

콘포말 위상 마스크를 이용한 대면적 3차원 나노패터닝

Large-Area, Three-Dimensional Nanopatterning
with Conformal Phase Masks

박준용 · 전석우 | Junyong Park · Seokwoo Jeon

Department of Materials Science and Engineering, KAIST Institute for the Nanocentury,
Graphene Research Center, KAIST, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
E-mail: jeon39@kaist.ac.kr

1. 서론

1990년대 이후로 나노기술이 비약적으로 발전하면서 인간이 그 동안 이해하지 못하던 수 많은 과학적 현상들이 해결되거나 상상만으로 꿈꾸던 신소재의 개발이 하나 둘씩 진행되고 있다. 특히 실리콘을 기반으로 한 반도체산업의 급격한 성장을 바탕으로 포토리소그래피(photolithography)와 같은 나노/마이크로미터 수준에서의 패터닝 기술이 이론적 한계에 다다른 수준까지 획기적으로 발전하면서, 이제 우리는 자연적으로 존재하는 물질을 단순히 가공하여 이용하는 것이 아니라 인공적으로 새로운 물성을 창조하는 단계에 이르게 되었다.

최근에는 기존의 2차원 패터닝 방식에서 벗어나 비전통적인 방식의 새로운 3차원 패터닝 기술들이 다양하게 개발됨에 따라, 나노/마이크로미터 수준에서 정밀하게 제어된 인공적인 3차원 결정의 제작을 통하여 지난 수십 년간 이론적으로만 제안되었던 광결정(photonic crystal), 초격자(superlattice), 메타소재(metamaterials)와 같은 꿈의 신소재들이 실험적으로 구현 가능하게 되었다. 3차원 구조화된 소재는 주기성(periodicity) 이외에도 다공성(porosity) 또는 높은 비표면적을 특징으로 기존의 디스플레이, 태양전지, 배터리와 같은 2차원적인 평면소재에서 발생하였던 특성 한계를 극복할 수 있는 새로운 구조(architecture)를 제시하기도 한다. 대표적인 3차원 패터닝 기술로는 상향식 공정(bottom-up process)인 자기조립법(self-assembly)과 하향식 공정(top-down process)인 간섭 리소그래피(interference lithography), 스테레오 리소그래피(stereo lithography), 직접 잉크 쓰기법(direct ink writing), 근접장 나노패터닝(proximity-field nanopatterning) 등이 있으며 각각의 특성을 표 1과 같이 분류할 수 있다.¹

본 총설에서는 지금까지 제안된 다양한 3차원 패터닝 기술 중에서도 신뢰성 있는 광학적 방법에 기반하여 재현성이 뛰어나고, 특히 대면적화 및 대량 생산에 잠재적 가능성이 있어 최근 크게 주목받고 있는 근접장 나노패터닝(proximity field nanopatterning) 기술의 원리 및 응용에 대해 소개하고자 한다.

Author



박준용

2009 성균관대학교 신소재공학부 (학사)
2011 KAIST 신소재공학과 (석사)
2011-현재 KAIST 신소재공학과 (박사과정)
2011-현재 글로벌 박사 펠로우,
현 미래창조과학부(전 교육과학기술부)



전석우

2000 서울대학교 재료공학부 (학사)
2003 서울대학교 재료공학과 (석사)
2006 University of Illinois at Urbana-Champaign 재료공학과 (박사)
2007-2008 Columbia University, Nanoscale Science and Engineering Center (박사 후 연구원)
2008 KAIST 신소재공학과 이원 조교수
2012-현재 KAIST 신소재공학과 이원 부교수

표 1. 다양한 3차원 패터닝 기술의 비교¹

Techniques	Materials	Typical size (W×D×H)	Speed	Resolution	Structures	Comments
Self-assembly	Polymeric or inorganic particles	6 inch×6 inch×10 μm	seconds to days	< 100 nm	Periodic (FCC)	Naturally generated defects
Interference lithography	Photosensitive polymer, Preceramic polymer	50 mm×50 mm×100 μm	ns to seconds	~300 nm	Periodic (SC, BCC, FCC)	Sensitive to environment (vibration, coherence)
Stereo lithography	Photosensitive polymer, Preceramic polymer	100 μm×100 μm×50 μm	9 cm/sec	~100 nm	Arbitrary	Low productivity
Direct ink writing	Polyelectrolyte, Colloidal gels	4 inch×4 inch×2 inch	250 μm/sec	~1 μm	Arbitrary	Low resolution
Proximity field nanopatterning	Photosensitive polymer, Preceramic polymer	1 inch×1 inch×100 μm	ns to minutes	< 300 nm	Periodic, Aperiodic, Quasi-periodic	Essentially dependent on phase masks

2. 본론

2.1 광학적 원리(Optics)

한쪽 표면에 요철 모양의 주기적인 격자 패턴이 형성된 투명한 광학 부품을 ‘위상 마스크(phase mask)’라 하며, 이것에 빛을 조사하면 직진 방향으로 투과된 빛 이외에도 특정한 각도를 가지고 진행 모드의 1차, 2차, 및 고차 회절이 발생한다. 이렇게 회절된 빛들은 위상 마스크로부터 먼 거리에선 프라운 호퍼(fraun hoffer) 회절로 수렴되지만, 마스크 표면으로부터 근접장(proximity-field) 이하의 가까운 거리에선 서로 중첩되어 간섭을 일으킨다. 이 때 조사되는 빛의 파장이 위상 마스크의 격자 주기와 잘 커플링 될 경우, 보강간섭 및 상쇄간섭을 통하여 주기적인 3차원 분포가 생기는 현상을 탈봇 효과(Talbot effect) 또는 자가집속효과(self-focusing effect)라 하며,² 1836년 Henry Talbot에 의해 처음 발견되었지만 나노/마이크로미터 수준에서 실험적으로 증명되고 패터닝 기술로써 재해석되기까지 160년 이상의 시간이 걸렸다. 그림 1에 근접장 현미경(NSOM, WITec, Inc)을 이용하여 측정된 위상 마스크 아래에서 발생하는 3차원적인 빛의 간섭 분포를 나타내었다. 측정에 사용된 레이저의 파장은 442 nm 이고, 위상 마스크 패턴의 주기와 높이는 각각 600 nm, 330 nm 이다. 주기적인 3차원 간섭 분포 중 빛의 투과 방향으로 형성된 형성된 주기성은 탈봇 거리(Talbot distance) Z_T 로 정의되며 다음과 같다.

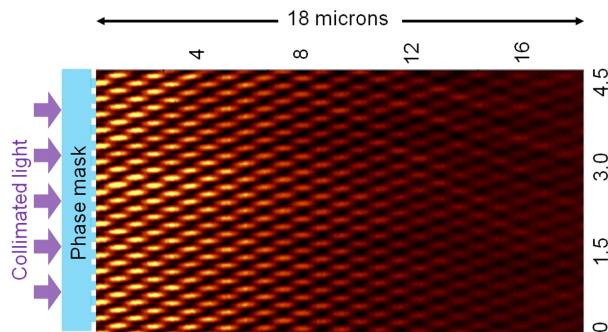


그림 1. NSOM으로 측정된 위상 마스크에 의한 간섭 패턴.

$$Z_T = \frac{\lambda}{1 - \left(1 - \frac{\lambda^2}{p^2}\right)^{0.5}} \approx \frac{2p^2}{\lambda} \quad (\text{when } \lambda/p \text{ is small})$$

이 식에서 λ 는 입사하는 빛의 파장이고, p 는 위상 마스크의 격자 주기이다. 즉, 탈봇 거리는 입사하는 빛의 파장과 위상 마스크의 패턴 주기에 의해서 결정되고, 이론적으로 마스크 사이드가 충분히 크고 물질의 흡수만 없다면 생성된 빛의 3차원 간섭 분포는 투과 방향으로 무한히 진행된다.

2.2 근접장 나노패터닝(Proximity-Field NanoPatterning, PnP)

근접장 나노패터닝은 위상 마스크에 투과되는 빛의 간섭 현상으로부터 발생된 주기적인 3차원 분포를 이용한 고분자 물질 가공 기술이다.³⁻⁵ 그림 2에 공정 과정을 도식화하였다. 먼저 표면에 요철 격자 구조가 형성된 유연한 탄성체 기반의 위상 마스크를 포토레지스트(photoresist) 위에 접촉시키면 반 데르 발스(van der Waals) 힘에 기반하여 자연적으로 포토레지스트 표면에 밀착하게 된다. 이러한 밀착 특성으로 인해, 빛을 조사할 경우 위상 마스크 바로 밑 수 μm 이하의 근접 영역에서 일어나는 광학 현상이 모두 포토레지스트 안에

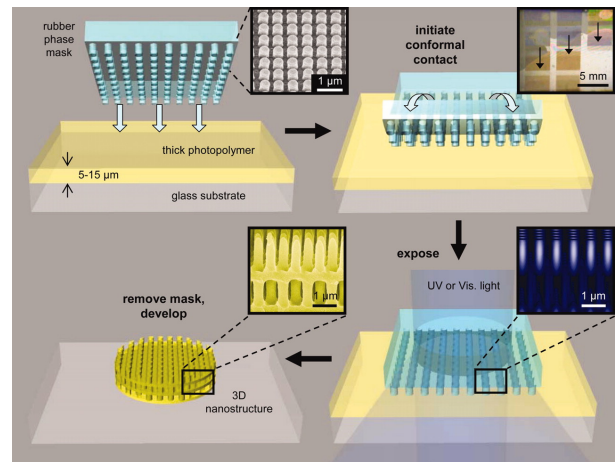


그림 2. 근접장 나노패터닝의 공정 모식도.³

서 발생하여 이를 광학 패터닝에 활용할 수 있게 된다. 마스크와 포토레지스트 사이의 밀착성은 공정 중 발생하는 외부 진동에 방해받지 않고 대면적에서 재현성 있는 패터닝을 가능하게 한다. 격자 주기와 비슷한 수준의 파장을 갖는 레이저를 위상 마스크 표면에 조사하면 탈봇 효과에 의해 3차원적인 빛의 분포가 형성되는데, 만약 SU-8(Microchem, Inc)과 같은 에폭시 기반의 음성(negative-tone) 포토레지스트를 사용한다면, 보강간섭으로 빛이 강하게 형성된 부분만 선택적으로 포토레지스트의 가교가 일어나고 상대적으로 빛이 약한 나머지 부분은 가교를 위한 노광량(exposure dose)이 충분하지 못하기 때문에 현상(developing) 과정에서 용액에 의하여 씻겨 나가게 된다. 최종적으로 건조(drying) 과정을 거치면 레이저 파장 및 위상 마스크 디자인에 따라 수 백 nm ~ 수 μm 수준의 주기적인 3차원 구조가 네트워크로 연결된 다공성 고분자 소재가 형성된다. 그림 3에 근접장 나노패터닝으로부터 형성된 다양한 형태를 갖는 3차원 구조물의 SEM 이미지를 나타내었다.³

2.3 기술적 요소

근접장 나노패터닝의 중요한 기술적 요소는 1) 콘포말 위상 마스크, 2) 감광성 물질, 3) 광원, 크게 세 가지로 분류할 수 있다. 이 요소들의 종합적인 영향에 의하여 최종적으로 형성되는 3차원 구조물의 스케일, 형태, 기능, 완성도 등이 결정된다.

2.3.1 콘포말 위상 마스크(Conformal Phase Mask)

위상 마스크 바로 밑 수 μm 이내의 근접 영역에서 발생하는

빛의 간섭 현상을 포토레지스트에 전사하기 위해선 포토레지스트 표면에 물리적으로 밀착할 수 있는 '콘포말 접촉(conformal contact)' 특성이 필요하다. 일반적으로 콘포말 위상 마스크에 사용되는 소재는 폴리디메틸실록세인(polydimethylsiloxanes, PDMS)으로 탄성계수가 약 1~10 MPa 수준으로 매우 낮아 유연하고 접착성이 있으며, 표면에너지가 약 25 mN/m에 불과하여 공정 후에 포토레지스트 표면으로부터 손상 없이 쉽게 제거할 수 있다.⁶ 이외에도 다른 성질들이 PDMS와 유사하면서도 유기용매에 대한 화학적 내성이 있는 불소화합물계의 물질(acryloxy prefluoropolyether, a-PFPE)을 이용할 수도 있다.⁷ 하지만 이러한 탄성체(elastomer) 기반의 물질들은 대체적으로 낮은 탄성계수를 갖고 있어 고 종횡비(high-aspect-ratio)의 구조물을 제작하는 데 어려움이 있는데,⁸ 이는 위상 마스크로 사용하기 위해선 반드시 해결해야 할 문제점이다. 위상 마스크에서 요철 격자 구조의 단차는 투과하는 빛의 위상 차(phase-shift)를 결정하는 중요한 요소이며, 위상 차 ϕ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n h$$

이 식에서 Δn 은 위상 마스크와 주변부 사이의 굴절률 차이, h 는 단차에 해당된다. 일반적으로 위상 차이가 π 가 될 때 패턴 해상도(resolution)가 가장 좋은 것으로 알려져 있다.⁹ 따라서 사용하는 빛의 파장에 따라 요철 구조의 단차가 최적화되어야 하며, π 만큼의 위상 차를 발현시키기 위해선 파장이 길어질수록 굴절률 차이 또는 종횡비가 커져야만 한다. 최근

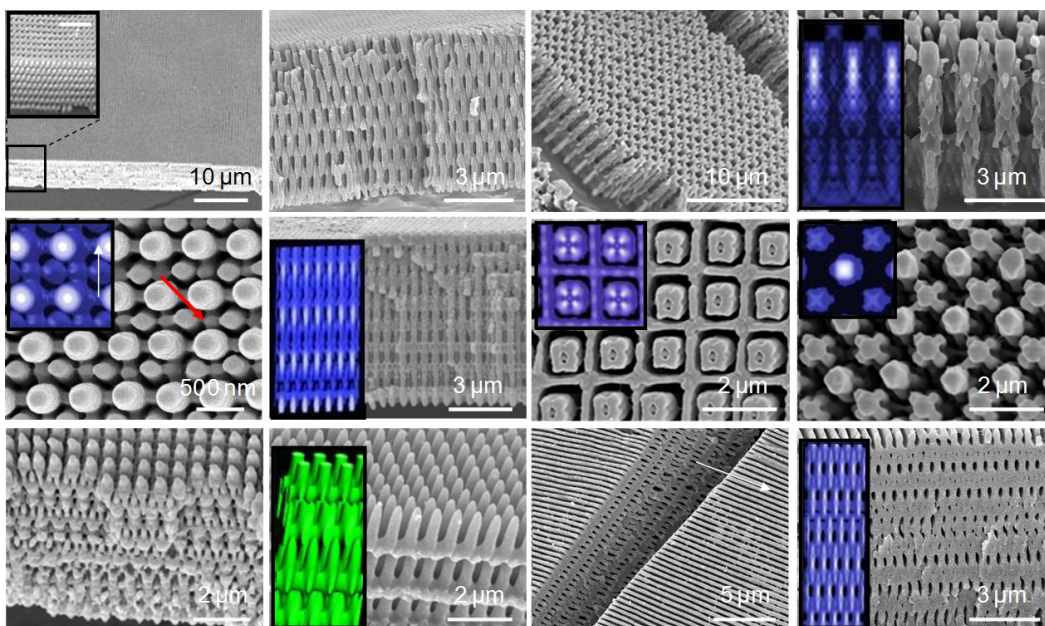


그림 3. 다양한 형태로 제작된 3차원 구조물의 SEM 이미지 및 시뮬레이션.³

본 연구 그룹에서는 탄성체 기반이 아닌 고분자 계열의 높은 탄성계수(~1.6 GPa)를 갖는 물질인 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, PUA)를 이용하여 PDMS로는 구현 불가능한 수준의 고 종횡비 나노구조물을 제작하는 데 성공하였고(그림 4), 단단한 위상 마스크 주변부를 상대적으로 유연한 접착층으로 채움으로써 근접장 나노패터닝에 응용할 수 있음을 보고하였다.¹⁰ 현재는 PUA 물질의 탄성계수를 ~100 MPa 이내로 조절하여 접착 특성을 유지하면서도 목표하는 종횡비의 나노구조물을 제작하는 연구를 진행 중이며, 이를 플랫폼으로 3차원 간섭 현상과 위상 광학의 관계를 해체하고 있다.

2.3.2 감광성 물질(Photosensitive Material)

감광성 물질은 실제 3차원 구조물이 형성되는 부분으로써 1) 감광성, 투광성, 굴절률, 광축매 확산성을 포함하는 광 특성, 2) 탄성계수, 유리전이온도를 포함하는 기계적 특성, 3) 팽윤성(swelling), 용해도를 포함하는 화학적 특성 등에 의해 패턴 해상도 및 구조적 안정성 등이 결정된다.

일반적으로 가장 많이 사용되는 물질은 에폭시 기반의 SU-8으로 빛을 받은 부분에서만 선택적으로 가교가 일어나는 음성 포토레지스트이다. SU-8은 감광성 및 해상도가 좋으며, 가교 후 탄성계수가 ~2 GPa 정도로 높아 구조적으로 안정하고, 근자외선(near-UV)부터 근적외선(near-IR)까지 넓은 영역에 걸쳐 투명한 장점이 있다.¹¹ 또한, 사용 가능한 수준의 이광자 감응성(two-photon sensitivity)이 있어 고출력 레이저를 이용하면 높은 대칭성을 갖는 광결정 제작에 응용이 가능하다.¹² 이외에도, 3차원 구조화된 SU-8은 공극(pore

space)에 전기도금(electroplating), 화학기상증착법(CVD), 원자층증착법(ALD), 솔-젤 방법(sol-gel method) 등의 기술로 산화물, 금속, 반도체와 같은 다른 물질을 채운 뒤 열처리를 통해 SU-8을 선택적으로 제거함으로써 역상의 3차원 구조체를 제작하는 주형(template)으로 이용될 수 있다.¹ 다만, SU-8을 제거하는데 필요한 온도가 400도 정도로 높기 때문에 전환 가능한 물질이 고온 무기 소재로 제한되는 단점이 있다.

Diazonaphthoquinone(DNQ) 기반의 양성 포토레지스트(positive-tone photoresist)는 주형법을 통해 물질을 전환하는데 최적의 물질이다. 대표적인 상용 레지스트로 AZ 계열의 AZ5214, AZ4620, AZ9260(Clariant, Inc) 등이 있다. 이러한 레지스트는 가교 후에도 아세톤, 에탄올, KOH 수용액 등에 의해 쉽게 제거가 되기 때문에 고온의 열처리를 필요로 하지 않는 장점이 있어, 주형법에 의해 3차원 구조로 전환 가능한 물질을 무기물에 그치지 않고 유기물까지 확장할 수 있다.¹³ 하지만, 물질 자체의 광흡수도(light absorption)가 높아 패턴 가능한 3차원 구조물의 두께가 ~3 μm 이하로 제한적이고, 현상과정에서 공정변수에 상당히 민감하게 반응하기 때문에 SU-8에 비해 기계적 안정성과 재현성에 단점이 있다.

또한, poly(methylsilsequioxane)(PMMSQ),¹⁴ polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)¹⁵와 같은 하이브리머(hybrimer) 계열의 감광성 물질은 3차원 패터닝 후 열처리를 통하여 유기물을 제거하면 곧바로 세라믹 물질로 전환되기 때문에 고온의 다공성 소재 또는 고굴절률 광결정 등으로 응용될 수 있다. 이외에도 특정 파장의 빛에 반응하여 분자구조가 변하는 메커니즘으로 패터닝 되는 아조고분자(azopolymer),¹⁶

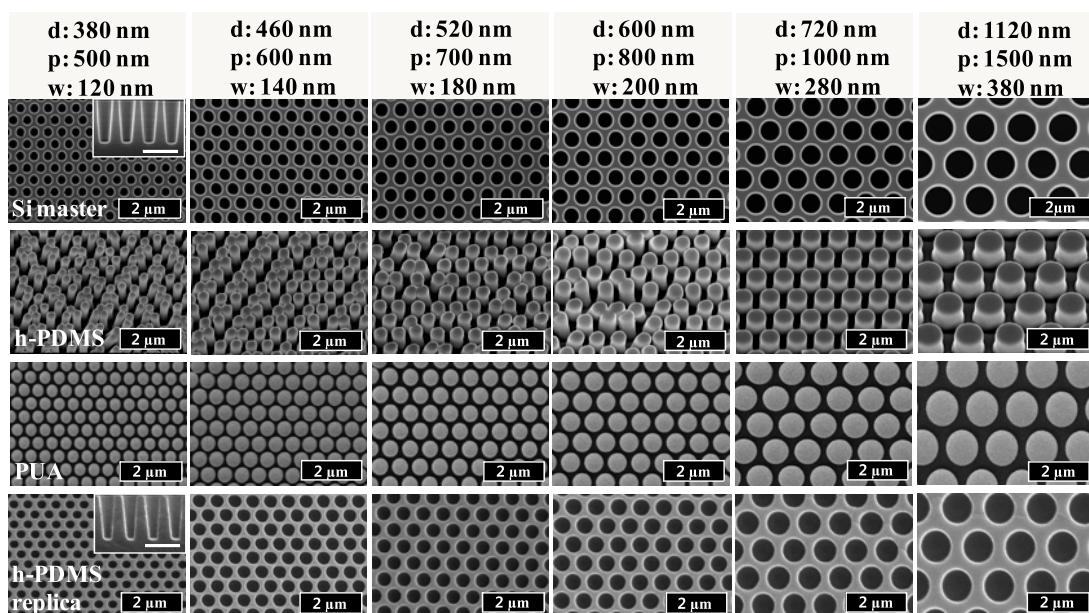


그림 4. 결함없는 고 종횡비 위상 마스크의 제작.¹⁰

온도 및 pH와 같은 외부 자극에 반응성이 있어 센서로 응용 가능한 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA) 기반의 하이드로젤¹⁷ 등은 현재 기술 수준에선 해결해야 할 문제점들이 많지만 잠재적으로 3차원 패터닝에 적용 가능한 감광성 물질이다.

2.3.3 광원(Light Source)

레이저는 근접장 나노패터닝에 사용될 빛의 세기, 간섭성, 파장 등과 연관된다. 빛의 세기의 경우 공정시간을 결정하는 중요한 요소이며, 웨이퍼-스케일의 대면적 공정으로 갈수록 단위면적당 빛의 세기가 약해지기 때문에 포토레지스트의 가교를 위한 문턱 노광량(threshold exposure dose)에 도달하기 위해선 고출력의 레이저가 요구된다. 특히, 레이저 파장은 위상 마스크의 격자 주기와 상호작용하여 발생하는 회절차수 및 회절강도를 결정하고, 탈봇 효과에 의해 생성되는 3차원 간섭분포 상에서 빛의 투과 방향으로 반복되는 주기성을 결정하는 중요한 변수이다. 일반적으로 반도체용 포토레지스트의 감광 파장에 해당하는 i-line(365 nm), h-line(405 nm), g-line(436 nm)의 레이저를 사용하며, 필요에 따라 면심입방구조(face-centered cubic, FCC)와 같은 높은 대칭성의 3차원 광결정을 제작하기 위해서 장파장(700~800 nm)의 고출력 펄스 레이저를 이광자 포토레지스트와 함께 사용하기도 한다.¹²

2.4 응용

3차원 나노패터닝 기술이 다양한 신소재 및 차세대 응용 소자를 구현하는 데 실제로 적용되기 위해서는 1) 구조의 다양화, 2) 물질 전환, 3) 대면적화, 크게 세 가지 측면에서 접근하여야 한다. 근접장 나노패터닝의 경우, 위상 마스크 소재 및 광학 설계를 통하여 다양한 3차원 구조물을 형성할 수 있고, 고분자 주형으로부터 금속, 산화물, 반도체와 같은 기능성 물질로 전환될 수 있으며, 위상 마스크의 크기를 확장함으로써 웨이퍼-스케일의 3차원 구조물을 단 한 번의 노광으로 제작할 수 있다. 이러한 장점들을 기반으로 근접장 나노패터닝으로 제작된 3차원 구조물이 미세유체 시스템, 광학 코팅, 광결정, 광촉매, 신축성 소재, 태양전지와 같은 다양한 응용에 성공적으로 적용된 사례들에 대해 소개한다.

2.4.1 미세유체 시스템(Microfluidic System)

미세유체 시스템은 소량의 유체의 흐름을 이용하여 시료를 반응(reacting), 필터링(filtering), 혼합(mixing), 분리(separating) 시킬 수 있는 총체적 시스템을 말한다. 이러한 소자는 외부의 동력원으로부터 힘을 받아 작동하는 능동형과 소자 내부에 삽입된 구조적 특성을 이용하여 작동하는 수동형으로 나눌 수 있다. 수동형 시스템의 경우 외부의 동력원이 필요 없는 큰 장점이 있으나, 능동형 시스템에 비해 효율이 낮고

마이크로 크기의 작은 채널 안에 기하학적인 구조를 형성하기 어려운 근본적인 문제가 있다. 이에 따라, 본 연구진과 UIUC의 John Rogers 교수팀은 근접장 나노패터닝을 이용하여 복잡한 3차원 나노구조물을 단 한 번의 노광으로 미세 채널 안에 손쉽게 형성하고, 높은 효율을 갖는 혼합기(mixer) 또는 필터(filter)로 응용될 수 있음을 증명하였다.¹⁸ 그림 5에 100 μm 너비의 구불구불한(serpentine) 마이크로 채널 안에 형성된 3차원 나노구조물을 이용하여 성공적으로 작동하는 미세유체 소자를 나타내었다. 1 μm 크기 이하의 기공들로 이루어진 3차원 다공성 네트워크는 유체의 혼합과 흐름을 효과적으로 만들어 낮은 레이놀즈 수(Reynolds number)에서도 높은 효율을 나타낸다. 또 다른 응용으로 MIT의 Edwin Thomas와 Patrick Doyle 교수팀은 미세유체 시스템에 액상의 포토레지스트를 흘려줌으로써 근접장 나노패터닝을 이용하여 3차원 마이크로입자를 연속적으로 제조하는 기술을 개발하였다.¹⁹ 최근에는 프리즘 간섭 리소그래피,^{20,21} 정렬된 미세입자의 전사(transfer) 기술을²² 이용한 3차원 나노구조물 제작을 통해 이와 유사한 미세유체 시스템으로 응용하는 연구들이 보고되었다.

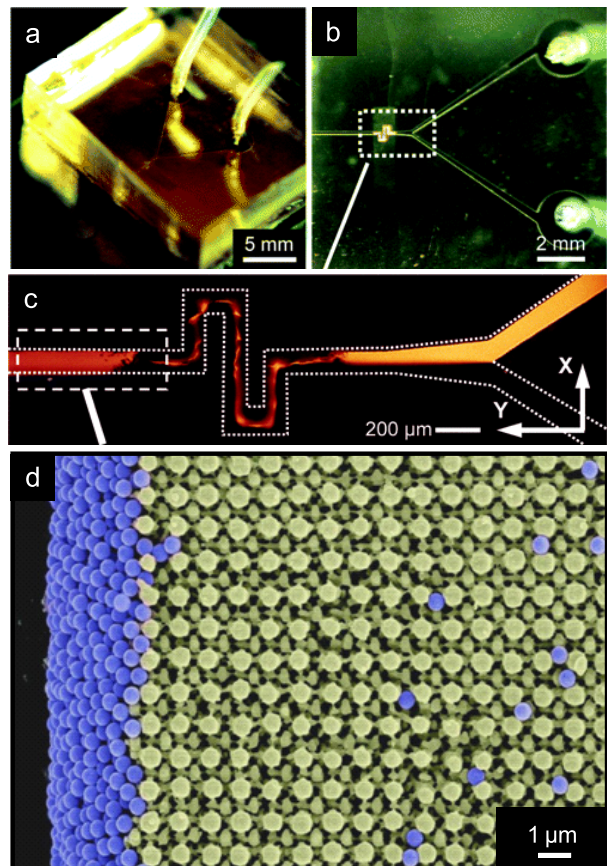


그림 5. (a)~(b) 3차원 나노구조 채널이 형성된 미세유체 소자, (c) 형광 염료(rhodamine)가 포함된 유체의 혼합성 검증을 위한 공초점 현미경 이미지, (d) 필터 기능.^{5,18}

2.4.2 광학 코팅(Optical Coating)

일반적으로 복잡한 3차원 다공성 구조를 가지게 되면 물질 내부에 존재하는 수 많은 산란 경계(scattering boundary)로 인해 입사하는 빛이 반복적으로 불규칙하게 산란된다. 이러한 산란성을 이용하면 가시광~근적외선 영역에 걸쳐 높은 산란성을 나타낸다. 본 연구진은 3차원 구조물의 두께를 변화시켜 산란층의 개수를 제어함으로써 연속적으로 투광성이 조절된 광학 필름을 구현할 수 있음을 증명하였다.²³ 그림 6에 다양한 두께의 3차원 나노구조물의 SEM 이미지와 광학 특성에 대해 나타내었다. 이러한 원리를 이용하면 근접장 나노패터닝을 이용해 가시광 영역에서 빛의 대부분을 투과하는 반사방지막(anti-reflection coating)부터 단 1% 미만의 빛만을 투과하는 산란막(scattering film)까지 다양한 투광성을 갖는 광학 소재를 구현할 수 있다.

2.4.3 밀도 경사형 구조재료(Density-Gradient Structural Materials)

빛이 투과할 때 위상 마스크로부터 형성되는 3차원 간섭 분포의 초점 심도(depth of focus)는 물질의 흡수만 없다면 위상 마스크 디자인을 변수로 자유롭게 조절 가능하다. 반대로, 물질이 빛을 흡수하는 성질이 있다면 3차원 간섭 분포는

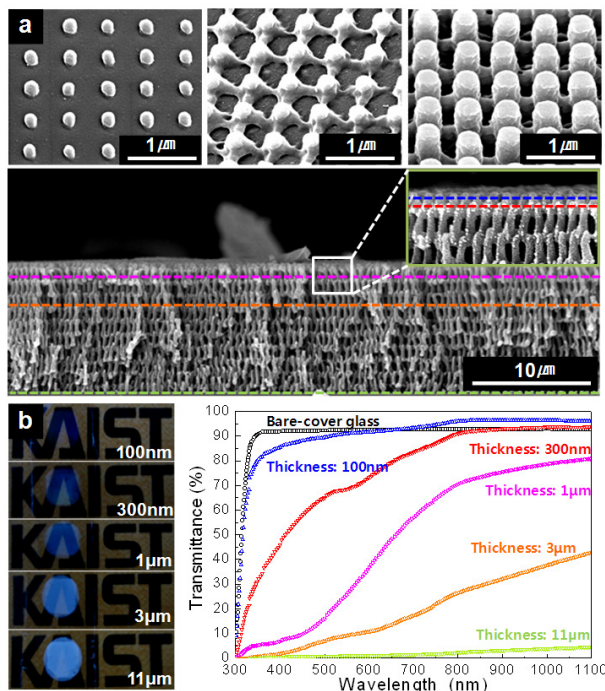


그림 6. (a) 다양한 두께의 3차원 나노구조물, (b) 투광성 비교.²³

투과 방향으로 거리에 따라 점차 약해지게 된다. 이러한 특성을 이용하면 다공성이 연속적으로 조절된 밀도 경사형 3차원 구조(density-gradient 3D structure)를 구현할 수 있다.²⁴ 감광성 물질의 광흡수도에 따라 밀도 경사형 3차원 구조의 두께가 결정되며, 인위적으로 광흡수제를 첨가함으로써 그 두께와 경사 정도를 제어할 수 있다. 물질의 광흡수성 이외에도 입사하는 광원의 영향에 의해 밀도 경사형 구조가 형성되며, 빛의 간섭성, 평행성, 입사각 등을 조절하면 밀도 경사의 정도를 제어할 수 있다.²⁵ SU-8의 경우 355 nm 파장 기준으로 광흡수계수(absorption coefficient)가 약 22.4/mm 정도로 특수한 프리즘 시스템을 이용하면 패터닝 가능한 두께를 mm 수준까지 확장할 수도 있으나, 일반적으로 20 μm 이상의 두께부터 밀도 경사가 발생하기 시작하며 최대 100 μm 정도의 두께까지 3차원 패터닝이 가능하다. 그림 7에 근접장 나노패터닝으로 제작된 밀도 경사형 3차원 구조를 나타내었다. 이와 같은 밀도 경사형 3차원 구조는 에너지 전달 모멘텀(energy transfer momentum)을 연속적으로 줄여주는 완충(buffer) 구조체로^{26,27} 화학 물질 저장 및 방출을 위한 호스트(host) 소재로 응용될 수 있다.

2.4.4 광결정(Phonic Crystals)

이광자 흡수 현상은 이광자 흡수 색소가 동시에 두 개의 광자를 흡수하여 전기적으로 여기된(excitation) 상태가 된 뒤에 흡수될 때의 에너지보다 더 높은 에너지를 가진 빛을 방출하고 다시 바닥 상태로 돌아가는 현상을 말한다.²⁸ 이 때 방출된 단파장의 빛을 광개시제(photoinitiator)가 흡수하여 라디칼(radical)로 변환됨으로써 연속적인 고분자 중합반응을 일으킨다. 이광자 흡수 현상을 이용할 경우 초점 스팟(focal spot)이 일광자 흡수 시 보다 국부적인 영역에 강하게 형성되기 때문에 레이저 파장 이하의 정밀도를 얻을 수 있어서 3D 프린터에 사용되는 기반 기술인 이광자 리소그래피 또는 스테레오 리소그래피에 이용된다.²⁹⁻³¹ 이러한 현상을 근접장 나노패터닝에 응용하면 다양한 장점이 있다.¹² 패턴 해상도가 좋아지는 장점 이외에도 장파장의 레이저를 사용하게 되면 동일한 주기를 갖는 위상 마스크로부터 낮은 회절 차수가 발생하기 때문에 생성되는 3차원 구조물의 대칭성을 높일 수 있고, 빛의 투과 방향으로 탈봇 효과에 의한 격자 주기(lattice constant)가 짧아져 가시광 근접 영역에서 작동하는 광결정을 구현할 수 있다. 또한, 대부분의 포토레지스트가 자외선 영역보다는 가시광 영역에서 광흡수도가 낮기 때문에 더 두꺼운 3차원 구조물을 제작할 수 있다. 3차원 패터닝에 가장 일반적으로 사용되는 포토레지스트인 SU-8의 경우 약간의 이광자 감응성을 가지고 있어 Ti:sapphire 레이저 같이 700~800 nm 파장 영역에서 ~1 TW/cm² 수준의 높은 에너지 밀도(energy dose)를 갖는 광원만 조사된다면 충분히

가고 반응을 일으킬 수 있다. 그림 8에 이광자 근접장 나노패터닝을 통하여 제작된 FCC 구조의 3차원 광결정을 나타내었다. 이 때 사용된 위상 마스크는 주기와 높이가 각각 566 nm, 420 nm인 기둥이 사각형으로 배열된 격자가 형성되어 있고, 이를 포토레지스트 표면에 임프린트(imprint)하여 공정을 진행하였다.³² 이외에도 공정 상의 변수를 조절하여 다양한 형태의 3차원 나노구조를 제작함으로써 광결정 효율을 효과적으로 제어할 수 있다. 그림 9에 이광자 근접장 나노패터닝으로 형성된 광결정 구조의 대표적인 예로 펜로즈 준결정(penrose quasi-crystal) 디자인의 위상 마스크로부터 형성된 5-폴드 대칭성을 갖는 3차원 나노구조,³³ CVD 기술을 이용하여 물질 전환된 실리콘 3차원 구조,³⁴ 다중 노광(multiple-exposure) 시스템을 이용한 장작더미(woodpile) 구조를 나타내었다.³⁵

2.4.5 광촉매(Photocatalysts)

광촉매란 빛을 받으면 자신은 소모되지 않으면서 다른 물

질의 반응속도를 조절하는 물질이다. 광촉매 중 가장 많이 사용되는 물질은 이산화티타늄(TiO_2)으로 산화력이 2.8 V 수준으로 매우 강하고 화학 내성이 좋으며 인체에 무해한 특징이 있다. 이산화티타늄은 자외선을 받으면 전자-정공 쌍(electron-hole pair)이 형성되어 강한 산화력을 가진 $\cdot\text{OH}$ 와 $\text{O}_2\cdot$ 를 생성하고, 이것들이 유기 화합물을 분해시켜 물과 탄산가스로 변환된다. 이러한 일련의 과정들은 표면 반응에서 기인하기 때문에 나노입자, 나노와이어, 다공성 구조와 같은 형태로 이산화티타늄의 비표면적을 향상시키는 연구가 주로 진행되어 왔다. 최근 본 연구진은 근접장 나노패터닝으로 제작된 고분자 3차원 구조를 주형으로 하여, ALD 방법으로 이산화티타늄 박막을 증착시키고 주형을 제거하는 방법을 통해 3차원 나노구조화된 다공성 이산화티타늄을 제작하는 데 성공하였다.³⁶ ALD 기술은 증착되는 박막의 두께를 $\sim\text{nm}$ 수준에서 제어가능하기 때문에 다공성을 세밀하게 조절할 수 있는 장점이 있고, 3차원 구조 내부 전체에 걸쳐 결함 없이 균일한 박막을 형성할 수 있다. SU-8을 주형으로 사용할 경우 제거

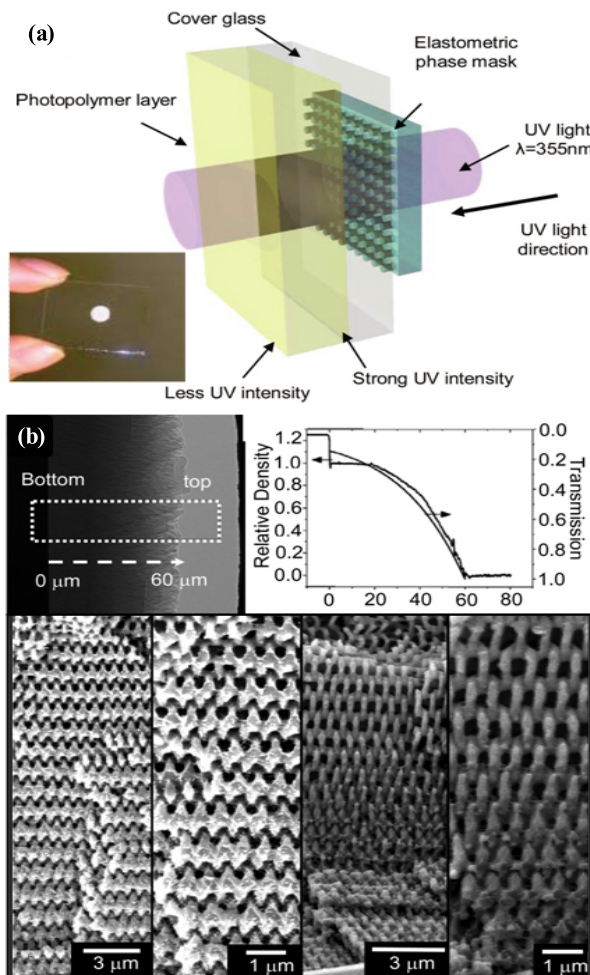


그림 7. (a) 밀도 경사형 3차원 구조 제작을 위한 근접장 나노패터닝 공정 모식도, (b) 60 μm 두께의 밀도 경사형 3차원 구조.²⁴

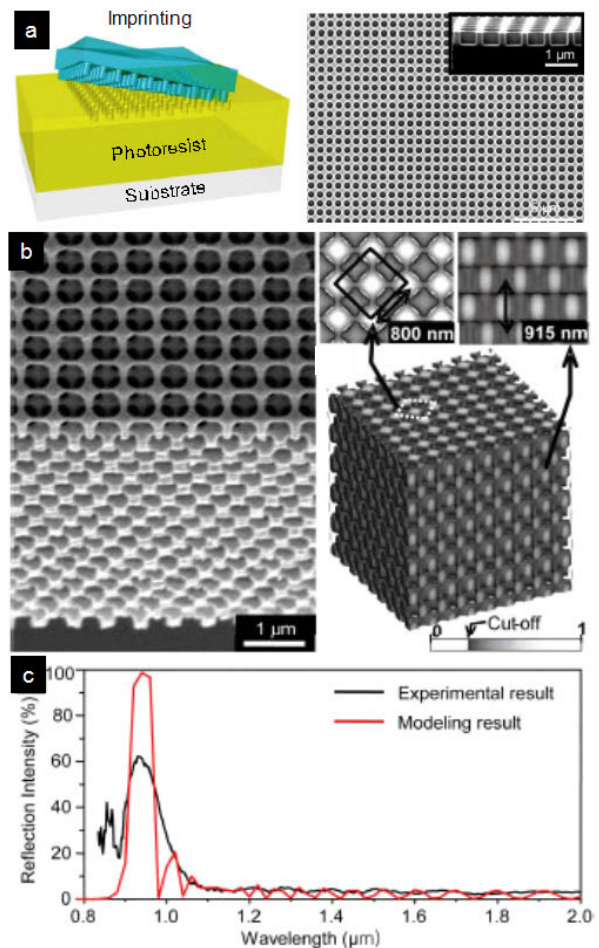


그림 8. (a) 포토레지스트 임프린팅, (b) 이광자 근접장 나노패터닝으로 제작된 FCC 3차원 구조, (c) 광 반사 특성.³²

를 위한 열처리 온도가 400~500도 정도이기 때문에 주형 제거와 동시에 저온에서 성장된 이산화티타늄 박막을 광촉매에 적합한 아나타제(anatase) 상으로 변환시킬 수 있다. 그림 10에 100 nm 이하의 벽 두께를 갖는 3차원 나노구조화된 이산화티타늄과 향상된 광촉매 특성을 나타내었다. 이렇게 제작된 소재는 상용 이산화티타늄 나노입자와 비슷한 수준의 광촉매 효율을 가지면서도, 박막 형태를 유지하고 있기 때문에 반영구적으로 재사용 가능한 특징이 있다.

2.4.6 신축성 소재(Stretchable Materials)

3차원 나노패터닝 기술의 개발은 광결정, 음극물질과 같은 이론적인 광학적 초물질을 실험적으로 구현하기 위해 시작되었지만, 3차원 나노구조화된 소재는 이외에도 음의 푸아송비(poisson ratio), 음자 밴드갭(phononic bandgap), 높은 비에너지 흡수(specific energy absorption), 초열전도성(super-thermoelectricity)과 같은 기계적으로도 흥미로운 특성들을 나타낸다.³⁷ 최근 본 연구진은 유기용매에 쉽게 제

거가 가능한 DNQ 기반의 양성 포토레지스트를 10 μm 이상의 두께로 3차원 패터닝하는데 성공하여, 이를 주형으로 활용함으로써 탄성체 기반의 소프트한 물질을 3차원 나노구조화하는 기술을 보고하였다.³⁸ 이 소재는 인장응력이 작용할 때 어망이 늘어나는 것과 비슷한 원리로 3차원 네트워크를 이루는 수 많은 나노 크기의 탄성적인 연결부위가 인장 방향과 평행하게 회전하면서 물질 고유 한계 이상의 초신축성을 가지게 된다. PDMS를 사용할 경우 박막 전체에서 3차원 구조가 차지하는 비율에 따라 절대값으로 최대 60% 이상 신축성이 향상되는 것을 실험적으로 보고하였고, 이 수치는 구조의 최적화를 통해 더 향상될 수 있다. 그림 11에 3차원 PDMS의 구조와 신축성에 대해 나타내었다. 3차원 나노구조화된 소재는 신축성과 더불어 다공성을 갖고 있기 때문에 빈 공간에 다른 기능성 물질을 채워넣으면 신축성 전도체, 신축성 자성체와 같은 다기능(multi-function)을 구현할 수 있다. 그림 12에 상온에서 액체 상태로 존재하는 전도성의 갈륨-인듐 합금을 채워넣는 방법을 통해 제작된 세계 최고 수준의 신축성 전극

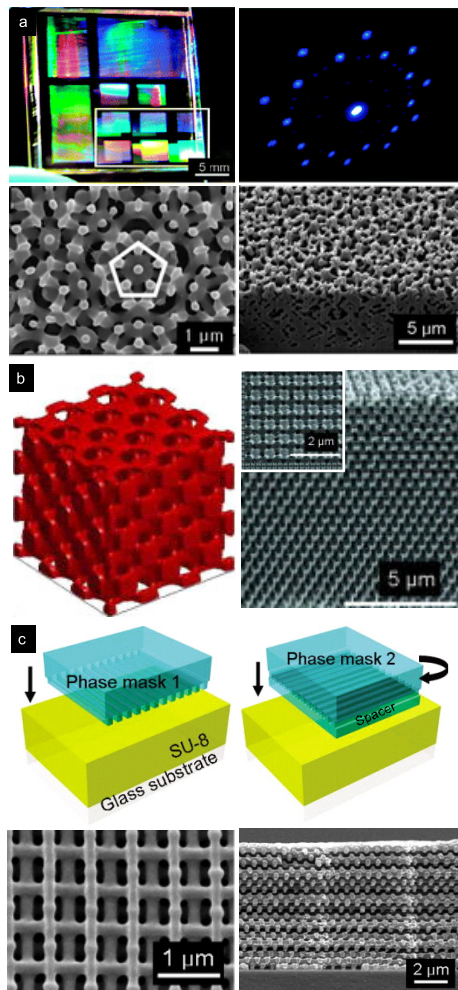


그림 9. (a) 3차원 준결정 구조,³³ (b) CVD로 물질 전환된 실리콘 FCC 구조,³⁴ (c) 다중 노광 시스템으로 제작된 정작터미 구조.³⁵

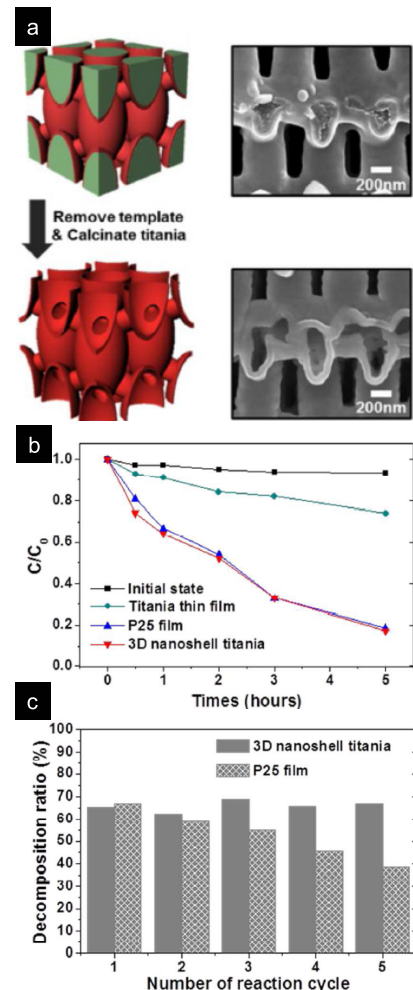


그림 10. (a) ALD를 이용한 3차원 이산화티타늄 제조, (b) 광촉매 효율 비교, (c) 상용 이산화티타늄과의 재사용성 비교.³⁶

특성과 이를 전도층으로 활용하여 220% 인장 상태에서도 성공적으로 구동하는 신축성 디스플레이 소자를 나타내었다.

2.4.7 태양전지(Solar Cells)

일반적으로 박막 태양전지는 활성층의 두께가 100 nm 수준으로 매우 얇기 때문에 태양광을 흡수할 수 있는 기회가 충분하지 못하다. 따라서 입사하는 태양광의 경로를 회절이나 산란을 통해 증가시켜 주는 광포획층이 반드시 필요한데,^{39,40} 이를 형성하려면 모듈을 제조하는 과정 중에 활성층 또는 전극에 직접 패터닝 및 에칭 공정을 진행해야만 한다. 그러나 이 과정에서 열적 손상이나 불순물 오염 등이 발생할 수 있고, 특히 유기태양전지의 경우 수분에 민감하여 진공 상태에서 유지되어야 하기 때문에 공정 상에 어려움이 있다. 또한, 낮은 공정 비용을 기반으로 가격 경쟁력이 최우선시되는 현재의 박막 태양전지 시장에 값비싼 나노패터닝 공정이 추가되는 것은 실용화 측면에서 응용성이 떨어진다. 근접장 나노패터닝의 원리인 위상 마스크에 의한 3차원 간섭 현상은

지금까지 고분자 물질을 가공하는데 주로 이용되어 왔지만, 그 현상만으로도 태양전지의 효율을 높이는 광포획층(light trapping layer)으로 응용될 수 있다.⁴¹ 콘포말 위상 마스크는 회절을 발생시킬 수 있는 완성된 광포획층으로 대부분의 표면에 밀착하는 특성이 있기 때문에 박막 태양전지의 유리 기판 표면에 탈부착 가능한 액세서리형 광학 모듈로서 제작이 가능하다. 그림 13에 실험적 개념도와 콘포말 위상 마스크에 의한 효율 향상을 나타내었다. 탈봇 효과로부터 발생하는 3차원 간섭 분포는 이론적으로 물질의 흡수만 없다면 투과 방향으로 상당 거리를 진행하기 때문에 투명한 유리판을 통과하여 활성층 안에서 빛이 강하게 집중되는 핫 스팟(hot-spot)을 형성할 수 있고, 위상 마스크의 주기와 높이를 디자인함으로써 최적의 광전변환 효율을 달성할 수 있다. 부가적으로 굴절률이 ~1.4인 PDMS 박막으로 인한 반사방지 효과까지 있어 최대 10% 이상의 광전변환 효율 향상을 달성하였다. 이러한 방식은 이미 제조된 모든 박막 태양전지 모듈에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 최근에는 KAIST 유승협

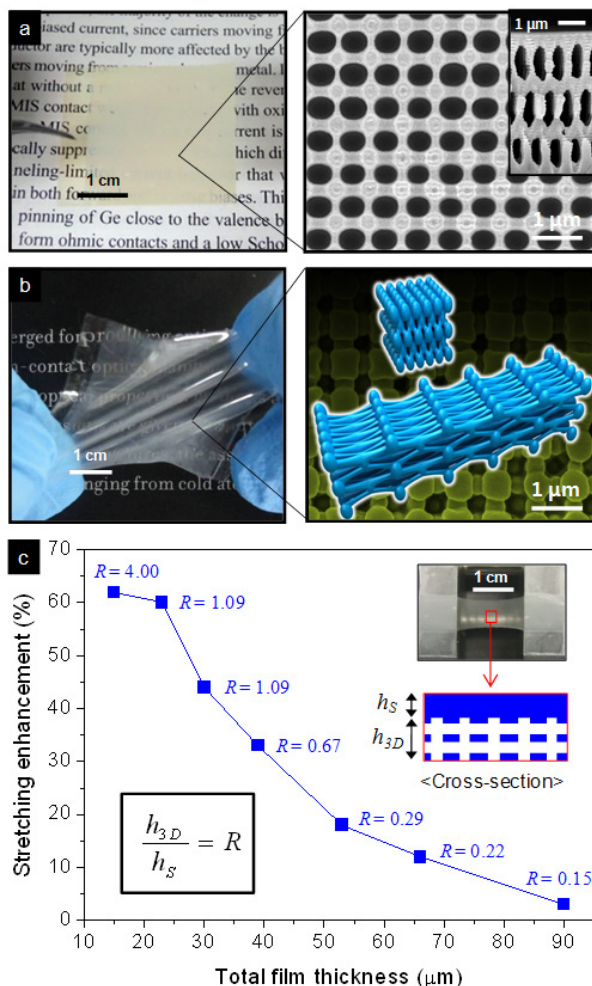


그림 11. (a) 3차원 다공성 고분자 주형, (b) 역상의 3차원 다공성 PDMS, (c) 신축성 향상 비교.³⁸

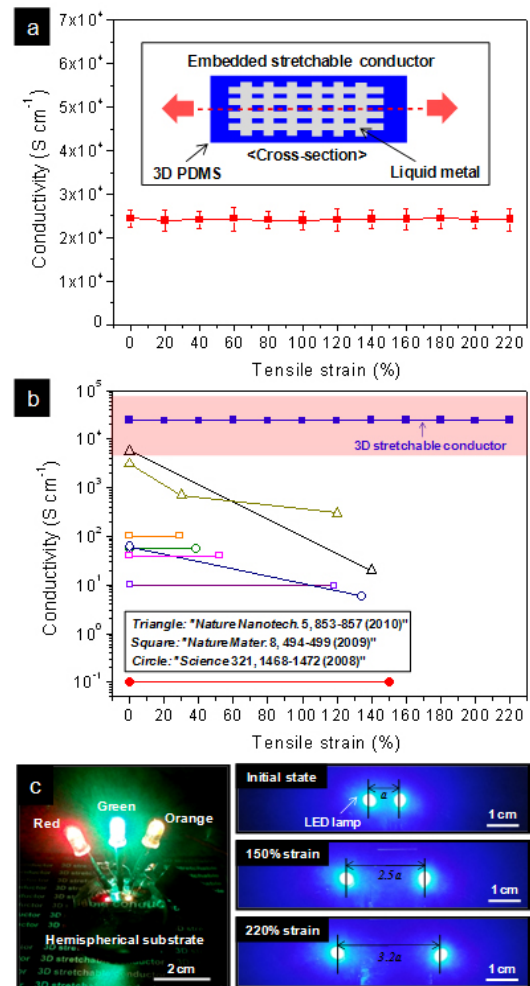


그림 12. (a) 3차원 신축성 전도체의 특성, (b) 기존 우수 연구들과의 특성 비교, (c) 유연한 신축성 LED 소자.³⁸

교수, 이정용 교수 공동연구팀에서 PDMS 표면에 랜덤 또는 그루브(groove) 패턴이 형성된 부착형 스탬프를 이용하여 이와 유사한 결과를 보고하였다.⁴²

3. 요약 및 전망

지난 10여 년간 정렬된 3차원 나노구조로부터 발생하는 새로운 광학적, 기계적, 전기적 특성을 실험적으로 구현하고 응용하기 위하여 비전통적인 방식의 다양한 3차원 패터닝 방법들이 제안되었다. 이러한 기술들을 기반으로 제작된 3차원 나노구조물이 최근에는 차세대 배터리,^{43,44} 고효율 태양전지,^{45,46} 광학 클로킹(cloaking),⁴⁷ 반도체 LED⁴⁸ 등에 다양하게 활용되며 그 중요성과 응용성이 확장되는 추세이다. 그럼에도 불구하고 이 기술들이 실용화 단계에 이르기 위해서는 아직도 해결해야 할 문제점들이 많다. 특히, 1) 구조의 다양화, 2) 물질의 기능화, 3) 대면적화라는 세 가지 측면을 만족할 수 있는 방향으로 기술을 발전시키는 것이 무엇보다 중요

하며, 연구실 수준에서의 나노 공정 기술이 아닌 산업적으로 응용 가능한 기술 개발이 요구된다. 이러한 측면에서 볼 때 향후 유전 알고리즘(genetic algorithm)과 같은 역방향 시뮬레이션을 이용하여 임의의 3차원 구조물을 형성할 수 있는 위상 마스크를 설계할 수 있다면,^{49,50} 신뢰성 있는 광학을 기반으로 하여 대면적화 및 양산에 이점이 있는 근접장 나노패터닝 기술은 3차원 신소재 및 차세대 고효율 응용소자를 제작하는 원천 기반기술로써 그 응용범위가 무궁무진할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. H. Moon and S. Yang, *Chem. Rev.*, **110**, 547 (2009).
2. M. V. Berry and S. Klein, *J. Mod. Opt.*, **43**, 2139 (1996).
3. S. Jeon, J.-U. Park, R. Cirelli, S. Yang, C. E. Heitzman, P. V. Braun, P. J. A. Kenis, and J. A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 12428 (2004).
4. S. Jeon, E. Menard, J. U. Park, J. Maria, M. Meitl, J. Zaumseil, and J. A. Rogers, *Adv. Mater.*, **16**, 1369 (2004).
5. D. J. Shir, S. Jeon, H. Liao, M. Highland, D. G. Cahill, M. F. Su, I. F. El-Kady, C. G. Christodoulou, G. R. Bogart, A. V. Hamza, and J. A. Rogers, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12945 (2007).
6. A. Bietsch and B. Michel, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4310 (2000).
7. T. T. Truong, R. Lin, S. Jeon, H. H. Lee, J. Maria, A. Gaur, F. Hua, I. Meinel, and J. A. Rogers, *Langmuir*, **23**, 2898 (2007).
8. D. Chandra and S. Yang, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1080 (2010).
9. J. A. Rogers, K. E. Paul, R. J. Jackman, and G. M. Whitesides, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 59 (1998).
10. J. Park, J. H. Park, E. Kim, C. W. Ahn, H. I. Jang, J. A. Rogers, and S. Jeon, *Adv. Mater.*, **23**, 860 (2011).
11. H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud, and P. Vettiger, *J. Micromech. Microeng.*, **7**, 121 (1997).
12. S. Jeon, V. Malyarchuk, J. A. Rogers, and G. P. Wiederrecht, *Opt. Express*, **14**, 2300 (2006).
13. J.-H. Jang, C. K. Ullal, T. Gorishnyy, V. V. Tsukruk, and E. L. Thomas, *Nano Lett.*, **6**, 740 (2006).
14. M. C. George, E. C. Nelson, J. A. Rogers, and P. V. Braun, *Angew. Chem.*, **121**, 150 (2009).
15. J. H. Moon, J. S. Seo, Y. Xu, and S. Yang, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4687 (2009).
16. H. L. Robert, P. Junyong, L. Hongwei, J. S. Daniel, J. Seokwoo, A. R. John, and S. M. Jeffrey, *Nanotechnology*, **21**, 165301 (2010).
17. J.-H. Kang, J. H. Moon, S.-K. Lee, S.-G. Park, S. G. Jang, S. Yang, and S.-M. Yang, *Adv. Mater.*, **20**, 3061 (2008).
18. S. Jeon, V. Malyarchuk, J. O. White, and J. A. Rogers, *Nano Lett.*, **5**, 1351 (2005).
19. J.-H. Jang, D. Dendukuri, T. A. Hatton, E. L. Thomas, and P. S. Doyle, *Angew. Chem.*, **119**, 9185 (2007).
20. S.-K. Lee, S.-G. Park, J. H. Moon, and S.-M. Yang, *Lab Chip*, **8**, 388 (2008).

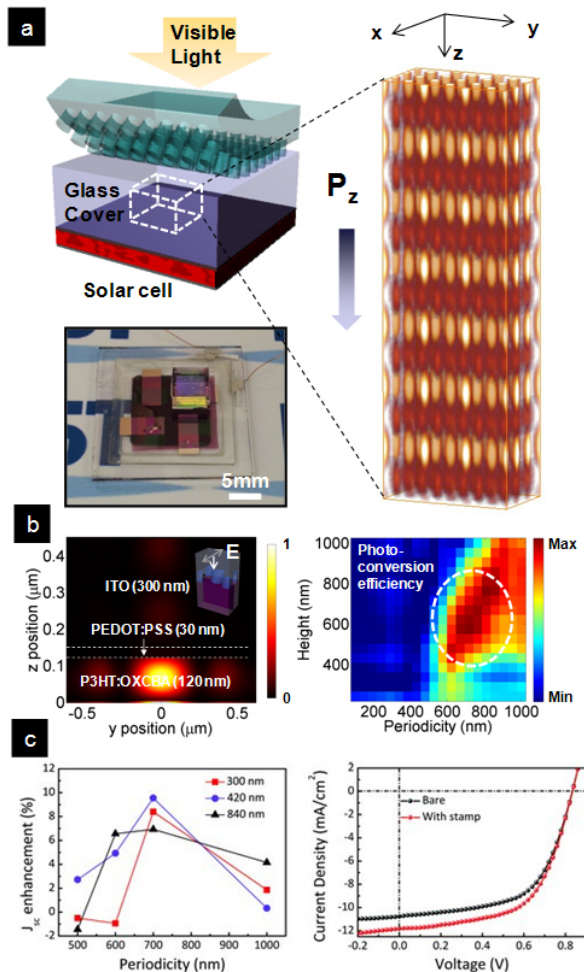


그림 13. (a) 개념도 및 시편 이미지, (b) 광 분포 및 광전변환 효율 시뮬레이션, (c) 위상 마스크의 주기와 높이에 따른 태양전지 효율 향상.⁴¹

21. S.-G. Park, S.-K. Lee, J. H. Moon, and S.-M. Yang, *Lab Chip*, **9**, 3144 (2009).
22. Z. Xiao, A. Wang, J. Perumal, and D.-P. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1473 (2010).
23. J. Park, S. Yoon, K. Kang, and S. Jeon, *Small*, **6**, 1981 (2010).
24. Y.-S. Nam, S. Jeon, D. J.-L. Shir, A. Hamza, and J. A. Rogers, *Appl. Opt.*, **46**, 6350 (2007).
25. S. Jeon, Y.-S. Nam, D. J.-L. Shir, J. A. Rogers, and A. Hamza, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 253101 (2006).
26. R. Smith, K. T. Lorenz, D. Ho, B. Remington, A. Hamza, J. Rogers, S. Pollaine, S. Jeon, Y.-S. Nam, and J. Kilkenny, *Astrophys. Space Sci.*, **307**, 269 (2007).
27. M. B. Aufderheide Iii, W. D. Brown, A. V. Hamza, H.-S. Park, H. E. Martz, B. A. Remington, J. A. Rogers, S. Jeon, and Y.-S. Nam, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **579**, 223 (2007).
28. G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, and P. N. Prasad, *Chem. Rev.*, **108**, 1245 (2008).
29. T. A. Pham, D. P. Kim, T. W. Lim, S. H. Park, D. Y. Yang, and K. S. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1235 (2006).
30. S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Nature*, **412**, 697 (2001).
31. H.-B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 786 (1999).
32. S. Jeon, D. J. Shir, Y. S. Nam, R. Nidetz, M. Highland, D. G. Cahill, J. A. Rogers, M. F. Su, I. F. El-Kady, C. G. Christodoulou, and G. R. Bogart, *Opt. Express*, **15**, 6358 (2007).
33. D. Shir, H. Liao, S. Jeon, D. Xiao, H. T. Johnson, G. R. Bogart, K. H. A. Bogart, and J. A. Rogers, *Nano Lett.*, **8**, 2236 (2008).
34. D. Shir, E. C. Nelson, Y. C. Chen, A. Brzezinski, H. Liao, P. V. Braun, P. Wiltzius, K. H. A. Bogart, and J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 011101 (2009).
35. D. J. Shir, E. C. Nelson, D. Chanda, A. Brzezinski, P. V. Braun, J. A. Rogers, and P. Wiltzius, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, 783 (2010).
36. C. Ahn, J. Park, D. Kim, and S. Jeon, *Nanoscale*, Online published (2013).
37. J.-H. Lee, J. P. Singer, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **24**, 4782 (2012).
38. J. Park, S. Wang, M. Li, C. Ahn, J. K. Hyun, D. S. Kim, D. K. Kim, J. A. Rogers, Y. Huang, and S. Jeon, *Nat. Commun.*, **3**, 916 (2012).
39. S. Basu Mallick, N. P. Sergeant, M. Agrawal, J.-Y. Lee, and P. Peumans, *MRS Bull.*, **36**, 453 (2011).
40. H. A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010).
41. J. K. Hyun, C. Ahn, H. Kang, H. J. Kim, J. Park, K.-H. Kim, C. W. Ahn, B. J. Kim, and S. Jeon, *Small*, **9**, 369 (2013).
42. C. Cho, H. Kim, S. Jeong, S.-W. Baek, J.-W. Seo, D. Han, K. Kim, Y. Park, S. Yoo, and J.-Y. Lee, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **115**, 36 (2013).
43. J. H. Pikul, H. Gang Zhang, J. Cho, P. V. Braun, and W. P. King, *Nature Commun.*, **4**, 1732 (2013).
44. H. Zhang, X. Yu, and P. V. Braun, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 277 (2011).
45. A. Mihi, C. Zhang, and P. V. Braun, *Angew. Chem.*, **123**, 5830 (2011).
46. C.-Y. Cho and J. H. Moon, *Adv. Mater.*, **23**, 2971 (2011).
47. D. Chanda, K. Shigeta, S. Gupta, T. Cain, A. Carlson, A. Mihi, A. J. Baca, G. R. Bogart, P. Braun, and J. A. Rogers, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 402 (2011).
48. E. C. Nelson, N. L. Dias, K. P. Bassett, S. N. Dunham, V. Verma, M. Miyake, P. Wiltzius, J. A. Rogers, J. J. Coleman, X. Li, and P. V. Braun, *Nat. Mater.*, **10**, 676 (2011).
49. J. W. Rinne, S. Gupta, and P. Wiltzius, *Opt. Express*, **16**, 663 (2008).
50. S. Gupta, J. W. Rinne, T. C. Galvin, K. A. Arpin, D. Dregely, H. Giessen, J. G. Eden, P. Wiltzius, and P. V. Braun, *Lasers and Electro-Optics(CLEO), 2012 Conference on*, 6-11 May, 2012.