〈학술논문〉

저밀도 이광자 광중합 영역의 중첩방법을 이용한 기능성 마이크로 채널 제작에 관한 연구

박상후† · 임태우* · 양동열**

(2007년 4월 26일 접수, 2007년 10월 18일 심사완료)

Fabrication of Microchannels Having Sub-30 nm Nanofibers Inside of Them via Overlapping Weakly Two-Photon Polymerized Region

Sang-Hu Park, Tae-Woo Lim and Dong-Yol Yang

Key Words : Two-Photon Polymerization(이광자 광중합), Weakly-Polymerized Region(저밀도 광중합 영역), Nanofiber(나노 파이버), Three-Dimensional Microstructure(3 차원 형상)

Abstract

Experimental studies on the fabrication of sub-30 nm nanofibers using weakly two-photon induced photopolymerized region have been carried out. For the generation of nanofibers inside or outside microstructures, an over-polymerizing method involving a long exposure technique (LET) was proposed. Such nanofibers can find meaningful applications as bio-filters, mixers, and many other uses in diverse research field. A multitude of nanofibers with a notably high resolution (about 22 nm) in two-photon polymerization was achieved using the LET. Furthermore, it was demonstrated that the LET can be employed for the direct fabrication of various embossing patterns by controlling the exposure duration and the interval between voxels. Thin interconnecting networks are formed regularly in the boundary of the over-polymerized region, which allows for the creation of various pattern shapes. Overall of this work, some patterns including nanofibers are fabricated by the LET.

1. 서 론

디스플레이, 전자, 정보저장장치 및 생명공학 등의 다양한 분야에서 나노/마이크로 제작기술을 이용한 극미세 기능성 디바이스 제작에 대한 연구가 증가하고 있다. 이러한 극미세 형상은 주로 다양한 빔을 이용한 포토리소그래피(photolithography) 기반 공정으로 제작되고 있으며, 최근에는 저비용 대량생산에 적합하도록 나노 임프린트 리소그래피(nano-imprint lithography)[1] 소프트 리소그래피(soft lithography)[2] 공정 등이 개발되어 포토마스크(photo-mask)나 고가의 빔을 사용하지 않고 나노급 정밀도를 가진 형상을 제작하는 연구가 진행되고 있다.

현재까지 개발된 대부분의 나노/마이크로 형상제작 공정들은 100 nm 이하의 높은 정밀도를 갖는 패턴을 제작할 수 있지만 관련 장비와 몰드제작이 고가인 문제점이 있으며, 또한 3 차원의 복잡한 구조를 가지는 디바이스 형상을 제작하기에는 어려운 점이 있다.

이광자 흡수 광중합(two-photon polymerization; TPP) 현상을 이용한 나노 형상제작 기술은 빔의 회절한계 이하의 정밀도를 가지는 3 차원 형상을 제작할 수 있는 유일한 공정으로 평가를 받고 있으며 최근 몇 년간 다양한 응용을 위하여 집중적으로 많은 연구가 진행되어 왔다.[3-8] 따라서 차세대 극소형 바이오 유체소자(bio-fluidic devices), 3 차원 광 부품(photonic devices), 3 차원 광결정체(photonic crystals) 등의 제작에 활용 될 것으로 사료된다. 이광자 광중합 관련 최근 연구동향은 정밀도를 100 nm 이하 수준으로 향상시키는 방법에 대한 연구가 집중되고 있다.

† 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부
E-mail : sanghu@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-1011 FAX : (051)514-0685
* 한국과학기술원 대학원 기계공학과
** 한국과학기술원 기계공학과

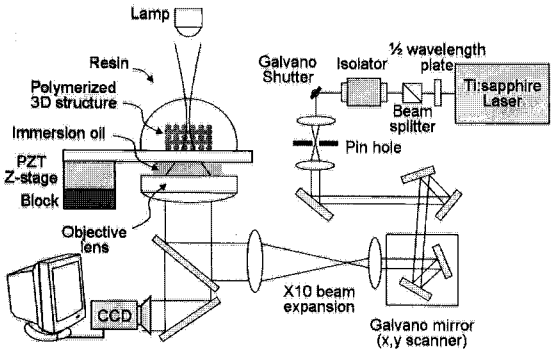


Fig. 1 Schematic diagram of the developed two-photon stereolithography system

라디칼 퀜처(radical quencher)를 이용하여 선폭 100 nm 수준을 제작한 연구결과가 발표되었으며, 패터닝 후에 플라즈마 처리를 통하여 제작된 패턴을 60 nm 수준으로 정밀도를 향상시킨 연구도 보고되었다.[5] 본 연구에서는 지금까지의 방법과는 달리 긴 레이저 조사방식(long-exposure technique; LET)에서 발생되는 저밀도 광중합 영역(weakly-polymerized region; WPR)을 이용하여 30 nm 이하의 정밀도를 가지는 나노 패턴을 제작하는 방법에 대하여 연구해 보았다. 또한 제안된 방법을 이용하여 다양한 형태의 패턴제작이 가능함을 보였다.

2. 이광자 광중합에 의한 복셀 생성

2.1 이광자 광중합 광조형 시스템 구성

이광자 광중합을 위한 광조형 시스템의 개략적인 구성은 다음과 같다. 레이저는 펨토초(femtosecond) 펄스를 갖는 Ti:sapphire 레이저를 사용하였으며, 작동주파수는 80 MHz, 펄스 폭은 100 fs 이하이며 중심 파장은 780 nm 이다. x 축과 y 축의 레이저 빔 위치를 제어하기 위해서 갈바노 미터(Galvano-mirror) 타입의 스캐너를 사용하였으며 높이 방향(z 축)의 제어는 압전소자 타입(piezoelectric nano-stage)의 스테이지를 이용하였다. 그리고 셔터와 스캐너 그리고 z 축 스테이지는 제어 프로그램에 의하여 제어되며, 약 1000 배의 고 배율 렌즈가 부착된 CCD 카메라를 이용하여 제작과정을 모니터링 할 수 있도록 하였다. 시스템의 개략적인 작동원리에 대하여 살펴보면, 레이저 광은 스캐너에 의하여 x 축과 y 축 위치를 제어하도록 하였다. 이 때 레이저 광의 초점은 z 축 나노 스테이지를 조절하여 CCD 카메라를 이용하여 150 μm 두께의 얇은 유리판에 방울 형태로 올려져 있는 레진에 생성되도록 한 뒤, CAD 를 이용하여 모델링된

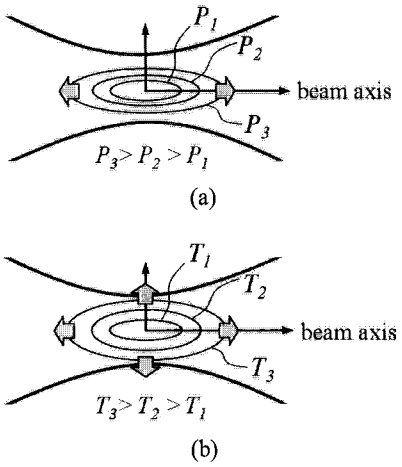


Fig. 2 Schematic diagram of (a) 'P-scheme' for voxel formation (*P*: laser power) and (b) 'T-scheme' for voxel growth (*T*: laser exposure time)

형상을 시스템 제어 프로그램을 이용하여 점 조사 방식(pin-point scanning)으로 2 차원 패턴을 제작하거나 또는 2 차원 단면을 연속적으로 적층하여 임의의 형상을 가지는 3 차원 구조물을 제작하도록 하였다.(Fig. 1 참조)

2.2 복셀생성 메커니즘

이광자 흡수 광중합은 단일 광자흡수와 달리 높은 광 세기를 가지는 빔을 레진(photocurable resin)에 조사할 때 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 광중합 반응이 일어나는 과정이다. 일반적으로 이러한 다광자 흡수의 효율 향상을 위하여 이광자 흡수 색소(photo-sensitizer)를 레진 속에 혼합하여 사용하는데, 본 연구에서는 이광자 흡수 색소로 TP-Flu-TP2 를 사용하였다. 이것은 2,7-dibromo-9,9-diethylhexyl-9H-fluorene 과 diphenyl (4-vinylphenyl) amine 의 Heck 반응에 의하여 합성하였다.[9] 사용된 이광자 광중합 레진은 일본합성 고무(JSR)에서 개발한 SCR500 레진이며, 주요 구성성분은 우레탄 아크릴계 단량체(urethane acrylate monomer), 올리고머(oligomer), 그리고 광개시제(initiator) (2-benzyl-2-dimethlamino-1-(4-morphoino-phenyl)-butanal-1 and 1-hydroxy-chrohexylphenyl-ketone)이다.

이광자 흡수에 의한 광중합 과정을 개략적으로 알아보면 이광자 흡수 색소가 두 개의 광자를 흡수한 뒤 그 물질이 가지는 특정한 파장(본 연구에서는 470 nm)을 방출하면 이 빛을 레진 속에 있는 광 개시제(initiator)가 두 개의 라디칼(radical; *R*)로 화학적 분해가 일어난 뒤 단량체(monomer; *M*)와 결합을 하여 연쇄 사슬반응(chain reaction)으로 고상의 고분자(polymer)로 진행하게 된다: ($R+M \rightarrow RM \rightarrow RMM \rightarrow RM_n$). 따라서 레이저의 조사량에 따라 라디

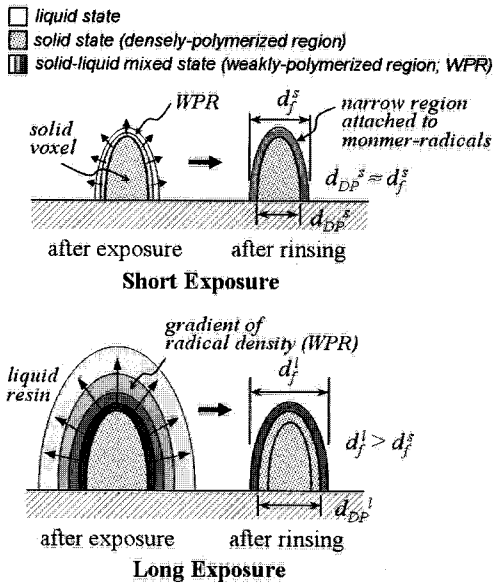


Fig. 3 Schematic illustration of voxel generation between sh ort-exposure and long-exposure. Three different regions exist: fully (densely)-polymerized region, weakly-polymerized region, and liquid state

칼의 분포와 밀도가 달라져서 복셀(voxel)의 크기도 변하게 된다. 이러한 복셀의 전체 크기와 형상은 레이저 조사량(dose)에 따라 영향을 받지만 레이저 출력제어 방식(P-scheme)과 레이저 조사제어 방식(T-scheme)에 의하여 복셀의 생성메커니즘이 근본적으로 다르게 된다. 그 이유는 Figs. 2(a)-(b)에 나타낸 바와 같이 레이저의 출력 세기가 클수록 초점부에서 빔 진행방향으로 빔세기가 강해져서 긴 복셀이 생성되고 조사시간이 길수록 라디칼의 확산으로 전체적으로 복셀이 등방향으로 성장하게 된다. 따라서 레이저 출력 세기가 크게 되면 복셀의 폭 변화 보다는 길이 방향의 성장에 더 기여를 하기 때문에 복셀의 세장비에 직접적인 영향을 주며, 레이저의 출력이 일정한 상태에서 조사시간을 증가시키는 경우 복셀이 등방향으로 부피 성장을 하게 된다. 이러한 복셀의 성장 메커니즘은 조사시간 동안 지속적으로 광자 에너지가 들어가게 됨으로써 임계 빔세기(critical beam-intensity) 영역 주변에 라디칼이 지속적으로 확산되어 복셀의 부피성장이 되는 것으로 판단된다. 따라서 레이저의 출력과 조사시간을 조절함에 따라 생성되는 복셀의 모양과 크기를 달리할 수 있다. 레이저 출력 (P)과 조사시간 (t)에 따른 복셀의 직경 (d)과 길이 (l) 변화는 식 (1~2)와 같이 나타낼 수 있다.[6]

$$d(P,t) \propto \left[\ln\left(4P^2 \cdot t\right)\right]^{1/2} \quad (1)$$

$$l(P,t) = \left[\left(4P^2 \cdot t\right)^{1/2} - 1\right]^{1/2} \quad (2)$$

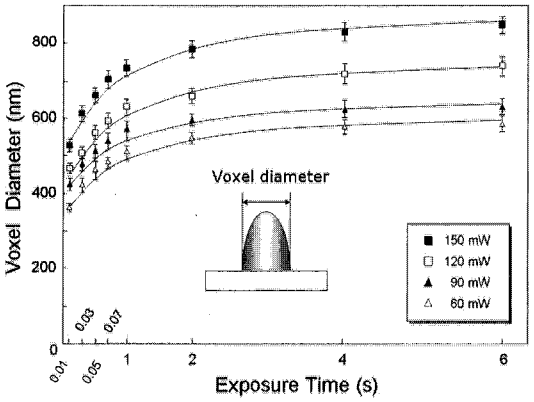


Fig. 4 Variation of voxel diameter according to laser power and exposure time

2.2 레이저 조사시간에 따른 복셀생성 비교

이광자 광중합에 의하여 복셀이 생성될 때 Fig. 3 에 나타낸 것처럼 크게 3 가지 영역으로 구분된다. (i) 복셀의 중심부를 중심으로 한 완전하게 고분자로 생성된 부분, (ii) 복셀의 경계부분에 생성되는 저밀도 광중합 영역, 그리고 (iii) 광중합이 발생하지 않은 액상 영역으로 구별된다. 조사시간이 1~2 ms 이하로 짧은 경우, 라디칼의 확산이 작아져서 저밀도 광중합 영역(weakly polymerized region; WPR)이 전체 복셀의 크기에 비하여 매우 작으며, 이러한 영역은 주변에 남아 있는 단량체를 씻어내는 현상공정(developing process)에서 대부분 제거된다. 따라서 최종적인 복셀의 직경 (d_f^s)과 초기 생성된 복셀의 직경 (d_{DP}^s)이 거의 같게 된다. 하지만 조사시간이 수십 ms 이상으로 길어지게 되면 라디칼의 확산이 충분히 일어나서 복셀이 등방향으로 성장하며 또한 레이저 세기가 약한 복셀 주변에 WRP 영역이 두텁게 형성된다. 그러므로 제작되는 복셀의 크기가 조사시간에 따라 점차 증가하게 되어 짧은 조사방식에 비하여 복셀의 직경이 커지게 된다. 이때 두텁게 생성된 WRP 영역을 이용하면 다양한 형태의 패턴을 제작할 수 있다.

Fig. 4 에는 레이저 출력이 60 mW ~ 150 mW 일 때 조사시간에 따른 복셀의 직경변화에 대한 실험에서 구한 데이터를 나타낸 것이다. 조사시간이 매우 짧은 경우 라디칼의 확산에 의해서 복셀의 크기변화가 급격하게 변화하지만 조사시간이 1 sec 이상이 되는 경우 복셀의 단면증가가 매우 완만하게 일어나며 이것은 특정 레이저 세기 분포에서 광중합에 의한 복셀성장이 충분히 일어났다는 것을 의미한다. 즉, 특정 레이저 출력의 세기에서 레이저의 조사시간을 계속 증가한다 하더라고 광중합이 어느 수준 이상으로 더 진행하지 않고 수렴이 된다는 것이다. 다만 조사시간이 충분히 긴 경우에는 WRP 영역은 증가하지만 단일 복셀의

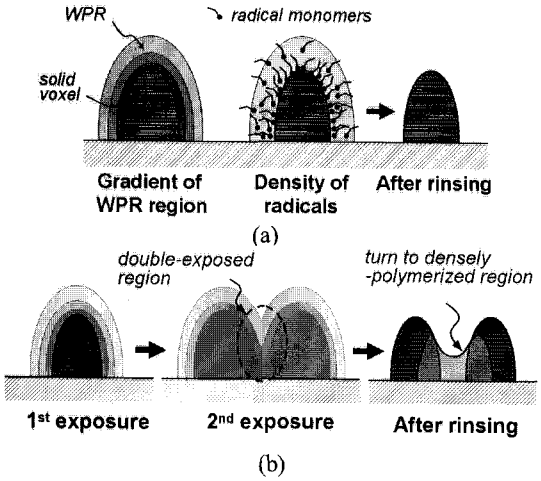


Fig. 5 (a) Schematic illustration of radical density around a fully polymerized voxel and (b) mechanism of the generation of thin pattern having sub-30 nm between voxels by overlapping WPRs

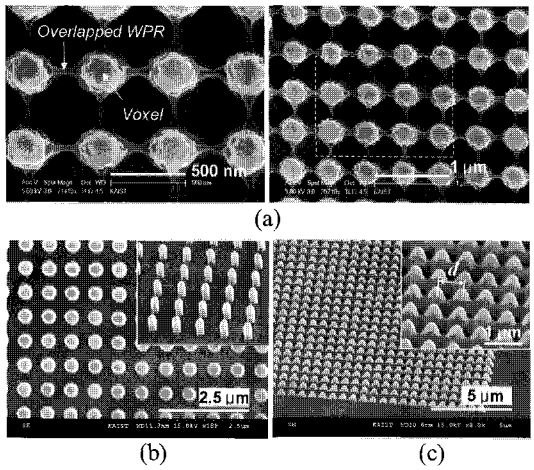


Fig. 6 SEM images of fabricated patterns: (a) embossing patterns having thin lines between voxels fabricated under laser power of 60 mW and exposure time of 30 ms per voxel; (b) perfect dot patterns and (c) merged dot-patterns generated by different voxel distance, *d*

경우 WRP 영역은 현상공정에서 모두 제거되기 때문에 최종적으로 전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 통하여 확인하기는 어렵다. 현상공정 이후의 복셀 크기변화를 보면, 레이저 출력 조건 (60 mW ~ 150 mW)에 따라 복셀의 직경변화가 370 nm 에서 870 nm 까지 다양하게 나타남을 알 수 있다.

3. Sub-30 nm 패턴제작

3.1 WPR 영역에서 패턴생성 메커니즘

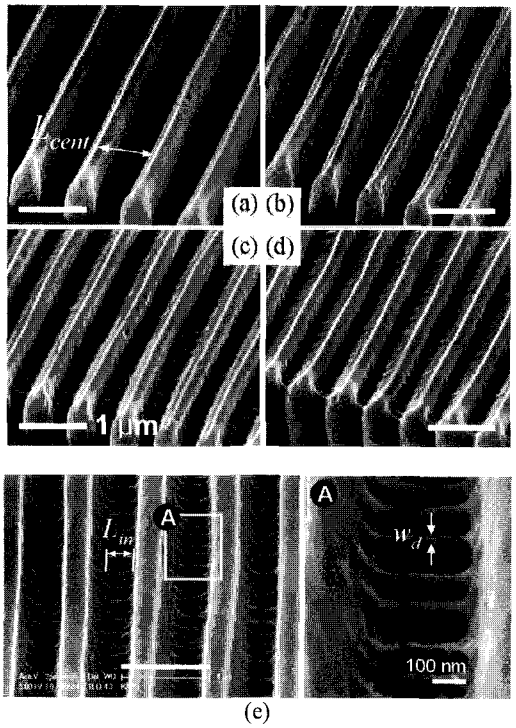
긴 레이저 조사방식에서 두텁게 생성되는 WPR 영역을 이용할 경우 다양한 형태의 패턴을 제작할 수 있으며 기존의 이광자 광중합 공정에서 얻기 어려운 100 nm 이하의 정밀도를 확보할 수 있다.

Fig. 5(a)에 나타낸 바와 같이 WPR 영역은 초점부의 레이저 세기 분포가 약한 영역에서 생성되는 짧은 고분자 체인길이를 가지는 형태로 되어 있어 불안전한 형태로 존재하게 된다. 따라서 이러한 WPR 부분이 복셀 간격조절로 중첩이 될 때 긴 체인길이를 가지는 형태로 변환되어 현상공정에서도 제거되지 않아 남아있게 되어 선폭 sub-300 nm 수준의 정밀도를 가지는 패턴이 생성된다[Fig. 5(b) 참조]. 이러한 WPR 영역에서의 패턴생성 메커니즘을 이용하면 새로운 형태의 패턴을 제작할 수 있다.

3.2 다양한 형태의 패턴제작

앞서 기술한 바와 같이 복셀 사이의 간격에 따라 WPR 의 중첩되는 영역이 달라지고 이에 따라 다양한 형태의 패턴 제작이 가능해 진다. Figs. 6(a)-(c)에는 다양한 복셀 간격에 따라 제작된 패턴 제작사례를 나타낸 것이다. 복셀 간격이 충분하여 중첩된 WPR 영역이 존재하지 않을 경우 깨끗한 점 패턴(dot patterns)이 생성된다[Fig. 6(c)]. 하지만 복셀 간격이 약 500 nm 이하가 될 경우 중첩되는 WPR 영역에 의하여 복셀간 sub-100 nm 수준의 선폭을 가진 패턴이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 복셀간격을 조절함에 따라 원하는 형태의 엠보싱 패턴을 제작할 수 있음을 알 수 있다.

복셀 형태가 아닌 선 형태로 긴 조사방식으로 패턴을 제작할 경우 연속적으로 생성되는 중첩된 WPR 영역에 의하여 30 nm 이하의 정밀도를 가지는 나노 파이버(nano fiber)를 제작할 수 있다. 이것은 이광자 광중합 현상에서 지금까지 얻어진 가장 정밀한 패턴 크기가 된다. 나노 파이버의 생성 메커니즘은 Fig. 5(b)에 나타낸 것과 유사하며 선 패턴 사이에 존재하는 중첩된 WPR 영역에서 짧은 고분자 고리가 이어져서 파이버 형태로 성장하여 생성되는 것이다. 또한 점 패턴과 마찬가지로 선 패턴의 간격을 조절함에 따라 생성되는 파이버의 밀도를 조절할 수 있다. Figs. 7(a)-(e)에는 선 패턴의 간격에 따른 파이버의 생성량을 비교한 것이다. 선 패턴간격이 900 nm 이상으로 충분히 큰 경우 나노 파이버가 전혀 생성되지 않았으며 [Fig. 7(a)] 선 패턴 간격이 매우 좁아서 중첩되는 WPR 영역이 많은 경우에는 생성되는 나노 파이버의 밀도가 지나치게 높아서 선 패턴이 서로 엉켜 붙는 형태로 생성됨을 알 수 있다. 따라서 선 패턴의 간격이 균일한 나노 파이버를 생성하기 위해서는 매우 중요한 변수임을 알 수 있다. 레이저 출력 80 mW, 조사시



(e)

Fig. 7 SEM images of fabricated nanofibers with varying central distance (L_{cent}): (a) 900 nm, (b) 770 nm, (c) 670 nm, and (d) 620 nm, respectively. The scale bars are 1 μm. (e) Well-fabricated nanofibers among the densely-polymerized line patterns. The distance between lines (L_{in}) was approximately 270 nm, and the diameters (W_d) of the nanofibers are 20 to 30 nm

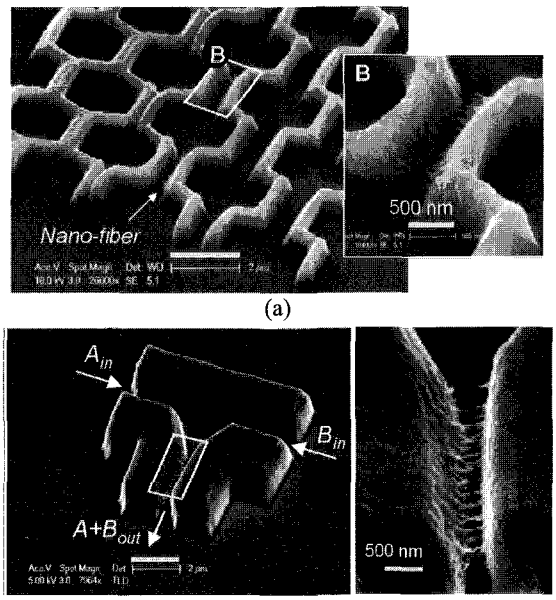


Fig. 8 SEM images of fabricated microchannels including nanofibers inside of them; (a) nanofibers can be generated selectively by controlling the gap between the walls. These channels can be used as a micromixer, as illustrated in (b); the input of A_{in} and B_{in} are mixed homogenously by passing the inputs into the channel housing nanofibers. Insets are magnified images of the regions of the channels containing the nanofibers. The scale bar is 2 μm

간 30 ms 조건에서 선 패턴 간격이 270 nm 수준일 때 나노 파이버가 가장 잘 생성되었으며 나노 파이버의 최소 정밀도는 22 nm 로 나타났다.

Figs. 7(a-d)에 나타낸 것처럼 선 패턴의 간격조절에 의해서만 나노 파이버가 생성되기 때문에 특정부분의 패턴 간격을 조절할 경우 그 부분에서만 국부적으로 나노 파이버가 생성되도록 할 수 있다. 이러한 원리를 이용할 경우 매우 유용한 3 차원 응용사례를 도출할 수 있다. 예를 들면, 마이크로 채널 내부에 필터(filter) 또는 혼합기(mixer) 역할을 하도록 나노 파이버를 국부적으로 생성할 수 있다. Fig. 8(a, b)에는 이러한 마이크로 채널 내부에서 특정위치에 생성된 나노 파이버 제작 사례를 나타낸 것이다. 나노 파이버의 생성은 규칙적이지는 않지만 필터나 혼합기의 역할은 충분히 할 수 있을 것으로 사료된다. Fig. 8(b)에 나타낸 것처럼 A 와 B 물질을 마이크로 채널 내부로 유입시킨 뒤 채널내부에서 섞어서 배출될 때 배출되는 채널 내부에 나노 파이버를 생성시켜두면 혼합기 역할을 할 수 있다. 향후 관련 연구주제로는 이러한 나노 파이버를 규칙적으로 배열하는 방법에 관한 것과 실제 응용사례를 제작하여 실험적으로 나노 파이버의 강도 및 강성평가 그리고 실제 유용성을 검증하는 단계가 남아있다. 나노 파이버를 규칙적으로 반복 배열하는 것은 나노 파이버 생성방향으로 매우 낮은 출력의 상태로 레이저를 조사시켜 WPR 의 짧은 고분자를 조사방향으로 연결시켜서 제작할 수 있는 방법이 있으며 이러한 방법으로 보다 정밀한 나노 파이버 제작이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결과를 다음과 같이 정리하였다.

(1) 이광자 광중합에 의하여 복셀을 제작할 경우 고밀도 광중합된 복셀 주변에 저밀도 광중합 영역이 존재하게 되고 조사시간을 길게 할 경우 라디칼의 확산에 의하여 이 영역이 증가하게 된다.

(2) 저밀도 광중합 영역은 현상공정에서

에탄올에 녹아 제거되지만, 이웃한 복셀 주변에 있는 저밀도 광중합 영역과 중첩될 경우 고밀도 광중합 영역으로 전환되어 현상공정에서 제거되지 않고 패턴을 생성하게 된다.

(3) 저밀도 광중합 영역을 이용하여 sub-30 nm 정밀도의 나노 파이브를 제작할 수 있다.

(4) 개발된 공정과 제안된 방법을 통하여 다양한 형태의 나노 엠보싱 패턴이나 필터 또는 혼합기의 기능성을 가진 마이크로 채널을 제작할 수 있으며, 다양한 활용이 예상된다.

후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-01001-0) 지원과 나노원천기술개발사업(M10503000217-05M0300-21700)에 의하여 수행되었으며 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

(1) Chou, S. Y., Keimel, C. and Gu, J., 2002, "Ultrafast and Direct Imprint of Nanostructures in Silicon," *Nature*, Vol. 417, No. 20, pp. 835~837.

(2) Xia, Y. and Whitesides, G. M., 1998, "Soft Lithography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 37, pp. 550~575.

(3) Sun, H. B., Takada, K. and Kawata, S., 2003, "Scaling Laws of Voxels in Two-photon Photopolymerization Nanofabrication," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 6, pp. 1104~1106.

(4) Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y. and Kong, H. J., 2004, "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.

(5) Park, S. H., Jeong, J. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kim, K. D., Lee, K. S. and Kong, H. J., 2006, "Effective Fabrication of Three-dimensional Nano/ microstructures in a Single Step," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, Paper No. 203105.

(6) Lim, T. W., Park, S. H., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., 2006, "Direct Single-layered Fabrication of 3D Concavo-convex Patterns in Nano-stereolithography," *Appl. Phys. A*, Vol. 84, pp. 379~383.

(7) Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., 2006, "Direct Laser Patterning on Opaque Substrate in Two-photon Polymerization," *Macromol. Res.*, Vol. 14, No. 2, pp. 245~250.

(8) Park, S. H., Lee, S. H., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., 2005, "Subregional Slicing Method to Increase 3D Nanofabrication Efficiency in Two-photon Polymerization," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, Paper No. 154108.

(9) Dieck, H. A. and Heck, R. F., 1974, "Organophosphine-Palladium Complexes as Catalysts for Vinylic Hydrogen Substitution Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 96, pp. 1133~1136.