

표면접촉 인쇄방식을 이용한 극미세 3 차원 형상의 이식공정에 관한 연구

박상후[#], 정준호^{*}, 최대근^{*}, 김기돈^{*}, 알리알툰^{*}, 이응숙^{*}, 양동열^{**}, 공홍진^{***}, 이광섭^{****}

Contact Print Lithography for Precise Transplantation of Three-dimensional Microstructures into a Microsystem

Sang-Hu Park[#], Jun-Ho Jeong^{*}, Dae-Geun Choi^{*}, Ki-Don Kim^{*}, Ali Ozhan Altun^{*}, Eung-Sug Lee^{*}, Dong-Yol Yang^{**}, Hong-Jin Kong^{***} and Kwang-Sup Lee^{****}

ABSTRACT

Precise fabrication of three-dimensional (3D) self-standing microstructures on thin glass plates via two-photon induced polymerization (TPP) has been an important issue for innovative 3D nanodevices and microdevices. However, there are still issues remaining to be solved, such as building 3D microstructures on opaque materials via TPP and being able to implant them as functional parts onto practical systems. To settle these issues simply and effectively, we propose a contact print lithography (CPL) method using an ultraviolet (UV)-curable polymer layer. We report some of the possibilities and potential of CPL by presenting our results for transplanting 3D microstructures onto large-area substrates and also our examination of some of the effects of the process parameters on successful transplantation.

Key Words : Two-photon polymerization (이광자 광중합), Three-dimensional microstructures (3 차원 극미세 형상), Contact print lithography (접촉인쇄리소그래피), Micro-assembly (마이크로 조립)

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) 나 소프트 리소그래피 (soft lithography) 공정이 개발되어 생산기술로 나노/마이크로 기술이 자리매김하고 있다.

하지만 개발된 대부분의 나노/마이크로 형상제

접수일: 2007 년 4 월 24 일; 게재승인일: 2007 년 10 월 23 일

교신저자: 부산대학교 기계공학부

E-mail: sanghu@pusan.ac.kr Tel. (051) 510-1011

* 한국기계연구원 나노공정장비센터

** 한국과학기술원 기계공학과

*** 한국과학기술원 물리학과

**** 한남대학교 생명정보신소재공학과

작 공정들은 100 nm 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 진행되고 있다.¹⁻¹² 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 회절한계 이하의 정밀도로 제작이 가능하다. 또한 이광자 광중합 현상을 이용할 경우 다른 공정으로 제작하기 어려운 완전한 3 차원 형상 제작이 가능하며, 마스크 없이 직접적으로 100 nm 수준의 정밀도를 가지는 복잡한 형태의 패턴이 제작 가능하다.

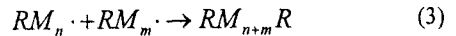
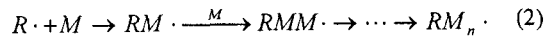
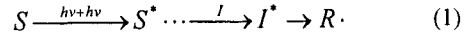
이러한 극미세 3 차원 형상의 예상 응용분야는 3 차원 광결정체 (3D photonic crystal) 제작, 고밀도 정보저장 장치, 나노 반응기등 다양하며, 앞으로도 더욱 확대될 것으로 사료된다. 그런데 극미세 3 차원 형상을 실제 시스템에 활용되기 위해서는 극미세 3 차원 형상들로 이루어진 미세 시스템 개발이 가능해야 한다. 이것을 위해서는 기술적으로 해결해야 될 여러 가지 문제점이 남아있다. 그 중에서 제작된 3 차원 형상을 시스템 내부의 원하는 위치에 옮겨 이식할 수 있는 기술개발이 필수적으로 요구된다. 본 연구에서는 임의의 표면에 제작된 형상을 옮겨 심을 수 있도록 하는 접촉인쇄 리소그래피 (contact print lithography; CPL) 공정을 제안하였다.

2. 극미세 3 차원 형상제작

2.1 이광자 광중합 메커니즘

이광자 흡수 광중합 현상은 이광자 흡수 색소 (two-photon photosensitizer)가 동시에 두 개의 광자를 흡수하여 전기적으로 들뜬 상태가 된 뒤에 흡수될 때의 파장보다 더 높은 파장을 가진 빛을 방출하고, 이 때 방출된 단파장의 빛은 광경화 수지 속의 광개시제 (photoinitiator)가 흡수하여 라디칼 (radical)로 화학적 분해가 일어난 뒤 바로 광경화수지 내에 존재하는 단량체와 결합하여 사슬성장 중합반응을 통하여 고분자 물질로 변환하는 현상이

다. 식 (1)-(3)은 이광자 흡수에 의한 광중합 과정을 나타낸 것이다.



여기서 S 는 이광자 흡수 색소, I 는 광개시제, $R \cdot$ 은 라디칼, M 은 단량체를 나타낸다. 그리고 *는 각 화합물이 에너지를 받아서 일시적인 들뜬 상태를 의미한다. 생성된 라디칼이 고분자화 되기 위해서는 일정 수준 이상의 충분한 라디칼 밀도를 가져야 하기 때문에 중합반응을 위한 임계 에너지 (threshold energy)가 존재하게 된다. 이러한 광중합은 두 개의 라디칼이 서로 결합될 때 정지반응을 보인다.⁷

2.2 나노 스테레오리소그래피 공정

나노 스테레오리소그래피(nano-stereolithography) 공정은 80 fs 의 펄스 폭, 작동주파수 80 MHz, 그리고 파장 780 nm 를 갖는 티타늄-사파이어 레이저를 광원으로 사용하며, 레이저 빔의 x, y 축 제어는 1.2 nm 분해능을 갖는 갈바노 (Galvano) 스캐너를 이용하였다. z 축 방향에 대한 제어는 피에조(piezo

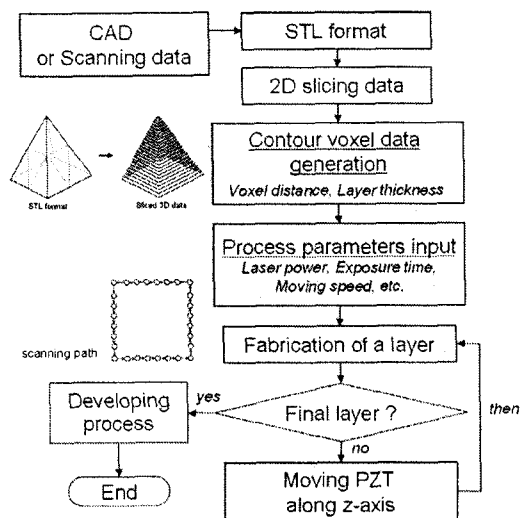


Fig. 1 Schematic diagram of nano-stereolithography process

-electric) 타입의 나노 스테이지를 이용하여 적층 간격을 1 nm 수준으로 조절이 가능하다. 레이저 빔의 조사시간은 갈바노 셔터를 이용하여 약 1 ms 수준까지 제어가 가능하다.

극미세 3 차원 형상제작 과정은 Fig. 1 에 나타낸 바와 같이 3 차원 형상을 2 차원 단면으로 분할하여 2 차원 단면을 제작하고 이것을 연속적으로 적층하여 3 차원 형상을 제작하게 된다. 이 때 형상의 단위 요소인 복셀 (voxel)의 크기에 따라 3 차원 형상의 정밀도가 결정된다. 따라서 정밀한 형상을 제작하기 위해서는 최소 크기의 복셀을 얻기 위한 공정변수의 연구가 필요하다. 복셀은 레이저의 조사시간과 출력이 따라 결정되며, 복셀 형상은 이론적으로 식 (4)과 식 (5)로 표현이 가능하다.

$$d(P, t, NA) = \frac{\lambda}{\pi \tan(\sin^{-1}(NA/n))} \left[\ln \left(\frac{4\pi^2 P_i^2 \cdot t \cdot [\tan(\sin^{-1}(NA/n))]^4}{E_m \cdot \lambda^4} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$l(P, t, NA) = \frac{2\lambda}{\pi [\tan(\sin^{-1}(NA/n))]^4} \left[\left(\frac{4\pi^2 P_i^2 \cdot t \cdot [\tan(\sin^{-1}(NA/n))]^4}{\lambda^4 \cdot E_m} \right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2} \quad (5)$$

여기서, d 는 복셀의 직경, l 은 복셀의 길이를 나타내며, λ 는 레이저 빔의 파장, t 는 조사시간을 의미한다. 그리고 NA 는 대물렌즈의 개구수, n 은 오일 (immersion oil)의 굴절률을 나타낸 것이다. 따라서 레이저의 조사시간과 출력이 클수록 복셀이 크게 만들어져 제작되는 형상의 정밀도가 떨어진다.

3. 접촉인쇄 리소그래피 공정

3.1 접촉인쇄 메커니즘

접촉인쇄 리소그래피 (contact print lithography) 공정은 나노 스테레오리소그래피 공정으로 제작된 극미세 3 차원 형상을 원하는 위치에 옮겨서 시스템 내부에서 새로운 기능을 수행할 수 있도록 하는 조립공정의 한 방법으로 제안한 것이다. Fig. 2 에는 제안된 공정의 개념을 개략적으로 나타낸 것이다. 제안된 공정의 순서는 다음과 같다. 먼저 접착력 저감을 위한 단분자막이 코팅된 얇은 유리판 위에 나노 스테레오리소그래피 공정을 이용하여 설계된 극미세 3 차원 형상을 제작하여 스탬프를 완성한 뒤 [Fig. 2(a) 참조], 이것을 자외선 경화 접착제가 얇게 도포된 표면에 위치시킨 후 자외선을 조사하여 접착제를 경화시켜 극미세 3 차원 형상이 원하는 시스템 표면에 이식 (implantation) 시킨 뒤

[Fig. 2(b) 참조], 스탬프를 제거하게 되면 스탬프에 부착된 3 차원 형상이 떨어져 나가서 표면에 부착하게 된다. [Fig. 2(c) 참조] 접착제로는 100 nm 이하의 두께로 스핀코팅 (spin coating)이 가능한 AMO NIL-MMS10 (AMO GmbH)를 사용하였다. 이러한 과정을 반복 수행하여 대면적에 다양한 기능을 가지는 3 차원 구조물을 위치시켜 신 개념의 3 차원 소자 또는 시스템을 구성할 수 있다.

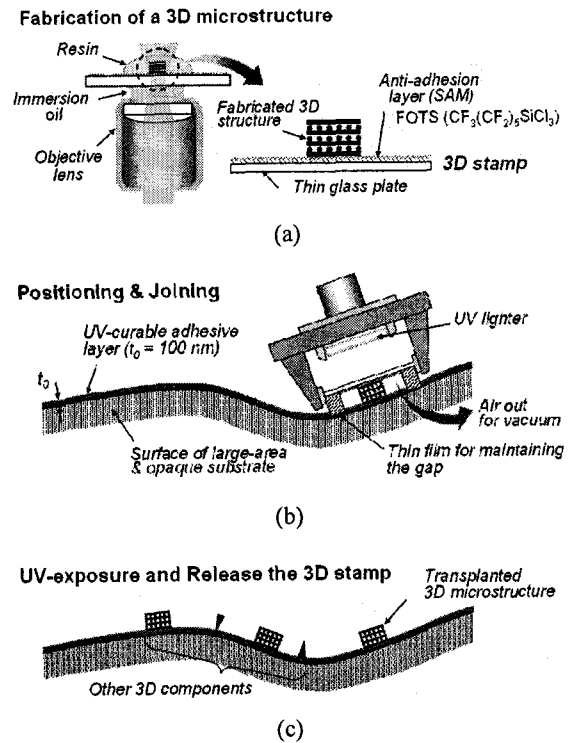


Fig. 2 Schematic illustration of the three steps of CPL. (a) Fabrication process of a 3D stamp using TPP. Before 3D fabrication, a SAM (FOTS) was deposited onto the glass plate to reduce the adhesiveness between the glass plate and the 3D microstructures. (b) Positioning the stamp on the adhesive layer to join the 3D microstructures to the substrate by UV exposure. (c) Careful removal of the stamp using tweezers

3.2 스탬프 제작

안정된 3 차원 구조물 이식을 위하여 3 차원 스탬프 제작이 매우 중요하다. 특히, 나노 스테레오

리소그래피 공정으로 제작된 3 차원 구조물이 운반체(carrier) 역할을 하는 박판유리에서 안정되게 분리시키기 위해서는 3 차원 구조물과 박판유리 사이의 접착력을 저감시키는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 단분자막 (self-assembly monolayer, SAM) 층을 이용하여 접착력을 줄였으며 사용된 SAM 은 [(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)trichlorosilane; FOTS] 이다. Fig. 3 에 나타낸 것처럼 단분자 막이 있는 박판유리 위에 나노 스테레오리소그래피 공정을 이용하여 이식하기 위한 형상의 반대형상을 제작한다. 단분자 막이 있는 경우에도 형상제작에는 큰 문제가 없었으며, 3 차원 형상 제작후 남아있는 단량체를 제거하는 과정에서도 변형이나 접촉력 저감으로 제작된 형상이 박판유리에서 분리되는 현상은 없었다.

박판유리 표면에 올려진 SAM 의 조건에 따라 접착력의 차이가 발생하며, SAM 처리조건에 따라 물방울과의 접촉각이 65°(0.1 torr, 15 min)에서 105°(4.5 torr, 15 min)까지 다양하게 나타났다. 접착력에 대한 비교를 위하여 Fig. 4(a)와 같이 SAM 처리를 한 시료와 처리하지 않은 시료 사이에 AMO NIL-MMS10 를 100 nm 두께로 도포하여 접합시킨 후 인장시험을 실시하였다. Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 분리되는 최대 하중 (f)는 SAM 처리가 된 경우 0.096 kN (0.153 MPa)로 나타났으며 SAM 처리가 되지 않은 경우에는 0.156 kN (0.249 MPa)로 나타났으며 접착력이 SAM 처리한 경우 급격하게 줄어들 수 있다. 그리고 안정된 접합을 위해서는 Fig. 2(b)에 표기한 것처럼 형상의 접합시 3 차원 형상의 좌굴이나 변형이 발생하지 않도록 3 차원 형상의 높이와 같은 간격필름 (thin gap film)을 이용하여 접합시 하중이 주어지더라도 변형이 발생하지 않도록 하였다.

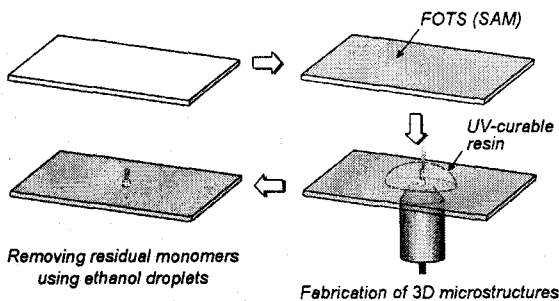


Fig. 3 Schematic procedure of preparation of 3D stamp

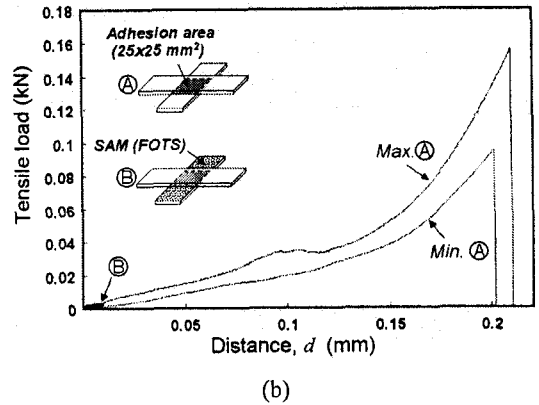
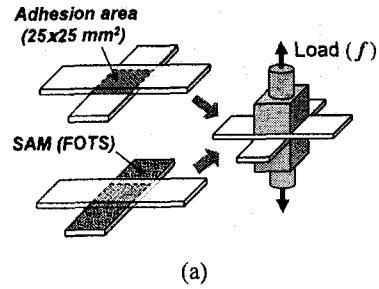


Fig. 4 Comparison of adhesive forces with and without anti-adhesion treatment. (a) Test specimens with and without SAM layer. (b) Preliminary test results for evaluating the effect of anti-adhesion treatment. The contact angles of a water droplet (θ_c) were 37° without SAM and 105° with full deposition of SAM as shown the right side

4. 공정변수 및 결과토의

접촉인쇄 리소그래피 공정을 이용하여 극미세 3 차원 형상을 임의의 표면에 이식시키는 공정을 통하여 다음과 같은 공정변수에 대한 결과와 개선 방향을 찾을 수 있었다. Fig. 5(a)-(c)는 본 연구에서 제작된 다양한 조건에 따른 이식결과를 나타낸 것이다. 먼저, Fig. 5(a)에 나타낸 것처럼 제작되는 형상의 높이가 작은 경우 접착제의 표면장력 (capillary force)에 의하여 접착제가 3 차원 형상으로 스며들음을 알 수 있다. 일반적으로 최대 스며드는 높이 (h_{max})는 식 (6)과 같은 관계를 가진다.

$$h_{max} = (2\gamma \cdot \cos \theta) / \rho g L \quad (6)$$

여기서 γ 는 표면장력, θ 는 접착제와 3차원 형상 간의 접촉각, ρ 는 접착제의 밀도, G 는 중력가속도, 그리고 L 은 3차원 형상내부의 간격을 나타낸 것이다. 따라서 접착제의 물성을 고점성 (high-viscosity)을 가지는 재료로 변경하거나 3차원 형상의 구조를 변경하여 내부로 스며드는 공간을 최소화하여 접착제가 스며드는 것을 차단할 수 있다.

두 번째 중요한 공정변수로는 접촉인쇄 공정에서 외부의 하중에 의하여 3차원 형상이 좌굴되어 변형되지 않도록 간격필름을 설치하게 되는데 간격필름의 두께와 제작되는 형상의 높이가 다른 경우 정밀한 이식이 어렵게 된다. Fig. 5(b)에 나타난 것처럼 간격필름의 두께가 작은 경우 외부하중에 의하여 제작된 3차원 형상이 좌굴되어 변형이 발생된다. 반대로 간격필름의 두께가 3차원 형상의 높이보다 더 두꺼운 경우 3차원 형상이 접착제와 접촉이 발생하지 않아서 표면으로의 이식 자체가 불가능하게 된다. 스탬프의 표면에 단분자막을 처리하지 않은 경우에는 Fig. 5(c)에 나타난 결과와 같이 이식할 표면에 위치한 접착제가 부분적으로 떨어져서 스탬프 쪽으로 붙게 된다. 이것은 단분자막이 없는 경우 제작된 3차원 형상이 원활하게 스탬프에서 분리가 되지 않아 이식 자체가 불가능함을 알 수 있는 사례이다. SAM을 유리판에 충분히 올려서 접촉각이 105° 를 유지하는 경우 실험적으로 3차원 형상이 약 95% 수준으로 분리가 잘 됨을 알 수 있었다.

Fig. 5(d)에는 앞서 기술한 공정변수를 모두 만족한 경우 성공적으로 이식된 결과를 나타낸 것이다. 스탬프에 제작된 형상의 역형상으로 이식이 되었으며, 상단표면이 스탬프에 부착된 면이므로 매우 평탄함을 알 수 있다. 또한 접촉인쇄 방식으로 이식한 뒤 이식된 3차원 형상에서 변형이나 수축 등은 발생하지 않았다. Fig. 5(d)의 오른쪽 그림에서 나타난 것처럼 스탬프 상태에서 가지는 초기 변형량 (δ)이 이식 후에도 그대로 유지하였으며, 또한 스탬프에 있을 때 제작된 형상의 바닥면 크기 (9 μm)가 이식 후 상단면의 크기 (9 μm)가 같음으로써 접촉인쇄 방식으로 정밀한 3차원 형상 이식이 가능함을 보였다.

이러한 접촉인쇄 방법을 이용하여 새로운 기능을 가지는 마이크로 나노소자 제작도 가능하다. 접촉인쇄에서 임의의 표면과 3차원 형상간의 접촉을 위한 접착제를 매우 두껍게 제작한 뒤 접착제 속

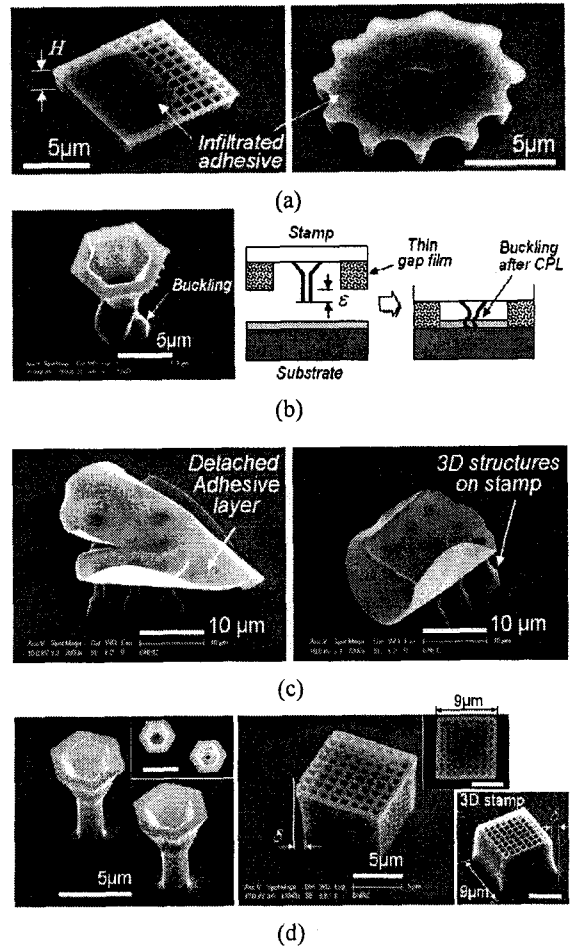


Fig. 5 SEM images of transplanted 3D microstructures on a substrate. (a) If the height (H) of the 3D structure was too small, the adhesive resin infiltrated the 3D structure by capillary forces. (b) When the height of a 3D microstructure was larger than the gap (film thickness), the structure buckled during CPL. (c) SEM images of failure of transplantation; adhesive layer was detached to the surface of a stamp when the SAM layer was not deposited on the stamp. (d) Successfully standing pillars with hexagon heads and a woodpile structure by controlling the gap. The shrinkage volume (δ) shown at the top of the stamp was reversely transplanted onto the substrate. Their dimensions were not changed after CPL. The right-upper images are top views of the structures, and all scale bars are 5 μm

에 3 차원 구조물을 이식하여 심는 방식으로 제작할 경우 고기능성을 가지는 나노소자의 제작이 가능하다. 예를 들면, 꿀절물이 서로 다른 재료를 이용하여 내부에 광 결정체와 같은 형상을 심는 경우에 광 소자 (optical devices)로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

그러나 이러한 3 차원 형상 이식공정이 실제 공정에서 이용되기 위해서는 본 연구에서 사용했던 간격필름을 사용하게 되면 인근에 존재하고 있는 다른 3 차원 구조물과 간섭이 일어나거나 밀집한 틈새에 3 차원 형상을 이식하는 것이 불가능하게 됨으로 초정밀 제어를 통하여 정확한 이식 위치를 결정하여 스탬프를 고정한 다음 이식할 3 차원 형상의 높이를 고려하여 수직으로 스탬프를 내린 뒤 국부적으로만 UV 광을 조사하여 3 차원 형상을 고정할 수 있는 정밀한 장치가 필수적으로 요구된다. 또한 스탬프로 사용되는 유리판이 이식하는 3 차원 형상에 비하여 너무 큰 경우 이러한 스탬프에 의하여 이미 이식된 구조물과 간섭이 일어날 수 있기 때문에 초미세 스탬프를 제작할 수 있는 연구가 향후 추가적으로 필요하다.

5. 결론

개발된 접촉인쇄 리소그래피 공정으로 극미세 3 차원 형상을 원하는 위치에 옮겨 심는 접촉 인쇄 리소그래피 고정에 관련된 주요 공정조건을 검토해 보았다.

- (1) 접촉인쇄 리소그래피 공정을 이용하여 원하는 위치에 극미세 3 차원 형상을 이식시킬 수 있기 때문에 3 차원의 단일형상이 아닌 시스템 형태로 다양한 응용사례가 도출될 것으로 사료된다.
- (2) 단분자막 처리를 통하여 3 차원 구조물과 박판유리의 접착력을 저감시켜서 안정된 접촉인쇄 공정을 수행할 수 있음을 보였다.
- (3) 이식되는 형상의 높이가 매우 작은 경우 이식할 표면에 있는 접착제가 모세관 현상으로 스며들음을 알 수 있으며, 안정된 이식을 위해서는 접착제의 점도가 높고 또한 형상 높이도 임계높이 이상이 되어야 함을 알 수 있었다.
- (4) 간격필름의 두께와 제작된 3 차원 형상의 높이가 동일할 때 이식이 가능함을 알 수 있었

다.

- (5) 접촉인쇄 공정을 통하여 향후 마이크로 시스템 구축에 대한 추가연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 2007 년도 부산대학교 신입교수연구 정착금과 과학기술부 / 한국과학재단 국가핵심 연구센터사업 (R15-2006-022-01001-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. Sun, H. B., Takada, K. and Kawata, S., "Scaling Laws of Voxels in Two-photon Photopolymerization Nanofabrication," Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 6, pp. 1104-1106, 2003.
2. 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. KSPE, Vol. 21, No. 6, pp. 153-159, 2004.
3. 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," Appl. Phys. Lett., Vol. 88, 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," Appl. Phys. A, Vol. 84, No. 4, pp. 379-383, 2006.
5. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., "Direct Laser Patterning on Opaque Substrate in Two-photon Polymerization," Macromol. Res., Vol. 14, No. 2, pp. 245-250, 2006.
6. 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," Appl. Phys. Lett., Vol. 87, No. 154108, 2005.
7. 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, Issue 2, pp. 72-82, 2006.
8. 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.
 9. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Yi, S. W. and Kong, H. J., "Direct Fabrication of Micro-Patterns and Three-dimensional Structures using Nano Replication Printing (nRP) Process," *Sensor. Mater.*, Vol. 17, No. 2, pp. 65-75, 2005.
 10. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kong, H. J., Kim, K. S. and Lee, K. S., "Fabrication of Nano-precision PDMS Replica using Two-photon Photopolymerization and Vacuum Pressure Difference Technique," *B. Korean Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 8, pp. 1119-1120, 2004.
 11. Yang, D. Y., Park, S. H., Lim, T. W., Kong, H. J., Yi, S. W., Yang, H. K. and Lee, K. S., "The smallest reproduction of three-dimensional artistic sculpture by multi-path scanning method with considering pattern collapse," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, No. 079903, 2007.