

< 논문 >

이광자 흡수 광중합에 의한 3 차원 마이크로 셸 구조물 제작

박상후* · 임태우* · 양동열†

(2005년 1월 27일 접수, 2005년 4월 1일 심사완료)

Fabrication of Three-Dimensional Micro-Shell Structures Using Two-Photon Polymerization

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

Key Words : Two-Photon Polymerization(이광자 흡수 광중합), Nano Stereolithography(나노 스테레오리소그래피 공정), 3D Micro-Shell Structure(3 차원 마이크로 셸 구조물)

Abstract

A nano-stereolithography (NSL) process has been developed for fabrication of 3D shell structures which can be applied to various nano/micro-fluidic devices. By the process, a complicated 3D shell structure on a scale of several microns can be fabricated using lamination of layers with a resolution of 150 nm in size, so it does not require the use of any sacrificial layer or any supporting structure. A layer was fabricated by means of solidifying liquid-state monomers using two-photon absorption (TPA) induced using a femtosecond laser processing. When the polymerization process is finished, unsolidified liquid state resins can be removed easily by dropping several droplets of ethanol for developing the fabricated structure. Through this work, some 3D shell structures, which can be applied to various applications such as nano/micro-fluidic devices and MEMS system, were fabricated using the developed process.

1. 서 론

의료/바이오 산업, 전자/반도체 산업 및 환경/에너지 분야에서 다각적으로 나노기술과 융합하여 고부가 가치를 가지는 제품개발에 집중적인 연구가 진행되고 있다. 또한 초정밀, 저비용 및 대량생산에 적합한 나노 공정기술은 제품개발 및 생산의 기반이 되기 때문에 더욱 중요성을 가진다. 현재까지 개발된 공정들 중에서 반도체 생산공정에 많이 활용되는 광 리소그래피(photolithography) 공정은 다양한 분야에서 적용이 되고 있으며 대량생산에 유리한 공정으로 평가되고 있다. 그러나 고가의 포토마스크(photomask)가 필수적으로 요구되어 공정비가 높다. 따라서 최근에는 포토마스크를 사용하지 않고 직접적으로 패턴을 제작하는 방법으로는

전자빔 리소그래피 (electron-beam lithography) 방법,⁽¹⁾ 리소그래피 기반의 탐침 (probe-tip) 공정,⁽²⁾ 딥펜 나노리소그래피 (dip-pen nanolithography, DPN)⁽³⁾ 등이 개발되었다. 이러한 방법은 100 nm 이하의 높은 정밀도를 갖는 패턴의 제작이 가능하지만 장비가 매우 고가이거나 3 차원의 복잡한 형상을 제작하기에는 어려운 문제점이 있다.

이광자 흡수에 의한 중합과정 (two-photon polymerization)을 이용하여 100 nm 급의 정밀도를 가지는 형상을 직접적으로 제작할 수 있는 공정에 대하여 최근 몇 년간 연구가 진행되어 왔다.⁽⁴⁻¹³⁾ 특히 이 공정은 복잡한 3 차원 형상을 제작할 수 있는 장점이 있기 때문에 극소형 바이오 유체소자 광부품, 3 차원 광결정체 등을 제작할 수 있다. 이러한 공정은 기존의 마이크로 리소그래피 공정 (micro-stereolithography)과 유사한 점이 있지만 정밀도가 100 nm 수준으로 뛰어남을 알 수 있다.

본 연구에서 개발된 나노 스테레오리소그래피 공정 (nano-stereolithography)은 펄스 레이저에 의

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과

E-mail : dyyang@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3214 FAX : (042)869-3210

* 한국과학기술원 기계공학과

한 이광자 흡수 광중합과정을 이용하여 2 차원으로 슬라이싱된 단면의 윤곽선을 경화시키고 높이 방향으로 연속적으로 적층하여 수십 마이크로 크기의 3 차원 형상을 제작할 수 있다. 개발된 공정의 신뢰성을 평가하기 위하여 마이크로 유체시스템에 활용가능한 다양한 형태의 3 차원 마이크로 셸 구조물 (shell structure)을 제작하였다.

2. 이론적 연구

2.1 이광자 흡수 광중합 현상

이광자 흡수현상은 단일 광자흡수와 달리 높은 광 세기를 가지는 빛을 물질에 조사할 때 두 개의 광자를 10^{-15} sec 이내에서 동시에 흡수하여 들뜬 상태 (excited state)가 되고 물질이 가지는 파장의 빛(형광)을 방출하면서 다시 바닥상태 (ground state)로 돌아오는 비선형 광학현상이다.⁽¹³⁾ 이광자 흡수에 의한 광중합 과정은 Fig. 1 에 기술한 바와 같이 이광자 흡수 색소 (photosensitizer)가 동시에 두 개의 광자를 흡수하여 전기적으로 들뜬 상태가 된 뒤에 약간의 에너지를 소실한 후 흡수될 때의 파장보다 더 높은 파장을 가진 빛을 방출하고 다시 바닥 상태로 돌아가게 되는데 이 때 방출된 빛을 광 개시제 (photoinitiator)가 흡수하여 전기적으로 들뜬 상태가 되고 일반적으로 10^{-6} 초 이내의 짧은 시간에 Fig. 1 에 기술한 것처럼 3 가지 형태로 진행된다. 첫째, 들뜬 상태에서 빛을 방출하여 다시 광 개시제로 돌아오거나 둘째로 라디칼 (radical)로 화학적 분해가 일어난 뒤 바로 광경화 수지 내에 존재하는 산소와 같은 소광 물질 (radical quenching agent)과 반응하여 단량체 (monomer)와 결합능력을 상실하는 형태와 셋째로 라디칼로 유지하면서 단량체와 결합을 하여 사슬 반응 (chain reaction)으로 고분자 (macromolecular)로 진행되는 부분으로 나누어진다.

광 에너지에 의하여 폴리머로 진행되는 과정에서 중요한 역할을 하는 것은 광 개시제와 이광자 흡수 색소이다. 광 개시제는 폴리머화 개시를 위하여 광에 민감하게 반응하는 가벼운 저분자로 구성이 되어 있으며, 식 (1)과 같이 이광자 흡수 색소가 발광하는 광을 받아서 라디칼로 변환하게 된다.⁽¹⁴⁾

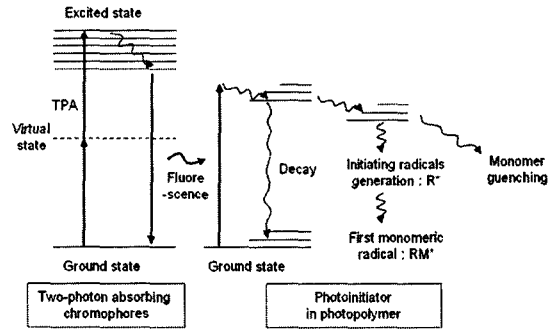
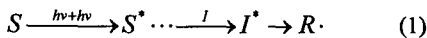
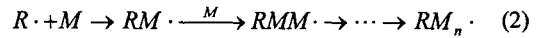


Fig. 1 Schematic diagram of the transforming process of photon energy in two-photon polymerization.

여기서 S 는 이광자 흡수 색소, I 는 광 개시제, $R \cdot$ 은 라디칼을 나타낸 것이다. 그리고 $*$ 는 각 요소가 에너지를 받아서 일시적인 들뜬 상태를 의미한다. 생성된 라디칼이 폴리머화 되기 위해서는 일정 수준 이상의 충분한 라디칼 밀도를 가져야 하기 때문에 폴리머화를 위한 임계 에너지 (threshold energy)가 존재하게 되어 일정수준 이상의 레이저 출력과 조사시간이 요구된다. 식 (2)는 라디칼이 단량체나 올리고머 (oligomer)와 결합하여 고분자로 진행되는 것을 나타낸 것이다.



여기서 M 은 단량체를 나타낸 것이다. 단량체와 사슬 반응으로 결합한 고분자 라디칼은 다른 라디칼과 만나게 되면 식 (3)과 같이 폴리머 반응을 멈추게 된다.



2.2 단위 복셀 생성에 대한 이론적 연구

개발된 나노 스테레오리소그래피 공정에서 형상을 제작하는 방법은 일반적인 패속조형 기법에서 사용하는 연속적인 레이저 스캐닝 방식을 사용하지 않고 레이저를 단속적으로 on/off 시켜서 단위 복셀 (voxel; volumetric pixel)을 연속적으로 생성시켜서 형상을 제작하는 방법을 선택하였다. 따라서 단위 복셀의 크기가 제작되는 형상의 정밀도에 직접적인 영향을 주기 때문에 이론적으로 공정변수에 대한 영향을 알아 보았다.

레이저 초점부의 형상을 쌍곡선 (hyperbola) 형태로 가정하고 이광자 흡수 경화현상이 레이저의 조사시간 (exposure time)과 강도 (intensity)의 자승에 비례하는 점을 이용하여 관련 수식을 유도해 보면 복셀의 형상이 식 (4)~(6)과

같이 표현된다.⁽¹¹⁾

$$d(P, t) = \omega_0 \left[\ln \left(\frac{4P^2 \cdot t}{\pi^2 \omega_0^4 \cdot E_{th}} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$l(P, t) = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda} \left[\left(\frac{4P^2 \cdot t}{\pi^2 \omega_0^4 E_{th}} \right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi \tan[\sin^{-1}(NA/n)]} \quad (6)$$

여기서 NA 는 수광각도 (numerical aperture), ω_0 는 레이저 초점부 반경, n 은 대물렌즈 사이의 매체의 굴절률을 나타낸 것이고 d 는 복셀의 직경 (광축 수직방향), l 은 복셀의 길이 (광축 방향), P 는 레이저 출력, t 는 조사시간, E_{th} 는 이광자 중합이 발생하는 임계 에너지를 나타낸다.

본 연구에서 임계 에너지는 NA 가 1.4인 집광렌즈를 이용하여 실험적으로 구한 결과 $2.03713e-12$ ($ms \cdot mW^2/nm^4$)로 나타났다. 식 (4), (5)를 이용하여 레이저 출력, 조사시간에 따른 복셀의 크기변화를 알아보면 Fig. 2와 같다. 레이저의 출력과 조사시간이 클수록 복셀의 직경과 길이가 증가함을 알 수 있다. 그리고 레이저의 조사시간이 일정값 이상으로 큰 경우에 복셀의 길이는 직경에 비하여 레이저의 출력 조건에 따라 증가하는 폭이 커짐을 알 수 있다. 따라서 적층을 통한 3차원 형상제작에는 복셀의 길이가 큰 경우가 불리하기 때문에 공정변수를 최적화하는 것이 중요하다.

3. 나노 스테레오리소그래피 공정

3.1 시스템 구성 및 작동원리

Fig. 3에는 본 연구에서 개발한 나노 스테레오리소그래피 장치의 개략적인 구성에 대하여 나타내었다. 사용된 레이저는 펨토초 펄스를 갖는 Ti:sapphire 레이저를 사용하였으며, 작동주파수는 80 MHz, 펄스 폭은 100 fs 이하이며 중심 파장은 780 nm이다. 2.4 nm 분해능을 가지면서 x축과 y축의 레이저 빔 위치를 제어하는 갈바노 미러 (Galvano-mirror) 타입의 스캐너와 피에조 (piezo) 타입의 z축 스테이지를 장착하여 제어하도록 하였다. 그리고 셔터와 스캐너 그리고 z축 스테이지는 제어 프로그램에 의하여 제어되며, 고 배율 렌즈가 부착된 CCD 카메라를 제작과정을 모니터링

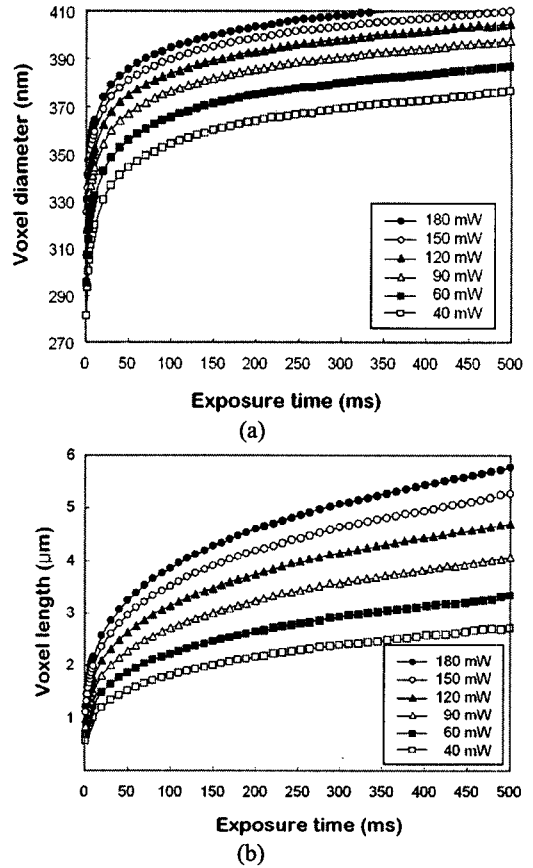


Fig. 2 Theoretical calculation on the variation of (a) voxel diameter and (b) length dependent on laser power and exposure time

할 수 있도록 하였다. 개략적인 시스템의 작동원리에 대하여 살펴보면, 레이저 광은 아이솔레이터 (isolator)와 셔터를 지나서 입력 데이터에 따라 x축과 y축 위치를 스캐너에 의하여 제어하게 된다. 이 때 레이저 광의 초점은 z축 스테이지를 조절하여 CCD 카메라를 이용하여 100 μm 두께의 얇은 유리판에 놓여있는 레진에 생성되도록 한 뒤, CAD를 이용하여 모델링된 형상을 시스템 제어 프로그램을 이용하여 2차원 단면을 연속적으로 적층하는 방식으로 제작하도록 하였다. Fig. 4에는 나노 스테레오리소그래피 공정의 전체적인 절차를 나타내었다.

설계된 3차원 형상은 STL 형태로 전환하여 2차원 데이터 형태로 슬라이싱하게 된다. 이러한 STL 파일은 STereoLithography의 약자로서 미국의 3D System사에 의해 개발된 파일 포맷으로 3차원 형상의 외곽을 삼각형 패치와 그 법선 벡터를 이용하여 근사화 시킨 것이며, 현재 많은

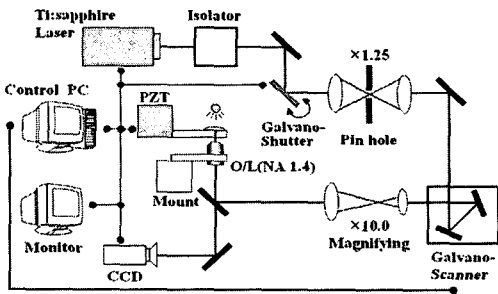


Fig. 3 Schematic diagram of nano-stereolithography system for TPA-induced photo-polymerization

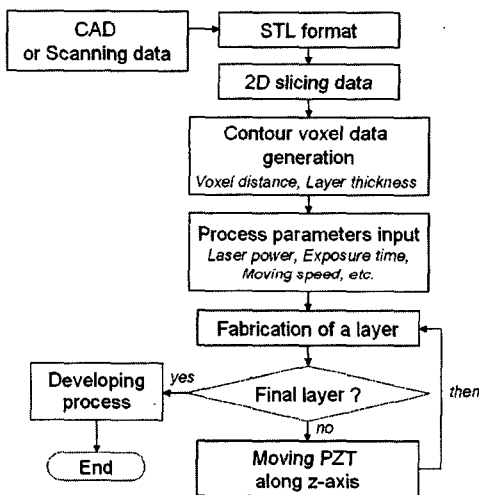


Fig. 4 Schematic diagram of the nano-stereolithography process

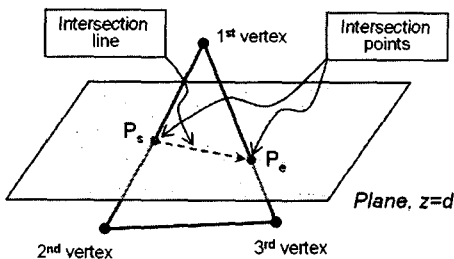


Fig. 5 Positional relationship between a triangle patch and a slicing plane

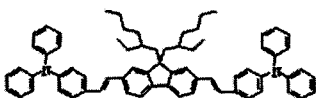


Fig. 6 Chemical structure of TP-Flu-TP2

패속조형 (rapid prototyping)장비의 입력 데이터로 사용되어지고 있다. 또한 STL 파일의 삼각형 패치와 슬라이싱 면에서 만나는 점을 연결하여 2 차원 루프 (loop)를 생성하게 되는데 이러한 루프에 따라 레이저가 조사되도록 하였다.

3.2 이광자 흡수 레진

본 연구에 사용된 레진은 이광자 흡수능력을 향상시키기 위하여 Fig. 6에 나타낸 이광자 흡수색소 TP-Flu-TP2를 사용하였는데 이 색소의 분자구조를 보면 π -전자가 효과적으로 비편재화될 수 있는 동일 평면을 갖는 fluorene 중심체에 분자의 전자밀도를 높일 수 있는 전자주개인 triphenyl amine이 양말단에 결합되어 있으며 광반응성 수지에 잘 용해되도록 유연성이 높은 ethylhexyl기가 도입되어 있다. 이 색소의 양자효율은 fluorescein을 기준시료로 하여 측정된 결과 0.78이었으며, 나노초 레이저를 이용하여 측정된 형광소실시간은 0.84 ns이다. 또한 80 fs 레이저로 측정된 최대 이광자 흡수 횡단면 값은 740 nm에서 954 GM으로 평가되었다. 이광자 흡수 광중합을 위한 단량체는 일본합성 고무사의 우레탄 아크릴계 단량체와 올리고머가 혼합된 SCR 500레진으로 이 레진에 0.1 wt%의 비율로 TP-Flu-TP2를 섞어 형상제작에 사용하였다.⁽¹¹⁾

3.3 선 폭 정밀도에 대한 공정변수 연구

레이저의 출력과 조사시간에 따른 2 차원 단면의 정밀도 변화를 알아보기 위하여 나노 입체 리소그래피 공정용을 이용하여 선 폭 실험을 실시하였다. 레이저 출력은 편광판 ($\lambda/2$ plate)과 편광 프리즘을 이용하여 조절하였고, 대물렌즈로 유입되기 전의 출력을 서모파일 (thermopile)형의 상업용 파워미터 (power monitor)를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 레이저 출력의 범위는 선의 패턴이 안정적으로 생성되는 90 mW 부터 30 mW 씩 증가시키면서 240 mW 까지로 하였다. 레이저의 조사시간은 편홀과 갈바노 셔터를 이용하여 각 레이저 출력에 대하여 1.0 ms, 1.5 ms, 2.0 ms, 4.0 ms, 8.0 ms, 16.0 ms, 32.0 ms 으로 변화시켰다. Fig. 7(a)에는 레이저 출력 90 mW, 조사시간 1.5 ms 조건에서 제작된 선 패턴의 전자현미경 (scanning electron microscope; SEM) 사진을 나타낸 것이다. 선 폭 변화를 평가하기 위하여 다양한 조건에서 제작된 선 패턴에서 측정점을 5 군데로 하여 평균하였으며 선 패턴은 연속적으로 복셀을 겹치도록 하여 제작하게 되는데 복셀의 중심간 간격 (voxel distance)은 18 nm 로 하였다. Fig. 8 에는 레이저 출력에 따라 조

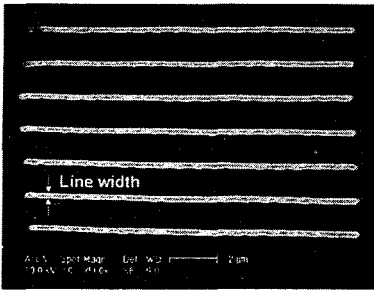


Fig. 7 SEM image of fabricated line patterns with the conditions of laser power of 90 mW and exposure time of 1.5 ms

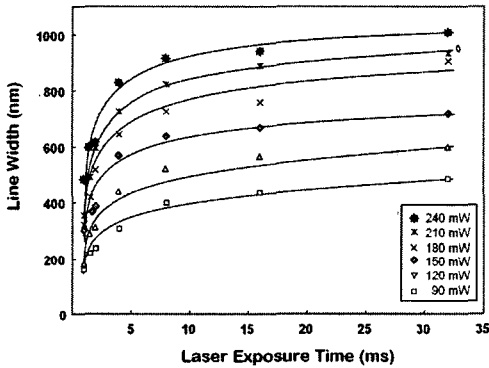


Fig. 8 Experimental results of variation line width according to laser power and exposure time

사시간을 변화시키면서 선 폭을 측정 한 결과를 정리한 것인데 동일한 출력에서 조사시간이 증가할수록 전체적으로 선 폭도 같이 증가하지만 조사시간에 따라 선 폭이 선형적으로 변화하지는 않는다. 일정한 레이저 출력 조건에서 조사시간을 5 ms 이하 영역에서는 선 폭이 급격하게 변화하고 10 ms 이상에서는 광 개시체가 이광자 흡수에 의하여 일정 영역 이상으로 라디칼을 생성하지 못하기 때문에 선 폭의 증가가 큰 변화가 없는 것으로 판단된다. 이러한 실험결과는 이론적으로 구한 결과와 유사한 경향을 가짐을 알 수 있는데 임계 에너지 영역부근에서는 선 폭 정밀도에 레이저의 출력이 조사시간보다 더 큰 영향을 줌을 알 수 있다. 실험결과 최소 선 폭 정밀도는 150 nm 수준으로 나타났다.

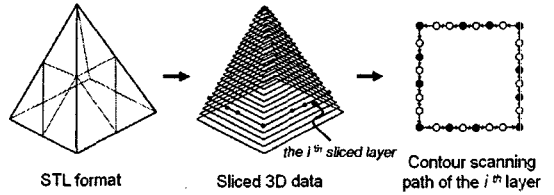
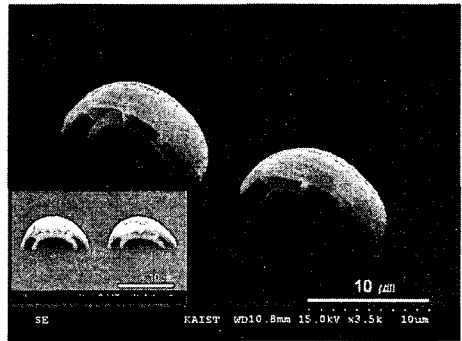
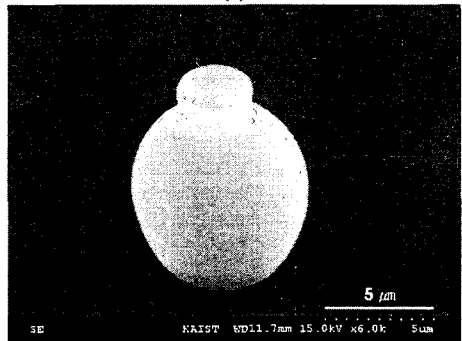


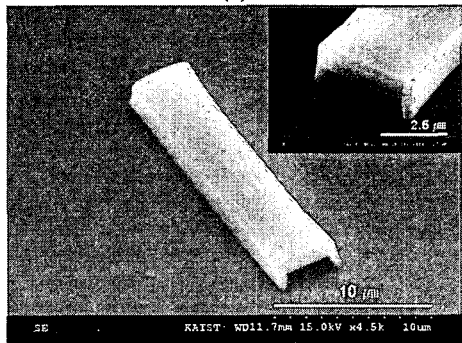
Fig. 9 Schematic diagram of contour scanning path generation: Black points are the intersection points with triangular patches and slicing layer



(a)



(b)



(c)

Fig. 10 SEM images of fabricated shell structures; (a) quarter sphere with inner structure, (b) micro jar and (c) channel structure

4. 3차원 마이크로 셀 구조물 제작

3차원으로 모델링된 형상은 2차원 데이터로 슬라이싱 한 뒤 스캐닝 경로를 설정하여야 한다. 이때 셀 형상을 제작하기 위해서는 스캐닝 경로를 외곽선만을 경화시키는 방식 (contour scanning method)으로 제작해야 한다. 슬라이싱된 2차원 데이터는 STL 파일에서 슬라이싱 단면과 삼각형 패치가 만나는 교점 (intersection point)을 이은 것이기 때문에 복셀을 연속적으로 생성하여 외곽선을 형성하기 위해서 Fig. 9와 같이 교점 사이의 거리와 복셀간격을 계산하여 외곽선이 생성될 수 있도록 스캐닝 경로를 다시 만들어지도록 하였다. 이러한 외곽선을 제작하는 형상의 높이 방향으로 연속적으로 적층하여 셀 형태의 3차원 구조물을 제작하였다.

개발된 나노 스테레오리소그래피 공정을 이용하여 마이크로 유체유동 장치 등에 활용가능한 3차원 채널, 셀 형상 등을 제작해 보았다. Fig. 9(a)-(c)에는 제작된 형상을 나타낸 것인데 CAD에 의하여 설계된 형상을 2차원 단면으로 슬라이싱한 다음 3차원으로 적층하여 형상을 제작하였다.

제작된 형상은 레이저 출력 60 mW, 조사시간 1 ms, 적층간격 50 nm 조건으로 제작한 다음 경화되지 않은 액체상태의 레진 부분은 에탄올 (ethanol)을 이용하여 제거한 뒤 형상을 얻었다. 개발된 나노 스테레오리소그래피 공정으로 다양한 형태의 마이크로 3차원 셀 구조물을 제작할 수 있음을 보였으며 Fig. 9(c) 내부의 사각형 그림처럼 채널 내부에 원하는 형태의 패턴이나 구조물을 넣어서 채널에 유입되는 액체의 흐름을 제어하거나 혼합시키는 마이크로 믹서 (micro mixer) 등을 제작할 수 있다. 따라서 나노 스테레오리소그래피 공정을 이용하여 바이오 MEMS 등에 활용가능한 3차원 채널구조물 등을 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결론

나노 스테레오리소그래피 공정을 개발하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 개발된 공정을 이용하여 완전한 3차원의 극미세 셀 구조물 제작이 가능함을 보였다.

(2) 선풍 실험결과 개발된 공정은 약 150 nm 수준의 정밀도를 가지는 것으로 나타났으며, 이것은 레이저의 출력과 조사시간의 함수로 나타낼 수 있다. 또한, 레이저 빔의 확대, 사용되는 레진의 개선키고 공정변수를 최적화 할 경우 선풍 정밀

도가 sub-100 nm 수준으로 향상될 것으로 사료된다.

(3) 3차원의 셀 구조물은 마이크로 믹서, 채널 등을 제작하여 바이오 관련 시스템에 응용이 가능할 것으로 사료되며 기존의 리소그래피 방식으로는 제작이 불가능한 임의의 형상의 100 nm 수준 정밀도를 가지는 3차원 극미세 구조물을 제작할 수 있다.

참고문헌

- (1) Rosolen, G.C., 1999, "Automatically Aligned Electron Beam Lithography on the Nanometer Scale," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 144, No. 45, pp. 467-471.
- (2) Dagata, J.A., Schneir, J., Harary, H.H., Evans C.J., Postek, M.T., Bennett, J., 1990, "Modification of Hydrogen-passivated Silicon by a Scanning Tunneling Microscope Operating in Air," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, pp. 2001-2003.
- (3) Piner, R.D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., Mirkin, C.A., 1999, "Dip-Pen Nanolithography," *Science*, Vol. 283, No. 29, pp. 661-663.
- (4) Sun, H.B., Maeda, M., Takada, K., Chon, J.W.M., Gu, M., Kawata, S., 2003, "Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two-photon photopolymerization," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 5, pp. 819-821.
- (5) Kawata, S., Sun, H.B., Tanaka, T., Takada, K., 2001, "Finer features for functional microdevices," *Nature*, Vol. 412, No. 16, pp. 697-698.
- (6) Serbin, J., Egbert, A., Ostendorf, A., Chichkov, B.N., 2003, "Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics," *Optics letters*, Vol. 28, No. 5, pp. 301-303.
- (7) Sun, H.B., Tanaka, T., Kawata, S., 2002, "Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation," *App. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 20, pp. 3673-3675.
- (8) Maruo, S., Nakamura, O., Kawata, S., 1997, "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization," *Opt. Lett.*, Vol. 22, No. 2, pp. 132-134.
- (9) Maruo, S., Ikuta, K., 2000, "Fabrication of freely movable microstructures by using two-photon three-dimensional microfabrication," *Proc. of SPIE*, Vol. 3937, pp. 106-112.
- (10) Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Kong, H.J., Kim, K.S., Lee, K.S., 2004, "Fabrication of Nano-precision PDMS Replica Using Two-photon Photopolymerization and Vacuum Pressure Difference Technique," *B. Korean Chem. Soc. (communication)*, Vol. 25, No. 8, pp. 1119-1120.
- (11) Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Kong, H.J., Lee, K.S., 2004, "Fabrication Process of Nano-precision PDMS Replica using Vacuum Pressure-Difference Technique," *Polym.(Korea)*, Vol. 28, No. 4, pp. 305-313.

- (12) Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Kong, H.J., 2004, "Fabrication of a PDMS (poly-dimethylsiloxane) Stamp using Nano-Replication Printing Process," Trans. of the KSME(A), Vol. 28, No. 7, pp. 999~1005.
- (13) Sun, H.B., Kawata, S., 2004, "Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication," Adv. in Polym. Sci., Vol. 170, pp. 169~273.