

# 펄초 레이저를 이용한 3차원 미세 금속구조물 제작에 관한 연구 Study on the fabrication of 3D metallic microstructures using femtosecond laser induced direct writing process

\*손용<sup>1</sup>, 임태우<sup>1</sup>, 정유진<sup>1</sup>, #양동열<sup>1</sup>, Prabhakaran Prem<sup>2</sup>, 이광섭<sup>2</sup>

\*Y. Son<sup>1</sup>, T. W. Lim<sup>1</sup>, Y. J. Jeong<sup>1</sup>, #D. Y. Yang (dyyang@kaist.ac.kr)<sup>1</sup>, P. Prabhakaran<sup>2</sup>, K. S. Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국과학기술원 기계항공시스템학부, <sup>2</sup> 한남대학교 생명정보신소재공학과

Key words : Two-photon stereolithography, Photoreduction, Metallic micro structures

## 1. 서론

금속재료는 우수한 전기적, 광학적, 자기적 성질로 다양한 마이크로 응용소자 제작에 이용되고 있다. 기존의 리소그래피 공정뿐만 아니라 잉크젯 프린팅, 마이크로 볼딩을 이용한 공정 등 다양한 공정들을 이용하여 기능성을 갖는 금속패턴 및 형상을 제작하고 있으며 최근에는 고집적, 고기능성 소자 제작을 위해 3차원 미세 금속형상 제작에 관한 연구가 진행되고 있다.

이러한 3차원 미세 금속형상 제작을 위해 최근에 이광자 흡수 광환원 현상(two-photon induced photoreduction)을 이용하여 금속이온을 환원, 적층하는 방법에 관한 연구가 진행되고 있다. 이광자 흡수 광환원 현상은 금속이온 수용액에 펄초(femtosecond;  $10^{-15}$ s)의 펄스폭을 지닌 레이저를 조사하여 선택적으로 환원, 적층하는 공정으로 이광자 흡수 현상이 일어나는 레이저 초점 중앙의 일부에서만 반응이 일어남에 따라 광원의 회절한계를 극복하여 마이크로 이하의 정밀도를 지닌 3차원 금속 형상을 제작할 수 있다. 재료로는 질산은( $AgNO_3$ )과 물( $H_2O$ )을 혼합한 금속이온 수용액을 기본 구성으로 하며 레이저가 환원된 금속에 조사됨에 따라 발생하는 국부적인 열발생을 최소화하고 금속 이온의 함유량을 증가시키기 위해 다양한 기능성 고분자나 계면활성제를 첨가하여 정밀한 금속형상 제작을 위한 연구가 진행되고 있다. [1-6]

본 연구에서는 이광자 스테레오리소그래피(two-photon stereolithography) 공정을 이용하여 3차원 미세 금속형상 제작을 위해 기능성 고분자(poly-styrenesulfonate)를 포함한 금속이온 수용액을 이용하여 정밀 패턴 제작 및 3차원 형상 제작 공정에 관한 연구를 수행 하였다.

## 2. 이광자 흡수 광환원 공정

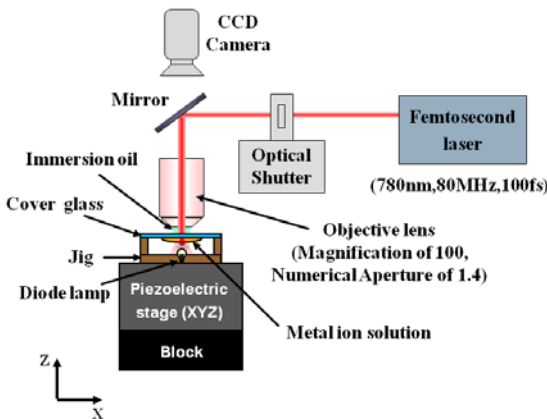


Figure 1. Schematic diagram of the two-photon stereolithography. A cover glass having a spin-coated metal ion solution is fixed on piezoelectric stages by a jig and is moved by controlling movements in the x, y and z directions via computer controller. A high magnification charge-coupled device camera is used for monitoring the fabrication procedure.

이광자 흡수 광환원 공정을 위한 시스템은 Fig. 1 과 같이 레이저 초점을 금속이온 수용액에 3차원으로 조사할 수 있는 시스템으로 구성하였다. 레이저 광원으로 이광자 흡수 광환원을 일으키기 위한 티타늄-사파이어 레이저(Ti:Sapphire femtosecond laser)를 사용하였고 레이저를 집광하기 위한 광학 시스템, 레이저의 on/off를 제어하기 위한 옵티컬 셔터(optical shutter), 제작 과정을 관찰하기 위한 외부 카메라, 형상을 3차원으로 이동시키기 위한 3축 피에조 스테이지로 구성 하였다. 사용된 금속이온 수용액은 금속이온의 함유량을 높이고 환원된 금속에 레이저가 조사됨에 따른 열발생에 대한 안정성을 향상시키기 위해 PSS ((poly(4-styrenesulfonate) 18wt. % in  $H_2O$ , ( $C_8H_8O_3S$ )<sub>n</sub>)) 고분자에 질산은( $AgNO_3$ )을 녹여 만들었다. 최대 2.0M의 금속 이온이 포함된 금속이온 수용액은 커버글라스 위에 스펀코터를 이용하여 균일한 두께로 만들어 피에조 스테이지위에 고정하여 고정된 레이저 초점과 상대적인 운동을 3차원으로 제어함으로써 형상을 제작하였다. 제작 후 남은 금속이온 수용액은 탈이온수(deionized water)를 이용하여 현상하였다.

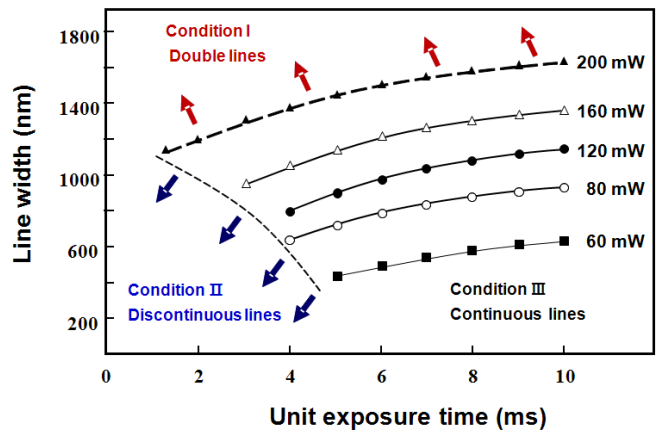


Figure 2. The continuous forming window of the two-photon stereolithography obtained by experimental results on the variation of line width depending on unit exposure time and laser power using a 2.0 M metal ion solution. (condition I : fabrication condition of double lines, condition II : fabrication condition of discontinuous lines, condition III : fabrication condition of continuous lines)

Figure 2 는 레이저 조사 조건(레이저 파워, 단위 조사시간)에 따라 제작된 금속 라인형상 및 선폭을 나타내는 그래프이다. 레이저 조사량이 클 경우 환원된 금속 나노입자들이 서로 엉겨 붙지 못하고 레이저 초점 옆으로 밀려나 이중선으로 제작되는 현상이 나타난다 (condition I : double lines). 이러한 현상은 환원된 금속에 많은 양의 레이저가 조사됨에 따라 국부적으로 열이 발생하기 때문이다. 이러한 현상을 해결하기 위해서 광환원을 일으키면서 열발생을 일으키지 않는 레이저 조사조건을 실험적으로 도출 하였다. 이러한 조건은 Fig. 2 의 condition III 으로서 균일한 금속 라

인을 제작할 수 있다. 또한 레이저 조사량이 적게 되면 광환원이 불충분하게 일어나 불연속선이 제작됨을 알 수 있다 (condition II: discontinuous lines). Figure 3은 균일한 금속 라인을 제작할 수 있는 최소 레이저 출력 60mW에서 조사 속도에 따라 제작된 금속 선을 나타낸 그림이다. 본 공정에서 레이저 출력 60mW, 레이저 스캐닝 속도 40nm/5ms 조건에서 최소 400nm의 선폭을 갖는 균일한 금속선을 제작할 수 있었다.

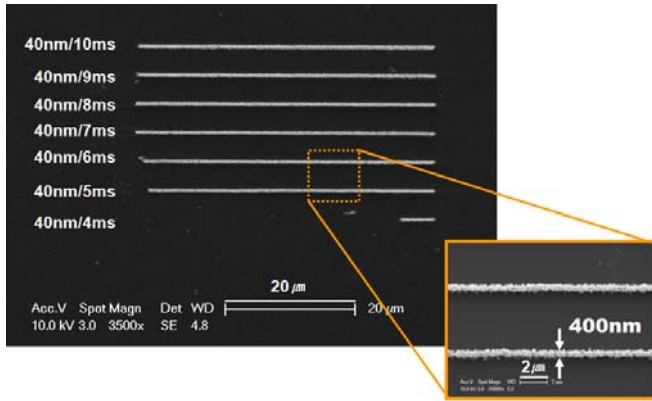


Figure 3. SEM image of metallic lines fabricated by the two-photon stereolithography using a 2.0 M metal ion solution for 60mW laser power and various scanning velocities

이광자 흡수 광환원 공정은 레이저 초점의 공간상의 이동을 이용하여 3 차원 형상이 제작 가능한 공정이다. 하지만 공정 특성상 레이저가 커버글라스를 통과해야 정밀한 형상 제작이 가능하다. 금속의 경우 유리와의 부착력이 좋지 않아 제작된 3 차원 금속이 Fig. 4 (a)와 같이 현상과정 중 씻겨 내려가 3 차원 제작된 형상을 얻을 수 없다. 이에 따라 본 연구에서는 금속 나노입자와 친화력이 좋은 아민기 (NH<sub>2</sub>)를 글라스 표면 위에 단일막으로 형성할 수 있는 APTEMS(3-Amino propyl triethoxy silane)를 이용한 표면 처리 방법을 이용하여 커버 글라스 위에 제작된 3 차원 금속형상을 제작할 수 있었다. Fig. 4(b)는 본 연구 내용을 이용하여 제작된 3 차원 금속 우드파일 형상으로 3 차원 광학소자의 응용이 가능함을 보여준다.

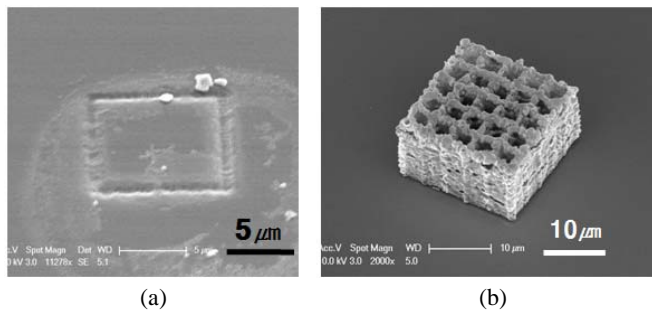


Figure 4. SEM images of a fabricated woodpile structure (a) on glass, (b) on SAM modified glass

### 3. 결론

본 연구에서는 3 차원 미세 금속 구조물을 제작하기 위해 이광자 흡수 광환원 공정을 이용하여 균일한 금속 패턴 제작이 가능한 조건을 도출 하였으며 3 차원 금속형상 또한 제작 하였다. 이러한 금속형상 제작 공정은 향후 다양한 마이크로 소자 제작으로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

### 후기

This work is supported by Nano R&D program through the National Research Foundation of Korea funded by the Ministry of Education, Science and Technology (20090082831)

### 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.*, **90**, 013113, 2007.
2. 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.*, **89**, 113102, 2006.
3. Kaneko, K., Sun, H. B., Duan, X. M., and Kawata, S., "Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix," *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 7, 1426-1428, 2003.
4. Tosaa, N., Bossona, J., Pierrea, M., Rambauda, C., Bouriaua, M., Vitranb, G., Stéphana, O., Astileanc, S., and Baldeck, P. L., "Optical properties of metallic nanostructures fabricated by two-photon induced photoreduction," *Proc. Of SPIE*, **6195**, 619501, 2006.
5. Vurth, L., Baldeck, P. L., Stephan, O. and Vitrant, G., "Two-photon induced fabrication of gold microstructures in polystyrene sulfonate thin films using a ruthenium(II) dye as photoinitiator," *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 171103, 2008.
6. Cao, Y. Y., Takeyasu, N., Tanaka, T., Duan, X. M., and Kawata, S., "3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction," *Small*, **5**, 1145, 2009.