



레이저 전사패터닝 -나노입자에서 기능성박막까지

글 아이코/ 국립연구개발법인 산업기술총합연구소 기능화학연구부분 광재료화학그룹 주임연구원 나라자키
번역 유정훈/ 그린광학 사업개발그룹장

1. 처음

레이저가공은 금속과 탄소섬유 강화수지 등의 절단·접합에서 반도체와 글라스 등의 웨이퍼 다이싱·구멍가공, 최근에는 레이저에 의한 금속분말 등의 소결·용융을 사용한 3D 프린팅, 그리고 본 특집에서 취급하는 패터닝·코팅이라고 하는 표면처리, 그 외 포함하는 다종다양한 분야에서 실용화가 진행되고 있다. 포톤 가격이 높다고 말해지는 레이저를 적용함에 있어 주요 특징인 고속성, 미세가공특성, 복잡형상형성 등을 살려온 타 기술에서는 어려운 only one 기술로서의 프로세스개발이 중요하게 된다.

필자들 그룹에서는 레이저가공의 고속성과 미세가공특성을 살린 투명도전막과 박막태양전지의 레이저 스크라이빙^{1,2)}, 글라스의 고(高)어스펙트비 심굴가공(深堀加工)^{3,4)}에도 몰두하고 있다. 본고에서는 진공 & 잉크프리한 새로운 부가형 패터닝기술을 겨냥해 몰두하고 있는 “레이저 전사”⁵⁻⁹⁾에 대해서 소개하겠다.

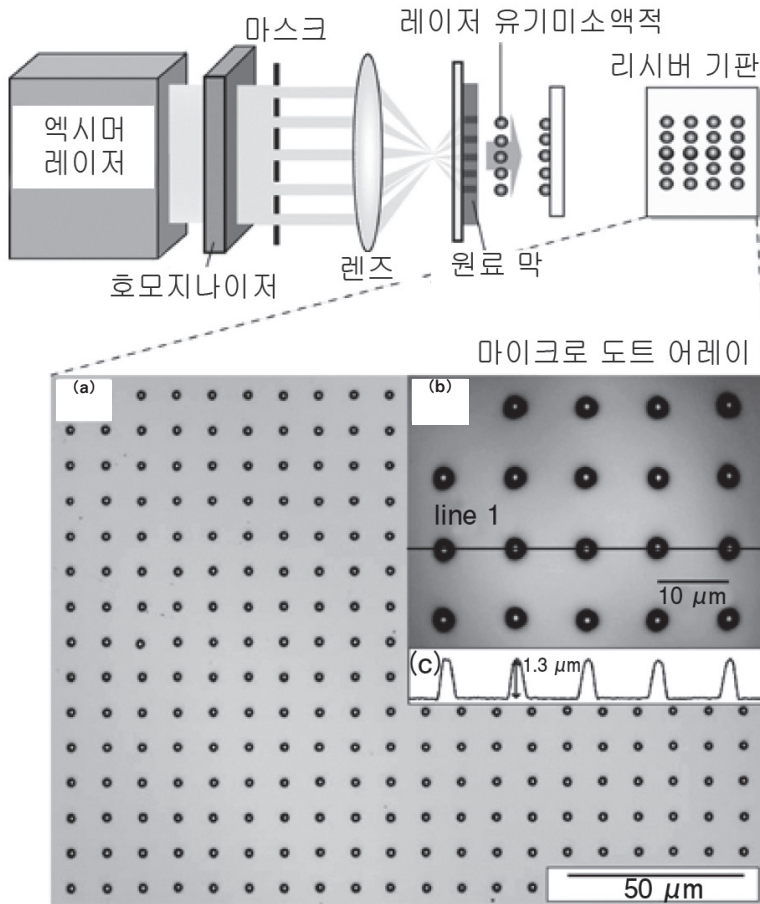


그림1 레이저 유기도트전사법에서 Si 웨이퍼표면에 부가형성한 β -FeSi₂ 반도체 마이크로 도트 어레이

이와 같은 대기압 하의 미세가공이라고 하는 레이저 전사의 특징을 활용한 것이 그림1의 레이저 유기도트 전사(Laser-Induced Forward Transfer, LIFT)법이다^{5~9}. LIFT법에 의하면 대기압 하에서 마이크로에서 나노미터사이의 미립자(마이크로/나노 도트)를 묘화할 수 있다. 그림1에 LIFT법의 전형적인 장치 예를 나타냈다. 투명한 판(투명서포트)상의 박막을 원료 막으로서 사용하고, 투명서포트측에서 레이저 펄스를 싱글 샷 집광 조사한다. 레이저 광원은 원료 막이 광흡수를 가지는 발진파장이라면 좋고, 펄스폭에 큰 제한은 없다. 펄스는 나노초 펄스레이저를 사용하고 있다. 원료 막의 각 집광스폿에서 각 1방울의 미소액적이 방출되도록 프로세스 조건을 최적화하는 것에서 사이즈·퇴적 위치제어해서 미립자(도트)를 대향하는 리시버 기판상에 전사 퇴적할 수 있다. 그림1과 같이 비교적 큰 빔 면적을 가지는 엑시머 레이저 마스크 축소노광시스템을 사용하면, 예를 들면 10 μm 그리드패턴을 가지는 1mm의 레이저 펄스를 싱글 샷 조사하면 1mm에 걸쳐 10,000개의 마이크로 도트를 일괄 퇴적할 수 있다. 그림1에 나타난 것은 LIFT법에서 Si 웨이퍼상에 부가형성한 β -FeSi₂ 반도체 마이크로 도트 어레이이고, 평균직경 3.5 μm, 높이 1.3 μm의 균질한 도트가 얻어진다.

2. 레이저 전사에 의한 나노/마이크로 도트의 대기압 묘화

2.1 레이저 유기도트 전사법에 의한 도트 묘화

레이저 전사는 레이저 펄스를 물체(원료)에 조사해서 순간적으로 가열과 증발(어블레이션)시키는 것에서 생기는 열과 충격파 등을 사용해서, “물체를 이동하는”방법이다. 광의 압력(광압)에서 “물체를 포착해서 움직이는”레이저 핀셋과의 차이는 대기압 하에서 물체를 날려 여러 가지 기재상으로 이동할 수 있는 점이다.

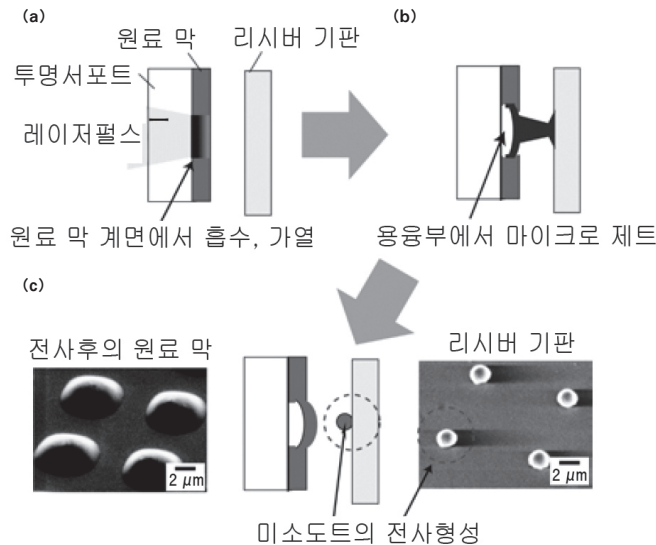


그림2 레이저 유기도트전사의 개념도

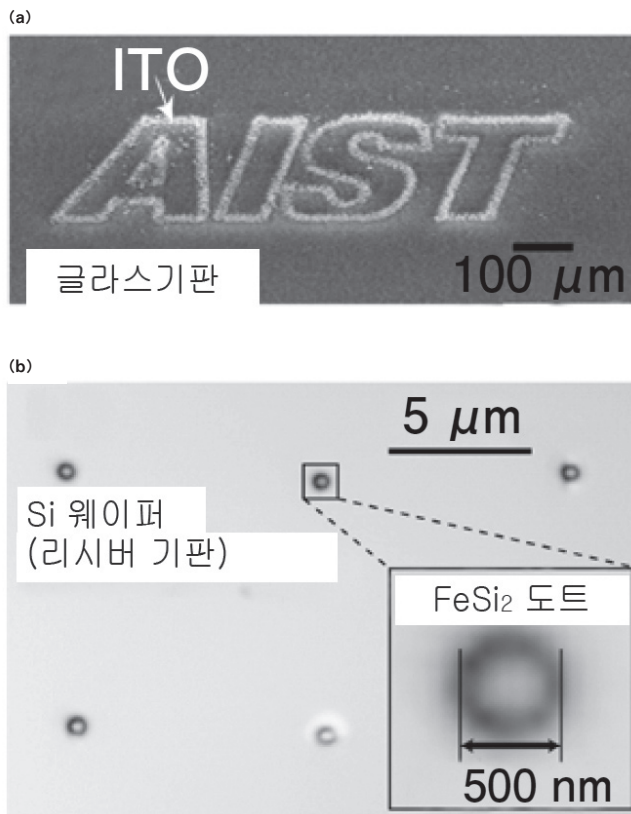


그림3 (a) ITO 마이크로 도트와 (b) FeSi₂ 나노 도트

2.2 미소도트형성의 원리

왜 싱글 샷의 레이저 펄스에서 미소도트를 사이즈와 퇴적위치를 고정도로 제어해서 형성할 수 있는지 그림2에 본 방법의 개념도를 나타냈다. 먼저 (a)에서는 투명서포트층에서 집광 조사한 레이저 펄스가 원료 막 계면에서 흡수되어 막을 가열한다. 그 결과 (b)에서는 막 계면근접에서의 용융 및 어블레이션이 유기되고, 막 물질이 자유표면(막 표면) 방향에 마이크로 제트(microjet)를 형성한다. 마지막으로 (c)에서 마이크로 제트에서 방출된 1방울의 미소액적이 리시버 기판상에 전사 퇴적한다. 참고로 그림 중(c)에 글라스 기재상에 부가형성한 β -FeSi₂ 마이크로 도트와 레이저 조사후의 FeSi₂ 원료 막 표면의 SEM사진을 나타냈다.

2.3 적용재료의 확장과 나노입자묘화

본 방법을 고안한 계기는 FeSi₂의 펄스레이저퇴적(Pulsed Laser Deposition, PLD)법에 의한 성막이었다. 당시 β -FeSi₂ 반도체가 새로운 근적외발광·수광재료로서 주목되고, PLD법도 유력한 후보였다. 그러나 droplet라고 불리는 레이저용융지에서 다수 발생하는 미소액적이 막에 퇴적해서 평활성을 잃는 것이 과제였다. 필자는 미소액적이 재고화(再固化)할 때 β 결정화하는 것을 발견하고, 미소액적을 사이즈·위치제어해서 적층할 수 없는지 생각한 것이 본 방법개발의 계기였다. 따라서 당초의 방법전개는 β -FeSi₂ 반도체에 한했지만, 금속과 산화물에는 적용할 수 있는지 질문 받는 기회가 증가해, 지금까지 금과 산화인듐은(Indium Tin Oxide, ITO) 등의 타 재료로의 적용도 검토해왔다. 그림3(a)에 본 방법에 의해 ITO 마이크로 도트로 글라스 기판상에 묘화한 "AIST"문자의 SEM 사진을 나타냈다. 검토 결과, 산화물의 경우는 연구가 필요하지만(상세는 참고 문헌 참조⁶⁾), 본 방법에 의한 대기압 하에서의 마이크로 도트 묘화는 금속·반도체·산화물이라고 하는 광범위한 물질에 적용 가능한 것을 알았다.

다음으로 그림3(b)에 본 방법을 사용해서 Si 웨이퍼 상에 전사 퇴적한 직경 약 500 nm의 FeSi_2 나노 도트의 레이저 공진점 현미경사진을 나타냈다. 본 방법에서는 원료 막의 박막화와 집광스폿경의 미소화에 의해 전사도트의 미세화가 가능하다. 단 도트의 미세화에 의해 사이즈 · 퇴적위치제어를 향한 더 높은 방법 고도화가 필요하고, 현재 타 기술에서는 어려운 대기압 하에서 나노입자 묘화방법 구축을 겨냥해서 프로세스 고도화에 몰두하고 있다.

3. 기능성 박막의 레이저 전사

3.1 막전사의 과제와 최신개발동향

“레이저에서 물체를 이동하는” 레이저 전사의 몰두는 지금까지 일본외의 연구자에서 다수 보고가 있다^{10~13)}. 기능성박막의 특성을 손상하는 것 없이 전사를 겨냥해서 미세가공정도의 향상과 레이저 조사에 의한 박막기능의 열화억제에 관해서 많은 관심이 모였다. 그 때문에 물체를 이동하는 구동력으로 되는 레이저 유기현상(가열, 어블레이션, 충격파 등)은 충분히 확보하면서 기능열화를 일으키지 않도록 레이저강도는 억제하는 상반하는 조건을 만족시키는 프로세스개발이 필요로 되었다. 그 해결책의 하나가 원료 막과는 별도로 레이저 어블레이션을 일으키는 층(희생층)을 설치하는 방법이고, 어블레이션 문턱값이 낮고 분해성이 높은 폴리마가 개발되었다. 그러나 희생층을 사용해도 레이저 어블레이션에 의해 발생하는 원자 · 분자상의 비산물에 의한 패턴열화와 막의 비산을 완전히 방지하는 것은 어려웠다. 최근, 돌파구로 되는 성과가 보고되고 있다. 예를 들면 은나노 페스트를 원료 막으로 해서 잉크 양을 최적화하는 것에서 전사중의 막 비산을 억제한다는 방법이다. 이 결과, 자립성을 가지는 도전성패턴의 부가형성에 성공했다¹³⁾. 그러나 아쉽게도 적용은 잉크를 포함하는 원료 막에 한정된다.

3.2 광 스탬프 레이저 전사법

여기에서 최근 우리들이 개발한 “광 스탬프 레이저 전사(Laser-Induced Forward Transfer with Optical Stamp, LIFTOP)법”(그림4)에 의한 새로운 막전사법에 대해서 소개하겠다. 본 방법에서는 PDMS 등의 고밀착성수지층을 표면에 가지는 투명기재로 되는 광 스탬프를 사용한다. 먼저, 원료 막에 광 스탬프의 수지표층을 밀착시킨다(그림4(a)). 이어서 원료 막 측에서 레이저 펄스를 싱글 샷 조사해서 빔 패턴에 응한 패턴 막을 광 스탬프 표면의 수지층에 레이저 전사 시킨다(그림4(b)).

마지막으로 그림4(c)에 나타냈듯이 광 스탬프에서 최종 피전사처 기재(리시버 기판)로 2단계 째의 레이저 전사를 행하고, 다양한 리시버 기판상에 고품질인 막 전사를 실현하는 방법이다. 본 방법의 최대 특징은 원료 막의 재료를 선택하지 않는다는 점에 있다.

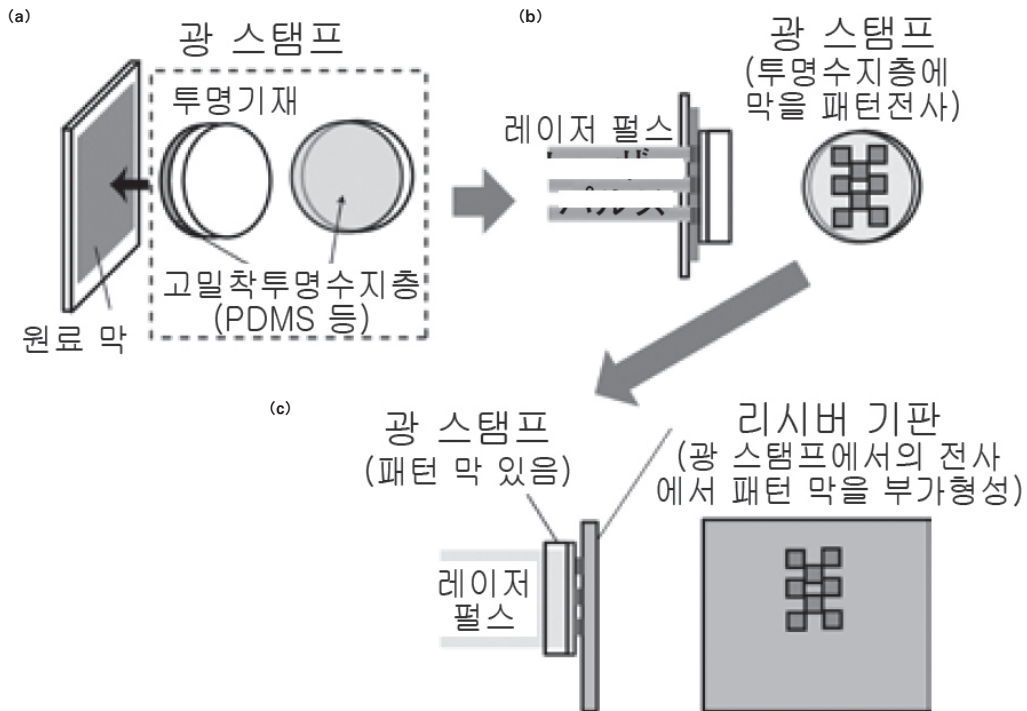


그림4 광 스탬프 레이저 전사의 개념도

3.3 광 스탬프 레이저 전사에 의한 기능성박막의 부가형성

본 방법의 금속 막으로의 적용사례를 은(Ag)을 모델재료로 소개하겠다. 그림5(a), (b)에 1단계 짜의 레이저 전사에 의해 PDMS상에 퇴적한 Ag패턴을 나타냈다. 50 μm 그리드의 레이저 빔 패턴에 대응한 Ag막 패턴이 부가형성할 수 있었다. 종래의 과제였던 레이저 어블레이션에 의해 생기는 용융액적 등 비산물의 패턴주변부로의 퇴적은 거의 보이지 않고, 고품위한 패턴전사를 실현할 수 있었다. 그림4(c)에 상당하는 광 스탬프에서 리시버 기판(이번에는 실리카글라스)으로의 2단계 짜의 전사결과를 그림5(c)~(e)에 나타냈다. 두께 약 100 nm의 Ag막 패턴이 얻어지고, 고밀착성의 투명수지층을 가지는 광 스탬프의 활용에 의해 글라스 등의 단단한 기재표면으로의 막전사도 가능한 것을 시사하고 있다.

마지막으로 산화물(ITO)로의 적용사례를 그림6에 소개하겠다. 그림6(a)는 광 스탬프를 사용하지 않는 종래의 레이저 전사법에서 글라스상에 성막한 ITO 원료 막을 실리카글라스의 리시버 기판상에 부가형성하는 경우의 개념도(상)와 부가형성한 ITO 패턴의 레이저 공초점 현미경사진(하)이다. 원료 막과 리시버 기판 간에 스페이스는 사용하고 있지 않지만, 대부분의 경우 마이크로미터정도의 미소 갭

이 생긴다. 얻어진 ITO 패턴의 내부 및 주변부에는 다수의 비산물(용융액적 등) 부착이 보인다. 한편, 그림6(b)에 광 스탬프 레이저 전사법을 적용한 경우의 개념도(상)와 전사한 ITO 패턴(하)을 나타냈다. 같은 레이저 플루언스(fluence)에 상관없이 전사되적물의 모습은 크게 바뀌고, 패턴주변부로의 용융액적 등의 현저한 부착은 보이지 않고, 패턴품위가 향상하고 있는 것을 알 수 있다.

본 사례에서는 금속과 산화물 등의 막전사 패터닝 품질을 향상시키는 새로운 방법이 나타났다라고 할 수 있다.

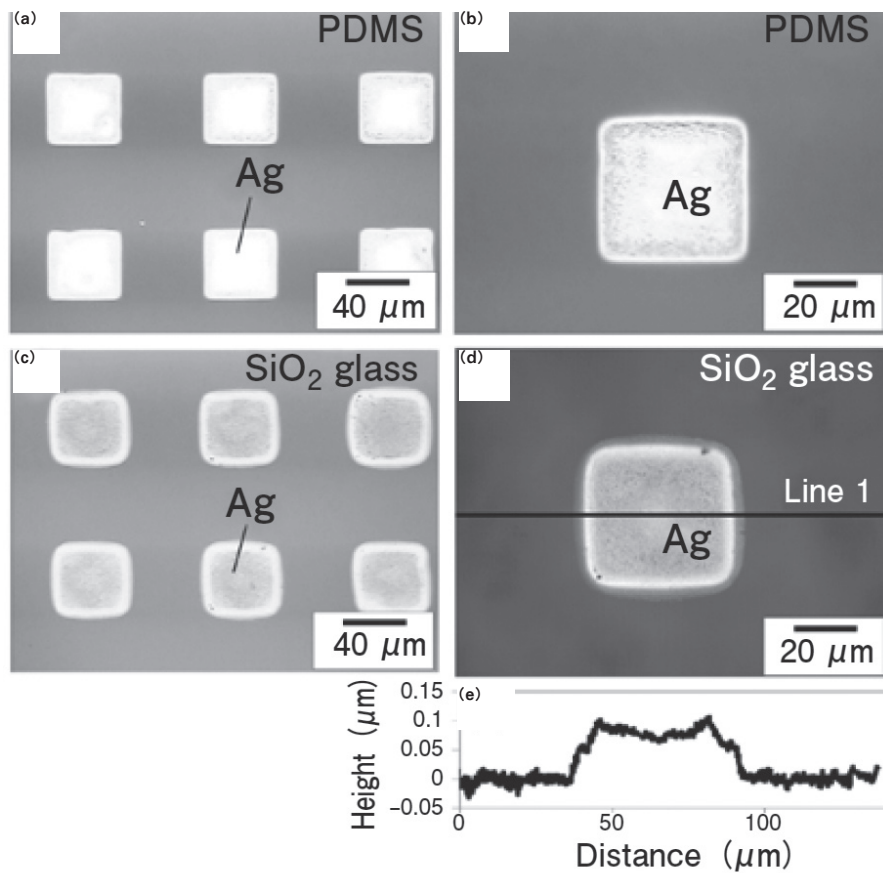


그림5 (a)(b) 광 스탬프 PDMS 수지에 레이저 전사한 Ag 패턴과 (c)(d) 그 광 스탬프를 사용해서 실리카 글라스에 전사된 Ag 패턴의 레이저 현미경사진. (e) 그림 중 Line 1에서의 단면 프로파일.

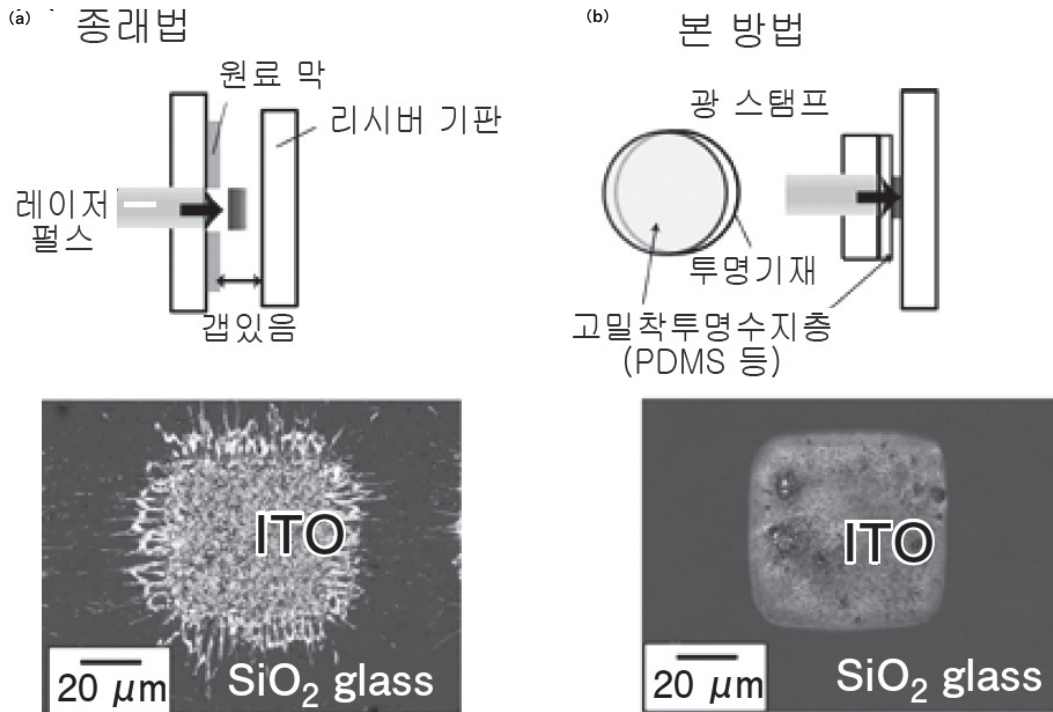


그림6 (a) 증래법과 (b) 광 스탬프 레이저 전사법의 비교

4. 결론

본고에서는 재료표면에 대기압 하에서 미세패터닝을 부가형성할 수 있는 기술로서 레이저 전사패터닝을 언급했다. 전반은 레이저 유기도트 전사법에 의한 나노/마이크로 도트의 대기압 묘화에 대해서, 후반은 광 스탬프 레이저 전사법에 의한 기능성박막의 막 전사에 대해서 개요를 소개했다. 광에서 재료표면에 부가형 패턴을 실현할 수 있는 “이러한 기술도 있는 가”라고 알아주면 다행이겠다.

현재, 보다 미세한 수십nm의 나노입자를 대면 적으로 자유롭게 묘화할 수 있는 방법 개발에 몰두하고 있다. 또 광 스탬프 레이저 전사법에 대해서는 진공프로세스 등 타 방법에서는 어려운 생리활성 단백질을 포함하는 막의 전사에 의한 레이저 생리활성 코팅의 연구개발을 새롭게 전개하고 있다.

“표면을 제어하는 것은 재료를 제어한다”, 많은 장면에서 독자여

러분도 통감하고 있을 것이다. 그러한 재료표면의 고기능화에 이바지하는 레이저 가공기술이 활용되는 것으로 기대한다.

참고문헌

1. A. Narazaki et al., J Laser Micro / Nanoengineering, 11 (2016) 130.
2. 特許公報 特許第6202308 号.
3. 新納弘之他, 레이저-연구, 45 (2017) 273.
4. T. Sato et al., J Laser Micro / Nanoengineering, 7 (2012) 81.
5. A. Narazaki et al., Appl. Phys. Express, 6 (2013) 92601.
6. A. Narazaki et al., J Laser Micro / Nanoengineering, 9 (2014) 10.
7. 奈良崎愛子他, 레이저-연구, 43 (2015) 777.
8. 特許公報 特許第5142248 号.
9. 特許公報 特許第6041145 号.
10. J. Bohandy et al., J. Appl. Phys., 60 (1986) 1538.
11. A. Piqué et al., Appl. Phys. A, 69 (1999) S279.
12. B. Hopp. et al., Opt. Eng., 51 (2012) 014302.
13. J. Wang et al., Advanced Materials, 22 (2010) 4462.