

전기탈이온시스템 응용을 위한 주기적 홀을 갖는 금속 전극 제작에 관한 연구

여종빈¹, 선상욱², 이현용^{2,a}

¹ 전남대학교 촉매연구소

² 전남대학교 응용화학공학부

A Study on the Fabrication of Periodic Holes on Metal Electrode for Electrodeionization System Application

Jong-Bin Yeo¹, Sang-Wook Sun², and Hyun-Yong Lee^{2,a}

¹ The Research Institute for Catalysis, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

² Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received January 14, 2013; Revised February 14, 2013; Accepted February 22, 2013)

Abstract: Electrodeionization is a hybrid separation process of electrodialysis and ion exchange to produce high purity water under electric field. This article provides a fabrication result of hole patterned metal electrode for electrodeionization system. The hole patterns have been fabricated by nanosphere lithography (NSL). The technique utilizes the self-assembled nanospheres as lens-mask patterns and collimated laser beam source. The hole patterns have a periodic array structure. The images of hole pattern on metal electrode prepared were observed by SEM. We believe that the periodic hole patterned metal electrode structure is a useful device applicable for metal mat electrode in electrodeionization system.

Keywords: Electrodeionization, Water treatment, Metal electrode, Nanosphere lithography

1. 서 론

최근 반도체, 식품, 의료, 에너지 사업 등의 발달로 인해 초순수의 요구량이 매년 급격히 증가하고 있으며 이에 대한 연구가 다양한 부분에서 이루어지고 있다. 현재 초순수를 제조할 수 있는 방법으로는 증류법과 이온교환수지법이 있으며, 이중 이온교환 수지

법은 작업이 간단하고 높은 수질의 물을 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 이온교환수지법은 강산과 강염기를 통해 화학적 재생이 필요로 되고 폐 이온교환수지가 발생되어 2차 환경오염이라는 단점을 가지고 있어 초 순수 제조를 위해서 보다 환경 친화적인 대체공정의 보급이 매우 절실하게 되었다 [1]. 이온교환수지법의 경우 이온교환수지 막의 재생 시에 사용되는 H₂SO₄나 HNO₃와 같은 산 세정 및 NaOH 등의 염기 세정에 의한 2차 환경오염이 존재한다. 하지만 전기탈이온법의 경우 역전위를 걸어주는 방법으로 오염물질 및 스케일을 제거할 수 있기 때문에 이온교환수지막 재생에 필요한 산, 염기 등의 사용을 필요로 하지 않기 때문에 2차 환경오염이 존재하지

a. Corresponding author; hylee@chonnam.ac.kr

않는다.

전기탈이온법은 기존의 이온교환수지법의 대체공정으로서 초순수의 제조나 저농도의 유입수내의 이온성 물질의 제거를 위한 공정으로서 각광을 받고 있는 신공정기술이다. 전기탈이온 시스템은 전기투석법의 회석실에 이온교환수지와 같이 이온전도성 물질을 충전함으로써 유입수의 농도가 매우 저농도에서 일어나는 전기투석 내에서의 저항의 증가 및 전류효율의 급격한 감소 등을 원리적으로 보완할 수 있다. 전기탈이온법은 미국 Argonne 국립연구소의 Walters 등에 의해서 1955년에 최초로 제시되었으며 이후 1980년대까지의 Matejka와 Korngold, Kedem 등에 의해서 전기탈이온 장치에 대한 연구가 지속적으로 수행되어 저농도의 이온성 물질의 제거를 통한 초순수 제조의 효과성이 입증되었다 [2-6]. 뿐만 아니라 최근 친환경적인 분리공정의 필요성이 대두됨에 따라 전기탈이온 시스템 연구에 대한 관심이 고조되고 있으며 비용면에서도 타당성이 입증되고 있다 [7]. 현재 전기탈이온 공정은 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서 이온교환수지공정의 대체공정으로 실 플랜트 공정에 적용되어 사용되어 효과성이 입증되어 있으나 국내의 경우 전기탈이온 장치의 도입이 거의 이루어져 있지 않고 기초적인 연구만이 수행되고 있는 상태이다. 특히 전세계적으로 이온교환막과 전극을 적층하여 연구가 진행되고 있으나 본 연구와 같이 전극에 이온교환막의 특성을 도입한 일체형 전극에 관한 연구는 진행이 되지 않고 있다.

전기탈이온 공정은 1987년 Millipore Co.에 의해서 최초로 상용화되었다. 이후 전기탈이온 공정은 General Electric (구 Ionics), U.S. Filter, Electropure 등에 의해서도 개발되었으며 다양한 회사에서 제조되고 있는 상품들의 처리 유량범위는 보통 20~6,000 L/hr 정도로 다양하고, 몇몇 상품은 100,000~160,000 L/hr 정도의 높은 처리 유량을 갖는 제품도 상용화되어 있다. 따라서 대량의 초순수를 요구하는 화력발전소의 보충수나 반도체공정의 세정수로서 직접적인 사용이 가능한 단계에 접근하고 있다. 일반적으로 상용화된 전기탈이온 장치의 구조는 일반적인 막분리공정과 같이 두 가지 형태인 plate-frame 형태와 spiral wound 형으로 나뉜다. Plate-frame 형태의 경우 양 끝단에 전극이 배치되어 있어서 이온교환막이 전극 사이에 직사각형으로 충전되어 있으며 spiral wound 형태의 경우 전극이 원통의 중앙부분 (Anode)과 바깥부분 (Cathode)에 나열되어있는 형태를 지닌

다. 이때의 이온의 분리 방향은 유입수와 농축수의 진행방향과 수직방향으로 이루어진다. 때문에 이온 제거 효과는 우수하지만 처리 유량의 한계가 존재하고 또한, 유입수의 관로 크기가 크면 이온제거 효율이 떨어지는 단점이 있다.

전기탈이온 장치에서의 성능향상을 위한 연구는 크게 세 가지 부분에 나뉘어서 수행된다. 1) 이온교환물질을 통해서 성능을 향상시키는 방법 2) 시스템의 구조를 변경하여 성능을 향상시키는 방법 3) 스케일의 제거를 통해 성능을 향상시키는 방법이 있다. 이 중 본 연구에서 제작되는 전극은 이온교환 물질과 시스템의 구조를 동시에 변경하여 처리 유량을 늘리고 대량의 유입수를 처리할 수 있는 장점을 갖고 있다.

이에 본 연구에서는 현재 청정기술의 하나로서 각광을 받고 있는 전기탈이온 장치에서 전극과 이온교환막을 일체형으로 만들 수 있는 주기적 홀을 갖는 금속 전극을 제조하는 공정에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

기존의 주기적 홀 제작 기술은 전자빔 리소그래피 (electron beam lithography, EBL)나 집속 이온빔 리소그래피 (focused ion beam lithography, FIBL) 등의 공정을 이용하여 패터닝 하는 방법이다. 상기 방법들은 기판에 충격을 주거나 대면적에 주기 구조를 형성하는데 공정 시간이 오래 걸리고 공정 비용이 높다는 단점이 있다 [8,9]. 따라서 주기적 홀 구조를 효율적으로 일괄 패터닝할 수 있는 대체 공정이 필요하며, 다중노광 홀리소그래피 (multi-exposure holo-lithography, MEHL) 방법과 다중노광 나노구체리소그래피 (multi-exposure nanosphere lithography, MENSL) 방법이 연구되어 보고되었다 [10-12]. 이중 자기-배열된 나노구체 (self-assembled nanosphere)를 렌즈 마스크로 이용하는 나노구체 리소그래피방법은 대면적에 나노구체를 배열하는 것이 비교적 용이하고 비용이 낮다는 장점이 있기 때문에 효율적이라 할 수 있다. 또한 본 연구에 사용된 MENSL방법은 나노구체가 자가 배열된 기판에 다양한 노광을 함으로써 원하는 여러 가지 주기 홀 구조를 패터닝할 수 있다는 점에서 그 응용성이 클 것으로 판단된다.

본 실험에서 유화중합법 (emulsion polymerization)을 이용하여 나노구체를 제작하였다. 유화중합법은

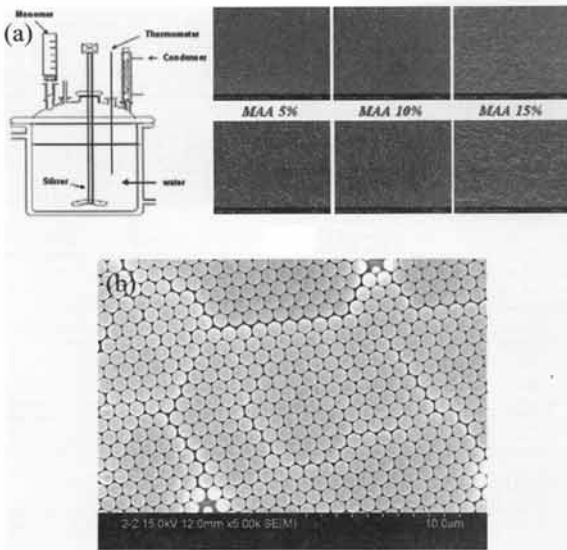


Fig. 1. SEM images of (a) nanosphere size and shape as a function of monomer ratio and schematic of batch, (b) the self-assembled nanosphere spin-coated on polymer resist.

매질에 형성된 monomer reservoir에서 monomer를 제공받아 계면활성제 (surfactant)로 구성된 마이셀 내부에서 중합이 되는 방법으로 나노구체의 크기 분포를 가장 줄여서 일정한 나노구체 크기와 형태를 얻을 수 있는 최적의 중합법으로 평가되고 있다.

그림 1은 (a) 유화중합법에 사용된 batch와 제작된 나노구체와 (b) 자가 정렬된 시료의 SEM 이미지이다. 특히 monomer 종류, 계면활성제 종류, 회전속도, 온도, 중합시간 등의 조건에 따라 크기와 형태의 변형이 용이함을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 스타이렌 (styrene)과 메타아크릴산 (methacrylic acid)를 이용하여 나노구체를 합성하였다. 표 1은 나노구체 합성 조건이고 각 조건에 따른 나노구체의 형태는 그림 1(a)의 SEM 이미지이다.

기판은 p-Si (100) 웨이퍼를 사용하였다. 아세톤, 트리클로로에틸렌, 이소프로필알코올, 초순수 순으로 세척한 후, PGMEA로 희석된 폴리머 레지스트를 스핀코팅 방법으로 성막하였고, 같은 조건으로 폴리머 레지스트 성막 공정 전에 RF-magnetron sputtering system을 이용하여 금속 전극을 성막하는 공정을 진행하여 두 가지 샘플을 제작하였다. 폴리머 레지스트

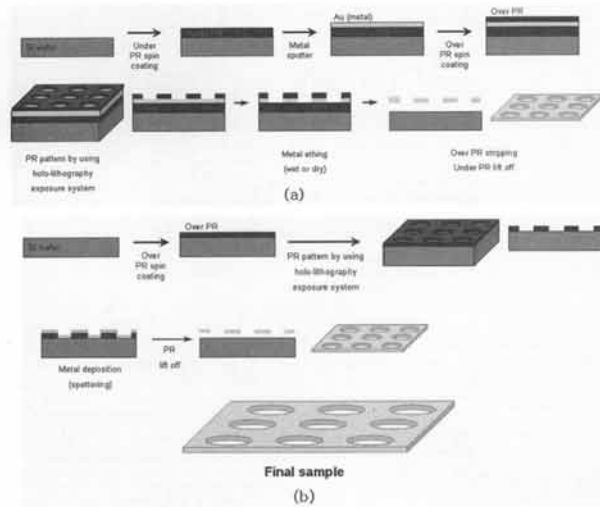


Fig. 2. Schematic of process flow for periodic hole patterning (a) top down method, (b) bottom up method.

는 DMI-150을 사용하였으며, 코팅후 샘플은 80°C에서 60초 동안 건조시켜 주었다. 이때 측정된 레지스트의 두께는 약 1.18 μm 로 평가되었다. 이 샘플을 본 실험실의 특정 방법으로 표면 개질시킨 후 스핀코팅법으로 처리한 결과 그림 1(b)와 같이 균일하게 자가 정렬시킬 수 있었다.

노광은 회전과 뒤틀림을 줄 수 있는 다중-노광 셋업 [10]을 사용하였다. 노광 장치의 광원으로는 442 nm 파장의 He-Cd 레이저를 사용하였으며, 셔터, 미러, 대물렌즈 (N.A.= 0.65), 핀홀 ($\Phi= 10 \mu\text{m}$), 콜리메이터, 회전 스테이지로 이루어진 샘플 홀더 (sample holder on rotation stage) 등으로 구성되어 있다. He-Cd 레이저 광원을 상기 광소자들의 조합으로 균일하게 확대시켜서 평면파를 얻음으로써 노광 시스템에 이용하였다. 회전 스테이지 부분에서 회전과 뒤틀림을 줄 수 있도록 각도를 조절하여 다중-노광시킴으로써 본 연구에서 원하는 노광 결과를 얻을 수 있다.

수직 노광하였을 때와 회전각 (θ)를 주고 노광하였을 때의 광경로와 나노구체의 렌즈 효과로 인한 광집속 메커니즘을 이용하여 패터닝 공정을 진행하였다 [12]. 광원을 평면파로 만들어서 노광시켜 주기 때문에 나노구체를 렌즈로 이용하여 국부적인 부분에만 강한 광량이 집중되어 방향 의존성을 갖고 노광됨을 알 수 있다.

본 연구에서 최종적인 전극의 제작은 금속 위에 올려진 폴리머 레지스트를 패터닝한 후 금속을 식각하는 공정을 진행한 top down 방법과 패터닝된 폴리머 레지스트 위에 RF-magnetron sputtering system을 사용하여 금속을 성막한 후 lift-off 공정을 진행한 bottom up 방법을 사용하여 진행하였다. 그림 2는 (a) top down 방법과 (b) bottom up 방법의 공정 흐름도 개략도를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 패터닝 된 폴리머 레지스트의 SEM 이미지이다. 그림 3(a)는 샘플의 상부에서 본 이미지이고, (b)는 측면에서 본 이미지이다. 주기 구조의 크기는 약 $1\ \mu\text{m}$ 로 균일하였고, 패턴의 깊이는 폴리머 레지스트의 최하단부까지 현상된 것을 그림 3(b)에서 확인할 수 있었다. 이는 패턴 하부의 금속 막의 식각이나 lift off 공정이 가능한 패턴으로 판단된다.

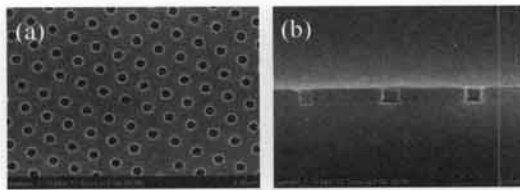


Fig. 3. SEM images of patterned polymer resist (a) top view, (b) side view.

그림 4는 그림 2의 (a) 금속 식각을 이용하여 주기적 홀을 만든 top down 방법, (b) lift off를 이용하여 주기적 홀을 만든 bottom up 방법으로 제작된 금속 전극의 SEM 이미지이다. 그림 4(b)의 우측 상단의 작은 이미지는 lift off 전의 패터닝된 폴리머 레지스트 위에 RF-magnetron sputtering system을 이용하여 금속막을 성막한 이미지로써 금속 층 아래 폴리머 레지스트가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 여기에서 하부에 존재하는 폴리머 레지스트를 현상하면 그림 4(b)의 이미지처럼 생성이 되는데 기판과 금속막 사이의 공간이 있지만 기판과 홀 부분의 연결로써 금속 전극이 분리되어 있지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 금속의 성막 시에 발생하는 step coverage에 기인하는 결과이며 식각 용액 처리 등의 공정을 거쳐 분리시킬 수 있다.

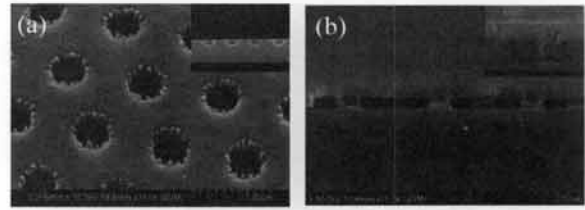


Fig. 4. SEM images of periodic holes on metal electrode using (a) top down process, (b) bottom up process.

현재 본 연구진은 상기 제작된 주기적 홀 구조를 갖는 금속 전극의 전기적 특성 평가 및 다양한 물성을 측정하여 전극 응용성에 대하여 평가하고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 나노구체 리소그래피 (nanosphere lithography, NSL) 방법을 이용하여 폴리머 레지스트를 패터닝하고, 이를 마스크로 사용하여 top down 방법과 bottom up 방법으로 주기적인 홀을 갖는 금속 전극을 제작하였다. 제작된 금속 전극은 필터의 기능과 전기탈이온시스템의 전극에 사용되는 등 다양한 응용이 가능하리라 판단된다.

또한 현재 제작된 금속전극의 전도도, 이온 선택도, 인장강도, 압축강도 등의 물성을 평가하여 전기탈이온시스템 전극으로의 응용성을 평가하기 위한 연구를 진행하고 있다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원 (No. 2012037897)과 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업 (2009-0094055)으로 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] K. H. Yeon, Ph. D. Thesis, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Korea (2003).

- [2] W. R. Walters, D. W. Weiser, and L. J. Marek, *Ind. and Eng. Chem.*, 47, 61 (1955).
- [3] Z. Matejka, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 21, 117 (1971).
- [4] E. Korngold, *Desalination*, 16, 105 (1975).
- [5] O. Kedem, *Desalination*, 16, 105 (1975).
- [6] O. Kedem, I. Rubinstein, and L. A. Segel, *Desalination*, 27, 143 (1978).
- [7] C. Edmonds and E. Salem, *Ultrapure Water*, 43 (1998).
- [8] J. B. Yeo, S. D. Yun, and H. Y. Lee, *J. KIEEME*, 20, 726 (2007).
- [9] S. D. Yun, J. B. Yeo, and H. Y. Lee, *J. KIEEME*, 21, 829 (2008).
- [10] J. B. Yeo, S. D. Yun, and H. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, 102, 084502 (2007).
- [11] J. B. Yeo, N. H. Kim, and H. Y. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.*, 58, L1 (2011).
- [12] J. B. Yeo, G. M. Han, and H. Y. Lee, *J. KIEEME*, 23, 245 (2010).