Microfabrication Technology for Microreaction System

한국에너지기술연구원
이승재

1. 미세구조물의 제작 방법

초기 마이크로 반응기술은 반도체 칩 생산 공정이 발달하면서 개발된 실리콘 미세 가공 기술에 의존하였다. 그러나 다양한 목적으로 개발된 정밀 가공 기술이 마이크로 반응 기술에 도입되면서, 실리콘, 세라믹, 유리, 플라스틱 등에 적용되고 있다. 여기에 사용되는 기술들에는 lithography, etching, laser machining, electro-chemical micromachining 등이 있다. 이들 기술들이 마이크로 반응기술에 사용되기 위해서는 (1) 마이크로 크기의 기능형 구조를 제작할 수 있는 소형화 기술이어야 하고, (2) 작은 면적에 많은 수의 기능형 구조들을 배치시킬 수 있는 집적화 기술이어야 하며, (3) 많은 수의 장치들을 동시에 제작할 수 있는 저비용 기술이어야 한다. 따라서, 여러 기술들을 검토하여, 마이크로 반응 시스템에 적절한 기술을 개발, 사용하여야 할 것이다.

1.1 Photolithography와 Etching Techniques

초기 마이크로 반응 시스템의 제작은 그림 1에서 보듯이 기존의 반도체 공정에서 개발된 방법을 사용하였다. 먼저 깨끗이 정제된 실리콘 기판 위에 silicon oxide나 silicon nitride를 형성한 후, photoresist를 씌운다. 여기에 크로뮴으로 패터닝된 유리 마스크를 올리고, 자외선을 쪼여줌으로써 photoresist를 선택적으로 현상하여 패턴을 형성한다. 자외선에 노출된 부분은 습식 혹은 건식 식각법으로 깎여나간다. 이때 실리콘에 대해 두 가지 습식 식각법이있다. 한가지는 등방성 식각법(isotropic etching)으로 모든 방향으로 똑같은 속도로 식각됨으로써 식각 후, 약간의 곡면을 띠어 높은 정밀성을 얻기 힘들다. 반면, 비등방성 식각법(anisotropic etching)에서는 결정 구조면에 따라 다른 속도로 식각이 되어 정밀성을 높일 수는 있지만, 식각 속도가 느리고 식각된 표면이 거칠어질 수 있다. 스테인리스 스틸과 같은 대부분의 금속과 합금이 이와 같은 습식 식각법으로

식각될 수 있으나 등방성 식각만이 이루어진다.

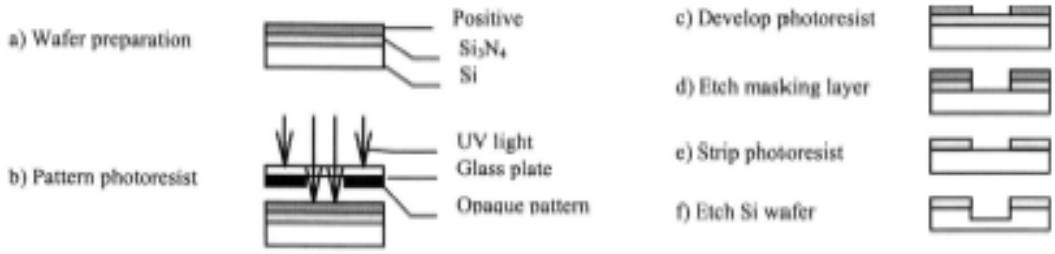

그림 1. Photolithography and etching process.

건식 식각법은 저온 플라즈마로부터의 이온을 이용하거나 높은 진공에서 발생되는 이온빔을 이용하는 것으로 비등방성 식각법이다. 습식 식각법과 비교하여 건식 식각법은 미세구조에 있어 기하학적인 제한이 적어서 정밀한 가공을 요구할 때나 물질 선택에 있어서 많은 장점을 가진다. 이들 방법에는 chemical plasma etching, reactive ion etching, ion beam etching법들이 있다. 최근에는 deep reactive ion etching (DRIE) 공정이 개발되어 aspect ratio가 큰 구조를 얻을 수 있다. 하지만, 이 공정은 온도와 불순물 등에 크게 영향을 받는 단점이 있다. 습식과 건식 식각법을 함께 사용하면, 기존의 방법으로 얻기 힘든 구조를 얻을 수도 있다.

1.2 Thin Film Deposition과 Growth

박막의 형성은 마스크, 분리막, 촉매층 혹은 희생층(sacrificial layer)을 만들기 위해 사용된다. 화학증착법(CVD)에서는 기체의 화학종이 고체 표면과 반응하여 균일한 막을 형성하게 된다. 대개 실리콘, 폴리실리콘, silicon nitride, silicon dioxide, phosphosilicate glass (PSG), 다이아몬드 같은 막들을 형성한다. CVD를 이용하여 무정형, 결정형 등의 다양한 막구조를 얻을 수 있다. Low pressure CVD (LPCVD)를 이용하면, 다량의 기판에 균일하고 스트레스가 적은 막을 동시에 얻을 수 있다. Plasma enhanced CVD (PECVD)에서는 플라즈마를 이용하여 에너지를 반응하는 가스에 전달함으로써 기판의 온도를 LPCVD에서 보다 낮게 유지 할 수 있다. 증착된 막의 질은 떨어지지만, 여러 공정 변수들을 조절함으로써 특정한 막성질을 얻을 수 있다.

물리증착법(PVD)은 증발법과 sputtering법이 있으며, 증발법에서는 가열, 이온빔, 레이저 등을 이용하여 순수 금속을 증발 시킨 후, 증발된 금속 입자가 기판에 충돌하면서 응축되어 박막을 형성하게 된다. Sputtering법에서는 알곤과 같은 가스의 양이온을 음극에 연결된 타겟에 부딪히게 하여 표면 원자를 기화시킨다. 충격으로 타겟에서 떨어져 나온 음이온은 기판에 막을 형성하는데, 이때 알곤 대신에 반응성 기체 혼합물을 사용하여 화합물이 증착되도록 하기도 한다.

1.3 LIGA

LIGA기술과 그 연계 기술은 lithography, 전기성형 그리고 몰딩이 연속적으로 결합된 공정에 의거한다. 레이저, 고에너지의 전자, 입자가속기로부터 나오는 표준 UV 또는 X-ray와 같은 이온빔을 이용하여 두꺼운 resist에 photolithography를 수행한다. 현상 후에는 남아있는 resist 사이의 틈을 전기도금법으로 매워 준다. 그리고 나서 resist를 제거하여 injection 또는 reaction 몰딩을 위한 금속 주형틀을 만든다. 특히 X-ray로는 마이크로 단위 이하의 해상도와 높은 aspect ratio(~1000)를 가지는 매우 규칙적이며 정교한 미세구조를 만들 수 있다. Poly(methyl-methacrylate) (PMMA)와 같은 resist는 높은 contrast와 안정성을 가지기 때문에 전통적으로 많이 사용되었으나, 민감도가 낮기 때문에 novolak 수지와 같은 새로운 resist가 개발되고 있다.

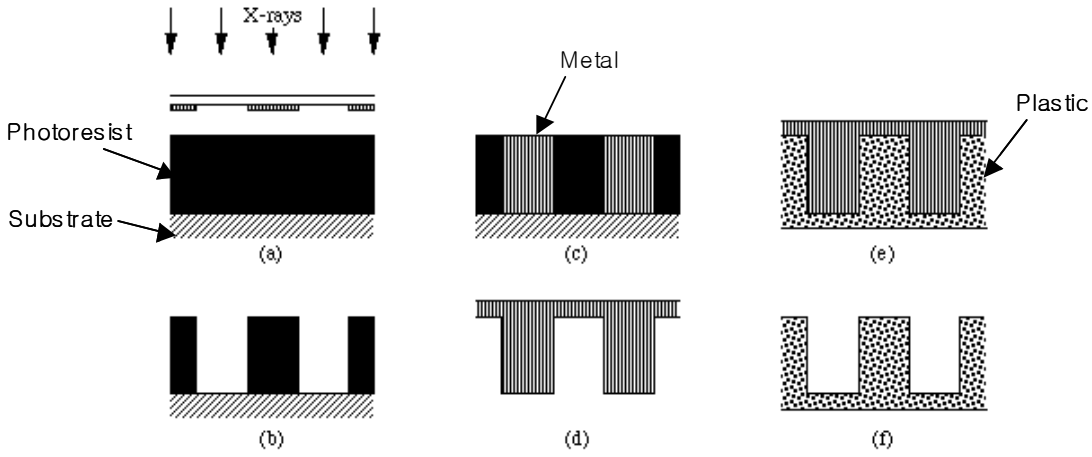

그림 2. LIGA process

광범위의 금속, 합금, 복합체 등이 전기도금법에 사용된다. X-ray 사용할 경우, 높은 aspect ratio 때문에 노출과 몰딩시 정확도의 재현과 고밀도의 집적이 어려운 단점이 있다. UV-photography와 두꺼운 photoresist층을 사용하는 공정의 경우, 해상도와 aspect ratio가 떨어지기는 하지만, 기존의 장치를 이용하여 마이크로 구조물을 제작할 수 있다.

1.4 Laser Machining

레이저 가공(laser machining)은 첨삭 가공을 위해 사용된다. 긴 펄스의 레이저를 이용할 경우 재료를 녹일 수도 있으며, 반면 짧은 펄스의 레이저를 사용할 경우에는 재료를 기화 시킬 수 있다. 다이아몬드나 텅스텐 같은 단단한 재질의 재료도 1:50의 aspect ratio로 구멍을 낼 수 있다. 레이저 가공에서 초점이 맞춰진 빔의 해상도가 매우 중요하며, 이 해상도는 파장이 줄어듦에 따라 증가한다. 또한 평균 빔 세기와 빔 초점의 깊이도 중요한데, 해상도와 초점의 깊이는 서로 상반되는 경향이 있다. 보통 microfabrication에서 사용되는 레이저는 CO_2 레이저와 neodymium yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) 레이저이다. CO_2 레이저에서는 적외선 범위의 빔을 만들지만, Nd:YAG 레이저에서는 근적외선 범위의 빔을 만든다. 한편, excimer 레이저에서는 희박한 가스 할로겐화물(rare gas halide)을 사용하여 자외선범위의 빔을 얻는다. Nd:YAG와 excimer 레이저를 이용하여 30-50 μm 지름의 구멍을 팔 수 있으며, excimer 레이저를 이용하면 금속 박막에 0.8 μm 까지 가공이 가능하다. 레이저 가공법은 다른 microfabrication법과 같이 사용되기도 하는데, 예를 들어 습식과 건식 식각의 속도를 높이기 위하여 레이저 가공이 사용되기도 한다. Laser-assisted chemical vapor deposition (LCVD)법은 반응성이 있는 가스 존재 하에 레이저 빔으로 표면을 스캔하여 한 층씩 3차원구조를 가지도록 하는데 사용된다. Laser-LIGA에서는 polytriazine resist의 제거에 excimer 레이저를 사용한 다음, injection molding 이나 hot embossing을 행한다. 레이저 가공의 주된 장점은 하나의 기계로 절단, 용접, 증착, 혼합이 가능하다는 점이다. 또한 짧은 펄스 사용 때문에 빔이 닿는 부분만 가열되어 주위의 빔이 닿지 않는 부분은 열적 스트레스를 거의 받지 않는다.

1.5 Ultraprecision Machining

기존의 가공기술들은 높은 정확성(0.01 μm)과 해상도의 가공이 가능해짐에 따라 마이크로 시스템을 생산하는데 밝은 장래성을 보이고 있다. 100 μm의 알루미늄 박막에 폭 100 μm와 깊이 70 μm의 마이크로 홈을 만들 수 있으며, 밀링으로 PMMA에 8 μm의

벽두께를 가진 60 μm 깊이의 호를 제작할 수 있다.

1.6 Electrodischarge Machining (EDM)

이 방법은 전극과 전도성 기판 사이에 전기적 방전을 조절함으로써 기판이 부식되도록 하는 것 이다. 전극과 기판을 약 25 μm의 간격을 주어 유전체에 담그고 약 80 V의 전압을 걸어주면, 전극과 기판 사이에서 500000 s^{-1} 까지의 강렬한 전기 불꽃이 일어나면서 부분적으로 12000 °C의 온도로 가열되어 기판을 기화시킨다. 전도성과 녹는 온도에 따라 금속 제거 속도는 0.001에서 0.1 cm^3hr^{-1} 정도 이다. 전기불꽃의 횟수를 증가시키면 표면 거칠기가 감소하여 5 μm까지의 허용 오차를 얻을 수 있다. LIGA법을 이용하여 전극이 모양을 가지게 만들면 보다 복잡한 형상의 구조물을 얻을 수 있다. 또한 EDM법을 photolithography와 함께 사용할 경우 기존의 유리 마스크를 사용하지 않고도 구조물을 얻을 수도 있다.

1.7 Soft Lithography

이 기술에서는 탄성있는 마스크, 스탬프, 몰드 등이 사용된다. Elastomer는 변형이 가능하기 때문에, 평판이 아닌 표면에도 패턴을 만들 수 있도록 한다. 실리콘 제작을 통해 만들어진 본체에 대해 액체 형태의 고분자 이전 물질로 본을 뜨고 경화시킨다. Contact printing, replica molding 이나 embossing법을 이용하여 만들어진 주형으로부터 복제물을 만든다. 사용되는 elastomer는 표면과 정확히 일치되도록 접촉되어야 하며, 따라서 작은 계면 자유 에너지와 내구성, 화학적 안정성, 균질성, 등방성 등을 가져야 한다. 대개 poly(dimethyl-siloxane) (PDMS)이 사용되며, 그밖에 polyurethane, polyimide, 가교결합된 Novolak 수지 등이 사용된다. 보다 더 단단한 PMMA와 같은 플라스틱의 경우에는 각인법(imprinting method)을 사용한다. PMMA 조각을 철사 조각과 같은 주형물질과 함께 조인 후, 가열하여 PMMA가 부드러워지게 한 다음, 냉각하여 분리하면 원하는 패턴을 얻을 수 있다.

1.8 Glass Microfabrication

유리는 비활성 재질이기 때문에 정밀화학과 제약산업에서 큰 관심을 가지고 있다. 유리로는 기존의 photolithography와 묽게 완충된 불산(BHF: HF/NH_4F)을 이용한 습식 식각법으로 가공된다. 전형적인 공정으로 Cr/Au 층이 씌워진 후, 식각하여 패터닝을 위한 마스크를 형성한다. 이때, 완충된 HF 용액에 농축된 HCl을 첨가하면 photoresist를 좀 더 오랫동안 마스크로 사용할 수 있어 70 μm 깊이의 구조를 식각할 수 있다. 유리는 등방성 재질로 식각 속도가 모든 방향에 대해 일정하여 곡면의 채널 구조를 가지게 된다.

Foturan과 같은 광식각 유리가 사용되기도 한다. 이 유리에 자외선이 노출되면, 노출된 부위에 은이 형성되고, 500-600 °C의 열처리를 하면 결정화된다. 여기에 10%의 HF 용액을 사용하면 결정화된 부위가 노출이 되지 않은 부위에 비해 20배 정도 더 빨리 식각된다. 이러한 방법으로 Foturan 유리에 25 μm 크기의 미세 구조를 얻을 수 있다. 유리 재료가 내화학성, 내열성 및 생물학적 적용성 등이 있으나, 실리콘의 미세가공과 비교하여 구조적 정교함에 한계가 있고 접합기술이 아직 규격화되지 못하였다.

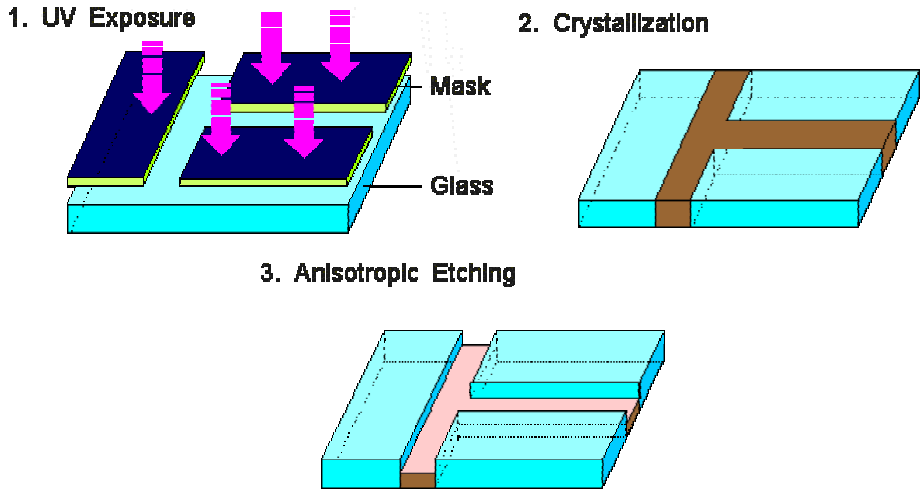

그림 3. Microfabrication process of Foturan glass (source: Mikroglas)

1.9 Microstereolithography

이것은 플라스틱 성분의 제작을 위한 첨가적인 방법으로 조명하에 액체를 응고시킨다. 기본 원리는 감광 액체표면에 자외선을 쬐어 노출된 부위를 고분자화 시키는 것이다. 먼저 대상물에 대한 3차원의 모델이 만들어진 다음, 수평의 2차원적인 조각으로 잘라낸다. 이들 각각의 층을 감광 액체에서 photomask법이나 scanning법으로 현상한다. Photomask법에서는 각 층을 마스크 위에 올린 다음 순차적으로 감광 액체를 각각의 마스크에 노출시키는 방법이다. 보다 일반적인 방법인 scanning법은 CAD 프로그램에 따라 각 층을 스캔하는 컴퓨터 제어 레이저를 사용한다. 응고될 수 있는 가장 작은 크기는 5×5×3 μm 이며, 이 방법의 가장 큰 장점은 복잡한 3차원 구조물을 빠르게 제작할 수 있다는 점이다.

1.10 Mass Fabrication Techniques

앞서 언급한 기술들이 대량 생산에 사용될 수는 있으나, 상대적으로 속도가 느리며, 특히 수백 마이크로 깊이의 구조물이 요구되 때는 더욱 그러하다. 이들 방법으로는 높은 정밀도를 얻을 수 있기 때문에 원형물의 제작이 적절하고, 만들어진 원형물을 이용하여

기존의 대량 복제 기술로 대량 생산할 수 있다. Injection 몰딩이 LIGA 공정 중 마지막에 놓이듯이, LIGA외에 ultraprecision machining, EDM, laser machining 등의 방법으로 원형물 제작하고 몰딩을 이용하여 대량 생산할 수 있다. 몰딩에는 주로 플라스틱이 사용되고 있으나 세라믹을 이용한 기술이 개발되고 있다. 다른 방법으로는 세라믹, 알루미늄, 스테인리스 스틸과 같은 재질에 사용되는 embossing법이 있다.

1.11 Bonding Techniques

지금까지 언급한 대부분의 제작기법은 미세구조물을 제작하는데 사용되어지며, 화학물질이 사용되는 경우 이러한 미세 구조물을 필수적으로 밀봉하여야 한다. 일반적으로 개스켓과 틀을 이용하면 조립이 용이하여 많이 사용되고 있다. 그러나 이밖에 비가역적인 여러 접합법이 사용되고 있다. 미세구조를 가진 실리콘 기판의 경우 anodic bonding법이 많이 사용되고 있는데, 이때 접합하는 두개의 판 중 하나는 반드시 반도체 성질을 가지고 있어야 한다. 접합하는 두개의 판은 180-500 °C로 가열되고 두 기판을 가로질러 0.2-1 kV의 직류전압을 건다. 대개 실리콘과 Corning 7740 Pyrex 유리가 많이 사용되는데, 사용되는 재질은 서로 유사한 열팽창 계수를 가져야 한다. 다른 방법으로는 매개층 없이 실리콘 판을 접합하는 실리콘 용융 접합법(silicon fusion bonding)이 있다. 먼저 H_2O_2-H_2SO_4와 같은 수산화 용액에 두개의 기판을 담그어 기판에 친수성 층을 형성한다. 이러한 기판을 서로 접촉시킨 다음 1000 °C로 가열하면, 20 MPa의 강한 접합을 이루게 된다. 참고로 anodic bonding의 경우 얻을 수 있는 접합력은 5-10 MPa이다. 접합 온도를 낮추기 위하여 산소 플라즈마 처리로 표면을 활성화 시키거나 sodium silicate의 매개층을 사용하기도 한다. 금속판의 경우에는 diffusion bonding법으로 대개 접합을 한다. 이를 위해 여러장의 미세구조를 가진 금속판들을 쌓아서 500-1000 °C로 가열하면서 접촉점에서 재료의 확산이 일어나도록 압력을 가한다.

표 1. Diffusion bonding conditions of various metals

Material	Temperature (°C)	Pressure (psi)
Copper	630	6000
Aluminum	350	10000
Stainless steel (type 304)	920	4000

미세구조의 손상 없이 좋은 접합결과를 얻기 위해서는 접합 공정의 최적화가 필요하다. 예를 들어, 적층된 스테인리스 스틸 금속판의 완전한 접합을 위해서는 920 °C로 4시간동안 4000 psi의 압력을 가하여야 한다 (표 1 참고).

에폭시 수지를 이용하는 접착성 접합(adhesive bonding)이 있다. 이 방법으로 150 °C 이하의 온도에서 금속, 유리, 플라스틱과 같은 여러 재질을 접합 시킬 수 있다. 경화된 후에는 접착제가 탄성을 가지기 때문에 열적 효과에 따른 기계적 변형을 줄일 수 있다. 또한 탄성, 열적 전도성, 전기적 전도성, 투명도, 화학적 저항성 등의 접착제 성질이 변할 수도 있다. 이러한 접착성 접합을 사용하게 되면, 층의 비균일성, 접합 후 운전시 낮은 조작 온도, 용매사용의 제한성 등에 문제점이 있다. 비균일성을 피하기 위해서 에폭시 수지의 사용 대신 평판형 접착제를 사용하는 경우도 있다. 이러한 접착제들은 레이저를 이용하여 가공이 가능하기도 하다.

참고문헌

- A. Gavriilidis, P. Angeli, E. Cao, K. K. Yeong And Y. S. S. Wan , “Technology and Applications of Microengineered Reactors, Trans IChemE, Vol 80, Part A, January 2002, p3-30.
- 박태진, “미세화학공정 시스템 개발”, 한국과학기술연구원 연구 보고서, 2002.12.
- Mikroglas Chemtech GmbH website, http://www.mikroglas.com/index_e.html