠기를 향상시켜야 한다. 표면거칠기를 향상시켜야 양극산화시 균일한 기공의 알루미늄을 얻을 수 있다. 그러나 본 연구는 폴리싱(polishing)을 이용하지 않고 실리콘 웨이퍼 위에 스퍼터(sputter)로 알루미늄을 1 $\mu$ m 증착(Fig.1-step1)한 시편을 사용하였다. 알루미늄 스퍼터링(sputtering)된 시편을 에탄올(ethanol)과 순수(deionized water)에 세척(rinsing)하여 표면의 불순물을 제거하였다[1].

### 2.2 1차 알루미늄 양극산화공정

알루미늄 표면에 다공성 알루미늄을 제작하기 위하여 0.04M의 수산(oxalic acid) 용액에서 양극산화를 수행하였다[1-2]. 기존의 양극산화 방법들은 낮은 전압과 긴 시간으로 알루미늄 표면에 균일한 포어를 형성하는 것이 일반적이다. 그러나 본 연구는 90V 이상의 높은 전압과 2분의 짧은 반응 시간으로 1차 알루미늄 양극산화를 수행하였다(Fig.1-step2)[3-4].

### 2.3 식각(Etching)공정

1차 알루미늄 양극산화를 통해 제작된 알루미늄의 포어들은 균일하지 못하고 잘 정렬되어있지 않다. 그래서 2차 양극산화를 하기 위해 1차 양극산화로 생성된 알루미늄을 제거해야 한다. 알루미늄을 제거를 위해 크롬산(1.8wt%)과 인산(6wt%)을 사용하여 65 $^{\circ}$ C에서 1시간 수행하였다(Fig.1-step3).

### 2.4 2차 알루미늄 양극산화공정

1 차 알루미늄 양극산화와 식각공정을 통해 얻은 마스터의 표면에 나노 크기의 반구형패턴(hemisphere pattern)이 나타나게 된다. 이 마스터를 가지고 1 차 양극산화 공정과 유사하게 2 차 알루미늄 양극산화를 수행한다. 0.04M의 수산(oxalic acid) 용액에서 60V, 10 분간 수행하였다(Fig.1-step4). 1 차 양극산화를 하여 알루미늄의 표면에 반구 모양의 패턴이 형성되어있어 2 차 양극산화를 수행하면 알루미늄의 포어가 수직으로 성장하며 균일한 나노 크기의 패턴을 얻는다[6].

### 2.5 포어 와이드닝(Pore widening)공정

2차 알루미늄 양극산화를 한 다공성 알루미늄의 포어 크기를 확장하기 위한 공정으로 0.1M 인산(phosphoric acid) 용액에 30 $^{\circ}$ C, 2시간 수행하였다(Fig.1-step4). 시간의 증가에 따라 포어(pore)의 크기가 증가하였으며 일정 시간 이상에서는 알루미늄이 완전히 파괴되는 현상을 보였다.

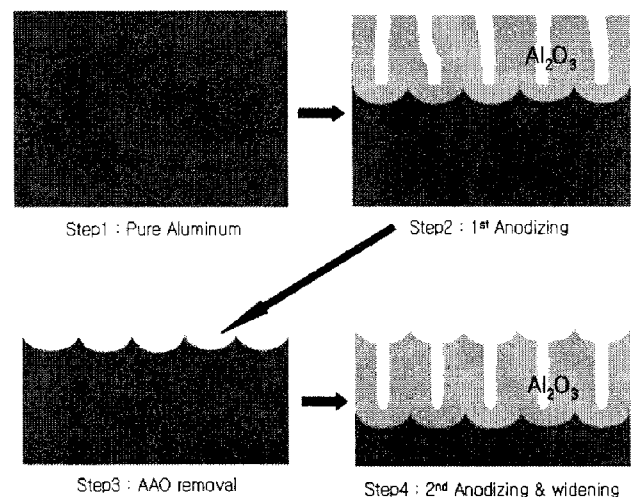


Fig. 1 Fabrication process of the Anodized Aluminum Oxidation (AAO)

### 3. 결과 및 토의

Fig.2는 식각공정으로 알루미나 제거 후 성분분석결과이다. 결과에서 보듯이 알루미나가 모두 제거되었음을 보여준다. Fig.3(A)는 2차 AAO 와 포어 와이드닝을 수행한 결과이다. 식각공정을 통해 드러났던 알루미나표면의 패턴과 유사하게 알루미나가 생성됨을 알 수 있다.

알루미나 양극산화로 얻은 알루미나는 규칙적 또는 불규칙적으로 배열된 나노미터(nm) 크기의 포어들을 가지고 있다. 포어의 직경 및 포어간 거리는 수~수백 나노미터 범위이며, 양극산화의 전압, 용액의 종류, 농도 및 온도 등을 변화시키면 포어들의 크기(dimension)를 재현성있게 조절할 수 있다. 또한 공정 시간에 따라 조절이 가능하며 길이/지름의 비(aspect ratio)가 큰 기공을 손쉽게 얻을 수 있다[6]. 즉, 양극산화의 조건을 다양하게 변화시켜 포어의 크기와 간격 등을 조절 할 수 있다.

Fig.3(C)와 Fig.4(B)의 SEM 사진에서 포어의 모양이 Fig.3(A)의 모양과 다르게 관찰된다. 이유는 1차 양극산화의 전압조건이 90V이고 2차 양극산화의 전압조건이 60V이기 때문에 2차 양극산화로 생성된 포어의 크기가 1차 양극산화로 생성된 포어의 크기가 작기 때문이라 판단된다[6].

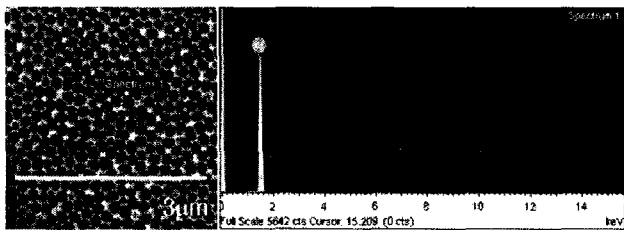


Fig. 2 EDS results after AAO removal

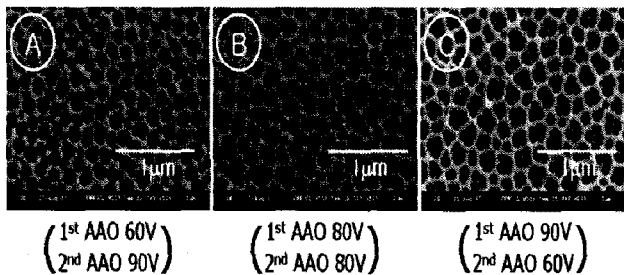


Fig. 3 SEM images of second AAO

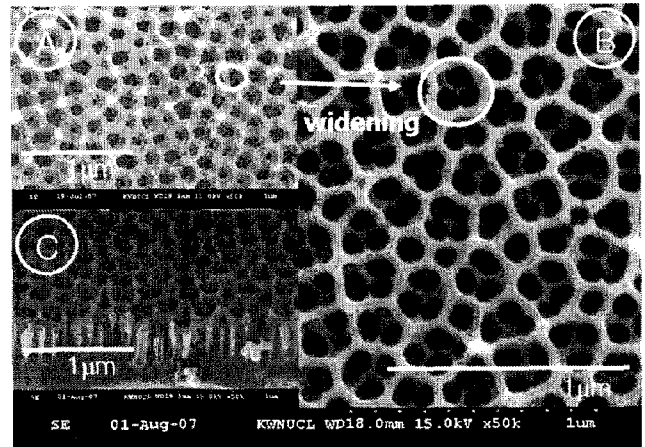


Fig. 4 (A) Surface of 2<sup>nd</sup> AAO(0.04M oxalic acid, 60V, 10min at 4℃), (B) Result of pore widening(0.1M phosphoric acid, 120min at 30℃), (C) Cross-sectional view of 2<sup>nd</sup> AAO after pore widening treatment(0.1M phosphoric acid, 120min at 30℃)

### 4. 결론

본 연구에서는 양극산화와 식각공정, 확장공정을 통하여 나노 패턴의 마스터를 제작하였으며, 전압 증가에 따른 포어 크기의 증가와 공정 시간을 단축하였다. 또한 대면적에 균일한 포어를 제작하였다. 이렇게 제작된 마스터를 이용하여 핫엠보싱(hot-embossing) 공정이나 전주(electro-forming)를 이용하여 값싼 나노 마스터를 제작할 수 있고, 이 마스터를 이용하여 필터분야, 광학분야와 같은 여러분야에 응용할 수 있을 것이다.

### 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(06K1410-00511)에 의해 수행되었습니다. 또한 이 연구에 참여한 연구자는 '2단계 BK21 사업'의 지원비를 받습니다.

### 참 고 문 헌

- [1] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh and H. Asoh, 1997, Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, J. of Appl. Phys., Vol. 84, No. 11, pp. 2770-2772.
- [2] J. Suh and J. Lee. , 1999, Yield characterization of

- metals with transversely isotropic plastic properties, *Applied Physics Letter*, Vol. 75, pp. 2047~2049.
- [3] O. Lee, S. Hwang, S. Jeong, P. Lee, K. Lee, 2004, Synthesis of carbon nanotubes with identical dimensions using an anodic aluminum oxide template on a silicon wafer, *Synthetic Metals*, Vol. 148, pp. 263-266.
- [4] A. P. Li, F. Muller, A. Biner, K. Niesch and U. Gosele, 1988, Hexagonal pore arrays with a 50-420nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, *J. of Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 11, pp. 6023-6026.
- [5] S. K. Hwang, S. H. Jeong, H. Y. Hwang, O. J. Lee and K. H. Lee, 2002, Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 19, No. 3, pp. 467-473.
- [6] O. Jessensky, F. Müller and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, No. 72, pp. 1173