전사 방법에 의한 미세구조를 가지는 알루미나 패턴 소결체의 제작

김홍대*, 김억수*, 이만식*
*한국생산기술연구원 친환경청정기술센터
e-mail:hdkim@kitech.re.kr

Fabrication of the Finestructured Alumina Sintering Materials by Replication Method

Hong Dae Kim*, Eok-Soo Kim*, Man Sig Lee*
*Green Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology

요 약

임의 형상의 미세구조 패턴의 형성기술은 광전자 공학부터 생물학적 적용까지 넓은 분야에서 폭발적인 잠재력을 가지고 있다. 그러나 많은 패턴 형성에 관한 연구는 제작 프로세서 비용이 높아 일부의 기능성 반도체 디바이스 혹은 유기물 광학 미디어등에 한정 되고 있으며 고온 구조용 세라믹스에 적용은 거의 예가 없는 실정이다. 최근 들어 MEMS, 고온내열부재, 광학부재에 관한 연구의 진전과 함께 고온 구조부재의 표면에 미세구조를 부여하는 연구의 니즈가 높아지고 있다. 이에 본 연구에서는 폴리 비닐 알콜(PVA)과 금형(석영 몰드)의 이형성이 높은 것에 착안하여 특단의 장치를 이용하지 않고 간단한 전사 방법으로 알루미나 소결체에 미세구조 부여를 시험하였다.

1. 서론

넓은 재료의 분야에서 고정밀의 마이크로 혹은 나노스케일 구조를 제조하는 능력은 마이크로 테크날러지, 나노테크날러지, 나노 사이언스 기술 진보의 결정적인 중요한 역할을 담당하고 있다.[1-3] 예를들어, 기능성 세라믹스를 위한 마이크로미터 혹은 서브 마이크로미터의 미세 패턴 구조 개발은 세라믹스 나노테크날러지 산업화의 진보를 기대 할 수 있다.

이에, 수많은 연구들은 미세구조 세라믹스 패턴을 제조하기 위해 우수한 방법과 공정 개발에 집중하고 있다. 비록, 지난 10 여년간 세라믹스 패턴을 제작하기 위한 몇몇 방법들이 개발 되었지만 실질적인 적용을 위해선 더 많은 개발이 필요한 실정이다.[4-6] 대부분의 하드 리소그래피 기술과 같은 세라믹스 표면에 패턴화를 위한 일반적 접근은 시간 소비적이며, 고비용, 게다가 낮은 해상도를 보였왔다. 이것은 세라믹스 내화물을 실질적으로 에칭하기 어려움이 원인으로 되고 있다.[7] 가령, 탑다운(top-down) 방식의 하나인, 스퍼터링 증착에 의해 준비된 세라믹스 패턴은 패턴의 에칭 공정이 필연적으로 뒤따르게 된다. 이것은 측면 재증착, 혼탁 그리고 구조 손상과 같은 여러 가지 문제점을 야기시킨다.[7]

한편, 바텀업(bottom-up) 방식 또한 성형, 크기, 나노성분의 상대적 위치등의 정밀한 조정의 문제점을 나타내고 있다.[8] 최근, TiO_2와 ZnO 세라믹스 표면에 졸-겔 방법을 적용한 기술이 개발되었다.[9] 하지만, 이 방법은 두가지 타입의 실리콘과 폴리머 몰드를 요구하고 있으며, 게다가 복잡한 화학 공정은 해로운 폐기물을 양산하고 있다. 그래서, 세라믹스 패턴을 제조하기 위하여 더욱 간단하며 친환경적인 공정이 기대되어 지고 있다. 또한, 세라믹스 패턴을 만들기 위해 복잡한 공정과 장치가 필요하며 이는 세라믹스 패턴의 산업화 및 실용화에 큰 장애가 되고 있다.

본 연구의 목적은 간단한 방법을 이용하여 세라믹스 소결체 표면위에 미세구조를 가지는 서브 마이크로 세라믹스 패턴을 제작하는 것이다. 제안된 방법은 단지 몰드, 세라믹스 분말 슬러리, 전기로로만

구성 되어진다. 세라믹스 분말 슬러리는 값비싼 장치 및 복잡한 화학 공정 없이 폴리비닐 알콜(Polyvinyl alcohol, PVA), 산화물 세라믹스 나노 분말과 물로 구성 되어있다. PVA는 산화물 세라믹스 서스펜션으로 미세 패턴 형상을 만드는 바인더로서 첨가 하였다.[10]

2. 실험방법

서브미크론 사이즈를 가지는 세라믹스 패턴을 만들기 위하여 Al_2O_3 (TM-300D, γ-alumina, 10nm ; Taimei Kagaku, Co. Ltd., Japan) 나노분말을 출발물질로 사용하였다. PVA (평균 중화도 ~500, Wako Pure Chemical Industries, Co. Ltd., Japan)는 산화물 세라믹스 서스펜션의 바인더로 사용하였다. 패턴 제작의 필요한 석영 몰드(10 mm × 10 mm × 0.625 mm)는 전자 빔 리소그래피의 방법으로 제작되어진 상업 회사(NTT advance technology, Co. Ltd., Japan)로부터 구입하였으며, 350 nm부터 10 ㎛의 다양한 크기를 가지는 line and space(L&S)의 형상을 가지고 있다.

우선 PVA와 알루미나 나노분말, 물을 지르코니아 볼(지름 5 mm)을 사용하여 24 시간 볼밀링을 진행한다. 알루미나 나노분말의 양은 3 - 15 wt%를 첨가 하였으며 PVA의 양은 3 wt%로 고정하였다. 석영몰드의 표면은 PVA-알루미나의 슬러리가 몰드로부터 쉽게 분리 시키기 위해 이형제(HD-1100, HARVES Co. Ltd., Japan)를 코팅하였다. 이형제 코팅후 패턴화된 몰드위에 PVA-알루미나 슬러리를 충진후 건조를 진행하였다. 건조 공정은 항온/항습 챔버에서 진행하였으며, 건조중, 필름의 뒤틀림을 방지하기 위해 온도 80 ℃, 습도 60 %를 유지하였다. 건조된 필름을 몰드로부터 분리하고 패턴화된 필름은 500 ℃ 부터 1000 ℃의 다양한 온도에서 산화분위기로 1시간 소결하였다.

소결된 시편은 scanning electron microscopy (SEM, JSM-6700F, JEOL, and Japan)과 violet laser scanning microscopy (VK-9700, Keyence, and Japan)으로 크기 및 표면분석을 행하였다.

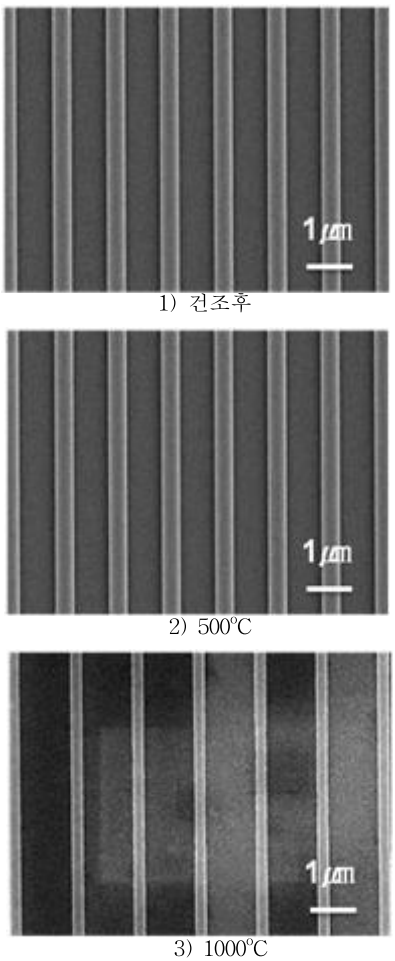
3. 결과 및 토의

우선, 선행연구로 슬러리중의 PVA 및 알루미나 함량에 관해 연구를 진행하였다. PVA의 함량은 5 wt% 보다 많을 경우 분해 되지 않은 PVA 분말이 잔류 하였으며 2 wt%보다 적을 경우 낮은 결합 강도로 인해 세라믹스 패턴 형성이 되지 않았다. 이러한 것을 고려하여, PVA의 함량은 3 wt%로 고정하였다.

세라믹스 패턴 제작을 최적화 시키기 위해 PVA, 알루미나 나노분말, 물의 상대적인 양을 표 1에 나타내었다. 알루미나의 함량이 3 wt%보다 낮을 경우와 15 wt% 이상일 경우, 불충분한 분말간의 연결과 결합 강도로 인해 부분적인 미세 패턴 구조 제작이 가능하였다. 따라서, 최적화된 미세 구조를 가지는 알루미나 패턴은 PVA 3 wt%, 알루미나 나노분말 6-12 wt%에서 제작 되어졌다.

[표 1] 알루미나 나노분말 슬러리의 혼합비의 최적화

PVA(wt%)	Al_2O_3(wt%)	H_2O(wt%)	비고
3	3	94	부분형성
3	6	91	패턴 형성
3	9	88	
3	12	85	
3	15	82	부분형성



1) 건조후

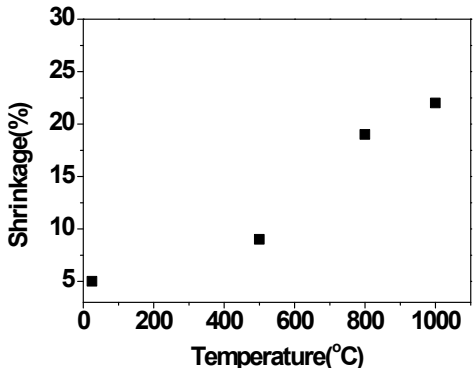
2) 500°C

3) 1000°C

[그림 1] 미세구조 패턴을 가지는 Al_2O_3의 SEM 상

그림 1은 미세구조 패턴를 가지는 알루미나 소결체의 SEM 사진이다. 서브미크론 사이즈를 가지는 알루미나 패턴이 L&S 형상으로 알루미나 표면위에 성공적으로 제작 되었음을 SEM상으로부터 확인할 수가 있다. 게다가 가장 작은 패턴의 사이즈는 1000℃에서 소결된 약 300nm의 크기를 나타내었다.

비록 석영몰드를 이용하여 알루미나 패턴은 성공적으로 제작 되었지만 소결 거동으로 인한 패턴 크기의 수축이 발견된다. 그림 2는 소결 거동에 의한 알루미나 패턴의 수축률을 나타내었다.



[그림 2] 소결온도에 따른 Al_2O_3 패턴의 수축률

그림 2에 나타난바와 같이 소결온도에 따라 알루미나 패턴은 5-22 %의 수축률을 보였다. 또한, 수축률은 소결온도가 올라감에 따라 증가됨을 보였다. 건조후, 500 ℃에서는 소량의 수축률을 보였는데 이는 PVA의 분해와 잔류수분의 증발에 의한 것으로 해석된다.[11] 소결이 진행되는 동안 더욱 큰 수축률이 관찰되었으며 1000 ℃에서 약 22 %의 수축률이 관찰되었다. 잘 알려진 바와 같이 결정립의 형성, 결정의 연결 성장, 치밀화와 같은 소결 거동의 결과로 세라믹스 표면적의 수축이 일어난다.[13] 소결된 세라믹 패턴에서 관찰되는 현저한 수축은 소결의 영향을 명백히 보여준다. 그러나, 본 연구에서는 뚜렷한 수축에도 불구하고 균일하고 크랙 없는 패턴화된 구조를 제조하였다. 수축의 효과를 긍정적으로 적용하면 마이크로 사이즈의 몰드를 사용하여 소결거동에 따른 수축으로 인해 서브미크론의 사이즈를 가지는 세라믹스 미세 패턴의 제작이 가능하다.

4. 결론

본 연구에서는, 서브미크론의 미세 패턴을 가지는 석영몰드를 사용하여 PVA-알루미나 슬러리로부터 전사와 소결을 거쳐 서브미크론의 미세 패턴을 가지는 알루미나 소결체 패턴을 성공적으로 제작하였다. 알루미나 패턴의 최소 사이즈는 300 nm를 보였으며, 소결온도에 따른 수축은 마이크로사이즈의 몰드를 이용하여 서브미크론의 크기를 가지는 세라믹스 패턴의 제작 가능성을 보여 주었다. 이러한 간단한 방법과 낮은 생산 비용을 가지는 유용한 기술은 촉매담체, 발수성재료, 내열재료부터 마이크로전자재료에 이르기까지 다양한 분야와 복잡한 형상 제작에 유용한 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지역산업진흥사업 기후변화대응 기업지원사업 및 친환경청정기술센터 건립사업의 일환으로 한국생산기술연구원 친환경청정기술센터 주관으로 이루어졌으며, 지식경제부/울산시에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

[1] Göbel OF, Nedelcu M, Steiner U, *Adv. Funct. Mater.*, 17, pp. 1131 - 6, 2007.

[2] Martin CR, Aksay IA, *J. Electroceramics*, 12, pp. 53-68, 2004.

[3] Alexe M, Harnagea C, Hesse D. *J. Electroceramics*, 12, pp. 69-88, 2004.

[4] Yang P, Deng T, Zhao D, Chemelka BF, et al., *Science*, 282, pp. 2244-7, 1998.

[5] Trau M, Yao N, Kim E, Xia Y, Whitesides GM, Aksay IA., *Nature*,, 390, pp. 674-6, 1997.

[6] Yang H, Whitesides GM., *Adv. Mater.*,, 13(1), pp. 54-8, 2001.

[7] Donthu S, Pan Z, Wu N, Dravid V., *NanoLetters*,, 5(9), pp. 1710-5, 2005.

[8] Guo LJ., *Adv. Mater.*,, 19, pp. 495-513, 2007.

[9] Hampton MJ, Ko D-H. Templeton JL et al., *Adv. Mater.*,, 20, pp. 2667-73, 2008.

[10] Kruusing A, Leppavuori S, Makarova O., *SensActuatorsA*,, 74, pp. 45-51, 1999.

[11] Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-gel sciences. The physics and chemistry of sol-gel processing.* SanDiego: AcademicPress; 1990.

[12] Harmer MP, *J. Am. Ceram. Soc.*,, 93(2), pp. 301-317, 2010.