

다양한 양극산화 공정조건에 따른 롤 금형 표면에 형성되는 나노포어 형상에 대한 연구

류인곤^a, 한의돈^a, 김병희^a, 서영호^{a*}

Investigation of Nanopore Shape Formed on an Aluminum Roll Mold with Various Anodizing Conditions

In Gon Ryu^a, Eui Don Han^a, Byeong Hee Kim^a, Young Ho Seo^{a*}

^a Department of Advanced Mechanical Engineering (Mechatronics Engineering), Kangwon National University,
1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon-do, 24341, Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 September 2016
Revised 20 January 2017
Accepted 9 February 2017

Keywords:

Aluminum anodizing
Nanopatterned roll mold
Single and multiple nanopores
Nanopore shape

ABSTRACT

This study analyzes the effect of anodizing conditions on nanopore formation on a cylindrical aluminum roll. In general, a nanopore is formed at the center of a concave base-pattern. Occasionally, multiple nanopores are formed on a single base-pattern. However, to control the diameter and interpore distance precisely, single nanopores are required. In this study, the ratio of the number of single nanopores to the total number of nanopores was investigated by varying anodizing conditions such as electrode area, electrolyte concentration, and rotation speed of the roll mold. The areal ratio of the counter-electrode to the working electrode (aluminum), electrolyte concentration, and the roll-mold rotation speed were varied from 0.4% to 42%, 0.07 M to 0.3 M, and 5 rpm to 75 rpm, respectively. The experimental results showed that the single-nanopore ratio increased with increasing counter-electrode area and electrolyte concentration. However, the rotation speed had no significant effect on nanopore shape.

1. 서론

나노구조를 이용한 연구 분야는 센서, 바이오, 광학 등 다양한 분야에서 이루어지고 있으며, 나방눈 효과에 의한 반사방지 기능을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁷. 반사방지 기능이란 빛의 투과를 높이고 반사를 줄이기 위한 것으로, 기존에는 코팅기법을 이용하여 높은 투과효율이 요구되는 모재의 표면에 모재보다 굴절률이 높은 재질과 낮은 재질을 순차적으로 적층하여 전체 가시광선 영역에서 광투과율을 높이거나, 임의 파장을 선택적으로

로 투과 또는 반사 시키는 방법을 이용한다⁸. 하지만 적층방식은 특정 입사각과 좁은 범위의 파장 영역에서 효과가 좋기 때문에 나노구조물을 이용한 반사방지막에 비해 효율이 떨어진다. 나노구조물을 이용한 반사방지막은 넓은 입사각의 범위와 파장 영역에서 높은 반사방지효과를 보인다⁹. 나노구조물을 성형하기 위한 몰드는 알루미늄 양극산화 공정을 이용하여 나노 다공성 알루미늄 구조를 제작하게 되는데, 기존의 규칙적인 나노 구조물 제작을 위해 사용되던 실리콘을 이용한 반도체 식각 공정, 전자빔 리소그래피(E-beam lithography) 공정에 비해 적은 예산과 시간으로 나

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6378

Fax: +82-33-259-5551

E-mail address: mems@kangwon.ac.kr (Young Ho Seo).

노 구조물을 쉽게 제작할 수 있다^[10]. 또한 평면 기판에만 나노 패턴 구현이 가능하다는 것에 비해 알루미늄 양극산화 공정은 원통형 기판에 나노 패턴 구현이 가능하여 몰드로 제작 시에 생산성을 높일 수 있는 장점이 있다. 원통형 롤 몰드를 이용하여 나노구조물을 성형하는 공정으로는 롤투롤(roll to roll) 임프린트 공정을 이용하는데, 이 공정은 원통형 롤을 회전시켜가며 연속적으로 필름 상에 나노 구조물을 성형 할 수 있고, 연속 공정이기 때문에 저렴한 비용과 높은 생산성의 장점을 갖는다^[11]. 하지만 원통형 롤에 나노다공성 알루미늄 구조를 제작하기 위한 알루미늄 양극산화 공정 시에 하나의 베이스패턴에 단일 나노포어가 형성되지 않고, 여러 개의 다중 나노포어가 형성되어 반사방지막 제작을 위한 성형 공정 시 이형이 잘 되지 않는 문제를 발생시키며 투과율 및 반사율의 효율이 낮아지는 문제점을 발견하였다. 따라서 본 연구에서는 원통형 롤 알루미늄 양극산화 공정 시 영향을 미치는 중요한 파라미터들에 대하여 공정을 수행하고, 공정조건이 나노포어 형상에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

2. 실험계획

2.1 알루미늄 양극산화 공정 시 대전극 면적의 영향 분석

Fig. 1에서 하나의 베이스 패턴에 나노포어가 여러 개 형성되는 것을 다중 나노포어(multiple nanopores), 하나의 나노포어가 형성되는 것을 단일 나노포어(single nanopore)라 한다. Fig. 2는 원통형 롤 알루미늄 양극산화 공정에 사용된 장비의 개요도이다. 원통형 롤(직경 100 mm, 길이 280 mm)에 알루미늄 호일(두께 0.1 t, 순도 99.35%)을 부착하여 알루미늄 호일 위에 양극산화 공정을 수행하였다. Table 1(a)는 알루미늄 양극산화 공정 시 대전극 면적이 미치는 영향을 분석하기 위한 고정 실험조건과 변동 실험조건을

나타낸다. 알루미늄 양극산화 공정 시 이용된 대전극은 알루미늄 면적 대비 대전극 면적의 비율이 0.4%, 0.7%, 7%, 14%, 21%, 42% 가 되는 대전극으로 실험을 진행하였다. 고정 실험조건인 용액은 0.07 M의 수산(oxalic acid)을 전해액으로 사용하였으며 5°C의 공정온도에서 수행하였다.

또한 원통형 롤에 균일하게 나노포어를 형성하기 위하여 60

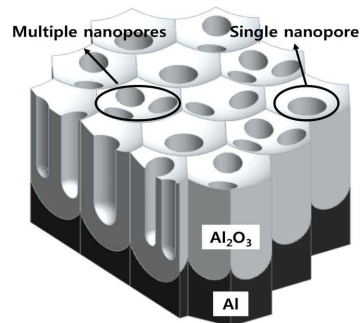


Fig. 1 Schematic of multiple nanopores and single nanopore in concave-shaped base-pattern

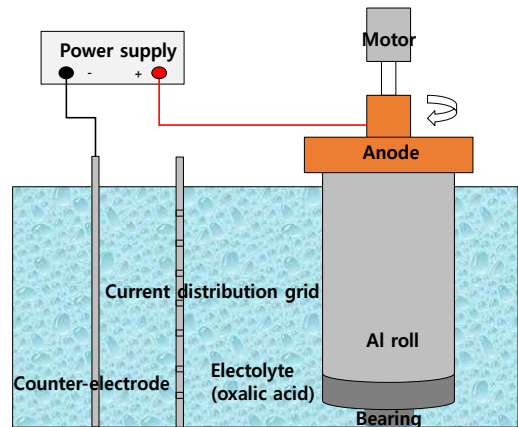


Fig. 2 Schematic of cylindrical aluminum roll anodizing system

Table 1 Fixed and changed process conditions of anodizing process such as electrode area, electrolyte concentration and rotation speed of roll mold

(a)	Fixed process conditions	Electrolyte	Rotation speed	Voltage	Alumina depth (target)
	Changed process condition	Areal ratio of counter-electrode to working electrode			
		0.4%, 0.7%, 7%, 14%, 21%, 42%			
(b)	Fixed process conditions	Areal ratio of counter-electrode	Rotation speed	Voltage	Alumina depth (target)
	Changed process condition	Electrolyte concentration (5°C, oxalic acid)			
		0.07 M, 0.15 M, 0.3 M			
(c)	Fixed process conditions	Electrolyte	Areal ratio of counter-electrode	Voltage	Alumina depth (target)
	Changed process condition	Rotation speed			
		5 rpm, 15 rpm, 30 rpm, 45 rpm, 60 rpm, 75 rpm			

rpm으로 원통형 롤을 회전시켰다. 1차공정은 180 V의 전압을 인가하여 나노포어 깊이가 150 nm가 될 때까지 공정을 수행하였다. 나노포어는 알루미늄과 산화막의 경계층에서 균일하고, 산화막의 표면에서는 균일도가 저하되므로 알루미늄 산화막을 식각하기 위하여 크롬산(1.8 wt%)과 인산(6 wt%)의 혼합용액인 에칭액에 65°C에서 2시간 동안 담가져 표면에 생성된 알루미늄(Al_2O_3)를 식각하였다. 2차공정은 생성된 베이스패턴에 균일한 나노포어의 깊이를 150 nm를 형성하기 위하여 1차공정과 동일한 조건에서 180 V의 전압을 인가하여 수행하고, 나노포어 직경을 100 nm로 확장하기 위하여 35°C의 0.1 M 인산에서 45분간 식각하였다.

2.2 알루미늄 양극산화 공정 시 전해액 농도의 영향 분석

Table 1(b)는 알루미늄 양극산화 공정 시 전해액 농도가 미치는 영향을 분석하기 위한 고정 실험조건과 변동 실험조건을 나타낸다. 알루미늄 양극산화 공정 시 수산 전해액의 농도를 0.07 M, 0.15 M, 0.30 M로 증가시켜가며 실험을 진행하였다. 공정 온도는 5°C에서 진행하였으며, 원통형 롤에 균일한 나노포어를 형성하기 위해 60 rpm으로 원통형 롤을 회전시켰다. 1차공정은 180 V의 전압을 인가하여 나노포어 깊이가 150 nm가 될 때까지 공정을 수행하였다. 나노포어의 균일도 향상을 위하여 형성된 알루미늄 층을 크롬산(1.8 wt%)과 인산(6 wt%)의 혼합용액인 에칭용액에 넣고 65°C에서 2시간 동안 식각하였다. 2차공정은 생성된 베이스패턴에 1차공정과 동일한 조건에서 실험을 수행하고, 마지막으로 나노포어 직경을 100 nm로 확장하기 위하여 35°C의 0.1 M 인산에서 45분간 식각하였다.

2.3 회전속도가 나노포어 간격에 미치는 영향 분석

1차 알루미늄 양극산화 공정과 2차 알루미늄 양극산화 공정의 인가전압이 동일할 경우 나노포어가 성장하면서 간격이 넓어지는 나노 다공성 알루미늄 구조물의 성장 특성으로 인하여 하나의 베이스패턴에 여러 개의 나노포어가 형성되는 다중 나노포어의 생성을 유발할 수 있다. 원통형 롤 알루미늄 양극산화 공정조건을 다르게 하여 동일한 전압에서 다른 나노포어 간격이 형성되면 2차 알루미늄 양극산화 공정 시 1차 알루미늄 양극산화 공정과 동일한 전압을 인가하여도 다른 나노포어 간격이 형성될 수 있기 때문에 다중 나노포어를 억제 시킬 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 원통형 롤 알루미늄 양극산화 공정 시 나노 다공성 알루미늄 구조의 나노포어 간격에 영향을 미칠 수 있는 원통형 롤의 회전속도를 조절하여 실험을 진행하였다. Table 1(c)는 알루미늄 양극산화 공정 시 회전속도가 나노포어 간격에 미치는 영향을 분석하기 위한 고정 실험조건과 변동 실험조건을 나타낸다. 회전속도는 5 rpm, 15 rpm, 30

rpm, 45 rpm, 60 rpm, 75 rpm 로 변경하여 실험을 진행하였고, 용액은 0.07 M의 수산을 전해액으로 사용하였으며 5°C의 공정온도에서 수행하였다. 1차공정은 180 V의 전압을 인가하여 나노포어 깊이가 150 nm가 될 때까지 공정을 진행하였다. 이때 형성되는 베이스패턴의 나노포어 간격을 확인하기 위하여 크롬산(1.8 wt%)과 인산(6 wt%)의 혼합용액인 에칭액에 65°C에서 2시간동안 담가져 표면에 생성된 알루미늄을 식각하였다.

3. 실험 결과

3.1 대전극 면적에 따른 실험 결과

나노 다공성 알루미늄 구조 제작을 위한 알루미늄 양극산화 공정 시 나노포어 형성에 영향을 미치는 중요한 파라미터인 대전극 면적을 증가시켜가며 실험 하였다. Fig. 3는 알루미늄 면적대비 대전극 면적이 각각 0.4%, 42%가 되는 대전극을 이용하여 2차 알루미늄 양극산화를 진행한 전류 곡선을 나타낸다. 동일한 나노포어 깊이를 기준으로 하였을 때 대전극의 면적이 클수록 전류가 증가하는 것을 확인하였다. Fig. 4(a), (b)는 각각 알루미늄 면적 대비 대전극 면적이 0.4%, 42% 인 대전극을 이용하여 알루미늄 양극산화 공정을 진행한 뒤 나노 다공성 알루미늄 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다. 이를 바탕으로 약 $27 \mu m^2$ 의 면적 당 약 1100여개의 베이스 패턴에 형성된 나노포어를 분석하였다. Fig. 5는 대전극 면적에 따라 전체 베이스 패턴 중 단일 나노포어의 개수 변화를 나타낸 그래프이다. 알루미늄 면적대비 대전극 면적이 0.4%에서 42%로 증가했을 때 전체 나노포어 중 단일 나노포어의 비율이 50.6%에서 62.3%로 증가하였다. 실험을 통하여 대전극 면적에 따른 알루미늄 양극산화 공정 시 대전극 면적이 증가함에 따라 전류 또한 증가하였으며 다중 나노포어의 형성을 억제

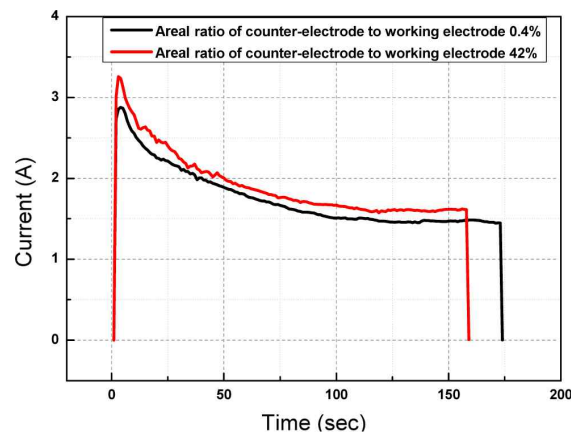


Fig. 3 Current curves of secondary aluminum anodizing according to areal ratio of counter-electrode to working electrode (0.4% and 42%)

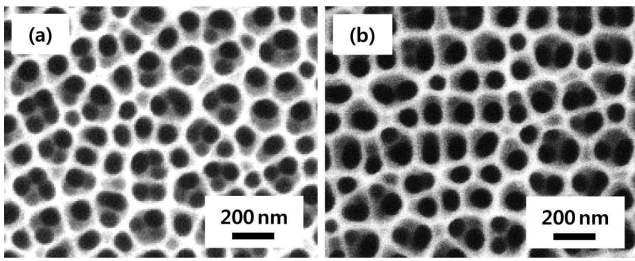


Fig. 4 SEM images of fabricated nanoporous alumina according to areal ratio of counter-electrode to working electrode; (a) 0.4%, (b) 42%

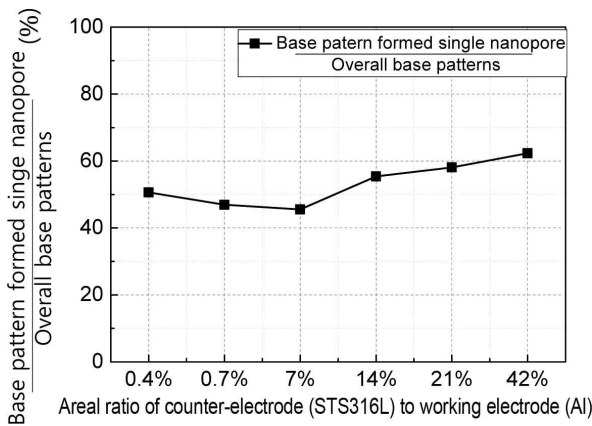


Fig. 5 The ratio of single nanopore against overall base patterns according to area of counter-electrode

하는 것을 확인하였다.

3.2 전해액 농도에 따른 실험 결과

나노 다공성 알루미늄 구조 제작을 위한 알루미늄 양극산화 공정 시 나노포어 형성에 영향을 미치는 중요한 파라미터인 수산 전해액 농도를 0.07 M, 0.15 M, 0.30 M로 증가시켜가며 실험 하였다. Fig. 6은 전해액 농도에 따른 2차 알루미늄 양극산화 전류 곡선을 나타내며 동일한 나노포어 깊이를 기준으로 하였을 때, 전해액의 농도가 높을수록 반응성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 7(a), (b)는 각각 수산 전해액 0.07 M, 0.3 M을 이용하여 알루미늄 양극산화 공정을 진행한 뒤 나노 다공성 알루미늄 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다. 이를 바탕으로 약 27 μm^2 의 면적 당 약 1,100여개의 베이스 패턴에 형성된 나노포어를 분석하였다. Fig. 8는 전해액 농도에 따라 단일 나노포어의 개수 변화를 나타낸 그래프이다. 전체 베이스 패턴 중 단일 나노포어의 개수가 0.07 M, 0.15 M, 0.3 M의 수산을 이용하여 공정을 했을 때 각각 62.3%, 69.6%, 77.9%로 나타났다. 실험을 통하여 전해액 농도에 따른 알루미늄 양극산화 공정 시 전해액 농도가 증가함에 따라 전류 또한 증가하였으며 다중 나노포어의 형성을 억제하는 것을 확인하였다.

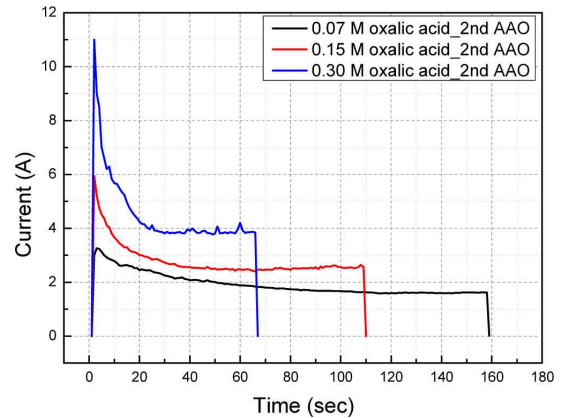


Fig. 6 Current curves of secondary aluminum anodizing at each concentration of electrolyte

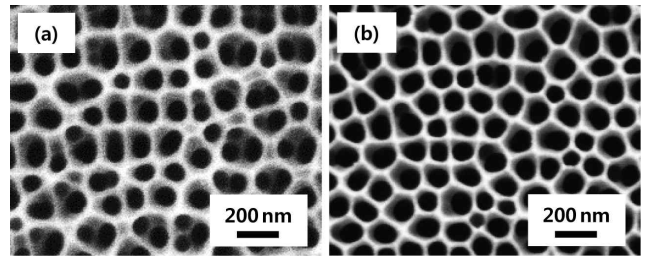


Fig. 7 SEM images of fabricated nanoporous alumina according to concentration of electrolyte (oxalic acid) (a) 0.07 M, (b) 0.3 M

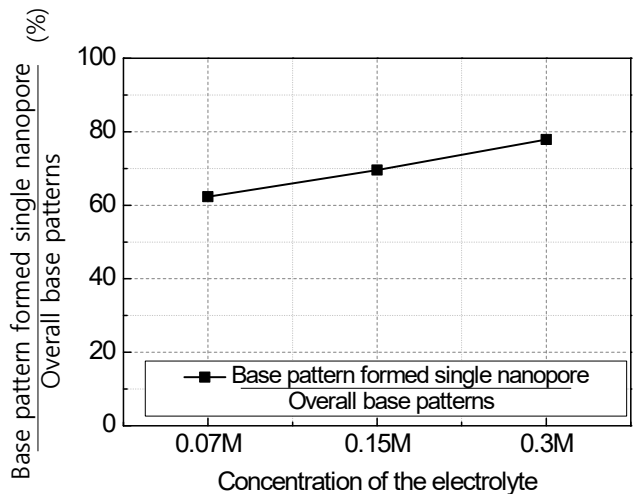


Fig. 8 The ratio of the single nanopore against overall base patterns according to concentration of electrolyte

3.3 회전속도에 따른 실험 결과

Fig. 9(a), (b)는 회전속도를 5 rpm, 75 rpm으로 설정하여 1차 알루미늄 양극산화 공정 후 나노 다공성 알루미늄 층이 제거된 베이스 패턴을 보여주는 전자현미경 사진이며 이를 바탕으로 약 13 μm^2 의 면적 당 약 550여개의 베이스 구조의 간격을 분석하였다. Fig. 10은 원통형 롤의 회전속도에 따른 베이스 패턴 간격의 변화

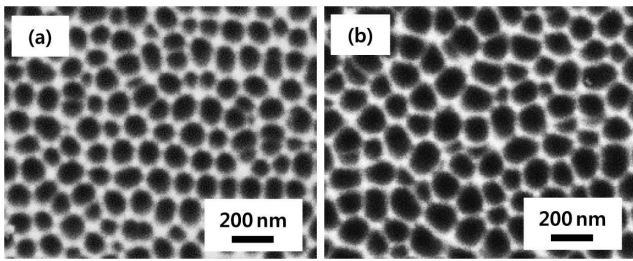


Fig. 9 SEM images of concave-shaped base-pattern according to rotational speed of cylindrical roll; (a) 5 rpm, (b) 75 rpm

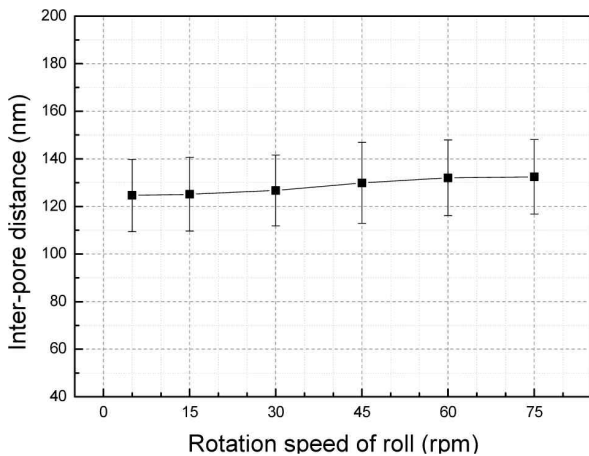


Fig. 10 Inter-pore distance according to rotational speed of cylindrical roll

를 보여주는 그래프이다. 알루미늄 양극산화 공정 시 원통형 롤의 회전속도가 5 rpm, 15 rpm, 30 rpm, 45 rpm, 60 rpm, 75 rpm으로 증가함에 따라 나노포어의 간격이 각각 123±15 nm, 125±15 nm, 126±15 nm, 129±17 nm, 132±15 nm, 133±15 nm로 증가하는 경향을 보였지만, 오차가 15 nm인 것을 감안하면 알루미늄 양극산화 공정 시 회전속도는 나노포어 간격에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 원통형 롤에 나노 다공성 알루미늄 구조 제작을 위한 알루미늄 양극산화 공정 시 형성되는 다중 나노포어를 제거하기 위하여 나노포어 형상에 영향을 미치는 중요한 파라미터인 대전극 면적, 전해액 농도에 대한 영향과 나노포어 간격 조절을 위한 원통형 롤 회전속도의 영향을 분석하였다. 알루미늄 양극산화 공정 시 대전극 면적과 전해액 농도가 증가함에 따라 전체 베이스 패턴 중 단일 나노포어의 비율이 각각 62.3%, 77.9%로 증가하였다. 대전극 면적과 전해액 농도에 따른 실험 결과 전류 그래프에서 확인할 수 있듯이 알루미늄 양극산화 공정 시 동일한 전압과 나노포어의 깊이를 기준으로 하였을 때 대전극 면적과 전해액 농

도가 증가하면 전류 또한 증가하게 된다. 전류가 증가하게 되면 2차 알루미늄 양극산화공정 시 1차 알루미늄 양극산화공정 후 형성되는 베이스 패턴 중심에 전류가 더욱 집중되어 다중 나노포어 형성을 억제시키는 것으로 사료된다. 마지막으로 알루미늄 양극산화 공정 시 원통형 롤의 회전속도를 75 rpm으로 설정하여 공정을 진행하였을 때 회전속도가 5 rpm일 때에 비하여 베이스 구조의 간격이 10 nm 증가했지만 오차범위가 15 nm인 점을 감안하면 회전속도는 나노포어 간격에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

후기

본 연구는 한국연구재단을 통해 미래창조과학부의 미래융합기술 파이오니어 사업(NRF-2012-0009575)으로부터 지원을 받아 수행되었으며, 부분적으로 2016년 강원대학교 대학회계 학술연구조성비(관리번호-520160373)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Wu, G. M., Yen, C. C., Chien, H. W., Lu, H. C., Chang, T. W., Nee, T. E., 2011, Effects of Nano-structured Photonic Crystals on Light Extraction Enhancement of Nitride Light-emitting Diodes, *Thin Solid Films*, 519 5074-5077.
- [2] Kim, S. H., Lee, K. D., Kim, J. Y., Kwon, M. K., Park, S. J., 2007, Fabrication of Photonic Crystal Structures on Light Emitting Diodes by Nanoimprint Lithography, *Nanotechnology*, 18 055306 (5pp).
- [3] Jiao, F., Huang, Q., Ren, W., Zhou, W., Qi, F., Zheng, Y., Xie, J., 2013, Enhanced Performance for Solar Cells with Moth-eye Structure Fabricated by UV Nanoimprint Lithography, *Microelectronic Engineering*, 103 126-130.
- [4] Deniz, H., Khudiyev, T., Buyukserin, F., Bayindir, M., 2011, Room Temperature Large-area Nanoimprinting for Broadband Biomimetic Antireflection Surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 99 183107.
- [5] Stavenga, D. G., Foletti, S., Palasantzas, G., Arikawa, K., 2006, Light on the Moth-eye Corneal Nipple Array of Butterflies, *Proc. R. Soc. B*, 273 661-667.
- [6] Shin, H. G., Park, Y. M., Seo, Y. H., Kim, B. H., 2009, Fabrication of Nano Master with Anti-reflective Surface Using Aluminum Anodizing Process, *Journal of the Korean Society of Machine Tool Engineers*, 18:6 697-701.
- [7] Park, Y. M., Seo, S. H., Seo, Y. H., Kim, B. H., 2015, Fabrication of Nanopatterned PDMS Elastic Stamp Mold Using Surface Treatment of

- Nanotemplate, *Journal of the Korean Vacuum Society*, 24:1 038-042.
- [8] Gim, T. J., Lee, B. J., Shina, P. K., 2010, Anti-reflection Coating Application of Si x O y-Si x N y Stacked-Layer Fabricated by Reactive Sputtering, *Journal of the Korean Vacuum Society*, 19:5 341-346.
- [9] Koo, H. Y., Yi, D. K., Yoo, S. J., Kim, D. Y., 2004, A Snowman-like Array of Colloidal Dimers for Antireflecting Surfaces, *Adv. Mater.*, 16:3 274-277.
- [10] Shin, H. G., Kwon, J. T., Seo, Y. H., Kim, B. H., 2008, Development of 3d Micro-nano Hybrid Patterns using Anodized Aluminum and Micro-indentation, *Thin Solid Films*, 516 6438-6443.
- [11] Han, J., Choi, S., Lim, J., Lee, B. S., Kang, S., 2009, Fabrication of Transparent Conductive Tracks and Patterns on Flexible Substrate using a Continuous UV Roll Imprint Lithography, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:11 115503.