양극산화 알루미늄막을 이용한 나노패턴 성형용 금형제작에 대한 연구

오정길^{1,2} · 김종선³ · 강정진¹ · 김종덕³ · 윤경환⁴ · 황철진^{2, #}

A Study on the Fabrication of Nano-Pattern Mold Using Anodic Aluminum Oxide Membrane

J. G. Oh, J. S. Kim, J. J. Kang, J. D. Kim, K. H. Yoon, C. J. Hwang

(Received July 24, 2009 / Revised December 4, 2009 / Accepted December 10, 2009)

Abstract

Recently, many researches on the development of super-hydrophobic surface have been concentrated on the fabrication of nano-patterned products. Nano-patterned mold is a key to replicate nano-patterned products by mass production process such as injection molding and UV molding. The present paper proposes the new fabricating method of nano-patterned mold at low cost. The nano-patterned mold was fabricated by electroforming the anodic aluminum oxide membrane filled with UV curable resin in nano-hole by capillary phenomenon. As a result, the final mold with nano-patterns which have the holes with the diameter of 100~200 nm was fabricated. Furthermore, the UV-molded products with clear nano-patterns which have the pillars with the diameter of 100~200nm were achieved.

Key Words : Nano-Patterned Mold, Electroforming, Anodic Aluminum Oxide(AAO)

1. 서 론

나노 패턴이 가지는 기계적, 광학적 특성 등을 제품에 응용하게 되면 제품의 기능이 향상되거나 새로운 기능을 가지게 된다. 이러한 기능 중에 최근 초소수성(super-hydrophobic) 기능을 가지는 표면 제작에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 초소수성 표면을 가지기 위해서는 낮은 표면에너지 값을 갖는 물질과 높은 형상비의 나노 패턴 혹은 마이크로와 나노 크기가 혼합된 패턴이 필요하다 [1,2].

초소수성 기능을 갖는 제품을 사출성형(injection molding), UV 성형(UV-molding)으로 대량생산하기

위해서는 나노패턴 금형이 필요하며, 나노패턴 금형을 제작하는 대표적인 기술이 전주공정(electroforming)이다[3]. 전주공정으로 금형을 제작하기 위해서는 피전착체인 나노패턴 마스터(master)가 필요하며, 마스터를 제작하는 방식은 주로 전자빔 리소그래피(E-beam lithography)를 사용하고 있으나 공정시간이 길고 고가의 공정비용 및 장비 유지비용의 문제점을 가지고 있다[4].

본 연구에서는 저가의 나노패턴 금형을 제작하고자 알루미늄을 양극산화법(anodizing)으로 산화시켜 제작된 양극산화알루미늄(AAO, Anodic Aluminum Oxide)을 마스터로 사용하였다. 일반적인 산화알루미늄은 특정한 배열을 가지지 않으나, 양극산화법

1. 한국생산기술연구원 융합생산기술연구부

2. ㈜마이크로몰드 부설연구소

3. 한국생산기술연구원 금형기술지원센터

4. 단국대학교 기계공학과

교신저자: 한국생산기술연구원 융합생산기술연구부,

E-mail: cjhwang@kitech.re.kr

Fig. 1 The SEM image of AAO(Anodic Aluminum Oxide)[7]

으로 제작된 산화알루미늄은 Fig. 1과 같이 벌집모양의 일정한 나노 크기의 구멍(nano-hole)들을 갖는다. 이러한 양극산화알루미늄은 제작공정이 쉽고 비용이 저렴하며 단일 패턴으로 패턴의 직경과 깊이의 조절이 가능하다[5]. 기존에는 양극산화알루미늄을 금형으로 이용하여 UV 성형 또는 사출성형을 한 후, 양극산화알루미늄을 제거하여 나노 성형품을 제작하고 있다[6]. 그러나 양극산화알루미늄을 금형으로 사용하게 되면 매 성형 사이클(cycle)마다 양극산화알루미늄을 교체함으로써 성형시간 증가와 제품단가 상승의 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 초소수성표면 및 반사방지표면에 필요한 나노패턴 성형을 위해서 양극산화알루미늄을 전주하여 니켈 금형으로 복제하였으며, 이를 통해 값싼 나노패턴 금형을 제작하고 대량생산기술에 적용하고자 하였다.

2. 실험방법 및 결과

2.1 양극산화 알루미늄(AAO)

금형 제작을 위해 Fig. 2에 나타난 Whatman사의 ANODISC™를 마스터로 활용하였다. 양극산화법에 의해 제작된 산화알루미늄 막(membrane)이며, 나노 구멍의 직경은 100~200nm, 구멍의 깊이 50μm, 마스터의 전체 직경은 47mm이다. 마스터를 한번 전주공정을 하게 되면 양각의 나노 기둥(nano-pillar)을 가지는 파더 스탬퍼(father stamper)가 제작되며, 제작된 스탬퍼를 한번 더 전주하게 되면 음각의 나노 구멍을 가지는 마더 스탬퍼(mother stamper)가

Fig. 2 The SEM image of master(ANODISC™)

Fig. 3 The SEM image of stamper surface after electroforming

제작된다. 초소수성 및 반사방지 기능을 가지기 위해서는 성형품이 양각의 나노 기둥 패턴을 가져야 함으로 스탬퍼가 음각의 나노 구멍을 가져야 한다.

2.2 금형제작

마스터에 니켈 전도체층(seed layer)을 코팅한 후 전주공정을 통해 금형을 제작할 경우 Fig. 3과 같이 나노패턴의 미세한 형상이 제대로 복제되지 않았다.

나노패턴이 복제되지 않은 이유를 설명하고자 Fig. 4에 공정을 도시하였다. Master 나노 구멍의 직경(100~200nm)에 비해 깊이(50μm)가 너무 커서, master밀면 스테인레스 판에서 진행되던 니켈 전착이 다 진행되기도 전에 윗면 전도체층에서 진행되던 니켈 전착에 의해 마스터의 나노구멍이 메워지게 된다(Fig. 4 (b)). 구멍이 메워짐으로 인해 밀면 스테인레스 판에서 진행되던 니켈 전착이

Fig. 4 A schematic diagram showing the failure of electroforming

Fig. 5 Fabrication procedure of father stamper using master which is applied silver paste

중단되어 나노패턴이 복제가 되지 않은 것으로 판단된다(Fig. 4 (d)).

따라서, 뒷면이 메워지는 현상을 없애는 방법으로 Fig. 5 에 도시한 것과 같이 마스터에 전도체층을 코팅하지 않고 마스터 밑면에 전도체 물질을 부착하였다. 전주공정이 진행되면 전해질에 노출이 된 마스터의 나노 기둥부분에 있는 전도체 물질 면에만 니켈전착이 일어나게 되고, Fig. 5 (e)와 같이 니켈전착이 마스터 뒷면에 넘치게 된다. 이때

Fig. 6 A SEM image of the father stamper using master which is applied silver paste

계속 진행이 되면 각 나노 기둥에 넘친 부분이 메워지게 되면서 파터 스탬퍼가 제작이 될 것이라 예상하고 전주공정을 실시하였다.

SEM 촬영 결과 Fig. 6 과 같이 나노패턴 복제가 되었으나, 앞에서 설명한 실패 원인과 같이 마스터 나노 구멍의 직경에 비해 깊이가 너무 커서, 패턴이 쓰러지거나 끊어지는 현상이 발생되었다.

따라서, 마스터 나노 구멍의 깊이를 줄이는 방법으로 Fig. 7 에 도시한 것과 같이 자외선 경화수지(UV curable resin)를 이용하여 모세관 현상(capillary phenomenon)에 의해 마스터의 나노 구멍을 채우는 방법을 이용하였다.

실리콘 웨이퍼 위에 자외선 경화수지를 도포한 후, 스펀코터(spin coater)를 이용하여 100rpm 으로 균일하게 도포하였다. 자외선 경화수지가 도포된 웨이퍼 위에 마스터를 올리게 되면 모세관현상에 의해 자외선 경화수지가 마스터 나노 구멍을 채우게 된다. 어느 정도 모세관현상이 안정화 된 후, UV 노광을 하면 수지가 경화(UV-curing) 됨으로써, 마스터 나노 구멍의 깊이를 줄일 수 있다. 마스터와 자외선경화 수지가 비전도체이기 때문에, E-beam 증착으로 니켈 전도체층을 코팅한 후 두께 0.5mm 로 전주공정을 수행하였다. 전주공정이 끝난 후 자외선 경화 수지를 떼어내고 스탬퍼에 남아 있는 마스터를 제거하기 위해 0.3M 수산화칼륨 수용액으로 60℃에서 30 분 동안 식각하였다.

SEM 촬영 결과 Fig. 8 과 같이 직경이 약 100 ~200nm 인 나노 기둥을 가진 파터 스탬퍼가 제작되었다.

양각 나노패턴의 성형품을 생산하기 위해 금형이 오목한 음각(negative) 나노 패턴이어야 한다.

Fig. 7 Fabrication procedure of nano-pattern stamper using capillary phenomenon with UV curable resin

Fig. 8 The SEM image of stamper using capillary phenomenon with UV curable resin

Fig. 9 The SEM image of mother stamper surface

Fig. 10 Procedure of UV-molding process

따라서 제작된 스탬퍼를 이용하여 전주공정을 수행하였다. SEM 촬영 결과 Fig. 9 와 같이 나노패턴의 직경이 100~200nm 인 나노 구멍을 가진 마더 스탬퍼가 제작되었다.

최종 제작한 스탬퍼를 금형으로 이용하기 위해 0.4mm 두께로 뒷면을 래핑(lapping)하고 25mm×25mm 크기로 잘랐다.

2.3 UV 성형 (UV-molding)

전주공정을 통해 제작된 금형을 이용하여 UV 성형하였다. Fig. 10과 같이 제작한 금형 위에 자외

(a) top view

(b) tilted view

Fig.11 SEM images of UV-molded product

Table 1 Comparison of master, stamper and UV-molded product

	Master(AAO)	Father stamper(Ni)	Mother stamper(Ni)	UV-molded part (UV curable resin)
pattern shape	nano-hole (negative pattern) $d \approx 100 \sim 200 \text{ nm}$	nano-pillar (positive pattern) $d \approx 100 \sim 200 \text{ nm}$	nano-hole (negative pattern) $d \approx 100 \sim 200 \text{ nm}$	nano-pillar (positive pattern) $d \approx 100 \sim 200 \text{ nm}$
SEM image

선 경화수지를 도포한 후 유리로 약 20kPa의 균일한 압력을 가했다. 그리고 150 mJ/cm^2 의 UV 광량으로 노광을 한 후 금형과 성형품을 이형하였다.

SEM촬영 결과 Fig. 11과 같이 나노 패턴 평균직경이 100~200nm 인 나노 기둥이 성형되었음을 알 수 있었으며, Table 1은 전주에 사용한 마스터, 마스터를 복제한 스탬퍼와 UV 성형을 통해 제작된 성형품의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 정리하였다.

2.4 접촉각 측정

UV 성형을 통해 제작된 나노 기둥을 가진 성형품과 동일한 공정으로 제작된 나노 기둥이 없는 성형품을 비교하기 위해 물에 의한 접촉각을 측정 하였다. 측정 결과 Fig. 12와 같이 패턴이 없는 성형품의 경우 접촉각이 70.6°가 나왔으며, 제작한 금형으로 UV 성형되어 나노패턴이 있는 표면의 경우 접촉각이 96.2°로 증가되었다.

Fig.12 Images of water drops on (a) flat surface and (b) UV-molding surface

3. 결 론

본 연구는 소수성표면에 적용할 수 있는 나노패턴 성형을 위해서 양극산화알루미늄(AAO)을 전주하여 니켈 금형으로 복제하였으며, 이를 통해 값싸고 대량생산기술 적용이 가능한 나노패턴 금형을 제작할 수 있음을 보였다.

특히, 자외선 경화수지로 모세관 현상을 이용하

여 나노 구멍의 깊이를 줄인 후 전주공정을 한 결과 최종적으로 나노 구멍의 직경이 100~200nm인 나노패턴을 가진 금형제작이 가능하였으며, UV 성형 결과 나노기둥의 직경이 100~200nm인 나노 패턴 성형품을 제작하였다.

접촉각 측정 결과 양극산화알루미늄을 복제한 금형을 이용해 UV 성형한 성형품이 패턴이 없는 성형품 보다 약 25.6°증가되었음을 확인할 수 있었다.

추후 소수성 기능 향상을 위해 본 논문에서 제작한 나노패턴 금형으로 마이크로 패턴 가공을 통해 나노-마이크로 패턴 금형제작에 대한 연구 및 성형성 향상을 위한 성형공정 연구를 수행할 예정이다.

후 기

본 연구는 지식경제부에서 지원하는 청정기반 전략기술개발사업 중 “초발수 표면 미세 패턴 사출성형 기술개발(KC000610)” 과제와 신재생에너지기술개발사업 중 “실리콘 기반 MEMS 헤드형 multi e-jetting 기술 이용 고효율 유기태양전지 제작(2008-N-PV08-P-06-0-000)” 과제의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. A. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, 2007, Designing Superoleophobic Surfaces,

Science, Vol. 318, pp. 1618~1622.
 [2] X. Feng, L. Jang, 2006, Design and Creation of Superwetting/Anti-wetting Surfaces, Adv. Mater., Vol. 18, pp. 3063~3078.
 [3] T. Hart, A. Watson, 2007, Electroforming, Metal Finishing, Vol. 105, pp. 331~341.
 [4] W. Menz, J. Mohr, O. Paul, 2004, Microsystem Technology, Germany : WILEY-VCH.
 [5] D. N. Lee, J. H. Lee, I. K. Kang, 1973, The Structure of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum, Korea Institute of Science and Technology, pp. 348~354.
 [6] T. H. Kim, Y. E. Yoo, Y. H. Seo, H. J. Lee and Y. W. Park, A study on high aspect ratio of plastic nano hire molding, Journal of Korean Society of Precision Engineering Spring Annual Meeting, pp. 471~472, 2006.
 [7] A. YIN, M. Tzolov, D. Cardimona, L. Guo, J. Xu, 2007, Fabrication of highly ordered anodic aluminum oxide template on silicon substrates, IET Circuits Devices Syst., Vol. 1, pp. 205~209.
 [8] S. H. Hong, J. H. Lee, H. Lee, 2007, Fabrication of 50nm patterned nickel stamp with hot embossing and electroforming process, Microelectronic Eng., Vol. 84, pp. 977~979.
 [9] H. S. Lee, D. S. Kim, T. H. Kwon, 2007, UV nano embossing for polymer nano structures with non-transparent mold insert, Microsyst. Tech., Vol. 13, pp. 593~599.