진공 압력차이법에 의한 나노 정밀도를 가지는 폴리디메틸실록산 형상복제

박상후 · 임태우 · 양동열† · 공홍진* · 이광섭**

한국과학기술원 기계공학과, *한국과학기술원 물리학과, **한남대학교 고분자공학과

(2004년 3월 12일 접수, 2004년 6월 30일 채택)

Fabrication Process of a Nano-precision Polydimethylsiloxane Replica using Vacuum Pressure-Difference Technique

Sang Hu Park, Tae Woo Lim, Dong-Yol Yang†, Hong Jin Kong*, and Kwang-Sup Lee**

Department of Mechanical Engineering, KAIST, Science Town, Daejeon 305-701, Korea

** Department of Physics, KAIST, Science Town, Daejeon 305-701, Korea*

*** Department of Polymer Science and Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea*

†e-mail : dyyang@kaist.ac.kr

(Received March 12, 2004;accepted June 30, 2004)

초록 : 본 연구는 나노 복화공정을 이용하여 마이크로 혹은 나노공정에 응용이 가능한 형상모형 제작공정 개발과 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane)를 이용하여 만들어진 형상모형의 몰드로 나노급 정밀도의 폴리디메틸실록산 형상을 복제하는 공정에 관한 것이다. 본 연구에서 제안한 나노 복화공정은 복잡한 형상모형 (pattern)이나 2차원 형상을 CAD 파일 없이 비트맵 그림파일을 이용하여 직접적으로 200 nm 정밀도를 가지는 형상으로 만들 수 있다. 형상모형은 펨토초 레이저를 이용하여 이광자 흡수 중합법으로 제작하기 때문에 형상의 정밀도는 레이저 빔의 회절한계 이하로 얻을 수 있다. 이렇게 제작된 마스터 형상모형은 본 연구에서 제안한 진공압력차이법으로 폴리디메틸실록산 몰드를 제작하여 기존의 제작방법에 비하여 정밀한 제작이 가능함을 보였으며 또한 제작된 몰드를 이용하여 양각의 폴리디메틸실록산 스탬프를 제작하였다.

ABSTRACT : A vacuum pressure-difference technique for making a nano-precision replica is investigated for various applications. Master patterns for replication were fabricated using a nano-replication printing (nRP) process. In the nRP process, any picture and pattern can be replicated from a bitmap figure file in the range of several micrometers with resolution of 200 nm. A liquid-state monomer is solidified by two-photon absorption (TPA) induced by a femto-second laser according to a voxel matrix scanning. After polymerization, the remaining monomers were removed simply by using ethanol droplets. And then, a gold metal layer of about 30 nm thickness was deposited on the fabricated master patterns prior to polydimethylsiloxane molding for preventing bonding between the master and the polydimethylsiloxane mold. A few gold particles attached on the polydimethylsiloxane stamp during detaching process were removed by a gold selecting etchant. After fabricating the polydimethylsiloxane mold, a nano-precision polydimethylsiloxane replica was reproduced. More precise replica was produced by the vacuum pressure-difference technique that is proposed in this paper. Through this study, direct patterning on a glass plate, replicating a polydimethylsiloxane mold, and reproducing polydimethylsiloxane replica are demonstrated with a vacuum pressure-difference technique for various micro/nano-applications.

Keywords : *nano-replication printing, vacuum pressure-difference technique, two-photon polymerization, femto-second laser, polydimethylsiloxane molding.*

1. 서론

최근 들어 반도체, 정보통신 및 바이오 관련산업에서 나노 기술을 응용한 제품개발에 대한 연구가 가속화되고 있으며, 그 중에서도 저비용, 대량생산이 가능한 나노/마이크로 기술 개발에 많은 연구들이 진행되고 있다. 이러

한 다양한 공정 중에서 수정유리 스탬프 (quartz glass stamp)와 UV광을 이용한 나노 임프린트 공정,[1] 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane)을 이용하여 마이크로 형상모형을 제작하는 연성 성형 (soft molding) 공정[2] 그리고 고분자 형상모형을 이용한 소프트 리소그래피 (soft lithography) 공정 등[3,4] 다양한 방법이 개발되고 있다.

최근까지 제품개발에 직접적으로 초소형 구조물 제작에 사용되는 대부분의 공정기술은 반도체 공정을 기반으로 하는 마이크로/나노가공 기술 (MEMS/NEMS)에 중심을 두고 있다. 이러한 기술들은 초소형 제품의 개발에 상당한 역할을 해 왔으며 자동차 에어백 센서, 유압센서 등의 측정산업에서 반도체, 디스플레이 산업까지 다양한 적용사례를 만들었다. 그러나 공정의 특성상 높은 정밀도의 마스크를 이용한 형상모형 제작 (patterning)과 에칭공정을 반복적으로 사용하기 때문에 재료의 손실이 크다는 단점과 나노 수준급 정밀도 구현이 어려운 문제점이 있다. 또한 복잡한 형상이나 완전한 자유표면을 가지는 3차원 형상을 제작하기에는 매우 제한적이다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위해 직접적으로 형상을 제작하거나 또는 빠른 시간에 저비용으로 대량생산을 할 수 있는 공정에 대하여 연구가 집중되고 있다.

연성 성형방법이나 소프트 리소그래피 공정은 제작된 마스터를 이용하여 폴리디메틸실록산으로 역패턴 스탬프를 제작하고 스탬프에 자기조립 단층 (self assembled monolayer) (SAM)을 증착시킨 뒤 원하는 면에 전사하여 형상모형을 제작하거나 직접적으로 스탬프에 금속을 도포하고, 물리적으로 가압하여 금속형상모형을 복제하는 다양한 방법이 개발되고 있다.[5] 공정의 장점으로는 마스터를 반복적으로 복제하여 사용함으로써 저비용의 생산이 가능해 지게 되어 효율적으로 형상모형을 제작할 수 있으며 또한 연성의 폴리디메틸실록산을 이용함으로 복잡한 형상제작도 가능하다.[2] 이러한 공정들이 원활하게 활용되기 위해서는 나노급 정밀도를 가지는 마스터 형상모형을 저 비용으로 손쉽게 제작하는 것이 중요하다. 전자빔 리소그래피 공정의 경우에는 선 폭이 수십 나노 수준의 높은 정밀도를 가지는 형상을 마스크를 사용하지 않고 직접적으로 할 수 있는 장점이 있다. 그러나 장비가 고가이기 때문에 폭넓은 활용에 제한적이고 다양한 곡선을 가지는 복잡한 형상의 구현에 어려운 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 마스크 없이 저비용으로 나노급 정밀도로 형상모형을 제작할 수 있는 나노 복화 (nano replication printing) (nRP) 공정을 제시하였다. 나노 복화 공정은 펨토초 (femtosecond) 레이저의 이광자 흡수 현상 (two-photon absorption)을[6-17] 이용하여 나노급 정밀도를 가지는 형상으로 구현할 수 있다. 따라서 전자빔 리소그래피을 이용한 방법보다 장비가격 및 공정비용이 저렴하게 형상모형 제작이 가능할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 나노 복화공정을 이용하여 다양한 형상모형의 제작을 시도하고 형상모형의 정밀도를 원자탐침현미경 (atomic force microscope)으로 평가하여 마이크로 및 나노 관련 연구에 활용가능성을 검토하였다. 그리고 제작된 형상모형에 폴리디메틸실록산을 이용하여 연성몰드를 만들고, 이 몰드에 다시 폴리디메틸실록산을 채워 넣어서 형상을 복제하는 방법을 제시하였다. 이러한 폴리디메틸실록산 몰드와 형상 복제는 본 연구에서 제시한 진공압력차이법 (vacuum pressure-difference technique)을 이용하여 그 정밀도가 향상될 수 있음을 보였다.

2. 이론

이광자 흡수 메커니즘. 이광자 흡수현상 (two-photon absorption) (TPA)은 색소가 두 개의 광자를 동시에 받아들여 광자에너지가 두 배로 큰 에너지로 흡수되는 현상을 말한다. 즉, 이광자에 의하여 파장이 반으로 줄어든 하나의 광자처럼 흡수되는 현상을 말한다. 따라서 400 nm 파장대에 반응하는 광경화 수지의 경우에는 800 nm 파장을 가지는 펨토초 레이저에 의한 이광자 흡수 조건에서만 경화된다. 이러한 이광자 흡수 현상이 발생될 확률은 레이저의 초점부 전 영역에서 일정한 것이 아니고 초점부의 중심으로 갈수록 확률이 증가하게 된다 (Figure 1(a)). 다시 말하면, 레이저 빔이 대물렌즈에 의하여 초점이 맺어지게 되면 초점부에는 광자 밀도가 높아지게 된다. 그리고 각 빔의 단면에서 광자의 전체 수는 일정하므로 Figure 1(b)에 나타낸 것처럼 재료가 단일 광자를

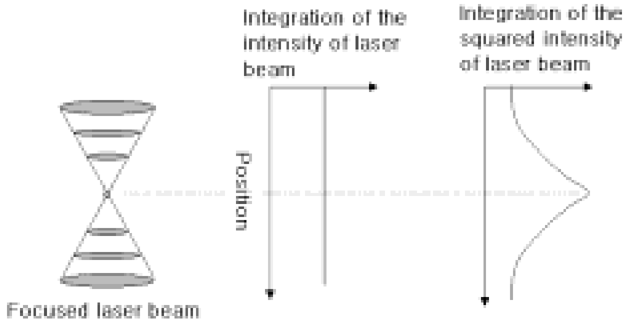
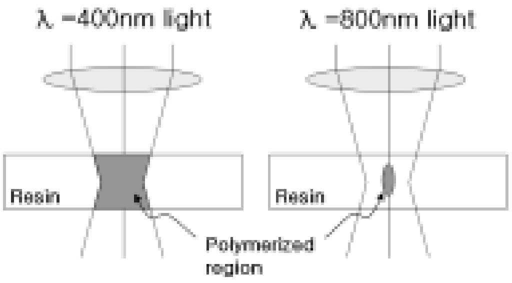


Figure 1. One-photon absorption and two-photon absorption generated by a focused laser beam. (a) Schematic diagram of a focused laser beam; (b) total one-photon absorption per transversal plane; (c) total two-photon absorption per transversal plane, which is calculated by integrating the squared intensity over the plane.



(a) (b)

Figure 2. Comparison of (a) single-photon-absorption (wavelength: 400nm) with (b) two-photon-absorption (wavelength: 800 nm).

흡수하여 경화되는 경우에는 빔의 강도의 합이 일정하기 때문에 광학적인 광자 밀도에는 큰 영향을 받지 않게 된다. 그러나 Figure 1(c)와 같이 레이저 강도의 제곱에 비례하여 이광자 흡수 현상이 발생하기 때문에 중심부로 갈수록 확률이 높아지게 된다. 따라서 이광자 흡수현상에 의한 초점 크기는 Figure 2와 같이 단일 광자 흡수의 경우와 달리 빔의 회절한계와 상관없이 빔의 파장크기 이하로 만들 수 있다.[7,16]

체적단위요소 (voxel) 크기에 대한 이론적 연구. 나노복화 공정에서 체적단위요소 (volume pixel) (voxel)의 크기는 제작되는 형상의 분해능과 직결된다. 따라서, 최소의 체적단위요소 크기를 얻는 것이 중요하다. 체적단위요소의 반경과 높이에 대하여 이론적으로 알아 보면 다음과 같다. 레이저 빔의 단면에서의 레이저 출력 분포가 가우스 (Gaussian) 분포를 가진다는 가정하에 빔의 Rayleigh 영역에서 빔의 세기는 식 (1)과 (2)와 같이 표현될 수 있다.[19]

$$H(r)=H(0)\exp\left(\frac{-2r^2}{r_c^2}\right) \tag{1}$$

$$H(0)=\left(\frac{2}{\pi_c^2}\right)P \tag{2}$$

여기서 r_c는 중심에서 빔 외경까지의 거리, H(r)는 단위면적당 빔 세기 그리고 P는 레이저의 출력을 의미한다. 이광자 흡수 광중합은 라디칼의 밀도에 비례하게 되는데 이는 레이저 출력의 제곱에 비례하여 일어남으로 결국 이광자 흡수 광중합도 레이저 출력의 제곱에 비례하게 된다.[11]

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\rho\sigma_2P^2 \tag{3}$$

여기서, ρ는 라디칼의 밀도, σ_2는 이광자 흡수 계수를 의미한다. 따라서 광중합이 발생하는 에너지는 식 (3)에 의하여 빔의 강도의 제곱에 비례하게 되므로 식 (4)과 같이 표현할 수 있다.

$$E(r,z,t)\propto\left[H(0)\exp\left(\frac{-2r^2}{r_c^2}\right)\right]^2\cdot t$$

$$\text{or}\quad E(r,z,t)=\alpha\cdot\left[H(0)\exp\left(\frac{-2r^2}{r_c^2}\right)\right]^2\cdot t \tag{4}$$

여기서 E는 레이저 빔의 에너지, t와 α는 각각 조사시간과 비례상수 값을 의미한다.

또한, 임계 에너지를 E_{th}라고 할 때 응고가 발생하기 위하여 이광자 흡수 현상에 의하여 유입된 에너지는 이러한 임계 에너지보다 더 클 때 응고가 발생한다. 따라서 위에 나타낸 수식과 가정을 바탕으로 하여 체적단위요소의 반경은 식 (5)와 같이 유도된다.

$$d(P,t)=2r_{z=0}=w_0\left\{\ln\left(\frac{4P^2t}{\pi^2w_0^4E_{th}}\right)\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

또한, 체적단위 요소의 높이는 $r=0$ 일 때 가장 크게 되므로, 식 (6)과 같이 표현된다.

$$l(P,t)=2r_{z=0}=\frac{2\pi w_0^2}{\lambda}w_0\left\{\ln\left(\frac{4P^2t}{\pi^2w_0^4E_{th}}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

3. 실험

물질. 이광자 흡수색소인 TP-Flu-TP2는 2,7-dibromo-9,9-diethylhexyl-9H-fluorene과 diphenyl(4-vinylphenyl)amine의 Heck 반응에 의하여 합성하였다.[18] 이 색소의 양자효율은 fluorescein을 기준시료로 하여 측정한 결과 0.78이었으며, 나노초 레이저를 이용하여 측정된 형광소실시

간은 0.84 ns이었다. 또한 80 fs 레이저로 측정된 최대 이광자 흡수 횡단면 값은 740 nm에서 954 GM으로 평가되었다. 이광자 흡수 광중합을 위한 단량체는 일본합성고무사의 우레탄 아크릴계 단량체와 올리고머가 혼합된 SCR 500수지으로 이 수지에 0.1wt%의 TP-Flu-TP2를 섞어 형상모형 제작에 사용하였다.

실험장치 구성. Figure 3에는 본 연구에서 개발한 장치의 전체구성에 대하여 나타내었다. 사용된 레이저는 펨토초 펄스를 갖는 티타늄-사파이어 레이저를 사용하였으며, 작동주파수는 80 MHz, 펄스 폭은100 fs 이하이며 파장은 780 nm 이였다. 24 nm 분해능으로 x축과 y축의 위치를 레이저 빔 위치를 제어하는 갈바노미터 타입의 스캐너와 100 nm 분해능으로 작동되는 피에조 (piezo) 타입의 z축 스테이지를 장착하여 제어하도록 하였다. 그리고 셔터와 스캐너 그리고 z축 스테이지는 컨트롤 프로그램에 의하여 운용되며, 레이저 빔의 거동을 시각적으로 확인하기 위하여 고 배율 렌즈가 부착된 CCD카메라를 이용하여 모니터링 할 수 있도록 하였다. Figure 4에는 장비의 나노 형상제작부를 확대하여 자세하게 나타낸 것이다. 0.1 mm 두께의 유리판 위에 액상의 광경화성 수지를 올려놓았으며, 대물렌즈와 유리판 사이에 유리와 동일한 굴절률을 가지는 오일을 사용하여 레이저 빔의 왜곡을 방지하였다.

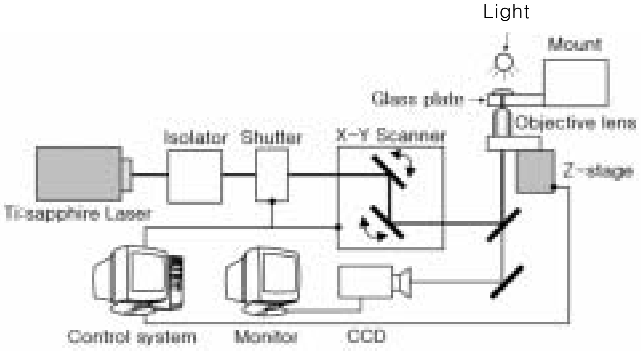


Figure 3. Schematic diagram of nano-replication printing system for TPA-induced photo-polymerization.

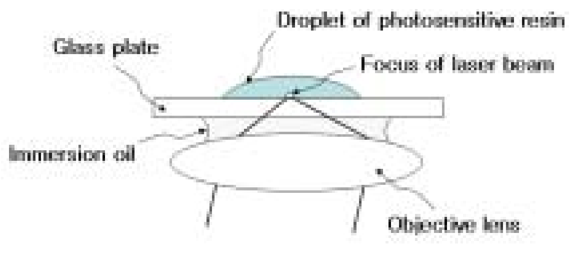


Figure 4. Detailed diagram of nano-precise feature patterning parts of Figure 3.

개략적인 시스템의 작동원리에 대하여 살펴보면, 티타늄-사파이어에서 발진된 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 고배율 렌즈가 부착된 카메라를 통하여 시각적으로 확인하면서 상판유리에 생성되도록 하였다.

체적단위요소 매트릭스 스캐닝법. 본 연구에서 임의의 비트맵 형태의 그림 파일을 나노급 정밀도를 가지는 극미세 형상으로 복제를 하기 위해서 체적단위요소 메트릭스 스캐닝법 (voxel matrix scanning method)을 개발하였다. 나노 복화공정은 이산적으로 체적단위 요소를 만들어 생성된 복셀이 서로 이어져서 2차원 형상을 제작하는 방법이므로 비트맵 형태의 흑백그림 파일을 먼저 0과 1로 표현된 아스키 형태 (ASCII format)로 변환하게 된다. 이 때 그림의 흑색 부분은 1이 되고 흰색부분은 0으로 나타내도록 하였다. 그리고 변화된 아스키 파일은 복셀 간격, 레이저의 조사시간, 레이저 출력 등의 공정변수을 고려하여 입력파일로 변환하게 된다.

Figure 5에는 복화공정의 체적단위요소 생성방법을 도식적으로 나타내었다. 0과 1로 구성된 복셀 매트릭스를 이용하여 0일 때는 셔터를 닫아서 레이저 광을 차단하여 복셀이 생성되지 못하도록 하고, 1일 때는 셔터를 열어 이광자흡수 현상에 의해 광경화 수지가 응고되어 체적단위 요소가 생성되도록 하였다. 따라서, 이러한 방법을 이용하여 형상에 대한 CAD 파일 없이 비트맵의 형태의 그림 파일만으로 직접 나노급 형상을 제작할 수 있게 된다. 따라서 상기에서 제안된 방법에 의하면 형상에 대한 CAD 파일 없이 비트맵의 형태의 그림 파일만으로 직접 나노급 형상을 제작할 수 있는 특성이 있다.

4. 결과 및 토의

이광자 흡수 중합. 본 연구에 사용된 광경화 수지는 우

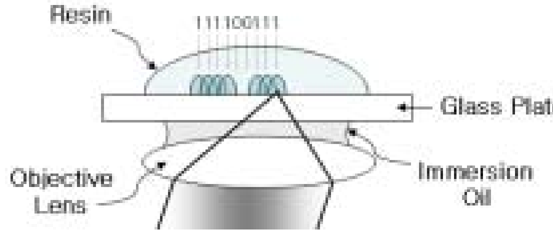


Figure 5. Schematic diagram of voxel matrix scanning method.

레탄 아크레이트 (urethane acrylate) 계열의 단량체에 이광자 흡수 색소인 TP-Flu-TP2를 0.1wt% 넣어서 만든 것이다. 흡수와 형광 스펙트럼을 분석한 결과 최대 흡수 및 형광 방출 파장이 Figure 6와 같이 411 nm와 472 nm에서 각각 나타났다. 따라서 472 nm 파장을 갖는 빛이 방출될 때 레진 속에 있는 광 개시제가 라디칼을 형성하여 활동성을 가진다. 따라서 800 nm 파장의 레이저 빔을 광 경화수지에 조사할 때 단일 광자 흡수에서는 응고가 되지 않고 이광자 흡수에 의해서만 개시제가 라디칼이 되어 아크릴계 수지가 중합됨으로서 응고가 일어나게 된다.

식 (5)와 식 (6)으로부터 체적단위 요소의 크기는 레이저의 출력과 조사시간에 비례함을 알 수 있었다. 본 연구에서 최소의 최적단위요소 크기를 얻기 위한 공정변수에 대하여 다양한 공정변수 조건에서 실험을 실시하였으며, 레이저 출력 5 mW, 조사시간 2 ms에서 구한 최소의 크기는 반경이 200 nm 수준으로 나타나 정밀도가 매우 우수한 나노 형상제작의 가능성을 확인할 수 있었다. Figure 7은 이러한 광중합법으로 아크릴계 수지를 응고시켜 최적단위요소를 제작한 사례의 전자현미경 이미지를 나타낸 것이다.

나노 형상모형 제작. 본 연구에서 개발된 나노 복화공정의 유용성을 평가해 보기 위하여 몇 가지 비트맵 파일을 이용하여 형상을 제작해 보았다.

Figure 8에는 비트맵 타입의 형상과 나노 복화공정으로 제작된 형상을 같이 나타낸 것이다. 제작된 형상을 통하여 수 마이크로 크기의 형상을 200 nm의 정밀도로 이광자 흡수 중합법으로 원본과 거의 동일하게 복화할 수 있음을 알 수 있다. 이는 나노 복화공정으로 마이크로 및 나노 공정에서 필요한 형상모형 제작을 고가의 포토마스크 없이 직접적으로 제작할 수 있음을 나타내는 것이다.

제작된 형상모형의 특성을 파악하기 위하여 Figure 8(a)의 형상을 원자탐침 현미경으로 분석해 보았다. Figure 9의 측정 이미지로부터 나노 복화공정으로 제작된 형상의 표면이 균일함을 알 수 있다. 따라서 마이크로 및 나노 공정에서 많이 활용되는 다른 소형화 기술과 결합시에 다

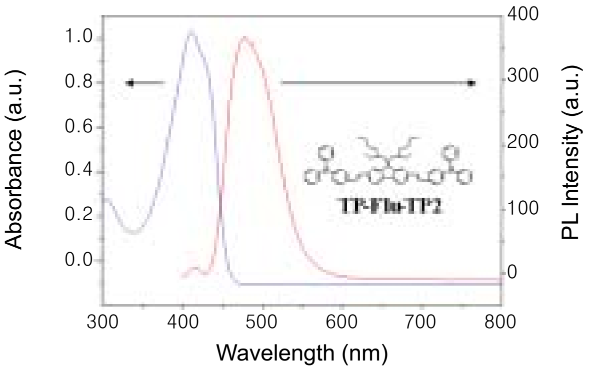


Figure 6. Absorption and fluorescence spectra of TPA dye.

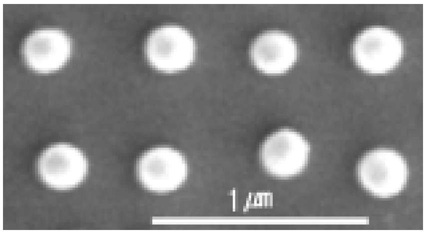
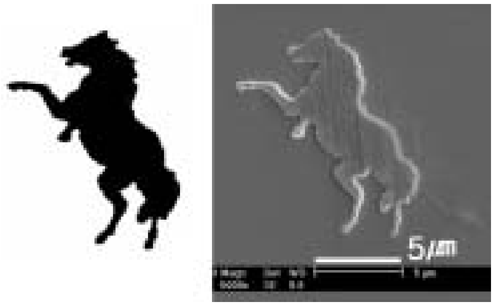
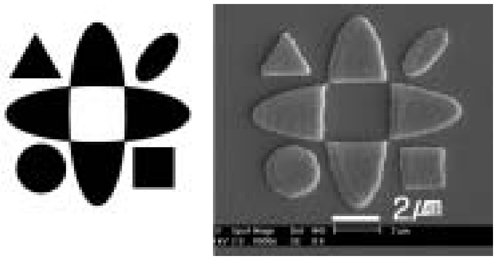


Figure 7. SEM image of voxels fabricated in the condition of laser power, 5 mW and exposure time, 2 ms.



(a)



(b)

(c)

Figure 8. SEM images of various fabricated pictures; (a) a horse, (b) a symbol of human-tech, (c) Korean patriot, Jung-Geun Ahn's autograph; 'the great Korean' and letter of 'KAIST'.

양한 응용사례를 만들 수 있을 것으로 판단된다.

진공 압력차이법에 의한 형상복제.

진공 압력차이법에 의한 폴리디메틸실록산 몰드 제작. 나노 복화공정에서 제작된 극미세 형상모형을 반복적으로 복제하기 위하여 진공압력차이법을 이용하여 폴리디메틸실록산 몰드를 제작해 보았다. 본 연구에서 사용한 폴리디메틸실록산는 Sylgard 184A (Dow Corning Inc.)와 Sylgard 184B를 10대 1의 무게비율로 혼합된 것이다. 본 연구에서 폴리디메틸실록산 몰드 정밀도 향상을 위하여 제안한 진공압력차이법에 대하여 Figure 10에 개략적인 공정을 나타내었는데 혼합된 폴리디메틸실록산을 30분 가량 진공 주형기에 넣어서 내부에서 발생하는 공기를 충분히 제거한 뒤에 진공분위기 상태에서 제작된 형상모형 위에 폴리디메틸실록산 혼합물을 부어서 다시 30분 가량 공기를 추가적으로 제거한다. 이 때 진공분위기를 유지하면서 혼합된 폴리디메틸실록산을 형상모형 위에 붓는 것은 미세한 형상모형 사이에 기포와 같은 작은 공기층이 존재할 경우 폴리디메틸실록산의 침투가 어려워지기 때문이다. 따라서 진공압력차이법에서는 진공상태에서 폴리디메틸실록산을 형상모형 위에 부운 다음 진공 분위기를 해제하게 되면 형상모형에 폴리디메틸실록산이 제대로 채워지지 못한 미세한 부분은 진공상태로 유지하고 외부는 진공해제로 인하여 대기압 분위기가 되어 압력차이가 대기압 크기만큼 발생하게 된다. 따라서 압력차에 의한 힘에 의하여 폴리디메틸실록산이 형상 사이에 남아있는 빈 공간으로 채워져 거의 완전한 전사가 가능해지게 된다.

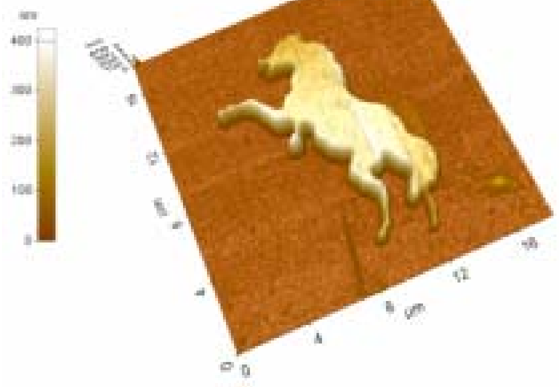


Figure 9. AFM image of a fabricated horse.

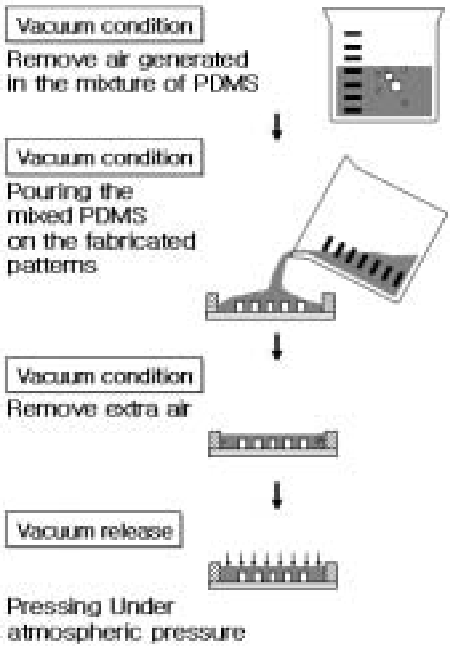
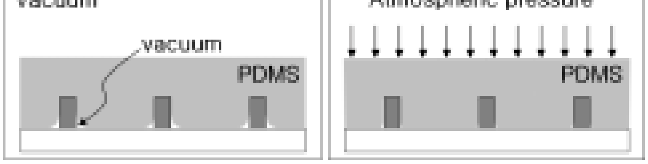


Figure 10. Schematic diagram of a vacuum pressure-difference technique.

일반적으로 수십 마이크로 스케일의 영역 이상에서는 대기 중에서 가압조건이 없어도 폴리디메틸실록산 혼합물이 형상모형에 잘 침투하여 전사가 양호한 경향성이 있다. 그러나 마이크로 이하의 정밀도가 요구되는 공정에서는 형상의 크기가 너무 작고 또한, 내부에 존재하는 극소량의 공기층 등의 영향에 의하여 정밀한 전사가 다소 어렵게 된다. 그러므로 외부의 압력을 부가하게 되면 폴리디메틸실록산이 점성유동으로 인하여 미세한 형상모형 사이로 침투하게 된다.[2] 본 연구에서는 가압조건으로 압력차를 이용하였다.

Figure 11에는 진공압력차이법에 의한 폴리디메틸실록산 미세 침투현상을 개략적으로 나타내었다. 형상모형 위에 부어진 폴리디메틸실록산은 70 ℃에서 2시간 정도 두면 가교결합이 발생하여 완전하게 경화가 되며, 경화된 폴리디메틸실록산 몰드는 형상모형에서 떼어내어 사용할 수 있다.

제작된 형상모형의 재질과 폴리디메틸실록산이 응고과정에서 결합되어 향후 분리가 쉽게 되지 않는 것을 방지



(a) (b)

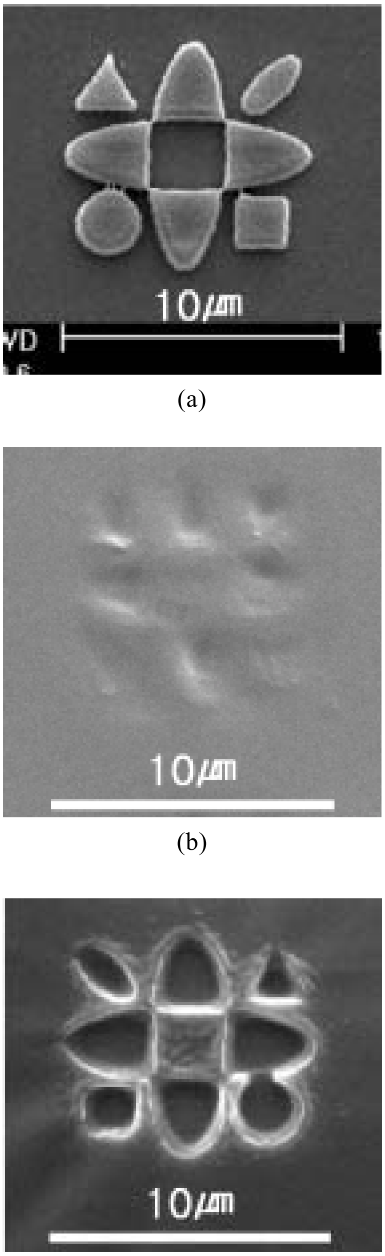
Figure 11. (a) After pouring PDMS on the patterns in the vacuum condition, and (b) after vacuum released, atmospheric pressure loads on the PDMS mold surface.

하기 위하여 폴리디메틸실록산에 의한 전사를 실시하기 전에 제작된 형상모형에 얇은 금속 박막을 도포하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 금 박막을 30 nm 두께로 증착시켜서 사용하였다. 형상모형 위에 증착된 금 박막은 이형을 용이하게 한다. 형상모형에서 폴리디메틸실록산을 분리시킨 뒤에 금 박막의 일부분이 폴리디메틸실록산에 남게 되는 경우에는 금을 선택적으로 에칭하는 용액에 넣어서 폴리디메틸실록산 표면에 붙어있는 Au를 완전히 제거해야 된다. 사용된 금 에칭 액으로는 요오드칼륨 (KI) (DC Chemical Co.)에 요오드 (I_2) (Junsei Chemical Co.)을 혼합하여 사용하였다. 혼합방법으로는 먼저 요오드칼륨 30 g을 탈이온화된 물 300 mL와 상온에서 약 10시간 정도 교반을 하여 완전히 용해시킨 후 요오드 7.5 g을 그 용액에 넣어서 다시 4시간 정도 더 교반을 시켜서 만든다. 이렇게 만든 에칭액에 폴리디메틸실록산을 약 2분간 담그게 되면 폴리디메틸실록산에 남아있는 금 박막이 완전하게 제거된다.

본 연구에서 제안한 진공 압력차이법의 효과를 검증하기 위하여 진공압력차이법을 적용하여 폴리디메틸실록산 몰드를 제작한 경우와 일반적으로 폴리디메틸실록산 스탬프를 제작하는 방법으로 진공분위기에서 내부의 기포가 제거된 폴리디메틸실록산 혼합물을 대기압 상태에서 형상모형 위에 부어 중력의 효과에 의해서만 몰딩이 되도록 한 경우와 비교해 보았다. 진공 압력차이법을 적용하기 위한 진공주형기의 진공상태는 1 torr 상태였으며, 기포가 제거된 폴리디메틸실록산 혼합물을 진공상태에서 형상모형 위에 부운 다음 완전하게 진공을 해제하는 데 걸리는 시간은 약 14초 걸렸다.

나노 복화공정으로 제작된 형상모형과 각각의 조건에서 제작된 폴리디메틸실록산 몰드의 형상은 Figure 12(a)~(c)에 나타내었다. 실험결과에서 진공압력차이법을 적용한 경우 (Figure 12(c))가 보다 정밀한 폴리디메틸실록산 몰드 제작이 가능함을 알 수 있었다. Figure 12(b)의 경우는 진공압력차이법을 적용하지 않은 경우 나타난 결과로서 나노급 정밀도를 위해서는 폴리디메틸실록산 재료의 자체 무게에 의한 침투만으로는 어렵고 외부의 가압 조건이 필요함을 알 수 있다.

폴리디메틸실록산 몰드를 이용한 형상복제. 폴리디메틸실록산은 밀폐제 (sealant) 또는 전자부품의 패키징 등 다양한 분야에 사용된다. 특히 탄성체의 특성에 의하여 복잡한 형상모형이나 형상을 전사하는 공정에도 적용되며, 최근에는 투명하고 생체적 안정성에 의해서 바이오 산업에도 그 응용범위가 점차 증대되고 있다. 또한, 소프트 리소그래피 공정에서 폴리디메틸실록산 스탬프를 제작하여 다양한 적용사례가 보고되고 있다.[2,3] 본 연구에서는 극미세 형상모형을 만들고 이것을 폴리디메틸실록산을 이용하여 몰드를 제작한 뒤, 제작된 몰드를 이용하여 형상모형과 동일한 형상복제를 시도해 보았다.



(a)
(b)
(b)

Figure 12. SEM images of (a) fabricated pattern by nRP process; (b) the fabricated PDMS mold without vacuum pressure-difference technique; (c) the fabrication PDMS mold with vacuum pressure-difference technique.

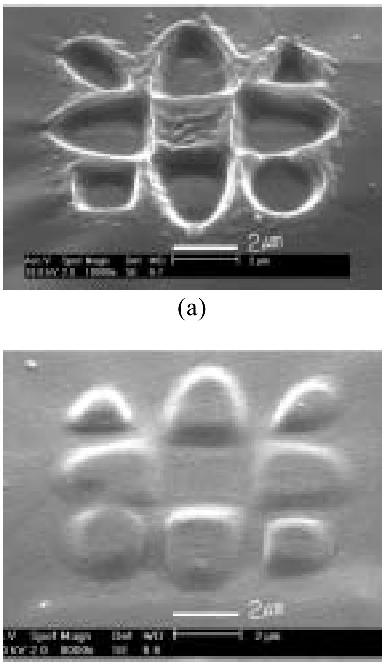
이를 위하여 제작된 폴리디메틸실록산 몰드에 금 박막을 얇게 도포하였다. 이는 몰드와 복제될 형상이 모

두 폴리디메틸실록산으로 이뤄지기 때문에 나중에 몰드에서 복제된 형상을 분리시 이형의 문제점이 발생할 수 있기 때문이다. Figure 12(c)에 나타낸 폴리디메틸실록산 몰드에 진공압력차이법을 적용하여 복제형상을 제작해 보았다.

Figure 13에 나타난 SEM 이미지를 살펴보면, 진공 압력차이법에 의해 형상 복제된 폴리디메틸실록산 모형이 몰드의 형상대로 잘 복제가 됨을 알 수 있다. 그러나 Figure 12(a)에 나타낸 나노 복화공정으로 제작된 형상모형과 비교해 볼 때 정밀도 차원에서 개선의 여지가 있음을 알 수 있다. 이것은 폴리디메틸실록산 몰드가 나노 복화공정으로 제작된 형상모형을 완전하게 전사를 하지 못하기 때문으로 파악된다. 따라서 몰드 제작시 보다 높은 정밀도를 가지는 경성 폴리디메틸실록산 등을[3] 사용하면 개선의 여지가 있을 것으로 사료된다. 본 연구를 통하여 나노 복화공정을 이용하여 제작된 형상모형으로부터 폴리디메틸실록산의 음, 양각 스탬프를 진공압력차이법을 이용하여 정밀한 제작이 가능함을 보였다.

5. 결론

본 연구를 통하여 제작해 본 예제를 통하여 다음과 같은 결론에 도달하였다.



(a)

(b)

Figure 13. SEM image of (a) PDMS mold and (b) reproduced PDMS replica with inclined view.

(1) 나노 복화공정을 이용하여 복잡한 형상모형이나 그림 형상을 마스크 없이 직접적으로 나노급 정밀도를 가지는 형상으로 복제가 가능하며 복제된 형상의 정밀도는 약 200 nm 수준으로 나타났으며, 이것은 레이저의 출력과 조사시간에 영향을 받는다.

(2) 제작된 형상모형을 폴리디메틸실록산을 이용하여 몰드 제작이 가능하며, 진공압력차이법을 적용한 경우가 보다 정밀한 몰드 제작이 가능함을 알 수 있음을 보였다. 이러한 몰드 제작시에 이형재 역할을 위하여 금 박막을 형상모형 위에 증착하였으며 이형의 효과가 충분함을 알 수 있었다.

(3) 제작된 폴리디메틸실록산 몰드를 이용하여 양각의 폴리디메틸실록산 스탬프를 진공 압력차이법으로 제작하였다. 따라서 나노 복화공정의 형상모형 제작과 연계하여 소프트 리소그래피에 활용이 가능한 음각, 양각의 폴리디메틸실록산 스탬프 제작이 가능함을 보였다.

(4) 본 연구에서 개발된 나노 복화공정과 폴리디메틸실록산 몰드 제작공정 및 폴리디메틸실록산 복제공정을 이용하여 향후 마이크로 및 나노공정에서 다양한 응용이 예상된다.

감사의 글 : 본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 나노 메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 관계자 분들께 감사드립니다. 또한 본 연구의 일원인 K.-S. Lee는 과학기술부 신기술융합사업단의 지원에 감사를 표합니다.

References

1. S. Y. Chou, C. Keimel, and J. Gu, *Nature*, **417**, 835 (2002).
2. Y. S. Kim, K.Y. Suh, and H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2285 (2001).
3. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550 (1998).
4. T. W. Odem, J. C. Love, D. B. Wolfe, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **18**, 5314 (2002).
5. J. Zaumseil, M. A. Meitl, J. W. P. Hsu, B. R. Acharya, K. W. Baldwin, Y. L. Loo, and J. A. Rogers, *Nano Lett.*, **3**, 1223 (2003)
6. S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, *Opt. Lett.*, **22**, 132 (1997).
7. S. Maruo and S. Kawata, *J. Microelectromechanical Systems*, **7**, 411 (1998).
8. H.-B. Sun, K. Takada, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3173 (2001).
9. P. Galajda and P. Ormos, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 249 (2001).
10. S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Nature*, **412**,

697 (2001).

11. J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Frohlich, and M. Popall, *Opt. Lett.*, **28**, 301 (2003).
12. H.-B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 786 (1999).
13. H.-B. Sun, M. Maeda, K. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett*., **83**, 819 (2003).
14. H.-B. Sun, Y. Xu, S. Juodkazism K. Sun, M. Watanabe, S. Matsuo, H. Misawa, and J. Nishii, *Opt. Lett.*, **26**, 325 (2001).
15. K. Kaneko, H. B. Sun, X. M. Duan, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2091 (2003).
16. T. Tanaka, H.-B. Sun, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 312 (2002).
17. H.-B. Sun, K. Takada, M.-S. Kim, K.-S. Lee, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.,* **83**, 1104 (2003)
18. H.-K. Yang and K.-S. Lee, unpublished results
19. P. F. Jacobs, Stereolithography and other RP&M Technologies, ASME Press, 1996.