

광중합에 의한 초고온 MEMS용 SiCN 미세구조물 제작과 그 특성

정 귀 상^{*}

Fabrication of SiCN microstructures for super-high temperature MEMS using photopolymerization and its characteristics

Gwi-Sang Chung^{*}

Abstract

This paper describes the fabrication of SiCN microstructures for super-high temperature MEMS using photopolymerization of pre-ceramic polymer. In this work, polysilazane liquide as a precursor was deposited on Si wafers by spin coating, microstructured and solidificated by UV lithography, and removed from the substrate. The resulting solid polymer microstructures were cross-linked under HIP process and pyrolyzed to form a ceramic of withstanding over 1400 °C. Finally, the fabricated SiCN microstructures were annealed at 1400 °C in a nitrogen atmosphere. Mechanical characteristics of the SiCN microstructure with different fabrication process conditions were evaluated. The elastic modules, hardness and tensile strength of the SiC microstructure implemented under optimum process condtions are 94.5 GPa, 10.5 GPa and 11.7 N/min, respectively. Consequently, the SiCN microstructure proposed in this work is very suitable for super-high temperature MEMS application due to very simple fabrication process and the potential possibility of sophisticated multilayer or 3D microstructures as well as its good mechanical properties.

Key Words : SiCN, MEMS, photopolmerization, precursor, microstructure, HIP

1. 서 론

Si-MEMS(Micro Electro Mechanical System) 기술은 고부가가치를 창출하는 기술로써 지난 10년간 급속도로 발전하고 있다. Si 마이크로머시닝기술과 보상회로까지 집적화된 MEMS는 Si의 물리적 특성때문에 120 °C까지 또한, SOI(Si-on-Insulator)와 SOS(Si-on-Sapphire) 구조 역시 300 °C까지만 사용가능하다^[1].

최근에 수송기계 엔진, ST, ET, 발전소 산업분야에서 500 °C 이상의 초고온에서 사용가능한 MEMS 개발이 요구되고 있다^[2].

여러 가지 광대역 반도체중에서도 SiC는 고전력, 고주파, 고온, 내방사성, 내부식성, 내마모성, 바이오 적합성 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 우수하기 때문에 극한 환경, IT, RF, BT용 M/NEMS로써 연구가 활발히

진행되고 있다^[3]. 그러나, 승화법과 CVD에 의한 결정 성장중에 Si와 SiC의 20%의 격자 비정합으로 인한 큰 결정결함이 존재하고 8%의 열팽창계수 차에 의한 큰 잔류응력으로 인하여 대면적의 SiC 결정성장이 불가능하며 고가이다. 더구나, α-SiC의 경우, 고경도로 인하여 미세구조물 제작이 어렵다. 또한, β-SiC인 경우, SiC 박막의 평면적인 성질때문에 복잡한 3차원 구조물 제작이 곤란하다^[4].

최근에 Si, N, C, B 등의 분자들을 함유하고 있는 분자 화합물을 전구체로 폴리마-MEMS가 주목받고 있다. 특히, polysilazane을 전구체로 사용하여 제작된 SiCN는 최대 사용온도가 1400 °C이며 열충격지수(1100-5000)가 Si₃N₄(890), SiC(270)에 비하여 크고 또한, 클리프 및 내산화성 역시 SiC 및 Si₃N₄보다도 우수하기 때문에 다른 반도체 물질들에 비하여 극한 환경에 적용 가능한 물질이다^[5].

지금까지 polycarbosilazane을 전구체로 사용하여 SiC와 동등한 강도 및 탄성계수 그리고 1200 °C 이상에서도 우수한 내산화성을 갖는 Si/C/N 세라믹 섬유를 제

울산대학교 전기전자정보시스템공학부 (School of Electrical Eng., University of Ulsan)

^{*}Corresponding author: gschung@ulsan.ac.kr

(Received : August 24, 2005, Accepted : December 20, 2005)

작하는 공정이 발견된 이후, 핫 프레스 소결로 제작된 무정형 Si/C/N 세라믹 파우더는 조밀한 충전물과 높은 파괴강도 등 우수한 기계적 특성뿐만 아니라 고온도에서도 안정했다. 더구나, 열분해 공정으로 3차원 구조물 제작이 용이하며 저가격으로 대량생산이 가능한 벌크 SiCN을 제작하였다⁶⁻⁸⁾.

따라서, 본 연구에서는 전구체로 액체 polysilazane와 UV lithography 공정만으로 MEMS용 SiCN 미세구조물을 제작한 후, 인장시험기와 CSM(continuous stiffness measurement) 모듈 등을 이용하여 탄성계수, 경도 그리고 인장강도 등 기계적 특성을 분석 및 평가하였다.

2. 실험

2.1. SiCN 미세구조물 제작공정

본 연구에서는 액체 고분자와 UV lithography으로 SiCN 세라믹 미세구조물을 제작하기 위한 공정으로 SiCN의 액체 전구체인 polysilazane (Kion corp, VL 20)에 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone를 5 wt.% 첨가한 후, 약 30분간 교반하였다. 그 다음, Si 기판위에 광개시제가 첨가된 polysilazane을 spin coater를 사용하여 1000 rpm으로 10초간 도포한 다음, UV에 25분간 조사하여 고형화하였다. Surgical razor blade를 사용하여 고형화된 polysilazane을 Si으로부터 분리하여 free-standing의 SiCN 구조물을 제작하였다. 그림 1은 SiCN 미세구조물의 제작공정 순서도를 도시적으로 나타낸 것이다.

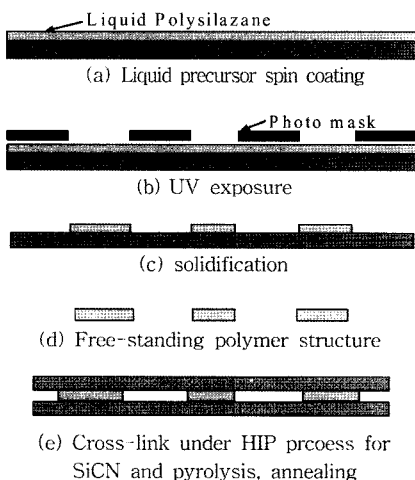


그림 1. SiCN 미세구조물 제작공정 순서도
Fig. 1. Fabrication process sequences of the SiCN microstructure.

UV 노광을 통하여 고형화된 polysilazane은 가교(cross-link)공정을 하였다. 가교공정에서 시편의 밀도가 국부적으로 다르거나 두께가 일정하지 않기 때문에 두께방향으로 변형이 발생할 수 있다. 따라서, HIP(high isostatic press) 장비를 사용함으로써 고형화된 polysilazane이 가교 공정을 통하여 모든 면적에서 동일한 압력을 받아 고른 성형밀도를 얻어 시편의 치수변형을 방지하고 내부의 기공을 제거할 수 있다. 먼저, 고형화된 polysilazane을 HIP 장비의 바닥면과 부착을 방지하고 또한, 가교되는 동안 polysilazane의 휨을 방지하기 위하여 흑연판 사이에 시편을 위치시켰다. 그 다음, 가교공정은 400 °C의 온도에서 HIP를 사용하여 약 205 bar의 압력을 가하여 1시간 동안 공정하였다. 공정시 HIP 내부는 Ar 가스를 분위기 가스로 사용하였으며, 가열속도와 냉각속도는 10 °C/min 이하로 공정하였다. 가교된 polysilazane은 1000 °C의 온도에서 열분해 공정을 통하여 세라믹 SiCN으로 전환된다. 그러나, 세라믹으로 전환하는 과정에서 polysilazane의 내부에서 H₂와 CH 기체가 방출된다⁹⁾. 이러한 불균일한 기체의 방출로 인해 내부의 기공이 존재하게 되며 시편이 휘는 현상이 일어난다. 따라서, 본 실험에서는 내부의 기공을 없애고 시편의 변형을 최소화하기 위하여 HIP를 사용하여 가교 후 연속 공정으로 열분해를 수행하였다. 또한, SiCN 미세구조물 제작공정조건을 확보하고 열처리 공정이 열분해 과정에서 생긴 잔류응력 제거에 영향을 주는 지 검증하기 위하여 열처리 전후 시편의 기계적 특성을 분석하였다.

2.2. 시편측정

본 연구에서는 나노 레벨의 기계적 특성을 측정하기 위하여 Nano Indenter의 CSM 모듈과 로드셀이 장착된 인장 시험기를 이용해 탄성계수와 경도, 인장강도 등을 측정하였다. CSM 모듈을 이용하면 SiCN 미세구조물과 같은 소형 시편의 압입 깊이에 따른 나노 레벨의 파괴 역학적 특성을 측정할 수 있다¹⁰⁾. 측정 및 분석에 사용된 시편은 두께 470 μm, 폭 9 mm, 길이 18 mm의 SiCN 미세구조물이다. Indentation 실험에서 샘플은 깊이 2000 nm까지 압입하였다. 또한, 각 회의 실험에서 압입 깊이에 따른 경도와 탄성계수의 변화를 CSM 모듈을 이용하여 측정하였다. 압입 시험시 잔류응력 혹은 균열성장의 영향을 최소화하기 위하여 indentation 되는 위치들은 50 μm씩의 간격을 두었다. SiCN 미세구조물에 기공이 많이 존재하거나 표면 거칠기가 양호하지 못할 경우, 경도 측정시 표준편차가 커질 수 있기 때문에 미세구조물의 표면상태가 양호함을 확인한 후, 샘플당 평균 16회의 압입시험을 수행하였다.

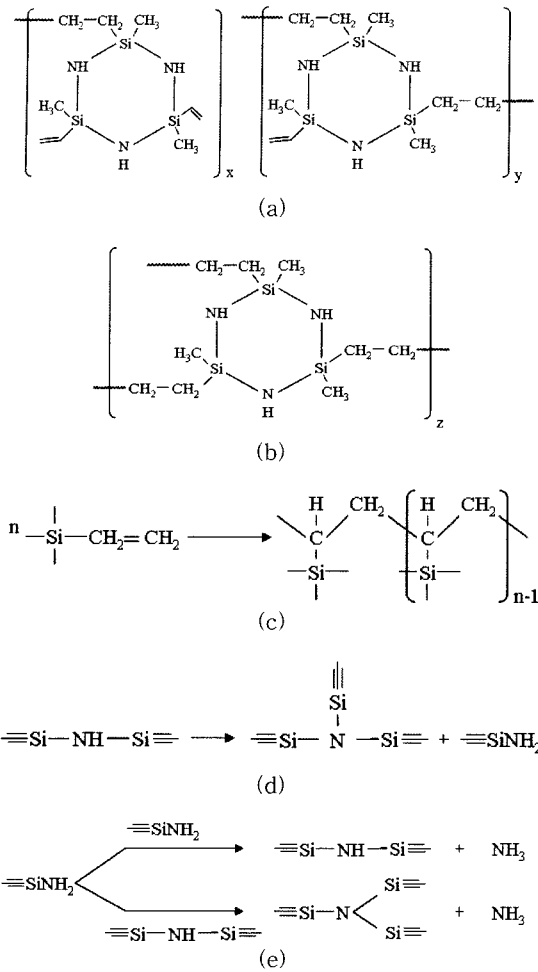


그림 2. SiCN의 반응 메카니즘
Fig. 2. Reaction mechanism of SiCN.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 액체 polysilazane이 SiCN 세라믹으로 전환되는 반응 메카니즘을 나타낸 것이다. Polysilazane 내에 분산되어있는 경화제 DCP는 130 °C 이상에서 반응성 메틸 라디칼을 생성한다. 이렇게 생성된 반응성 메틸 라디칼에 의하여 polysilazane monomer의 고형화를 유도한다^[11]. 고형화되기 위한 분자구조 형태는 (a) 과 같이 Si과 결합한 이중결합을 포함한 비닐그룹으로부터 포화된 탄화수소 작용기들의 반응으로 고형화되기 시작한다. 이후 (b)의 형태와 같이 Si-H와 N-H 그룹의 주 가교 메카니즘을 통해 서로 가교된다. (c)은 Si과 결합한 비닐그룹의 가교과정을 나타낸 것이다. 이후, 가교된 그룹은 (d)에 나타난 것과 같이 Si과 결합한 -NH

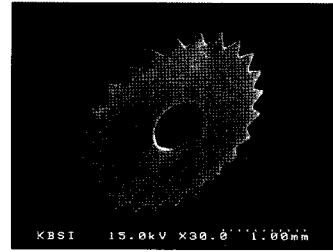


그림 3. 제작된 SiCN 마이크로 기어의 SEM.
Fig. 3. SEM image of fabricated SiCN microgear.

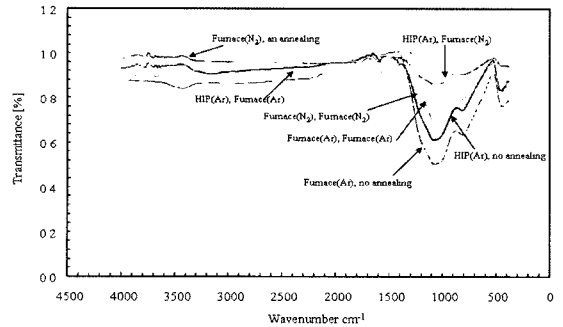
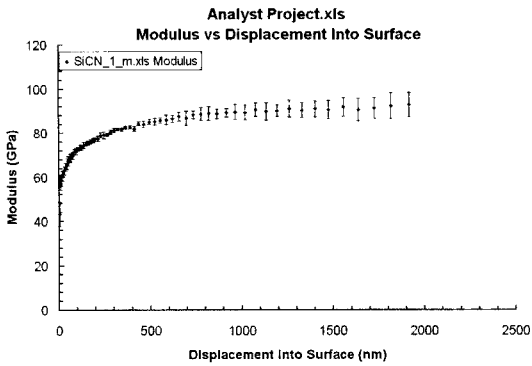


그림 4. SiCN 미세구조물의 FT-IR 스펙트럼
Fig. 4. FR-IR spectra of SiCN microstructure.

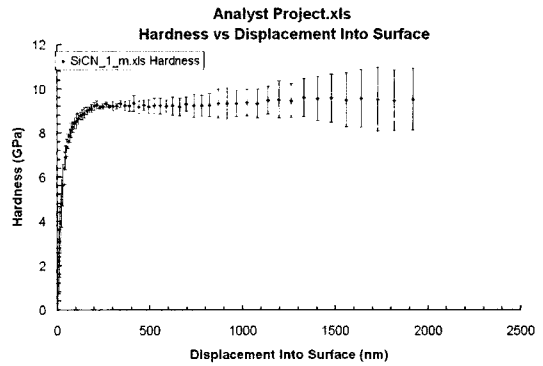
기로부터 수소 기체 및 암모니아 기체를 방출하며 polysilazane 내에 포함되어있는 H들이 떨어져 나오게 되어 최종적으로 Si-C-N 세라믹 구조가 된다.

그림 3은 액체 고분자 polysilazane과 UV lithography 공정을 사용하여 두께 400 μm, 직경 1.25 mm로 최종 제작된 SiCN 마이크로 기어의 SEM 사진으로 32.5 %의 수축율로 치수변형은 발생하였지만 휨이나 찌그러짐 등의 왜곡은 생기지 않음을 알 수 있다.

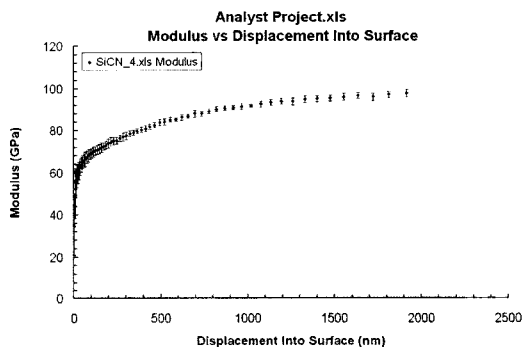
그림 4는 열분해 및 열처리 공정에 의해 각각 제작된 SiCN 표면의 변화를 나타내는 FT-IR 스펙트럼으로 3383 cm⁻¹에서 N-H 결합피크가 나타났으며 1607-1664 cm⁻¹에서 C=O 결합피크가 나타났다. 또한, 898 cm⁻¹에서 Si-C 결합피크가 나타났다. 열처리를 거친 SiCN 시편에서 N-H, C=O의 증가와 Si-C의 감소가 나타났으며 HIP을 사용하여 열분해 한 SiCN의 경우, 1168-1170 cm⁻¹에서 Si₂-N-H의 결합 피크가 강하게 나타났다. 3383 cm⁻¹에서의 N-H 결합의 증가, 1607-1664 cm⁻¹에서 C=O 결합의 증가와 898 cm⁻¹에서 Si-C 결합의 감소는 polysilazane에 첨가된 광개시제의 영향에 의해 나타난 결과라고 사료된다. 또한, SiCN 샘플내에 열분해 전 높은 산소와 hydrogen 농도의 영향으로 나타난 결과라고 사료된다. 그리고 N₂ 가스 분위기에서 열분해



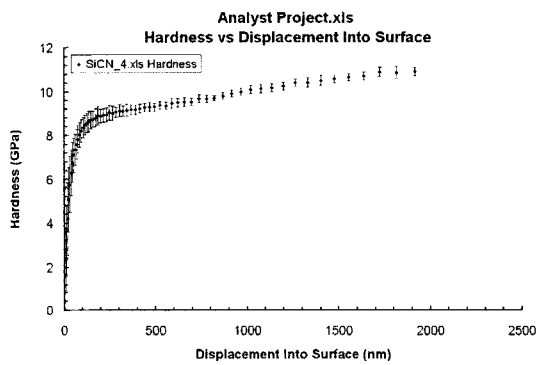
(a)



(a)



(b)



(b)

그림 5. 열처리 (a) 전과 (b) 후의 SiCN 미세구조물의 탄성계수 변화

Fig. 5. Elastic module variations of (a) before and (b) after annealed SiCN microstructure.

그림 6. 열처리 (a) 전과 (b) 후의 SiCN 미세구조물의 경도 변화

Fig. 6. Hardness variations of (a) before and (b) after annealed SiCN microstructure.

및 열처리 공정을 거친 SiCN 샘플은 더 많은 N-H 결합을 가지고 있으며 이는 공정내 질소가스 흐름때문으로 사료된다^[12].

그림 5(a)와 (b)는 각각 열처리 전후 SiCN 미세구조물의 탄성계수를 CSM 모듈로 측정된 결과이다. 열처리 전에는 평균 90.7 GPa의 탄성계수로써 표준편차는 3.80 GPa였지만, 열처리 후에는 94.5 GPa의 평균값을 얻으며 특히, 표준편차가 1.1 GPa로 양호하여 열처리를 수행함으로써 탄성계수가 더욱 크고 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

그림 6(a)와 (b)는 각각 열처리 전후 SiCN 미세구조물의 경도 변화를 CSM 모듈로 측정된 결과이다. 그림 (a)에서 열처리 전 시편의 경도는 평균 9.51 GPa이며 표준편차는 0.926 GPa이었다. 한편, 열처리 후 시편의 경도는 10.5 GPa의 평균값과 표준편차는 0.159 GPa으로 열처리를 수행함으로써 경도가 향상됨을 확인하였다.

그림 7는 열처리 전후 SiCN 미세구조물의 인장강도 (QW00-031, Approach speed to sample- 0.5 mm/min)

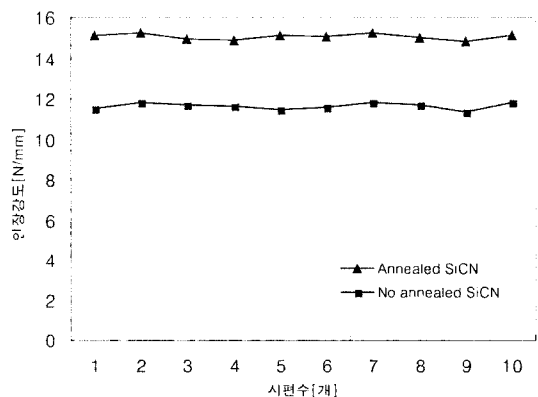


그림 7. 열처리 전후의 SiCN 미세구조물의 인장 강도 변화
Fig. 7. Tensile strength variations of before and after annealed SiCN microstructure.

를 측정된 결과이다. 측정에 사용된 시편들의 면적은 오차를 최소화하기 위하여 가로 3 mm×세로 1.5 mm

x 두께 0.4 mm의 동일한 크기로 제작하였다. 측정결과 열처리를 행한 시편들의 전단강도는 평균 15.2 N/mm 로써 열처리 전 측정된 시편의 11.7 N/mm보다 3 N/mm 이상 우수한 것으로 나타났다^[7].

4. 결 론

본 연구에서는 액체 polysilazane를 전구체로 사용하여 UV lithography 공정만으로도 패터닝이 가능한 SiCN 미세구조물을 제작한 후, 인장시험기와 CSM 모듈 등을 이용하여 기계적 특성을 분석했다. SiCN 미세구조물의 탄성계수는 94.5 GPa, 경도는 10.5 GPa 그리고 전단강도는 평균 15.2 N/mm였다.

따라서, 본 연구에서 제작한 SiCN 미세구조물은 1000 °C 이상의 초고온에서도 우수한 재료특성뿐만 아니라 식각 및 증착공정없이 미세가공이 가능하며 기존의 Si, SOI, SiC-MEMS에 비하여 공정이 간단하고 매우 경제적이다. 또한, 고품화와 액체코팅을 교대로 하여 적층 구조를 쉽게 제작할 수 있으며 복잡한 3차원 구조도 제작할 수 있을 것으로 예상된다. 더구나, 내전압 등의 전기적 특성을 확보할 경우, 초고온 MEMS로써 유용하게 사용가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 울산대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] G. S. Chung, "Thin SOI structures for sensing and integrated circuit applications", *Sensors & Actuators A*, vol. 39, pp. 241-251, 1993.
- [2] P. M. Sarro, "Silicon carbide as a new MEMS technology", *Sensors & Actuators A*, vol. 82, pp. 210-218, 2000.
- [3] Y. T. Yang, K. L. Ekinici, X. M. H. Huang, L. M. Schiavone, and M. L. Roukes, "Monocrystalline silicon carbide nanoelectromechanical systems", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 2, pp. 165-167, 2001.
- [4] G. S. Chung and R. Maboudian, "Bonding characteristics of 3C-SiC wafers with hydrofluoric acid for high-temperature MEMS applications", *Sensors & Actuators A*, vol. 119, pp. 599-604, 2005.
- [5] R. Riedel, L. M. Ruwisch, L. An, and R. Raj, "Amorphous silicoboron carbon-nitride ceramics with anomalously high resistance to creep", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 81, pp. 3341-3344, 1998.
- [6] R. Raj, L. An, S. Shah, and R. Riedel, "Oxidation kinetics of amorphous silicon carbonitride ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 84, pp. 1803-1810, 2001.
- [7] E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, and R. Riedel, "Silazane derived ceramics and related materials", *Materials Sc. & Eng.*, vol. 26, pp. 97-199, 2000.
- [8] M. A. Schiavon, G. D. Sorarù, I. Valéria, and P. Yoshida, "Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 304, pp. 76-83, 2002.
- [9] E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, and R. Riedel, "Silazane derived ceramics and related materials", *Materials Sc. & Eng.*, vol. 26, pp. 97-199, 2000.
- [10] 김재현, 이학주, 최병익, "나노 임프린트 공정에서의 기계적 물성 측정", 한국정밀공학회지, vol. 21, no. 6, pp. 7-14, 2004.
- [11] R. Raj, L. An, S. Shah, and R. Riedel, "Oxidation kinetics of amorphous silicon carbonitride ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 84, pp. 1803-1810, 2001.
- [12] M. A. Schiavon, G. D. Sorarù, I. Valéria, and P. Yoshida, "Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 304, pp. 76-83, 2002.



정 귀 상 (Gwi-Sang Chung)

- 1992. 3 Toyahash Univ. of Tech. (공학박사)
- 1993. 2 ETRI 선임연구원
- 2004. 2 UC Berkeley 연구교수
- 현재 울산대학교 전기전자정보시스템공학부 교수
- 주관심분야 : Si, SOI, SiC, SiCN MEMS