

# 극미세 3 차원 형상복제를 위한 금속몰드 제작에 관한 연구

## Fabrication of 3D Metallic Molds for Multi-replication of Microstructures

배공명<sup>1</sup>, 고종수<sup>1</sup>, 박상후<sup>1,✉</sup>, 임태우<sup>2</sup>, 양동열<sup>2</sup>  
Kong Myung Bae<sup>1</sup>, Jong Soo Ko<sup>1</sup>, Sang Hu Park<sup>1,✉</sup>, Tae Woo Lim<sup>2</sup> and Dong-Yol Yang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 부산대학교 기계공학부 (School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ.)

<sup>2</sup> KAIST 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, KAIST)

✉ Corresponding author: sanghu@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-1011

Manuscript received: 2008.12.26 / Revised: 2009.5.1 / Accepted: 2009.5.21

*Fabrication of a three-dimensional (3D) metallic mold for multi-production of a microstructure was studied to settle the problem of long processing time in 3D microfabrication. To date, complicated 3D microstructures including 3D photonic crystals, 3D microlens array, 3D filter for microfluidics, and something else were created successfully using the two-photon polymerization (TPP) which was considered as paving the way to fabricate a real 3D shape in nano/microscale. However, for those fabrications, much processing time and efforts were inevitably required. To solve this issue, a simple and effective way was proposed in this paper; 3D master patterns were prepared using TPP, and then counter-shaped Ni molds were fabricated by electroforming process. By using these molds, 3D microstructures can be reproduced with short-processing time and low-effort comparing to the conventional approach, TPP. We report some parameters to fabricate a metallic mold precisely.*

Key Words: Two-photon Polymerization (이광자 광중합), Three-dimensional Microstructures (3 차원 극미세 형상), Metallic Mold (금속몰드), Mass-production (대량생산)

### 1. 서론

최근 몇 년 동안 바이오, 디스플레이, 정보통신, 환경, 에너지분야 등에서 나노/마이크로 단위의 극미세 정밀도를 가진 부품을 제작하는 기술에 대한 수요가 급증하고 있다. 이러한 극미세 형상은 현재까지 주로 다양한 빔을 이용한 리소그래피(lithography) 기반 공정으로 제작되고 있으며, 또한 최근에는 저가로 대면적 대량생산이 가능한 나노 임프린트 리소그래피(nano-imprint lithography)<sup>1</sup> 나 소프트 리소그래피(soft lithography)<sup>2</sup> 공정이 개발되어 생산기술로 나노/마이크로 기술이 자리매김하고 있다.

하지만 개발된 대부분의 나노/마이크로 형상제

작 공정들은 100nm 이하의 높은 정밀도를 갖는 2 차원 패턴이나 간단한 3 차원 형상만을 제작할 수 있어 복잡한 임의의 3 차원 형상에 대해서는 제작이 어려운 한계점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 펨토초 레이저를 이용한 이광자 광중합(two-photon polymerization; TPP) 공정에 대한 연구가 최근 10 여 년 동안 집중적으로 진행되고 있다.<sup>3-12</sup> 이광자 흡수 광중합 현상은 고출력 레이저에 의한 비선형 광학현상으로 펨토초 레이저의 높은 첨두 출력 부근에서 광자 두 개를 동시에 흡수하여 광중합 레진이 중합되는 현상인데 초점부에서 빔 강도가 높은 부분에서만 일어나기 때문에 빔의 최절한계 이하의 정밀도로 제작이 가능하다. 또한 이광자 광중합 현상을 이용할 경우 다

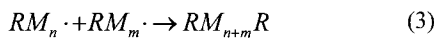
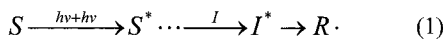
른 공정으로 제작하기 어려운 완전한 3 차원 형상 제작이 가능하며, 마스크 없이 직접적으로 100nm 수준의 정밀도를 가지는 복잡한 형태의 패턴이 제작 가능하다.<sup>13</sup> 이러한 극미세 3 차원 형상의 예상 응용분야는 3 차원 광결정체(3D photonic crystal) 제작, 고밀도 정보저장 장치, 나노 화학반응기 등 다양하며, 앞으로도 더욱 확대될 것으로 사료된다.

그러나 이러한 극미세 3 차원 형상의 경우에 대략적으로 10 $\mu$ m 직육면체 형상을 제작하는 경우 제작시간이 최소 3 시간 이상 소요된다. 최근 연구에서 외곽형태만 경화시키고 나중에 내부를 자외선 분위기에서 동시에 경화시키는 방식 또는 외곽만 경화된 셀 형태로 두는 방식의 제작법이 개발되어 제작시간을 줄이기도 하였다. 그러나 이러한 방식조차도 제작시간이 수 시간이상 걸리는 것이 일반적이다. 따라서 본 연구에서는 정밀한 3 차원 패턴을 제작한 다음 이것을 마스터 패턴으로 이용하여 금속 몰드를 제작하는 방법에 대하여 연구하였다. 최종적으로 이러한 금속몰드로 3 차원 패턴을 반복적으로 대량생산할 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 이광자 광중합 및 나노 스테레오리소그래피

### 2.1 이광자 광중합 메커니즘

이광자 흡수 광중합 현상은 이광자 흡수 색소(two-photon photosensitizer)가 동시에 두 개의 광자를 흡수한 뒤 자외선 영역의 파장을 가진 빛을 방출하고, 이 때 방출된 빛에 의하여 광경화 수지가 경화된다. 식(1)~식(3)에는 이광자 흡수에 의한 광경화 과정을 나타내었다.<sup>13</sup>



여기서 S 는 이광자 흡수 색소(photosensitizer), I 는 광개시제(photoinitiator), R· 은 라디칼(radical), M 은 단량체(monomer or oligomer)를 나타낸다. 또한 RM· 또는 RMM· 는 라디칼과 단량체가 반응하여 연속적으로 중합이 되는 과정을 의미한다. 그리고 요

소 중에서 \* 표기는 각 화합물이 에너지를 받아서 일시적인 들뜬 상태를 나타낸 것이다. 생성된 라디칼이 고분자화 되기 위해서는 일정 수준 이상의 충분한 라디칼 밀도를 가져야 하기 때문에 중합반응을 위한 임계 에너지(threshold energy)가 존재하게 된다. 따라서 광경화수지로 전달되는 에너지량에 따라 생성되는 형상의 정밀도가 달라지므로 정밀한 형상을 제작하기 위해서는 레이저 출력(laser power) 및 조사시간(exposure time)에 따른 단위 제작형상(voxel)의 크기변화에 대하여 기초연구가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 Fig. 1 에 나타낸 바와 같이 우레탄 아크릴계 단량체와 올리고머 그리고 소량의 캐톤계 광개시제가 혼합된 상용 SCR500(Japan Rubber Co.)에 이광자 흡수 광효율을 올리기 위하여 TP-Flu-TP2 를 0.1wt% 섞은 광경화수지에 대하여 레이저 출력과 조사시간을 조절하여 다양한 조건에 대하여 제작되는 선 폭 변화량을 실험적으로 확인하였으며, 최소 정밀도의 경우 선 폭 180nm 수준을 얻을 수 있었다.<sup>13</sup>

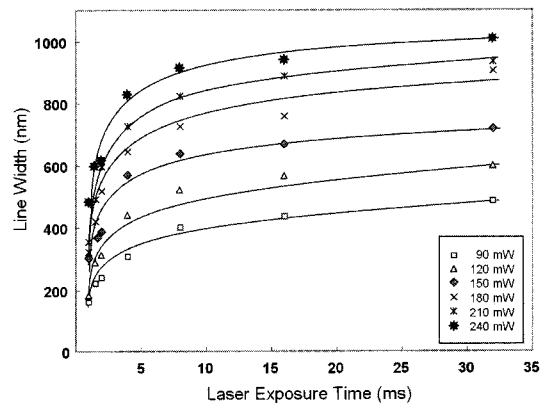


Fig. 1 Experimental results on the variation of line width with the conditions of exposure time from 1 ms to 32ms, which is obtained at each power of 90, 120, 150, 180, 210, 240mW, respectively<sup>13</sup>

### 2.2 나노 스테레오리소그래피 공정

극미세 3 차원 형상을 제작하기 위해 이광자 광중합 메커니즘을 이용한 나노 스테레오리소그래피 공정은 크게 레이저 시스템부와 레이저 빔 위치 제어부 그리고 형상제작을 위한 CAD 시스템 제어부로 구성된다. 레이저 시스템의 경우 티타늄-사파이어(Ti:Sapphire) 레이저를 사용하였으며, 최대 출력은 1W 이며, 작동 주파수는 80MHz, 펄스 폭

은 100fs 이하, 중심파장은 780nm 수준이다. 펄스 폭이 매우 작아서 첨두 출력은 0.1MW 급으로 매우 높다. 따라서 레이저 빔의 중심부 빔 강도가 높아서 이광자 광중합 흡수 현상에 유리하다. 그리고 발진된 레이저 빔을 제어하기 위해서 on-off 제어와 조사시간 제어를 위한 셔터(shutter)와 빔의 x, y 방향 위치제어를 위한 갈바노 스캐너(galvanomirrors set), 빔의 상하 방향(z 축)을 제어하기 위한 나노 스테이지로 구성이 되어 있다. 광경화 수지에 레이저 빔의 집적을 위해서 개구수(numerical aperture; 1.4NA)가 높은 대물렌즈를 사용하였으며, 이러한 시스템은 CAD 프로그램과 연계되어 컴퓨터로 제어되도록 하였다. Table 1 과 Fig. 2 에는 구성된 시스템의 주요사양과 시스템 구성도를 나타내었다.

Table 1 Major components of nano-stereolithography system and their specifications

Components	Model & Specification	Maker
fs laser	Mai Tai, (80MHz, ~100fs, 780nm)	Spectra-physic
Isolator	BB8-51	Electro-optic Tech
Galvanomirror	Scanjet -II, max. angle : ±0.38 rad	Scanlab
Shutter	Optical scanner (6800HP), 0.3 ms	Cambridge Tech
Z-stage	E-662, P-762.ZL	PI
Objective lens	× 100, NA 1.4	Olympus
CCD camera	× 1000	Sony
Computer System	Pentium III, 800 MHz	LGE

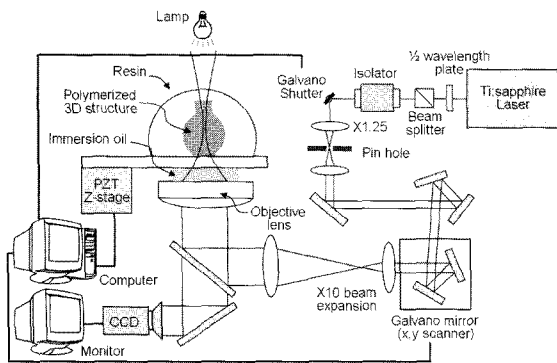


Fig. 2 Schematic diagram of laser-optic system for nano-stereolithography process

### 3. 극미세 3 차원 마스터 제작

#### 3.1 CAD 데이터 처리 및 경로생성

나노 스테레오리소그래피 공정은 3 차원 형상 모델을 적층방향의 수직으로 적층두께를 고려하여 슬라이싱하여 2 차원 단면 데이터를 만든 다음 레

이지의 경로와 조사방법을 선택하여 2 차원 단면을 제작한 뒤 z 축 방향으로 스테이지를 이용하여 적층두께만큼 이동한 다음 연속적으로 새로운 단면을 제작하여 적층하는 방식을 가진다. 따라서 정밀한 3 차원 형상을 제작하기 위해서는 정확한 단면 데이터를 확보하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 Fig. 3(a)와 3(b)에 나타난 바와 같은 알고리즘을 이용하여 삼각형 패치로 구성된 3 차원 형상 데이터(stereolithography; STL) 형식으로부터 2 차원 단면 데이터를 구성하였다. STL 형식은 3 차원 형상의 외곽을 삼각형 패치와 그 법선 벡터를 이용하여 근사화 시킨 것으로, 현재 대부분의 패속조형(rapid prototyping) 공정에서 사용되고 있다. 2 차원 단면 슬라이싱 과정은  $z = z_i$  인 평면과 삼각형 패치의 위치를 판별한 뒤 교차하는 평면과 교차점을 구한다. 이것을 이용하여 반시계 방향의 경로(loop)를 생성하여 저장하게 된다. 그리고 적층높이 만큼 이동한  $z = z_{i+1}$  평면에서도 반복적인 과정을 수행하여 3 차원 형상의 전체 높이 (H)가 z 축 값보다 더 작아질 때까지 슬라이싱을 하게 된다.

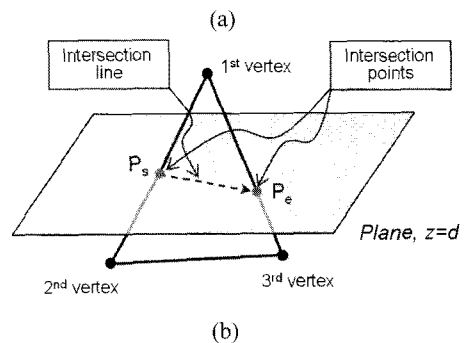
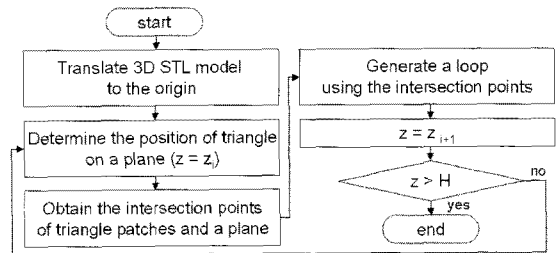


Fig. 3 (a) Flowchart of slicing procedures, and (b) positional relationship between a triangle patch and a slicing plane

#### 3.2 극미세 3 차원 마스터 제작

나노 스테레오리소그래피 공정으로 제작되는 극미세 3 차원 형상의 경우 탄성계수가 기존의 실험적 연구에서 평균값으로 3.5 GPa 정도 나왔으며 시편의 단면치수에 따른 효과를 분석해 보아도 유사한 특성을 가졌다. 이러한 수준은 일반적인 고분자의 탄성계수와 유사하므로 나노 스테레오리소그래피 공정으로 제작된 마스터 형상이 금속 몰드 제작시 발생될 수 있는 물리적 변형 등의 문제는 극복될 수 있을 것으로 사료된다(Fig. 4 참조). Fig. 5(a)-5(c)에는 나노 스테레오리소그래피 공정으로

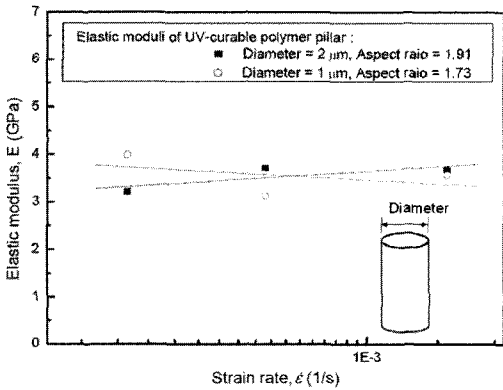
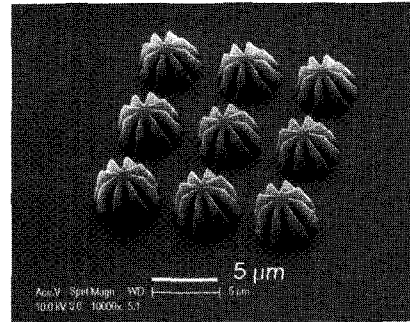


Fig. 4 Experimental results of micro-pillar compression test<sup>14</sup>



(c)

Fig. 5 SEM images of various fabricated 3D master patterns; (a) hexagon horn, (b) double rectangular horn, and (c) polyhedral shape having various facets

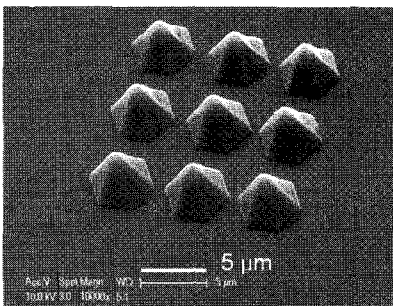
제작된 3 차원 마스터를 나타낸 것이다. 제작조건은 레이저 출력 90mW, 조사시간 1ms 으로 하였으며 각각의 형상크기는 5 $\mu$ m 수준이다. 이러한 제작 조건에서 선행연구사례에서 나타낸 것처럼 정밀도가 선 폭으로 약 180nm 수준을 확보할 수 있다.<sup>6-8,13</sup> 이렇게 제작된 마스터 패턴을 이용하여 대량복제가 가능한 금속 몰드를 제작하였다.

#### 4. 금속 몰드 제작

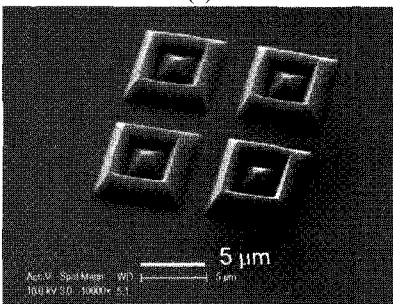
##### 4.1 몰드 제작 프로세스

나노 스테레오리소그래피 공정으로 제작된 3 차원 마스터 패턴 위에 니켈 도금을 수행하여 몰드를 제작하였으며, Fig. 6(a)-6(c)는 몰드 제작공정도를 나타낸 것이다. 먼저 마스터 패턴 위에 전도성 씨앗층을 도포하기 위하여 유리화 친화성이 좋은 크롬(두께 1500Å)을 먼저 도포하고 그 위에 구리(두께 1500Å)를 순차적으로 증착하였으며[Fig. 6(a) 참조] 증착된 구리층을 이용하여 니켈전주도금을 실시하였다. 또한 크롬층은 마스터와 구리층의 접착력을 향상시켜 도금 시 발생할 수 있는 응력에 의하여 니켈 도금물이 마스터로부터 분리되는 것을 방지한다. 전주도금시에는 구리층에 음극을 연결하고 니켈도금 용액에 양극을 연결하여 전주도금을 수행하였다[Fig. 6(b) 참조].

본 연구에서는 니켈전주도금은 크게 정밀전주 단계와 고속전주 단계로 두 단계로 나누어서 수행되었다. 첫 번째 정밀전주 단계에서는 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 18hr 도금을 진행하고, 이어서 두



(a)



(b)

번째 단계에서는 15mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 22hr 동안 도금을 진행한다. 여기서 이 단계 도금은 극미세 3 차원 패턴에 미세하게 도금층을 형성시키기 위하여 낮은 전류밀도 조건에서 금속층을 올리는 단계이며, 본 연구에서 제시한 전류밀도 조건(10 mA/cm<sup>2</sup>) 보다 큰 경우에는 주어진 패턴 위에 정밀한 금속층 형성이 어려웠으며, 전류밀도가 더 작은 경우에도 유사한 결과가 나와서 제시한 조건이 정밀 도금층 형성을 위한 최적의 전류밀도 조건으로 사료된다. 두 번째 단계 도금은 몰드의 두께를 빠른 속도로 늘이기 위한 것이다. 이 단계에서는 높은 전류밀도를 인가하여 비교적 빠른 속도로 도금을 수행함으로써 전체도금 시간을 줄이기 위한 목적이다.

제작된 니켈몰드와 3 차원 마스터의 이형을 위하여 구리 식각 용액으로 약 12 시간 정도 식각하여 구리층을 제거한 후, 금속몰드와 3 차원 마스터를 분리하였다[Fig. 6(c) 참조]. 구리층 식각을 위해서 아세트산, 과산화수소, 초순수를 각각 1:1:10의 비율로 섞어 사용하였다.

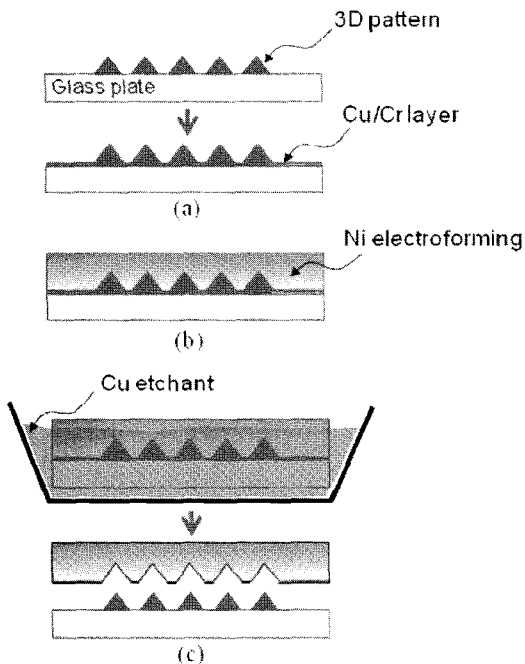


Fig. 6 Fabrication process of nickel mold; (a) Cr/Cu deposition for seed layer, (b) nickel electroforming for shaping a mold, (c) after Cu-etching

#### 4.2 몰드 제작 결과 및 토의

Figs. 7(a)-7(c)는 Figs. 5(a)-5(c)의 마스터 패턴을 이용하여 제작한 니켈 몰드의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 전반적으로 마스터 패턴(Fig. 5)과 제작된 몰드(Fig. 7)의 비교로부터 니켈 도금이 3 차원 마스터 패턴의 반대형상에 맞게 만들어졌음을 알 수 있으나, 니켈 몰드의 표면이 마스터의 표면에 비하여 다소 거칠어졌음을 알 수 있다. 이는 구리 식각 시 구리 식각 용액에 니켈이 노출되어 니켈 표면이 손상 받았기 때문으로 사료된다. 일반적으로 구리층을 씨앗층으로 하여 니켈 도금을 하는 경우 니켈의 결정구조 사이로 미세하게 구리입자가 침투하게 되고 또한 구리층을 식각할 때 이리

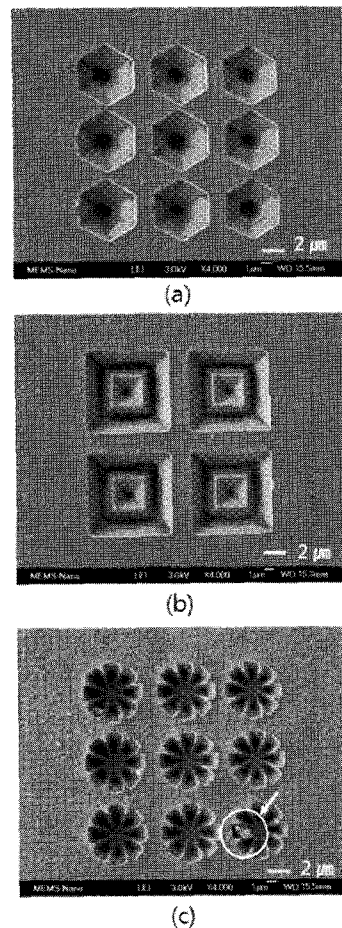


Fig. 7 SEM images of various fabricated metal molds; (a) hexagon horn, (b) double rectangular horn and (c) polyhedral shape having various facets; an arrow shows the remaining part of a 3D pattern

한 부분들이 모두 제거되어 결국 니켈의 표면을 일부 손상시키는 것으로 분석된다. 그러나 대부분의 니켈표면 손상은 구리 식각용액에 니켈표면이 직접적으로 손상을 받아서 발생한 것으로 판단되어 향후에는 선택비가 보다 높은 식각액을 선정하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

마스터와 형상 및 크기 면에서도 약 6%(전체 크기 5 $\mu$ m 에서 약 300nm 수준) 정도 몰드의 크기가 더 큼을 알 수 있다. 이것은 구리 식각으로 인해 제거되는 구리층 두께와 거의 일치한다. 그리고 Fig. 6(c)의 하단부(화살표 내부)에 나타난 것처럼 구리 식각이 제대로 되지 않은 경우 마스터가 몰드에서 완전하게 분리가 되지 않고 일부가 떨어져져서 몰드쪽에 붙음을 알 수 있다. 이에 따라 나노급의 매우 정교한 몰드를 제작하기 위해서는 식각 시간 및 조건선택이 중요함을 알 수 있다. 또한 이형을 위한 구리 도금부의 두께를 고려하여 초기 마스터 패턴크기를 보정해 주는 방법으로 정밀도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

제작된 니켈 몰드는 캐스팅, 엠보싱, 사출성형 등의 나노 마이크로 폴리머 복제 기술을 이용하여 다양한 형상의 폴리머 구조물을 반복적으로 대량 복제하여 마이크로 렌즈 어레이(lens array), 디퓨저(diffuser), 초소수성 표면제작 등에 사용될 수 있으며 후속 연구를 진행할 계획이다.

## 5. 결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) 임의의 형상을 가지는 극미세 3 차원 패턴을 대량생산하기 위하여 나노 스테레오리소그래피 공정기술과 연계한 전기도금 방식으로 극미세 정밀 금속몰드를 제작할 수 있음을 확인하였다.

(2) 정밀도의 경우 이형을 위한 구리 도금부의 식각에서 니켈 금속몰드 부분이 영향을 받아서 형상의 크기가 6% 정도 더 증가함을 알 수 있었다. 이것은 이형을 위한 구리 도금부의 식각에 의한 것으로 판단되므로 향후 이러한 부분을 보정하여 마스터 형상 설계시에 반영할 필요가 있다.

(3) 제작된 금속 몰드를 이용하여 엠보싱, 사출성형 등의 후속공정을 이용하여 원하는 위치에 3 차원 패턴을 반복 재생할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 학술진흥재단 기초연구과제 지원(D00070)에 의하여 수행되었습니다. 또한, 저자 중 S. H. Park 은 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-01001-0)의 부분적 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Chou, S. Y., Keimel, C. and Gu, J., "Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon," *Nature*, Vol. 417, No. 20, pp. 835-837, 2002.
2. Xia, Y. and Whitesides, G. M., "Soft lithography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 37, pp. 550-575, 1998.
3. Kawata, S., Sun, H. B., Tanaka, T. and Takada, K., "Finer features for functional microdevices," *Nature*, Vol. 412, No. 16, pp. 697-698, 2001.
4. Sun, H. B., Takada, T. and Kawata, S., "Elastic force analysis of functional polymer submicron oscillators," *Applied Physics Letters*, Vol. 79 No. 19, pp. 3173-3175, 2001.
5. Serbin, J., Egbert, A., Ostendorf, A. and Chichkov, B. N., "Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics," *Optics Letters*, Vol. 28, No. 5, pp. 301-303, 2003.
6. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y. and Kong, H. J., "Directly Nano-precision Feature Patterning on Thin metal Layer using Top-down Building Approach in nRP Process," *J. of KSPE*, Vol. 21, No. 6, pp. 153-159, 2004.
7. Lim, T. W., Park, S. H., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., "Direct Single-layered Fabrication of 3D Concavo-convex Patterns in Nano-stereolithography," *Appl. Phys. A*, Vol. 84, pp. 379-383, 2006.
8. Park, S. H., Lee, S. H., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., "Subregional Slicing Method to Increase 3D Nanofabrication Efficiency in Two-photon Polymerization," *Applied Physics Letters*, Vol. 87, Paper No. 154108, 2005.
9. Pham, A. T., Lim, T. W., Park, S. H., Yang, D. Y., Lee, K. S. and Kim, D. P., "Three-dimensional SiCN Ceramic Structures Via Nano-stereolithography of Inorganic Polymer Photoresist," *Adv. Func. Mater.*, Vol. 16, No. 9, pp. 1235-1241, 2006.
10. Lee, K. S., Yang, D. Y., Park, S. H. and Kim, R. H., "Recent Developments in Two-photon Polymerization

- for 2D and 3D Microfabrications,” *Polym. Advan. Technol.*, Vol. 17, pp. 72-82, 2006.
11. Yang, D. Y., Park, S. H., Lim, T. W., Kong, H. J., Yi, S. W., Yang, H. K., Lee, K. S., “The smallest reproduction of three-dimensional artistic sculpture by multi-path scanning method with considering pattern collapse,” *Applied Physics Letters*, Vol. 90, Paper No. 079903, 2007.
  12. Park, S. H., Jeong, J. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kim, K. D., Lee, K. S. and Kong, H. J., “Effective Fabrication of Three - dimensional Nano/microstructures in a Single Step,” *Applied Physics Letters*, Vol. 88, Paper No. 203105, 2006.
  13. Lee, K. S., Kim, R. H., Yang, D. Y. and Park, S. H., “Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymeriazation,” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 33, pp. 631-681, 2008.
  14. Kim, J. H., Jeong, S. J., Lee, H. J., Han, S. W., Choi, B. I., Park, S. H. and Yang, D. Y., “A linear analysis of the viscoelastic response of polymer micro-pillars measured using the open-loop flat punch indentation test,” *Philoso. Magazine*, Vol. 86, No. 33-35, pp. 5679-5690, 2006.