

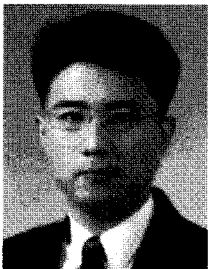
세라믹 전구체로서 무기고분자의 미세구조물 및 소자 활용 연구

윤태호 · 홍난영 · 김동표

1. 서론

1960년대 후반 집적회로 기반의 반도체 산업이 활발하게 발달하면서, 점차로 미시적인 세계로의 관심이 증대되었으며, 이와 같은 반도체 공정기술을 기반으로 MEMS(micro electro mechanical systems)의 발전이 시작되었다. 원래 집적회로를 통하여 전기·전자의 이동 및 저장을 통한 정보처리의 개념이 MEMS를 통하여 전기, 전자적인 구동특성을 가진 초소형 기계소자 혹은 이를 포함하는 시스템을 의미하게 되었다. 현재는 광학적, 열적, 유체역학적, 화학적, 생물학적 기능을 소형화, 고정밀화, 복합화하여 다양한 분야에 핵심기술을 제공하는 초소형 시스템을 총칭하는 단어가 되었다. 초기의 MEMS 연구는 선택적으로 자외선을 투과시키는 포토마스크와 광경화성 유기고분자인 포토레지스트를 사용하여 선택적인 패터닝을 하거나, 에칭공정을 통하여 원하는 구조물을 제작하는 포토리소그래피(photolithography) 기법을 적용하는 실리콘 가공기술에서 시작되었다.¹ 최초의 연구는 실리콘 기판상에서 미세 기계요소 즉, 밸브, 모터, 펌프, 기어 등의 부품을 2차원 평면으로 제작한 것이 그 시초였다. 이의 발전은 마이크로 센서의 수요 확대에 힘입어 실리콘 기판위에 압력센서, 속도 센서 등과 신호처리용 집적회로, 그리고 센서에 의해서 제어 가능한 마이크로 액츄에이터를 집적화하여 인텔리전트 시스템을 구현하려는 의도가 있었다.² 이후 다양한 공정으로 제작된 주형을 사용하여 유기 및 실리콘 계열의 경화성 고분자들(PMMA; polymethylmethacrylate,

PDMS; polydimethylsiloxane 등)를 성형하는 소프트리소그래피(softlithography)기법 등이 진행되었다.³ 최근에는 미세 기계요소 즉, 마이크로 크기의 밸브, 모터, 펌프, 기어 등의 부품을 제작하기 위하여 LIGA(lithographie, galvanofornung, abfornung) 공정을 통해 부품을 제작하고 이를 조립하여 미세 구동장치를 제작할 수 있다.⁴ 이외에도 마이크로 머시닝, 3D 스테레오 리소그래피 등의 방법으로 삼차원의 미세소자를 제작하려는 시도가 활발히 진행되고 있다.^{5,6} 그러나, 소재 관점에서 보면, 상기한 공정들은 주로 실리콘 기판, 금속, 유리 등을 기질로 하여 top-down 방식으로 3차원의 미세구조물을 제작하므로 공정상에 제약이 많으며, 높은 제작 비용이 든다.⁷ 반면에 유기고분자 기반의 미세 유체소자들은 제작이 비교적 용이한 반면, 낮은 기계적 강도와 유기용매에 대한 내성으로 인하여 범용적으로 사용하기 어려운 실정이다.⁸ 이러한 단점을 극복하기 위하여 액상의 무기고분자를 사용하여 소프트리소그래피 공정을 통해 성형을 한 후, 유리



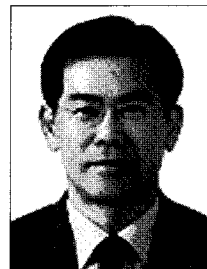
윤태호

1994 충남대학교 화학공학과(공학사)
 1996 충남대학교 화학공학전공(공학석사)
 2004 충남대학교 화학공학전공(공학박사)
 2004~2005 University of Dortmund, Dept. Chem. Eng., Post doc.
 2005~2008 충남대학교 신소재연구소 전임연구교수
 현재



홍난영

1990 전남대학교 화학과(이학사)
 1992 전남대학교 화학과(이학석사)
 1996 전남대학교 화학과(이학박사)
 2002~2008 충남대학교 신소재연구소 전임연구교수
 2008~현재 충남대학교 바이오응용화학연구소 전임연구교수



김동표

1985 서강대학교 화학과(이학사)
 1986 서강대학교 화학과(이학석사)
 1991 Temple University 화학과 재료화학(이학박사)
 1993~1995 한국화학연구소 무기소재부 선임연구원
 1995~현재 충남대학교 정밀응용화학학과 교수

Development of Fabrication Technology for Microchemical Reactor and MEMS Module from Preceramic Polymers

충남대학교 미세유체 응용화학연구원 (Tae-Ho Yoon, Center of Applied Microfluidic Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

충남대학교 바이오응용화학연구소 (Lan-Young Hong, Institute of Chemical and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

충남대학교 정밀응용화학학과 (Kim Dong Pyo, Fine Chemical Engineering & Chemistry, Daejeon 305-764, Korea)
 e-mail: dpkim@cnu.ac.kr

유사한 특성을 가지는 미세 유체소자를 제작하거나, 더 나아가 필요에 따라 고온 비활성 분위기하에서 열분해를 통해 고온-반응용 비산화물 세라믹 미세소자 부품을 제작할 수 있다. 본 글에서는 무기고분자를 사용하여 미세 화학공정 시스템에 적용하기 위한 마이크로 모듈 제작 공정의 개발의 적용에 대해 소개하고자 한다.⁹

2. 본론

2.1 MEMS 관련 해외 및 한국의 연구동향

1990년 초반 이래 미국은 MEMS 프로그램 중 1993년부터 시작된 DARPA의 국방분야 MEMS 프로그램이 최대규모이며, 극소형 소자의 기능과 성능 고도화, 그리고 현 기술의 한계극복과 기술융합을 통한 상승효과를 기대할 수 있는 제조공정과 패키징 기술, 설계 및 simulation CAD, microfluidics/microvalve 등을 이용하여 물리적 환경과 접촉되는 새로운 분야를 개척하고 있다. 또한, 유럽은 MST(micro system technology)의 정책을 수행하고, 특히 독일을 중심으로 VDI/VDE Technology Center에서 담당하고 있는 NEXUS 프로그램은 31개국 420여개 기관이 참여하는 산업체 중심의 네트워크로 발전하였고, 유럽연합에서 주도하는 Europractice는 유럽전역에 5개의 manufacturing cluster와 6개의 연구센터를 두어 지역별 기술의 특성화를 수행하고 있다. 한국과 인접한 일본은 Micromachine이라는 정책적 지원을 받아, 기존의 크고 비싼 공작기계의 일을 대신하는 마이크로 머신과 “Desktop Micro-factory”라 불리는 초소형 화학물 이동 생산 시스템의 개발에 주력하고 있으며 연구조합이 결성되어 상당한 연구성과를 올리고 있다. 한국의 경우, 1995년 이래 G7사업 초소형 정밀기계기술개발 사업에 참여한 업체들을 중심으로 잉크젯 헤드, 의료용 내시경, 고집적 HDD, 캠코더, 자이로 센서, 자동차용 압력 센서 등 주로 MEMS 분야 기술 개발에 치중하여, 지능형 마이크로시스템 사업단의 내시경과 소형 PDA시스템 개발, 나노메카트로닉스 사업단은 대량생산을 목표로 하는 나노공정 및 장비 개발, 국가중합 나노랩 센터가 완공되어 서비스를 개시하여 MEMS 연구에 실질적인 도움을 주고 있다. 그러나, 국내에서는 미세 유체소자 기반 미세화학 반응기 관련 연구는 전무한 실정이다. 이는 MEMS 공정 및 soft lithography 기술을 응용한 소자 제작이라는 공학적 부분과 합성 화학-화학공정이라는 자연과학(화학공학 포함)부문의 학제간 연구가 활성화되어야 할 필요를 말해준다.

무기고분자가 비산화물 세라믹의 전구체로 관심을 갖게 된 것은 1980년대 중반 Nippon Carbon이 일본의 Yajima가 합성한 polycarbosilane을 이용하여 SiC 계열 섬유(Nicalon™)를 시판한 것이 계기가 되었다.¹⁰ 또한, 미국의 Dow Corning, Union Carbide 그리고 유럽의 Rhone opulence 등 정부 차원의 지원을 통해 다른 종류의 세라믹 전구체를 이용하여 SiC, Si₃N₄ 섬유를 개발하여 군수 및 우주항공 산업에 사용하기 시작하였다. 국내 세라믹 전구체 관련 연구 동향은 선진국들이 세라믹 전구체로 사용되어지는 무기고분자들은 전략물자로 분류하여 국외 반출을 금하고 있는 실정으므로, 원료 수급에 제약을 받고 있다. 이를 극복하기 위하여, 주로 반도체 재료용 졸-겔 전구체의 합성 및 대학과 연구기관을 중심으로 소량 합성에 관한 연구가 진행되어 왔다. 본 연구실에서 1991년 이후부터 SiC, BN, SiCBN, CBN 등의 무기 고분자의 합성과 각종 액상 성형법을 통한 박

막 및 복합체의 제조, 기능성 무기고분자의 합성 등을 수행해 왔다.¹¹ 이외에도, 국내 소수 연구자들이 CVD용 SiC계 전구체를 포함한 규소계 화합물의 합성연구를 수행하고 있다.¹²

2.2 세라믹 소재 개발목표와 방법

세라믹 소재는 흙과 열로부터 탄생되어 인류가 상당히 오랜 시간부터 사용해 온 재료이다. 특히, 무기 고분자의 합성은 화학의 발전 이후부터 유지되어온 기술이며, 특히, 액상 성형을 수행한 후, N₂, He, Ar과 같은 비활성 기체의 조건에서 열처리를 통해 SiC, SiCN, BN 등을 합성하는 목적으로 연구가 진행되었다. 자동차, 건축, 국방, 우주항공 등의 영역에서 무기고분자를 사용하여 초경량 내열체 등을 제작하는 기술은 최근 세계 선진국들간에 치열한 경쟁을 벌이고 있는 실정이다. 고온에서 열적/화학적/기계적 안정성이 보장된 세라믹 기반의 미세구조물을 제작하기 위하여, 비산화물(non-oxide) 세라믹 전구체로 상용화된 액상 무기고분자들을 각종 소프트리소그래피 기법과 희생주형법으로 μm 혹은 nm수준의 고분자 패턴 및 구조물을 성형하는 것이 중요하다. 현재 다양한 종류의 무기고분자가 상용화되어 있으며, 대표적인 것으로 SiCN의 전구체로써 Clariant-Kion Corp.의 Kion-silazane polymer®와 SiC를 제작하기 위한 Starfire사의 SMP-10 matrix® 등이 있다.^{13,14} 이와 같은 액상의 폴리머를 임프린팅과 같은 다양한 소프트리소그래피를 통해 성형을 거쳐 미세 유체소자를 제작하거나, 성형된 구조물을 비활성 분위기 하에서 가교/열처리(800~1,000 °C)함으로써 고온 안정성과 마찰/마모 특성이 우수한 기능성 SiCN 또는 SiC계 세라믹 패턴 및 구조물을 제조할 수 있다. 표 1에 상용화된 세라믹 전구체로서의 무기고분자의 종류, 화학적 특징 및 열분해 후 세라믹으로의 전환율을 나열하였다. 또한, 기존의 플라스틱 재료로 구현이 불가능한 고온 혹은 거친 조건 하에 작동 가능한 미세화학 세라믹 반응기용 MEMS module을 구현하며, 기존 MEMS의 내구성 향상을 위한 대체 보완 공정개발은 물론, 100 nm 이하의 나노 크기 세라믹 구조물 성형 공정을 통하여 NEMS 소자의 기반기술로 활용할 수 있다. 이외에도 아크릴레이트기를 도입한 광민감성 SiCN 전구체, 발열성 SiC/MoSi₂, 강자성 Fe/SiCN, 초고온 내열성 SiCBN 전구체 등 기능성 무기 고분자를 단일 혹은 융합 활용함으로써 세라믹 미세화학용 MEMS 소자를 제작할 수 있는 가능성이 매우 높다. MEMS 모듈로써의 응용을 위한 성형 방법으로는 다공성 세라믹을 얻기 위하여 희생주형을 사용하거나, 임프린팅 리소그래피, 3D 리소그래피 방법 등이 있으며, 상기한 무기고분자들이 우수한 성형성을 가지고 있다. 특히, 물리화학적으로 응용범위가 넓은 mesopore를 가지는 세라믹을 제작하고자 하는 경우, 표 2에 보인 바와 같이 희생주형에 따라 다양한 물성을 갖도록 제어할 수 있다.¹⁵

2.3 액상 무기고분자를 이용한 세라믹 패턴링과 나노구조물 제조 연구

앞에서 언급하였듯이 이미 졸-겔 무기고분자(세라믹 전구체)를 이용

표 1. 상용화된 세라믹 전구체의 특징 열분해 후의 세라믹 수율

Pre-ceramic polymers	Polymeric unit	Ceramic	Ceramic yield(%)
Polycarbosilane	(-R ₂ SiCH ₂ -) _n	SiC	65
Polysiloxane	(-R ₂ SiO-) _n	Si-O-C	30~60
Polysilazane	(-R ₂ SiNR-) _n	Si ₃ N ₄	20~90
Aluminum amide	(=AlNR-) _n	AlN	20~50
Polyborazine	(-B ₃ N ₃ H ₃ -) _n	BN	85
Polytitanium imide	(=Ti(NR) ₂ -) _n	TiN	50~70

표 2. 각종 세라믹 전구체와 희생주형에 따라 제작된 세라믹 다공체의 특성

Precursor	Template	Final product	Pore sizes and types	BET surface area (m ² g ⁻¹)
Phenol resin, Si	wood powder	SiC	10~30 μm Irregular channel	--
Polymethylsilane, Polycarbosilane	mono-layered silica sphere (500 nm)	SiC	340 nm ordered macropore	150~172
Polymethylsilane, Polysilazane	macroporous carbon (150~1000 nm)	SiC SiCN	135~896 nm hollow spheres	50.8~5.0
Polymethylsilane, Polycarbosilane, Polymethylsilane & Polycarbosilane hybrid	alumina membrane (100~400 nm)	SiC	200 nm hollowed tube	339
Polysilazane	silica spheres (112~650 nm)	SiCN	98~578 nm ordered macropore	455.6~250.3

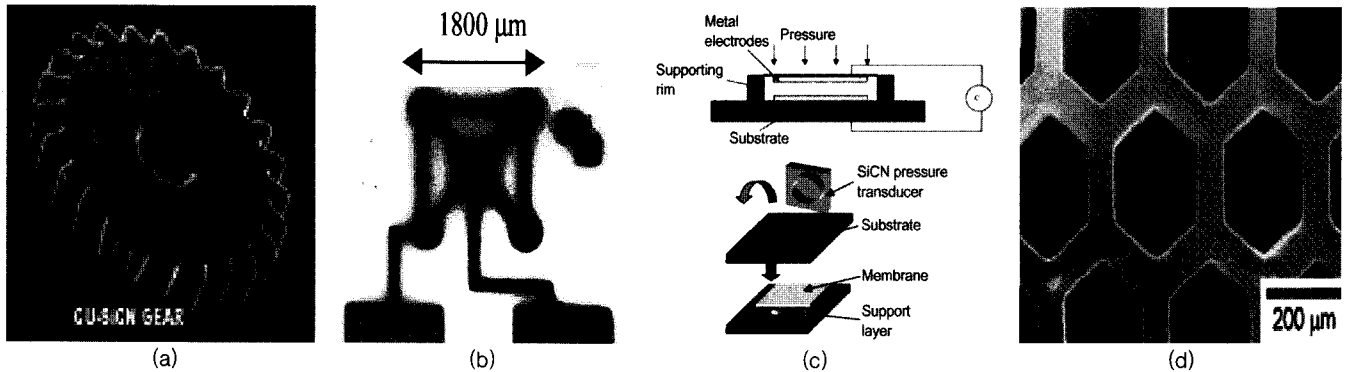


그림 1. 무기고분자를 사용하여 제작한 MEMS 부품들: (a) SiCN 마이크로 기어; (b) 마이크로 액츄에이터; (c) 마이크로 압력센서; (d) SiCN 마이크로 격자.

한 기능성 세라믹 패턴 박막 제조는 광범위하게 입증된 액상 성형공정이며, 상용화된 무기고분자로부터 SiC, Si₃N₄, BN, B₄C, AlN, TiC, TiN 등의 제조에 관련된 연구는 벌크 합성 및 표면 코팅 등의 분야에서 이미 많이 보고가 되었다. 그러나, 이러한 무기고분자를 통하여 MEMS 소자 제조를 수행한 연구진은 전 세계적으로도 매우 소수이다. 무기고분자의 저온 열분해법에 의한 세라믹의 제조는 무기고분자의 우수한 성형성과 안정된 세라믹의 물성을 리소그래피법으로 미세형상을 제조하고, 현재의 MEMS 재료인 금속, Si, 유리의 단점을 극복할 수 있는 돌파구로 연구가 시작되었다. **그림 1**에 액상 무기고분자로부터 세라믹 미세소자를 제조한 몇 가지 사례를 나타내었다. Colorado 대학의 Raj 교수 연구진에서 무기고분자를 활용하여 mm 크기의 SiCN계 액츄에이터, 압력센서, 고온 연소기 등을 제조하였다. 이를 제작하기 위하여, 네가티브 포토레지스트인 SU-8을 사용하여 실리콘 웨이퍼 위에 포토리소그래피 공정으로 패턴을 제작한 후, 이를 거푸집으로 사용하여 액상의 SiCN 세라믹 전구체인 Ceraset (Honeywell Inc.)를 주입한 후 성형하여 마이크로 기어 형태의 구조물을 제작하였다(**그림 1(a)**). 이후 실리콘 웨이퍼로부터 SU-8층을 제거하여 미세구조물을 회수한 후, 1,500 °C 비활성 분위기에서 열분해를 수행하게 되면, 유기부분은 모두 제거된 후 SiCN으로 구성된 마이크로 기어를 제작하여 보고하였다. 이때 SU-8을 사용하여 패턴을 제작하는 이유는 저비용으로 단 시간에 다양한 패턴을 제작할 수 있으며, 세라믹 패턴 위에 잔류물 형태로 존재하는 SU-8을 고온 열분해 중 모두 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. **그림 1(b)**에 SiCN 세라믹으로 제작된 마이크로 액츄에이터는 SU-8과 실리콘 기판위에 제작된 패턴으로부터 Al foil 상에 거푸집을 제작하여 액상의 SiCN 세라믹 전구체를 사용하여 구조물을 제작하고, 유사한 방법을 거쳐 마이크로 액츄에이터를

제작하였다.¹⁶ 또한, polydimethylsiloxane (PDMS)을 사용하여 소프트 리소그래피를 개발한 Harvard 대학의 Whitesides 그룹은 실리콘 기판위에 포토레지스트를 도포한 후 포토리소그래피 공정을 사용하여 주형을 제작한 후, 몰드재료로써 PDMS를 사용하여 채널 구조를 제작하였다. PDMS 몰드와 실리콘 기판에 micro-transfer molding과 micromolding in capillary (MIMIC) 공정을 통해 액상의 SiCN 세라믹 전구체로 패터닝을 수행하여 경화 및 1,050 °C에서 열분해를 수행하였다. 이때 PDMS 몰드의 경우 침착물질을 해결하기 위하여 CVD 공정을 통해 fluoroalkylsilane을 단분자 형태로 표면처리하여 표면에너지를 감소시켰다. 특히, MIMIC 공정을 통해 구조물을 제작하는 경우, 패턴 중에 residual layer가 남지 않아 별도의 에칭공정을 생략할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이와 같은 방법으로 **그림 1(a)**에 나타낸 것과 같은 SiCN grid를 제조하여 액츄에이터 성능평가를 하였고, SiCN grid 및 마이크로 기어를 시험 제작하였다.¹⁷ 그러나, 이와 같은 무기고분자를 재료로 세라믹 미세구조물을 제작하는데 있어 선행되어야 할 문제점들이 있는데, 광학적인 감광성의 향상, 펄프 공정시 조작의 용이성, 열분해 중 저분자량의 유기물 손실에 따른 부피 변화와 이로부터 야기되는 패턴이나 구조물의 균열 문제 등은 상용화를 위한 대량 생산에 걸림돌이 되므로 현재까지도 해결되어야 할 과제이다.

2.4 기능성 무기고분자의 개발현황

이미 상당수의 무기고분자들이 상용화되어 시판되고 있으며, 복합재의 제작, 내온 및 고경도를 목적으로 한 표면처리가 사용되고 있다. 그러나, 대부분이 bulk 상태에서 사용되고 있으며, 미세 성형분야에서는 그 연구가 많이 진행되고 있지 않다. 본 연구실에서는 기능성을 가진 무기고분자 기반의 포토레지스트를 개발하고자 상용화된

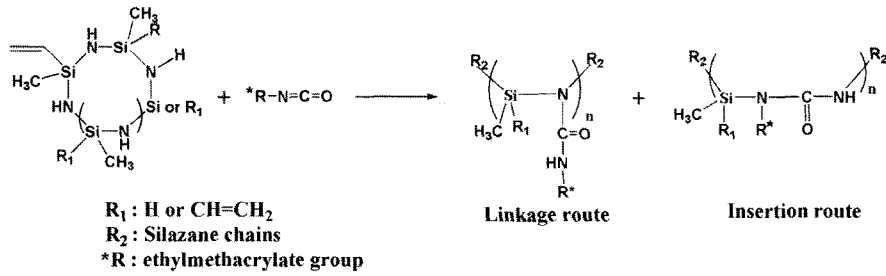


그림 2. Polyvinylsilazane으로부터 무기고분자 포토레지스트의 합성.

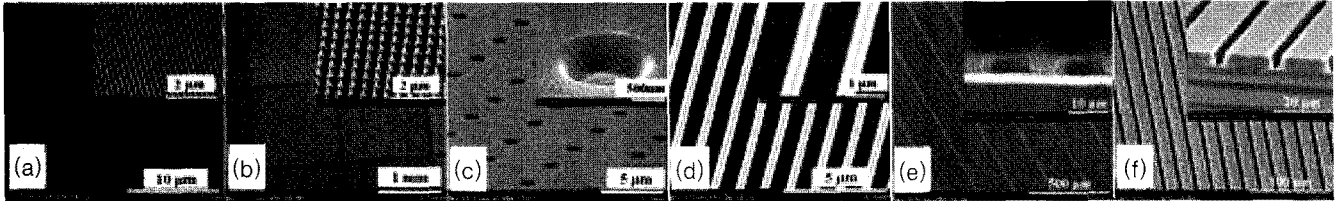


그림 3. 무기고분자 포토레지스트를 통해 UV-NIL 및 photolithography 공정을 거친 후 800 °C에서 열분해를 거쳐 형성된 미세 세라믹 패턴들의 SEM 사진들: (a) lines(UV-NIL) (50 nm width, 200 nm heights); (b) pillars (UV-NIL) (100 nm diameter, 300 nm height); (c) holes(UV-NIL) (800 nm diameter, 500 nm depth); (d) lines(UV-NIL) (500 nm width, 300 nm height); (e) Photolithography 10 μm dots(spacing ~10 μm); (f) 15 μm lines(spacing ~5 μm), 내부의 사진들은 경사면 이미지 또는 단면 이미지.

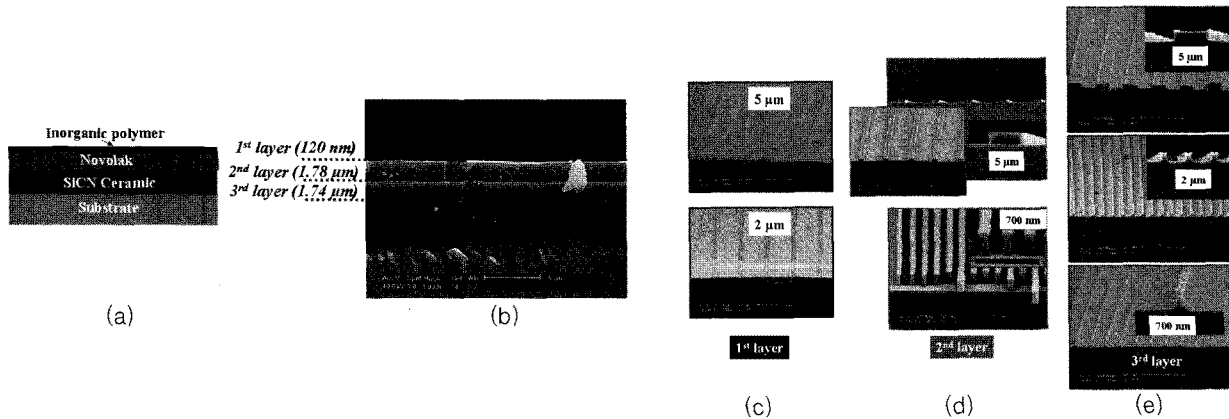


그림 4. (a) SiCN, 유기 포토레지스트, 무기 포토레지스트 적층구조의 단면도; (b) 다층구조의 SEM 사진; (c) photolithography 이후의 SEM 이미지; (d) O₂ 플라즈마를 통해 유기 포토레지스트를 제거한 후의 SEM 사진; (e) SiCN 미세구조물을 형성하기 위하여 CF₄ 플라즈마 이후의 SEM 사진.

polyvinylsilazane(KiON, VL-20)에 2-isocyanatoethyl methacrylate(ICEM, Hestia Laboratories INC)를 반응시켜 methacrylate 그룹이 치환된 polyvinylsilazane을 합성하고, 반응조건의 최적화를 완료하였다(그림 2). 이와같이 methacrylate 그룹이 치환된 무기고분자의 경우, 354 nm 파장대 부근의 자외선에 의하여 광경화 반응이 일어나게 되며, UV 임프린팅리소그래피와 포토리소그래피를 통하여 마이크로 및 나노 스케일의 무기고분자 구조물을 성공적으로 제작할 수 있다. 또한, 기존의 상용화된 UV-NIL용 레진인 AMONIL(AMO GmbH, Germany)이나 SU-8(Microchem, USA)과 유사한 패터닝 성능을 보였다. 유기 계열 고분자의 성형 후 열분해를 통해 탄소 기반의 미세유체 제작에 대한 연구는 열분해 중 다량의 유기물 분해로 인하여 심각한 부피 변화가 문제점으로 지적되고 있다. 그러나, 실리콘 기반의 무기고분자는 기존의 벌크 마이크로머시닝(Top down)과 화학적 기상증착(Bottom-up)으로만 제조가 가능하였던 SiCN 마이크로 구조물을 액상 성형을 거친 후에, 800 °C, 아르곤 분위기에서 pyrolysis를 통해 유기물 부분을 제거하게 되면, 그림 3에

보인 바와 같이 나노 크기의 SiCN 세라믹 패터닝을 수행할 수 있다. 또한, 무기고분자 포토레지스트로의 기능을 발휘하기 위해서 다양한 etching 공정변수 제어를 통해 구조물의 제작이 필수적이다. 무기고분자 포토레지스트로 박막을 형성한 후, 열분해를 수행하여 고강도와 내열성을 갖는 세라믹층을 제작한 후, 그 위에 상용화된 포토레지스트를 도포하고, 무기고분자 포토레지스트로 코팅한 후 포토리소그래피 공정을 수행하였다. 이후에 플라즈마를 이용한 건식 에칭공정을 수행하여 실리콘 기판위에 높은 종횡비를 갖는 SiCN의 구조물을 형성할 수 있다. 또한, 무기고분자 포토레지스트를 사용한 경우, O₂ 플라즈마에 있어 유기계 포토레지스트 보다 월등한 내구성을 갖고 있으므로, 높은 종횡비를 갖는 마이크로 및 나노구조물을 제작할 수 있다. 그림 4(a)와 (b)에 보인 바와 같이 무기고분자 포토레지스트는 120 nm 두께로 균일하게 코팅되었으며, 이를 각각 2 μm와 5 μm 선포를 갖는 크롬마스크를 사용하여 노광 후 현상하여 그림 4(c)에 보인 바와 같이 패터닝을 수행하였다. O₂ 플라즈마를 사용하여 건식 에칭을 수행한 결과, 유기계 포토레지스트에 3 이상 종횡비를 갖는 마이크로 구조물을 제작

할 수 있다. 또한, CF₄ 계열의 건식 플라즈마 에칭을 수행하여, 700 nm의 선폭을 갖고 중형비 5 이상의 SiCN로 구성된 나노구조물을 제작하였다. 이러한 나노 세라믹 패턴들은 고해상도의 E-beam 리소그래피 또는 에칭을 통해서 구현할 수 있는데 반해, 액상의 무기 고분자를 사용하여 성형한 후 열분해를 통해 마이크로 세라믹 구조물을 용이하게 저비용으로 제작할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나, 성형 후 열분해 과정을 거치는 동안, 저분자의 유기물들이 제거되면서 부피의 감소를 동반하게 되는데, 이는 무기고분자의 합성시 유기물과 무기물의 적절한 비율, 적절한 충전물(filler) 등을 통하여 극복될 수 있다.

또한, 더 작고 다양한 세라믹 극미세 구조물을 제작하기 위하여 자기조립 현상을 이용한 블록 공중합 폴리머에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 폴리머의 단분자내에 유기부분과 무기부분이 혼성된 상태로 합성을 시켜, 적절한 외부 조건을 통해 각 분자간에 원하는 2차원 및 3차원의 입체적인 자기조립 현상을 유도시켜 수 nm 크기의 나노패턴을 제작할 수 있다. 1,400 °C에서 내열성을 가지며 정렬된 형태의 비산화물 SiCN 세라믹 나노구조체를 제작하기 위하여 다른 방법으로 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 반응을 통해 무기-유기고분자로 구성된 polyvinylsilazane-block-polystyrene copolymer를 합성하였다. 합성 공정은 무기고분자로서 상용화된 5 g(16.7 mmol)의 vinylcyclohexylsilazane(KiON VL20, KiON Corp.)과 93 mg(0.57 mmol)의 2,2'-azo-bis(isobutyronitrile)(AIBN)을 Schlenk 튜브에 혼합하고, 462 mg(1.63 mmol)의 4-diethylthiocarbamolsulfanylmethyl-benzoic acid를 RAFT 시약으로 사용하였다. 반응 조건은 120 °C에서 48시간 반응을 시킨 후, 유기성분으로 4.5 g(43.0 mmol)의 styrene과 31 mg(0.18 mmol)의 AIBN을 추가하였다. 이때 첨가된 무기 및 유기고분자의 비율에 따라 자기조립에 의하여 그림 5에 나타난 바와 같이 특정한 나노 패턴들이 형성되도록 할 수 있다. 이와 같이 합성된 polyvinylsilazane-block-polystyrene은 71.6%의 합성 전환율을 보였으며, 분자량(M_n)은 15,300 g·mol⁻¹, PDI 값은 1.22이었으며, 이를 실리콘 기판위에 0.5 mm 두께로 스핀 코팅 후 180 °C에서 경화시킨 후 1,400 °C에서 pyrolysis하여 그림 6(a)와 같은 SiCN 나노 패턴을 얻을 수 있었다. 이때 앞에서 언급한 바와 같이 첨가하는 무기-유기물의 양에 의하여 그림 6(b)에 나타난 nanowell 형태와 그림 6(c)의 nanorod 형태를 만들 수 있었으며, 이때 각 구조물이 갖는 중형비는 40-45 이상을 보였다.¹⁸

특히, 그림 7(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 3차원 구조를 갖는 세라

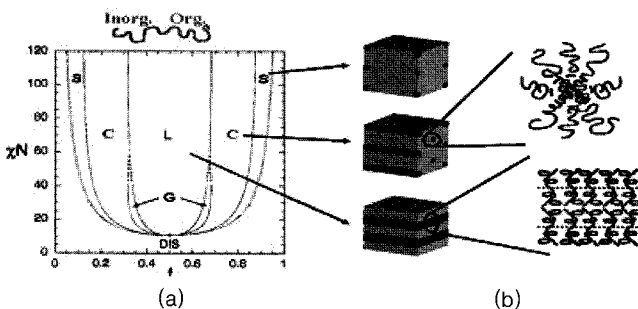


그림 5. (a) 각 블록의 비율에 따른 나노 구조물의 phase diagram; (b) 각 나노 구조물들의 형태는 분자량에 의하여 용이하게 결정되어질 수 있음 (10~100 nm).

믹 구조물을 제작하기 위하여 이양자 스테레오 리소그래피 기법은 상당히 유용한 방법이다. 이양자를 흡수할 수 있는 염료를 무기고분자에 혼합한 후 스테레오 리소그래피 방법을 통해 원하는 3차원 좌표의 각 지점에서 경화를 통해 다양하고 복잡한 3차원 구조를 갖는 마이크로 구조물을 제작한 후 열분해를 통해 세계 최초로 소프트 리소그래피를 통해 μm 크기의 SiCN 기반의 3D구조물을 제작하였다.¹⁹ 이와 같은 방법으로 다양한 형상을 갖는 세라믹 기반의 MEMS 부품을 용이하게 제작할 수 있다.

이외에도 기존에 불규칙한 다공성 구조를 갖는 세라믹 구조물 대신에 정렬된 기공을 갖는 세라믹 구조물을 제작하기 위하여 희생 주형법이 폭넓게 사용되고 있다. 이것은 원하는 크기를 갖는 수백 nm에서 수 μm 크기의 균일한 비드를 용매에 분산시켜 충전시킨 후, 용매를 제거시키고, 각 공극으로 액상의 무기고분자를 침윤시켜 경화시킨 후 비드를 제거시켜 정렬된 기공구조를 갖도록 하는 방법이다. 주로 많이 사용되는 희생주형으로는 폴리스티렌 마이크로 비드나 실리카 나노입자가 많이 사용되고 있으며, 용매로는 점도가 낮은 에탄올에 분산된 용액을 PDMS로 제작된 마이크로 채널내에서 MIMIC 공정을 통해 비드를 고르게 충전시킨다. SiC 세라믹 전구체인 allylhydridopolycarbosilane을 침윤시켜 입자의 공극에 채운 후 무기고분자를 경화시킨다. 이후, 폴리스티렌과 같은 유기 비드를 제거하기 위하여 톨루엔이나 tetrahydrofuran 등을, 실리카 나노입자는 HF를 사용하는 에칭을 통해 희생주형을 제거한다. 이후 1,000 °C 내외의 열분해를 통해 균일한 다공성의 SiC 구조물 그림 8(a)에 나타내었다. 이와 같은 다공성 SiC 세라믹 구조물은 내부의 기공들이 서로 연결되어 있

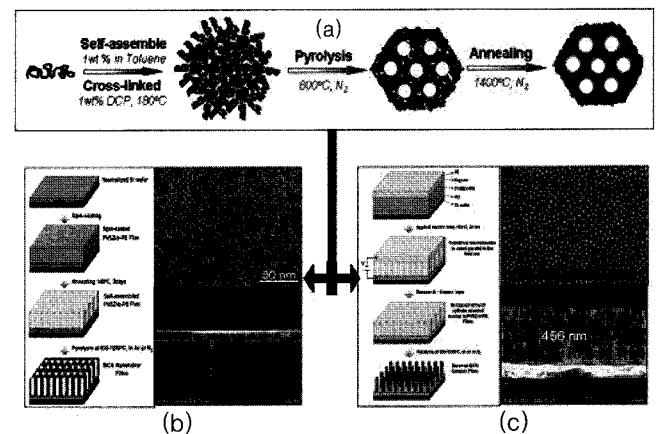


그림 6. (a) 유-무기 혼성 블록 공중합체로부터 자기조립에 의한 나노 패턴링과 열분해를 통한 유기부분의 제거; (b) 유기부분의 제거후 나노홀의 형성; (c) SiCN 나노기둥의 형성.

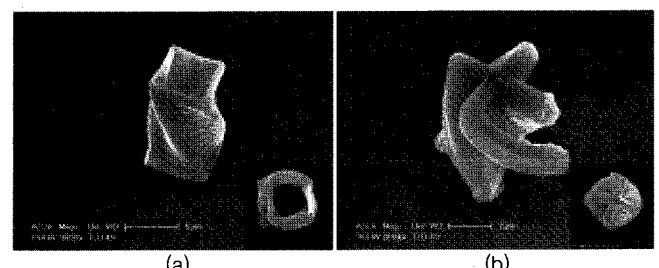


그림 7. 이양자 스테레오 리소그래피를 통해 제작된 MEMS 구조물: (a) Hollow 형태; (b) Screw 형태.

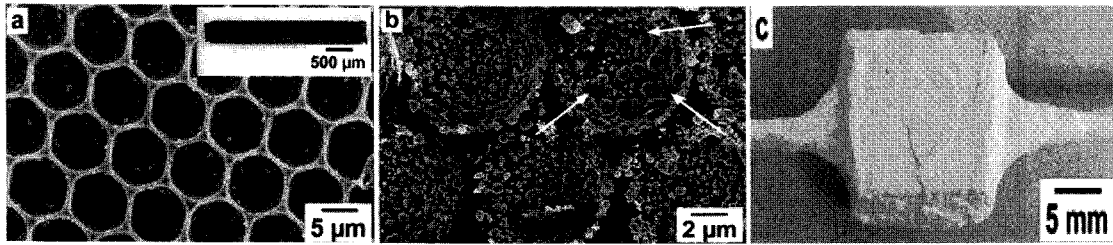


그림 8. (a) 희생주형법을 이용하여 제작된 다공성 마이크로 구조물; (b) 고온 기체반응용 나노 촉매가 담지된 상태; (c) 세라믹으로 패키징이 된 수소 발생용 마이크로 가스 반응기.

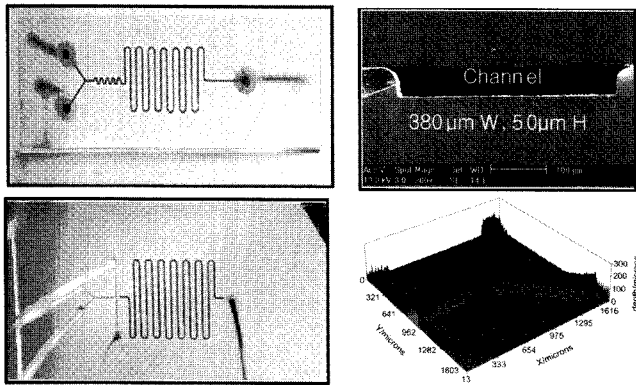


그림 9. (a) 무기고분자로 제작된 미세 유체소자 이미지, AHPCS(allyl-hydrido-polycarbosilane) (상단), PVSZ (하단); (b) 채널의 단면 SEM 이미지; (c) Profiler를 통한 채널 내부 구조 이미지.

으며, 기존의 마이크로 입자를 사용한 충전탑형 반응기에 비하여 높은 비표면적과 낮은 압력강하를 갖는 monolith 형태로 제작이 가능하다. 필요에 따라 **그림 8(b)**에 보인 바와 촉매를 코팅할 수 있으며, 최종적으로 암모니아로부터 수소를 생산해 내기 위한 800~900 °C의 고온 가스반응용 마이크로 반응기 모듈 형태로 성능을 입증하였다 (**그림 8(c)**). 이와 같은 특성들은 연료전지를 위한 초소형 수소가스 발생장치 등에 효율적으로 적용될 수 있다.^{20,21}

2.5 미세화학반응용 마이크로 모듈의 제작 및 성능 검증

현재 전세계적으로 미세 유체소자를 제작하는데 있어, 고분자화합물인 PDMS (polydimethylsiloxane)와 glass 기반의 마이크로 반응기에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 기술적 수준은 이미 상당히 수준에 도달하였다. 그러나, PDMS가 가지는 유기용매에 대한 취약성, 조작 온도의 제약성(130 °C 이하), 낮은 기계적 강도 등이 문제점으로 대두되어 왔다. 따라서, 미세 유체소자가 미세화학 반응기로 사용되어질 경우, 반응 선정에 있어 제약을 받고 있는 것이 현실이다. 반면에, 유리기반의 마이크로 반응기의 경우 제작에 있어 고비용으로 인한 단점을 갖고 있다. 이를 극복하기 위해서, 용도에 적합한 무기고분자 기반의 마이크로 반응기 제작 및 성능평가에 대한 요구가 대두되었고, 특히 기존의 PDMS와 같은 고분자 기반에서 수행이 불가능하였던 유기용매 조건에서의 미세 화학반응의 수행이 무기고분자 기반의 미세유체 소자를 통해 가능하게 되었다. **그림 9**에 보인 바와 같이 무기고분자들로 제작된 마이크로반응기는 우수한 광투과성, 3D profiling 검사를 통하여 안정한 채널 구조를 보이고 있음이 확인되었다. 모델 반응으로 총 3개의 유기합성반응을 선정하여 glass 마이크로 반응기 및 bulk 반응을 병행하여 성능을 검증하였다.^{22,23}

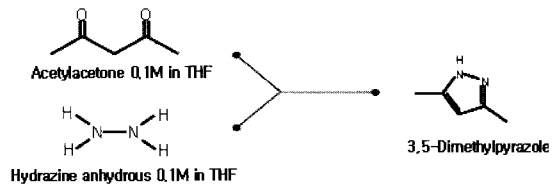
표 3. AHPCS 기반의 미세화학 반응기, 유리 반응기 및 회분식 반응기를 통하여 3,5-Dimethylpirazole을 합성한 결과들의 비교

유속 (μL/min)	체류시간	무기고분자 (%)	유리 (%)	회분식 (%)
10.0	5.0초	13.6	10.2	
5.0	10.0초	30.4	32.9	
0.76	65.7초	63.6	59.0	
	300초			55.3

표 4. AHPCS 기반의 마이크로 반응기와 회분식 반응기에서 Diels-Alder 반응 수행 후 전환율 비교

유속(μL/min)	체류시간	무기고분자(%)	회분식(%)
4	12.5 sec	68.0	
2	25.0 sec	82.3	
0.5	100.0 sec	100	
	6 hours		82.0

3,5-Dimethylpirazole은 의약산업에서 활발하게 연구되어지고 있는 고부가가치의 의약품 중간체로서 다음과 같은 반응기전을 통하여 합성되어진다.



Allylhydridopolycarbosilane(AHPCS)로 제작된 마이크로 반응기를 사용하여 tetrahydrofuran을 용매조건으로 합성한 결과, glass 기반의 마이크로 반응기와 유사한 결과를 보였다(**표 3**). 또한, 5분간 반응시킨 회분식 반응이 55.3%의 전환율을 보인 반면, 마이크로 반응기의 경우 65초간의 반응으로 63.6%의 전환율을 보였다.

Diels-Alder cycloaddition 반응은 tetrahydrofuran 조건에서 AlCl₃를 촉매로 사용하여 수행되었으며, 그 결과를 **표 4**에 나열하였다. 이 반응은 발열반응으로서 bulk 반응시 상당량의 엔탈피가 감소되어 6시간의 반응시간에도 불구하고 82%의 전환율을 보인 반면, 무기고분자 기반의 마이크로 반응기에서 합성을 수행한 결과 우수한 열 전달 능력으로 인하여 온도 제어가 용이하여 60 °C의 반응 온도에서 100초의 체류시간으로 100%의 전환율을 보였다.

무기고분자 마이크로 반응기가 다양한 용매 조건과 온도 범위에서 안정적으로 동작하는지를 평가하기 위하여 **표 5**에 나열한 바와 같이

표 5. Knoevenagel 반응 수행시 유속, 용매 및 온도의 변화에 따른 전환율 변화

유속 (체류시간)		5(μL/min) (30초)			10(μL/min) (15초)			20(μL/min) (8초)			40(μL/min) (4초)		
용매	온도 재료	실온	40 °C	60 °C	실온	40 °C	60 °C	실온	40 °C	60 °C	실온	40 °C	60 °C
Ethanol	Polyvinyl- silazane	95.5%	98.1%	99.5%	93.1%	96.4%	98.2%	87.3%	95.1%	95.0%	85.7%	94.1%	93.8%
Methanol		96.8%	95.6%	—	95.3%	94.5%	—	91.4%	91.4%	—	90.1%	90.1%	—
DMF		70.5%	77.5%	78.5%	63.7%	70.8%	72.5%	56.0%	63.5%	65.4%	51.4%	55.8%	60.2%
ACN		65.0%	66.8%	70.4%	61.7%	62.3%	65.3%	54.2%	58.7%	61.2%	48.5%	53.3%	56.5%
THF	AHPCS	89.1%			86.3%			85.3%			80.1%		

6종류의 용매를 사용하고 반응기의 온도를 60 °C까지 상승시켜 반응의 전환율을 검증하였다. 에탄올을 용매로 사용한 경우 60 °C 반응온도와 30초의 체류시간에서 99.5%의 전환율을 보였으며, 반응시간을 4초까지 감소시켰음에도 불구하고 93.8%의 전환율을 보였다. 이와 같은 검증들 통하여, 무기고분자 기반의 마이크로 반응기가 기존의 PDMS 마이크로 반응기에서 불가능하였던 유기용매 조건에서 미세화학 분야로의 적용이 적합함을 규명하였고, 이는 앞으로 glass 기반의 마이크로 반응기를 대체할 수 있을 것으로 전망된다.

3. 결론

무기고분자를 사용하여 마이크로 및 나노 성형 후 열처리를 통하여 다양한 세라믹 MEMS 소자를 제조하는 기술은 현재 세계적으로 많은 관심의 대상이다. 또한, MEMS 기술은 유비쿼터스 네트워크 초소형 휴먼 인터페이스의 핵심 요소부품인 3차원 미소구조물, 센서 및 액츄에이터 등을 하나의 플랫폼에 소형화, 고정밀화, 복합화할 수 있는 핵심 원천 기술로서 다양한 분야에 핵심 기반기술을 제공할 것으로 예측되고 있다. 미래에는 환경, 항공 우주, 자동차 등의 분야에서 MEMS 기술에 대한 중요도가 더욱 증가할 것으로 예측되고 있으며, 특히 센서 네트워크 시스템, 디스플레이, 인체내 삽입장치, 유무선 통신, high throughput system (HTS) 등으로 상용화된 기술의 구현이 예상되고 있다. 공정의 관점에서 보면, 액상의 무기고분자를 성형하는 소프트 리소그래피 기법은 우수한 점도 조절 능력, 미세한 패턴의 전사, 반응의 균일성, 우수한 성형성에 힘입어, 기존의 세라믹 분말을 사용한 성형 공정의 문제점을 극복할 수 있다. 소재의 관점에서 우수한 기계적 강도, 내열 및 내화학성을 가진 세라믹 기반의 MEMS 소자 개발을 통한 응용은 Lab on a chip의 개념을 넘어 μ-Plant on a Table로서의 도약을 이루는 중요한 계기가 될 것이다. 이를 위해서, 선진국으로부터 수입이 어려운 세라믹 전구체로서의 무기고분자의 합성에 필요한 원천기술을 확보하여 원료 물질의 국내 자급 기반을 확립하는 것이 필요하다.

감사의 글: 본 원고는 한국과학재단 창의적연구사업(과제고유번호: 20090063607)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. J. Madou, *Fundamental of Microfabrication*, CRC Press, London, 2002.
2. <http://www.wold.ajou.ac.kr/~mems/>.
3. N. T. Nguyen and S. T. Wereley, *Fundamentals and application of microfluidics*, Artech House, Boston, 2002.
4. E. Spiller, R. Feder, J. Topalian, E. Castellani, L. Romankiw, and M. Heritage, *Solid State Technol.*, **19**, 62 (1976).
5. A. Schumacher, H.-J. Wagner, and M. Alavi, *Technische Rundschau*, **86**, 20 (1994).
6. S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Nature*, **412**, 697 (2001).
7. D. L. Kendall, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **9**, 373 (1979).
8. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 153 (1998).
9. 본 글은 윤태호, 홍난영, 김동표, *NICE*, **26**, 699를 보완 및 수정한 것임을 밝힘.
10. <http://www.carbon.co.jp/english/info/history.html>.
11. Q. D. Nghiem, J. K. Jeon, L. Y. Hong, and D. P. Kim, *Organomet. Chem.*, **688**, 27 (2003).
12. 우희권, “기능성 규소고분자”, 대한화학회 고분자시리즈, 문운당, 서울, 2001.
13. Technical reports, <http://www.kioncorp.com>.
14. Technical reports, <http://www.starfiresystems.com>.
15. T. H. Yoon, H. J. Lee, J. Yan, and D. P. Kim, *J. Cer. Soc. Japan*, **114**, 473 (2006).
16. L. A. Liew, W. Zhang, L. An, S. Shah, R. Luo, Y. Liu, T. Cross, M. L. Dunn, V. Bright, J. W. Daily, R. Raj, and K. Anseth, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **80**, 25 (2001).
17. H. Yang, P. Deschatelets, S. T. Brittain, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **13**, 54 (2001).
18. Q. D. Nghiem, D. J. Kim, and D. P. Kim, *Adv. Mater.*, **19**, 2351 (2007).
19. T. A. Pham, D. P. Kim, T. W. Lim, S. H. Park, D. Y. Yang, K. S. Lee, and H. J. Kong, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1235 (2006).
20. I. K. Sung, Christian, M. Mitchell, D. P. Kim, and P. J. A. Kenis, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1336 (2005).
21. Christian, M. Mitchell, D. P. Kim, and P. J. A. Kenis, *J. Catal.*, **241**, 235 (2006).
22. N. Burton, *Chem. Sci.*, **5**, C65 (2008).
23. T. H. Yoon, S. H. Park, K. I. Min, X. Zhang, S. J. Haswell, and D. P. Kim, *Lab Chip*, **8**, 1454 (2008).