

# 저온 양극산화공정을 이용한 반사 방지용 폴리머 마스터 제작

신흥규<sup>†</sup> · 권종태\* · 서영호\* · 김병희\* · 박창민\*\* · 이재숙\*\*

Polymer master fabrication for antireflection using low-temperature AAO process

Honggue Shin, Jongtae Kwon, Youngho Seo, Byeonghee Kim, Changmin Park, Jaesuk Lee

**Key Words :** Low-temperature AAO(저온양극산화), Porous master(다공성마스터), Antireflection(AR)

## Abstract

A simple method for the fabrication of porous nano-master for antireflective surface is presented. In conventional fabrication methods for antireflective surface, coating method with low refractive index has usually been used. However, it is required to have high cost and long times for mass production. In this paper, we suggested the fabrication method of antireflective surface by the hot embossing process using the porous nano patterned master on silicon wafer fabricated by low-temperature anodic aluminum oxidation. Through multi-AAO and etching processes, nano patterned master with high aspect ratio was fabricated at the large area. Pore diameter and inter-pore distance are about 150nm and from 150 to 200nm. In order to replicate anti-reflective structure, hot embossing process was performed by varying the processing parameters such as temperature, pressure and embossing time etc. Finally, antireflective surface can be successfully obtained after etching process to remove selectively silicon layer of AAO master.

기호설명

$\lambda$ : 파장

Pi: 포어 간격

## 1. 서론

지난 십여 년간 알루미늄 양극산화 (anodic aluminum oxidation)는 탄소 나노 튜브(CNT), 나노 와이어 및 닷(nano dots), 나노 마스크, 몰드 등의 템플릿으로 다양하게 사용되거나 응용되었다 [1]. 특히, 나노 마스크나 몰드로 사용될 경우, 기존 규칙적인 나노 패턴을 위해 사용되던 이빔 리소그래피(E-beam lithography)나 실리콘을 이용한 반도체 식각 공정에 비하여 적은 예산과 시간으로 간단하게 잘 정렬되고 균일한 나노 구조물을 쉽게 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다 [2].

알루미늄 양극산화 공정을 이용하여 제작된 나노 포어(pore)의 크기와 포어를 구성하는 포어벽(pore wall)의 두께는 전압, 전해액, 온도에 의해 결정된다. 특히, 알루미늄에 공급되는 전압의 크기에 따라 포어의 크기가 결정된다고 앞선 연구자들에 의해 밝혀졌다 [3]. 저전압(30~50V)에서 오랜 시간동안 양극산화 공정을 통하여 100nm 이하의 규칙적인 포어를 얻는 공정을 일반 양극산화 (MA: Mild Anodizing)라 한다. 100V 이상의 고전압에서 짧은 시간 동안 알루미늄 양극산화를 하는 공정을 경질 양극산화 (HA: Hard Anodizing)이라 하며, 포어가 불규칙하거나 거의 발생하지 않으며, 일반적으로 두꺼운 산화막을 생성하는데 이용된다. 하지만 최근 일반 양극산화와 경질 양극산화공정을 적절히 혼합하여 수산화물로 200nm 이상의 규칙적인 포어 크기와 간격을 갖는다는 연구결과가 발표되었다 [4].

본 연구에서는 기존 양극산화공정을 위하여 사용되는 30 $\mu$ m 이상의 알루미늄 박판 대신에 실리콘 위에 1 $\mu$ m의 두께로 알루미늄이 증착된 재료를 이용하여 나노 포어를 형성하는 공정을 연구하였다. 이 공정을 통해 얻은 나노 포어 패턴을 이용하여 실리콘 기판에 폴리머를 증착하고, 이 폴리머를 에칭하여 나노 구조물을 형성하는 공정을 연구하였다. 이 공정을 통해 얻은 나노 구조물을 이용하여 반사 방지용 폴리머 마스터를 제작하는 공정을 연구하였다. 이 공정을 통해 얻은 나노 구조물을 이용하여 반사 방지용 폴리머 마스터를 제작하는 공정을 연구하였다.

본 연구에서는 기존 양극산화공정을 위하여 사용되는 30 $\mu$ m 이상의 알루미늄 박판 대신에 실리콘 위에 1 $\mu$ m의 두께로 알루미늄이 증착된 재료를 이용하여 나노 포어를 형성하는 공정을 연구하였다. 이 공정을 통해 얻은 나노 포어 패턴을 이용하여 실리콘 기판에 폴리머를 증착하고, 이 폴리머를 에칭하여 나노 구조물을 형성하는 공정을 연구하였다. 이 공정을 통해 얻은 나노 구조물을 이용하여 반사 방지용 폴리머 마스터를 제작하는 공정을 연구하였다.

<sup>†</sup> 강원대학교 기계·메카트로닉스공학과

E-mail : rushhong@kangwon.ac.kr

TEL : (033)244-8910 FAX : (033)257-4190

\* 강원대학교 기계·메카트로닉스공학부

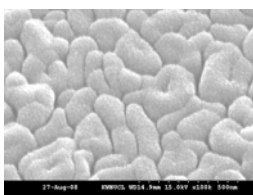
\*\* (주) 제이엠아이

를 사용하여 고전압, 저온에서 나노 포어를 형성하였다. 반복된 양극산화공정과 에칭공정을 통하여, 제작된 나노 템플릿은 핫 엠보싱 공정의 나노 스탬프로 사용하여 폴리머를 복제하였다. 복제된 폴리머 마스터는 전해도금으로 니켈로 복제하여 반사 방지면의 몰드로서의 사용 타당성을 검증하였다.

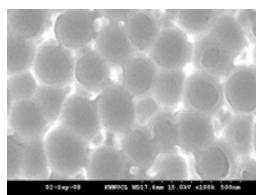
## 2. 양극산화공정

### 2.1 1차 고전압-저온 양극산화

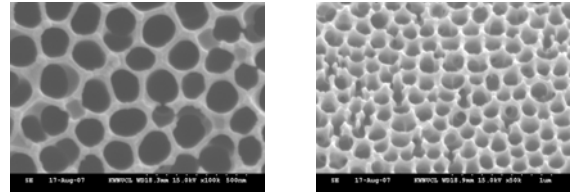
본 연구에서는 기존 양극산화공정에 사용되는 30 $\mu\text{m}$  이상의 알루미늄 박판 대신에 실리콘 위에 1 $\mu\text{m}$ 의 두께로 증착된 알루미늄을 사용하였다. 따라서, 표면 거칠기 향상 및 오염부분의 제거를 위한 전해연마(electro-polishing) 공정이 배제되었으며, 입자가 고른 박막을 사용함에 따라 광학적 표면 거칠기를 확보할 수 있다. 하지만 1 $\mu\text{m}$  박막두께의 제한이 있기 때문에, 많은 양의 산화막을 생성할 수 없으며, 기존에 오랜 시간에 걸쳐 하던 양극산화공정을 수 분 내로 완료해야 한다. 양극산화공정을 위한 대전극(count-electrode)으로 백금(Pt)을 사용하였으며, 알루미늄박막에 직접 온도를 가하는 방식을 사용하였다. 사용된 전해액은 0.04M 수산(oxalic acid)이며, 인가 전압은 80V에서 200V까지 공급하였다. 또한, 온도는 쿨링 플레이트(cooling plate)를 이용하여 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 양극산화를 2분간 수행하였다 (Fig. 1(a)). 0 $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서는 전해액의 낮은 몰농도로 인하여 이온반응이 저하되었으며, 포어의 생성 유무가 불균일 하였다. 하지만, 기존 4 $^{\circ}\text{C}$ , 120V 이상에서는 알루미늄이 전부 알루미늄으로 바뀌거나 높은 반응물로 인하여 실리콘 층이 드러나는 문제가 발생한 것과는 달리, 적은 이온 반응으로 인하여 1 $\mu\text{m}$  두께의 알루미늄 범위 내에서 여유 있게 양극산화공정을 수행할 수 있었다. 하지만 보다 정제되고 반복적인 실험이 요구되는 바이다. Fig. 2는 수산 전해액의 몰농도에 따른 포어의 크기를 나타낸 그래프이다. 몰농도가 높을수록 이온반응이 증가하여 전압의 증가에 따라, 포어의 성장을 촉진하는 것을 확인할 수 있다.



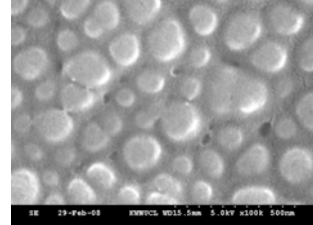
(a) 1st anodizing



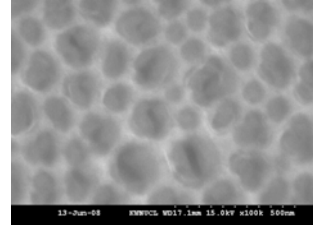
(b) alumina removal



(c) 2nd anodizing & pore widening



(d) polymer master by hot embossing



(e) nickel replica by electro-plating

Fig. 1 Fabrication of polymer master & nickel replica

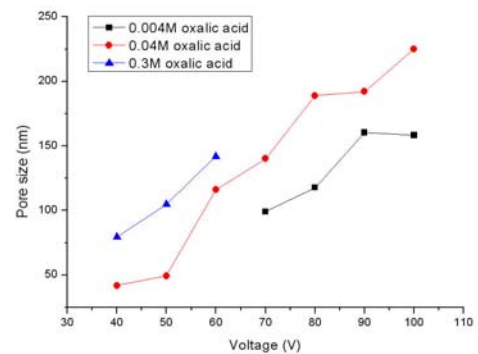


Fig. 2 Pore size w.r.t. concentration of oxalic acid

### 2.2 베이스 패턴 제작

1차 양극산화공정을 통하여 제작된 기판은 크롬산(1.8wt%)과 인산(6wt%) 혼합액을 사용하여 65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 담가져 표면에 생성된 알루미늄나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )를 제거하였다 (Fig. 1(b)). 온도가 감소함에 따라 육각형 패턴의 셀간의 간격이 약간 증가함을 확인하였다.

### 2.3 2차 고전압-저온 양극산화 및 포어 확장

알루미늄 양극산화공정과 식각공정을 통하여 제작된 마스터의 표면에 직경이 대략 250nm의 반구형패턴(hemisphere pattern)이 나타나게 된다. 2차 양극산화는 반구형의 패턴 위에 직접적으로 1차 양극산화공정과 동일한 조건하에서 수행하였

다. 또한, 2 차 양극산화공정으로 제작 된 다공성 알루미늄의 포어 크기를 확장하기 위한 공정으로 0.1M 인산(phosphoric acid) 용액에 30°C, 2 시간 수행하였다 (Fig. 1(c)). 시간의 증가에 따라 포어의 크기가 증가하였으며 일정 시간 이상에서는 알루미늄이 완전히 용해되거나 포어간의 결합(merging)이 심하게 발생하였다.

앞서 언급한 고전압-저온 양극산화공정에 의해 제작된 나노 템플릿은 폴리머 마스터 제작을 위한 핫 엠보싱 공정에서 몰드 스탬프로 이용하였다.

### 3. 핫 엠보싱 공정을 이용한 폴리머 마스터 복제

#### 3.1 핫 엠보싱 공정

핫 엠보싱(hot embossing) 공정은 10nm 이하의 분해능을 가지며 재현성도 뛰어나고, 재료처리량이 크며, 매우 경제적인 공정이다 [5]. Fig. 3은 핫 엠보싱 공정의 개략도이다. 이 공정은 폴리머를 유리전이온도( $T_g$ ) 이상으로 가열하여 몰드(mold) 형성 후, 이를 압축하여 폴리머를 변형시키는 방법으로 마스터와 열가소성 폴리머와의 열적·기계적 물성의 차이를 이용한다.

본 연구에서 사용된 핫 엠보싱 시스템은 압력 조절을 위한 공압기, 온도 조절을 위한 가열블록과 기타 온도센서로 구성되어있다. 나노 패턴은 온도 변화에 따라 패턴의 전사성이 변화하기 때문에 온도의 정확한 설정이 중요하다. 정밀한 온도 보상을 위하여 열화상 카메라를 이용하여 사용된 몰드 스탬프와 가열 블록 간의 온도를 측정 및 보상하였다.

#### 3.2 폴리머 마스터 복제

양극산화공정을 통하여 제작된 다공성 나노 템플릿의 복제를 위하여, 핫 엠보싱(hot embossing) 공정을 이용하였다. 사용된 폴리머 재료는 유리전이 온도 104°C의 PMMA를 사용하였다. 핫 엠보싱 공정 조건으로는 압력(12.5MPa), 109°C의 온도에서 2분간 성형하였다. 이형온도는 90°C에서 수행하여 최종적인 폴리머 마스터를 제작하였다 (Fig. 1(d)).

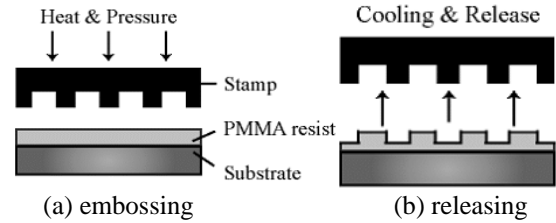


Fig. 3 Schematic illustration of hot embossing process

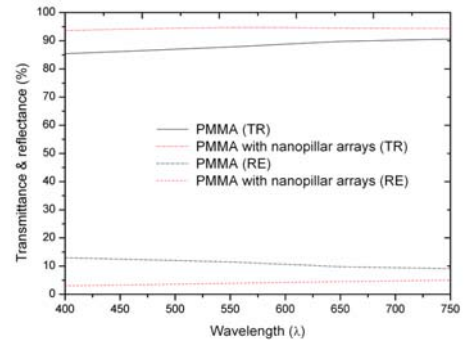


Fig. 4 Reflectance-transmittance curves of periodic nanopillar arrays on PMMA

#### 3.3 폴리머 마스터 복제

양극산화공정을 통하여 제작된 다공성 나노 템플릿의 복제를 위하여, 핫 엠보싱(hot embossing) 공정을 이용하였다. 사용된 폴리머 재료는 유리전이 온도 104°C의 PMMA를 사용하였다. 핫 엠보싱 공정 조건으로는 압력(12.5MPa), 109°C의 온도에서 2분간 성형하였다. 이형온도는 90°C에서 수행하여 최종적인 폴리머 마스터를 제작하였다 (Fig. 1(d)).

#### 3.4 폴리머 마스터의 패턴 분석

핫 엠보싱에 의해 전사된 나노 패턴은 107°C까지 패턴의 전사가 나타나지 않았으나, 109°C부터 약 180±20nm의 직경을 갖는 나노 필라(nanopillar)가 폴리머 상에 형성되었다 (Fig. 1(d)). 또한, 패턴의 높이는 약 45±10nm로 0.3 정도의 낮은 종횡비를 갖는 나노 패턴이다. 다공성 나노 마스터의 큰 포어(175±25nm)까지는 전사가 되었으나, 그 내부의 작은 포어(90±10nm)까지는 폴리머가 채워지지 않았다. 참고로 큰 포어의 높이는 약 60±10nm이며, 핫 엠보싱에 의한 폴리머 전사상기 온도 조건에서 약 78% 정도가 전사되었음을 알 수 있었다. 111°C 이상의 온도에서는 다공성 나노 마스터와 PMMA가 이형되지 않았다. 이는 온도가 상승함에 따라 폴리머의 유동성이 증가하여 다공성 나노 마스터 내부의 작은 포어 안까지 폴리머가 채워져 물리적인 이형이 불가능하였다. 마스터와 폴리머의 이형을 위하여 실리

콘 에칭 용액인 TMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)를 80°C 에서 24 시간 동안 실리콘을 용해하여 PMMA 를 이형할 수 있다. 또한, PMMA 는 TMAH 용액에 용해되지 않기 때문에 나노 패턴을 물리적·화학적인 손상 없이 이형할 수 있다.

### 3.5 폴리머 마스터의 광학적 평가

햇 엠보싱에 의해 전사된 반사방지면은 스펙트럼로미터(UV-2450 spectrometer, SHIMAZU Scientific Instruments, wavelength ( $\lambda$ ) range; 200~800nm)로 반사율과 투과율을 분석하였다. Fig. 4 에서와 같이, 나노 패턴이 없는 PMMA 의 경우, 반사율(R)과 투과율(T)은 파장이 350nm 에서 750nm 로 증가함에 따라 13~9%, 85~90%로 각각 측정되었다. 참고로 이상적인 투과·반사의 관계식은  $T+R=1$  을 만족시켜야 한다. 1~2% 는 측정환경에 의해 발생하는 손실율(loss ratio)이다.

나노 패턴이 성형된 PMMA 의 경우, 반사율은 3~5%로 감소하였으며, 투과율은 93%로 증가하였다. 이는 투과된 빛의 파장대 이하의 크기 ( $\ll 200\text{nm}$ )를 갖는 주기적인 나노 구조물은 넓은 파장대에서 반사율을 감소시킬 수 있다고 이론에 부합한다 [6]. 광학적인 분석을 통해서 양극산화로 제작된 다공성 나노 마스터를 이용하여 성형된 반사 방지면은 기존의 코팅 방법이나 포토리소그래피에 의해서 제작된 주기적인 나노 패턴에 비해 값싸고 짧은 시간으로 반사 방지면을 제작할 수 있다.

### 3.6 전주도금을 이용한 니켈 복제

양극산화공정과 햇 엠보싱 공정에 의해 제작된 폴리머 마스터를 사출성형의 몰드 스탬프로 사용하기 위하여, 전주도금을 이용하여 니켈을 복제하였다. Fig. 1(e)는 니켈 전주도금에 복제된 다공성 패턴을 보여준다. 이는 앞서 언급한 양극산화공정에 의해 제작된 패턴과 유사함을 보여준다.

## 4. 결론

본 연구에서는 고전압-저온 양극산화공정과 식각 공정을 통하여, 나노 사이즈의 다공성 나노 마스터(porous nano-patterned master)를 제작하였다. 제작된 나노 마스터는 햇 엠보싱 공정을 이용하여 온도, 압력, 시간 등에 따른 조건하에서 성형 시험을 수행하였으며, 성형 결과를 바탕으로 FE-SEM 으로 측정하여 폴리머 상에 전사된 나노 패턴을 분석하였다. 복제된 폴리머 마스터는 전주

도금을 통하여 니켈로 복제하여 최종적인 몰드 스탬프로를 제작하였다.

## 후 기

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

## 참고문헌

- (1) Suh, J. and Lee, J., 1999, "Highly ordered two-dimensional carbon nanotube array," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, pp. 2047~2049.
- (2) Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M. and Asoh, H., 1997, "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, No. 19, pp. 2770~2772.
- (3) Li, A., Müller, F., Bimer, A., Nielsch, K. and Gösele, U., 1998, "Hexagonal pore arrays with a 50-420nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, pp. 6023~6026.
- (4) Lee, W., Ji, R., Gösele, U. and Nielsch, K., 2006, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization", *Nature Materials*, Vol. 5, pp. 741~747.
- (5) Hecke, M., Bacher, W. and Muller, K., 2000, "Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures", *Sensor. Actuat. A-Phys.*, Vol. 83, No. 1, pp. 130~135.
- (6) Koo, H., Yi, D., Yoo, S. and Kim, D., 2004, "A snowman-like array of colloidal dimmers for antireflecting surfaces", *Adv. Mat.*, Vol. 16, No. 3, pp. 274~277.