

◆ 특집 ◆ 양동열 교수님 헌정세션 특집

이광자 광중합 공정을 이용한 3 차원 미세구조물 제작기술 동향

Recent Progress in the Nanoscale Additive Layer Manufacturing Process Using Two-Photon Polymerization for Fabrication of 3D Polymeric, Ceramic, and Metallic Structures

하철우¹, 임태우², 손용³, 박석희³, 박상후^{4,✉}, 양동열¹
Cheol-Woo Ha¹, Tae-Woo Lim², Yong Son³, Suk-Hee Park³, Sang-Hu Park^{4,✉}, and Dong-Yol Yang¹

1 한국과학기술원 기계항공시스템학부 (Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology)

2 삼성디스플레이 LCD 사업부 (Division of LCD, Samsung Display)

3 한국생산기술연구원 마이크로나노공정그룹 (Micro/Nanoscale manufacturing R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology)

4 부산대학교 기계공학부 / 정밀정형 및 금형가공연구소 (School of Mechanical Engineering, ERC/NSDM, Pusan National University)

✉ Corresponding author: sanghu@pusan.ac.kr, Tel: +82-51-510-1011

Manuscript received: 2016.2.25. / Revised: 2016.3.17. / Accepted: 2016.3.17.

Recently, many studies have been conducted on the nano-scale fabrication technology using two-photon-absorbed polymerization induced by a femtosecond laser. The nano-stereolithography process has many advantages as a technique for direct fabrication of true three-dimensional shapes in the range over several microns with sub-100 nm resolution, which might be difficult to obtain by using general nano/microscale fabrication technologies. Therefore, two-photon induced nano-stereolithography has been recently recognized as a promising candidate technology to fabricate arbitrary 3D structures with sub-100 nm resolution. Many research works for fabricating novel 3D nano/micro devices using the two-photon nano-stereolithography process, which can be utilized in the NT/BT/IT fields, are rapidly advancing.

KEYWORDS: Nano-Stereolithography (나노 입체형상 제작 공정), Two-Photon polymerization (이광자 광중합), Femtosecond laser (펨토초 레이저), 3D micro-structure (3 차원 마이크로 형상)

1. 서론

나노/마이크로 패턴제작 기술은 전자, 에너지, 바이오 제품 개발을 위한 핵심기술 중 하나로서 급속한 발전을 이루어왔으며, 최근 반도체, 디스플레이 등의 고부가가치 산업의 급격한 성장의 원동력이 되어 왔다. 최근 2차원 평면 패턴 제작 기반의 광리소그래피 (Photolithography) 공정기술을 벗

어나 고효율/고집적화를 위한 3차원 패터닝 공정에 관한 연구가 많이 진행되어왔다.

예컨대, 3차원 광 결정 (Photonic Crystals), 마이크로 렌즈어레이 (Micro Lens Array) 등과 같이 고기능성 3차원 단위 소자의 개발과 함께, 바이오 분야의 랩온어칩 (LoC: Lab on a Chip), 전기 전자 분야의 SoC (System on Chip) 등과 같이 다양한 단위 소자들을 통합한 고집적 시스템의 개발에 대한

필요성이 높아지고 있다.¹

특히, 이광자 흡수 현상 (Two-Photon Absorption) 을 이용하여 100 nm 정밀도의 3차원 입체 형상을 제작 할 수 있는 나노 스테레오리소그래피 (Nano sterolithography) 공정이 활발히 연구되고 있다. 이 광자 흡수 현상 (Two-Photon Absorption; TPA)은 고출력 레이저에 의한 비선형 광학 현상으로 광중합 물질이 레이저의 초점에서 두 개의 광자 (Photon) 를 10^{-15} sec 이내에 흡수하여 경화 되는 현상이다. 따라서, 레이저 파장 이하의 나노급 정밀도로 형상 제작이 가능하다.

최근에는 폴리머, 세라믹, 금속 등의 다양한 기능성 재료를 이용한 3차원 미세 소자 제작을 위한 기술로 연구되고 있다. 또한, 나노 스테레오리소그래피 공정 기술을 활용하여 유체/광학/바이오 소자 등 다양한 응용 소자 개발 및 외부 구동력에 의한 마이크로 구동 소자 개발을 위한 연구들이 진행 되고 있다.²⁻⁵

2. 나노 스테레오리소그래피 공정

광경화 수지는 특정 파장대의 에너지를 받아 광경화 반응을 일으킬 수 있다. 대부분의 광경화 수지는 약 400 nm의 파장에서 경화 된다. 기존의 광 리소그래피 공정은 Fig. 1(a)와 같이 약 400 nm 파장의 빛이 조사된 영역이 모두 광경화 된다. 하지만, 나노 스테레오리소그래피 공정은 Fig. 1(b)와 같이 800 nm 파장의 펄스 레이저에 의해 발생하는 이광자 흡수 현상으로 광경화 수지에서 두 개 이상의 광자 (Photon)가 동시에 흡수되어 반응을 일으킨다. 따라서 레이저의 초점의 국부적인 영역에서만 광경화가 되기 때문에 100 nm의 극미세 정밀도의 3차원 형상 제작이 가능하다.

Fig. 2는 본 연구팀에서 개발한 나노스테레오리소그래피 시스템이다. 시스템은 크게 레이저 시스템부와 스테이지 위치 제어부로 나뉜다. 광원으로는 티타늄-사파이어 레이저 (Ti: Sapphire Mode-Locked Laser)를 활용하였으며, 최대출력은 1W, 작동 주파수는 80 MHz, 펄스 폭은 100 fs, 파장은 780 nm이다. 스테이지 위치 제어부는 x, y, z 피에조 스테이지와 x, y 모터 스테이지로 구성된다. xyz 피에조 스테이지는 0.1 nm의 정밀도로 800 × 800 × 250 μ m (xyz)의 제작 영역을 가진다. 3차원 형상의 정밀 제작을 위하여 단위 복셀의 세장비가 낮게 제작되는 개구수 (Numerical Aperture, N.A) 1.4인 대물렌즈로 레이저를 집광시켰다.

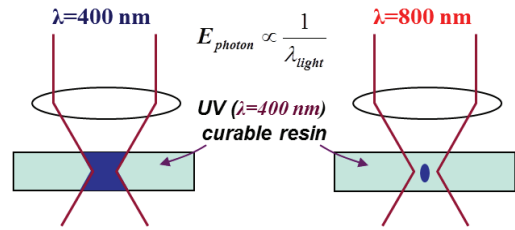


Fig. 1 Comparison of polymerization mechanism: (a) Single-Photon absorbed polymerization, (b) Two-Photon absorbed polymerization

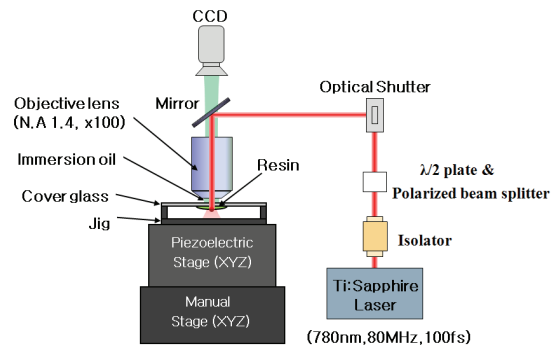


Fig. 2 Schematic diagrams of the nano-stereolithography system

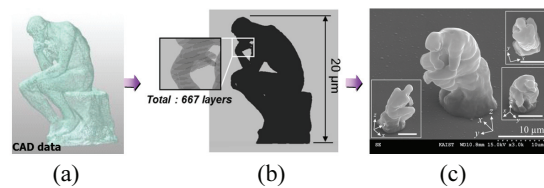


Fig. 3 (a) 3D scanned data, (b) Sliced data, (c) Fabricated microscale 'Thinker' by nano-stereolithography process

Fig. 3과 같이 3차원 CAD 형상 데이터를 이용하여 극미세 3차원 형상을 제작하였다. 제작이 단일 공정으로 가능하다.

3. 극미세 3 차원 응용소자

3.1 유체 소자로의 응용

본 연구팀에서는 Fig. 4와 같이 마이크로 채널 속 3차원 믹서 구조체를 제작함으로써 기존의 2차원 믹서 구조 보다 고효율의 마이크로 믹서를 제작하였다.⁶ 제안한 CMM (Crossing Manifold Micromixer)

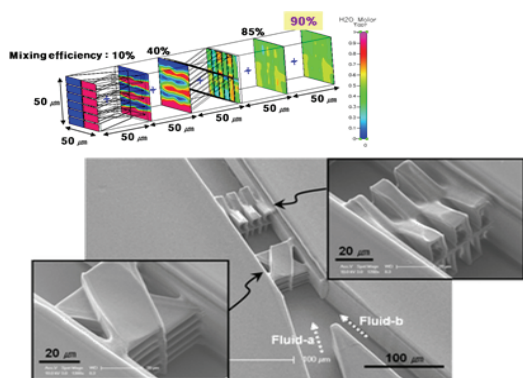


Fig. 4 SEM images of a novel micro-channel having horizontal and vertical cross manifold micromixers (CMM)

의 특성을 평가하기 위하여 마이크로 채널 내부에 두 유체 DI Water 와 색소 (Rhodamine B)가 0.1 M 혼합된 에탄올을 주입하여 관찰 하였다. 유동 속도는 0.02 m/s로 하였다.

우선 본 연구에서 제안한 CMM 구조의 기본적인 특성인 다층류 (Multi-Lamination Flow)를 간단히 관찰 하기 위하여 Figs. 3-8와 같이 2층의 H-CMM (Horizontally Crossing Manifold Micromixer)와 8층의 V-CMM (Vertically Crossing Manifold Micromixer)로 구성된 H/V-CMM을 제작하였다. 이 구조에 좌우로 나누어진 두 유체가 주입될 경우 H-CMM를 통과하면서 두 유체의 위치가 상하로 배치되고, 이후 V-CMM을 통과하면서 좌우로 나누어진 8개의 층류가 발생하게 된다. 두 유체 DI water 와 색소가 혼합된 에탄올의 주입 결과, Fig. 4와 같이 8층의 다층류가 발생하는 것을 확인 할 수 있었다. 기존 연구 사례의 경우 다층류를 형성하기 위하여 분리 후 재결합 (Split and Recombine) 과정을 여러 차례 반복해야 했으나 유체의 배치 및 층수가 단일 H/V-CMM에 의해 배치 될 수 있게 되는 장점이 있다.

Fig. 4 상당부 이미지는 8층으로 이루어진 H-CMM과 V-CMM으로 구성된 H/V-CMM의 혼합특성에 대한 수치해석 결과이다. 해석 결과는 표시된 중간 높이의 평면에서와, 믹서형상의 시작지점으로부터 250 μm 떨어진 지점의 채널 단면에서의 혼합 특성의 이미지를 나타낸다. 이와 같이 수 mm의 긴 채널 길이가 요구되는 기존의 믹서에 비해 매우 짧은 길이에서 혼합 할 수 있는 믹서로서, 통합 분석 시스템 (μ-TAS), 랩온어 칩 (Lab-On-A-Chip) 등의 고 집적화에 활용 될 수 있을 것으로 사료된다.

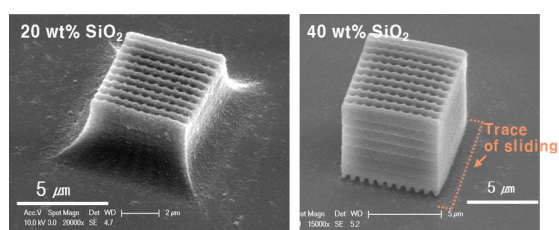


Fig. 5 Three-Dimensional ceramic microstructure fabricated by nano-stereolithography process and subsequent pyrolysis

3.2 세라믹 소자로의 응용

마이크로 소자로서의 구조물들은 고 내열성, 고 내부식성, 고 강성 등 우수한 기계적 특성을 필요로 하는 극한 환경에 사용되는 경우가 많다. 따라서 세라믹 재료에 대한 정밀제작 기술의 필요성이 높아지고 있다. 수 마이크로 이하의 세라믹 형상 제작에 적합한 공정으로는 무기고분자 상태의 세라믹 전구체로부터 고화 (Crosslinking) 과정과 열처리 (Pyrolysis) 과정을 통한 세라믹 형상제작이 가장 적합한 기술로 알려져 있다. 이를 위해 UV 반응 특성을 가지는 세라믹 전구체에 이광자 흡수 색소를 섞어 마이크로 형상을 제작하였다. 그 후, 약 400-600℃에서 열처리 공정을 거쳤다.

하지만 Fig. 5와 같이 열처리 과정에서 질량손실에 따른 수축현상으로 원하는 3차원 형상 제작에 어려움이 있다.⁷ 따라서, 자유 미끄러짐 (Free-Sliding) 방법으로 열처리 과정에서 발생하는 잔류응력에 미끌림이 일어나도록 유도하였다. 이는 실리콘 분말의 비율이 늘어남에 따라 유리 기판과 형상의 접촉면적이 줄어들기 때문이다. 이를 통해 변형 또는 뒤틀림이 없는 세라믹 형상을 제작할 수 있다.⁸

3.3 발광 소자로의 응용

양자점 함유 폴리머 패턴에 의한 발광 소자 개발을 위해 본 연구팀에서는 우레탄 아크릴레이트에 잘 섞이고 광 기능을 가지는 양자점을 설계하여 합성하였다. 양자점 물질들끼리의 뭉침 (Aggregation)현상의 해결을 위하여, 무기 양자점에 광중합 가능하도록 유기 기능기를 연결하는 방식을 도입하여 양자점 물질들끼리의 뭉침 현상을 해결하였다. 또한 높은 형광 효율을 얻기 위해 다른 종류인 CdSe/ZnS의 양자점들을 코어셸 형태로 합성하여 사용하였다.⁹

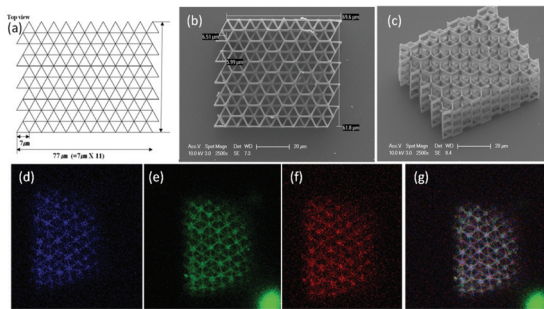


Fig. 6 (a) Top view of the triangular helical structure, (b) and (c) SEM images of the triangular helix array, (d) and (f) The blue, green, red and white fluorescence shown by the microstructure imaged by confocal microscopy

이 연구에 사용된 양자점은 안쪽에 Thiol 리간드를 그 다음은 Siloxane 층 그리고 바깥쪽에 광중합 가능한 Methacrylate로 구성되어 있다. 이렇게 합성된 양자점은 다양한 기판에 2D, 3D 패터닝이 가능하다. 양자점이 광경화 수지에 잘 분산되어있어 외부에서 백색광을 비추었을 때 사용한 CdSe/ZnS 양자점의 고유 발광 빛이 나타남을 알 수 있다(Fig. 6). 이와 같이 본 연구에서 개발한 다양한 양자점 물질을 함유한 레진을 이용하여 다양한 3차원 형상 제작이 가능함을 보였다.¹⁰ 이러한 구조물은 태양전지 및 발광 등의 응용소자로 사용될 것으로 사료된다.¹¹

3.4 구동 소자로의 응용

마이크로 소자가 작아짐에 따라, 마이크로 요소를 정밀한 조작을 통해 구동하는 것이 중요해졌다. 마이크로 크기에서 마찰력이 지배적이므로, 기구학적 설계를 마이크로 구동 요소로 적용하는 것은 어렵다. 탄성 설계 기반의 구동요소는 마찰없이 정밀한 움직임을 얻을 수 있다.¹² 본 연구에서는, 탄성 설계 기반의 정밀 기본 구동 요소를 설계하였다(Figs. 7(a)-7(c)).

Fig. 7(b)와 같이 정밀 회전이 가능한 Cross-Spring 구조에 나선형 구조를 추가함으로써, 기존의 Cross-Spring에 비해 큰 회전각을 가지는 회전관절을 설계하였다. 유한요소 해석을 통해 나선형 구조의 회전수가 증가할수록 회전각이 더 커짐을 확인 하였고, 나노스테레오리소그래피 공정으로 제작하고 및 광포획력을 이용한 실험을 함으로써 본 연구팀이 제안한 회전관절 설계가 큰 회전각을

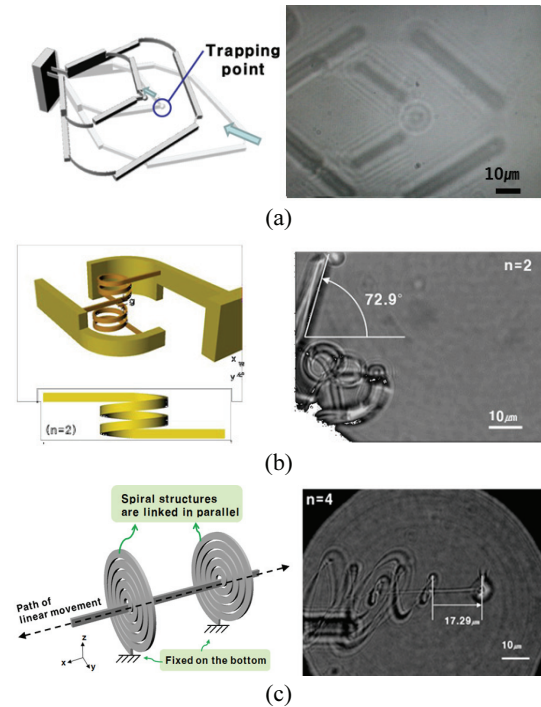


Fig. 7 Fabricated images: (a) Elastic actuator, (b) Cross-Spring, (c) Linear spring actuator

가지는 정밀 회전 움직임을 가짐을 확인하였다.¹³

Fig. 7(c)에서 고정부와 구동부 사이의 공차가 없이 탄성 변형만을 이용해 병진운동의 구현이 가능한 선형 관절을 나타내었다. 종래의 선형 관절과 다르게 마찰 없이 정밀한 병진 운동이 가능하면서, 특히 큰 변형량이 가능한 선형 관절의 설계가 가능하다.¹⁴ 나노스테레오리소그래피 공정으로 제작하고, 광포획력으로 구동하여 본 연구팀이 제안한 선형관절 설계가 큰 변위를 가지면서 정밀 구동 가능함을 확인하였다.

FEM 시뮬레이션 및 광포획력을 활용한 실험을 통해서, 제안된 탄성관절이 대변위의 정밀한 움직임을 갖는것을 확인하였다. 기본 구동요소는 나노스테레오리소그래피 공정을 활용하여 마이크로 이하 정밀도로 제작하였다. 기본구동요소는 여러가지 마이크로 응용소자로 활용할 수 있다. 본 논문에서는 기본 구동 요소를 세포 조작을 위한 마이크로 구동 소자에 활용하였다.

3.5 금속 소자로의 응용

고농도 금속이온 혼합물 및 블록공중합체 고분

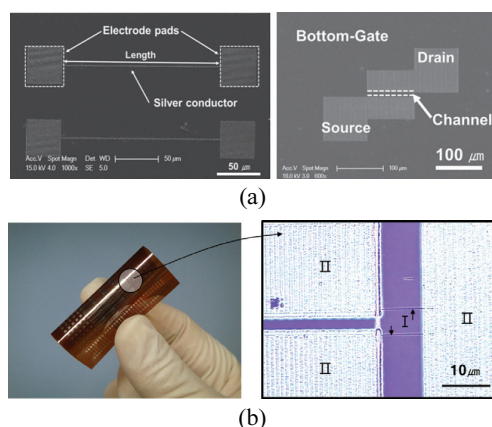


Fig. 8 (a) SEM image of the fabricated Ag conductor and organic field effect transistors (OFETs), (b) Metallic patterns which are fabricated on a polyimide film

자 매트릭스를 이용한 금속 패터닝 공정과 금속나노입자 소결공정을 이용하여 기능성 금속형상을 제작하였다. 미세 금속패턴 제작을 위해 기존에 주로 사용하였던 CW-UV 레이저 대신 열 영향부(Heat-Affected Zone)를 최소화 할 수 있는 펨토초 레이저(Femtosecond Laser)를 광원으로 이용하였다. 합성된 은 나노입자를 폴리머, 유리, 웨이퍼 등 다양한 기판위에 스핀 코팅하여 시편을 준비 하였으며, 정밀한 레이저 집광을 위해 고개구수(NA 1.3) 렌즈를 이용하여 레이저 빔 초점을 시편에 위치하였다. 원하는 패턴 제작을 위한 레이저 빔 스캐닝은 피에조 스테이지 및 옵티컬 셔터를 이용하여 $800\mu\text{m} \times 800\mu\text{m}$ 크기의 단일 제작 영역에 대해 패턴 제작을 하였다. 레이저 소결 공정 이후 솔벤트를 이용한 현상 과정을 통해 기판위에 남아있는 금속 나노입자를 제거하였다.

본 연구에서 제안한 금속 나노입자 펨토초 레이저 소결 공정은 레이저 빔 초점 위치, 레이저 출력, 피에조 스테이지를 이용한 스캐닝 속도 조건을 공정 변수로 제어할 수 있다. 사용된 펨토초 레이저의 펄스폭은 100 fs (Femtosecond, 10^{-15} s)로 일반적인 열확산 속도인 피코초 (Picosecond, 10^{-12} s)보다 빨라 공정시 생기는 열 영향부를 최소화할 수 있는 장점이 있다.

본 공정으로 제작된 $100\mu\text{m}$ 채널 폭, $10\mu\text{m}$ 채널 길이를 갖는 유기 전계효과 트랜지스터를 제작하였다. 제작된 유기 전계효과 트랜지스터는 프로브 스테이션 (HP4145B, Hewlett-Packard)을 이용하

여 특성을 평가하였으며, 10^5 이상의 드레인 전류 on/off 비를 보이고 채널 길이 $10\mu\text{m}$ 에서도 정상 동작하는 유기 전계효과 트랜지스터 임을 확인하였다. 또한, 펨토초 레이저 소결 공정을 이용하여 $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ 크기의 유연한 폴리머 기판 위에 금속 패턴을 제작 하였다. 제작된 금속패턴과 기판과의 부착력이 좋아 제작 후 구부리거나 휘더라도 금속패턴이 떨어지지 않음을 확인 하였다(Fig. 8).

본 연구에서 개발한 금속 나노입자 펨토초 레이저 소결 공정은 전자소자 제작 공정으로 활용할 수 있다.^{15,16}

4. 결론

본 연구팀 개발한 나노스테레오리소 그래피 공정으로 고분자, 세라믹, 금속 재료를 활용한 극미세 3차원 응용소자를 제작하는 기술을 소개하고 디바이스를 제작/평가하였다. 유체를 효과적으로 혼합할 수 있는 3차원 믹서소자, 세라믹 및 양자점을 이용한 발광 소자, 마이크로 구동 소자 및 극미세 금속 디바이스 응용 등 다양한 분야로의 미세 3차원 응용소자 제작 기술 개발을 이루었으며 앞으로 다양한 재료 및 공정 기술개발을 통하여 차세대 3차원 패터닝 공정 기술로 활용할 것이다.

후 기

본 논문은 KAIST 양동열 교수님 헌정세션을 위해 준비한 것으로 교수님의 실험실에서 개발한 나노급 정밀도를 가지는 3차원 형상제작 기술을 중심으로 정리한 것임을 알려드립니다.

REFERENCES

1. Kumi, G., Yanez, C. O., Belfield, K. D., and Fourkas, J. T., "High-Speed Multiphoton Absorption Polymerization: Fabrication of Microfluidic Channels with Arbitrary Cross-Sections and High Aspect Ratios," Lab on a Chip, Vol. 10, No. 8, pp. 1057-1060, 2010.
2. Yang, D. Y., Park, S. H., Lim, T. W., Kong, H. J., Yi, S. W., et al., "Ultraprecise Microreproduction of a Three-Dimensional Artistic Sculpture by Multipath Scanning Method in Two-Photon Photopolymerization," Applied Physics Letters, Vol. 90, Paper No. 013113, 2007.

3. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Jeong, J. H., Kim, K. D., et al., "Effective Fabrication of Three-Dimensional Nano/Microstructures in a Single Step Using Multilayered Stamp," *Applied Physics Letters*, Vol. 88, No. 20, Paper No. 203105, 2006.
4. 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," *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, Vol. 84, No. 4, pp. 379-383, 2006.
5. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Yi, S. W., and Kong, H. J., "Direct Fabrication of Micropatterns and Three-Dimensional Structures Using Nanoreplication-Printing (nRP) Process," *Sensors and Materials*, Vol. 17, No. 2, pp. 65-75, 2005.
6. Lim, T. W., Son, Y., Jeong, Y. J., Yang, D. Y., Kong, H. J., et al., "Three-Dimensionally Crossing Manifold Micro-Mixer for Fast Mixing in a Short Channel Length," *Lab on a Chip*, Vol. 11, No. 1, pp. 100-103, 2011.
7. Passinger, S., Saifullah, M. S. M., Reinhardt, C., Subramanian, K. R. V., Chichkov, B. N., et al., "Direct 3D Patterning of TiO₂ Using Femtosecond Laser Pulses," *Advanced Materials*, Vol. 19, No. 9, pp. 1218-1221, 2007.
8. Pham, T. A., Kim, D. P., Lim, T. W., Park, S. H., Yang, D. Y., et al., "Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures via Nano-Stereolithography of Inorganic Polymer Photoresists," *Advanced Functional Materials*, Vol. 16, No. 9, pp. 1235-1241, 2006.
9. Park, J. J., Prabhakaran, P., Jang, K. K., Lee, Y. G., Lee, J. H., et al., "Photopatternable Quantum Dots Forming Quasi-Ordered Arrays," *Nano Letters*, Vol. 10, No. 7, pp. 2310-2317, 2010.
10. Krini, R., Ha, C. W., Prabhakaran, P., El Mard, H., Yang, D. Y., et al., "Photosensitive Functionalized Surface-Modified Quantum Dots for Polymeric Structures via Two-Photon-Initiated Polymerization Technique," *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 36, No. 11, pp. 1108-1114, 2015.
11. Kim, W. J., Kim, S. J., Lee, K. S., Samoc, M., Cartwright, A. N., et al., "Robust Microstructures Using UV Photopatternable Semiconductor Nanocrystals," *Nano Letters*, Vol. 8, No. 10, pp. 3262-3265, 2008.
12. Jeong, Y. J., Lim, T. W., Son, Y., Yang, D. Y., Kong, H. J., et al., "Proportional Enlargement of Movement by Using an Optically Driven Multi-Link System with an Elastic Joint," *Optics Express*, Vol. 18, No. 13, pp. 13745-13753, 2010.
13. Ha, C. W. and Yang, D. Y., "Rotational Elastic Micro Joint Based on Helix-Augmented Cross-Spring Design for Large Angular Movement," *Optics Express*, Vol. 22, No. 17, pp. 20789-20797, 2014.
14. Ha, C. W. and Yang, D. Y., "Elastic Translational Joint for Large Translation of Motion Using Spiral Structures," *International Journal of Intelligent Mechatronics and Robotics*, Vol. 3, No. 4, 2013.
15. Son, Y., Yeo, J., Ha, C. W., Lee, J., Hong, S., et al., "Application of the Specific Thermal Properties of Ag Nanoparticles to High-Resolution Metal Patterning," *Thermochemica Acta*, Vol. 542, pp. 52-56, 2012.
16. Lim, J. G., Prabhakaran, P., Park, J. S., Son, Y., Kim, T. D., et al., "Synthesis and Photophysical Properties of Two-Photon Absorbing Spirofluorene Derivatives," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, No. 5, pp. 4403-4408, 2012.