

나노 실리카분말의 충전효과를 이용한 극미세 3 차원 세라믹 구조물 정밀화

임태우*, 박상후, 양동열(KAIST 기계공학과), Tuan Anh Pham, 김동표(충남대학교 정밀공업화학과)

Improvement of precision of three-dimensional ceramic microstructures employing silica nanoparticle-mixed precursor

T.W. Lim, S.H. Park, D.Y. Yang(Mech. Eng. Dept. KAIST),

T.A. Pham, D.P. Kim(Fine Chemicals Eng. & Chem. Dept., CNU)

ABSTRACT

A novel nanofabrication process has been developed using two-photon crosslinking (TPC) for the fabrication of three-dimensional (3D) SiCN ceramic microstructures applicable to high functional 3D devices, which can be used in harsh working environments requiring a high temperature, a resistance to chemical corrosion, as well as tribological properties. After sequential processes: TPC and pyrolysis, 3D ceramic microstructures are obtained. However, large shrinkage due to low-ceramic yield during the pyrolysis is a serious problem to be solved in the precise fabrication of 3D ceramic microstructures. In this work, silica nanoparticles were employed as a filler to reduce the amount of shrinkage. In particular, the ceramic microstructures containing 40 wt% silica nanoparticles exhibited relatively isotropic shrinkage owing to its sliding free from the substrate during pyrolysis.

Key Words : Two-photon crosslinking (이광자 가교), 3D ceramic microstructures (3 차원 세라믹 마이크로형상), silica nanoparticles (실리카 나노분말), ceramic precursor (세라믹 전구체)

1. 서론

세라믹 재료는 우수한 기계적, 화학적 특성에도 불구하고, 다른 재료에 비하여 비교적 다양한 공정이 개발되지 못하여 극미세 소자에 널리 활용되고 있지 못하고 있다. 그러나 기존의 고분자 또는 금속 등으로 효과적인 기능을 구현하기 힘든 우수한 내 마모성, 내식성, 내열성을 가진 소자개발의 필요성이 증대되면서 새로운 개념의 극미세 세라믹 형상 제작공정 개발에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 임의의 복잡한 3 차원 형상을 제작하기 위한 새로운 극미세 세라믹 형상 제작공정으로서, 세라믹 분말이 혼합된 유기 고분자, 또는 세라믹 전구체 (ceramic precursor)를 이용하여 액상의 상태에서 마이크로 형상으로 가교 (curing) 시킨 후 열처리를 통하여 세라믹으로 변환시키는 이른바 반응-성형 공정이 있다[1~2]. 세라믹 파우더가 혼합된 유기 고분자를 이용한 공정의 경우 유기고분자가 자외선 (ultraviolet, UV) 또는 열에 의해 가교된 후, 소결공정을 거쳐 세라믹 형상이 얻게 된다. 이 공정의 경우 소결과정에서 필연적으로 제거되는 유기고분자로 인한 수축문제와, 제작되는 형상의 정밀도가 분말의 크기에 의해 제한된다는 단점이 있다. 한편, 액상의 무기고분자를 세라믹 전구체를 이용한 경우 사용되는 세라믹 전구체 자체의 UV, 또는 열반응을

통한 가교 후, 열분해 (pyrolysis)과정을 통하여 세라믹 형상이 얻어지게 된다. 이 공정의 경우 가교공정에 따라 형상의 구조 및 정밀도를 개선 할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 아직 완전한 3 차원 세라믹 마이크로 형상 제작은 이루어지지 않고 있으며, 그 정밀도 또한 수 μm 수준으로 다소 정밀도가 떨어지는 편이다.

본 연구에서는 이광자 흡수 광가교성을 가지는 세라믹 전구체를 이용하여 마이크로 이하의 정밀도를 가진 완전한 3 차원 세라믹 마이크로 형상을 제작하였다. 이광자 흡수 광가교화 현상 (two-photon crosslinking or polymerization)은 약 100 nm의 정밀도로 가지면서 완전한 3 차원 마이크로 형상을 제작할 수 있는 유일한 공정으로 평가되고 있다[3]. 최근에는 나노급 정밀도의 3 차원 세라믹 형상을 제작하기 위하여 높은 이광자 흡수 광가교성을 가지는 SiCN 세라믹 전구체를 새롭게 합성하여, 이광자 흡수 광가교 공정과 열분해 과정을 통하여 기계화학적 특성이 우수한 세라믹 3 차원 마이크로 형상 제작 등이 연구되고 있다[4]. 한편 이광자 광가교 (two-photon crosslinking)를 통하여 3 차원 형상을 제작한 뒤 세라믹으로 상변태를 위한 열분해 과정에서 많은 수축과, 이로 인한 변형이 발생하게 된다.

본 연구에서는 열분해 과정에서 발생하는 수축

문제를 해결하기 위하여 두 가지의 정밀화 방안을 제안하였다. 첫째는 세라믹 전구체에 실리카 나노분말 (silica nanoparticles)을 혼합하여 수축률을 줄이는 방법과 둘째로 특정 농도에서 발생하는 열분해 과정에서 자유로운 미끄러짐 현상 (free sliding)으로 인한 변형문제 해결방안을 제시하였다.

2. 실험결과 및 분석

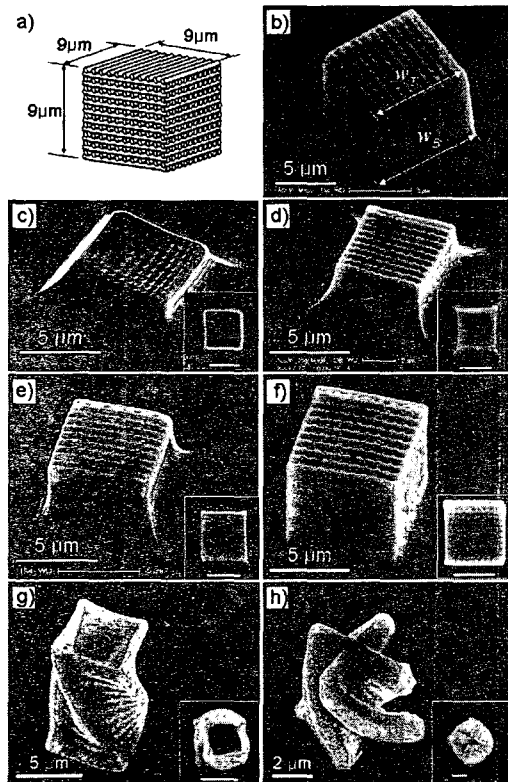


Fig. 1 Three-dimensional ceramic microstructures fabricated by nano-stereolithography or/and subsequent pyrolysis at 600 °C; a) schematically designed woodpile structure and b) polymeric structure with no filler, c) ceramic woodpile structure with no filler. Ceramic woodpile structure obtained from the mixed resin containing various amount of silica filler for reduced shrinkage d) 20 wt% silica, e) 30 wt%, and f) 40 wt%. Other 3D ceramic microstructures of spiral g) microtube and h) microcruciform with twisting angle of 90° between their bottom and top; they are fabricated using the 40 wt% particle containing resin. (each insert is top-views of the structure.)

약 10 nm 의 직경을 가진 실리카 (SiO₂) 나노분

말을 세라믹 전구체 내에 충전재로서 혼합하여 수축 및 수축에 의한 변형문제를 해결하였다. Figure 1-d)~f) 와 같이 20, 30, 40 wt%의 실리카 나노분말의 농도에 따라 수축률이 33%, 28%, 그리고 24%로 개선됨을 관찰할 수 있다. 한편, 40 wt%의 실리카를 혼합한 경우 24%의 수축률에도 불구하고 형상의 변형이 전혀 발생하지 않았다. 이는 실리카 분말의 비율이 늘어남에 따라 유리기판과 형상의 접촉면적이 줄어들게 됨으로써 나타나는 열처리과정에서의 자유로운 미끄러짐 (free sliding)현상에 의한 것으로 판단된다. Figure 1-g, h)는 40 wt%의 실리카 나노분말 혼합한 I-Kion 을 이용하여 제작한 나노급 정밀도를 가진 완전한 3 차원 SiCN 마이크로 형상의 예이다. 따라서, 40 wt%의 실리카 나노분말을 혼합함으로써 수축률을 17% 개선하였으며, 변형 또는 뒤틀림이 없는 형상을 제작할 수 있다.

3. 결론

세라믹 전구체에 실리카 나노분말을 혼합하여 열분해 과정에서 발생하는 큰 수축현상을 개선하였으며, 특정 농도에서 발생하는 자유로운 미끄러짐 (free sliding) 현상을 이용하여 수축에 의한 변형문제의 해결방법을 제시하였다.

후 기

The authors give thanks to Korean Ministry of Science & Technology (project of research for development of fundamental nanotechnology) and National Research Laboratory (M10400000320-05J0000-32010) for financial supports.

참고문헌

1. H. Yang, P. Deschatelets, S. T. Brittain, G. M. Whitesides, "Fabrication of high performance ceramic microstructures from a polymeric precursor using soft lithography," *Adv. Mater.*, Vol. 13, pp. 54-58, 2001.
2. C. Provin, S. Monneret, H. L. Gall, S. Corbel, "Three-dimensional ceramic microcomponents made using microstereolithography," *Adv. Mater.*, Vol. 15, pp. 994-997, 2003.
3. S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and T. Kenji, "Finer features for functional microdevices," *Nature*, Vol. 412, pp. 697-698, 2001.
4. T.A. Pham, T.W. Lim, S.H. Park, D.Y. Yang, D.P. Kim, "Synthesis of inorganic polymeric photoresistor and its application using lithography techniques," 11th Asian Chemistry Congress (ACC), 24-26 Aug., Seoul Korea, 2005.