

에어로졸 데포지션(Aerosol Deposition) 공정에 의한 세라믹-폴리머 복합체 후막의 상온 성막

글 _ 윤영준, 남송민*
한국세라믹기술원 IT 융합팀, *광운대학교 전자재료공학과

1. 서론

에어로졸 데포지션법(Aerosol Deposition Method, ADM)은 서브 마이크로미터 크기의 원료분말을 노즐을 통하여 기판에 고속충돌 시켜 고밀도의 후막을 상온에서 형성할 수 있는 공정으로, 1990년도 후반에 일본의 Akedo 박사에 제안된 이후로 많은 발전이 이루어졌다. 특히 상온에서도 결정질의 특성을 갖는 고밀도 후막의 형성이 가능하다는 점과 금속, 세라믹, 폴리머 등의 원료 분말을 이용하여 다양한 기판 상에 코팅할 수 있다는 점, 또한 원료분말의 화학양론비가 후막에서도 그대로 유지된다는 장점을 가지고 있기에 기존의 용사공정과 비교하여 많은 장점을 지닌 새로운 코팅기술로써 많은 관심을 받고 있다.

장비의 구성은 아래의 Fig. 1에 제시된 것처럼 기본적으로 증착이 이루어지는 챔버와 에어로졸 생성기로 구성되어 있으며, 성막당시 수 ~ 수십 Torr의 진공상태로 유지시킬 수 있도록 진공 펌프가 장착되어 있다. 진공 펌프를 통해 증착 챔버와 원료분말이 담겨 있는 에어로졸 생성기를 진공상태로 만들어 준 후, 헬륨 및 질소 등의 운송가스를 에어로졸 생성기로 흘림과 동시에 물리적 진동을 가하게 되면 원료분말의 에어로졸화가 이루어진다. 에어로졸이란 분말의 미립자들이 담배 연기와 같이 대기

중에 부유한 상태를 말하며, 에어로졸화가 이루어진 입자는 메인 챔버와 에어로졸 생성기 간에 형성된 압력 차로 인해 챔버로 가속된다. 증착챔버 내의 노즐을 통해 기판에 분사될 때 에어로졸 입자들의 분사 속도는 대략 200~400 m/sec에 달한다고 알려져 있으며, 또한 그 성막 속도도 수 $\mu\text{m}/\text{min}$ 에 이르기 때문에 그 응용분야가 전자 세라믹스 및 구조세라믹스 등에 걸쳐 매우 넓다고 할 수 있다.

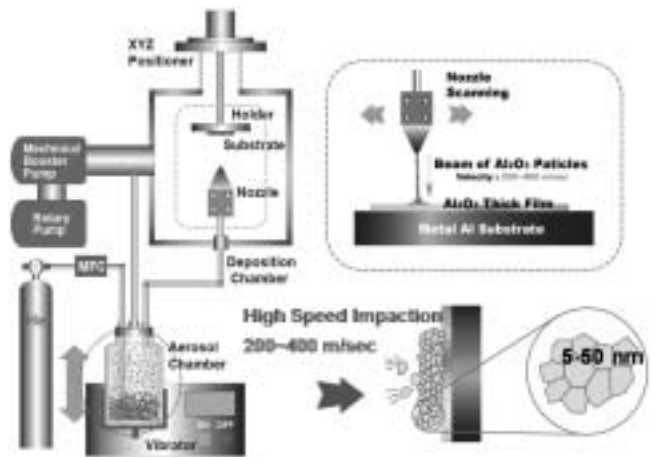


Fig. 1. Aerosol Deposition 성막기의 모식도 및 성막원리.



본 연구에서는 유비쿼터스 환경하에서 각종 전자 제품들 간의 무선통신과 대용량의 데이터 전송을 보다 안정적이고 고속으로 처리가 가능하며, 고주파 대역에서 작동이 요구되는 전자회로 기관소재에 대한 연구를 진행하였다. 고주파용 기관으로의 응용을 위한 세라믹 후막 코팅기술을 확보하기 위해서 낮은 유전율 및 유전손실을 보여 전자세라믹스 분야에서 폭 넓게 사용되는 α - Al_2O_3 를 후막 대상물질로 선정하였으며, 세라믹이 가지는 단점인 높은 취성을 극복하기 위하여 폴리머 성분을 함유한 세라믹-폴리머 복합체 후막을 형성하는 공정에 대한 연구를 진행하였다. 이 때 사용된 폴리머는 polyimide (PI) 및 polytetrafluoroethylene (PTFE)로 분말의 형태로 준비된 상태에서 α - Al_2O_3 와 혼합한 뒤 분사시킴으로써 상온에서 추가적인 공정 없이 복합체를 형성할 수 있었으며, 그 물성 및 유전특성을 평가함으로써 세라믹-폴리머 복합체 후막의 응용가능성을 평가하고자 하였다.

2. 본론

2.1. Aerosol Deposition (AD) 장비 설계 및 제작

AD 공정을 통하여 상온에서 후막을 생성하는 과정 중에 가장 핵심공정은 증착하고자 하는 원료분말의 에어로졸을 생성시키는 공정이며, 발생하는 에어로졸의 특성에 따라서 후막의 특성이 좌우된다. 따라서 원료분말에 대한 물리, 화학적인 특성의 제어와 함께 균일한 에어로졸



Fig. 2. Multi-nozzle Aerosol Deposition System.

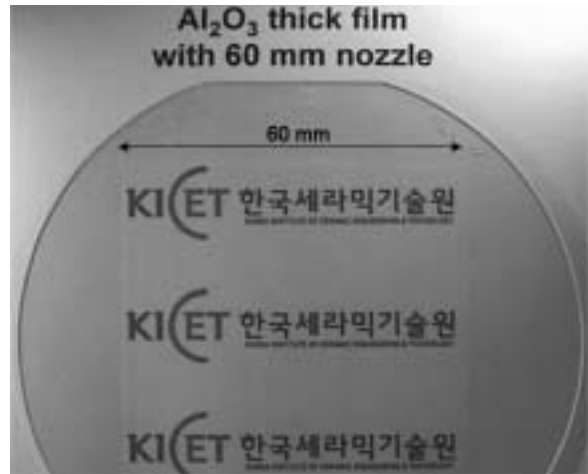


Fig. 3. Glass wafer 상에 성막된 Al_2O_3 후막(60mm×60mm×5 μm)의 광학이미지.

을 생성시키는 것이 핵심이라 할 수 있다.

Fig. 2는 본 연구를 위해 도입된 에어로졸 데포지션 장비의 실제 형상이다. 본 장비는 슬릿 타입의 증착노즐이 고정되어 있는 상태에서 기관이 장착되는 스테이지가 이동하면서 증착이 이루어지는 방식으로 그 코팅 면적을 최대 100 mm×100 mm까지 만들 수 있다. 증착에 사용되는 메인 노즐의 경우 20, 60, 100 mm의 다양한 크기로 장착이 가능하며, 후막의 표면조도를 향상시키고 두께 편차를 최소화시키기 위하여 다각도에서 분사 가능한 사면 노즐을 추가적으로 장착되었다.

Fig. 3은 상기 제시된 장비로 제조된 glass wafer상에 코팅된 Al_2O_3 후막의 실제 형상을 나타내주는 결과로 60 mm×60 mm 면적에 5 μm 의 두께로 상온에서 성막이 이루어진 것이다. 상온에서 성막이 이루어졌음에도 불구하고 매우 투명한 막이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다.

2.2. AD법에 의한 세라믹-폴리머 복합체 후막의 제조

본 연구에서는 폴리머-세라믹 복합체 후막의 제조를 위하여, 낮은 유전율 및 유전손실을 보여 전자세라믹스 분야에서 폭넓게 사용되고 있는 0.5 μm 의 α - Al_2O_3 세라믹 분말과 폴리머 분말로 Polymethylmethacrylate (PMMA), Polyimide (PI), Polytetrafluoroethylene (PTFE)

가 사용되었다. PMMA의 경우 1.5 μm 의 평균입경을 가지는 고른 분포의 구형 파우더가 사용되었으며, PI의 경우 분쇄를 통해 평균 1.5 μm 크기의 분말이 사용되었고, PTFE의 경우 0.2 μm 의 평균 입경을 가지는 고른 입도 분포의 구형 분말이 사용되었다.

최초 시도된 Al_2O_3 -PMMA 복합체의 경우 후막 형태로 성공적으로 제조되어 XRD 및 FT-IR 분석을 통하여 후막 내에 Al_2O_3 및 PMMA의 존재를 확인할 수 있었으나, PMMA 원료 자체의 열악한 전기적 특성으로 인하여 고주파 기관 재료로서는 적합하지 않아 품질계수 150@1 MHz 정도의 우수한 전기적 특성을 보이는 Polyimide와의 복합체 제조 연구를 진행하였다.

Al_2O_3 -PI 복합체 후막 제조에 있어 사용된 PI 파우더는 초기 수백 μm 의 큰 입자들로 이루어진 파우더를 출발 원료로 사용했을 경우 에어로졸 생성 및 후막형성이 원활하지 않은 관계로 Planetary milling machine을 이용하여 파우더 크기를 평균 1.5 μm 크기로 줄인 결과 에어로졸 생성이 원활히 이루어져 후막 제조가 가능하게 되었다.

이렇게 제조된 Al_2O_3 -PI 복합체의 미세구조를 TEM을 이용하여 분석한 결과, 기존에 보고되고 있는 후막의 미세구조와는 달리 수백 nm 크기의 결정성 입자들이 막 내에 존재하고 있었으며, 이는 출발 원료내의 PI 첨가로 인한 충격 감소로 기관과의 충격과화 시 Al_2O_3 입자의 분쇄가 덜 이루어진 것으로 보고 있다.

한편, 기관재료로의 응용을 위해 제조된 Al_2O_3 -PI 복합체 후막의 전기적 특성을 분석한 결과 유전율은 첨가된 PI의 양이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였으며, 품질계수는 제조된 Al_2O_3 후막, Al_2O_3 -PI 복합체 후막, PI 후막 모두 140~150@1 MHz 범위의 값을 나타내었다. 이로써 AD법으로 제조한 PI 후막의 품질계수가 시판되는 PI에 근접한 값을 나타내어 보다 우수한 품질계수 확보를 위하여 AD법으로 성막한 Al_2O_3 후막의 품질계수 향상에 관한 연구를 진행하는 한편, 폴리머 물질에 의한 품질계수 향상을 목적으로 폴리머 계열 중 최고 수준의 품질계수를 보이는 Polytetrafluoroethylene(PTFE)를 사용한 복합체 제조를 시도하였다.

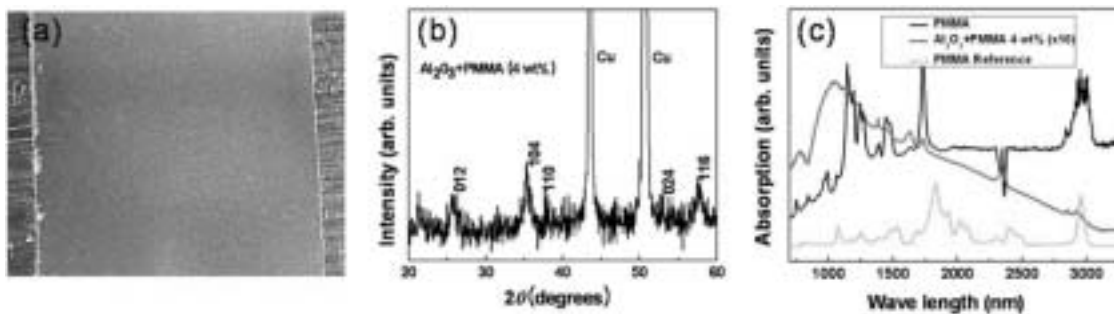


Fig. 4. AD법으로 제조된 Al_2O_3 -PMMA 복합체 후막의 (a) 광학사진, (b) X-ray diffraction patterns, (c) FT-IR spectra.

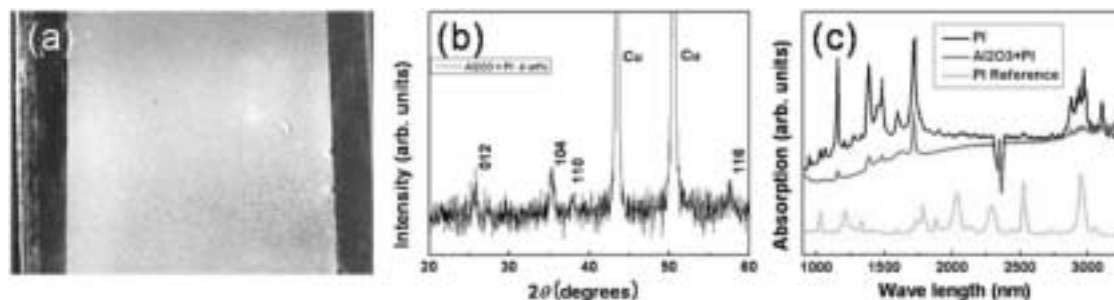


Fig. 5. AD법으로 제조된 Al_2O_3 -PI 복합체 후막의 (a) 광학사진, (b) X-ray diffraction patterns, (c) FT-IR spectra.

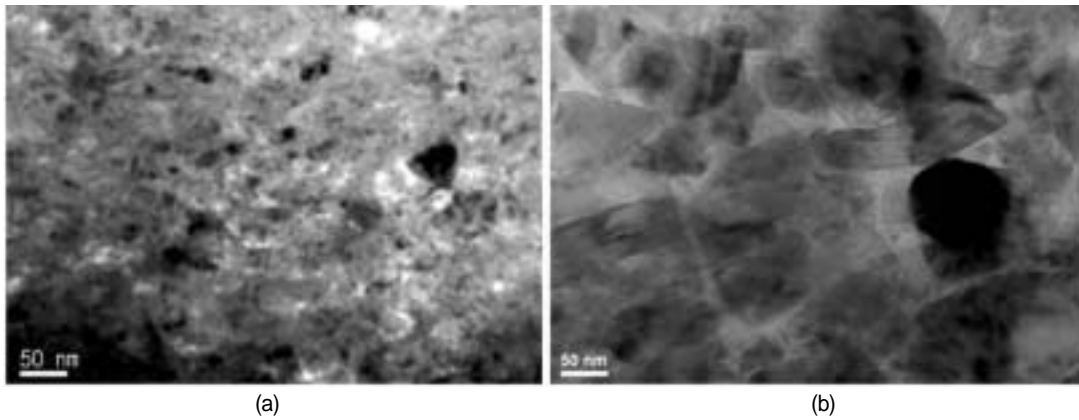


Fig. 6. AD법으로 제조한 후막의 TEM 사진. (a) Al_2O_3 후막, (b) Al_2O_3 -PI 복합체 후막.

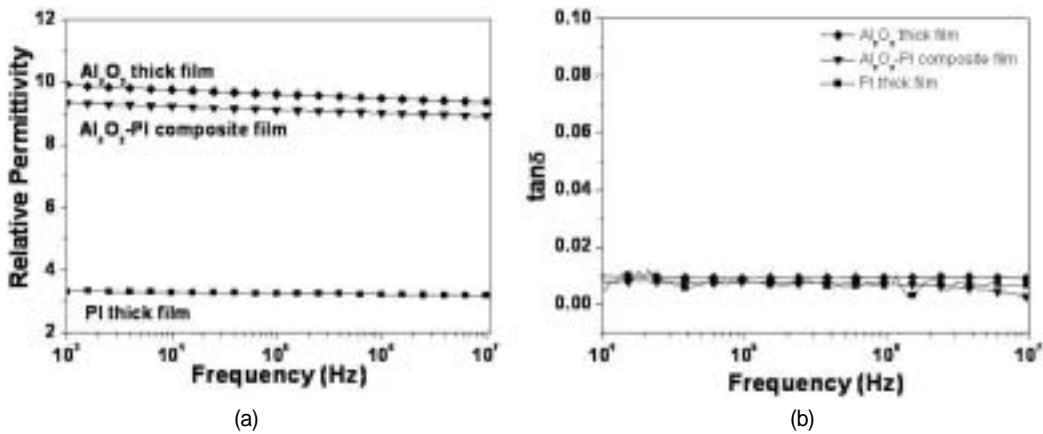


Fig. 7. AD법으로 제조한 유전체 후막의 유전특성 비교 (a) 유전율, (b) 유전손실.

Al_2O_3 분말에 PTFE 분말을 0.3~0.5wt% 첨가하여 성막한 복합체 후막의 경우에도 앞선 Al_2O_3 -PI 복합체와 마찬가지로 그 미세구조에 있어서 순수한 Al_2O_3 후막과 비교할 때 큰 차이를 보이고 있는 것이 확인되었다. Al_2O_3 -PTFE 복합체 후막의 경우 그 결정립의 크기가 100~200 nm를 보이고 있는 것이 확인되었으며, 앞서 Fig. 6에 제시된 Al_2O_3 후막에서의 미세구조와 비교할 때 결정립의 크기가 상대적으로 커져있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8에서는 상온에서 성막된 Al_2O_3 -PTFE 후막의 유전특성에 대한 평가 결과를 제시하였으며, 추가적으로 성막된 복합체 후막을 280°C에서 5시간 동안의 질소분위기 후열처리를 진행한 시료와 비교분석하여 나타내었다.

PTFE가 첨가된 복합체 후막의 경우, PTFE 자체의 낮은 유전율 때문에 5 이하의 값을 보이고 있는 것을 확

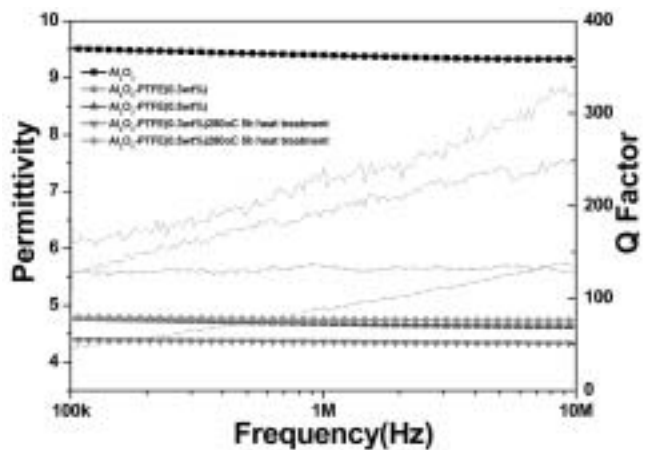


Fig. 8. Al_2O_3 , Al_2O_3 -PTFE 후막의 유전특성.

인할 수 있었으며, PTFE의 함량이 커질 수록 그 값은 더 낮아지고 있는 것이 확인되었다. 유전손실의 경우 Al_2O_3 후막의 경우 120@1 MHz 정도의 값을 보이고 있으나, Al_2O_3 -PTFE (0.5 wt%) 복합체 후막의 경우, 증착당시에서부터 193.87의 높은 값을 나타내고 있으며, 후열처리를 통하여 그 값이 450 정도까지 상승하는 결과를 얻었다.

2.3. AD법의 응용에 의한 다공성 세라믹 후막의 제조 및 폴리머 infiltration

일반적으로 AD법을 이용한 세라믹 후막 제조의 경우 상온충격고화현상에 의해 치밀한 세라믹 코팅층이 기판 위에 형성되는 것으로 보고되고 있으나, 200nm 이하의 나노 분말을 출발 원료로 사용한 경우의 코팅층은 일반적인 치밀한 코팅층과는 상이하게 콤팩트 파우더 형태로 막이 형성된다. 본 연구에서는 이러한 현상을 응용하여 상업적으로 활용도가 매우 큼에도 불구하고 소결, 건조 과정으로 인해 제조가 용이하지 않고 대량생산이 어려우며, 더욱이 후막형태의 제조방법에 관한 연구는 매우 미흡한 다공성 세라믹의 상온 후막제조 공정의 신기술 개발에 관한 연구를 진행하였다.

기존의 연구결과 콤팩트 파우더 형태의 막은 분말의 충전율 및 결합이 매우 약하며 표면의 균일도 또한 매우 안 좋은 문제점으로 실제 응용이 어려웠다. 본 연구에서는 콤팩트 파우더 형태에서 치밀도를 높인 다공성 세라믹의 후막제조를 위한 공정의 최적화를 통하여 AD법으

로는 처음으로 마이크로 및 나노 기공을 갖는 10~300 μ m 두께의 후막형태의 Al_2O_3 , SiO_2 다공성 세라믹 코팅층을 상온에서 고밀도 입자충전막의 형태로 제조할 수 있었으며 본 공정법으로 다공성 세라믹 후막을 분당 최대 100 μ m의 높은 성막속도로 제조할 수 있었다. 그림 x는 AD 공정 시 가스 유속의 양에 따른 성막 양상의 변화를 보여주는 것으로, 가스 유량의 증가를 통해 출발 원료분말이 기판과 충돌 시 충격에너지의 증가로 인하여 성막된 막의 치밀도가 증가하는 양상을 보여주고 있으며, 그림 x의 가운데 샘플의 사진에서 볼 수 있듯이 가스 유량 및 에어로졸 농도의 조절을 통해 반투명한 특성을 보이는 매우 치밀한 다공성 세라믹 후막의 제조 또한 가능하였다.

한편, 최근 이슈가 되고 있는 세라믹의 무소결 제조공정 개발의 일환으로 다공성 세라믹 코팅층의 기공 내에 폴리머 resin을 infiltration시켜 세라믹-폴리머 복합체 후막을 제조하는 연구를 진행하였다. 그림 x는 AD법으로 제조된 다공성 SiO_2 세라믹 후막에 기판재료로서 전기적 특성이 우수한 PPE 폴리머를 infiltration 시키기 위한 방법 중 하나로 진공 챔버를 통한 감압으로 다공성 세라믹 후막내의 기공에 폴리머 resin을 infiltration 시키는 과정을 보여주고 있다.

PPE resin의 infiltration 결과, 다공성 SiO_2 후막의 'Hammering effect'에 의한 입자간 결합력이 어느 정도

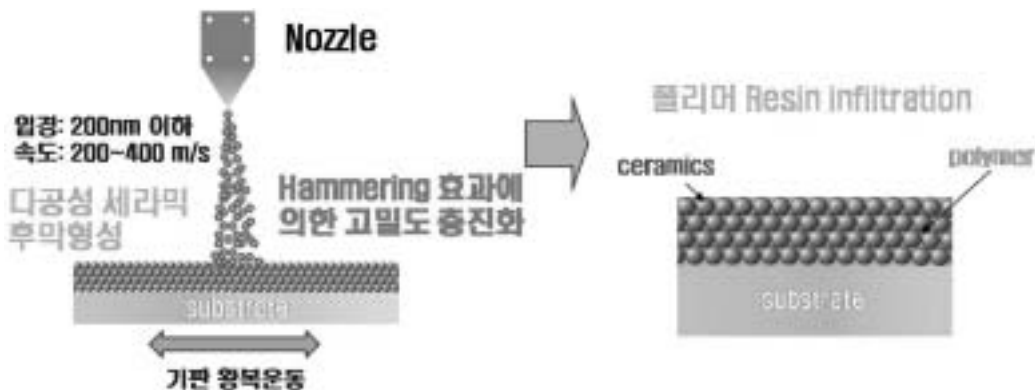


Fig. 9. AD법의 응용에 의한 다공성 세라믹후막의 제조 및 폴리머 infiltration에 의한 폴리머/세라믹 복합 후막의 제조 개념도.



존재하여 resin infiltration 시에도 막의 형태가 유지됨을 관찰할 수 있었다. Fig. 11은 PPE resin infiltration 전/후의 단면 SEM 사진으로 PPE resin이 overlap 된 모습을 볼 수 있으며, 표면 polishing을 통해 복합체 후막으로의

응용이 가능할 것으로 보인다. 비록 연구 초기단계이지만, 본 공정법을 이용하여 복합 기판소재 뿐만 아니라 센서, 필터, 촉매 등 다양한 다공성 세라믹 후막의 제조에 관한 응용으로도 그 활용도가 매우 기대된다.

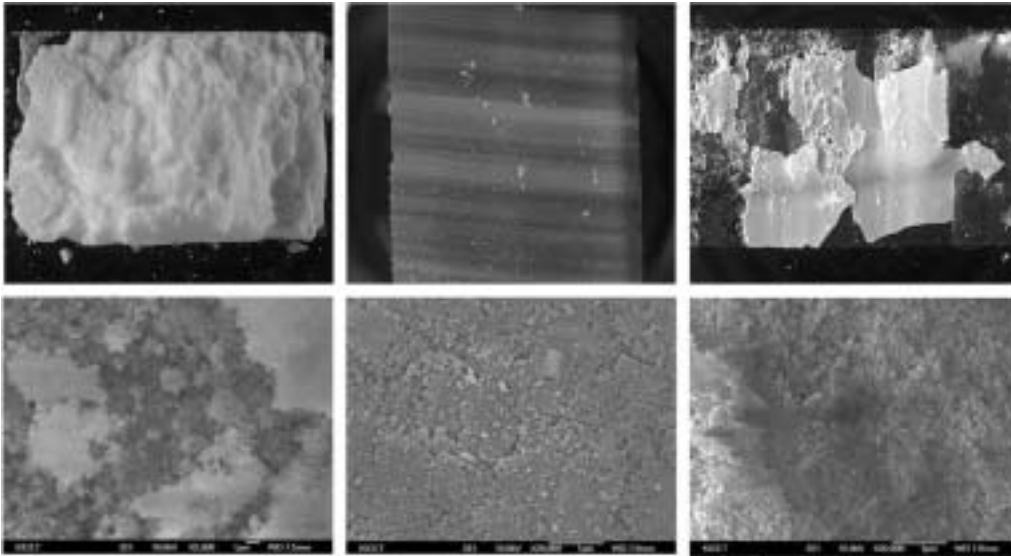


Fig. 10. AD 공정 중 가스 유속에 따른 다공성 Al₂O₃ 세라믹 후막의 치밀도 변화. 광학 이미지 및 표면 SEM 이미지. 좌>우; 가스 유속의 증가.

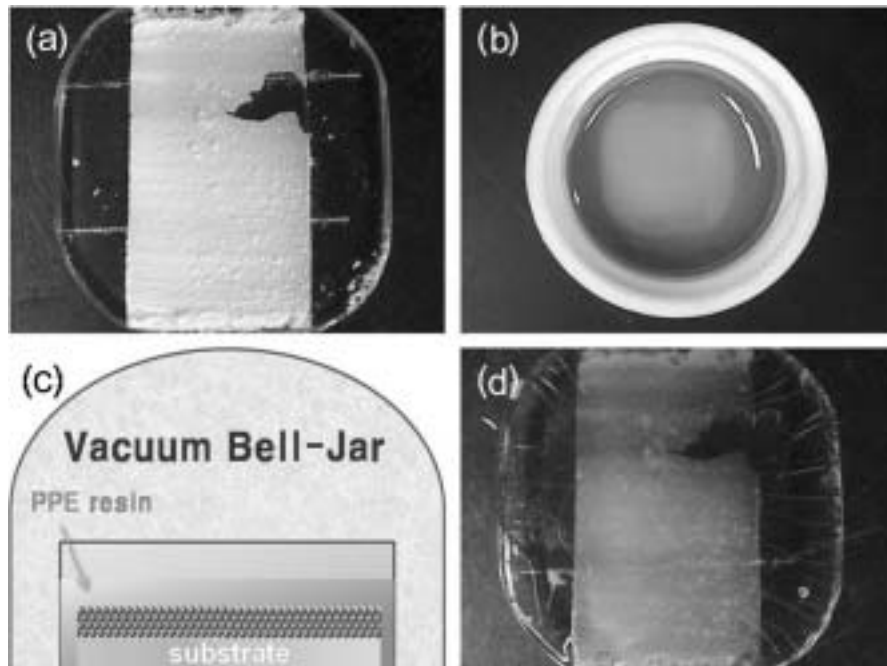


Fig. 11. 감압 함침법에 의한 SiO₂-PPE 복합체의 제조 (a) SiO₂ 다공성 입자충전 후막 (b) PPE polymer resin에 담그는 과정 (c) 진공 챔버 내에서의 감압·탈포에 의한 polymer infiltration (d) PPE가 overlap된 광학사진.

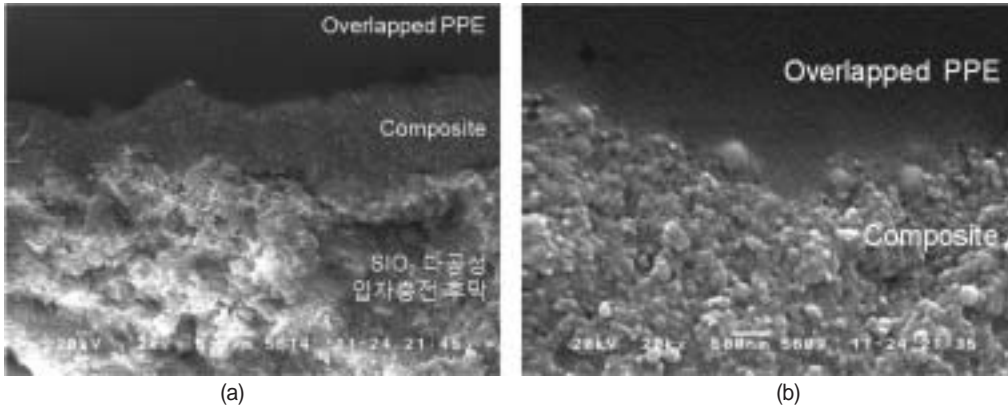


Fig. 12. 다공성 SiO₂ 후막에의 PPE resin infiltration 후의 단면 SEM 사진. (a) 저배율, (b) 고배율.

3. 결론

고주파 영역에서 활용 가능한 저유전, 저손실 기판재료 개발을 위하여 본 연구에서는 에어로졸 데포지션 장비를 새롭게 설계, 도입하였고, 이를 통하여 상온에서 고밀도의 유전체 후막을 코팅할 수 있는 기반기술을 확보하였다. 특히 세라믹 및 폴리머 분말의 혼합을 통하여 상온에서 세라믹-폴리머 복합체 후막을 직접 형성하는 방법과 분말의 입도가 작은 세라믹 분말을 이용하여 다공성 세라믹 후막을 형성한 뒤에 resin infiltration 법을 이용하여 복합체를 형성하는 연구를 수행하였다. 세라믹-폴리머 복합체 후막의 경우, 폴리머의 완충작용으로 인하여 그 결정립의 크기가 세라믹 후막과 비교할 때 5~10배 이상 커진 것을 확인할 수 있었다. Al₂O₃-PTFE (0.5 wt%) 후막의 경우, 그 유전율은 4.3 정도이며 그 품질계수는 194 정도로 얻어졌으며, 후열처리를 진행할 경우 그 품질계수는 450까지 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 다공성 세라믹 후막을 형성할 수 있는 성막공정 및 resin 함침 기술을 확보함으로써 새로운 방식의 세라믹-폴리머 복합체 후막을 형성하는 공정을 확립할 수 있었다.

향후 본 과제에서는 에어로졸 데포지션 공정을 이용하여 상기 제시된 저유전 복합체 소재에 대한 연구와 함께 추가적으로 강유전체 분말을 이용한 코팅 공정을 도입하여 내장형 캐패시터 형성에 대한 연구를 진행함으로써,

향후 기관의 형성과 수동소자의 형성까지 상온에서 일괄적으로 코팅하여 모듈을 형성하는 공정을 제시하고자 한다.

감사의 글

본고는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Imanaka and J. Akedo, 2004 Electronic Components and Technology Conference. 1614 (2004).
2. T. Tsurumi, S. M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, S. Wada and J. Akedo, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 715-19 (2003).
3. J. Akedo and M. Lebedev, *Appl. Phys. Lett.*, **77** 1710-12 (2000).
4. J. Akedo, M. Lebedev, A. Iwata, H. Ogiso, and S. Nakano, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 778 (2003).
5. H. Hatono, T. Ito, and K. Lwata, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **3** [6] 419-27 (2006).
6. C. Drevon, *Microelectron. Reliab.* **41** 1649-56 (2001).
7. R.R. Tummala, P.M. Raj, S. Atmur, S. Bansal, S. Banerji, F. Liu, S. Bhattachatya, V. Sundaram, K.I. Shinotani, and G. White, *J. Electroceram.* **13** 417-22 (2004).
8. R.R. Tummala, M. Swaminathan, M.M. Tentzeris, J. Laskar, G.K. Chang, S. Sitaraman, D. Keezer, Da. Guidotti, Z. Huang, K. Lim, L. Wan, S.K. Bhattacharya,



V. Sundaram, F. Liu, and P. Markondeya Raj, *IEEE Trans. Adv. Packag.* 27-2 (2004),
9. R.S. Tomar and P. Bhartia, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* MTT-35 [4] 453-57 (2007)

10. Y. Rao, J. Yue, and C.P.Wong, *Active Passive Electr. Comp.* 25 123-29 (2002)

●● **윤영준**



- 1992-1996 연세대학교 금속공학과 학사
- 1996-1998 연세대학교 금속공학과 석사
- 1998-2003 연세대학교 금속공학과 박사
- 2003-2007 삼성전기 중앙연구소 책임연구원
- 2007-현재 한국세라믹기술원 선임연구원

●● **남송민**



- 1988-1995 한양대학교 무기재료공학과 학사, 석사
- 1995-2000 일본 동경공업대학 무기재료 공학과 박사
- 2000-2002 일본 가나가와공과대학 하이테크리서치센터 Post-Doc.
- 2002-2006 일본 산업기술종합연구소(AIST) 박사연구원
- 2006-현재 광운대학교 전자재료공학과 부교수