

Pol 4-st renesulfonique acid 혼합 금속 이온 수용액의 이광자 흡수 광환원 효율 개선에 관한 연구 Improvement of two-photon induced photoreduction efficiency using metallic solution mixed with Polymer

*손용¹, 임태우¹, #양동열¹, Prem Pra ha aran², 이광섭²
*Y. Son¹, T. W. Lim¹, #D. Y. Yang(dyyang@kaist.ac.kr)¹, P. Prem², K. S. Lee²

¹ 한국과학기술원 기계항공시스템학부,
² 한남대학교 생명정보신소재공학과

Key words : Two-photon induced photoreduction, metallic micro structures

1. 서론

최근 반도체 제조 기술, 마이크로 전자 기계 시스템(Micro Electro Mechanical Systems; MEMS) 기술, 나노기술 등의 발전에 힘입어 기능성 부품 및 제품이 소형화, 고집적화를 이루었으며 이러한 결과는 전자공학, 광학, 에너지, 우주항공, 의학 등 거의 모든 산업분야에 응용이 가능하다. 이러한 마이크로 기능성 부품을 제작 할 수 있는 재료로는 일반적으로 고분자 재료가 많이 이용되고 있으며 고강성 및 내화학 성질을 위한 부분에 대해서 세라믹 재료가 일반적으로 쓰이고 있다. 특히 금속 재료는 전기 전도성이 높아 전기회로를 구성하는 재료로 쓰일 뿐만 아니라 나노/마이크로 크기로 그 형상이 작아짐에 따른 고굴절률, 고발광성 등의 우수한 광학적 성질을 이용한 광학 소자로의 이용 및 이중 금속 재료와의 열팽창률 차이를 이용한 미세 구동 소자로의 응용 등 그 활용 가능 범위가 매우 넓은 재료로 평가 되고 있다. 그러므로 이러한 우수한 성질을 지닌 금속 재료를 이용하여 극미세 신개념의 3 차원 적층 회로 소자 및 고기능성 광학 소자를 제작 할 수 있는 공정 개발은 앞으로의 고부가가치 금속 소자 개발을 위해 필요함을 알 수 있다.

기존의 마이크로 금속 형상 제작 공정 기술은 크게 실리콘 웨이퍼 기반의 반도체 제조 기술과 MEMS 공정 기술로 구성되어 있다. 이러한 공정은 대면적의 2 차원 형상 제작에는 유리한 공정이지만 복잡한 3 차원 형상 제작에는 효율 면에서 불리함이 있다. 이에 따라 광원의 회절 한계를 극복하여 100nm 급 정밀도를 지니고 3 차원 형상 제작에 유리한 이광자 흡수 현상(two-photon absorption)을 이용한 3 차원 형상 제작관련 연구가 많이 진행 되었다. 이러한 이광자 흡수 현상을 이용하여 폴리머 재료[1] 및 세라믹 재료[2]를 이용한 형상 제작에 관한 연구는 많이 이루어진 반면 금속 재료를 이용한 형상 제작관련 연구는 시작 단계라고 할 수 있다[3,4].

따라서 본 연구에서는 금속 이온을 균일하게 배열시켜 주는 PSS (poly(4-styrenesulfonique acid) 18wt. % in H₂O) 고분자와 이광자 흡수 광환원 효율을 높이기 위한 이광자 흡수 색소(two photon absorption dye) 및 초음파 가진을 통한 금속 나노 seed 생성 법을 이용한 이광자 흡수 광환원 공정을 이용하여 마이크로 이하의 크기로 금속 형상을 제작하였다.

2. 이광자 흡수 광환원 공정

이광자 흡수 광환원 현상을 이용한 정밀한 금속 형상 제작을 위하여 금속 이온을 균일하게 배열시켜 주는 PSS 고분자를 함유한 금속 이온 수용액을 이용하였다. 이 금속 수용액을 만들기 위해 질산은 (AgNO₃)과 PSS 고분자를 적절히 혼합하여 사용 하였다. Figure 1은 이광자 흡수 광환원 공정에 의해 금속 이온이 환원되어 금속 입자가 생성되는 과정을 나타낸 그림이다. Figure 1(a)은 PSS 고분자에 의해 금속 이온이 균일하게 배열된 금속 이온 수용액의 상태를 나타낸 것이다. 이러한 금속 수용액은 Fig. 1(b)와 같이 이광자 흡수 현상에 의해 물 분자가 들뜬 상태가 되어 전자를 내어 놓게 되고 이 전자를 금속 이온이 받아 금속으로 환원된다. 이렇게 환원된 금속 입자들이 서로 엉겨 붙게 되어 금속 형상 이루게 된다. 환원된 금속은 Fig. 1(c)와 같이 PSS 고분자를 함유한 수용액으로부터 환원되어 만들어졌기 때문에 금속들 사이에 고분자를 포함한 상태임을 알 수 있다. 이것은 금속 광학 소자로 이용할 때에는 문제가 되지 않지만 금속 전자소자로의 이용을 위해서는 전기 전도성 향상을 위해 열처리 공정을 통해 제거가 필요하다.

자 흡수 현상에 의해 물 분자가 들뜬 상태가 되어 전자를 내어 놓게 되고 이 전자를 금속 이온이 받아 금속으로 환원된다. 이렇게 환원된 금속 입자들이 서로 엉겨 붙게 되어 금속 형상 이루게 된다. 환원된 금속은 Fig. 1(c)와 같이 PSS 고분자를 함유한 수용액으로부터 환원되어 만들어졌기 때문에 금속들 사이에 고분자를 포함한 상태임을 알 수 있다. 이것은 금속 광학 소자로 이용할 때에는 문제가 되지 않지만 금속 전자소자로의 이용을 위해서는 전기 전도성 향상을 위해 열처리 공정을 통해 제거가 필요하다.

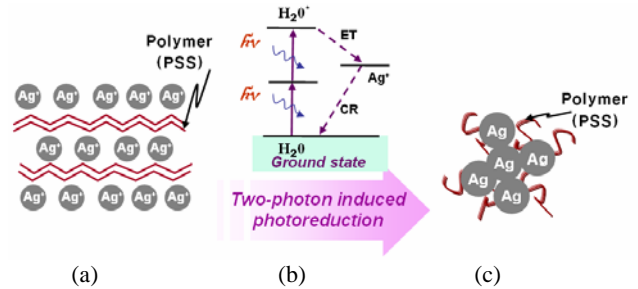


Fig. 1 Schematic illustration of a two-photon induced photoreduction process. (a) A metallic solution, (b) two-photon induced photoreduction Process (c) Growth of silver nanoparticles Process: generation of silver particles with polymer.

이광자 흡수 광환원 공정을 위한 시스템은 Fig. 2와 같이 작동 주파수 80MHz, 펄스 폭(pulse width) 80fs 인 티타늄:사파이어 레이저(Ti: Sapphire laser)를 이용 하였고 레이저 on/off 를 위한 옵티컬 셔터와 시편 위치 제어를 위한 피에조 스테이지(piezo stage)를 사용 하였다.

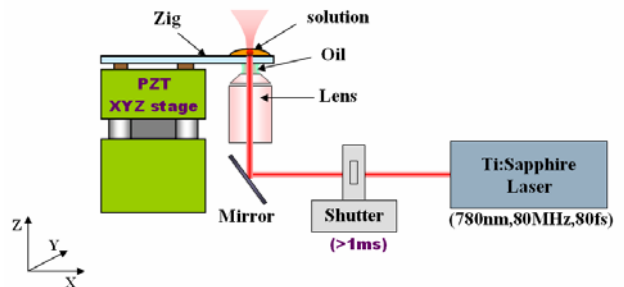


Fig. 2 Schematic diagram of the developed two-photon induced photoreduction system.

3. 금속 형상 제작 정밀화

이광자 흡수 광환원 시스템을 이용한 금속 형상 제작 공정변수로는 레이저 출력과 조사 시간을 들 수 있다. 이러한 조건의 변화가 실제 금속 형상 제작에 어떠한 영향을 미치는지 실험을 통하여 알아 보았다. 금속 이온과 PSS 고분자를 혼합하여 이광자 흡수 광환원 공정으로 형상을 제

작 할 수 있는 최대 금속 이온 함유량은 1.5 M로서 실험을 통하여 알아 내었다. Figure 3 은 1.5 M 금속 이온 수용액을 이용하여 레이저 스캐닝 속도 (40 nm / 1 ms ~ 40 nm / 10 ms) 및 출력 (60 mW ~ 200 mW)에 따른 형상 제작 특성을 나타 낸 그래프이다. 높은 레이저 출력에 대해서는 Fig. 3 의(A) 영역과 같이 환원된 금속이 레이저에 의한 가열로 열이 발생하여 이중 선으로 제작됨을 알 수 있다. 또한 불충분한 레이저 출력 및 빠른 레이저 스캐닝 속도에 대해서는 이광자 흡수 광환원 현상이 불충분하여 Fig. 3 의(B) 영역과 같이 불연속적인 선이 제작 되었고 60 mW 이상의 출력과 적절한 레이저 스캐닝 속도에 대해서는 Fig. 3 의(C) 영역과 같이 균일한 금속 선이 제작됨을 알 수 있다. 이 조건에서 얻을 수 있는 최소 선폭은 레이저 파워 60 mW, 단위 이동 조사 시간 9ms 에 대하여 560 nm 이다.

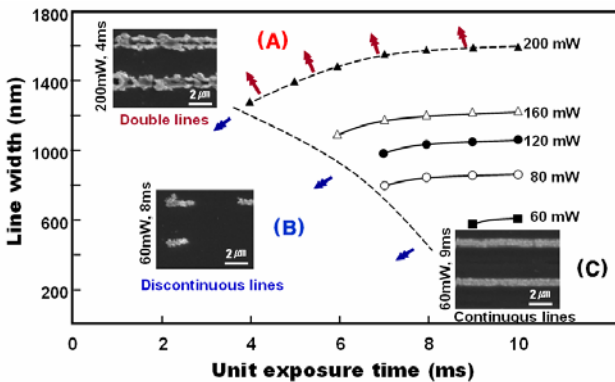


Fig. 3 Experiment results on the variation of line width depending on unit exposure time and laser power using the 1.5 M metallic solution.

정밀한 금속 형상을 제작하기 위해서는 이광자 흡수에 의한 광환원 효율을 높여 낮은 레이저 조건에서 금속 형상을 제작하는 것이 중요하다. 그러므로 본 연구에서는 이광자 흡수 색소(two-photon absorption dye)를 이용하여 이광자 흡수 광환원 효율을 향상 시키는 방법과 초음파 가진을 통한 금속 수용액내 금속 입자 생성법을 이용하여 금속 수용액의 금속 함유량을 2.0M 로 증가시켰으며 광환원에 필요한 입계 에너지를 낮추어 이광자 흡수 광환원 효율을 향상 시켰다. Figure 4 은 2.0M 금속 이온 수용액을 이용하여 레이저 스캐닝 속도 및 출력에 대한 금속 형상 제작 특성을 나타 낸 그래프로 균일한 선을 제작할 수 있는 안정적 제작 조건의 영역이 넓어 짐을 알 수 있고 레이저 파워 60 mW, 단위 이동 조사 시간 5ms 에 대하여 400 nm 의 최소 선폭을 제작 할 수 있다.

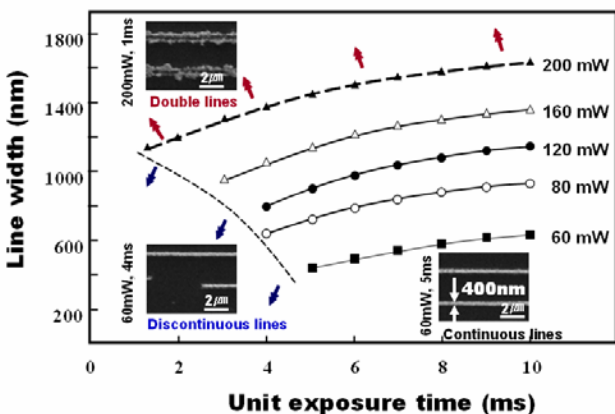


Fig. 4 Experiment results on the variation of line width depending on exposure time and laser power using the 2.0M metallic solution with TPA and 8 min sonication.

4. 금속 형상 제작 예제

이광자 흡수 광환원 공정을 이용한 금속 형상 정밀화 방법을 이용하여 Fig. 5 와 같은 금속 형상을 제작 하였다.

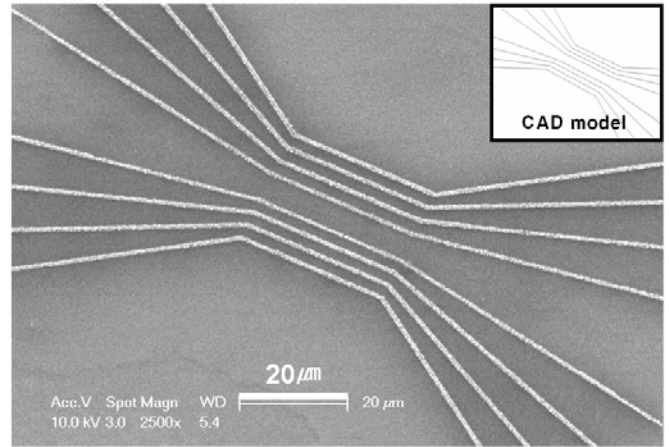


Fig. 5 SEM image of the microcircuit fabricated by two-photon induced photoreduction process: laser power 60mW, exposure time 9ms, 2.0 M metallic solution.

· 결론

본 연구는 이광자 흡수 광환원 현상을 이용한 3 차원 금속 형상을 제작하기 위한 기초연구로서 2 차원 패턴 정밀 제작을 위한 연구를 수행 하였다. 향후 금속 형상 정밀화, 3 차원 금속 형상 제작, 제작된 형상에 대한 특성분석 등에 대한 연구를 통하여 금속 나노/마이크로 디바이스 제작을 할 것이다.

후기

본 연구는 과학기술부 지원 나노원천기술개발 과제(M10503000217-05M0300-21700)에 의하여 수행 되었으며 관계자 분들께 감사 드립니다.

참고문헌

1. Yang, D. Y., Park, S. H., Lim, T. W., Kong, H. J., Yi, S. W., Yang, H. K., and Lee, K. S., "Ultraprecise microreproduction of a three-dimensional artistic sculpture by multipath scanning method in two-photon photopolymerization," Appl. Phys. Lett., Vol. 90, Paper No. 013113, 2007.
2. Pham, A. T., Kim, D. P., Lim, T. W., Park, S. H., Yang, D. Y., Lee, K. S., "Three-dimensional SiCN Ceramic Structures via Nano-stereolithography of Inorganic Polymer Photoresist," Adv. Func. Mat., Vol. 16, Paper No. 1235-1241, 2006.
3. Ishikawa, A., Tanaka, T., and Kawata, S., "Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye," Appl. Phys. Lett., Vol. 89, Paper No. 113102, 2006.
4. Vitrant, G., Bosson, J., Tosa, N., Rosenzweig, T., Staphan, O., Astilean, S., Baldeck, P. L., "Observation of optical dispersion effects in metallic nanostructures fabricated by laser illumination of an organic polymer matrix doped with metallic salts," Proceedings of SPIE, Vol. 6470, Paper No. 64700, 2007.