

감광성 결정화유리를 이용한 미세 구조물 제조에 대한 연구

김형준 · 이상훈* · 연석주** · 최성철

한양대학교 세라믹공학과

*대한광업진흥공사

**동신대학교 세라믹공학과

(1999년 10월 26일 접수)

The Fabrication of Micro-framework Using Photosensitive Glass-ceramics

Hyeong-Jun Kim, Sang-Hoon Lee*, Seog-Joo Yon** and Sung-Churl Choi

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

*Technology & Research Institute of KORES, Seoul, 156-010

**Department of Ceramic Engineering, Dongshin University, Naju, 520-714

(Received October 26, 1999)

초 록

$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 계 감광성 결정화 유리를 이용한 미세 구조물 제조에 필요한 자외선 처리시간과 결정화 관계와, pattern 형성 공정에 사용되는 HF용액에 무기산이 첨가되었을 때의 영향에 대하여 연구하였다. 미세 구조물의 제조에 필요한 자외선 처리시간은 유리중의 Ce^{3+} 가 Ce^{4+} 로 전환이 급격하게 이루어지는 5분 이내였으며, 이상의 초과 노출은 회절 현상에 의한 pattern의 번짐 현상을 일으켰다. HF외에 무기산의 첨가는 HF만을 사용할 때 보다 결정화된 부분의 침식속도를 향상시켰으며, 특히 H_2SO_4 의 경우는 70% 이상 침식속도를 향상 시켰다. 그러나 결정화 되지 않은 유리의 침식 속도도 증가시킴으로써 과다 etching 되는 경향을 보였다. etching에 미치는 용액의 외부 힘의 영향에 있어서 초음파 세척이 유체의 흐름이나 정적 etching에 비하여 매우 높은 etching 속도를 보였다.

ABSTRACT

In lithium silicate photosensitive glass-ceramics, the relationship between lithography time and crystallization, and the effect of addition of mineral acid on etching rate and pattern shape were investigated. Irradiation times for micropatterning were less than 5 minutes in which Ce^{3+} ions in glass were changed rapidly to Ce^{4+} with ultra violet light. Overexposure to ultra violet brought about blot of pattern by diffraction of light. Addition of mineral acid to HF enhanced etching rate as compared with HF solution only. The addition of H_2SO_4 especially increased the etching rate by 70%. But the mixed solution also increased the etching rate of the non-crystallized portion of the glass and this resulted in heavy etching. Etching with ultrasonic wave showed higher etching rate than that with the static or fluid method.

Key words : Photosensitive, Glass-ceramics, Micro-framework, Lithium silicate

1. 서 론

감광성 결정화 유리는 1950년대 처음 개발되어 지금까지 많은 연구가 되어 왔다. 초기 감광성 결정화 유리보다는 감광성 유리 자체에 많은 관심을 가졌으며, 이어서 감광성 결정화 유리도 점차 그 용도가 개발되어 연구 사례도 증가하였다. 감광성 결정화 유리가 응용되는 가장 큰 이유중의 하나는 감광된 부분과 그렇지 않은 부분간의 화학적 내구성에 대한 큰 차이로 인해 미세구조물의 제작이 가능하다는 점이다. 일반적으로 결정화 부분은 그렇지 않은 부분에 비하여 HF용액에 대한 etching 속도가 20:1정도로 차이가 나는 것으로 알려져 있다. 감광성 결정화 유리의 이와 같은 pattern의 제작은 초기 개발 당시 감광성 유리 면에 그림을 넣는다

던가 그리 정교하지 않은 pattern들에만 적용이 되다가 최근 microvalves, microactuator와 micro-force-sensor 등의 micro-structurable glass에 대한 응용에 관심이 모아졌다. 감광성 결정화 유리는 유리 본연의 특성인 압축 응력에 대한 저항성, 우수한 전기 절연성과 내열성 및 etching 처리에 대한 적용이 쉽기 때문에 고진공 장치의 부품으로 적합하다.^{1,2)}

기존의 감광성 유리에 있어서 이와 같은 pattern의 제작기법을 이용한 상용화 예로서는 잉크젯프린터의 헤드 또는 AFM(Atomic force microscope)의 캔틸레버 등이 있으나, 제조 공정에 대한 knowhow는 공개되지 않고 있다. 또한 이러한 감광성 결정화 유리를 이용한 pattern이 있는 미세 구조물 제작과 관련된 논문들도 제조 방법의 기본적인 내용과 단순한 결과와 응용 분야 등만을 기술할 뿐이고 공정 중

에 발생하는 세부적인 사항 등은 자세한 언급을 하고 있지 않으며, 연구 논문의 양은 극히 미미하다.^{2,3,4)}

Kim과 Choi에 의한 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 계 감광성 결정화 유리에 대한 연구에 따르면, 감광성유리가 감광성을 발현하는 자외선 조사시간은 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 비를 나타내는 270 nm와 320 nm의 자외선 흡수값의 변화 기준으로 예측할 수 있다고 하였다. 또한 UV 조사 유무에 따른 결정화 거동에 있어서는 자외선 조사 유리만이 700°C이하에서 열처리 했을때, 기존의 etching 처리에서 원하는 lithium metasilicate($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)가 얻어진다고 보고하였다.⁵⁾

HF에 의한 etching 처리에 대한 연구는 이미 오래 전에 완료되어 5~10% HF 용액이 가장 효과적인 공정 처리 능력을 나타내는 것으로 보고되고 있다.⁴⁾ 기존의 논문들에 따르면, 대략 etching 처리에 적용하는 시간은 약 20~50분 내외로 보고하고 있다.⁶⁾ 한편 크리스탈 유리 연마 공정에서 사용하고 있는 HF와 무기산(mineral acid)의 혼합 용액을 이용한 산 연마법(acid polishing method)은 HF와 SiO_2 의 반응으로 생기는 부산물을 무기산으로 제거하는 것으로 알려져 있으며,⁷⁾ 감광성 결정화 유리의 etching 처리에도 적용이 가능할 것으로 생각하였다.

따라서 본 보고서는 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 계 감광성 결정화 유리를 제작한 후, 감광성 결정화 유리를 이용한 미세 구조물 제조에 필요한 자외선 처리시간과 결정화 관계 그리고 결정부분의 etching에 대한 pattern 형성 공정에 사용되는 HF용액 외에 무기산의 첨가와 외부작용(초음파와 유체 흐름)의 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 실험과정에 대한 개략도이다. 기초유리 조성은 중량%로 78 SiO_2 , 5 Al_2O_3 , 13 Li_2O , 4 K_2O (71.15 SiO_2 , 2.67 Al_2O_3 , 23.84 Li_2O , 2.33 K_2O , in mole%)였으며, 감

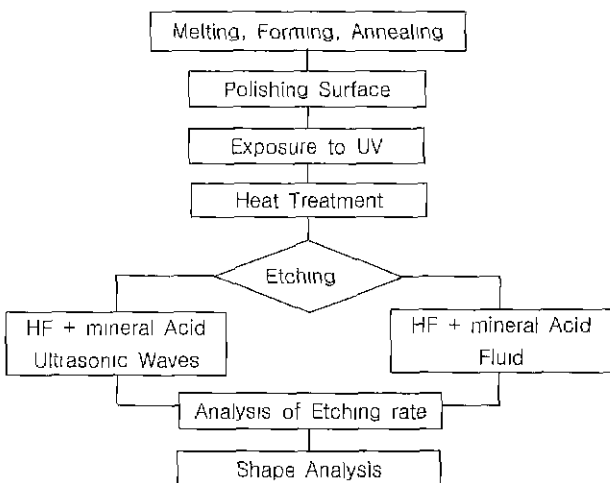


Fig. 1. The flow chart of experimental process.

광성을 위한 첨가물은 0.02 Ag, 0.20 CeO_2 와 0.20 Sb_2O_3 (wt%)이었다. 각각의 성분에 대한 원료와 순도는 다음과 같다. SiO_2 는 Unimin사(미국)의 99.99%, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Li_2CO_3 , K_2CO_3 및 첨가물은 화학시약등급이상이었다. 칭량된 유리 조합물은 Pt-5%Rh crucible에 넣어 1550°C에서 4시간 유지 후, 예열된 흑연 몰드에 3 mm두께의 판상으로 성형하였다. 제조된 유리의 상태는 투명하고 기포가 없었다. 유리는 약 20×20×2 mm의 크기로 경면 연마하였으며, 각각의 유리 시편은 일정한 pattern을 형성하기 위한 최적의 시간을 선정하는 노광 조건 시험을 행하였다. 노광에 사용된 램프는 1 kW의 Metal halide 램프로 노광 거리는 50 cm였다. photomask의 pattern은 100 μm 의 선폭의 노광 부위와 300 μm 의 비노광부위로 된 stripe type이었으며, 재질은 석영유리였으며, metal film은 Cr이었다. 노광된 시료의 열처리는 저자가 발표한 논문⁵⁾에 따라 510°C에서 1시간동안 가열하여 핵형성을 시키고, 650°C에서 1시간 동안 가열하여 결정성장을 시켰다.

산처리에 사용한 산의 종류는 HF, H_2SO_4 , HCl과 HNO_3 였으며, 그 농도와 혼합비는 Table 1과 같다. HF의 농도를 10%로 선택한 이유는 이전의 논문들의 보고^{2,4,6)}에 의하면 HF의 농도가 5~10%일 때가 가장 좋은 결과를 얻었다고 알려져 있기 때문이다. 산처리를 위해 초음파 방법과 유체 순환법 2가지 방법이 사용되었다. 초음파 방법에 사용된 초음파의 진동수는 일반적으로 사용되는 초음파 세척기의 진동수인 28 kHz 였으며, 사용 출력은 230 W였다. 유체 순환법은 300~350 rpm인 속도의 마그네틱 교반기로 용액을 교반하는 용기 내에 시료를 넣는 방법이였다. etching 처리 시간에 있어서는 HF 10%용액에 의한 결정화 부분의 etching에 대한 예비 실험에서 etching 깊이가 200 μm 정도 되었던 5분을 기준으로 선택하였고, 이에 따라 각각의 용액에 의한 etching 깊이와 etching 상태를 비교 조사하였다.

각각의 방법으로 산처리된 시료의 형상과 속도에 대하여는 Image analyser가 부착된 광학 현미경과 주사전자현미경으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 선택한 유리에 대한 열적 물성과 결정화 특성은 Table 2과 같다. 열팽창 계수는 상업용 소다 석회 유

Table 1. Types and Concentration of Acid Solutions

Type	Concentration(wt%)	
	HF	Mineral acid
HF	10	-
HF+ H_2SO_4	10	5 or 10
HF+HCl		5 or 10
HF+ HNO_3		5 or 10

Table 2. Properties of Photosensitive Glass

Thermal expansion, α 100-300 [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	97
Glass transition temperature [$^{\circ}\text{C}$]	471
Dilatometric softening point [$^{\circ}\text{C}$]	520
Crystallization temperature* [$^{\circ}\text{C}$]	840
Nucleation temperature+ [$^{\circ}\text{C}$]	510

* measured by DTA

+ measured by DTA and Marrot's method⁸⁾

리나 기존의 감광성 결정화 유리와 유사하며, 핵형성 온도는 dilatometric 연화점보다 약간 낮다. 핵형성 열처리를 하지 않은 유리의 결정화 온도는 840°C로 열처리 온도로 사용한 온도보다는 매우 높은 온도이다. Kim과 Choi의 X선 회절 분석에 따르면 이 온도는 lithium disilicate($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)의 결정화 온도로 본 연구에서 얻고자 하는 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 의 결정화 온도는 아니다. 감광성 결정화 유리는 동일한 조성을 갖더라도, 자외선 조사 여부에 따라 같은 결정성장 온도에서도 형성되는 결정상이 다르다는 것을 확인하였다.

3.1. 자외선 조사시간에 따른 결정화

이 실험에서는 감광성 결정화 유리를 이용한 미세 구조물 제조에 필요한 자외선 처리시간과 결정화 관계에 대하여 조사하였다.

Fig. 2는 자외선 조사시간 변화에 따른 감광성 유리의 열처리 후의 사진이다. 동일한 photomask를 사용하였음에도 불구하고, 자외선 노출시간이 10분이상이 되면 노광 부위의 선폭이 넓어지면서 pattern이 부정확해지는 것을 볼 수 있었다. 이는 감광에 필요한 노광 시간이 예상외로 짧다는 것이다. Oh등의 논문²⁾에서는 40분 가량의 매우 긴 시간에 걸쳐 노광 처리를 하였는데, 본 실험의 결과는 예상 보다 매우 짧았다. 한편 감광성 유리의 감광 특성을 Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 이온의 UV 흡수값으로 설명을 한 Kim과 Choi 논문의 결과에 따르면, 노광 5분내에 Ce^{4+} 의 발생으로 인하여 Ce^{4+} 이온에 의한 흡수대가 급격히 증가하였다.⁵⁾ 따라서 일정한 pattern을 지닌 감광성 결정화 유리의 제조를 위해 본 실험에서 선택된 1 kW metal halide lamp의 필요 노광 시간은 5분 이내인 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Fig. 2의 pattern 처리된 유리시료를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 2.5분의 노광한 경우, 선폭이 약 100 μm 부근이었으나, 노광 시간이 길어짐에 따라 선폭은 120, 200과 250 μm 으로 그 폭이 증가하였다.

이것은 자외선의 노광 시간이 길어지면 선폭이 넓어지며, 이는 광의 회절 현상으로 나타나는 결과로 생각되었다. 일반적으로 반도체 공정의 lithography 공정은 사진에 해당하는 wafer가 불투명하기 때문에 이와 같은 회절 현상이 거의 없으나, 감광성 결정화 유리의 노광 시에는 wafer에 해당하는 유리가 광에 대하여 투명하기 때문에, 마스크의 좁은 pa-

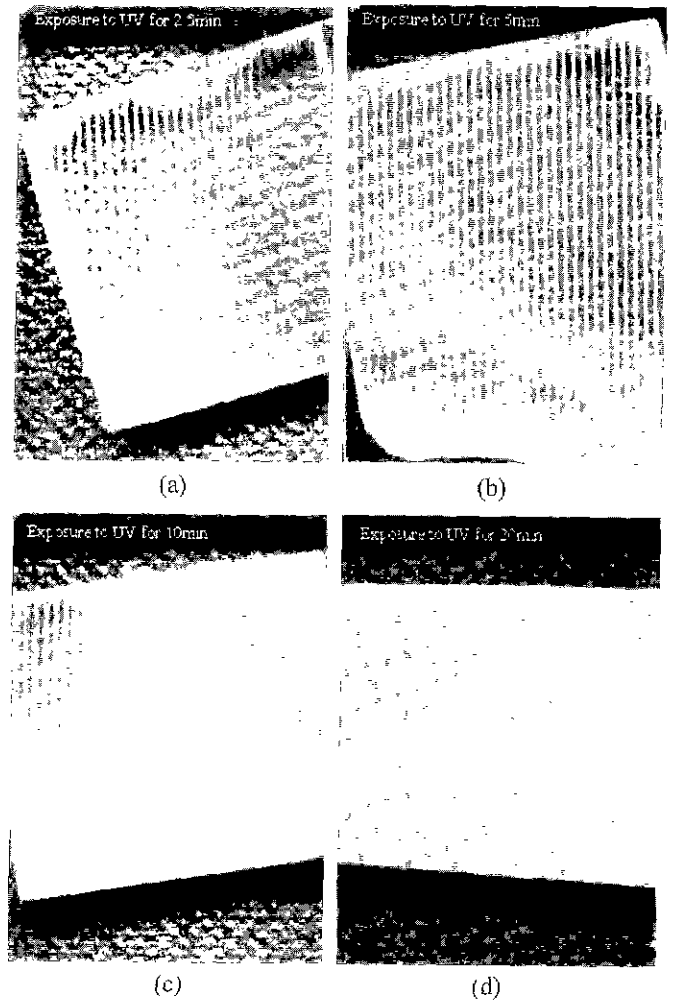


Fig. 2. The photographs of patterns of glasses exposed to UV for various times after heat treatment; (a) 2.5 min, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 20 min.

tern 사이를 광이 통과하는 경우 회절현상이 나타난다고 생각된다. 즉 노광 시간이 짧은 경우는 직진하는 광량에 비하여 회절된 광이 적어 열처리 후, 선폭 정도의 결정화가 일어났지만, 노광 시간이 길어짐에 따라 회절광의 양이 증가하여 선폭 주변으로도 감광성이 증가하는 것으로 생각되었다. 이에 근거하여 본 실험에서는 etching 실험을 위한 시료의 노광 시간을 5분으로 선택하였다.

3.2. Etching

이 실험에서는 노광후 열처리하여 얻어진 결정화 pattern을 etching 처리하여 미세 구조물로 만드는 공정에 있어서, HF에 대한 산의 첨가비가 etching 속도에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 4(a)와 (b)는 5분간 노광된 유리 시료에 대하여 HF 10% 용액으로 초음파하에서 산처리한 사진이다. 5분 경과 시 깊이는 210 μm 이고, 남은 유리 부분의 폭은 270 μm 이었으며, 10분 경과후는 각각 360 μm 과 260 μm 였다. 이미

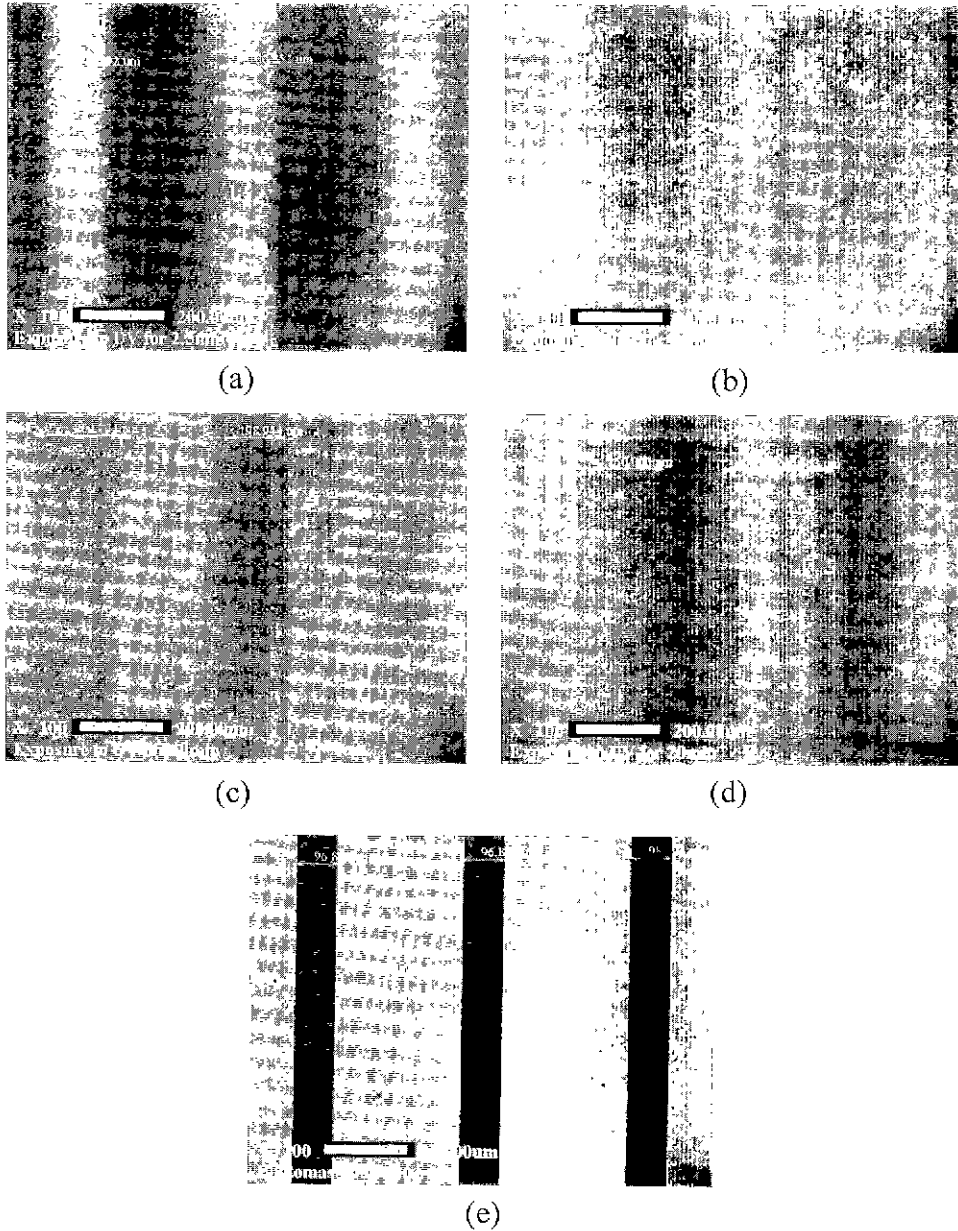


Fig. 3. The crystallized patterns of glasses exposed to UV for various times: (a) 2.5 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min and (e) photomask.

알려진 바와 같이 결정화된 부분과 유리 부분간의 HF에 대한 용해도차는 매우 큰 것을 확인 할 수 있었으며, 대략적인 etching 속도는 36~42 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 였다. 단순히 HF 용액에 담기만 한 경우의 결과는 Fig. 4(c)에서 나타내었다. 그림에서처럼 etching 속도가 초음파 하에 있던 것에 비하여 약 2 배 이상 늦었다. Fig. 3과 비교하여 보면 노광된 후의 결정화된 부분이 약 120 μm 정도일 것으로 예측하였지만, etching후 크기는 약 140 μm 이상으로 넓어졌다. 이는 HF에 의한 etching이 결정화 된 부분뿐만 아니라 유리부분도 etching되었다는 것을 나타내는 것이다.

Fig. 5와 Table 3은 HF와 무기산의 혼합용액에서 초음파

로 산처리한 결과를 보인 것이다. Fig. 5(a)와 (b)는 HF와 HCl 혼합 용액에 대한 것으로 HCl 5%인 용액에서는 5분간 etching시켰을 때 깊이가 약 250 μm 이었고, 10%인 경우는 약 320 μm 였다. 남아 있는 유리벽의 폭은 HCl 5%의 경우는 270 μm 이었고, 10%인 경우는 150 μm 정도였다. HCl을 동시에 사용했을 때 5%의 혼합은 HF 단독일 때와 큰 차이가 없었다. 그러나 HCl의 양이 10%인 경우에는 결정화된 부분의 용해도를 높이는 것이 아니라 유리 부분에 대한 용해도를 높이는 것으로 나타났다.

한편 HF와 H_2SO_4 를 동시에 사용한 경우(Fig. 5(c)와 (d)), H_2SO_4 5%에서는 etching 깊이가 약 340 μm 이었고, 남

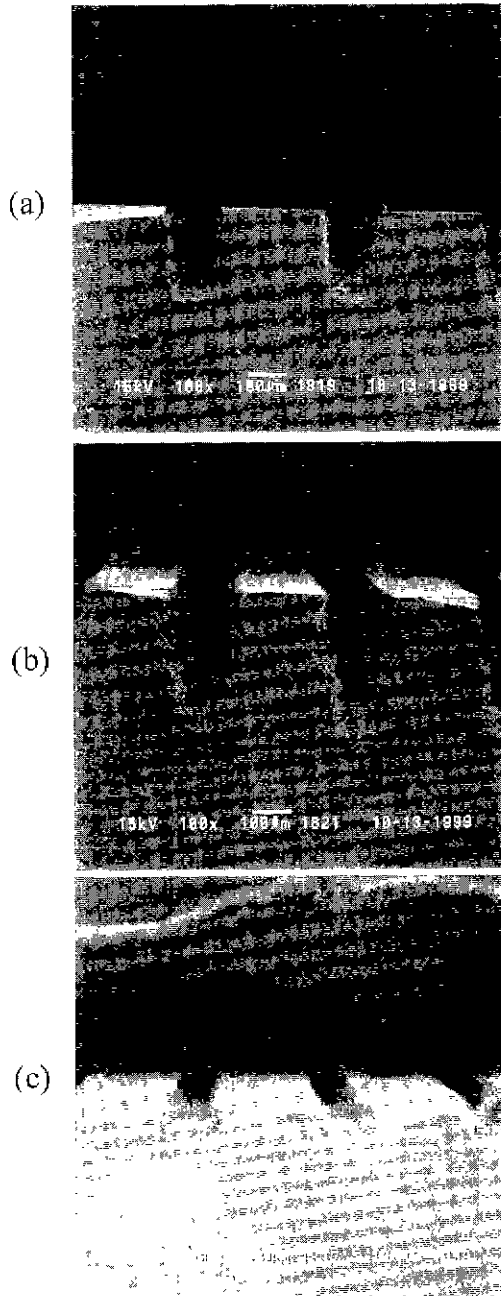


Fig. 4. Cross section of glasses etched by HF 10% solution; (a) for 5 min and (b) for 10 min under ultrasonic wave and (c) for 5 min no external treat treatment.

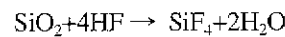
아 있는 유리의 폭은 약 250 μm 였다. H_2SO_4 10%에서는 etching 깊이가 360 μm , 남은 유리의 폭은 210 μm 였다. 황산을 사용한 경우에는 5%와 10%간의 차이가 그리 크지 않았고, HF를 단독으로 사용하는 경우에 비해서는 매우 빠른 etching 속도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 5(e)와 (f)는 HF와 HNO_3 를 동시에 사용한 경우에 대한 것이다. HNO_3 가 5%인 경우에는 etching 깊이가 약 260 μm 였으며, 잔존 유리의 폭은 250 μm 였다. HNO_3

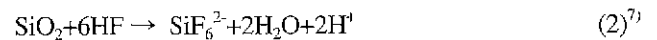
가 10%인 경우에는 etching 깊이가 320 μm , 잔존 유리의 폭은 200 μm 였다.

이와 같은 HF와 무기산의 혼합 용액에 의한 감광성 결정화 유리의 etching 특성은 2가지 정도로 요약할 수 있다. etching 용액에 따른 etching 속도를 보면, $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4>\text{HF}+\text{HNO}_3$, $\text{HF}+\text{HCl}>\text{HF}$ 단독의 순서로 된다. 그러나 HCl이나 HNO_3 를 5% 첨가한 경우는 HF 단독으로 사용한 것과 etching 속도가 그리 큰 차이를 나타내지 않았다. 그리고 유리 부분의 잔존량을 기준으로 가공성을 검토해보면, HF외에 첨가된 무기산은 처음 첨가한 목적인 반응 생성물의 제거뿐만 아니라 유리의 침식 속도를 높이는 결과를 나타냈다.

HF와 silicate 유리간의 반응에 대하여 문헌상에서는 다음과 같은 반응식으로 표현하고 있다.^{6,7)}

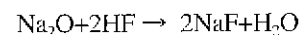


또는



식(1)의 최종 생성물인 H_2SiF_6 는 물에 용해될 수 있지만, (2)에서 예상되는 silicofluoride 이온(SiF_6^{2-})은 난용해성이며, silicofluoride의 제거를 위하여 무기산을 사용한다고 한다.⁷⁾ 본 실험에서 HF와 반응하는 결정상은 Li이온의 함량이 매우 높아, silicofluoride 이온과 알칼리 성분이 반응하여 리튬 플루오로 규산염(Li_2SiF_6)을 발생시킬 것으로 생각된다. 일반적으로 알려진 바에 따르면 Na_2SiF_6 와 K_2SiF_6 의 경우 물에 대한 용해도(g/100 g, 17~20°C)가 각각 0.65와 0.12이다.⁹⁾ Li_2SiF_6 의 경우도 마찬가지로 극히 낮은 용해도를 가지리라 예상할 수 있다.

한편鈴木은 광학유리(BK-7)의 화학적 연마 가능성에 대한 고찰에서 HF와 알칼리 산화물과의 반응과 난용해성 물질의 생성에 대하여 다음과 같이 생각하였다.¹⁰⁾



鈴木은 식(3)에서 얻어진 Na_2SiF_6 는 물에 용해되지만, 유리 성분중 K나 Ba가 있는 경우 생성되는 K_2SiF_6 나 BaSiF_6 는 난용해성이어서 유리에 부착하여 HF의 방해하여 화학적 연마를 방해한다고 하였다. HF에 황산을 첨가하면 이러한 문제를 해결할 수 있으며, 식(4)와 같은 반응에 의해 황산염 형태의 생성물은 물에 용해되며, HF가 다시 얻어지기 때문에 HF의 소모량이 적어지게 되고, HF에 의한 유리와의 침식 반응이 빨라지게 된다고 생각하였다.



HF에 무기산을 첨가하여 유리의 침식 속도가 증가하는 것

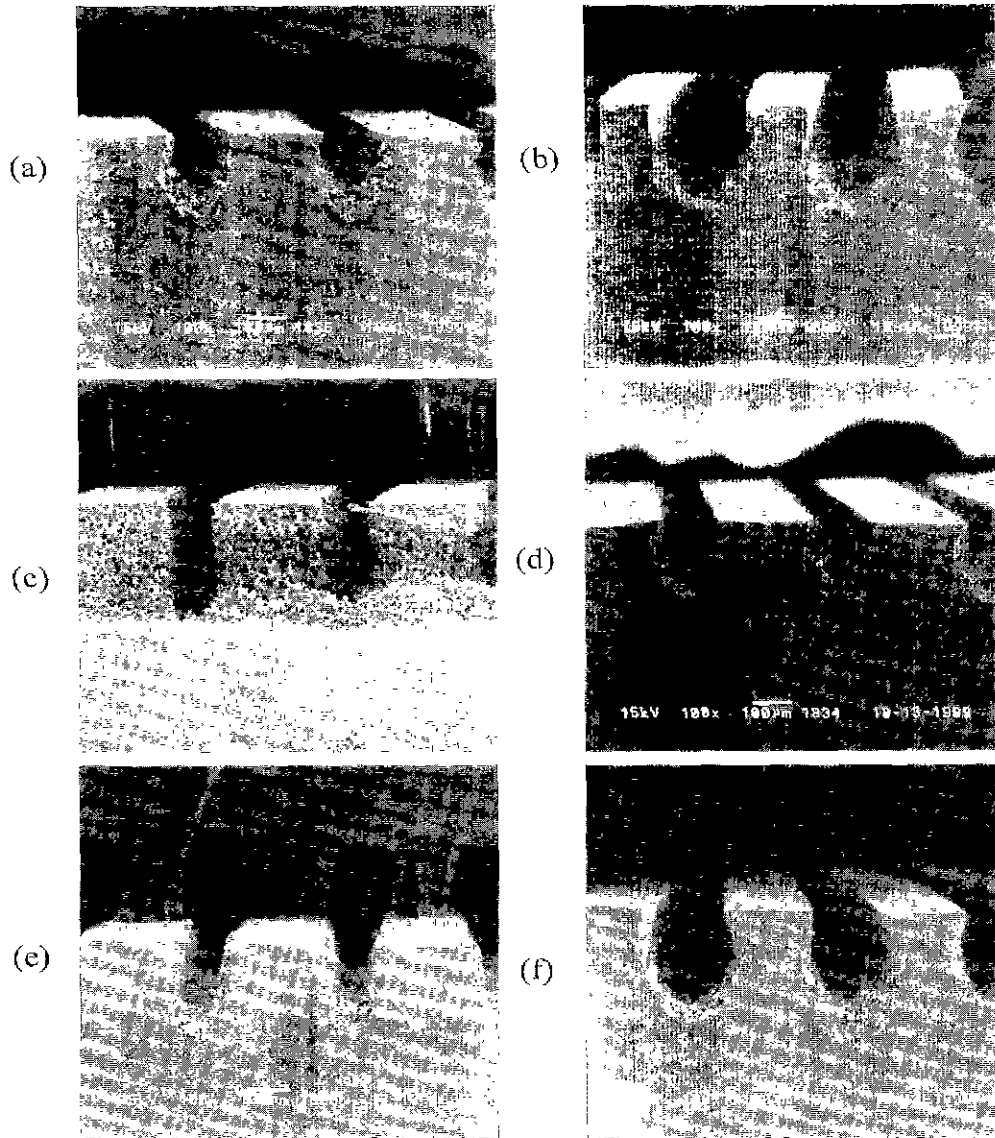


Fig. 5. Cross section of glasses etched by various acid solutions for 5 min under ultrasonic wave; (a) HF 10% and HCl 5%, (b) HF 10% and HCl 10%, (c) HF 10% and H₂SO₄ 5%, (d) HF 10% and H₂SO₄ 10%, (e) HF 10% and HNO₃ 5% and (f) HF 10% and HNO₃ 10%.

Table 3. Dimensions of Glasses After Etching for 5 min Under Ultrasonic Wave with Various Acid Solutions

solution	etching depth (µm)	thickness of remaining part of glass(µm)
HF 10%	210	270
HF 10%+HCl 5%	250	270
HF 10%+HCl 10%	320	150
HF 10%+H ₂ SO ₄ 5%	340	250
HF 10%+H ₂ SO ₄ 5%	360	210
HF 10%+HNO ₃ 5%	260	250
HF 10%+HNO ₃ 10%	320	200
Photomask pattern	-	300

에 대한 문제에 대하여 문헌 7과 鈴木의 2가지 생각을 종합적으로 보면, 전자는 난용해성 물질의 제거에 초점을 두었고, 후자는 난용해성 물질의 생성을 억제하는 것으로 볼 수 있다. 이 2가지 관점 모두 가능성이 없는 것이 아니고, 이에 대한 구체적인 실험과 고찰이 없었기 때문에, 어느 한 가지 방법으로 무기산의 첨가 효과를 해석하기는 어려운 것으로 생각된다.

따라서 HF외에 추가된 무기산들은 리튬 플루오르 규산염을 직접 반응하여 제거하였거나, LiF와 반응하여 Li₂SO₄, LiCl, LiNO₃등을 물로 용해시켜, HF의 침식 반응 속도를 증가시키는 것으로 생각된다. 본 실험에서 결정화 부분의 침식 속도가 무기산의 첨가의 함께 증가하였고, 또한 유리 부분의 침식의 증가도 결정화 부분과 동일한 이유인 무기산의

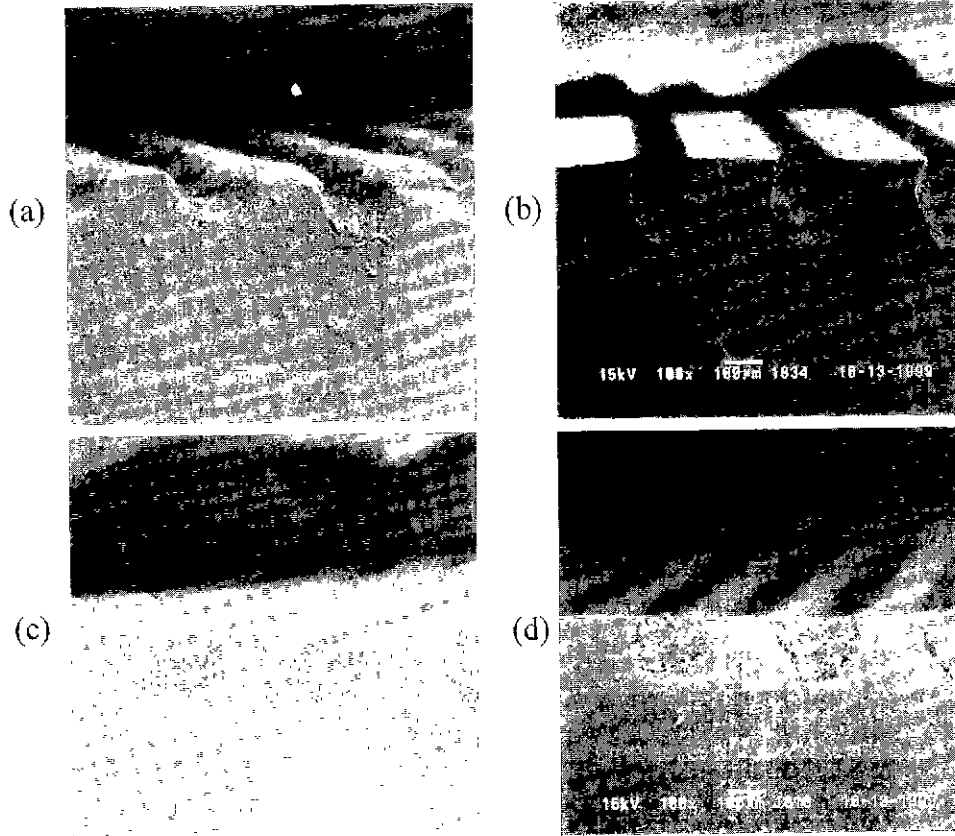


Fig. 6. Cross section of glasses etched by various acid solutions for 5 min in fluid; (a) HF 10% and HCl 10%, (b) HF 10% and H_2SO_4 10%, (c) HF 10% and HNO_3 10% and (d) HF 10%.

플루오르 규산염 제거 또는 발생 억제에 의한 것으로 생각할 수 있다.

그러나 각 무기산별로 이러한 속도의 차가 발생하는 것은 플루오르 규산염 또는 LiF 와의 용해도 및 반응 속도 관계에 대하여 규명하여야 할 것으로 생각되나, 이에 대한 자료를 구할 수 없었기 때문에 별도의 연구가 필요할 것을 생각한다.

한편 etching 처리된 부분의 모양을 보면 표면 쪽이 내부보다 좁다. 이것은 3.1절에서 설명한 바와 같이 회절 현상 때문으로 Fig. 3(b)를 보면 노광된 부분 주위로 작은 반점들이 관찰되는데, 이것들은 회절 현상에 의해 발생한 국부적인 $Li_2O \cdot SiO_2$ 결정상으로 생각된다. 따라서 5분간 노광시킨 유리는 이와 같은 표면과 pattern 내부간에 치수 차이가 발생하는 것이다. 따라서 본 조성의 감광성 유리는 자외선의 노광을 5분 이내로 하는 것이 좋을 것으로 판단되고, 광학 현미경의 관찰만으로도 최적의 노광 조건을 찾을 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 무기산의 용액량을 10%로 각각 고정된 후, 용액을 300~350 rpm으로 순환시켰을 때의 etching된 상태를 보여주고 있다. 초음파와 비교하여 깊이 방향으로의 침식은 매우 느렸고, 3가지 모두 유사한 결과를 보여주었지만, 잔존 유리부분의 상태는 HCl을 사용한 경우는 초음파 하에서와 유사한 정도로 매우 심한 침식 상태를 보여주었

다. 이는 무기산의 반응 생성물 제거 효과에 있어서 초음파법이 교반법에 비하여 보다 효과적이라는 것을 보여주는 것이다.

4. 결 론

Li_2O-SiO_2 계 감광성 결정화 유리를 제작한 후, 감광성 결정화 유리를 이용한 미세 구조물 제조에 필요한 자외선 처리시간과 결정화 관계, pattern 형성 공정에 사용되는 HF용액에 무기산이 첨가되었을 때의 영향에 대하여 조사하였다.

100 μm 의 stripe pattern을 갖는 미세 구조물의 제조에 필요한 자외선 처리시간은 유리중의 Ce^{3+} 가 Ce^{4+} 로 전환이 급격하게 이루어지는 5분 이내였으며, 이보다 긴 노출은 회절 현상으로 pattern의 번짐이 일어났다.

HF외의 무기산 첨가는 HF만을 사용할 때 보다 결정화된 부분의 침식속도를 촉진시켰으며, 특히 H_2SO_4 의 경우는 70% 이상 침식속도를 빠르게 하였다. 그러나 결정화되지 않은 유리의 침식 속도도 증가시켜서 over etching 되는 경향을 보였다.

etching에 미치는 외부 작용에 있어서는 초음파 방법이 유체의 흐름이나 정적 etching에 비하여 침식속도를 크게 향상시켰다.

감사의 글

이 연구는 1998년도 학술진흥재단 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Feindt. "Application Potential of Photosensitive Glasses", Proceedings of the 13 th Annual Meeting The American Society for Precision Engineering, pp. 199-202, 1998.
2. 오재열, 조영래, 김희수, 정효수. "사진식각 공정에 의한 유리 미세구조물 제작 기술", 한국재료학회지, Vol. 8(9), pp. 871-875, 1998.
3. K. Feindt, A. Harnisch, V. Zoppig, D. Hulsenberg and E. Kallenbach. "3D-Structuring of Photosensitive Glasses". Proceeding of the 11th the Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems(MEMS 98). pp.

- 207-210, 1998.
4. A. I. Berezhnoi, Glass Ceramics and Photosittalls. pp. 1~192. Plenum Press, New York, 1970.
5. H. Y. Kim and S. C. Choi, "The Effect of Sb₂O₃ and Raw Materials on the Crystallization of Glass Containing Ag", *Phys. Chem. Glasses.* in press.
6. T. R. Dietrich, W. Ehrfeld, M. Lacher and B. Speit, "Fabrication Technologies for Microsystems Utilizing Photoetchable Glass", *Microelectronic Eng.* 30, 497-504, 1996.
7. D. E. Clark and B. K. Zoitos. Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, pp. 372-380 Noyes Pub. New Jersey. 1992.
8. A. Marotta, A Buri and F. Branda, "Surface and Bulk Crystallization in Non-isothermal Devitrification of Glasses", *Thermochemica Acta*, 40. 397-403. 1980.
9. 전학제, 최신이화학대사전, pp.1351, 범경출판사, 서울, 1986.
10. 土橋正二, ガラス 表面の 物理化學, pp. 251-253, 講談社, Tokyo, 1982