

초단펄스 전해증착을 이용한 마이크로 형상 제작

박정우*(서울대 대학원 기계항공공학부), 류시형(서울대 공학연구소),
최덕기(강릉대 정밀기계공학과), 주종남(서울대 기계항공공학부)

Microfabrication by Localized Electrochemical Deposition Using Ultra Short Pulses

J. W. Park(Sch. of Mech. and Aero. Eng., SNU), S. H. Ryu(Res. Inst. of Eng. Sci., SNU),
D. K. Choi(Dept. of Pre. Mech. Eng., KNU), C. N. Chu(Sch. of Mech. and Aero. Eng., SNU)

ABSTRACT

In this research, microfabrication technique using localized electrochemical deposition is presented. Electric field is localized near the tip end region by applying ultra short pulses. Platinum tip is used as the counter electrode and copper is deposited on the copper substrate in 0.5 M CuSO₄ and 0.5 M H₂SO₄ electrolyte. The deposition characteristics such as size, shape, and structural density according to pulse duration and applied voltage are investigated. Micro-columns less than 10 μm in diameter are fabricated using the presented technique. The process can be potentially used for three dimensional metal structure fabrications with micrometer feature size.

Key Words : Microfabrication (미세형상제작), Electrochemical deposition (전해증착), Localization (국부화), Ultra short pulse (초단펄스)

1. 서론

21세기 국가 경쟁력 확보 차원에서 마이크로/나노 구조물 제작 기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 현재의 미소 구조물 제작 기술은 반도체 제조에 사용되는 Lithography 공정을 응용한 방법들이 주류를 이루고 있다. 이 방법은 크기의 미세화가 비교적 용이하고 대량 생산에 장점을 지니고 있으나, 실리콘 등 사용 재료가 한정되어 있고 세장비를 높이거나 삼차원 형상을 제작하는데 어려움이 있으며 시스템 구축에 비용이 많이 드는 단점이 있다. 미세 밀링, 방전 가공 등은 고경도 금속을 가공할 수 있으나 공구가 마모되어 나노 정밀도의 형상 제어에 어려움이 따른다. 이온 빔 밀링은 재료의 제약은 적으나 공정이 복잡하고 시간이 많이 걸려 효율성이 떨어지며, 최근 들어 많이 연구되는 LIGA 공정도 스프링 등의 삼차원 형상을 제작하기가 쉽지 않다.⁽¹⁾

본 논문에서는 전해 증착 방법을 통한 미세 구

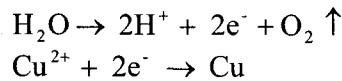
조물 제작 가능성에 대해 연구하였다. 전해 증착은 모재의 부식 방지나 표면 개질 기술로서 발전되었으며, 그 역사는 매우 오래되었다. 그러나 전해 증착을 미세 구조물 제작에 응용한 것은 최근의 일이다. Madden⁽¹⁾은 백금-이리듐 팁을 사용하여 미세 니켈 기둥, 스프링 등을 제작하였다. 그는 증착 영역을 국부화하기 위해 팁의 옆면을 에폭시로 코팅하였다. El-Giar⁽²⁾는 백금 팁을 유리로 절연하여 전해 증착으로 높은 세장비의 미세 구리 기둥을 제작하였다. Yeo⁽³⁾는 백금-로듐 팁을 세라믹으로 절연한 후 회전을 시킴으로써 마이크로 파이프를 제작하기도 하였다. Schuster⁽⁴⁾는 DC 대신 초단펄스 전원을 이용하여 전해 영역을 국부화 함으로써, 전해 가공에서 마이크로 이하의 형상제어가 가능함을 보였으며 수 마이크로미터 크기의 미세 형상을 가공하였다. 전해 증착은 시스템 구축이 쉽고, 원자 단위로 반응이 이루어져 크기의 미세화가 가능하며, 인가 전압, 전해액 농도, 펄스 주파수 등 조절 가능한 변수가 많은 이점이 있다. 본 연구에서는 H₂SO₄,

CuSO₄ 혼합 수용액에서, 초단펄스 전원을 백금 팁과 구리 기판 사이에 인가하여 구리 기판에 미세 구리 형상을 제작하였다. 인가 전압과 펄스 온-타임을 변화시키면서 형상, 크기, 조직 등 증착 특성에 대해 살펴보았다.

2. 미세 전해 증착

2.1 전해 증착의 원리

전해액에서 백금 팁을 전원의 양극에 연결하고 구리 판을 음극에 연결한 후 두 전극을 근접시킨 상태에서 전압을 인가하면, 양극으로 대전된 팁에서는 물이 전기 분해되어 산소가 발생하고 음극에서는 전해액 중의 구리 이온이 환원되어 기판에 증착하게 된다.



2.2 초단펄스 전해 증착

전해 증착을 이용하여 미세 구조물을 제작하기 위해서는 증착 영역을 국부화시켜야 한다. 기존의 연구들에서는 증착 영역을 국부화시키기 위해서 미세 팁을 에폭시나 유리, 세라믹 등으로 절연한 후 팁 하단부의 코팅을 제거하여 전극으로 사용하였다.^{(1),(2)} 본 논문에서는 Schuster⁽⁴⁾가 미세 전해 가공을 위해 사용하였던 초단펄스 전원을 전해 증착에 적용하여 전극 코팅 없이 미세 증착이 가능하도록 하였다.

도전성 미세 팁과 기판 사이에 전압이 인가될 때 공작물 쪽에 있는 전하와 용액 쪽에 있는 전하는 서로 마주하는 층을 이루게 되는데 이를 전기 이중층이라 하며 전기회로에서 축전기와 같은 역할을 한다.^{(5),(6)} 전해 셀에서 전해액과 전기 이중층은 직렬로 연결된 전기회로로 근사화될 수 있으며, 이때 용액 저항은 두 전극사이의 거리 즉, 용액거리에 비례한다고 볼 수 있다. 따라서, 두 전극 사이에 펄스 전압이 인가될 경우, 팁에서 먼 거리에 위치한 기판은 용액저항이 크기 때문에 전기 이중층의 충전 시정수 τ 가 비교적 크다. 만약 이 시정수 보다 충분히 작은 펄스 온-타임이 가해질 경우, 분극이 거의 이루어지지 않고 따라서 전해 작용이 발생하지 않는다. 반면 팁과 가까운 위치에서는 상대적으로 작은 용액저항으로 인해 충전 시정수 τ 는 작은 값을 갖는다. 팁과 가까운 위치의 전기 이중층 시정수를 τ_1 , 먼 위치의 전기 이중층 시정수를 τ_2 라고 할 때, $\tau_1 \leq T \ll \tau_2$ 인 온-타임 T 동안 전압 펄스가 양단에 가해질 경우, 시정수 τ_1 인 가까운 거

리까지만 전해작용이 일어나게 되고 따라서 증착 영역은 국부화된다.

3. 실험 및 결과

3.1 실험 장치

이온화 경향이 매우 낮은 백금 팁을 대전극으로 사용하여 구리 기판 위에 구리를 증착 시켰다. El-Giar⁽²⁾는 1 M CuSO₄와 1 M H₂SO₄ 혼합 수용액에 약간의 유기물을 첨가한 용액을 전해액으로 사용하였다. 본 실험 이전에 전해액 농도에 대한 증착 특성을 예비 실험을 통하여 살펴보고, 최종 전해액으로 0.5 M CuSO₄와 0.5 M H₂SO₄ 혼합 수용액을 선정하였다. 두 전극간의 단락, 개방 상태는 Tektronix사의 TD3034 4 채널 오실로스코프로 관측하였으며, DeltaTau사의 PMAC motion controller를 사용하여 Z축을 제어하였다. 전원으로는 TARBO electronics사의 8551 펄스 발생기를 이용하였다. 실험 중 물의 전기 분해에 의한 기포의 발생이나 증착 과정은 SNU precision사의 MVS-300 CCD system으로 관측하였다. 실험에 사용된 백금 팁의 주사전자현미경 사진은 Fig. 2와 같다.

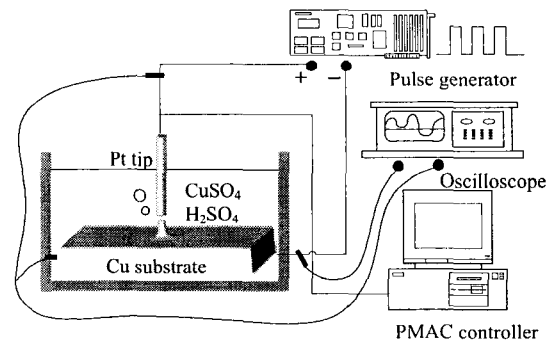


Fig. 1 Experimental set-up

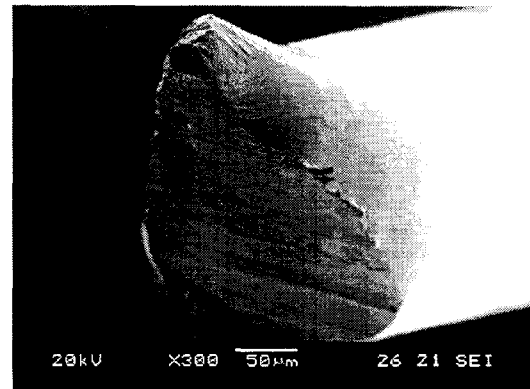


Fig. 2 Platinum tip used in experiments

예비 실험에서는 직경 20 μm 와 10 μm 의 백금 와이어를 전극으로 사용하였다. 이 때에는 인가 전압의 크기에 따라 전해 영역이 크게 달라지지 않는 장점이 있었으나, 백금 와이어의 강성이 너무 낮은 관계로 초기 간극 설정이나 또는 실험하는 동안에 전극이 휘는 등 동일 조건 유지에 상당한 문제가 있었다. 이 점을 해결하기 위하여 직경 250 μm 의 백금 전극을 사용하고, 끝 부분은 STM 팁 제작법에 따라 절단하여 끝단의 반경이 3 μm 이하가 되도록 하였다. 실험 전 후에 끝단의 형상 변화는 없는 것으로 관찰되었다.

3.2 인가 전압 및 온-타임에 따른 증착 특성

인가 전압 및 펄스 온-타임에 따른 형상, 크기, 조직의 치밀도 등 증착 특성에 대해 알아 보았다. 전압과 펄스 온-타임 등 실험 조건은 Table 1 과 같다. 실험 방법은 먼저 팁을 기관에 단락 시킨 후 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 속도로 기관에서 멀어지는 방향으로 이송시켜 10 μm 를 진행한 후 멈추고, 구리가 성장하여 팁에 닿는 단락 상태가 되면 다시 팁을 이송하기를 반복하였다.

Table 1 Experimental conditions

Counter electrode	Pt tip
Working electrode	Cu plate
Electrolyte	0.5 M CuSO_4 + 0.5 M H_2SO_4
Immersion depth	1 mm
Applied voltage (V)	3.0, 3.5, 4.0, 4.5
Pulse period	1 μs
Pulse duration (ns)	200, 250, 300, 350, 400, 450, 800, Continuous

Figure 3 에서 보듯이, 실험 범위 내에서 전압이 증가하면 증착된 구리 기둥의 직경이 작아졌으나 조직이 치밀하지 못한 특징을 나타냈다. 이는 높은 전압에서 증착 속도가 빨라서 치밀한 조직을 형성할 시간이 부족했기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

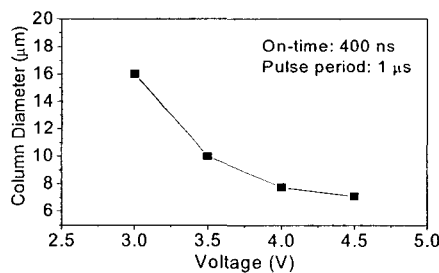


Fig. 3 Column diameter according to applied voltage

펄스 온-타임이 작은 경우에는 증착이 일어나지 않거나 증착이 되더라도 Fig. 4 와 같이 수상 구조가 형성됨을 관찰할 수 있었다. 온-타임의 변화에 따른 직경의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았으나 duty ratio 가 0.8 이상에서는 덩어리 모양으로 증착이 일어났으며 연속 조건에서는 판에 넓게 퍼져 원하는 형상을 얻기 힘들었다. Figure 5 는 4.5 V, 800 ns/1 μs 조건에서의 증착 형상이다. 형상이 정형화되어 있지 않음을 알 수 있고 확대 사진에서도 볼 수 있듯이 표면은 마치 산호초 형태를 이루고 있다.

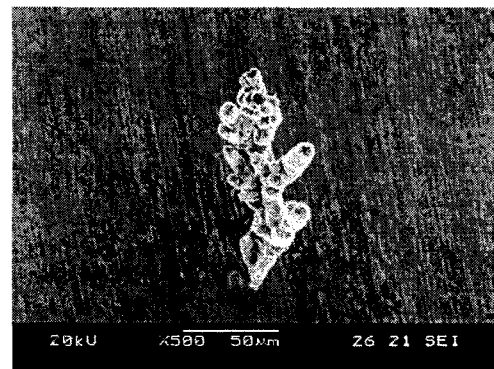


Fig. 4 Dendritic structure under short pulse duration (3.0 V, 300 ns/1 μs)

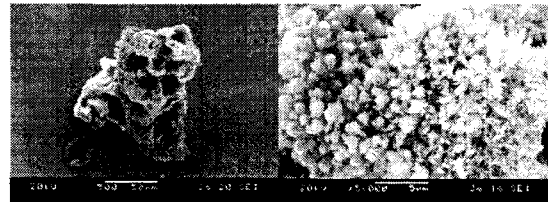


Fig. 5 Deposited shape under 4.5 V, 800 ns/1 μs

Figure 6 은 펄스 주기 1 μs 에서 450 ns 의 온-타임 조건으로 3.0 V 를 인가했을 때 증착 형상을 보여준다. 직경 15 μm 의 구리 기둥이 형성되었음을 확인할 수 있고 내부 조직도 치밀함을 알 수 있다. 본 실험을 통하여, 형상과 조직의 치밀도 등에서 적절한 증착 조건이 전압 3.0 ~ 3.5 V, 온-타임 350 ~ 450 ns 임을 확인할 수 있었다.

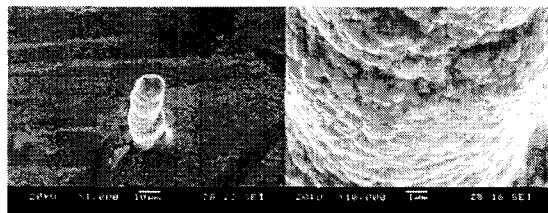


Fig. 6 Deposited shape under 3.0 V, 450 ns/1 μs



Fig. 7 Deposited shape under 3.5 V, 400 ns/ 1 μs

Figure 7 은 3.5 V 의 전원을 인가하고, 온-타임이 400 ns 일 때의 증착 형상이다. 직경은 각각 10 μm, 7.5 μm 이며, 높이는 50 μm, 60 μm 이다. 증착 높이는 200 μm 이상까지 더 증가시킬 수 있었다. 위의 결과로부터 초단펄스를 인가할 경우 전극 옆면을 절연하지 않고도 증착 영역을 국부화 시킬 수 있으며 전해 증착으로 미세 구조물을 제작할 수 있음을 확인하였다.

Figure 8 은 팁을 기관에서 10 μm 떨어뜨린 상태에서 X, Y 축의 이송을 통하여 미세 형상을 구리 판에 증착한 사진이다. 이 실험에서는 구리의 증착 방향과 팁의 이송방향이 서로 수직하므로 증착의 양상이 다를 수 있다. 오른쪽 사진에서 볼 수 있듯이 경로를 따라 증착량이 일정하지 않으며 부분적으로 증착이 일어나지 않은 구간도 있었다. 따라서, 삼차원 미세 형상을 제작하기 위해서는 팁의 이송 속도, 기관과의 간극 피드백 제어 등에 대한 연구가 더욱 진행되어야 할 것으로 보인다.

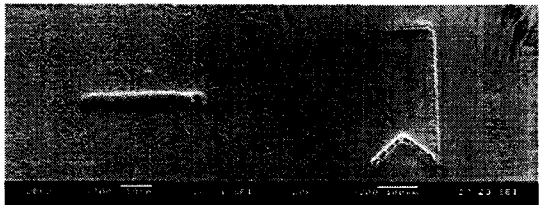


Fig. 8 Micro writing by electrochemical deposition

4. 결론

초단펄스 전해 증착을 이용하여 구리 미세 구조물을 구리 기관 위에 제작하였다. 0.5 M CuSO₄ 와 0.5 M H₂SO₄ 혼합 수용액에서, 백금 팁과 구리 기관 사이에 수 백 ns 의 펄스 전압을 인가하여 팁의 끝단에 전기장을 집중화시킴으로써 증착 영역을 국부화하고, 이를 통해 미세 구리 기둥을 제작하였으며, 미세 writing 에의 응용 가능성에 대해서도 살펴보았다. 또한 인가 전압 및 펄스 지속 시간에 따른 증착 형상, 크기 및 조직의 치밀도 등에 대해서 논의하였다. 본 연구는 마이크로 미터 크기의 삼차원 미세 구조물을 제작하는데 유용하게 이용될 수 있

을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 나노메카트로닉스 기술개발사업의 연구 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Madden, J. D., and Hunter, I. W., "Three-dimensional Microfabrication by Localized Electrochemical Deposition," *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 5, No. 1, pp. 24 - 32, 1996.
2. El-Giar, E. M., Said, R. A., Bridges, G. E., and Thomson, D. J., "Localized Electrochemical Deposition of Copper Microstructures," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147(2), pp. 586 - 591, 2000.
3. Yeo, S. H., and Choo, J. H., "Effects of Rotor Electrode in the Fabrication of High Aspect Ratio Microstructures by Localized Electrochemical Deposition," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 11, pp. 435 - 442, 2001.
4. Schuster, R., Kirchner, V., Allongue, P., and Ertl, G., "Electrochemical Micromachining," *Science*, Vol. 289, pp. 98 - 101, 2000.
5. Paik, W. K., Park, S. M., *Electrochemistry: Science and Technology of Electrode Processes*, Cheongmoon-gak, Seoul, 2001.
6. Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2000.