

전기화학적 마이크로머시닝 기술을 이용한 균일한 니오븀 표면 에칭 연구

김경민 · 유현석 · 박지영 · 신소운 · 최진섭[†]

인하대학교 화학공학과
(2013년 9월 23일 접수, 2013년 10월 21일 심사, 2013년 11월 11일 채택)

Homeogenous Etched Pits on the Surface of Nb by Electrochemical Micromachining

Kyungmin Kim, Hyeonseok Yoo, Jiyoung Park, Sowoon Shin, and Jinsub Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Icheon 402-751, Korea
(Received September 23, 2013; Revised October 21, 2013; Accepted November 11, 2013)

본 연구에서는 micro-contact printing을 통하여 니오븀 호일 표면 위에 균일한 에칭 pits를 형성하였다. 균일한 보호층을 형성하고자 전해연마의 효과를 확인하였으며, 기존의 O₂ 플라즈마 공정 없이 손쉽게 균일한 에칭 pits를 형성시킬 수 있는 조건을 확인하였다. 메탄올 혼합 전해질을 사용하여 10 min 동안 에칭을 진행한 결과 니오븀 호일 표면 위에 지름과 간격이 각각 10 μm와 5 μm로 잘 정렬된 에칭 pits를 관찰하였다.

We describe the preparation of highly-ordered etching pits on the Nb foil through a micromachining. The effects of electrochemical polishing on the formation of uniformly-patterned protective epoxy layer was investigated. Unlike the previous process using O₂ plasma, well-ordered etched pits were prepared without any dry processes. As a result, the Nb foil with the well-ordered pits of 10 μm × 5 μm could be obtained by electrochemical etching in methanolic electrolytes for 10 min.

Keywords: electrochemical etching, Nb etching, micro-contact printing, epoxy

1. 서 론

최근 전자 산업에서는 금속 표면을 1~999 μm 크기로 제어하는 표면 제어 기술이 관심을 받고 있다. 특히 thin film patterning 중 전기화학적 마이크로머시닝(electrochemical micromachining, EMM)은 보호층이 형성되지 않은 부분을 선택적으로 빠르게 용출을 일으킬 수 있다는 장점으로 주목받고 있다[1-5]. 일반적인 전기화학적 에칭과 비교하면 EMM은 마이크로 또는 매크로 단위의 모양을 더 정교하게 빠른 시간 안에 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 전자 산업 뿐 아니라 화학공정[6-8], 우주 산업[9,10], 의학 산업[11,12], 군사 산업[13,14] 등 그 적용 가능한 산업이 다양하다는 점에서 기대되는 기술이다. 전통적인 머시닝 기술은 도구의 마모 그리고 열이 많이 발생하는 문제점을 가지고 있기 때문에, 복잡한 구조를 제어하는데 어려움이 있었다[15].

이에 반해 비전통적인 머시닝 기술은 크게 레이저 가공(laser beam machining, LBM), 미세 방전 가공(electro discharge machining, EDM), 전자 빔 가공(electron beam machining, EBM), 전기화학적 마이크로머시닝으로 나눌 수 있다[16-20]. 이 중 EMM은 1929년 Gusseff에 의해 연구되기 시작했는데, 양극과 음극 사이에 전해질을 넣은 뒤 전류/

전압을 가해 음극 표면을 선택적으로 용출시키는 기술을 지칭한다 [21,22]. 이 기술은 도구의 강도, 마모, 거칠기에 상관없이 높은 정확성 및 소재 제거율(material removal rate, MRR), 빠른 머시닝 시간, 환경 안전성, 빛나는 표면 처리 및 구조 제어가 쉽다는 장점을 가지고 있다 [23]. 이러한 특징으로 인해 니오븀, 타이타늄, 구리 합금, 초합금 그리고 스테인리스 강 등도 머시닝이 가능하다는 특징을 가진다[24,25].

EMM은 제어하고자 하는 머시닝 모양의 경사 모양을 갖는 보호층을 음극 표면에 형성시키고, 보호층이 없는 부분만 전해질에 노출시켜 선택적으로 용출시킨다[15,26]. 보호층의 크기와 모양을 제어하기 위해 포토 리소그래피 기술이 사용되는데, 이 기술이 발전됨에 따라 수 마이크로 크기의 표면 모양 제어가 가능해졌고 높은 aspect ratio를 가지게 되었다[27]. 또한 진공 과정이 없어 낮은 공정 가격 측면과 다른 머시닝 기술에 비해 높은 정확성을 갖는 장점을 가지고 있어 앞으로 산업에서 중요한 역할을 할 것이라고 기대되는 기술이다. 게다가 전기화학적 공정은 재료의 증착이나 제거 시 매우 높은 정확성을 가지고 있어 폐기물이 덜 발생한다는 점에서 환경적으로도 매력적인 기술이다.

니오븀는 밴드 갭(band gap)이 넓고(3.4~5.3 eV), 유전율(ε~40)이 알루미늄(ε~7)에 비해 크고 전기적 성질이 안정하여 전기화학 센서, 촉매, 바이오센서, 전해 커패시터, 태양전지 등 다양한 분야에서 활용되고 있다[28-30].

본 연구에서는 포토 리소그래피 기술을 이용해 정렬된 마이크로 크기의 패턴을 갖는 마스크를 만든 뒤 니오븀 표면 위에 UV-curable 에폭시를 이용해 micro-contact printing 방법으로 보호층을 형성하였

[†] Corresponding Author: Inha University
Department of Chemical Engineering
100 Inharo, Nam-gu, Icheon 402-751, Korea
Tel: +82-32-860-7476 e-mail: jinsub@inha.ac.kr

다. 마이크로 크기의 잘 정렬된 패턴을 갖는 에칭 pits를 얻기 위해 전압, 시간, 전해질 등의 조절하여 정렬된 에칭 pits를 갖는 니오븀을 제작하였다.

2. 실험

니오븀 호일 위에 정렬된 마이크로 크기의 패턴을 갖는 에칭 pits를 얻기 위해서, 포토 리소그래피를 통해 제작된 $8\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ 웨이퍼를 사용하였다. 우선, 소프트 스탬프를 만들기 위한 전처리 과정으로 silanization 처리를 진행하였다. 이를 위해 제작된 웨이퍼와 $8\ \mu\text{L}$ 의 (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrooctyl) trichloro silane (Gelest)를 진공 챔버에 넣고 6.7×10^{-2} Pa 압력을 1 h 동안 유지하였다. Silanization 처리 한 웨이퍼와 poly dimethylsiloxane (PDMS, DC-184, Silicone Elastomer)를 이용하여 크기 $8\ \mu\text{m}$, 간격 $12\ \mu\text{m}$ 그리고 높이 $4\ \mu\text{m}$ 의 정렬된 기둥을 갖는 PDMS 스탬프를 제작하였다.

니오븀 호일(두께 = $0.25\ \text{mm}$, 순도 99.9%, Goodfellow)을 초음파 세척기를 사용하여 아세톤에서 15 min, 에탄올에서 10 min 그리고 증류수에서 5 min 동안 세척하고, 오븐을 이용하여 건조시켰다.

건조시킨 니오븀 호일과 PDMS 스탬프와의 균일하게 접촉할 수 있는 평평한 표면을 만들기 위해 1 M H_2SO_4 /methanol의 혼합용액을 사용하여 $-10\ ^\circ\text{C}$ 에서 10 min 동안 전해연마를 진행하였다. 평평하게 전해연마 된 니오븀 호일 표면위에 보호층을 형성하기 위해 UV-Curable epoxy (NOA 60, Norland)를 수 마이크로 양을 니오븀 호일 위에 떨어뜨린 후 PDMS 스탬프를 직접 접촉시키면서 균일한 힘을 가하는 micro-contact printing 방법을 사용하였다. 기존의 micro-contact 방법 후 남아있는 epoxy를 제거하기 위한 O_2 플라즈마 처리 방법을 보완하기 위해 epoxy와 아세톤(99.5%, Samchun Chemical)을 1 : 1 무게비율로 혼합하여 사용하였다. 떨어뜨린 epoxy를 UV-lamp를 이용하여 2 h 동안 경화시켰다. 전해연마된 니오븀 호일 표면을 위해 원자전자현미경 (AFM, Nanofocus, South Korea)을 사용하여 관찰하였다.

균일하게 패턴된 니오븀를 전기화학적으로 에칭하기 위하여 불산 (0.99 vol%)이 소량 함유된 메탄올(99.9%, Aldrich), 에탄올(99.9%, Aldrich), 프로판올(99.9%, Aldrich) 혼합 전해질을 사용하였다. 전기화학적 에칭은 $50 \sim 100\ \text{V}$ 전압 범위에서 5, 10, 30 그리고 60 min 동안 $20\ ^\circ\text{C}$ 에서 진행하였다. Power supply (SourceMeter 2400, Keithley)와 컴퓨터를 사용하여 패턴 된 니오븀를 working 전극, Pt mesh를 counter 전극으로 구성하는 2-전극 장치를 사용하였다. 에칭된 니오븀 호일 표면의 특성은 주사전자 현미경(FE-SEM, 4300S, Hitachi, Japan)으로 모양과 크기를 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 UV-curable 에폭시를 이용해 니오븀 호일 표면 위에 균일한 hole 패턴을 갖는 보호층을 형성하는 micro-contact printing 방법을 나타내었다[31]. 먼저, 잘 정렬된 pillar type PDMS를 제작하기 위해 Figure 1(a)에서 보는 바와 같이 silanization 처리한 hole type wafer에 PDMS를 molding한 후, Figure 1(b)처럼 wafer로부터 PDMS를 분리시켰다. 분리된 PDMS를 이용해 Figure 1(c)에서 보는 바와 같이 전해연마 한 니오븀 호일 표면에 epoxy와 acetone이 혼합된 용액을 떨어뜨린 후 PDMS 스탬프를 균일한 압력을 가하면서 UV lamp를 이용해 경화시켰다. 혼합 용액을 사용함으로써, 에폭시의 점도를 낮춰 기존의 micro-contact printing 방법의 O_2 플라즈마 처리가 필요하지 않은 새

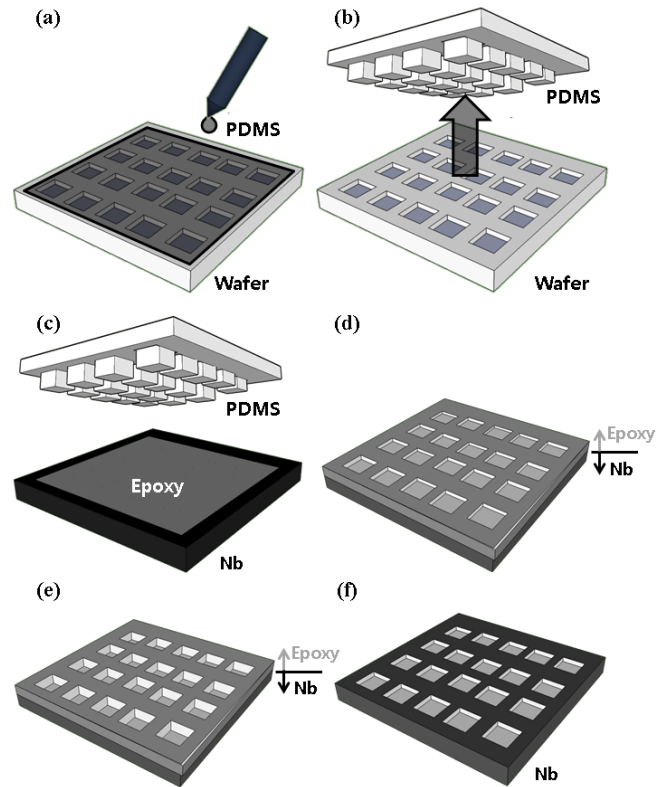


Figure 1. A schematic diagram of micro-contact printing and subsequent electrochemical etching for fabrication of highly-arranged etched pits on niobium : (a) mold the PDMS on the hole type wafer, (b) replica formation of PDMS, (c) micro-contact printing, (d) pattern formation after separation of the PDMS stamp, (e) micro-machining by the electrochemical etching, and (f) formation of highly-ordered etched pits.

로운 방법을 개발하였다. Figure 1(d)는 에폭시가 경화된 후 PDMS 스탬프를 제거하면 니오븀 호일 표면 위에 균일한 패턴을 갖는 보호층이 형성된 것을 나타내었다. 이는 표면 사진(Figure 2(e))에서도 확인할 수 있다. Figure 1(e)는 보호층이 형성된 니오븀 호일을 이용해 에폭시가 없는 hole 부분만을 선택적으로 전기화학적 에칭을 진행하는 것을 나타내었다. Figure 1(f)는 에칭 후 에폭시를 제거하면 균일한 에칭 pits를 갖는 니오븀 호일을 나타내었다. 이는 표면 사진(Figures 4, 5)에서도 확인할 수 있다. Figure 2는 전자현미경 분석을 통해 확인한 웨이퍼(Figure 2(a), (b)), PDMS 스탬프(Figure 2(c), (d))와 니오븀 호일 위에 형성된 보호층(Figure 2(e)) 단면 사진이다. 단면 분석을 통해 각각 8, 12, $4\ \mu\text{m}$ 의 지름, 간격, 높이를 확인하였다. 포토 리소그래피를 이용해 hole type 웨이퍼를 제작하고 이를 이용해 pillar type PDMS 스탬프를 얻었다. 다시 이 PDMS 스탬프를 이용해 니오븀 호일 표면 위에 균일한 hole을 갖는 에폭시 보호층을 형성하였다. 보호층 형성 시 니오븀 호일 표면 위에 PDMS가 균일하게 접촉할 수 있도록 전해연마를 실시하였다. 전해연마 효과를 확인하기 위해 전해연마 하지 않은 니오븀 호일(Figure 3(a), (c), (e))과 전해연마 한 니오븀 호일(Figure 3(b), (e), (f))의 원자현미경 및 전자현미경의 결과를 비교해 보았다. 먼저 전자현미경 단면 사진 Figure 3(a), (b), (g)를 통해 전해연마 한 표면과 하지 않은 표면의 차이를 확연히 확인할 수 있었다. 전해연마를 하지 않은 니오븀 표면의 원자현미경 단면 사진(Figure

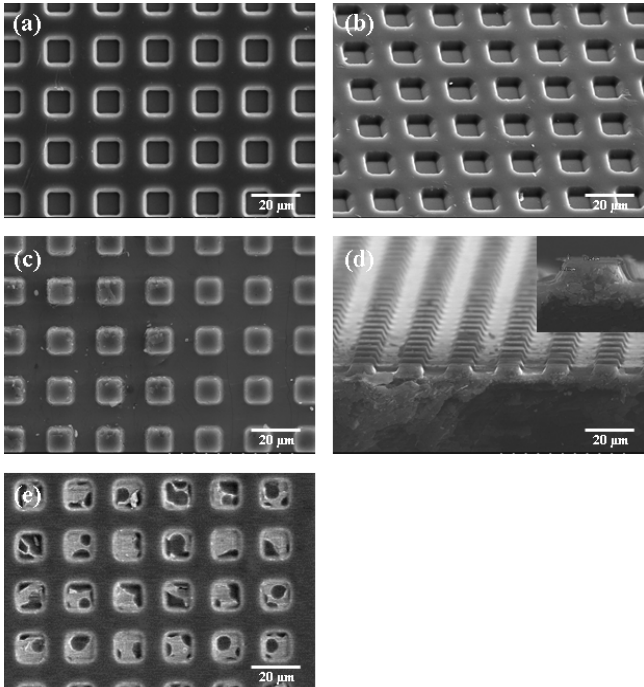


Figure 2. SEM images of wafer surface, PDMS, and epoxy film on polished niobium : (a) top view of wafer with a hole of $8 \times 12 \mu\text{m}$, (b) cross-sectional view of Figure 2(a), (c) top view of pillar type PDMS, (d) cross-sectional view of Figure 2(c), and epoxy film on a polished niobium foil.

3(c)과 전해연마를 실시한 표면(Figure 3 (d))의 단면 사진으로부터 더 정확히 평평한 니오븀 호일 표면을 확인할 수 있었다. 그리고 원자 현미경 표면 분석으로부터 표면에 있는 평균 높이차 분석을 할 수 있었는데, 전해연마를 실시하지 않은 경우(Figure 3(e)) 평균 150~180 nm 크기의 높이를 갖는 봉우리가 많은 반면 전해연마를 실시한 경우(Figure 3(f)) 평균 40~60 nm 크기를 갖는 봉우리를 갖는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3(g)는 전해연마를 실시한 니오븀 호일의 표면이다. 전해질에 노출된 하단 표면과 노출되지 않은 상단 표면의 확연한 차이를 볼 수 있다. 이러한 결과는 니오븀 호일 표면 위에 에폭시 층을 형성할 때 확연한 차이를 나타내었다. 전해연마를 하지 않은 경우 Figure 3(h)에서 보는 바와 같이 평평하지 않은 표면이 원인이 되어 PDMS 스탬프의 높이(4 μm) 보다 두꺼운 보호층이 형성되었다. 이와 다르게 전해연마를 실시한 경우 Figure 2(e)에서 볼 수 있듯이 보호층 표면에 전기화학적 에칭 시 전해질이 접촉할 수 있는 hole이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 각각 50 V (Figure 4(a), (b), (c)), 70 V (Figure 4(d), (e), (f)) 그리고 100 V (Figure 4(g), (h), (i))의 조건에서 전기화학적 에칭 후 관찰한 니오븀 호일 표면이다. 모든 혼합 전해질 조건(예를 들어, 메탄올 Figure 4(a), (d), (g), 에탄올 Figure 4(b), (e), (h) 그리고 프로판올 Figure 4(c), (f), (i))에서 균일한 에칭 pits를 확인할 수 있었다. 낮은 전압 조건(여기서는, 50 V 그리고 70 V)에서는 기준 에칭 pits 주변에 다른 에칭 pits들이 생기는 것을 확인할 수 있었고, 높은 전압 조건(여기서는, 100 V)에서는 기준 에칭 pits에 에칭이 집중되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 상대적으로 높은 전압이 니오븀 표면을 에칭시키는 F^- 이온을 더 강하게 끌어당긴 결과라고 예측할 수 있었다. 이는 지금까지 밝혀진 니오븀과 알루미늄의 전기화학적 에칭

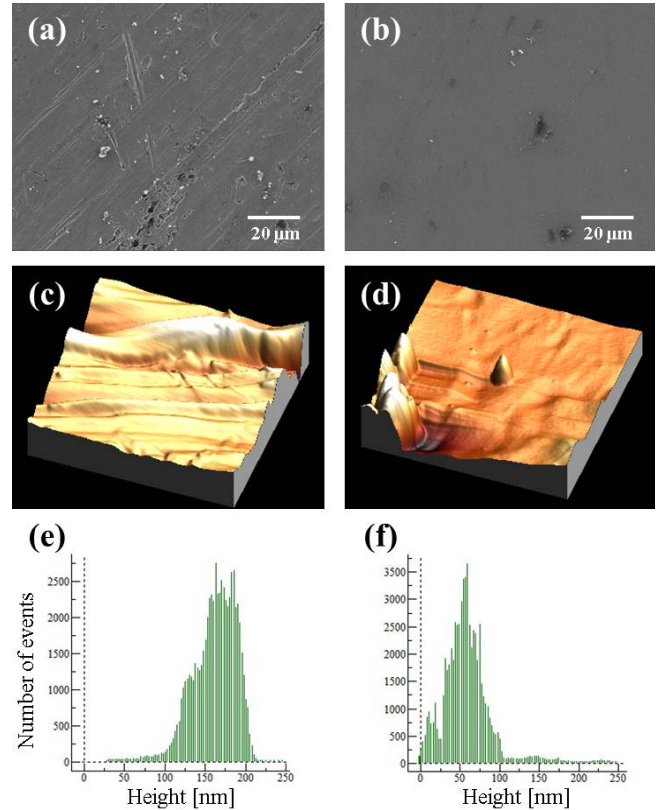


Figure 3. Top view of SEM images and AFM data of surface of niobium : ((a), (c), (e)) : before electrochemical polishing, ((b), (d), (f)) : after polishing, (g) a boundary of electrochemical polished and non-polished area, and (h) epoxy film on a non-polished niobium foil.

결과와 유사한 것을 알 수 있다[29]. 메탄올과 에탄올 혼합 전해질의 에칭 결과는 모양이나 지름 면에서 큰 차이가 나타나지 않았으나, 프로판올 혼합 전해질의 경우 Figure 2(e)에서 관찰할 수 있는 보호층의 hole과 가장 유사하게 에칭 pits가 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 전자현미경 단면 사진만으로도 구별 가능하게 에칭 pits의 깊이가 너무 낮은 것을 확인할 수 있었다. 그리고 시간 변화에 따른 에칭 특성 변화 실험을 진행하기 위해 우선적으로 최적조건을 설정해 보았다. 먼저, 메탄올과 에탄올의 에칭 특성이 큰 차이가 없고, 프로판올의 에칭 pits 깊이가 상대적으로 낮다는 점과 메탄올의 가격이 에탄올과 프로판올에 비해서 상대적으로 낮다는 장점으로 부터 전해질은 메탄올 혼합 전해질을 설정하였다, 그리고 각각 전압별로 에칭 특성이 크게 다르지 않다는 점으로부터 산업에서 유리한 낮은 전압인 50 V를 설정하였다. Figure 5는 메탄올 혼합 전해질을 사용해 50 V의 조건에서 각각 10 min (Figure 5(a)), 30 min (Figure 5(b)) 그리고 60 min (Figure 5(c))의 단면 사진이다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 지름과 간격이 각각 10 μm 와 5 μm 를 갖는 균일한 에칭 pits가 형성되었다. 이는 니오븀

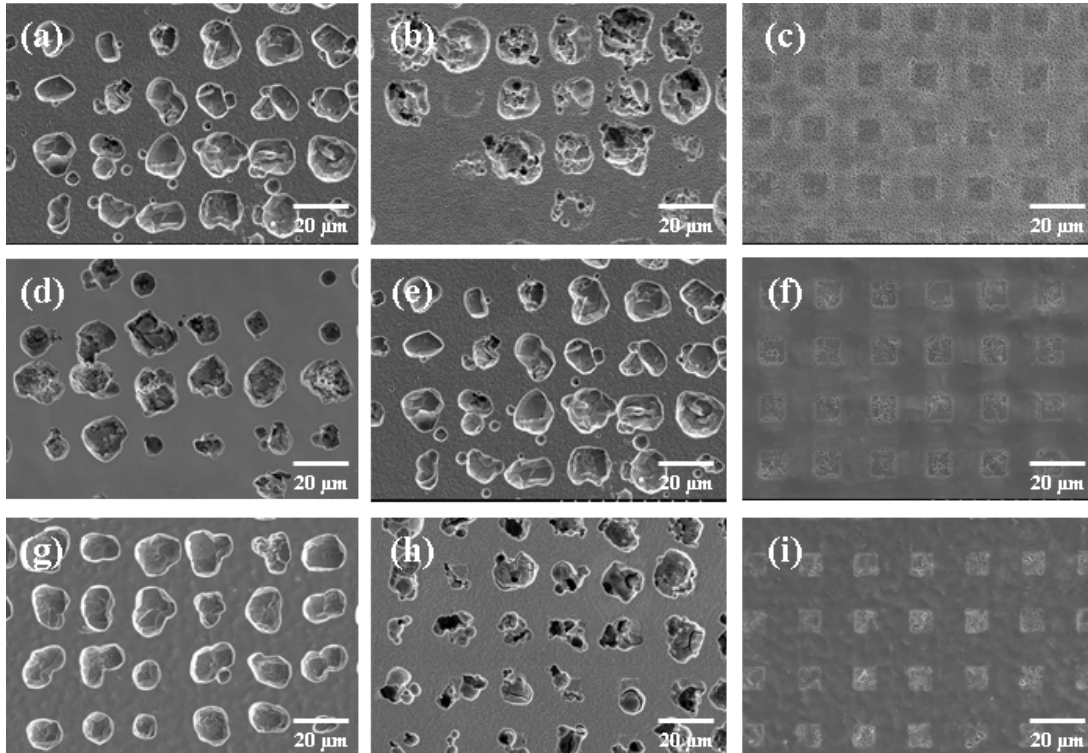


Figure 4. Top view of SEM images of highly-ordered Nb foils, which are etched for 5 minutes and 20 °C at 50 V ((a)~(c)), 70 V ((d)~(f)) and 100 V ((g)~(i)), respectively. The electrolytes are different : ((a), (d), (g)) in methanolic, ((b), (e), (h)) in ethanolic, and ((c), (f), (i)) in propanolic electrolytes.

호일 위에 올라간 보호층의 hole의 지름과 간격과 정확히 일치하지는 않지만 hole의 모양과 가장 유사한 균일한 에칭 pits를 얻을 수 있었다. 이는 보호층을 형성하지 않고 에칭한 결과(Figure 5(d))와 비교해 보면, 니오븀 호일 표면이 전기화학적 에칭 중 보호층의 hole 부분에서 혼합 용액과 접촉함으로써 에칭이 집중적으로 에칭되는 결과를 비교/확인할 수 있었다. 이는 포토리소그래피를 통해 제작되는 웨이퍼의 모양을 제어한다면 본 연구에서 진행한 균일한 패턴을 갖는 에칭 pits뿐만 아니라 다양한 모양 및 패턴을 갖는 에칭 pits를 니오븀 호일에 만들 수 있음을 의미한다. Figure 5(c)와 (d)의 결과로부터 전기화학적 에칭이 일정 시간을 지나면 에칭 pit의 지름이 지속적으로 커지면서 에칭 pits가 서로 만나는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 균일한 패턴이 유지되지 않았고, 이로 인해 보호층을 형성하지 않고 에칭을 진행한 결과와 유사한 단면 사진을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 니오븀 호일 표면에 균일한 에칭 pits를 제작하기 위해서, UV-Curable 에폭시를 사용해 전해연마 한 니오븀 호일 위에 보호층을 형성하였고, 이를 이용해 전기화학적 에칭을 실시한 다음 그 결과를 관찰하였다. PDMS 스탬프와의 접촉을 위해 전해연마 한 니오븀의 효과를 확인하였으며, 에폭시와 아세톤 혼합 용액을 사용함으로써 기존의 micro-contact printing 공정의 O₂ 플라즈마 처리 없이 보호층에 균일한 hole을 형성시킬 수 있었다. 니오븀 호일 표면 위에 균일한 에칭 pits를 형성하기 위한 최적 조건은 메탄올 혼합 전해질을 사용해 50 V의 조건에서 10 min간 전기화학적 에칭을 한 조건임을 확인하였다.

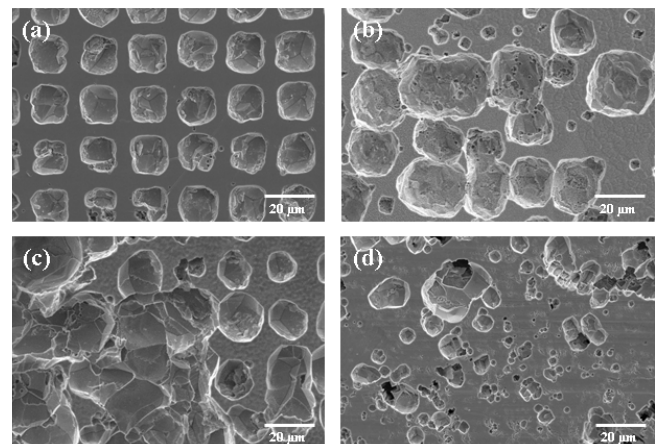


Figure 5. Top view of SEM images of Nb foils prepared by electrochemical etching at 50 V for 20 °C with patterned protective epoxy layer ((a)~(c)) or without the protective epoxy layer (d) : Etching time is (a) 10, (b) 30, (c) 60, and (d) 5 min.

감 사

이 논문은 부품소재기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. D. Zhu, N. S. Qu, H. S. Li, Y. B. Zeng, D. L. Li, and S. Q. Qian, Electrochemical micromachining of microstructures of micro hole and dimple array, *CIRP Ann.-Manuf. Techn.*, **58**, 177 (2009).
2. B. H. Kim, C. W. Na, Y. S. Lee, D. K. Choi, and C. N. Chu, Micro Electrochemical machining of 3D micro structure using dilute sulfuric acid, *CIRP Ann.-Manuf. Techn.*, **54**, 191 (2005).
3. M. Datta and D. Landolt, Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication, *Electrochem. Acta*, **45**, 2535 (2000).
4. A. C. West, C. Madore, M. Matlosz, and D. Landolt, Shape changes during through-mask electrochemical micromachining of thin metal films, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 499 (1992).
5. M. Datta, Fabrication of an array of precision nozzles by through-mask electrochemical micromachining, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3801 (1995).
6. A. P. Malshe, K. Virwani, K. P. Rajurkar, and D. Deshpande, Investigation of nanoscale electro machining (nano-EM) in dielectric oil, *CIRP Ann.-Manuf. Techn.*, **54**, 175 (2005).
7. P. F. Chauvy, P. Hoffmann, and D. Landolt, Electrochemical micromachining of titanium using laser oxide film lithography : excimer laser irradiation of anodic oxide, *Appl. Surf. Sci.*, **211**, 113 (2003).
8. K. P. Rajurkar, G. Levy, A. Malshe, M. M. Sundaram, J. McGeough, X. Hu, R. Resnick, and A. DeSilva, Micro and nano machining by electro-physical and chemical processes, *CIRP Ann.-Manuf. Techn.*, **55**, 643 (2006).
9. C. Kim, J. Y. Kim, and B. Sridharan, Comparative evaluation of drying techniques for surface micromachining, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, **64**, 17 (1998).
10. D. K. Wickenden, J. L. Champion, R. Osiander, R. B. Givens, J. L. Lamb, J. A. Miragliotta, D. A. Oursler, and T. J. Kistenmacher, Micromachined polysilicon resonating xylophone bar magnetometer, *Acta Astronaut.*, **52**, 142 (2003).
11. S. C. Jakeway, A. J. de Mello, and E. L. Russell, Miniaturized total analysis systems for biological analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, **366**, 525 (2000).
12. X. Lu and Y. Leng, Electrochemical micromachining of titanium surfaces for biomedical applications, *J. Mater. Process. Tech.*, **169**, 173 (2005).
13. S. A. McAuley, H. Asharf, L. Atabo, A. Chambers, S. Hall, J. Hopkins, and G. Nicholls, Silicon micromachining using a high-density plasma source, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **34**, 2769 (2001).
14. L. P. B. Katehi, J. F. Harvey, and K. J. Herrick, 3-D integration of RF circuits using Si micromachining, *IEEE Microw. Mag.*, **2**, 30 (2001).
15. Y. Mori, K. Yamamura, K. Yamauchi, K. Yoshii, T. Kataoka, K. Endo, K. Inagaki, and H. Kakiuchi, Chemical machining, *J. Mater. Process. Tech.*, **4**, 225 (1993).
16. P. F. Chauvy, P. Hoffmann, and D. Landolt, Electrochemical micromachining of titanium through a laser patterned oxide film, *Electrochem. Solid St.*, **4**, C31 (2001).
17. P. Allongue, P. Jiang, V. Kirchner, A. L. Trimmer, and R. Schuster, Electrochemical micromachining of p-type silicon, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 14434 (2004).
18. T. A. Fofonoff, S. M. Martel, N. G. Hatsopoulos, J. P. Donoghue, and I. W. Hunter, Microelectrode array fabrication by electrical discharge machining and chemical etching, *IEEE T. Bio-Med. Eng.*, **51**, 890 (2004).
19. J. A. Kenney and G. S. Hwang, Electrochemical machining with ultrashort voltage pulses: modelling of charging dynamics and feature profile evolution, *Nanotechnology*, **16**, S309 (2005).
20. J. Ihlemann and B. Wolff-Rottke, Excimer laser micro machining of inorganic dielectrics, *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 282 (1996).
21. B. Bhattacharyya, J. Munda, and M. Malapati, Advancement in electrochemical micro-machining, *Int. J. Mach. Tool. Manu.*, **44**, 1577 (2004).
22. M. Datta, R. V. Shenoy, and L. T. Romankiw, Recent advances in the study of electrochemical micromachining, *J. Eng. Ind. Trans. ASME*, **118**, 29 (1996).
23. M. Datta and D. Harris, Electrochemical micromachining : An environmentally friendly, high speed processing technology, *Electrochim. Acta*, **42**, 3007 (1997).
24. E. Rosset, M. Datta, and D. Landolt, Electrochemical dissolution of stainless steels in flow channel cells with and without photoresist masks, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 69 (1990).
25. L. Cagnon, V. Kirchner, M. Kock, R. Schuster, G. Ertl, W. T. Gmelin, and H. Kuck, Electrochemical micromachining of stainless steel by ultrashort voltage pulses, *Z. Phys. Chem.*, **217**, 299 (2003).
26. M. Datta and L. T. Romankiw, Application of chemical and electrochemical micromachining in the electronics industry, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 285 (1989).
27. R. Shuster, V. Kirchner, P. Allongue, and G. Ertl, Electrochemical micromachining, *Science*, **289**, 98 (2000).
28. K. Kim, J. Park, G. Cha, J. E. Yoo, and J. Choi, Electrochemical etching of a niobium foil in methanolic HF for electrolytic capacitor, *Mater. Chem. Phys.*, **141**, 810 (2013).
29. J. E. Yoo and J. Choi, Electrochemical surface enlargement of a niobium foil for electrolytic capacitor applications, *Electrochem. Commun.*, **13**, 298 (2011).
30. M. T. Tanvir, Y. Aoki, and H. Habazaki, Improved electrical properties of silicon-incorporated anodic niobium oxide formed on porous Nb-Si substrate, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 8383 (2009).
31. G. Park, K. Kim, H. Lee, C. Park, Y. Kim, Y. Tak, and J. Choi, Controllable patterning of an Al surface by a PDMS stamp, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 501 (2012).