

고수축률을 가지는 세라믹 전구체를 이용한 마이크로 공정의 형상 정밀화에 관한 연구

Precise three-dimensional ceramic micro-fabrication using an isotropic shrinkage guiding method in a precursor process

*임태우¹, 손용¹, #양동열¹, Tuan Anh Pham², 김동표², 이광섭³, 박상후⁴
*T. W. Lim¹, Y. Son, #D. Y. Yang(dyyang@kaist.ac.kr)¹, T.A. Pham², D. P. Kim², K. S. Lee³, S. H. Park⁴

¹ 한국과학기술원 기계항공시스템학부, ² 충남대학교 바이오응용화학부,
³ 한남대학교 신소재공학과, ⁴ 부산대학교 기계공학부

Key words : two-photon absorption, 3D ceramic micro-structures, isotropic shrinkage

1. 서론

마이크로 소자로서의 구조물들은 고 내열성, 고 내부식성, 고 강성 등 우수한 기계적 특성을 필요로 하는 극한 환경에 사용되는 경우가 많다. 따라서 세라믹 재료에 대한 정밀제작 기술의 필요성이 높아지고 있다. 수 마이크로 이하의 세라믹 형상 제작에 적합한 공정으로는 무기고분자 상태의 세라믹 전구체로부터 고화(crosslinking) 과정과 열처리(pyrolysis) 과정을 통한 세라믹 형상제작이 가장 적합한 기술로 알려져 있다¹⁻⁵. 한편, 세라믹 전구체로부터 세라믹 형상을 제작하는 공정의 주요 문제점 중 하나는 열처리 과정에서 심한 수축 현상이다¹⁻⁵. 열처리 과정에서 발생하는 수축은 일반적으로 약 30% 이상의 매우 큰 값을 가지게 되는데 이는 분자간의 결합상태가 되면서 발생하는 밀도의 증가, 일부 원소들의 증발로 인한 질량 감소에 기인한다.

따라서, 수축문제는 필연적으로 발생하게 되며 수축량 자체를 개선시키는 방안과 함께 등방수축을 유도하여 형상의 변형이 없도록 하려는 연구가 진행되어 오고 있다. 바닥면은 기판에 고정된 상태로 수축이 발생하기 때문에 일반적으로 상부만 수축하게 되면서 형상의 왜곡이 발생하게 된다. S. Kawata 등은 형상의 변형을 예측하여 설계단계에서 상부를 더욱 크게 설계함으로써 최종형상이 원하는 치수를 유지하는 방법을 제시하였다³. 이 경우는 일반적인 고분자 재료에서 발생하는 10% 이하의 재료에 대해 유용하게 적용될 수 있지만, 수축률이 큰 재료의 경우 내부 잔류 응력이 매우 크게 발생하여 변형 또는 파손이 발생할 수 있다. 큰 수축률을 가지는 재료의 경우는 형상을 기판과 분리하여 구속이 없는 독립된 개체 (free-standing)로 제작하는 방법이 이용되고 있다⁴. 즉, 경화과정을 거친 후 열처리 이전에 바닥면과 분리함으로써 등방수축을 유도하는 방법으로서, 수 밀리 이상의 크기를 가지는 형상에 대해서는 적용이 가능하지만 수 마이크로 크기의 형상에 대해서는 적용하기가 어렵다. 극미세 세라믹 형상에 대해서는 본 연구 팀에서 제안한 자유 미끄러짐 (free-sliding) 방법이 있다⁵. 이는 세라믹 전구체 내부에 나노분말을 혼합하여 수축량을 줄일 뿐 아니라, 형상과 기판사이의 접촉면의 접촉 면적을 감소시킴으로써 열처리 과정에서 발생하는 잔류 응력에 미끄러짐이 일어나도록 하는 방법이다. 직접 손으로 제어하기 어려운 크기의 형상에 대해 매우 유용하지만 세라믹 구조물 내부에 이종재료인 나노분말이 혼합되어 있어 순수한 재료의 물성을 요구하는 경우에는 적용하기 어렵다. 본 연구에서는 이광자 흡수 광조형 공정을 이용한 수 마이크로 단위의 극미세 형상에 대하여 등방수축을 유도하기 위한 연구를 수행하였다⁵⁻⁶.

2. shrinkage-guider 설계를 통한 등방 수축법 개발

본 연구에서는 등방수축 지지체 (shrinkage-guider)를 이용한 수축문제 해결방안을 제시하였다. 이는 Fig. 1(a)와 같이 일반적인 3 차원 형상의 경우 바닥면은 기판에 부착된

상태로 있고 상부는 자유롭게 수축함에 따라 형상변형이 일어나게 되지만 Fig. 1(b)와 같이 형상과 기판사이 형상이 자유롭게 등방수축이 일어나도록 유도해주는 지지체를 설계함으로써 세라믹 형상을 얻는 방법이다. 지지체는 형상을 지탱 할 만큼 강하며 상부 형상이 수축함에 따른 굽힘에 자유롭게 있다고 가정한다. 이때 막대모양의 지지체는 수축과 함께 바닥면과 이루는 각도가 감소하게 되며, 열처리가 완전히 끝나게 되는 순간 형상이 바닥면에 부착되어 변형이 없이 최종형상을 바닥면에 안정적으로 부착된 상태로 얻을 수 있게 된다.

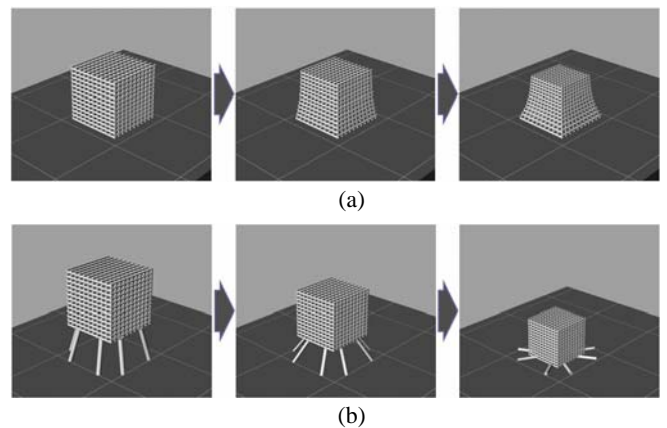
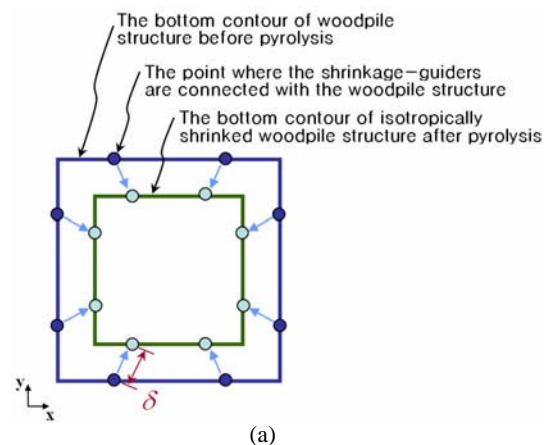


Fig. 1 The processes of a) the anisotropic shrinkage and b) the isotropic shrinkage of woodpile structures. the anisotropic shrinkage occurs due to the bottom surfaces of the structures sticking to the substrates strongly. By using isotropic shrinkage method induced by shrinkage guiders, the body structure, woodpile structure in this figure, can shrink isotropically.

3. 등방수축 방법을 이용한 세라믹 형상 정밀화



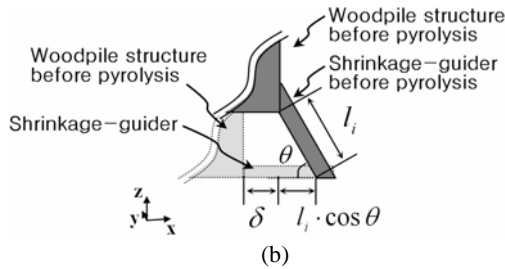


Fig. 2 a) A bottom contour of the woodpile structure before pyrolysis, a bottom contour of isotropically shrunk woodpile structure after pyrolysis, and 8 pairs of points which are the points connecting with the shrinkage guiders. And, b) schematic diagram of the formations of the shrinkage-guiders before and after pyrolysis. When the body structure, woodpile structure in this work, sticks to the substrate simultaneously with the end of the pyrolysis, the initial length of the guiders can be calculated from θ , δ , ϵ .

본 연구에서 등방수축 지지체를 설계를 위한 변수로는 형상과 지지체의 연결 위치, 개수 (n), 단면적 (s), 기울기 (θ), 길이 (l)가 있다. woodpile 형상의 경우를 예로 들면 형상의 바닥면 외곽선과 등방수축이 일어났을 경우 바닥면의 외곽선을 볼 때 Fig. 2(a)와 같이 변위가 동일한 위치의 그룹을 선정한다. 정사각형의 경우 8 개의 점들을 선택할 수 있다. 형상의 안정적 지지를 위해 θ 의 경사를 가진 지지체를 설계할 경우 그 길이는 Fig. 2(b)와 같이 설계할 수 있다. 즉 초기 지지체의 길이를 라 할 때 수축 후 지지체의 길이는 $\delta + l_i \cos \theta$ 가 된다. 따라서 수축률을 ϵ 이라 하면 초기 지지체의 길이를 $\delta(1 - \epsilon - \cos \theta)$ 로 유도할 수 있게 된다.

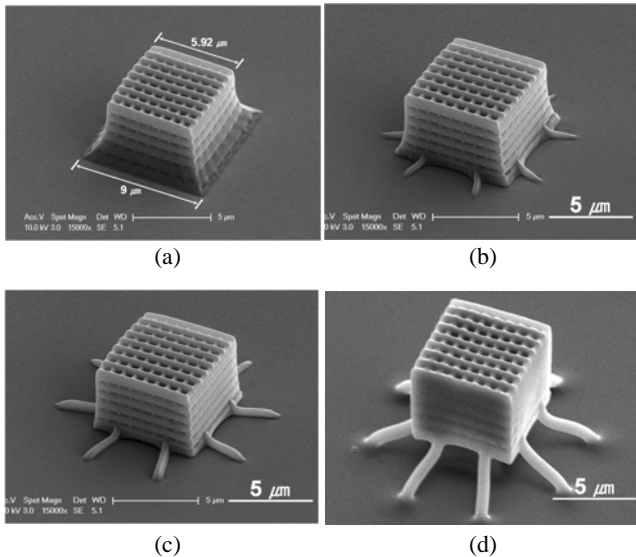


Fig. 3 Ceramic woodpile structures a) without shrinkage-guiders, and b~d) with shrinkage guiders of various lengths (2 μm , 4.2 μm , 6 μm respectively).

본 연구에서 제안한 방법을 검증하기 위하여 $9 \times 9 \mu\text{m}$ 의 woodpile 형상에 대하여 적용해 보았다. 제작된 형상은 바닥면이 기판에 붙어 있어 열처리 후 Fig. 3(a)와 같이 비등방 수축현상이 일어난다. 현상과정에서 형상의 무너짐 없이 형상을 안정적으로 제작하기 위해 지지체의 직경 500 nm, 경사도 75° 의 조건으로 제작하였다. 지지체가 설계된 제작된 형상은 열처리 후 지지체 길이에 따라 Fig. 3 (b)~(d)와 같이 세 가지 유형으로 수축하게 된다. 지지체의 초기

길이 l_i 가 $\delta(1 - \epsilon - \cos \theta)$ 보다 작을 경우 수축과정에서 형상이 바닥면에 닿아 다시 이방성 수축을 하게 되어 변형이 일어나게 된다. l_i 가 $\delta(1 - \epsilon - \cos \theta)$ 의 값을 가질 경우 Fig. 3 (c)와 같이 열처리, 즉 수축과정이 완전히 끝남과 동시에 바닥면에 부착되어 변형이 없는 안정적인 woodpile 형상을 얻을 수 있다. l_i 가 $\delta(1 - \epsilon - \cos \theta)$ 보다 클 경우 Fig. 3 (d)와 같이 형상의 변형은 없지만 제작된 형상이 바닥면과 떨어져있는 상태로 수축이 종료되게 된다. 바닥면에 부착된 경우에 비해 상대적으로 불안정한 상태이지만 형상과 바닥면과 간격이 필요한 경우 정확한 위치를 예측하여 설계할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제안한 등방수축 지지체를 이용한 등방 수축방법의 경우 큰 수축률을 가지는 재료에 대하여 형상의 잔류응력 및 변형 없이 정밀한 형상을 얻기에 매우 효과적인 방법임을 확인 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 마이크로 크기의 세라믹 형상을 제작하기 위한 세라믹 전구체를 이용한 공정에 있어, 고 수축률에 의한 문제를 해결하기 위한 Shrinkage-guiders 를 이용한 등방수축 방법을 제안하였다. 형상의 왜곡없이 안정적으로 제작하기 위한 지지체의 설계를 진행하였으며 woodpile 형상 제작을 통하여 그 유용성을 검증해보았다. 본 연구에서 제안한 방법은 마이크로 성형 공정에서 고수축률을 가지는 재료에 대하여 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

후기

The authors give thanks to Korean Ministry of Science & Technology (project of research for development of fundamental nanotechnology, M10503000217-05M0300-21700)

참고문헌

1. Yang, H., Deschatelets, P., Brittain, S.T. and Whitesides, G.M., "Fabrication of high performance ceramic microstructures from a polymeric precursor using soft lithography," *Adv. Mater.*, Vol. 13, pp. 54-58, 2001. Liu, R.H., Lenigk, R., Druyor-Sanchez R.L., Yang, J., Grodzinski, P., "Hybridization Enhancement Using Cavitation Microstreaming," *Analytical Chemistry*, Vol. 75, No. 8, pp. 1911~1917, 2003.
2. Lim, T.W., Park, S.H., Yang, D.Y., Pham, T.A., Lee, D.H., Kim, D.P., Chang, S.I. and Yoon, J.B., "Fabrication of three-dimensional SiC-based ceramic micropatterns using a sequential micromolding-and-pyrolysis process," *Microelectron., Eng.*, Vol. 83, pp. 2475-2481, 2006.
3. Sun, H.B., Suwa, T., Takada, K., Zaccaria, R.P., Kim, M.S., Lee, K.S., Kawata, S., "Shape precompensation in two-photon laser nanowriting of photonic lattices," Vol. 85, No. 17, pp. 3708~3710, 2004.
4. Liew, L.A., Liu, Y., Luo, R., Cross, T., An, L., Bright, V.M., Dunn, M.L., Daily, J.W. and Raj, R., "Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of pre-ceramic polymer," *Sensors and Actuators A*, Vol. 95, pp. 120-134, 2002.
5. Pham, T.A., Kim, D.P., Lim, T.W., Park, S.H., Yang, D.Y. and Lee, K.S., "Three-dimensional SiCN ceramic microstructures via nano-stereolithography of inorganic polymer photoresists," *Adv. Funct. Mater.* Vol. 16, pp. 1235-1241, 2006.
6. Yang, D.Y., Park, S.H., Lim, T.W., Kong, H.J., Yi, S.W., Yang, H.K. and Lee, K.S., "Ultraprecise microreproduction of a three-dimensional artistic sculpture by multipath scanning method in two-photon photopolymerization," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 90, pp. 013113, 2007.