

# Anodic Aluminum Oxide 기반 니켈 스탬퍼를 이용한 나노패턴 성형에 관한 연구

김 신<sup>1,2</sup> · 김종선<sup>1</sup> · 홍석관<sup>1</sup> · 김현종<sup>1</sup> · 윤경환<sup>2</sup> · 강정진<sup>#</sup>

## A Study on the Fabrication of Nano Pattern using a Nickel Stamper Replicated from Anodic Aluminum Oxide

S. Kim, J. S. Kim, S. K. Hong, H. J. Kim, K. H. Yoon, J. J. Kang

(Received December 27, 2010 / Revised January 10, 2011 / Accepted January 14, 2011)

### Abstract

For the fabrication of nano patterned products manufacturing a nano patterned mold is needed in advance. The nano patterned stamper was fabricated by electroforming the AAO master with nickel. The surface of nickel-plated stamper had nano-patterned holes with the diameter of 73 nm and the depth of 83 nm. Hot embossing was used for forming P3HT sheet and the process factors of hot embossing were closer as pressure, temperature and time. In the present paper hot embossing experiments were performed to find the main process conditions to affect the replication ratio of nano patterns on surface of P3HT sheet. As a result, main contributing factors for the replication ratio of hot embossed pattern could be sequentially enumerated as pressure, temperature and time.

**Key Words** : Nano-patterned Nickel Stamper, Anodic Aluminum Oxide(AAO), P3HT, Hot Embossing

### 1. 서 론

최근 환경친화적인 대체 에너지 개발이 이루어지고 있으며, 그 중에서 태양전지는 가장 친환경적인 전력원으로 주목 받고 있다. 태양전지는 크게 무기태양전지와 유기태양전지로 분류가 되며, 유기태양전지는 무기태양전지의 실리콘을 고분자로 대체한 태양전지이다. 유기태양전지의 활성층(active layer)은 전자받개물질(acceptor)과 전자주개물질(donor)로 되어있으며, 전자주개물질로는 P3HT(poly(3-hexylthiophene))가 가장 많이 사용되고 있다. 고분자를 사용함으로써 유연하다는 장점을 가지고 있어 운송수단 및 의류 등에도 사용이 가능하다. 일반적으로 유기태양전지는 무기태양전지보다 효율이 낮기 때문에 활성층의 P3HT에 나

노 패턴을 성형하여 효율을 높이려는 연구가 진행되고 있다[1]. 나노패턴을 제작하는 방법으로는 광학적 방법인 e-beam lithography와 생체모사 방법, 양극산화알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO)방법 등이 있다. AAO를 이용하는 방법은 양극산화(anodizing)법을 이용하여 알루미늄 표면을 인위적으로 산화시켜 특정배열을 가지는 피막을 만들어 나노패턴의 성형에 사용하는 것이다. 양극산화 알루미늄 기술은 리소그래피 방법으로 달성하기 어려운 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지는 다양한 나노 구조물 제작에 활용이 가능하여 여러 분야에서 관련 연구가 진행되고 있다.

AAO를 사용하여 P3HT에 나노패턴을 성형하는 방법에는 표면장력(capillary force)를 이용한 방법과 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography,

1. 한국생산기술연구원  
2. 단국대학교 기계공학과  
# 교신저자: 한국생산기술연구원, E-mail: doublej@kitech.re.kr

NIL)방법 등이 있다[2,3]. 표면장력과 NIL를 이용한 방법은 사용한 AAO를 제거하거나 내구성의 문제로 반복성형 및 대량생산측면에서는 적합하지 않다고 알려져있다.

본 논문에서는 대량생산 및 반복성형이 가능하도록 직접 AAO를 제작하여 전주공정을 거쳐 니켈 스탬퍼로 복제하였다. 복제한 니켈 스탬퍼를 사용하고 NIL 기술 중 하나인 핫 엠보싱(hot embossing)공정을 적용하여 P3HT 필름에 나노패턴의 전사성에 대한 연구를 실험적으로 수행하였다.

## 2. 나노패턴 니켈 스탬퍼 제작

### 2.1 양극산화 알루미늄 제작

정렬된 나노패턴의 양극산화 알루미늄 제작은 전처리, 1<sup>st</sup> anodizing, etching, 2<sup>nd</sup> anodizing, pore widening의 5 단계로 나누어 진행하였다[3]. 제작에 사용된 알루미늄은 Alfa Aesar사의 순도 99.998%의 aluminum foil을 사용하였다. 전처리 공정은 기계적 연마와 전해연마로 나누어 진행하였으며, 전해연마는 65℃, 2 ampere에서 40분간 진행하였고, 양극산화전압은 40V와 80V, 전원공급장치는 Agilent Technologies사의 N5771A모델을 사용하였다. 첫번째로 40V에서 진행한 양극산화 샘플의 1<sup>st</sup> anodizing 공정은 0.3M의 oxalic acid dehydrate 전해질을 사용하였으며, 7℃에서 12시간동안 양극산화 하였다. 표면에 형성된 알루미나 층은 65℃의 1.8wt% chromic acid와 6 wt% phosphoric acid 혼합용액에서 2시간 동안 제거하였으며, 2<sup>nd</sup> anodizing은 1<sup>st</sup> anodizing과 동일한 조건하에서 2시간 양극산화 하였다. 최종적으로 pore widening 공정은 35℃의 5 wt% phosphoric acid에서 15분간 진행하였다.

Fig. 1은 40V에서 진행한 공정단계별 AFM 측정 결과로 AFM 측정장비는 Park system사의 XE-100 모델이며, tip은 AR-5 NCHR을 사용하였다. 제작된 양극산화 알루미늄의 면적은 30×40mm<sup>2</sup>이며, Fig. 1의 (d)에 나타난 나노 패턴의 평균 직경은 73nm, 깊이는 96nm이다.

두번째로 80V에서 진행한 샘플은 동일한 전해질과 온도, 시간에서 진행하였다. 80V에서 진행한 샘플은 나노 구멍 안에 또 다른 구멍이 생기는 것을 볼 수 있었으며, 각 공정단계별 SEM 측정 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

측정결과 Fig. 2의 (d)를 보면 큰 구멍 안에 2~4개의 작은 구멍이 생긴 것을 확인할 수 있다. 스

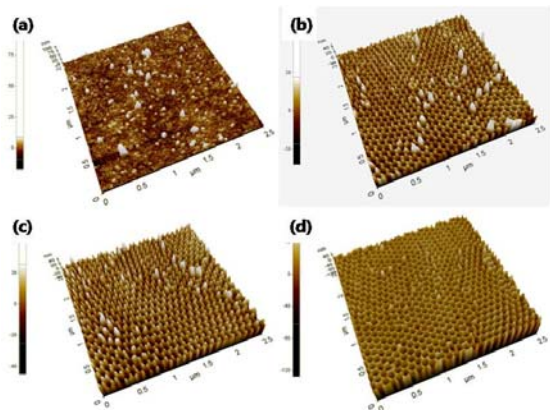


Fig. 1 AFM images of AAO template vs process step : (a) 1<sup>st</sup> anodizing, (b) etching, (c) 2<sup>nd</sup> anodizing, (d) pore widening

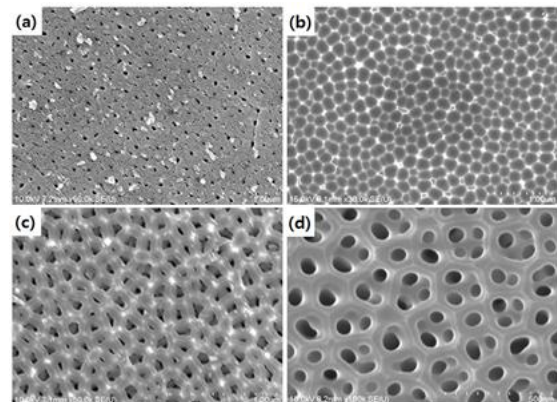


Fig. 2 SEM image of AAO template vs process step : (a) 1<sup>st</sup> anodizing, (b) etching, (c) 2<sup>nd</sup> anodizing, (d) pore widening

폰지 형태의 구조가 형성되는 이유에 대해서는 2차 양극산화 전압이 1차 양극산화 전압보다 작을 경우 형성이 되거나[4], 전해질의 농도에 따라 전압이 높거나 낮을 경우에 형성이 되는 것을 문헌상 보이고 있다[3].

### 2.2 니켈 스탬퍼 복제

제작된 양극산화 알루미늄을 니켈 스탬퍼로 복제하기 위해 전기 니켈도금 방법을 사용하였으며, 전주 장비는 미국의 Digital Matrix사의 장비를 사용하였다. 전주장비는 Fig. 3에 나타냈듯이 마스터의 표면에 전극을 통하게 하기 위하여 seed layer deposition 공정을 수행하는 silver spray booth, 복제



Fig. 3 A photograph of electroforming machine: silver spray booth, ② electroforming bath, ③ cleaning bath

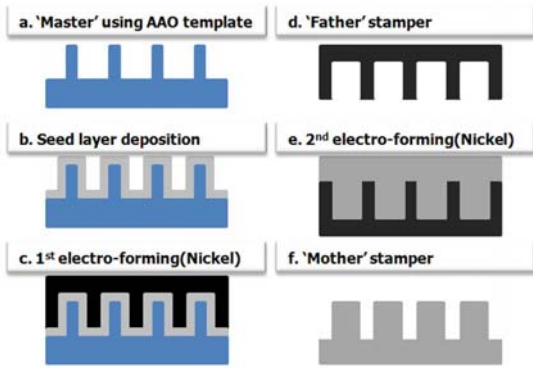


Fig. 4 Procedure of the electroforming process

공정을 진행하는 electroforming bath, 복제 후 이형을 쉽게 하기 위한 표면처리 공정과 세척을 진행하는 cleaning booth 및 전류량을 조절하는 컴퓨터가 있는 컨트롤 박스(control box)로 구성되어 있다.

AAO를 니켈 스탬퍼로 복제하기 위한 공정순서는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 미세구조의 마스터에 통전시키기 위한 seed layer deposition 단계(b), 전주공정을 통해 미세구조를 역상으로 복제하는 단계(c,e), 마스터와 복제된 니켈 스탬퍼를 분리하는 단계(d,f)로 이루어지며, 이형처리는 중크롬산칼륨 수용액에 담가 진행하였다. 최종적으로 마스터와 같은 홀(hole)형태의 패턴이 각인된 니켈 스탬퍼를 얻기 위하여 2차로 나누어 전주공정 진행하였다[5].

### 2.3 Father stamper 제작

양극산화 알루미늄을 니켈 스탬퍼로 복제하기

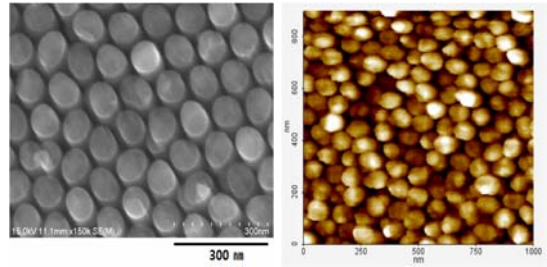


Fig. 5 Father stamper images of (a) SEM and (b) AFM

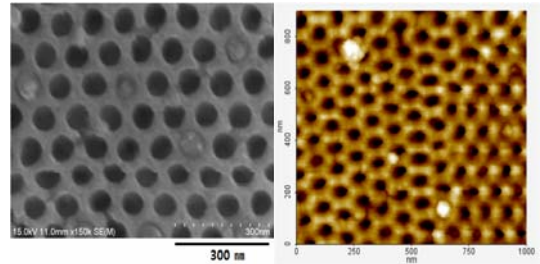


Fig. 6 Mother stamper images of (a) SEM and (b) AFM

기 전, silver mirror reaction 방법으로 나노미터 두께로 전극을 코팅한 후 전주공정을 진행하였다. 전주공정으로 복제된 니켈 스탬퍼는 pillar 형태의 패턴이며, 면적은  $25 \times 35 \text{ mm}^2$ 로 AFM 측정 결과 평균 지름은 73nm, 높이는 93nm로 복제가 되었으며, 측정결과는 Fig. 5에 나타내었다.

### 2.4 Mother stamper 제작

Mother stamper는 father stamper와 동일한 조건에서 전주공정을 진행하였으며, hole 형태의 패턴이며, 면적은  $18 \times 26 \text{ mm}^2$ 로 AFM 측정결과 평균 지름은 72 nm, 깊이는 82 nm로 측정되었으며, 측정결과는 Fig. 6에 나타내었다.

## 3. Nanoimprinting 성형 실험 및 결과

NIL(nanoimprint lithography) 기술 중의 핫엠보싱(hot embossing) 기술은 기판(substrate)위에 열가소성수지나 열경화성 수지를 도포한 다음 압력을 가해 마치 도장을 찍는 듯 패턴을 전사하는 나노소자 제작방법으로 기존 노광 공정에 비해 단순하고 비용이 낮다는 장점이 있어 차세대 패턴 성형기술로 주목 받고 있다[6]. 핫 엠보싱 공정의 순서는 일반적으로 로딩(loading)단계, 진공화(evacuating)단계, 가열(heating)단계, 가압(pressure)단

**Table 1 Experimental conditions testing replication ratio**

Exp #	Pressure [MPa]	Temperature [°C]	Time [min]
1	11.43	130	10
2	22.86	130	10
3	34.29	130	10
4	22.86	120	10
5	22.86	140	10
6	22.86	130	5
7	22.86	130	15

계, 냉각(cooling)단계, 디몰딩(demolding) 단계로 진행된다. 공정인자로는 압력, 온도, 시간 등이 있다.

### 3.1 실험조건

제작된 니켈 스탬퍼는 성형 후 이형성을 향상시키기 위하여 점착방지막(SAM)처리를 하였으며, 이때 사용한 물질은 Sigma Aldrich사의 trichloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane을 사용하였다.

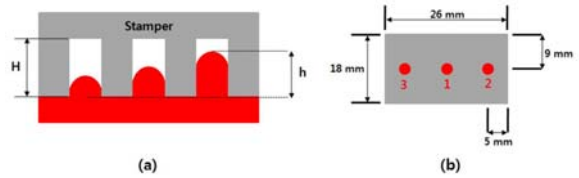
전도성 고분자인 P3HT에 나노패턴을 성형을 하기 위해서는 dissolution 단계, spin coating 단계, baking 단계, nanoimprinting 단계로 진행된다. Dissolution 단계에서는 파우더 형태의 P3HT를 막 형태로 만들기 위해서 용액상태로 만들며, spin coating 단계에서 일정한 두께로 코팅을 하고, baking 단계에서 용액상태의 P3HT를 기화시켜 고체 상태의 P3HT 막을 얻는다. 이때, 기판으로는 PEN film을 사용하였으며, 유리전이온도는 155°C이다. P3HT의 유리전이온도는 100°C이며, 이를 고려하여 공정인자별 전사성을 확인하기 위한 실험 조건을 정하여 Table 1에 나타내었다.

### 3.2 성형 실험 및 결과

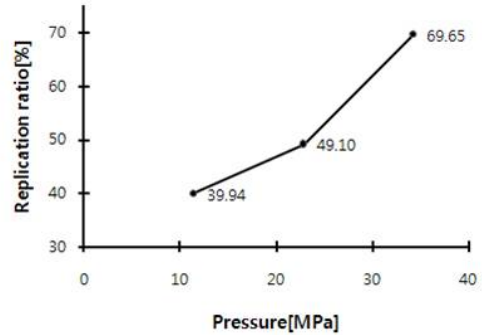
전사율은 Fig. 7의 (a)에 나타냈듯이 스탬퍼에서의 패턴 깊이(H)와 성형품의 패턴 높이(h)에 대하여 다음의 식(1)과 같이 정의하였다. 측정위치는 Fig. 7의 (b)에 나타냈으며, 중심부(point 1)와 외곽부(point 2,3) 3곳을 측정하였다.

$$Replication\ ratio(\%) = \frac{h}{H} \times 100 \quad (1)$$

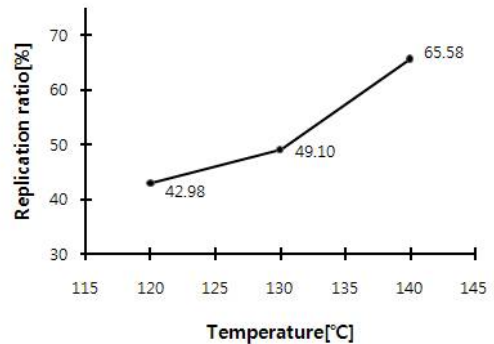
압력 증가에 따른 전사성 변화는 실험 1, 2, 3에서 확인할 수 있다. 측정위치에 따른 전사성의 평균값은 11.43MPa에서 39.95%, 22.86MPa에서



**Fig. 7 Definition of replication ratio(a) and measured point(b)**



**Fig. 8 Replication ratio of P3HT vs processing pressure**



**Fig. 9 Replication ratio of P3HT vs processing temperature**

49.10%, 34.94 MPa에서 69.65%의 값을 보이고 있으며, Fig. 8에 나타내었다. 압력증가에 따라 전사성은 9.15%, 20.55% 증가하는 것을 확인할 수 있다.

온도 증가에 따른 전사성 변화는 실험 2, 4, 5에서 확인할 수 있다. 측정위치에 따른 전사성의 평균값은 120°C에서 42.98%, 130°C에서 49.10%, 140°C에서 65.58%의 값을 보이고 있으며, Fig. 9에 나타내었다. 압력증가에 따라 전사성은 6.12%, 16.48% 증가하는 것을 확인할 수 있다

시간 증가에 따른 전사성 변화는 실험 2, 6, 7에서 확인할 수 있다. 측정위치에 따른 전사성의 평

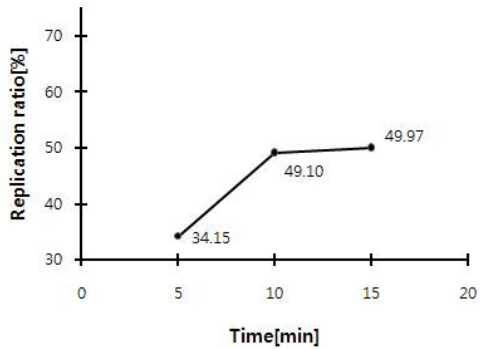


Fig. 10 Replication ratio of P3HT vs process time

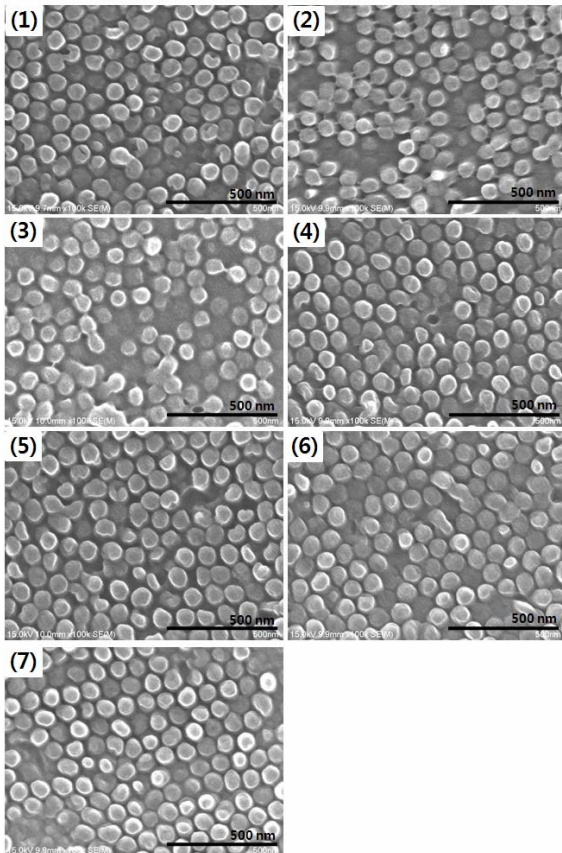


Fig. 11 SEM images of P3HT samples vs experimental conditions

균값은 5분에서 34.15%, 10분에서 49.10%, 15분에서 49.97%의 값을 보이고 있으며, Fig. 10에 나타내었다. 시간증가에 따라 전사성은 14.95%, 0.87% 증가하는 것을 확인할 수 있다

공정조건별 성형 결과를 SEM 측정을 통하여

확인하였으며, Fig. 11에 나타내었다. 압력 변화에 따른 성형 결과는 11.43MPa(1), 22.86MPa(2), 34.94 MPa(3)에 보이고 있으며, 온도 변화에 따른 성형 결과는 120℃(4), 140℃(5)에, 시간 변화에 따른 성형 결과는 5분(6), 15분(7)에 각각 나타내었다. P3HT 표면 위에 규칙적인 나노 기둥들이 성형이 된 것을 볼 수 있지만, 일부 영역에서는 성형이 되지 않은 것을 확인할 수 있다.

본 실험의 성형범위 내에서 온도와 압력 증가에 따라 전사성이 증가한다는 유사한 경향을 보이나 온도변화에 따른 최대 전사성은 65.58%, 압력변화에 따른 최대 전사성은 69.65%로 온도보다는 압력의 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 시간의 영향을 보면 전사성의 변화가 5분과 10분 사이에 14.95%로 크지만 10분에서 15분 사이에서는 0.87%로 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. 이것은 P3HT가 스탬퍼를 채워가는 과정에서 압력에 의한 고분자의 유동이 마찰력에 의해 더 이상 일어나지 않는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 기능성 나노패턴 성형을 위하여 양극산화 알루미늄을 제작하였다. 양극산화법으로 제작한 양극산화 알루미늄의 나노패턴의 평균 직경은 73nm, 깊이는 96nm이며 피치는 100nm로 제작되었다. 제작된 양극산화 알루미늄을 마스터로 사용하여 전주공정을 통하여 나노 패턴이 각인된 니켈스탬퍼로 복제를 하였다. 복제된 니켈 스탬퍼의 나노 패턴의 평균 직경은 72nm, 깊이는 82nm이며, 면적은 18×26mm<sup>2</sup>이다.

핫 엠보싱 공정을 적용하여 나노패턴 성형 실험을 진행하였으며, 나노패턴이 성형되는 것을 확인하였다. 본 논문의 실험결과로 본다면 핫 엠보싱 공정으로 원기둥 형상의 나노패턴 성형시, 성형범위 내에서 전사성 변화에 가장 큰 영향을 주는 인자는 압력으로 확인되었으며, 그 다음으로는 온도, 시간 순이었다. 기관으로 사용한 PEN film의 유리전이온도를 고려하였을 때, 성형범위 내의 온도에서 압력을 조절하여 전사성을 향상시키는 것이 효과적이라는 결론을 얻었다.

#### 후 기

본 연구는 2008년도 지식경제부의 재원으로 한국

에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받은 연구과제로 수행되었습니다(No. 2008-N-PV08-P-06-0-000).

### 참 고 문 헌

- [1] S. Kurtz, 2009, Opportunities and challenges for development of a mature concentrating photovoltaic power industry, NREL technical report.
- [2] S. J. Baek, J. B. Park, W. J. Lee, S. H. Han, J. H. Lee, S. H. Lee, 2009, A facile method to prepare regioregular poly(3-hexylthiophene) nanorod arrays using anodic aluminum oxide template and capillary force, *New J. Chem.*, Vol. 33, pp. 986~990.
- [3] S. H. Jeong, S. H. Jung, K. H. Lee, 2005, Preparation of Anodic Alumina Nanotemplate and its Applications, *J. Kor. Ind. Eng. Chem*, Vol. 16, pp 461~473.
- [4] J. T. Kwon, H. G. Shin, Y. H. Seo, B. H. Kim, H. G. Lee, J. S. Lee, 2009, Simple fabrication method of hierarchical nano-pillars using aluminum anodizing processes, *Curr. Appl. Phys.*, pp. 81~85.
- [5] J. G. Oh, J. S. Kim, J. J. Kang, J. D. Kim, K. H. Yoon, C. J. Hwang, 2010, A Study on the Fabrication of Nano-Pattern Mold Using Anodic Aluminum Oxide Membrane, *Trans. Mater. Process.*, Vol. 19, pp. 73~78.
- [6] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, 1996, Imprint Lithography, *J. Vac. Technol. B*, pp, 4129~4133.