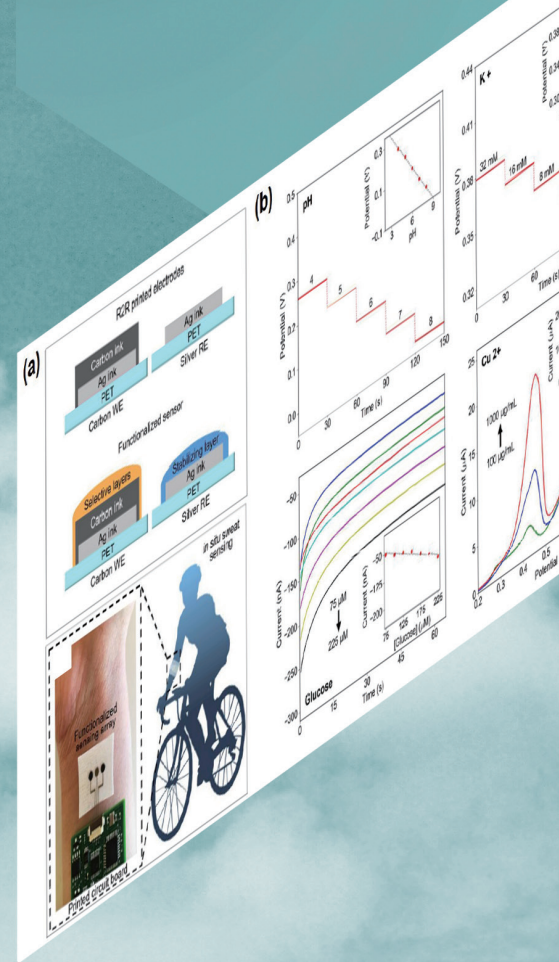
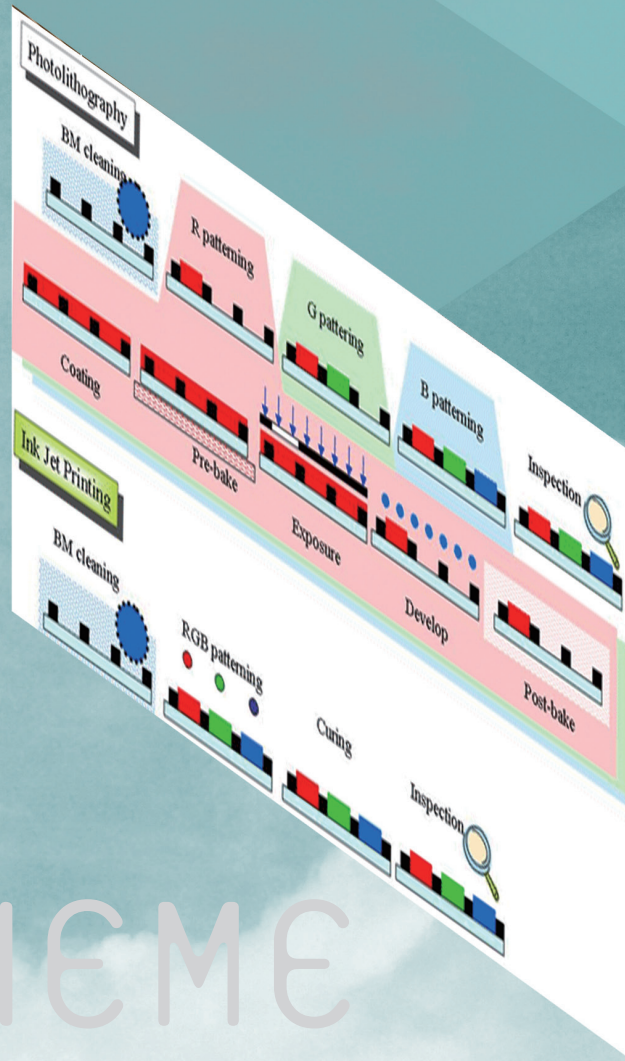


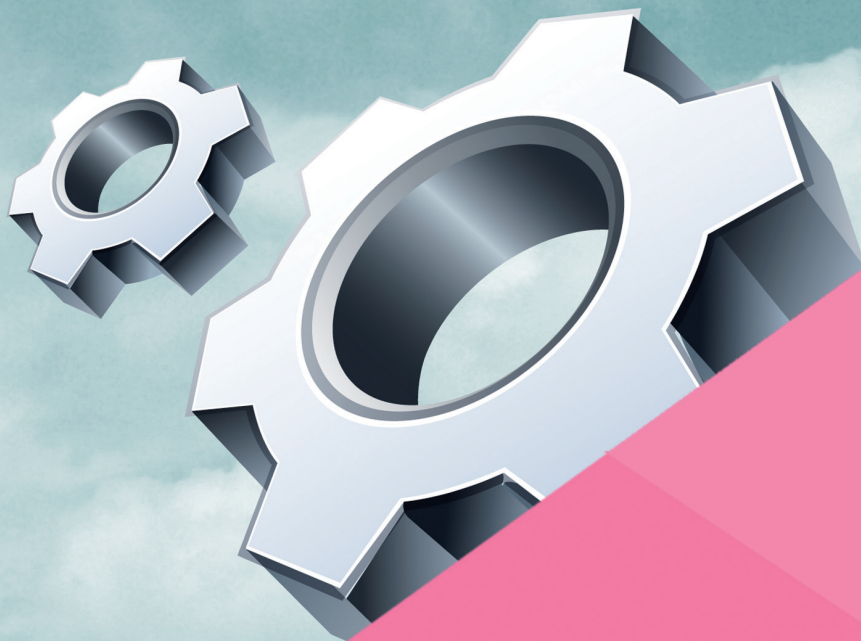
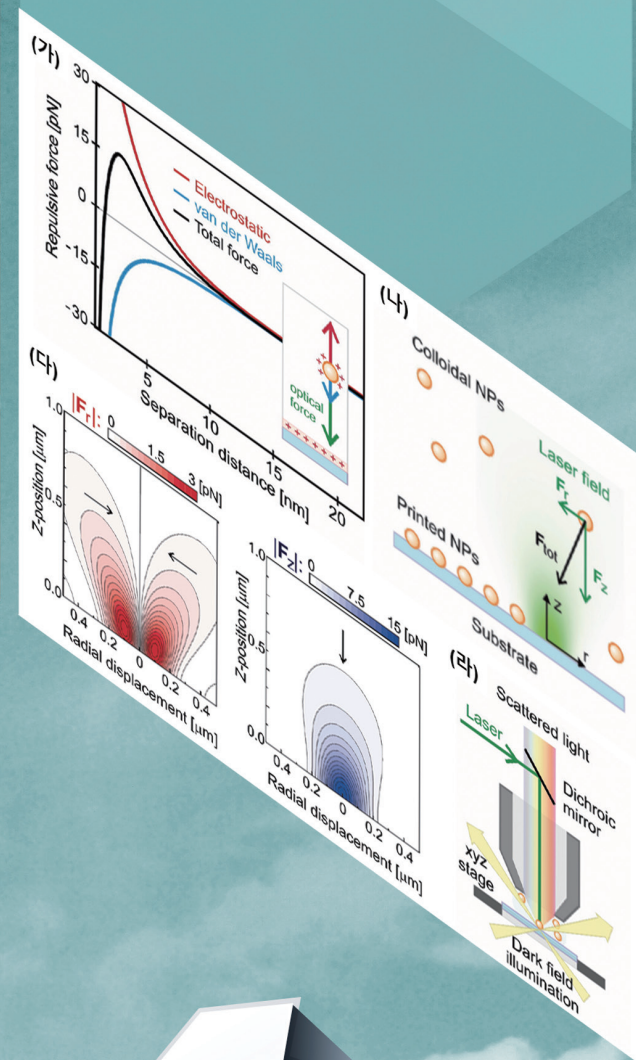
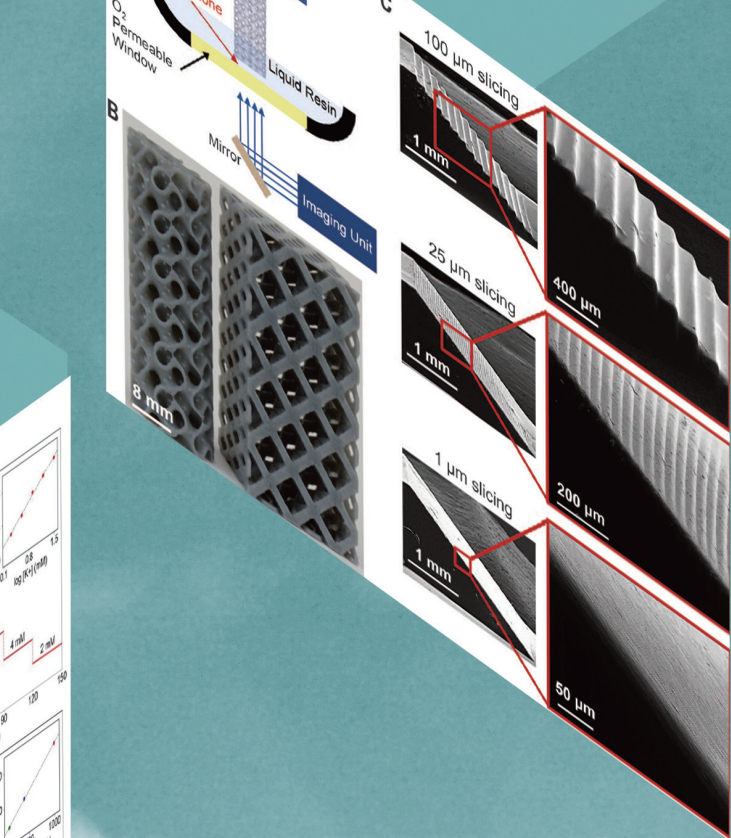
THEME

Printing for Micro/nano-fabrication

● 담당위원 : 고승환 교수(서울대)

- THEME 01 잉크젯 프린팅 기반의 마이크로 패터닝 기술
- THEME 02 마이크로/나노 프린팅 공정을 활용한 웨어러블 센서 제작 기술
- THEME 03 3D 프린팅에서 마이크로 패터닝 기술
- THEME 04 개별 나노물질의 선택적 배치를 위한 레이저 프린팅 기술
- THEME 05 용액공정 기반 박막 형성법과 레이저 디지털 패터닝 공정을 이용한 전극 프린팅 기술





권진형 한국생산기술연구원 선임연구원

| e-mail : jhs0909k@kitech.re.kr

고승환 서울대학교 기계공학과 교수

| e-mail : maxko@snu.ac.kr

이 글에서는 잉크젯 프린팅 기술을 이용한 마이크로 패터닝 기술의 발전 과정과 관련 전자 소자의 제작 공정을 간략하게 소개하고자 한다.

잉크젯 프린팅은 전기를 가하면 부피가 변하는 압전 물질이나 용액의 열팽창으로부터 발생하는 압력을 이용하여 용액을 미세한 물방울(Droplet)로 만들고, 이를 초당 수백 번 수준으로 분사해 원하는 패턴(Pattern)을 원하는 위치(Drop-on-demand)에 직접 형성하는 기술이다. 마이크로-나노 크기의 미세 패턴을 만드는 데 보편적으로 사용되는 포토리소그래피(Photolithography) 공정 기술과 비교하여, 잉크젯 프린팅 공정은 비 진공(non-vacuum), 대기압 환경에서의 공정이 가능하기에 더 빠른 공정 프로세스의 구성이 가능하다는 장점이 있다(그림 1). 또한, 재료의 소모를 최소화할 수 있는 장점이 있기에 매우 경제적인 공정이라는 특징이 있다. 현재 잉크젯 기술은 반도체, 디스플레이 분야에서 활발히 적용되고 있으며, 향후 인쇄회로기판(PCB), 터치스크린, 태양전지, 바이오센서 등의 제작에도 충분히 적용이 가능할 것으로 기대된다. 이 글에서는 잉크젯 기술을 활용한 마이크로 패터닝과 이와 관련된 기술 발전의 흐름을 간략하게 살펴보고자 한다.

잉크젯 공정은 ‘잉크’라는 용액 기반의 재료가 필수적으로 이용되는 공정이다. 잉크젯 공정에서는 금속 나노 입자가 분산된 금속 잉크(Ink)나 금속 전구체

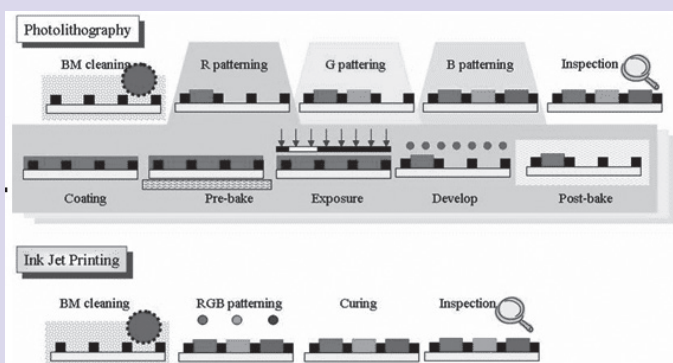


그림 1 포토리소그래피 공정과 잉크젯 프린팅 공정의 비교

(Precursor) 용액을 사용하여 공정을 진행할 수 있다. 잉크젯 공정은 잉크가 갖는 농도, 점성, 표면 장력, 기판과의 (표면에너지 차이에 따른) 상성 등과 같은 여러 가지 물리적 특성이 출력 결과물에 큰 영향을 끼친다. 가령, 고농도의 잉크 용액은 용액 내의 높은 물질 함량 덕분에 우수한 특성의 결과물을 얻을 수 있다. 하지만 잉크의 유동이 떨어지고 점성이 높아지기에 잉크젯 노즐(Nozzle)에서 노즐 막힘(Clogging) 현상이 발생할 수 있고, 잉크 용액의 과다 토출로 인해 미세 프린팅이 어려울 수가 있다. 따라서 잉크젯 공정 기술의 발전 못지 않게, 잉크 소재의 개발이 매우 중요하다.

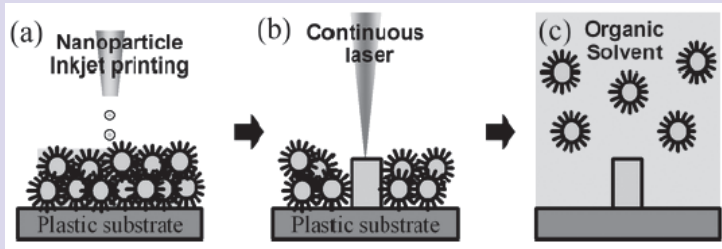


그림 2 잉크젯 공정을 이용하여 금속 나노 입자를 플라스틱 기판 위에 위치시킨 뒤, 정밀한 레이저 공정을 통해 필요한 부분만 소결시키고 나머지 부분은 용액으로 씻어 탈락시켜 금속 전극을 제작하는 공정에 대한 개요도.

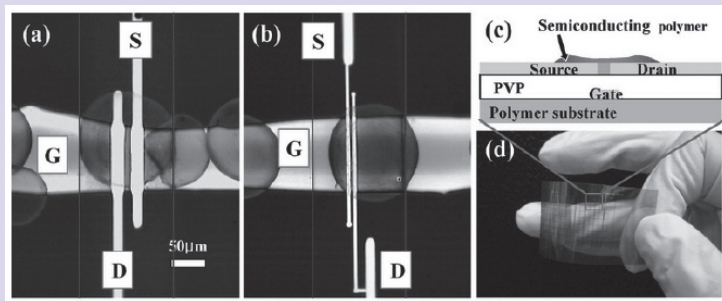


그림 3 잉크젯과 레이저 공정을 이용하여 제작한 유기물 트랜지스터. 공정 순서는 다음과 같다. 우선 Polyimide 필름 위에 잉크젯 공정으로 금속 나노 입자를 프린팅한다. 그 후, 레이저 공정으로 Source/Drain을 제작한다. 그리고 다시 잉크젯 공정을 이용하여 필요한 위치에 P3HT를 떨어뜨려 활성층(Active Layer)을 형성한다. 이때, PVP는 절연층(Dielectric Layer)으로 사용되었다.

잉크젯 공정 기술과 레이저 공정 기술을 활용한 전자 소자의 제작

일반적으로 금속 나노 입자가 분산된 용액을 사용하여 잉크젯 공정을 진행한 뒤, 잉크상의 용액을 기화시키고 금속 나노 입자 간의 네킹(Necking)을 목적으로 한 열처리 공정(소결 : Sintering)이 필요하다. 이때 열처리 온도는 보통 200℃ 이상의 고온 환경을 사용하며, 이는 고온에서 쉽게 변형되는 특성을 갖는 플라스틱 소재의 기판을 사용하는 유연한(Flexible) 전자 소자의 제작에 적절하지 않은 공정이다. 레이저는 상온, 대기압 조건에서 공정이 가능하고, 정밀하고 신속한 공정이 가능하다. 게다가 레이저는 초점 크기

에 한정되는 범위에만 국부적으로 열을 발생시키기 때문에 기존의 열처리 공정에서 발생할 수 있는, 전체 기판의 열처리에 따른 손실을 최소화 할 수 있다는 장점을 갖고 있다(Nanotechnology, 18, 345202, 2007). 따라서 잉크젯 공정 기술과 레이저 공정 기술을 결합하여 플라스틱 기반 위에 기초적인 전자 소자를 제작하는 연구가 진행된 바 있다.(그림 2)

위의 공정 기술을 활용하여 아래와 같은 유기물 트랜지스터 소자를 유연 기판 위에 제작하여 미래 전자 소자의 제작 공정에 잉크젯과 레이저를 이용한 공정 기술이 활용될 수 있음을 보였다.(그림 3)

잉크젯 공정 기술을 활용한 3D 구조체의 제작

금속 나노 입자 용액과는 달리 금속 전구체 용액은 금속 이온이 분산된 잉크로, 따라서 노즐 막힘과 같은 현상이 거의 발생하지 않는다. 산화아연(ZnO)은 전 처리된 시드층(Seed Layer) 위에서만 성장하는 특징을 갖는 재료로, 마이크로 크기를 갖는 산화아연 3D 구조체를 추가적인 열수화합반응(Hydrothermal) 공정을 통해 성장시킬 수 있다. 즉, 잉크젯 공정 기술을 활용하여 원하는 위치에 산화아연 시드층을 형성시켜 전처리하고, 이후 산화아연 전구체 용액을 이용한 열수화합반응 공정을 이용하면, 시드층이 형성된 자리에만 마이크로 크기의 산화아연 나노구조체를 선택적으로 성장시킬 수 있다.(그림 4)

본 연구에서는 위의 기술을 바탕으로 반도체 특성을 갖는 산화아연 나노구조체의 전기적 물성을 활용하여 박막 트랜지스터로의 제작과 자외선 영역 대의 빛에 감응하는 광학적 성질을 이용하여 자외선의 유/

무를 확인할 수 있는 마이크로 사이즈의 자외선 센서로 제작되었다.(Nanoscale Research Letters, 8, 489, 2013)

전기수역학 젯 (Electrohydrodynamic Jet) 프린팅 기술을 활용한 미세 패턴의 구현

전기수역학 젯 프린팅은 미세한 프린팅 패터닝을 구현하기 위해, 현 미국 Northwestern 대학교 John A. Rogers 교수 연구팀에서 개발된 공정 기술로, 잉크젯 공정 기술에서 한 단계 나아간 특징을 갖는 기술이다. 잉크를 이용한 미세 패턴의 구현은 단순히 잉크 노즐을 작게 만드는 것만으로는 달성할 수 없다. 왜냐하면, 노즐의 크기가 작아질수록 토출(Ejection)되는 용액의 양이 적어지고, 이때, 용액을 기관 쪽으로 떨어뜨리는 중력보다 용액이 갖는 표면 장력의 힘이 더 크게 작용하게 된다. 따라서 노즐에서 토출된 용액은 결국 중력에 의해 떨어질 때까지 큰 물방울이

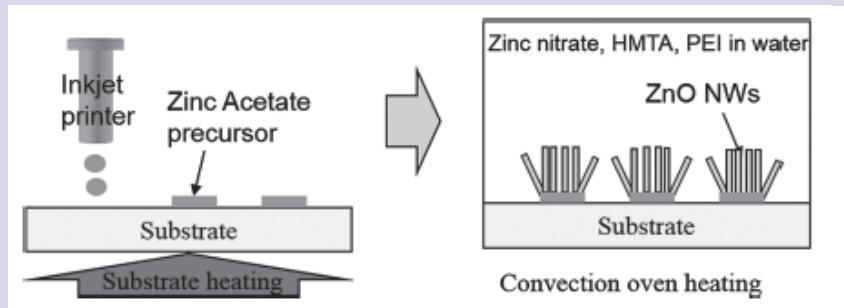


그림 4 아연 아세테이트 용액을 잉크로 사용하여 산화아연 시드층을 형성한 후에 산화아연 전구체 용액에 담가 열수화합반응 합성을 진행하였다.

형성된다. 결국, 필요한 위치에서 프린팅이 되지 않거나 지나치게 큰 용액이 떨어져 매크로(Macro) 패터닝이 만들어지는 등 원하지 않는 프린팅 특성을 갖게 된다. 전기수역학 젯 프린팅은 노즐과 기관 사이에 고전압의 전기장(Electric Field)을 형성시켜 용액을 토출시키는 방법을 사용하여 위의 문제를 해결하고자 하였다.(그림 5)

전기장의 특성에 따라 프린팅 품질이 좌우되는데 짧은 펄스(Pulse)를 갖는 교류를 걸어주게 되면 점(Dot) 프린팅을 특성을 보이며, 긴 펄스나 직류 조건에서는 선(Line) 프린팅 특성을 나타낸다. 이외에도

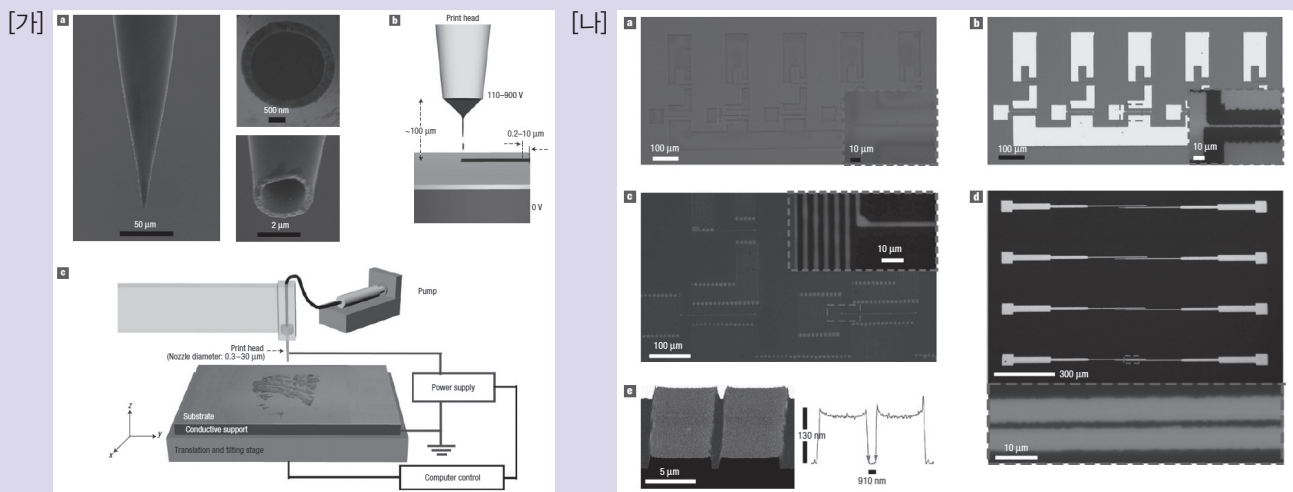


그림 5 [가] 전기수역학 젯 프린팅 노즐(a), 전기수역학 젯 프린팅 노즐과 기관 사이의 거리와 전기장 조건에 대한 모식도(b), 개략적인 전기수역학 젯 프린팅 기기의 구성도(c). [나] 전기수역학 젯 프린팅을 이용하여 구현한 수 마이크로의 미세 패터닝

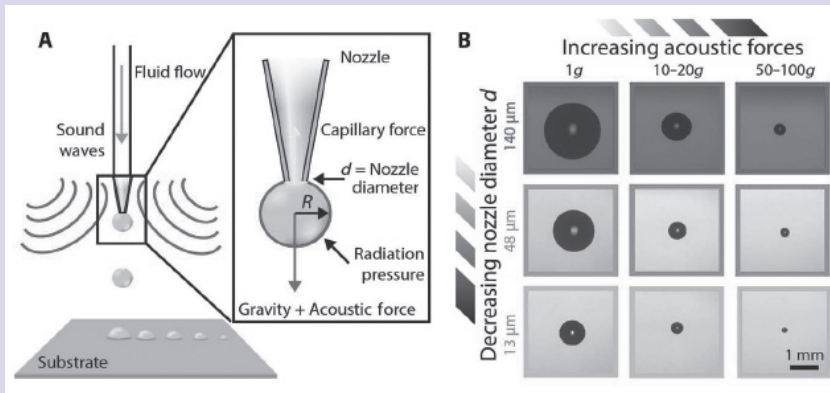


그림 6 (A) 음향 영성(Acoustophoretic) 프린팅 기술의 원리, (B) 노즐과 음향 크기에 따른 다양한 크기의 프린팅 형상

프린팅 기기의 스테이지(Stage) 운용 조건 및 걸어주는 전기장 크기와 같은 운용 조건의 변화에 따라 수 마이크로 이하의 미세한 패턴링이 가능하다는 특징을 갖는다.(Nature Materials, 6, 782-789, 2007)

음향영성 프린팅(Acoustophoretic Printing) 기술을 이용한 다양한 잉크 소재 프린팅

최근 미국 하버드 대학교의 Jennifer A. Lewis 교수 연구팀은 음향영성 프린팅이라는 기술을 소개하였다. 미세한 잉크 용액을 전기장을 이용하여 프린팅하는 전기수역학 젯 프린팅과는 달리 음향 영성 프린팅은 노즐 끝부분에 있는 잉크 용액에 음파를 가하여 잉크를 토출시키는 기술을 도입하였고, 특히 노즐의 크기나 음파의 크기에 따라 다양한 크기의 잉크 용액이 토출되는 프린팅 특징을 보여주었다.(그림 6)

본 연구에서는 꿀, UV 폴리머, 바이오 잉크, 물, 액

체 금속(EGaIn) 등 다양한 점성을 갖는 물질을 프린팅하는 기술을 선보였는데, 이는 잉크젯이나 전기수역학 젯 프린터 등 기존의 잉크젯 관련 기기 등에서는 쉽게 적용할 수 없었던 물질들이었다(Science Advances, 4, eaat1659, 2018). 특히 높은 점성을 갖는 잉크 물질일수록 고 특성의 소자를 제작할 수 있기에 앞으로의 발전 방향이 기대되는 프린팅 기술이다.

정리 및 결론

잉크젯 기술의 지속적인 발전으로 과거 수십 마이크로(μm) 크기의 선폭 공정에서 현재 수 마이크로에 대응하는 선폭의 공정이 가능하다. 하지만, 이러한 기술이 양산 수준으로까지 근접하려면 아직도 많은 발전과 연구 개발이 필요하다. 잉크젯 기술은 Drop-on-Demand의 공정 특성이 있고, 대면적에 적합한 공정 기술이다. 하지만 잉크젯 기술은 잉크 소재에 대한 프린팅 특성 의존, 미세한 패턴 구현의 어려움 등의 한계도 보인다. 따라서 지속적인 잉크젯 기술의 발전과 더불어 레이저와 같은 잉크젯의 단점을 보완할 수 있는 기술과 적절히 융합된다면 향후 인쇄 전자 기술의 대표 기술로서 발전 가능성이 크다고 할 수 있겠다.

이 글에서는 용액 공정 기반의 직접 프린팅 공정(Direct Printing Process)을 활용한 미세패턴 제작 및 웨어러블(Wearable) 센서로의 응용 기술 동향에 대해 소개하고자 한다.

21세기 4차 산업혁명 시대에 들어 프린팅(Printing) 공정 기반 웨어러블(Wearable) 센서 제작 연구는 여전히 활발하게 진행되고 있다. 상온에서 쉽고 빠르고 직접(Direct Writing) 미세 패턴을 제작할 수 있다는 장점을 활용하여 이제는 연구실 단위를 넘어 우리의 실생활에 적용 가능한 센서 제작에 활용되고 있다. 현재 대부분의 웨어러블 센서는 포토리소그래피(Photo-Lithograph) 공정을 기반으로 하여 다양한 미세

패턴 및 전자회로를 제작하고 있다. 포토리소그래피 공정의 경우, 각 단계별 공정이 복잡하고 고가의 재료 및 장비가 필요하다. 또한 각 공정별 재료 소모가 크다는 단점이 있다. 그러나 용액 공정을 기반으로 하는 프린팅 공정은 상대적으로 미세 패턴을 위한 고가의 진공(Vacuum), 증착 장비가 필요하지 않고 재료 절감 및 공정 효율이 높다. 또한, 저·고분자 등의 복합물질 사용이 가능하다. 마지막으로 상온에서 모든 공정이 가능하며 미세 패턴을 위한 별도의 마스크(Mask)를 필요로 하지 않는 장점을 갖는다.(그림 1)

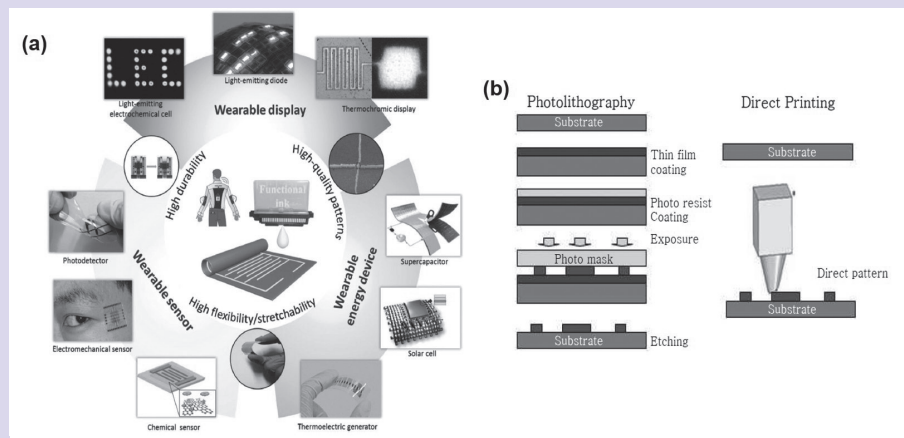


그림 1 (a) 프린팅 공정을 활용한 다양한 웨어러블 센서 제작[M. Gao et al., Inkjet printing wearable electronic devices, Journal of Materials Chemistry C, 5, 2971–2993, 2017], (b) 포토리소그래피 공정과 프린팅 공정의 비교[Y. Lee et al., Printable Materials and Technologies in Korea-Focused on Ink-jet and Roll to Roll(R2R), Journal of KWJS, 29, 1, 2011]

웨어블 센서에 적용 가능한 미세 마이크로/나노 패턴 제작을 위해 사용되는 대표적인 프린팅 공정은 잉크젯(Inkjet), 노즐(Nozzle), 스크린(Screen), 롤투롤(Roll-to-Roll), 삼차원(3D) 프린팅 공정 등이 있다. 잉크젯 공정의 경우, 나노입자로 이루어진 액젓 상태의 잉크(ink)를 노즐을 통해 분사하는 방식으로 방울(Drop-On-Demand)을 유연 기판(Flexible substrate)에 분사하여 미세 패턴을 만든다. 다른 프린팅 공정들에 비해 재료의 소모가 적고 여러 공정을 한 번의 프린팅으로 제작할 수 있어 공정수를 대폭

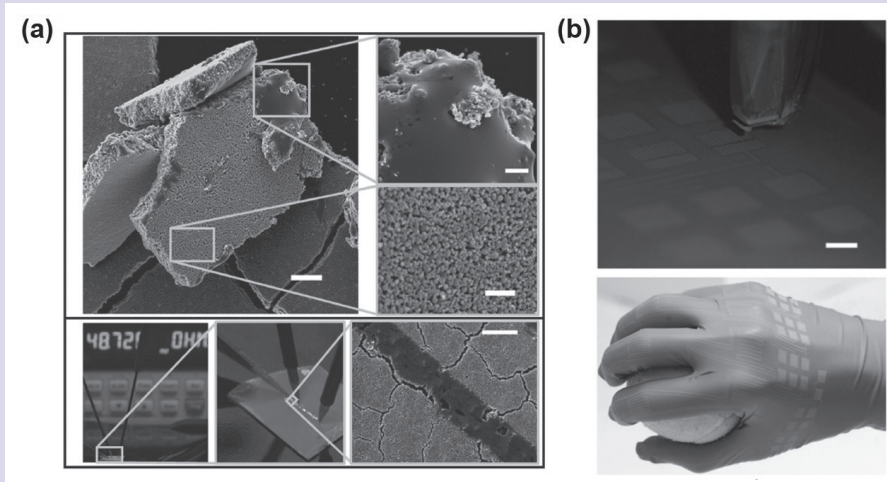


그림 2 (a) 잉크젯 프린팅 나노 입자의 기계적 소결, (b) 이를 활용한 미세 패턴 제작[J. W. Boley et al., Mechanically Sintered Gallium-Indium Nanoparticles, Advanced Materials, 27, 2355-2360, 2015]

및 입체적 시각적 효과를 얻는데 활용된다. 볼투를 공정의 경우 유연 기관을 롤 사이에 통과시켜 미세 패턴을 제작하는 방식으로 패턴의 두께(Thickness) 조절이 용이하며 패턴의 위치나 범위를 정밀 조절 가능하다. 이 글에서는 이와 같이 마이크로/나노 미세 패턴을 제작하는데 사용되고 있는 프린팅 공정을 활용한 웨어러블 센서 제작 동향에 대해 살펴본다.

잉크젯 공정 기반 웨어러블 센서 제작

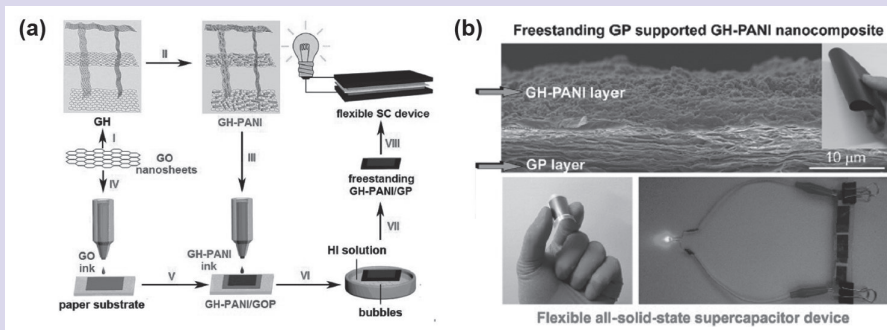


그림 3 (a) 그래핀과 잉크젯 공정 이용, (b) 유연 에너지 저장 소자 제작[K. Chi et al., Freestanding Graphene Paper Supported Three-Dimensional Porous Graphene-Polyaniline Nanocomposite Synthesized by Inkjet Printing and in Flexible All-Solid-State Supercapacitor, ACS Applied Materials and Interfaces, 2014]

절감할 수 있다. 이로 인해 비용이나 시간을 절감할 수 있어 경제성이 높다. 노즐 프린팅은 잉크젯 프린팅에 비해 연속적(Continuous)인 공정이다. 각 방울을 이어 미세한 선 혹은 면 패턴을 제작하는 데 활용된다. 이는 잉크젯 프린팅에 비해 미세 패턴이 표면 장력(Surface tension)의 영향을 적게 받을 수 있는 장점이 있다.

스크린 공정의 경우, 노즐을 사용하지 않기 때문에 재료 선택이 다른 프린팅 공정들에 비해 용이하다. 또한 미세 패턴을 두껍게 제작할 수 있어 기계적 안정성

리 공정 동안 나노입자들 사이에 채워져 있는 유기물들이 증발되고 입자간 서로 녹아 붙어 전체 패턴의 기계적 강성이 높아진다. 현재 후처리 공정으로 열적(Thermal), 기계적(Mechanical) 공정들이 많이 사용되고 있다. 더불어, 웨어러블 센서 제작을 위해 사용되는 대부분의 유연 기관은 고분자 재료로 이루어져 고온에서 쉽게 변형이 일어난다. 이를 해결하기 위해 순간적인 열로 고분자 기관에 열적 손상 없이 나노입자를 소결(Sintering)할 수 있는 레이저 공정도 개발되고 있다.

미국 퍼듀대학교(Purdue University) Rebecca K. Kramer 연구실은 기계적 소결을 활용하여 잉크젯 공정 기반 미세 패턴 제작 기술을 소개했다. 또한 다양한 미세 패턴을 유연 기판 위에 성공적으로 전사함으로써 웨어러블 센서로서 응용 가능성을 보였다.(그림 2)

탄소 기반의 차세대 물질로 각광을 받고 있는 그래핀(Graphene)도 잉크젯 공정에 적용되어 웨어러블 센서 제작에 활용되고 있다. 산화 그래핀 전극 위에 폴리머 물질을 전사하여 다층 구조의 복합재료를 제작하였다. 후처리를 통해 액체를 제거한 고체만으로 이루어진 유연 에너지 저장 소자(Supercapacitor) 제작 기술이 소개되었다.(그림 3)

스크린 프린팅 공정을 활용한 스마트 웨어러블 센서 제작

최근 미국 노스웨스턴(Northwestern) 대학의 John A. Rogers 교수 연구팀은 스크린 프린팅 공정을 사용하여 자외선(Ultraviolet, UV) 센서를 제작 기술을 소개하였다(그림 4). 스크린 프린팅 공정은 별도의 노즐이 사용하지 않기에 노즐 막힘 현상(Clogging)으로부터 자유롭고 노즐이 필요한 프린팅 공정들에 비해 다양한 재료를 사용할 수 있는 장점을 가진다. 이를 이용하여 햇빛 세기에 따라 다른 색을 띄는 물질을 적용하여 사람이 실시간으로 받고 있는 UV 세기를 실시간으로 모니터링 할 수 있는 기술을 개발하였다.

일본 도쿄대학교 Takao Someya 교수 연구팀은 탄소 나노튜브를 스크린 프린팅 공정에 적용하여 전도성을 가지는 폴리머 기반 복합재료 제작 기술을 소개했다. 또한 전도성 폴리머가 높은 인장력에 안정적인

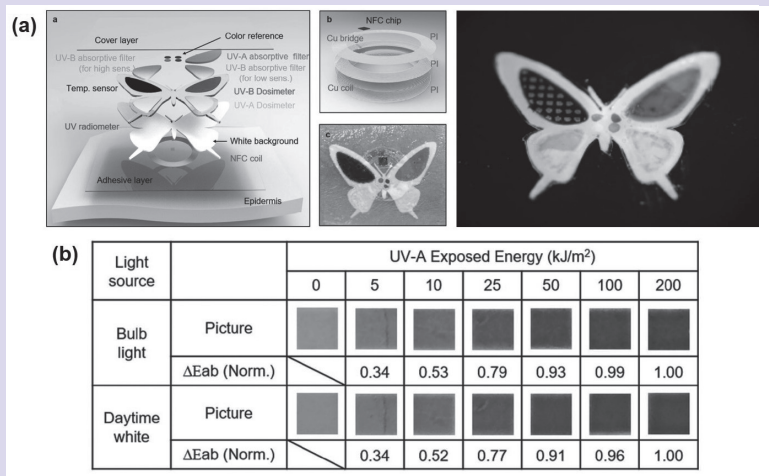


그림 4 (a) 스크린 프린팅 공정을 활용한 UV 센서 제작, (b) 빛의 세기에 따라 색이 달라지는 물질 사용[H. Araki et al., Materials and Device Designs for an Epidermal UV Colorimetric Dosimeter with Near Field Communication Capabilities, Advanced Functional Materials, 27, 2017]

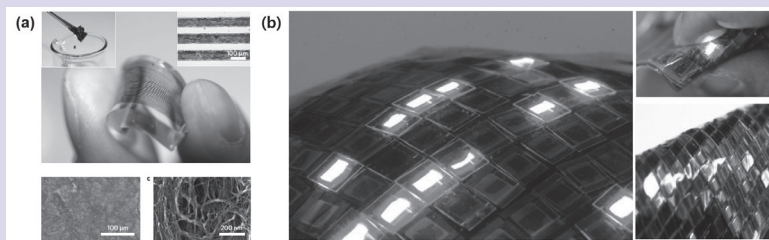


그림 5 스크린 프린팅 공정을 이용한 웨어러블 발광 다이오드 제작[T. Sekitani et al., Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors, Nature Materials, 8, 2009]

특성을 이용하여 각각의 전도성 폴리머 위에 유기물을 도포하여 발광 다이오드를 제작하였다. 이 기술은 향후 프린팅 공정을 활용하여 웨어러블 디스플레이(Display) 분야에 응용 가능성을 제시하였다.(그림 5)

롤투롤 프린팅 공정 기반 웨어러블 센서 제작

롤투롤 프린팅 공정은 대량 생산에 용이한 장점을 가지고 있어 프린팅 전자소자 제작에 활발히 응용되고 있는 공정이다. 롤투롤 공정은 유연 기판에 잉크를 전사하는 방법에 따라 그라비아(Gravure), 플렉소(Flexo), 오프셋(Offset) 방식으로 나뉜다. 그라비아

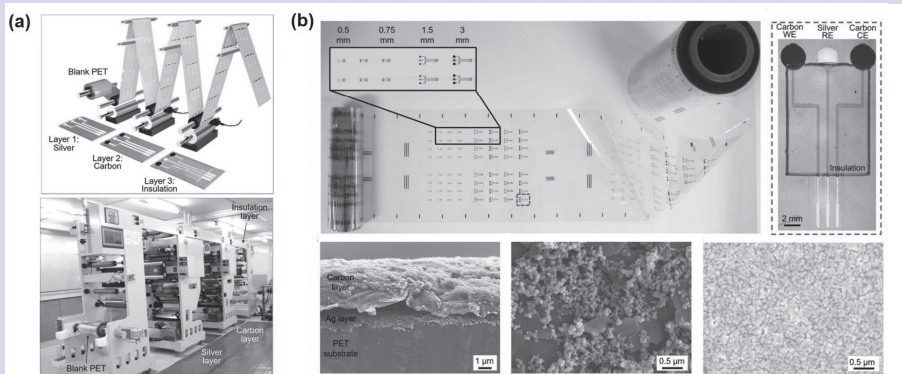


그림 6 (a) 그라비어 롤투롤 공정의 개략도 및 실제 사진, (b) 롤투롤 공정을 이용한 유연 소자 제작[M. Bariya et al., Roll-to-Roll Gravure Printed Electrochemical Sensors for Wearable and Medical Devices, ACS Nano, 2018]

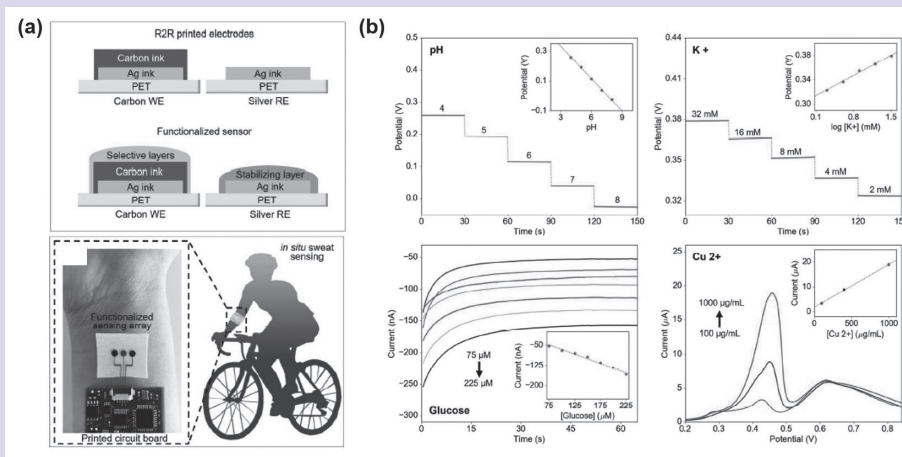


그림 7 (a) 그라비어 롤투롤 공정 기반 웨어러블 센서, (b) 땀 센서를 이용하여 땀에 포함되어 있는 pH, K⁺, Glucose, Cu²⁺ 성분 검사[M. Bariya et al., Roll-to-Roll Gravure Printed Electrochemical Sensors for Wearable and Medical Devices, ACS Nano, 2018]

공정의 경우 물의 미세 패턴을 오목하게 만들어 잉크가 오목한 부분을 채워 유연 소자에 프린팅 되는 방식이며 이와 반대로 볼록한 패턴을 가진 롤을 이용하는 방식이 플렉소 공정이다. 오프셋 공정의 경우, 공정 중간에 블랭킷 덮개(Blanket Cylinder)를 추가하여 좀 더 정밀한 패턴이 가능한 프린팅 공정이다.

미국 버클리 공대(UC Berkeley) Ali Javey 교수 연구팀은 그라비어 프린팅 공정을 활용하여 사람 피부

혹은 옷에 부착하여 땀의 성분을 분석하여 사람의 건강을 진단할 수 있는 의료용 땀 센서 제작 기술을 소개하였다.(그림 6, 7)

정리 및 결론

지금까지 마이크로/나노 미세 패턴 제작을 위한 다양한 프린팅 공정 동향에 대해 살펴보았다. 아울러, 공정 개발과 동시에 실생활에 적용 가능한 다양한 센서 혹은 제품 제작으로 응용 연구가 확대되고 있는 것을 알 수 있다. 이를 토대로 4차 산업 유연 소자 연구 분야에서 프린팅 공정은 지속적으로 중요한 연구 분야를 차지할 것으로 기대된다. 향후 응용 분야의 확대를 위해서는 용액 공정이 가지고 있는 한계를 극복해야 한다. 예를 들어 양질의 나노물질 잉크 확보, 후처리 공정에 대한 연구가 수반되

어야 한다. 그러나 지금까지 그랬듯 지속적인 연구를 통해 기존의 문제점을 조금씩 해결한다면 더 많은 분야로의 응용이 가능하다. 특히, 앞으로 사람의 건강 신호를 실시간으로 모니터링 할 수 있는 웨어러블 유연 소자에 대한 응용 연구, 인체 친화적 물질의 프린팅 공정 적용이 가능하다면 의료용 센서 제작 분야로 그 이용 범위가 확대될 것이라 생각된다.

이 글에서는 여러 종류의 3D 프린팅 기술에 대해 알아보고 각 3D 프린팅 기술에서의 마이크로/나노 패터닝에 대해 소개하고자 한다.

최근 프린팅 분야에서 주목받는 연구 중 하나는 3D 프린팅 기술일 것이다. 이 3D 프린팅 기술은 오래전 RP(Rapid-Prototyping)공정으로 발전해오다가 최근에는 3D 프린팅 기술로 더 널리 알려지게 되었다. 밀링 머신이나 드릴링 머신의 경우도 3D 구조를 제작할 수 있으나 이러한 절삭 가공(subtractive manufacturing)공정의 경우는 일반적으로 3D 프린팅의 범주에 두지 않고, 적층 가공(additive manufacturing)공정의 경우만을 현재는 3D 프린팅 기술로 고려하고 있다.

이러한 적층 가공 공정을 이용하는 3D 프린팅 기술의 경우, 사용하는 재료는 대부분 플라스틱과 같은 폴리머(polymer)재질이다. 실제로 절삭 가공 공정이 대부분 딱딱한 금속 재질을 깎고 잘라 형상을 만드는데 비해 적층 가공 공정은 그 사용의 용이성 때문에 금속 보다는 액체나 젤 형태의 폴리머 재질을 이용하는 경우가 많다. 또한 적층 가공 공정을 이용하는 3D 프린팅 기술은 매우 복잡하고 매우 미세한 3D 구조물을 패터닝하고 제작할 수 있는 장점이 있으며, 무엇보다도 재료의 낭비가 절삭 가공 공정보다 현저히 적다

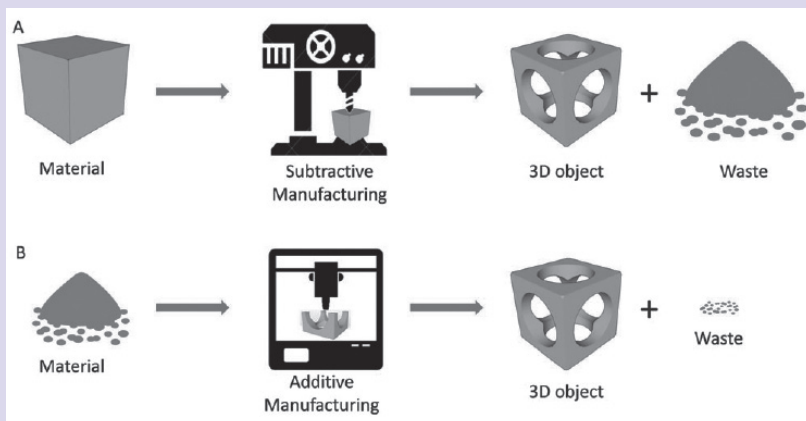


그림 1 3D 구조물 제작시 절삭 가공 공정(A)과 적층 가공 공정(B)의 공정 순서 및 차이. 최종적 산출물에서 확인 가능하듯이 절삭 가공 공정의 경우 재료의 손실이 상대적으로 많다.

는 장점이 있어 현재 적층 가공 공정을 중심으로 3D 프린팅 기술이 발전하고 있다.(그림 1)

이러한 3D 프린팅에서 사용하는 재료의 종류나 재료를 적층하는 방법, 그리고 패터닝 하는 방식에 따라 여러 가지 기술로 분류되며 이에 따라 장단점이 존재하게 되는데, 이 글에서 대표적인 3D 프린팅 기술에 대해 살펴보고 실제 이러한 3D 프린팅을 이용한 마이크로 패터닝에 대해서 알아보겠다.

3D 프린팅 기술의 대표적인 기술은 폴리머를 노즐로 사출하면서 노즐 헤드나 타겟 기판을 3차원으로 이동시켜 3차원으로 적층하여 완성하는 FDM(Fused

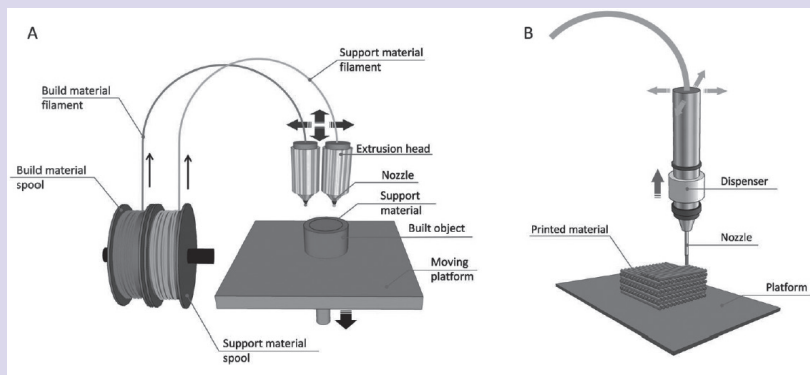


그림 2 FDM(A)과 DIW(B)공정 비교. FDM의 경우 열가소성 수지로 구성된 폴리머 필라멘트가 노즐에 공급이 되고 노즐을 뜨겁게 하여 폴리머를 녹인 뒤 3D 구조물을 제작한다. DIW의 경우 점성이 있는 폴리머 잉크를 노즐 챔버 내에 비치한 뒤 이를 노즐로 밀어내어 3D 구조물을 제작한다.

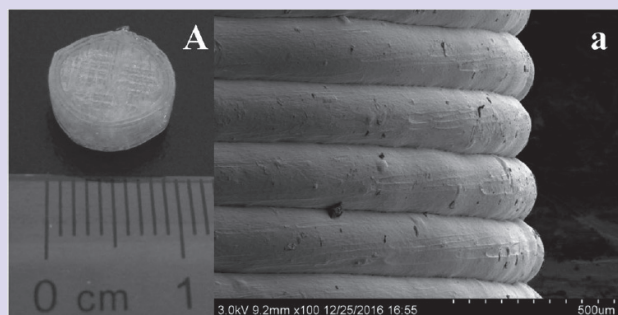


그림 3 FDM 3D 프린팅으로 제작한 패턴 형상(A)과 전자현미경 사진(B). SEM 사진에서도 확인할 수 있듯이 FDM으로 형성된 패턴은 수십 um 정도의 패턴 폭을 가진다.

Deposition Modeling)와 DIW(Direct Ink Writing)이다. 두 방식 모두 노즐에 폴리머를 공급하고 이를 직접적으로 3차원 구조물로 만들 수 있다는 면에서 유사한 점이 있으나, FDM의 경우 고체 폴리머 필라멘트를 뜨거운 노즐에 공급한 뒤 순간적으로 녹여 용융된 폴리머를 시출하여 적층하는 방식이면, DIW의 경우 액체나 용융상태의 폴리머 잉크를 그대로 적층하여 고체화 한다는 점에서 다른 면이 있다.(그림 2)

두 방식은 노즐을 이용하기 때문에 제작된 3D 구조물의 패턴 폭(width)이나 해상도(resolution)는 노즐과 사용되는 용융된 폴리머 또는 폴리머 잉크의 밀도(density), 점도(viscosity) 등에 영향을 받는다. 이는 흔히들 알고 있는 잉크젯 프린팅에서의 해상도 조건과 상

당히 유사하며, 실제로 FDM이나 DIW의 경우 그 해상도가 잉크젯 프린팅과 유사하게 수십 um 정도로(그림 3) 현재 기술 수준이라 평가되고 있다. 하지만 상용화되어 있는 3D 프린터들 중에서 상대적으로 장비의 가격이 저렴하고 재료의 낭비가 거의 없어 매우 경제적인다는 장점 때문에 현재도 많이 연구되고 있으며 널리 사용되고 있다.

한편 3D 프린팅에서 널리 쓰이는 또 다른 방식은 빛으로 폴리머를 경화시키는 방법이다. 이 기술은 3D 프린터

가 탄생한 초창기부터 지금까지 오랫동안 연구되었으며 이미 많은 부분에서 상용화된 유명한 기술로, 일반적으로 자외선(UV, ultraviolet)을 받으면 액체 상태의 광중합체 폴리머(photopolymer)가 고체상으로 경화되는 성질을 이용한다. 대표적인 광중합체 폴리머로는 치과에서도 흔히 사용하는 레진(photopolymer resin, 광경화성 수지)이 있다. 이러한 광중합체 폴리머를 이용하는 3D 프린팅 기술의 대표적인 기술은 SLA(stereolithography)이다. 액체상의 광중합체 폴리머를 직접 UV 광원으로 조명하여 패턴을 형성시키는 이 기술은 일반적으로 렌즈(lens)나 거울(mirror)과 같은 다양한 광학계를 이용하여 패턴을 형성하므로 앞선 FDM이나 DIW와 같은 스테이지 이동형 기술들에 비해 제작 속도가 매우 빠르다는 장점이 있다. 또한 광학계를 조정함으로써 패턴의 폭을 수~수십 um로 매우 작게 만들 수 있는 장점도 지닌다. 다만, 상대적으로 값비싼 광학계들을 구성해야 한다는 점과 빛에 경화되는 폴리머 재료가 한정된다는 단점도 가지고 있다.

광중합체 폴리머를 이용하는 3D 프린팅은 현재에 이르러 여러 가지 다양한 광학계나 다른 장치들과 결합되어 그림 4와 같이 빛이 아래에서 조명이 되는 CLIP(Continuous Liquid Interface Printing)이나 DMD(Digital Mirror Device)를 이용하여 2D 스캔을

한 번에 할 수 있는 DLP(Digital Light Processing)방식의 3D 프린팅 기술, 또는 잉크젯 노즐을 통해 광중합체 폴리머를 분출하면서 동시에 UV로 경화시키는 Material jetting 등의 여러 기술로 발전되고 있다.

특히 이중에서 최근에 가장 주목받고 있는 기술은 CLIP 기술이다. 기술이 소개된 것은 SLA에 비해서 오래되지 않았지만, 상용화가 빨리 진행되어 현재에 이르러 상당히 많은 회사들이 이미 3D 프린터를 제품으로 많이 출시하였다. SLA의 단점중 하나가 3D 구조체가 스테이지 위에서 제작이 되면서 아래로 내려가게 될 때, 액체로 구성된 광중합체 폴리머가 기 제작된 3D 구조체 위에 원활히 제공되어야 다음 공정을 할 수 있다는 것이다. 이 과정은 전체 공정 시간을 늘리거나 추가적인 장치가 필요한 문제를 가져온다. 그러나 CLIP의 경우 액체 광중합체 폴리머가 아래에 있고, 스테이지가 위로 움직이면서 3D 구조체가 형성이 되므로 이러한 문제가 없다는 장점이 있다. 또한 SLA의 장점인 수~수십 μm 의 선폭을 유지하면서 굉장히 빠르게 3D 구조체를 제작할 수 있어 현재 많은 회사들이 3D 프린터 제품으로 출시하고 있다.

3D 프린팅을 이용하여 가장 미세한 패턴을 얻을 수 있는 기술은 2PP(Two photon polymerization)기술이다. 앞선 광중합체 폴리머를 이용하고 빛을 이용한다는 점에서 SLA와 CLIP과 유사하나, 기본적으로 2PP의 경우 펨토초 레이저와 같이 극초단파 레이저를 사용하고, 일반적으로 780nm의 적외선(IR, infrared) 파장대역의 빛을 사용한다는 다른 점

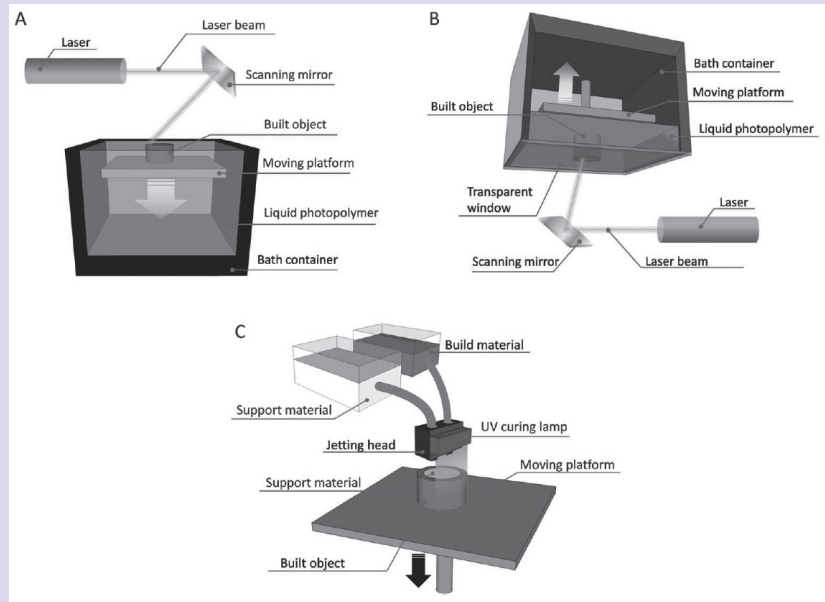


그림 4 순서대로 일반적인 SLA(A), CLIP(B), Material jetting(C) 기술의 대표적인 예. SLA의 경우 사용되는 광원이 액체 광중합체 위에서 조명되고 스캐닝 미러를 통해 패터닝을 하는 것이 일반적이다. 반면 CLIP의 경우 광원이 액체 광중합체 아래에서 조명되고 샘플 스테이지가 위로 올라가면서 3D 구조체를 제작한다. Material jetting의 경우 잉크젯과 광경화의 장점을 결합한 형태로 특별한 챔버 없이 빠른시간에 안정적으로 3D 구조체를 형성할 수 있다는 장점이 있다.

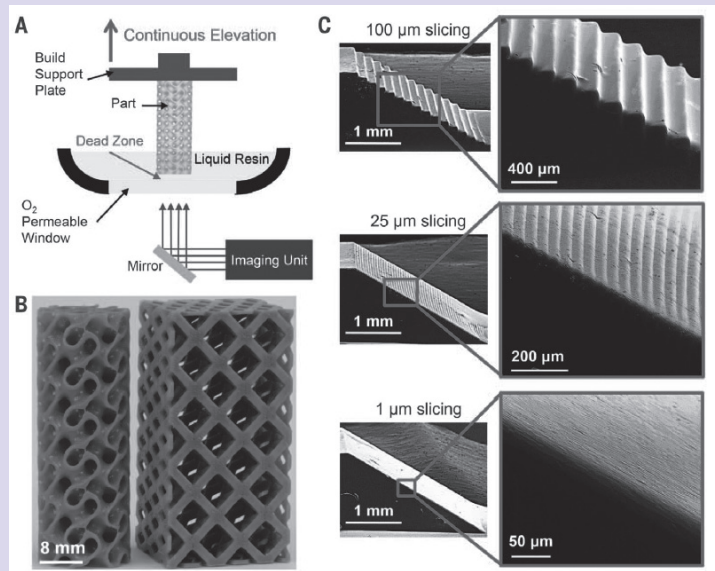


그림 5 CLIP 기술의 일반적인 형태. CLIP을 통해 수~수십 μm 의 선폭을 가진 3D 형상을 매우 빠르게 제작할 수 있다.

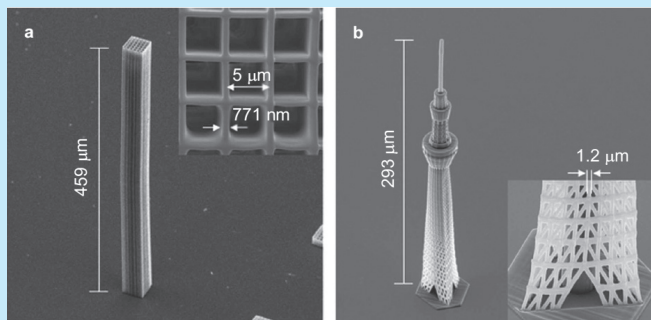


그림 6 2PP로 제작한 복잡한 구조의 3D 마이크로/나노 구조체. 수 μm 또는 수백 nm 패턴 폭을 가지면서 수백 μm 정도의 크기의 3차원 구조체를 안정적으로 제작할 수 있다.

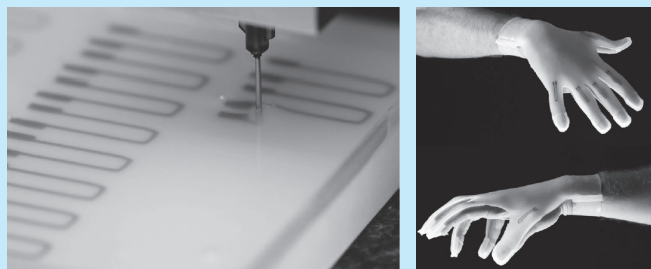


그림 7 3D 프린팅 기술로 제작한 소프트 센서와 소프트 액추에이터, 그리고 소프트 로봇. 현재 다양한 형태의 3D 프린팅 기술들이 소프트 센서 연구에 사용되고 있다.

이 있다. 2PP는 다른 3D 프린팅 기술에 비해서 상당히 고가의 장비를 사용하기 때문에 일반적으로 널리 상용화되어 사용되는 장비는 아니다. 따라서 매우 제한적인 용도에서 사용되는 단점이 있으며, 형성되는 3D 구조체의 전체 크기가 최대 수 mm~ 수십 mm로 매우 작고 전체 공정이 다른 공정들에 비해 상대적으로 매우 느리다는 단점이 있다. 그렇지만 현존하는 3D 프린팅 기술들 중 가장 작은 패턴이 가능하며, 실제로 수 μm 또는 수백 nm의 패턴 폭이 가능하며, 따라서 3D 프린터로 나노 패턴링이 가능한 유일한 기술로 평가 받고 있다.(그림 6)

마지막으로 소개할 기술은 SLS(Selective Laser Sintering) 기술이다. 앞서 소개하였던 기술들이 모두 폴리머를 이용하기 때문에 제작되는 3D 구조체는 모두 전기 전도도가 없는 3D 구조물이다. 반면 SLS의

경우 폴리머나 금속 파우더(powder)를 레이저를 이용하여 소결(sintering)하여 제작하게 되는데, 이때 금속 파우더를 이용하게 되면 금속의 3D 구조체를 제작할 수 있는 장점이 있다. 앞선 SLA와 방식이 매우 유사하나 액체 광중합체 폴리머를 사용하는 것과 달리 일반적인 폴리머나 금속도 모두 사용이 가능하며, 레이저의 에너지를 이용해 폴리머나 금속의 파우더를 녹여 제작하는 방식이므로 파장이 긴 고출력의 CO₂ 레이저를 쓰는 것이 일반적이다. 그러나 패턴의 폭은 대체로 SLA에 비해서 크며 대상 파우더의 물질 종류에 따라 일반적으로 수십 μm ~ 수 mm 정도의 큰 패턴 폭을 가진다.

이상으로 3D 프린팅에서 마이크로 패턴링 기술에 대해서 살펴보았다. 3D 프린팅은 현재도 매우 활발히 연구되고 있고, 실제 제품으로 출시가 될 만큼 이미 상용화도 많이 진행되었다. 또한 다양한 방식으로 패턴의 선폭을 줄이면서 더 빠르게 3D 구조체를 제작하는 연구를 하고 있으며 실제로도 많이 3D 프린터 제품으로 출시되고 있다. 3D 프린터는 앞으로도 더 많은 분야에서 또한 다양한 산업에서 폭넓게 활용될 가능성이 매우 높은 장비이기 때문에 현재 언급한 기술 수준이 수년 내에 옛날 기술로 여겨질 만큼 기술 발전이 더욱 더 빠를 것이라 예상된다. 또한 이 글에서 언급한 기술이나 재료들 이외에도 그래핀(graphene)을 포함한 카본계열 물질이나 그 외 다양한 재료들이 테스트되거나 실제 사용되고 있고, 특히 3D 프린터를 이용하여 소프트 센서나 웨어러블 디바이스(그림 7)를 제작하는 연구들이 최근에 많이 보고되고 있기에 3D 프린팅에서 마이크로/나노 패턴링 기술은 더욱 더 발전하고 미래가 밝을 것으로 예상된다.

개별 나노물질의 선택적 배치를 위한 레이저 프린팅 기술

홍 석 준 한양대학교 ERICA캠퍼스 기계공학과 조교수

| e-mail : sukjoonhong@hanyang.ac.kr

이 글에서는 레이저를 사용하여 개별 나노물질을 선택적으로 배치하는 레이저 프린팅 기술의 기본 원리 및 최근 발전 방향, 나아가 잠재적 응용 분야에 대해 소개하고자 한다.

포토리소그래피(photolithography)는 미세 패터닝(patterning)을 위해 사용되는 대표적인 탑다운 방식(top-down approach) 기술로 집적회로서 제작을 포함한 다양한 목적으로 사용되고 있으나, 공정이 복잡하고 감광물질의 코팅 및 증착과정에서 재료 낭비가 심하며 마이크로미터(micrometer) 이하의 패턴 제작을 위해서는 고가의 노광 장비 및 설비가 필요하다는 문제점이 있다. 이러한 탑다운 방식 패터닝의 대체기술로 화학적으로 합성된 나노물질을 필요한 위치에 배치시켜 패터닝을 하는 바텀업 방식(bottom-up approach)의 패터닝 기술이 제안되었다. 화학적으로 합성되는 나노물질의 경우 통상의 포토리소그래피 기술로는 제작이 용이하지 못한 수십 나노미터(nanometer) 영역에서 그 크기를 조절할 수 있어 미세 패터닝을 위한 구성 요소로 사용하기 적합하며, 특정한 결정 구조를 가지고 있기 때문에 증착공정으로 제작된 패턴 대비 개선된 물리적, 광학적, 전기적 성질을 지닐 수 있다는 장점이 있다.

이렇듯 나노물질 기반의 바텀업 방식 패터닝이 갖는 이점은 분명하지만, 단일 나노물질을 원하는 위치에 높은 신뢰도로 배치시킬 수 있는 기술은 아직 명확히 정립된 바 없다. 이 글에서는 현재 연구 중인 다양한 바텀업 패터닝 방법 중 레이저를 사용하여 개별 나

노물질을 선택적으로 기판에 부착하는 레이저 프린팅(laser printing) 방법을 소개하고 관련된 연구 동향을 살펴본다. 집광된 레이저를 사용하여 단일 나노물질을 포집하는 기술은 일반적으로 광학 집게(optical tweezer)라고 불리지만, 이 글에서 다루고자 하는 레이저 프린팅 기술은 기판 위 특정 지점에 개별 나노물질을 부착·전사하는 것을 주요 목표로 한다는 특징이 있다.

나노물질 레이저 프린팅의 기본 원리

화학적으로 합성된 나노물질은 필요시 표면처리 및 세척 과정 후 적절한 용매에 재분산하여 사용하는 데, 초기에 발표된 레이저 프린팅은 나노물질 분산액과 접촉한 기판에 직접적으로 적용되는 기술이었으며 금속 나노입자를 중심으로 연구가 이루어졌다 [Nano letters, 10 (2010) 4794-4798]. 나노입자를 기판에 선택적으로 배치하기 위해서는 분산된 나노입자가 기판에 자발적으로 붙는 것을 우선적으로 방지해야 하며, 이를 위해 기판과 나노입자를 같은 극성으로 대전시키게 된다. 같은 극성을 갖는 기판과 나노입자 간의 정전기적 척력은 나노입자가 기판에 가까워질수록 증가하지만 둘 사이에는 인력인 반데르발

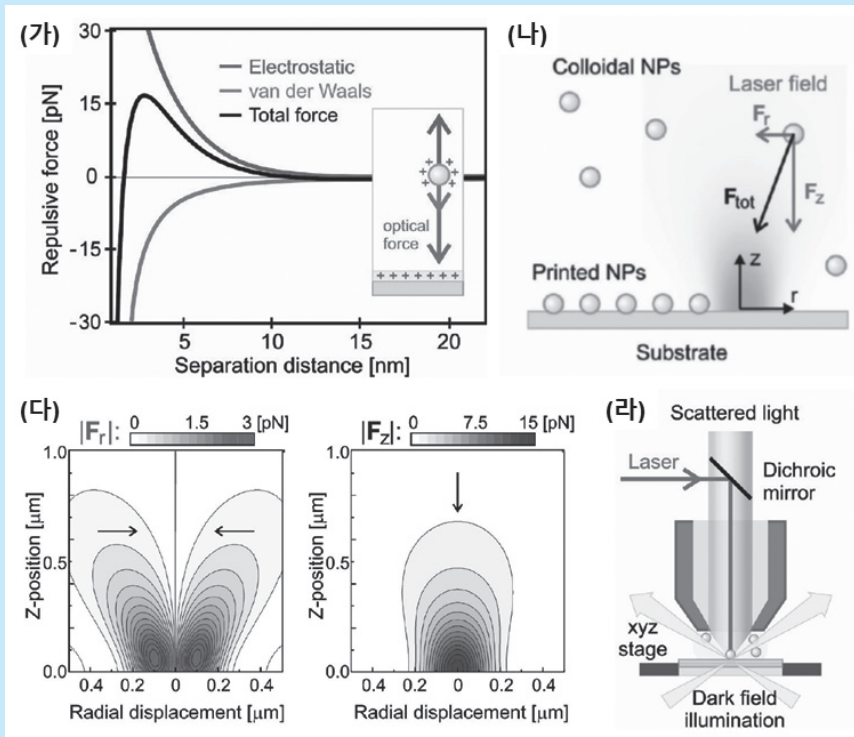


그림 1 나노물질 레이저 프린팅의 기본 원리 : (가) 나노입자 및 기판 사이에 작용하는 알짜 힘; (나) 나노입자 레이저 프린팅 개념도; (다) 레이저광에 의해 금속 나노입자에 가해지는 힘; (라) 레이저 프린팅을 위한 광학 세팅 개략도

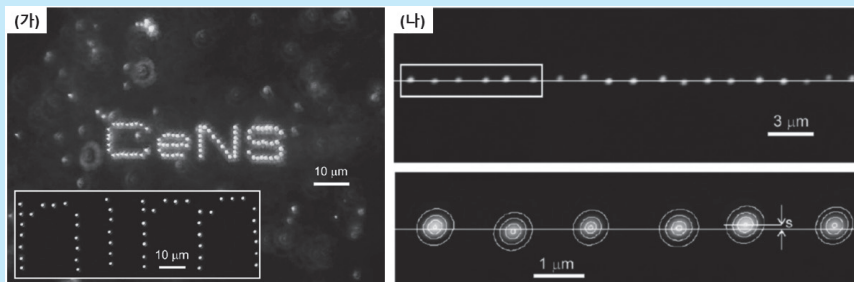


그림 2 금속 나노입자 레이저 프린팅 : (가) 임의의 패턴을 따라 전사된 금속 나노입자 배열; (나) 레이저 프린팅의 전사 정밀도 분석

스(van der Waals) 힘 역시 작용한다. 그림 1의 (가)는 대전된 기판과 금속 나노입자 사이의 정전기력, 반데르발스 힘 및 두 요인에 의한 알짜 힘을 나타낸 것으로, 기판으로부터 일정 이상 떨어진 금속 나노입자의 경우 항상 척력이 작용하여 기판에 자발적으로 붙지 않지만 외부의 힘이 작용하여 둘 사이의 거리가 특정 거리 이하로 좁혀진다면 급격한 인력이 가해져 나

노입자가 기판에 접착된다는 것을 예측할 수 있다. 레이저 프린팅 공정은 그림 1의 (나)와 같이 기판 근처의 특정 나노입자에 광에 의한 힘(optical force)을 가해 주어 둘 사이의 거리를 (정전기적 장벽을 넘어 인력이 작용하는 지점까지) 좁힘으로써 기판 위 목표 지점에 나노물질을 부착하는 것을 주요 목표로 한다. 이때, 레이저가 나노입자에 가하는 힘은 광축에 평행한 성분(axial optical force)과 수직인 성분(radial optical force)으로 나눌 수 있는데, (다)에서 볼 수 있듯이 광축에 수직인 평면 내에서는 항상 광축 방향으로 힘이 작용하여 나노입자의 안정적인 전사를 돕는다. 레이저 프린팅 공정을 위한 광학 세팅(optical setting)은 (라)와 같이 비교적 간단하다.

그림 2는 레이저 프린팅을 사용하여 순차적으로 기판에 전사된 금속 나노입자의 암시야 현미경 이미지(dark-field image)이다. 그림 2(가)로부터 확인할 수 있듯이, 지정된 경로로 기판 또는 레이저 광의 위치를 이동함으로써

개별 나노입자로 이루어진 임의의 미세 패턴을 제작할 수 있다. 그림 2(나)의 경우 본 공정의 정밀도를 분석하기 위한 이미지이며 레이저 프린팅이 가능한 최저의 레이저 파워에서 획득 가능한 전사 정밀도는 50nm 정도로 사용한 레이저의 파장(532nm) 대비 월등히 높은 전사 신뢰도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 해당 조건에서 하나의 나노입자를 프린팅하기

위해 소요되는 시간은 약 5초 정도로 긴 편이지만 필요한 레이저 파워가 $300\mu\text{W}$ 로 극히 미세하여 공정의 확장성이 높으며, 나노입자/기관의 표면처리 정도, 분산액의 농도 등 다양한 변수가 있다는 것을 고려해보면 나노물질 레이저 프린팅의 발전가능성 및 차후 연구 필요성은 매우 높은 것으로 판단된다.

금속 나노물질 레이저 프린팅의 발전 방향 및 응용 분야

이와 같은 금속 나노입자에 대한 레이저 프린팅 방법이 개발된 후 다양한 방법으로 후속 연구가 이루어졌는데, 이 글에서는 그 중 대표적인 연구 성과로 금속 나노입자 레이저 프린팅의 처리량(throughput)을 높이는 방법 [Nano letters, 11 (2011) 5066-5070]과 나노입자가 아닌 타 나노물질로의 확장 방법 [Nano letters, 13 (2013) 4164-4168], 그리고 개발된 공정을 활용한 흥미로운 응용 분야를 하나 소개한다.[Nano letters, 15 (2014) 770-775]

레이저 프린팅 방법은 상기한대로 원하는 패턴을 따라 기관 및 레이저광이 이동해야 하는 직접 가공 기법(direct-writing method)이기 때문에 처리량이 극히 제한되며 적용해야 하는 면적이 넓어질수록 소요 시간이 비례하여 증가한다는 문제점이 있다. 이러한 문제점은 잉크젯 프린팅(inkjet printing)과 같은 타 프린팅 방법에서도 존재했으며, 이에 대한 가장 간단한 해결책은 프린팅을 위한 노즐(nozzle)의 개수를 늘리는 것이다. 레이저 프린팅에서도 이와 마찬가지로 레이저

광의 초점의 개수를 늘려 병렬 처리를 통해 처리량을 향상시킬 수 있다. 다수의 초점을 생성하기 위해서는 집광 전에 레이저의 파면을 조절해야 하며 이를 위해 그림 3의 (가)와 같이 공간광변조기(spatial light modulator)와 같은 추가적인 광학 요소가 필요하다. 이 경우 레이저 프린팅의 전사 원리는 이전과 동일하지만 단위 시간당 처리량은 생성된 초점의 개수에 비

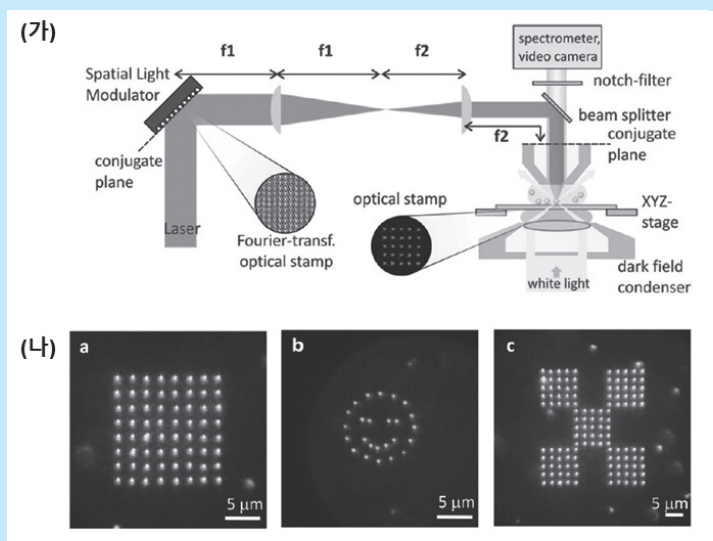


그림 3 다초점 레이저광을 사용한 레이저 프린팅 처리량 증가 방법 : (가) 공간광변조기를 사용한 광학 세팅; (나) 다초점 레이저광을 통해 전사된 금속 나노입자 배열

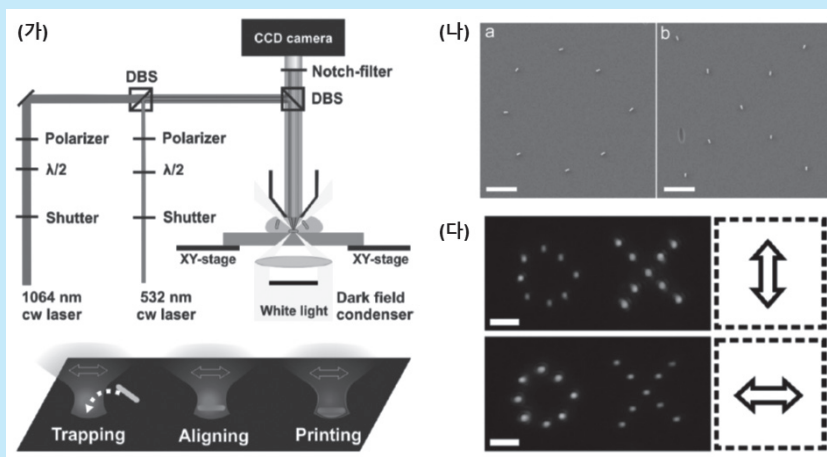


그림 4 이중 레이저광을 사용한 나노막대 레이저 프린팅 방법 : (가) 나노막대 레이저 프린팅을 위한 광학계; (나) 전사된 나노막대의 주사전자현미경 사진; (다) 나노막대 방향에 따른 광학 특성

레하여 증가한다. (나)는 이와 같은 다초점 레이저 프린팅 방법을 사용하여 프린팅 한 금속 나노입자 배열의 현미경 사진이다. 이러한 배열을 제작하기 위해 소요되는 시간은 약 10초 정도로 처리량은 수십 배 증가했지만 단일 나노입자를 전사하기 위해 필요했던 시간에 비해 소요 시간은 크게 증가하지 않은 것을 확인할 수 있다.

나노물질 레이저 프린팅의 경우 금 나노입자에 대해 많은 연구가 이루어졌는데, 이후 은 나노입자와 같은 다른 물질에도 공정상의 큰 변화 없이 적용할 수 있음이 확인되었다. 한편, 레이저 프린팅 공정으로 전사 가능한 후보군은 다른 원소로 이루어진 나노입자(0D nanoparticle) 외에도 나노막대(1D nanorod) 및 나노시트(2D nanosheet)와 같이 다른 차원/모양의 나노물질로 확장될 수 있다. 이 중 특히 나노막대의 경우를 보면, 나노입자와는 달리 기관에 전사될 때 부착되는 특정 위치뿐만 아니라 나노막대의 방향(orientation)이 새로운 요건으로 등장한다. 전사 위치와 나노막대의 방향을 동시에 조절하기 위해서는 나노막대의 회전과 기관 전사 여부를 독립적으로 조절할 수 있는 두 개의 다른 레이저광이 필요하다. 이를 위해 그림 4의 (가)와 같은 발전된 광학계가 개발되었으며 이를 통해 1,064nm, 532nm 레이저광을 각각 회전, 전사에 활용하여 수평한 나노막대들로 이루어진 'O' 패턴 및 수직한 나노막대들로 이루어진 'X' 패턴을 (나)와 같이 생성하였다. 나노막대의 방향성은 (다)에서 볼 수 있듯이 다른 광학적 성질을 제공하기 때문에 나노막대의 전사 시 방향 조절은 매우 중요한 요소이다.

레이저 프린팅은 이와 같이 나노물질에 대한 높은 조종 가능성을 가지기에 결과적으로 제작될 수 있는 나노물질 기반 미세 패턴 및 응용 소자는 그 범위가 굉장히 넓다. 하나 흥미로운 응용분야를 소개하자면, 레이저 프린팅은 금속 나노입자를 살아있는 세포 안에 주입하는 목적으로 사용될 수 있다. 금속 나노입자

의 경우 나노 표적 치료(nanotheranostic) 및 약물 전달(drug delivery) 연구 목적으로 특정 세포에 주입해야 하는 경우가 있는데, 이를 위해서는 세포막(membrane)에 구멍을 생성해야 하며 이 과정에서 세포가 죽어버리는 경우가 빈번하다. 이 글에서 소개한 레이저 프린팅 기법을 사용하면 목표로 하는 세포에 금속 나노입자를 프린팅시킬 수 있을 뿐만 아니라 세포의 열적 손상을 최소화하면서 세포 내부로 프린팅된 나노입자를 주입할 수 있다. 이와 같은 방법을 통해, 금속 나노입자 주입 후에도 세포의 생존율을 70% 수준으로 높게 유지할 수 있음을 확인했다. 이러한 응용 분야는 나노물질 레이저 프린팅 공정이 미세 패터닝 외 바이오의공학(biomedical) 분야에서도 각광받을 수 있는 기술이란 것을 보여준다.

극초단 펄스 레이저를 활용한 반도체 나노입자 레이저 프린팅

위에서 소개된 연구 외에도 다른 개념의 나노물질 레이저 프린팅 방법들이 개발 중에 있다. 앞선 방법들은 기관에 부착하고자 하는 나노물질이 먼저 화학적으로 합성되어야 하며 전사 공정이 용액 상에서 이루어진다는 특징이 있는 한편, 극초단 펄스 레이저(ultrashort pulse laser)를 활용하면 대기 조건에서 단일 펄스를 사용하여 나노물질의 생성 및 전사를 동시에 이룰 수 있다. 이러한 신개념의 레이저 프린팅 방법은 금속뿐만 아니라 반도체 나노입자를 기관에 프린팅 하는데 응용되었으며[Nature communications, 5 (2014) 3402] 그 개략도 및 원리는 그림 5의 (가)와 같다. 하단의 주사전자현미경(scanning electron microscope) 사진을 보면 알 수 있듯이, 단일 펄스가 반도체 박막에 가해져 물질의 용해가 일어나면 표면 장력에 의해 액적을 이루게 되는데, 펄스의 에너지를 보다 증가시키면 생성된 반도체 나노입자가 기관으로 전사된다. 이와 같은 레이저 프린팅 방법

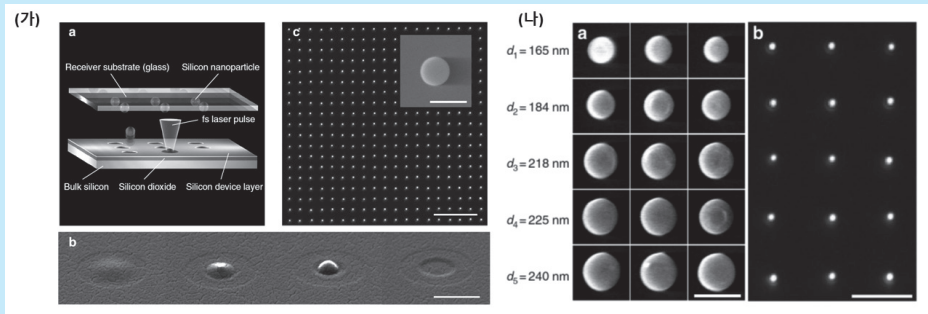


그림 5 극초단 펄스 레이저를 활용한 반도체 나노입자 레이저 프린팅 : (가) 공정 개략도 및 전사 결과; (나) 펄스 에너지에 따른 입자 크기 및 광학 성질 변화

은 (가)의 배열에서 확인할 수 있듯이 높은 전사 신뢰도를 보일 뿐만 아니라 펄스 에너지에 따라 (나)와 같이 임의의 크기의 반도체 나노입자를 생성할 수 있다는 추가적인 이점을 가지고 있다.

정리 및 결론

개별 나노물질의 선택적 배치는 현재까지 다양한

바텀업 기술을 사용하여 시도되어 왔으나 아직 지배적인 방법은 정립되지 않았다. 이 글에서 소개한 나노물질의 레이저 프린팅은 이러한 목적을 위해 개발된 방법으로 다른 기술들에 비해 높은 전사 신뢰도를 보이고 있으며, 공정의 처리량 증대 및 적용 가능한 나노물질 범

위 확장을 위해 현재 다양한 연구가 진행 중에 있다. 이와 더불어 극초단 펄스 레이저를 이용한 신개념의 나노물질 레이저 프린팅 기술에 대한 관심이 높아지고 있어서 관련 레이저 프린팅 기술은 앞으로 빠르게 발전될 것으로 예상된다.

문 현 기 가천대학교 기계공학과 연구원
이 대 호 가천대학교 기계공학과 조교수

| e-mail: 91ngk@gc.gachon.ac.kr
| e-mail: dhl@gachon.ac.kr

이 글에서는 용액공정을 이용하여 형성한 박막에 레이저 공정을 적용하여 원하는 형태의 금속 전극을 패터닝 하는 과정(레이저 디지털 패터닝 공정)에 대해 소개하고자 한다. 관련 수식이나 복잡한 이론들에 대한 논의는 배제하고, 관련 기술에 대해 접해보지 못한 독자들도 쉽게 이해할 수 있게 함을 목적으로 한다.

레이저 디지털 패터닝 공정은 기존의 포토리소그래 피 기반 전극 패터닝 공정을 대체하는 공정 중의 하나로, 그림 1에 나타난 바와 같이, ① 용액공정 기반의 박막 형성 → ② 선택적 레이저 조사(selective laser irradiation) → ③ 워싱(washing)으로 이루어지는 비교적 간단한 과정으로 기판 상에 전극 패터닝을 할 수 있는 기술이다. 단계별 상세 내용은 다음과 같다.

용액공정 기반의 박막 형성(Solution-processed thin film deposition)

용액공정 기반 박막 형성법은, 산업 현장 및 연구 현장에서 일반적으로 많이 쓰이고 있는 박막 제조 기

술인 진공 공정을 이용하는 물리증착(PVD : Physical Vapor Deposition) 및 화학증착(CVD : Chemical Vapor Deposition) 방식이 아닌, 원하는 박막 재료가 포함된 ‘잉크(ink)’를 이용하여 대기상태 (ambient conditions)에서 박막을 형성하는 방식을 의미한다. 여기서, ‘잉크’는 크게, 나노파티클 또는 나노와이어가 용매에 분산된 형태인 ‘나노잉크’와 박막을 형성할 수 있는 전구체(precursor)가 용매에 용해된 ‘졸겔(sol-gel)잉크’로 나눌 수 있다. 나노잉크를 이용하면 고온의 후처리 과정을 거치지 않고도 높은 결정성(crystallinity)을 갖는 박막을 형성할 수 있지만, sol-gel 잉크를 사용하면 일반적으로 박막 형성 후 비교적 장시간의(수십 분~수 시간) 고온 후처리

열공정을 거친 후에 결정성 박막을 얻을 수 있다. 때에 따라, 나노잉크에 의해 형성된 박막도 잉크의 특성 및 박막의 특성에 따라 추가적인 후처리 열공정을 거쳐야 하지만, sol-gel 잉크로 형성된 박막의 후처리 공정보다는 상대적으로 낮은 온도 및

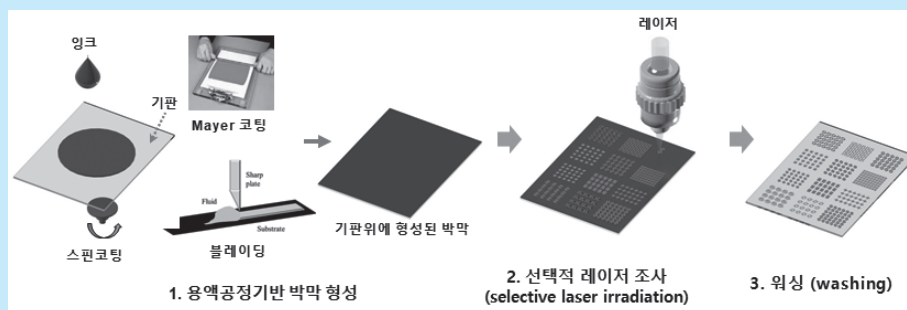


그림 1 레이저 디지털 패터닝 공정의 단계

짧은 시간 동안 진행된다. 예를 들어 은(Ag) 박막을 증착한다면, 은나노입자/은나노와이어가 분산된 나노잉크를 사용할 수도 있고, 질산은(AgNO_3) 등의 전구체 및 기타 첨가물이 용해된 용액을 이용할 수도 있다[Paeng et al., Applied Physics, Letters, 105, 073110 (2014)]. 잘 알려진 용액공정 기반 박막 형성법은 다음과 같다.

1) 스핀 코팅(Spin coating)

스핀 코팅은 가장 간편하고 빠르게 박막을 증착할 수 있는 방법의 하나다. 용액(잉크)을 기판 위에 분배하고, 기판을 고속(수백~수천 rpm)으로 회전시키면 원심력에 의해 용액이 기판 위에서 얇게 퍼지면서 박막을 형성하게 된다. 이때, 필름의 두께는 용액의 회전 속도, 표면 장력 및 점도에 영향을 받으므로 원하는 박막의 두께에 따라 이들 파라미터를 조정하면 된다. 용매는 회전 과정에서 일부 증발하고, 핫플레이트나 오븐에서 가열되어 제거된다.

2) 스크린 프린팅(Screen printing)

스크린 프린팅은 기판 상에 특정 형상의 박막을 프린팅 하는 방법이다. 스크린 마스크 아래에 기판을 놓고, 스queegee를 이용해 잉크를 발라주면, 마스크에 원하는 모양으로 형성해 놓은 미세한 구멍을 통해 잉크가 기판으로 이동하고, 프레임을 제거하면 기판 위에 원하는 모양을 프린트 하게 되는 기술이라고 이해할 수 있다. 다만, 패턴의 해상도에는 한계가 있으며, 잉크의 점도에 따라서 스크린 프린팅 기법을 적용하기 어려울 때도 있다. 그러나 아주 미세한 패턴이 필요하지 않으면 매우 간단하고 편리한 프린팅 기법이다.

3) 딥 코팅(Dip coating)

우리가 피자를 디핑(dipping) 소스에 찍어서 먹듯, 딥 코팅은 액체 내에 기판을 담갔다가 뺄으로써 얇은

막을 얻는 방식이다. 박막의 두께는 디핑 속도와 용매의 점성에 달려있으며, 그 외에도 디핑 후 헹수 속도, 반복 헹수, 용액의 조성, 농도 및 온도 등의 영향을 받는다. 딥 코팅 기술은 부피가 크고 복잡한 형상에도 고품질의 균일한 필름을 제공할 수 있다. 딥 코팅 방식은 주로 바이오 세라믹 나노 입자, 바이오센서, 임플란트 및 하이브리드 박막의 제조에 이용되어 왔다.

4) 닥터 블레이딩(Doctor blading)

닥터 블레이딩은 넓은 면적의 박막을 제조하는데 널리 사용되는 기술 중 하나다. 닥터 블레이드는, 면도날과 같은 모양을 갖는 하나의 큰 날이며, 이를 이용하여 잉크를 퍼 발라주는 식의 원리로 기판 상에 박막을 형성할 수 있다. 닥터 블레이드의 프레임은 기판 위를 훑듯이 지나가는데, 기판과 닥터 블레이드가 일정한 상대속도를 형성하면, 기판 위에 박막층이 형성된다.

5) 메이어 로드 코팅(Mayer rod coating)

메이어 로드 코팅은 가장 보편적인 박막 코팅 방법의 하나다. 여기서 Mayer는 Charles Mayer라는 사람의 이름에서 따온 것이다. 메이어 로드는 길쭉한 원기둥 모양의 스테인리스스틸 막대가 코어로 사용되고 그 표면에 다양한 지름의 스테인리스스틸 와이어가 코일 형태로 촘촘히 감겨있는 형태를 갖거나, 코어 막대 위에 직접 홈이 새겨진 형태를 갖는다. 형성되는 박막의 두께는 와이어 코일 사이의 홈(groove) 면적에 의해 결정되고 홈 면적은 와이어의 두께가 두꺼우면 커지므로, 결과적으로 와이어가 두꺼울수록 박막의 두께가 두꺼워진다. 홈 사이로 적절한 양의 박막 증착용 잉크가 통과하게 되며, 통과한 잉크는 기판 위에서 매끄럽고 균일한 두께의 박막을 형성하게 된다.

6) 잉크젯 프린팅(Inkjet printing)

잉크젯 프린팅은 잉크를 수~수십 μm 지름을 갖



그림 2 레이저 디지털 패터닝의 장치 개요도 : 가) 레이저 빔이 고정된 장치의 예, 나) 레이저 빔이 움직이는 장치의 예, 다) 레이저 빔과 시편이 동시에 움직이는 장치의 예.

는 노즐을 통하여 분사하여 원하는 영역에 박막을 형성하는 방법이다. 다른 용액공정기반 박막 형성 방식보다, 재료를 매우 효과적으로 사용할 수 있다. 더욱 자세한 내용은 본 테마기획의 ‘잉크젯 프린팅 기반의 마이크로 패터닝 기술’ 편을 보면 알 수 있다.

선택적 레이저 조사(Selective laser irradiation)

이 공정은 레이저 디지털 패터닝 공정, 레이저 다이렉트 라이팅 공정 등 여러 가지 이름으로 불리지만 기본 원리 및 과정은 같다. 선택적 레이저 조사 단계에서는 그림 2에 나타난 바와 같이 레이저 빔은 고정된 채 기계니컬 스테이지를 이용하여 박막을 이동시키거나, 갈바노미터 스캐너(galvanometer scanner) 등을 이용하여 박막은 고정된 채 레이저빔을 이동시키거나, 또는 이 두 가지 방식을 혼용하는 방식을 택하여, 레이저 빔이 박막의 특정한 부분을 조사(irradiation)하게 된다. 박막 내의 입자들이 레이저를 흡수하면 온도가 급격하게 올라가면서 입자들의 소결(sintering) 또는 환원소결(reductive sintering) 현상이 일어나게 된다. 여기서 소결은, 소위 늘어붙는 현상으로서 때에 따라서는 녹는 현상을 포함하기도 하지만 일반적으로는 고체 상태에서 늘어붙는 현상(solid-state fusion)

을 의미한다. 환원소결은 일반적으로 금속산화물 박막에 적용될 수 있는 의미로서, 소결 현상에 더하여 환원, 즉 금속산화물 입자가 금속으로 환원되는 현상을 포함하는 현상이다. 입자들이 소결(환원소결 과정 포함)되기 전에는 박막 내 입자들이 서로 연결되어 있지 않은 상태이므로, 연속적인 전류경로(current path)가 확보되지 않지만, 소결 후에는 연속적인 전류경로가 형성이 되므로 전극을 형성된다. 이후, 아래에 기술한 위성 공정을 거치면 기판 상에 원하는 형태의 전극만 남기는 ‘패터닝’이 완료된다.

이러한 공정은 기존 전극 패터닝 공정들과 비교하여 다음과 같은 차별성을 갖는다. 첫째, 진공공정이 필요하지 않기 때문에 장비의 구성이 단순하고, 운용이 편리하며, 인라인 연속 공정 구성이 가능하다. 또한, 진공 장치의 필수 과정인 펌핑(pumping), 벤팅(venting), 퍼징(purging)에 걸리는 시간을 없앨 수 있다. 둘째, 기존의 포토리소그래피 방식의 경우, 패턴 설계가 변경될 때마다 장시간, 고비용이 소요되는 새로운 마스크를 제조해야 하지만 레이저 디지털 패터닝 공정에서는 갈바노미터스캐너나 기계니컬 스테이지의 위치 제어에 입력되는 CAD 데이터가 전극 패턴의 형상을 결정하는 소위, 디지털 마스크 역할을 하게 되므로, 전극 패터닝을 위한 별도의 물리적 마스크

제작이 필요 없으며, 전극 패턴 디자인 변경이 필요하면 CAD 데이터 변경만 하면 되므로 매우 편리하다. 셋째, 워싱 공정이 단순하므로 포토리소그래피 공정에 사용되는 환경 및 인체에 유해할 수 있는 여러 종류의 에칭 용액(etchant)을 사용하지 않아도 된다. 마지막으로, 레이저 공정의 특성상 박막에는 부분적으로 상당히 높은 온도를 순식간에 유도할 수 있지만, 기판에 미치는 열충격은 최소화할 수 있기 때문에 열에 약하지만 플렉서블한 플라스틱을 기판을 공정에 사용할 수 있으며, 일반적인 열원으로는 불가능한 화학 반응을 일으킬 수도 있다. 예를 들어 위에서 언급한 환원소결 현상은 핫플레이트나 오븐 등의 일반적인 열

원을 사용하는 경우에는 대기상태에서는 반응을 진행시킬 수 없으나 레이저 공정에서는 가능하다.

이러한 공정은 초기 단계에서는 금, 은 등의 귀금속 재료 기반의 전극 패터닝에 적용되어 발전되어 왔으나, 그림 3에 나타난 바와 같이 최근에는 금속산화물 재료를 환원소결시켜 구리[Back et al., Optics and Lasers in Engineering 101, 78-84 (2018)], 아연[Feng et al., Advanced Electronic Materials, 2800693, (2019)], 니켈[Nam et al., Adv. Functional Materials, 1806895 (2019)] 등의 금속

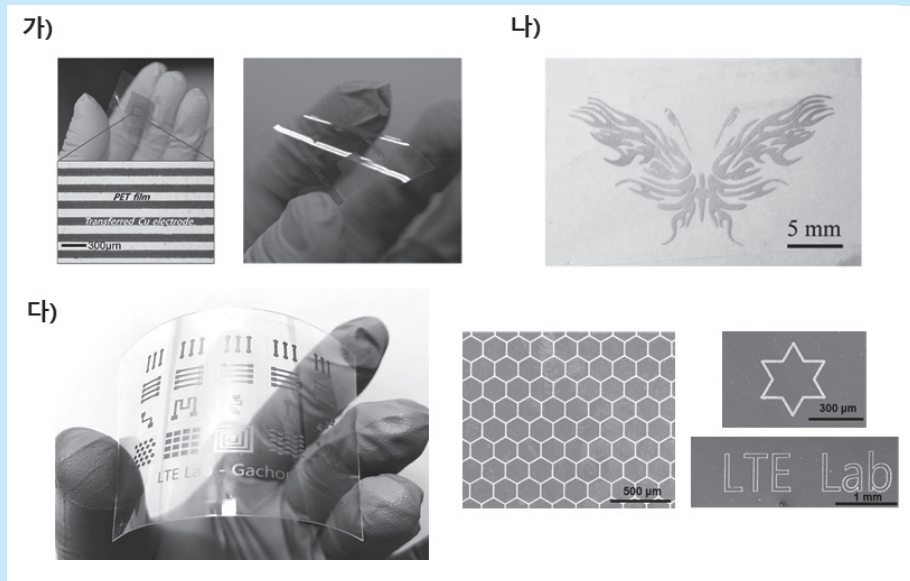


그림 3 레이저 디지털 패터닝 공정에 의해 제작된 전극의 예 : 가) 구리 전극; 나) 아연 전극; 다) 니켈 전극.

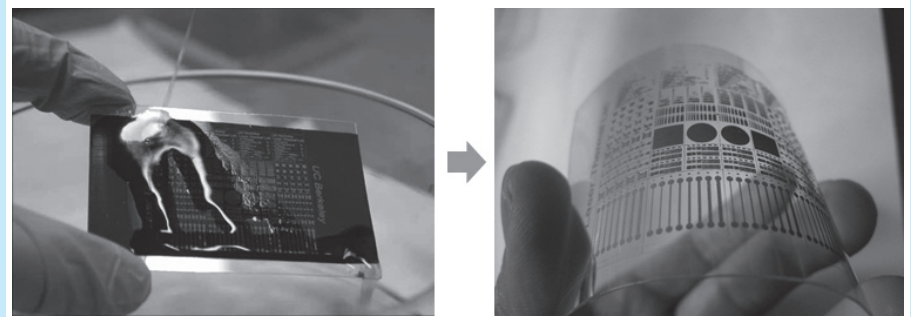


그림 4 워싱(washing) 공정의 예

전극 패터닝에도 적용되고 있다. 금속산화물을 이용한 금속 전극 패터닝에 관한 내용 및 사용 재료에 따라 적용되는 레이저 공정의 특징들은 본지의 2017년 1월에 실린 테마기획인 “레이저를 이용한 금속산화물 나노물질 가공”에서 다룬 적이 있다.[이대호, 기계저널, 2017. 1., Vol. 57, No 1]

워싱(Washing)

레이저 디지털 패터닝 공정의 마지막 단계인 워싱

(washing) 단계에서는, 레이저 공정이 거처진 박막과 그렇지 않은 부분이 기관과의 접착성(adhesion)이 달라지는 현상을 이용하여 레이저에 의해 소결된 부분만 남기고 나머지 부분은 적절한 용매로 씻어낸다. 따라서 최종적으로는 기관 위에 원하는 형태의 전극만 남게 된다(그림 4). 워싱에 쓰이는 용매는 일반적으로 잉크 합성에 사용되었던 용매를 사용하지만, 해당 용매와 서로 잘 섞이는 다른 종류의 용매를 선택할 수도 있다. 예를 들어 알코올 계열 용매(에탄올, 메탄올, 펜탄올 등)를 사용한 잉크를 사용하여 형성한 박막은 물로 워싱이 가능할 수 있다. 때에 따라서는, 워싱 용매가 기관을 녹이거나 분해하여 완성된 전극의 성능을 떨어뜨릴 수 있으므로 기관과 용매의 화학적 호환성(chemical compatibility)을 사전에 확인할 필요가 있다. 또한, 워싱 용매가 독성이 강하거나 취급하기 까다로운 용매이면, 워싱 후 발생하는 부산물 처리에 큰 비용이 발생할 수 있으므로, 박막을 형성하기 위한 잉크의 합성 과정에서부터 이러한 여러 가지 사항들을 미리 고려하여 개발할 필요가 있다.

정리 및 결론

지금까지 Printing for micro/nano-fabrication 테마기획의 한 부분으로 용액공정 기반 박막 형성법

과 레이저 디지털 패터닝 공정을 이용한 전극 프린팅 기술에 대하여 알아보았다. 이 공정 기술은 최근 플렉서블/스트레처블 전자 소자의 필요성이 커짐에 따라 기존의 반도체 공정을 보완/대체하는 공정으로서 그 중요성이 나날이 높아지고 있다. 전체적인 공정은 위에서 살펴본 바와 같이 간단한 단계로 진행되지만, 세부적으로는 아직까지 연구해야 할 부분이 많이 남아 있다. 특히, 사용되는 잉크의 물리적/화학적 성질에 따라 후속 레이저 공정 변수가 완전히 달라지고 이에 따라 형성되는 전극의 전기적/물리적/화학적/기계적 성질이 완전히 달라질 수 있으므로 재료 합성 부분에서 연구되어야 할 부분이 상당히 많이 있다. 또한, 레이저 공정에 사용되는 광학계의 구성에 따라 제작할 수 있는 전극의 해상도 및 두께가 달라진다. 그리고 레이저 조사 시 박막에서 일어나는 물리적/화학적 반응에 대해서는 아직까지 이론적으로 밝혀지지 않은 현상들이 많이 있으므로 순수학문적 관점에서도 계속 연구할 필요성이 있다. 마지막으로 본 기술의 응용면에서도 이러한 공정을 도체 전극뿐만 아니라 반도체 전극 형성에까지 확장시키면 그 응용 범위는 훨씬 넓어지므로, 앞으로도 해야 할, 그리고 할 수 있는 연구들이 무궁무진하다. 특히, 우리나라에 관련 기술을 선도하며 세계적인 경쟁력을 가진 연구자들이 있으므로, 국가적인 차원에서 많은 지원이 필요하다.