

# AAO 나노기공을 나노 임프린트 리소그래피의 형틀로 이용한 PMMA 나노패턴 형성 기술

## Fabrication of Nanometer-sized Pattern on PMMA Plate Using AAO Membrane As a Template for Nano Imprint Lithography

이 병 옥, 홍 진 수, 김 창 교\*  
(Byoung-Wook Lee, Chinsoo Hong, and Chang Kyo Kim)

**Abstract** : PMMA light guiding plate with nano-sized pattern was fabricated using anodized aluminum oxide membrane as a template for nano imprint lithography. Nano-sized pore arrays were prepared by the self-organization processes of the anodic oxidation using the aluminum plate with 99.999% purity. Since the aluminum plate has a rough surface, the aluminum plate with thickness of 1mm was anodized after the pre-treatments of chemical polishing, and electrochemical polishing. The surface morphology of the alumina obtained by the first anodization process was controlled by the concentration of electrochemical solution during the first anodization. The surface morphology of the alumina was also changed according to temperature of the solution during chemical polishing performed after first anodization. The pore widening process was employed for obtaining the one-channel with flat surface and height of the channel because the pores of the alumina membrane prepared by the fixed voltage method shows the structure of two-channel with rough surface. It is shown from SPM results that the nano-sized pattern on PMMA light guiding plate fabricated by nano imprint lithography method was well transferred from that of anodized aluminum oxide template.

**Keywords** : PMMA, nano pattern, AAO template, nano imprint lithography, light guiding plate

### I. 서론

과장보다 크기가 작은 구멍을 뚫은 금속판을 통한 전자기 파의 급격한 투과율 향상은 20여년 전에 발표된 이후 활발한 연구가 진행되고 있다[1-4]. 이런 구조체를 광결정(PC: Photonic Crystal)이라 하며 공간에서 굴절률의 변화가 여러 방향으로 빛이 진행하는 원인이다. 이 현상은 보통 광학으로는 설명할 수 없는 현상이다.

AAO(Anodized Aluminum Oxide)는 나노미터급으로 형성된 광결정과 같은 구조를 갖고 있다. AAO에서의 나노기공의 크기는 공정 조건에 따라 제어가 가능하다[5-11].

양극산화 표면처리 기술 중에서 전해연마는 여러 종류의 강한 산(acid)이 혼합된 용액을 전해질로 하여 산화 피막의 형성과 동시에 이를 용해시킴으로서 알루미늄 표면에 매우 얇은 산화 피막의 형성과 표면을 매우 평탄하게 하는 것이며, 기공형은 저농도의 황산, 인산, 크롬산, 옥살산 등의 전해질을 이용하여 알루미늄을 산화 피막으로 만들고, 산화된 피막의 일부가 전해질에 chemical dissolution의 형태로 녹아 들어가 기공을 형성시키는 표면처리 기술로서, 기공형 표면처리를 수행하는 경우에 여러 가지 변수를 제어하게 되면 수직하고 자기정렬(self-align)된 수십 나노미터 크기의 미세기공을 얻을 수 있기 때문에 이를 나노소자(nano device)의 제작에 응용하려는 시도가 이루어지고 있다[6,8-11].

이러한 알루미늄은 여러 가지의 전해액을 사용하여 양극

으로 분극 시킬 경우, 장벽형(barrier-type), 기공형(porous-type), 공식형(pitting-type), 전해연마(electropolishing), 식각(etching)의 형태로 반응이 일어나며, 이들은 분극에 의한 산소 이온의 이동에 의해 산화피막을 형성시키기 때문에 양극산화(anodic oxidation) 표면처리 기술이라 한다[5].

알루미늄을 양극으로 하여 산화용액 속에서 전류를 흘려 주면 표면에 산소가 흡착되어 산화막이 형성되면서 매우 작은 나노 기공이 형성된다. 양극산화 알루미늄 스템퍼는 이 현상을 스템퍼의 개발에 적용한 것이다. 100nm이하의 패턴을 형성하기 위해서는 엑시머 레이저를 광원으로 하는 포토리소그래피 공정이나 x-ray 리소그래피, 또는 e-beam 리소그래피를 이용해야 한다. 그러나 이러한 방법은 매우 고가의 제작비가 소요되고 제작 시간도 매우 장시간이 요구된다. 이에 반하여 양극산화법을 이용할 경우에 100nm 이하의 패턴을 매우 저렴한 가격으로 신속하게 제조할 수 있다.

본 연구에서는 포토리소그래피 공정을 사용하지 않고 나노급 패턴을 제작할 수 있는 AAO(Anodized Aluminum Oxide) 멤브레인 제조 공정을 개발하여 도광판 제작을 위한 스템퍼로 사용하였다. 제작된 스템퍼를 이용하여 나노 임프린트 리소그래피 법을 이용하여 나노미터급 패턴을 갖는 도광판을 제작하였다.

### II. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용한 AAO 제조 공정을 나타내고 있다. 알루미늄의 구조 및 표면의 굴곡이 있는 상태를 편평한 상태로 하기 위한 전처리과정으로 화학연마(chemical polishing)과 전해연마(electrochemical polishing) 공정이 있다. 전처리과정에 의해 형성한 편평한 알루미늄 표면에 1차 양극 산화공정을 통하여 나노기공을 형성한 후에 chemical polishing 공정에서 나노 기공의 크기를 일정하게 한 후에 2

\* 책임저자(Corresponding Author)

논문접수 : 2008. 1. 31., 채택확정 : 2008. 2. 24.

김창교, 이병옥 : 순천향대학교 전자정보공학과

(ckkim1@sch.ac.kr/zslecp@hanmail.net)

홍진수 : 순천향대학교 전자물리학과(schpch@naver.com)

※ 본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었음.

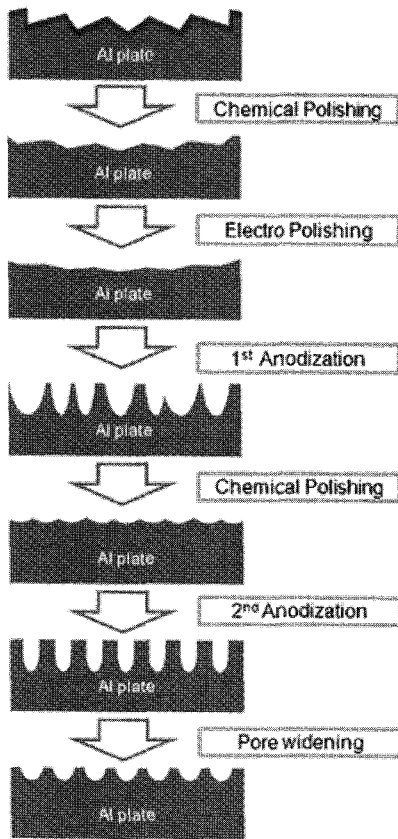


그림 1. AAO 멤브레인 제조 공정도.  
Fig. 1. Flowchart for fabrication of AAO membrane.

차 양극산화 공정으로 규칙적인 형태의 나노 기공을 형성한다. 다음에 pore widening 공정을 이용하여 원하는 높이를 갖는 나노 기공을 제작하였다.

알루미늄의 표면 거칠기를 좋게 하기 위한 전처리과정은, 매우 불규칙한 알루미늄의 표면 거칠기를 매우 좋게 하기 위한 전해연마의 과정을 거치게 되며, 표면의 상태에 따라 화학연마를 추가로 수행하여야 한다.

화학연마는 알루미늄에 자연적으로 형성된 산화막 제거와 표면의 거칠기를 좋게 하기 위하여 인산( $H_3PO_4$ )과 크롬( $CrO_3$ ), 증류수( $H_2O$ )를 적당한 비율로 혼합한 용액으로 온도와 시간 조건을 맞추어 화학연마를 실시하였다. 화학연마 후에 과염소산과 에탄올의 혼합액에서  $5^\circ C$ 를 유지하면서 20V의 정전압으로 1분간 전해연마를 실시하였다. 전해연마는 전해액이 산화피막을 용해시킬 수 있는 능력이 있는 아주 강한 산(acid)을 이용하여 피막생성과 동시에 용해되는 반응으로, 표면에 아주 얇은 알루미늄 피막이 잔존하게 되므로 양극산화를 하기 이전에 이를 제거해주는 것이 좋다.

1차 양극산화는 옥살산을 이용하여 수행하였다. 옥살산을 이용하는 경우에는 수십나노미터 크기의 미세기공을 얻기 위해서는 옥살산을 이용한다. 1차양극 산화공정후에 화학연마를 다시 실시하여 1차 산화공정에서 발생한 미세기공을 제거하기 위해서 사용하였다. 화학연마 후에 옥살산을 이용하여 2차 양극산화공정을 수행하였다. 후에 pore widening 공정을 통하여 AAO멤브레인을 스펀퍼로 사용할 수 있는 높이 및 형상을 얻었다.

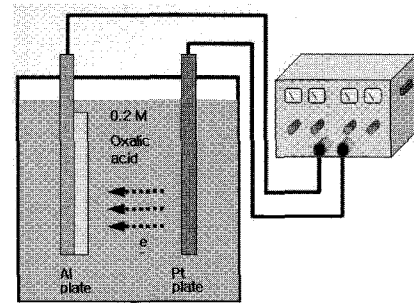


그림 2. 양극산화 실험장치도.  
Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for aluminum anodization.

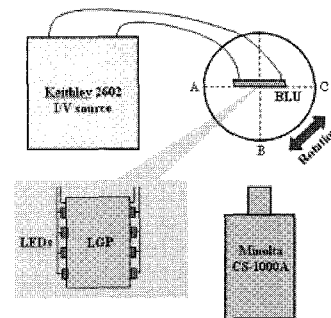


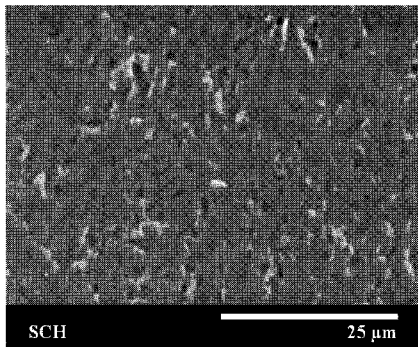
그림 3. 휘도 측정 장치 개략도.  
Fig. 3. Schematic diagram of brightness measurement.

그림 2는 양극산화를 하기 위한 실험장치도로서, 전해질의 종류 및 농도, 온도를 맞추는 후, 전원공급기의 양(+)극에 알루미늄(Al)을, 음(-)극에 백금(Pt)을 위치시킨 다음, 원하는 크기의 미세 기공을 제작하기 위한 전압을 인가해주었다. 이때, 전해질로는 각각 0.2M의 옥살산과 0.1M의 크롬산을 사용하였으며, 온도는 항상  $18^\circ C$ 를 유지시켰다.

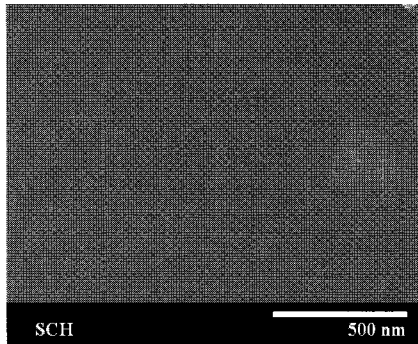
본 논문에서 제작된 AAO 도광판과 프리즘판을 층으로 결합하여 제작한 BLU(backlight unit)의 휘도를 측정하였다. 그림 3은 휘도 측정장치를 보여주고 있다. 그림 3에서 보여지듯이 중심이 고정된 회전판의 이동분 선위에 BLU를 수직으로 고정하여 휘도를 측정하였다. 상업용 제품(국내 K사 제품)의 휘도를 측정하여 AAO 도광판을 이용한 BLU의 휘도를 비교하였다.

### III. 결과 및 고찰

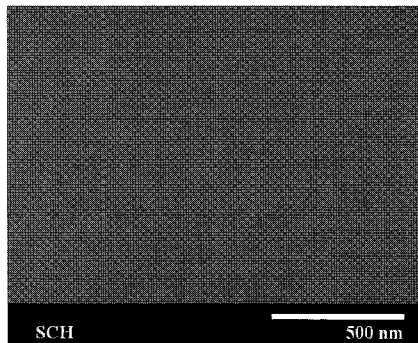
그림 4는 전처리 공정 과정마다 변화되는 알루미늄의 표면 상태를 관찰한 그림으로, 그림 4(a)는 전처리과정을 하지 않은 알루미늄판의 거칠고 부분적으로 흠이 있는 표면 상태를 보여주고 있다. 자연적으로 생성된 산화막을 제거하기 위하여 화학연마를 실시하였으며, 화학연마를 수행한 후의 표면을 그림 4(b)에 나타내었다. 화학연마를 하게 되면 자연산 화막의 제거뿐만 아니라 자연 산화막이 제거되면서 표면의 거칠기가 매우 좋아지게 된다. 화학연마 이후에 전해연마를 수행한 후에 전해연마에 의해 형성된 미세 기공을 갖는 얇은 알루미늄 막을 제거하기 위하여 저농도의 인산 처리를 하게 되면 알루미늄 막이 모두 제거 되며, 그림 4(c)에서 볼 수 있듯이 표면의 거칠기가 매우 양호한 알루미늄 표면을 얻었다.



(a) Before press



(b) After chemical polishing



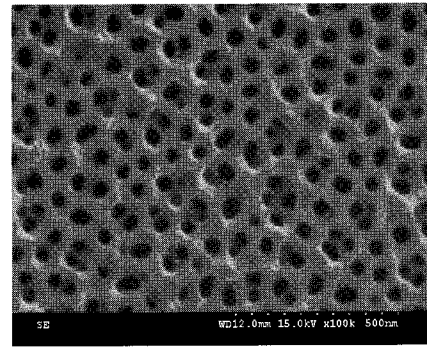
(c) After phosphoric acid treatment

그림 4. 전처리과정에 의한 알루미늄 표면의 변화.

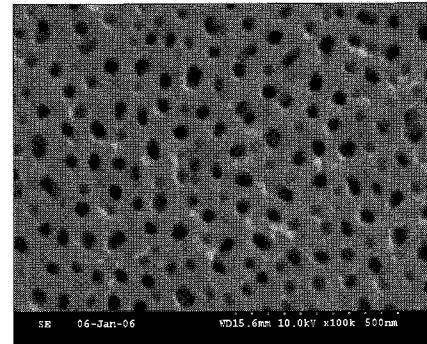
Fig. 4. Morphology of aluminum surface according to pre-treatment procedure.

그림 5는 1차 양극산화 공정시 옥살산의 농도를 0.1M, 0.2M, 0.3M로 변화를 주어 양극산화를 수행 결과를 나타내고 있다. 양극산화 공정시 15°C, 40V의 정전압으로 15분간 수행하였다. 양극산화를 수행할 때 전해액의 농도가 높아짐에 따라 전류의 양도 높아졌다. 전류의 크기가 높아짐에 따라 미세기공의 크기와 형태가 전해액의 농도가 낮을 때의 양극산화 후의 미세기공의 크기와 형태보다 고르게 형성되는 것을 볼 수 있다. 전해액의 농도가 0.3M일 때 미세기공의 형태가 가장 고르게 나온 것을 확인할 수 있었다.

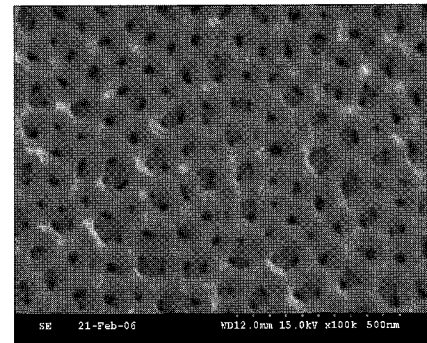
1차 양극산화에서 불규칙하게 형성된 미세기공의 배열을 2차 양극산화를 통해 규칙성을 갖게 하도록 하여 스템퍼로 사용할 미세기공이 규칙적으로 배열될 수 있도록 하기 위함이다. 화학연마의 조건은 온도와 시간에 따라 크게 영향을 받게 된다. 여기서 여러 번의 수행을 통해 15분 정도의 시간



(a) Oxalic acid 0.1M



(b) Oxalic acid 0.2M



(c) Oxalic acid 0.3M

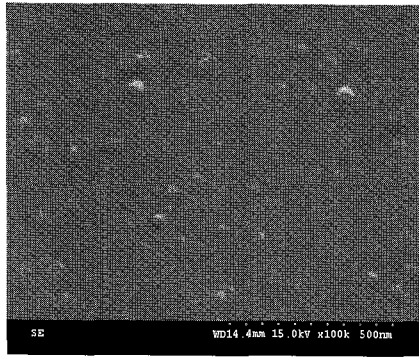
그림 5. 1차양극산화시 전해액 농도에 따른 표면변화.

Fig. 5. SEM image of surface morphology of alumina according concentration of electrochemical solution during the first anodization.

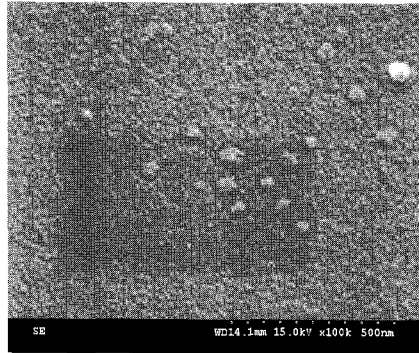
에서 표면상태가 가장 깨끗한 것을 확인하였다. 따라서 공정 시간은 15분으로 고정하고 온도를 변수로 하여 실험을 하였다. 그림 6은 온도의 변화에 따라 표면상태가 변화함을 나타내고 60°C에서 가장 깨끗한 표면을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

화학연마후에 2차 양극산화를 1차양극산화와 같은 조건으로 1분동안 수행하였다. 그림 7은 2차 양극산화후의 표면 형상을 보여주는 사진이다.

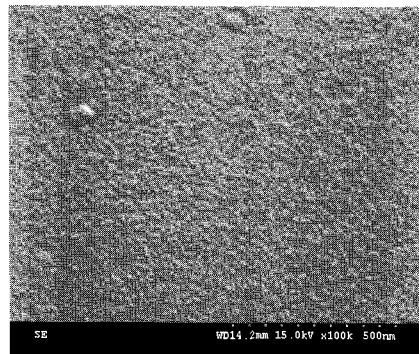
양극산화에 의해 형성된 미세기공은 pore widening 공정을 통하여 수직하고 일정하게 정렬시킬 수 있다. 그림 8은 pore widening 공정후의 형상을 보여주고 있다. Pore widening 공정은 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)을 매우 약하게 희석시켜서 약 60°C의 온도에서 행하게 되는데, pore widening 공정 시간에 따라 형성된 미



(a) 30°C



(b) 45°C



(c) 60°C

그림 6. 화학연마시 온도에 따른 표면변화.

Fig. 6. SEM image of surface morphology of alumina according to temperature during chemical polishing after first anodization.

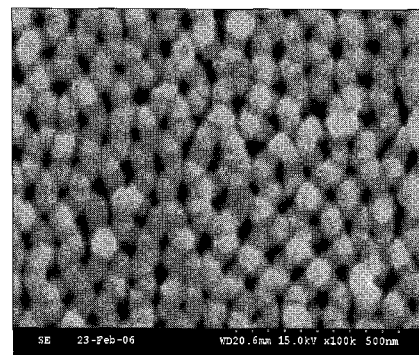
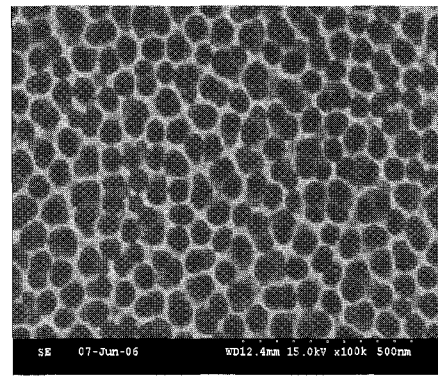
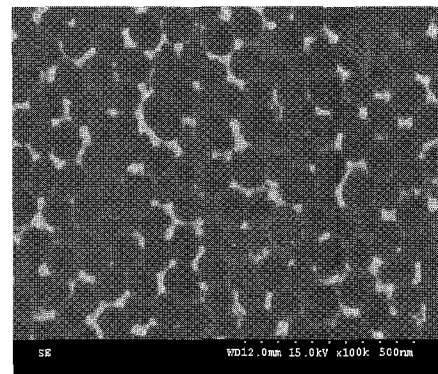


그림 7. 2차 양극산화 후의 표면 형상.

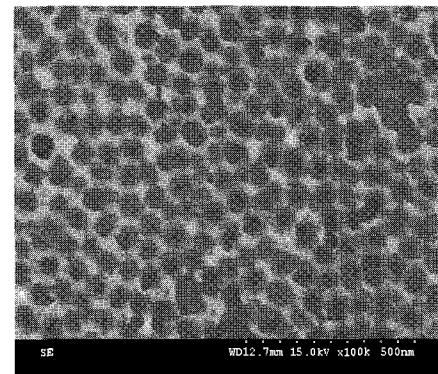
Fig. 7. Morphology of surface after second anodization.



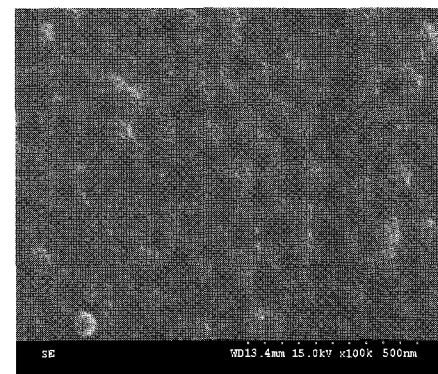
(a) 5min.



(b) 10min.



(c) 15min.



(d) 20min.

그림 8. Pore widening 공정 시간에 따른 표면 상태.

Fig. 8. SEM image of surface morphology according to process time during pore widening process.

세기공의 형태가 변하게 된다. Pore widening 공정은 미세기공의 크기를 크게 해주는 역할을 하지만 그림 8에서 보이는 것처럼 미세기공의 높이를 식각하기 때문에 pore widening 공정 시간을 너무 오래 지속시키게 되면 미세기공이 무너지거나 없어지게 되므로 미세기공의 높이에 따라 적당한 시간으로 수행해야 한다. 그림 8은 pore widening 공정 시간에 따른 기공의 표면 상태를 보여 주고 있다.

완성된 AAO 스탬퍼를 이용하여 나노 임프린트 리소그래피법을 이용하여 PMMA 도광판에 나노 패턴을 형성시켰다. 그림 9는 AAO 스탬퍼의 SPM 이미지를 나타내고 있다. PMMA 기판을 나노임프린터에 삽입한 뒤 PMMA 기판과 제작된 AAO멤브레인을 가열하여 약 140℃를 유지하도록 하여 접촉시킨다. 처음 접촉시 압력이 크게 되면, PMMA 기판이 상할 수 있으므로 300N 정도로 작게 하여 접촉시켰다. PMMA 기판과 니켈 스탬퍼가 접촉되면 20kN의 압력을 가해 molding이 되도록 하였다. Molding 공정이 완료되면 니켈 스탬퍼와 PMMA 기판의 온도를 약 70℃로 낮춘 후 니켈 스탬퍼와 PMMA 기판을 분리하여 PMMA 도광판을 완성하였다. 그림 10은 AAO 스탬퍼를 이용하여 나노임프린트 리소그래피 방법으로 제작한 PMMA 도광판의 표면을 SPM으로 측정한 이미지이다. 그림 10에서 보이듯이 PMMA 도광판에 규칙적으로 형성된 패턴은 크기와 모양이 일정함을 알 수 있었다.

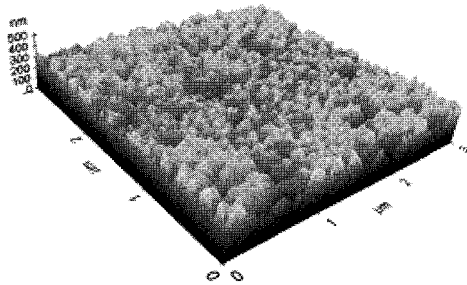


그림 9. AAO 멤브레인 표면의 SPM 이미지.  
Fig. 9. SPM image of surface of AAO membrane.

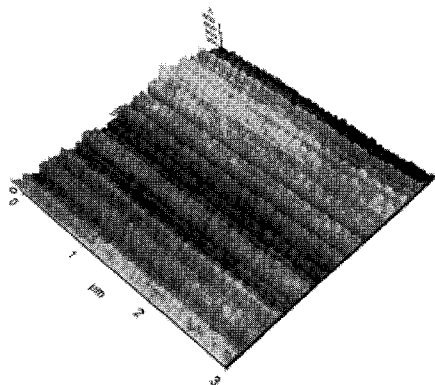
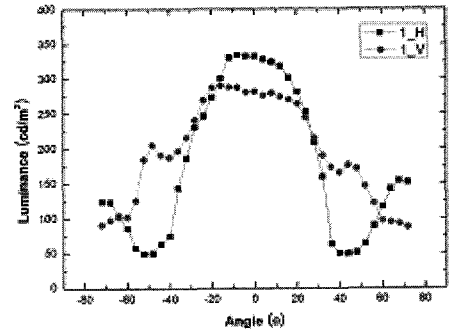
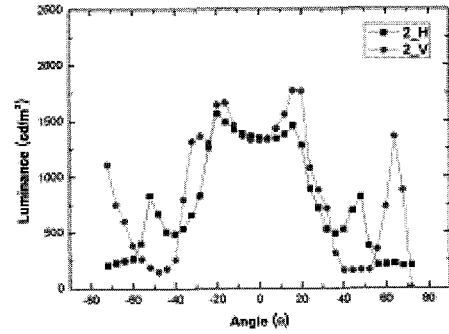


그림 10. AAO 멤브레인을 스탬퍼로 이용하여 나노 임프린트 리소그래피법으로 제작된 PMMA 도광판의 SPM 이미지.  
Fig. 10. SPM image of PMMA light guiding plate fabricated by nano imprint lithography method using AAO membrane as a stamp.



(a) Conventional BLU



(b) AAO/Prism sheets BLU

그림 11. 각도에 따른 BLU의 휘도 분포.

Fig. 11. Brightness distribution of BLU according to measurement angle.

따라서 스탬퍼 제작시 복잡한 공정과 제작단가가 비싼 단점을 보완하여 단순한 양극산화 공정으로만으로도 제작되는 AAO 스탬퍼를 이용하여 PMMA 도광판을 제작하였다.

그림 11은 상용 BLU와 본 논문에서 개발한 AAO 도광판은 이용한 BLU의 휘도를 각도 분포에 따라서 측정한 데이터를 보여주고 있다. BLU의 중앙부근(0°)에서 측정한 평균 휘도는 상용BLU는 3959cd/m<sup>2</sup>이었고 AAO/프리즘 슈트의 도광판을 이용한 BLU는 21851cd/m<sup>2</sup>으로 AAO/프리즘 슈트의 경우가 5.5배 높은 휘도를 보여주었다.

#### IV. 결론

스탬퍼 제작시 복잡한 공정과 제작단가가 비싼 단점을 가 격이 싸며 제작공정이 단순한 양극산화공정으로 제작된 AAO멤브레인을 나노임프린트 리소그래피의 스탬퍼로 이용하여 나노패턴을 갖는 PMMA를 제작하였다. 알루미늄 판에 양극산화공정을 수행하기 전에 화학연마와 전해연마 과정을 통하여 매우 균일한 표면을 얻었다. 1차 옥살산의 농도를 변화시키면서 수행한 양극산화공정에서는 0.3M의 옥살산에서 가장 양호한 표면을 얻었다. 1차 양극산화공정 후에 실시한 화학연마에서는 60℃에서 가장 양질의 표면을 얻었다. 나노 임프린트 리소그래피 공정시에 PMMA 나노패턴을 AAO 형틀에서 원활히 분리시키기 위해서 나노 임프린트 리소그래피 공정 전에 AAO 형틀의 미세기공의 높이를 pore widening 공정을 수행하여 미세기공의 높이를 조정하였다. SPM 측정 결과는 AAO의 나노 패턴이 도광판으로 사용될 수 있을 정도로 PMMA로 전사되었음을 보여 주었다.

## 참고문헌

- [1] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, *Nature*, vol. 391, p. 667-668, 1998.
- [2] P. Theodoni, P. Bayiati, M. Chatzichristidi, Th. Speliotis, V. Em. Vamvakas, I. Raptis and N. Papanikolaou, "Efficient Infrared Emission from Periodically Patterned Thin Metal Films on a Si Photonic Crystal," *Microelectronic Engineering*, to be published.
- [3] 홍진수, 김창교, 면광원용 도광판, 대한민국 특허 출원번호 10-2007-61507, 2007.
- [4] 홍진수, 김창교, 도광판 및 그 제조방법, 대한민국 특허 출원번호 10-2007-61506, 2007.
- [5] 한성호, "알루미늄의 양극산화 피막 형성의 이론과 응용," *대한금속학회지*, 제 2 권, 제 2 호, p. 102, 1989.
- [6] W. Hu, D. Gong, and Z. Chen, "Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate," *Applied Physic Letters*, vol. 79, no. 19, pp. 3083, 2001.
- [7] Long VA and W. S. Li, "Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina," *J. Phys. D: Applied Physics*, vol. 33, pp. 2527, 2000.
- [8] 김성갑, 권해운, 정용수, "알루미늄상에 형성된 자성양극산화피막," *J. Korean. Inst. Met. & Mater.*, vol. 38, no. 4, pp. 547-551, 2000.
- [9] J. Li, C. Papadopoulos, and J. M. Xu, M. Moskovits "Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 3, pp. 367-369, 19 July 1999.
- [10] W Shim, C. W. Lee, and Y. M. Hanm, "Gas permeation characteristics of microporous alumina membrane prepared by anodic oxidation," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 212-217, April 1997.
- [11] 이창우, 함영민, 강현섭, 장윤호, "양극산화에 의한 다공성 알루미늄 막의 제조시 전해질의 영향," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, vol. 9, no. 7, pp. 1047-1052, 1998.



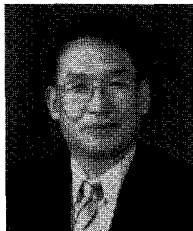
## 이 병 옥

2004년 순천향대학교 정보기술공학부(공학사). 2006년 순천향대학교 전기공학(공학석사). 2006년~현재 순천향대학교 대학원 전기로봇공학과 박사과정 재학중. 관심분야는 디스플레이, 나노패터닝 공정.



## 홍 진 수

1957년 4월 15일생. 1980년 연세대학교 물리학과(이학사). 1982년 연세대학교 물리학과(이학석사). 1993년 University of Texas 물리학과(이학박사). 1994년~현재 순천향대학교 전자물리학과 교수. 관심분야는 광학, 디스플레이.



## 김 창 교

1957년 10월 17일생. 1981년 연세대학교 전기공학과(공학사). 1983년 연세대학교 전기공학과(공학석사). 1992년 Vanderbilt University 전기공학과(공학박사). 1993년~현재 순천향대학교 전자정보공학과 교수. 관심분야는 디스플레이, MEMS, 나노소자.