접촉 역학적 접근에 의한 점탄성/탄성, 점탄성/점탄성 재료간의 접합 에너지 측정

이 찬† · 엄윤용*

A Measurement of Adhesion Energy between Viscoelastic/Elastic, Viscoelastic/Viscoelastic Materials Using Contact Mechanics Approach

C. Lee and Y.Y. Earmme

Key Words : Adhesion energy(접합 에너지), Contact(접촉), Nano indenter(나노 인덴터), Viscoelasticity(점탄성학)

Abstract

The nanoimprint lithography technology makes higher density of semiconductor device and larger capacity of storage media. In this technology the induced damage while detaching polymer pattern from mold should be minimized. In order to analyze the problem, the basic knowledge of adhesion between the polymer and the mold is required. In this study a contact experiment of polyisobutylene specimen with spherical steel tip and polyisobutylene bead tip was conducted using nano indenter. During the contact experiment with various loading rate under load control the contact behavior of viscoelastic material was measured, i.e., the load and displacement between the tip and the specimen were measured. The data was analyzed by HBK model to obtain the stress intensity factor of contact edge and the contact radius as a function of time. Also the adhesion energies between steel/polyisobutylene and polyisobutylene/polyisobutylene were obtained employing the analysis of the crack of viscoelastic material by Schapery.

1. 서 론

최근 정보 저장량이 증가하고 정보처리 속도가 상승하면서 반도체 소자의 고집적화에 대한 요구가 높아지고 있다. 고집적 반도체 공정 기술의 근간이 되는 패터닝(patterning)에 주로 사용되는 리소그래피(lithography) 기술은 반도체 뿐만 아니라 컴팩트 디스크(compact disc, CD), LCD 등의 제조 공정에서도 중요한 기술이다. 현재 주로 사용되고 있는 광학을 이용한 리소그래피 기술은 빛의 파장에 의해 패턴의 최소 크기가 결정된다. 이러한 한계를 극복하고 반도체 소자의 고집적화 및 각종 저장 매체의 대용량화 등의 요구를 충족시킬 수 있는 나노 각인 리소그래피(nanoimprint lithography, NIL) 기술이 부각되고 있다.

† 국방과학연구소
* 정회원, 한국과학기술원 기계공학과

나노 각인 공정에서 정밀도가 높은 패턴 만들기 위해서는 몰딩(molding) 과정에서 금형에 폴리머가 완전히 채워져야 하며, 금형과 폴리머가 분리될 때 점착력(adherence)에 의한 패턴의 손상을 최소화할 필요가 있다[(1)]. 나노 각인 리소그래피에 사용되는 폴리머는 변형이 일어날 때 에너지 소실(energy dissipation)이 일어나는 점탄성 거동을 보인다. 그러므로 나노 각인 리소그래피 공정을 최적화 하기 위해서는 점탄성 거동을 보이는 재료의 접합 에너지를 측정하고 해석하는 것이 필요하다.

Falsafi 등[(2)]은 점탄성 재료의 접촉 실험을 수행하고, 점탄성 재료의 접합 에너지를 계산하였다. 그러나 접합 에너지를 계산하기 위해 JKR 모델[(3)]을 점탄성 재료에 도입하였는데, 탄성-점탄성의 유사 원리를 JKR 모델의 결과식에 바로 적용시킨 오류를 가지고 있다. Baney 등[(4)] 은 HBK 모델[(5)]을 도입하여 점탄성 재료의 접촉 영역 가장자리의 응력 확대 계수(stress intensity factor)를 접촉 반경의 변화율에 대해 구하였으나, 접합

에너지를 계산해 내지는 못하였다.

본 연구에서는 나노 인덴터(nano indenter)를 이용하여 점탄성 재료인 폴리이소부틸렌(polyisobutylene, PIB, $[\text{-}CH_2C(CH_3)_2\text{-}]_n$) 시편과 강철 팁 그리고 폴리이소부틸렌 시편과 폴리이소부틸렌 비드(bead) 팁의 접촉 실험을 수행하여 점탄성 재료의 접촉 거동을 관찰하고 실험 결과를 접합력을 고려한 점탄성 재료의 접촉에 대한 HBK 모델로 해석하여 폴리이소부틸렌 시편과 팁 사이의 접합 에너지를 구하였다.

2. 접합력을 고려한 점탄성 재료의 접촉

2.1 HBK 모델

그림 1 과 같이 점탄성 거동하는 축대칭인 두 개의 반구가 접촉하고 있다. 이 때 두 반구 사이의 마찰은 무시할 수 있으며, 접촉 반경은 반구의 반경에 비해서 매우 작고 변형률 역시 매우 작다고 가정한다. 그리고 이때 접촉 반경으로 정의된 $a(t)$ 바깥 부분에서는 접촉이 일어나지 않으며, 접촉 영역 내부에서만 접합력(adhesion force), 즉 원자들 간의 Van der Waals 힘이 작용하고 있고 가정한다. 이 때 접촉에 의해 발생하는 하중 $F(t)$는

$$C^*(t)*F(t)=\frac{4a^3(t)}{3R}-2\sqrt{\pi a^3(t)}C_0^*K_I(t) \tag{1}$$

이고, 총변위 $\delta(t)$와 접촉 반경 $a(t)$ 사이에는

$$\delta(t)=\frac{a^2(t)}{R}-\sqrt{\pi a(t)}C_0^*K_I(t) \tag{2}$$

와 같은 관계가 있다. 여기에서 $C^*(t)$는 유효 크립 함수로서 $C^*(t)\equiv C_1(t)+C_2(t)$이다. 이때 하첨자 1, 2 는 물체 1, 2 를 나타내며, C_0^*는 $C_0^*\equiv C^*(0)$이다. 또한 크립 함수 $C(t)$는

$$C_i(t)\equiv\frac{1-\upsilon_i^2}{2E_i(t)}, \qquad i=1,\ 2 \tag{3}$$

이며, $E(t)$와 υ는 각각 인장에 대한 완화 함수와 Poisson 비이다. Convolution 적분은

$$\varphi*d\psi=\psi*d\varphi\equiv\int_{-\infty}^{t}\varphi(t-\tau)d\psi(\tau) \tag{4}$$

와 같고, $K_I(t)$는 접촉 면의 가장자리에서의 시간에 따른 응력 확대 계수로서 하첨자 I 는 열림 모드를 의미한다. 그리고 R 은 유효 반경으로

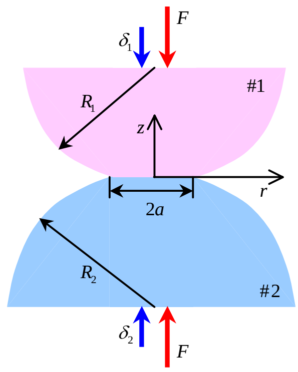


Fig. 1 A cross-sectional view of two hemispheres in contact.

$R^{-1}=R_1^{-1}+R_2^{-1}$ 이며, 총변위는 $\delta(t)\equiv\delta_1(t)+\delta_2(t)$ 로 정의된다[5].

2.2 Schapery 의 점탄성 재료의 균열 해석

Hui 등[5]은 Schapery[6]의 균열 끝단 효과를 고려한 점탄성 재료의 접촉 모델을 도입하여 접합 에너지를 구하였다. Schapery 는 접촉 영역의 가장자리에 작용하는 접합력을 Dugdale 의 모델을 도입하여 접합에너지를

$$\omega=\sigma_0 h_0 \tag{5}$$

와 같은 정의하였다. 여기에서 σ_0는 어떤 변화율에도 관계없이 일정한 접합력이며, h_0는 이러한 접합력이 작용하는 최대 거리이다. 그리고 점탄성 재료의 크립 함수를 다음과 같은 형태로 가정하였다.

$$C(t)=C_0+C_1t^m, \qquad 0<m<1. \tag{6}$$

이때 접촉 영역이 일정한 속도 $V=\dot{a}=da/dt$ 로 증가한다면(균열이 닫힐 때와 동일한 현상), 균열 끝단의 응력장과 균열의 진전 속도, V 와는 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\omega=\frac{Z\omega}{C_0(1+\lambda(Z))^2}\left[C_0+C_1c_m\gamma_m\left(\frac{\pi h_0^2}{4C_0\omega V}\frac{Z}{(1+\lambda(Z))^2}\right)^m\right] \tag{7}$$

여기에서 c_m, γ_m는 수치 상수로서,

$$c_m=\frac{2m+1}{m+1}, \tag{8}$$

$$\gamma_m=\sqrt{\frac{\pi}{4}}\frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(m+3/2)} \tag{9}$$

이며, Γ는 감마 함수(gamma function)이다. 그리고

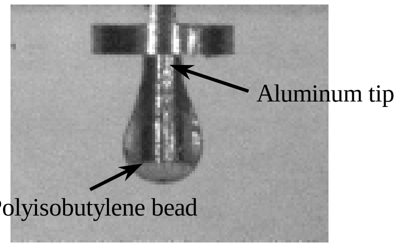


Fig. 2 Polyisobutylene bead tip.

Z 와 $\lambda(Z)$ 는

$$Z \equiv \frac{C_0 K_I^2}{2\sigma_0 h_c}, \tag{10}$$

$$\lambda(Z) \equiv \frac{1}{2}\left(c_m Z + \sqrt{c_m Z}\sqrt{c_m Z + 4c_m - 4}\right) - 1 \tag{11}$$

로 정의되며, 수치 상수와 응력 확대 계수 K_I 의 함수이다(6).

3. 점탄성 재료의 접촉 실험

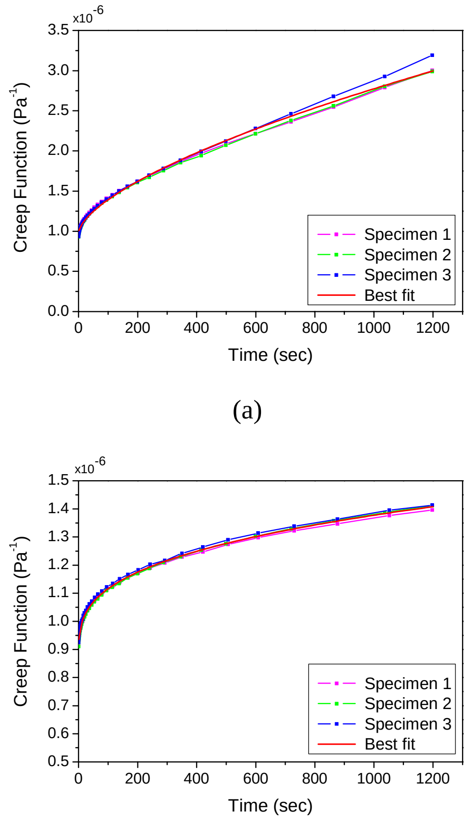
3.1 재료 및 시편 제작

나노 인덴터를 이용하여 나노 인덴터 팁과 점탄성 재료인 PIB 시편 사이의 접촉 실험을 수행하여, 팁과 시편 사이의 변위와 하중을 측정하였다. 접촉 실험에는 해석 시에 강체로 가정할 수 있는 강철 팁과 점탄성 거동을 하는 PIB 비드 팁을 이용하였다.

분자량이 1,000,000 과 4,200,000 인 PIB 를 이용하여 두께가 1~2 mm 인 필름 형태의 시편을 제작하여 접촉 실험을 수행하였는데, 시편 제작에 의한 실험 데이터의 분산을 최소화하기 위해서 실험에서는 같은 날 제작된 시편을 이용하였다.

강철 팁은 반경이 0.5 mm 인 강철 구를 반구형 홈을 가진 원통형의 모양의 팁 끝에 부착하여 제작하였다. PIB 의 인장에 대한 초기 완화 함수 (relaxation function) 값은 약 1 MPa 인데 비해, 강철의 탄성 계수는 약 210 GPa 이므로 실험 결과를 해석하는 과정에서 강철 팁을 강체로 가정해도 무방하다. 점탄성 재료 사이의 접촉 실험을 수행하기 위해서는 점탄성 재료로 만들어진 팁이 필요하다. 그러나 점탄성 재료로 팁 전체를 만드는 것은 어렵기 때문에, 본 연구에서는 분자량이 1,000,000 인 PIB 를 이용하여 알루미늄 팁 끝에 직경이 1~1.2 mm 비드를 형성시켜 사용하였다. (그림 2)

PIB 의 점탄성 물성치는 TA Instrument 사의 DMA 2980 를 이용하여 필름 형태의 시편을 1%의 인장 변형률에 대한 응력 완화 함수를 20 분 동안 측정하였다. 크립 함수는 식 (3)과 같이 주어지는데, $\upsilon \approx 1/2$ 로 가정한 PIB 의 크립 함수는 그림 3



(a)

(b)

Fig. 3 Measured creep compliance function of PIB. (a) PIB Mw 1,000,000. (b) PIB Mw 4,200,000.

과 같다. 그리고 Schapery 의 균열 진전 모델을 이용하여 실험 결과를 해석하기 위해 다음과 같이 곡선 적합(curve fitting)하였다.

분자량 1,000,000 에 대하여,

$$C(t) = \left(0.9863 + 0.02094t^{0.6438}\right) \times 10^{-6} \quad \text{Pa}^{-1}, \tag{12}$$

분자량 4,200,000 에 대하여,

$$C(t) = \left(0.8847 + 0.0510t^{0.3284}\right) \times 10^{-6} \quad \text{Pa}^{-1}. \tag{13}$$

3.2 실험 장치 구성 및 실험 방법

접합 에너지 측정을 위한 점탄성 재료의 접촉 실험은 MTS 사에서 제작된 Nano Indenter XP System 을 이용하여 수행하였다. 실험 방법은 크기가 20×10 mm^2 인 직사각형 형태의 PIB 필름 시편을 알루미늄 퍽(puck)에 고정시키고 강철 팁과 PIB 비드 팁에 작용하는 하중을 제어하여 접촉 실험을 수행하였다 (그림 4). 이때 나노 인덴터의 thermal drift 는 2 nm/s 이하로 하였으며, 실험 온도는 약 20℃이다.

접촉 실험을 수행하는 동안 팁에 작용하는 하중은 시간에 따라 본딩(bonding) 시에는 선형적으로 증가하도록 하였으며, 디본딩(debonding) 시에는

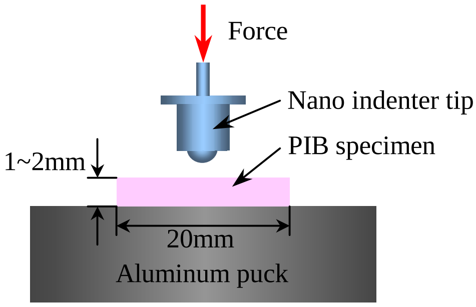


Fig. 4 Schematic diagram of nanoindenter specimen and tip.

반대로 시간에 따라 선형적으로 감소하도록 하였다. 이 때 최대 하중은 시편과 팁에 관계없이 5mN 으로 하였으며, 최대 하중까지 도달하는 하는 시간 t_{max} 를 변화시켜서 다양한 하중 변화율(loading rate)에 따른 팁의 변위와 하중을 데이터를 초당 5 개씩 샘플링(sampling)하였다. 접촉이 일어나는 동안 팁의 최대 변위는 약 0.8 μm 정도인데, 이는 시편의 두께인 1~2 mm 에 비해 매우 작은 크기이므로 시편 두께에 의한 영향은 무시할 수 있다.

분자량이 4,200,000 인 PIB 시편은 강철 팁을 이용하여 t_{max} 를 5 초에서 110 초까지 바꾸어 가면서 접촉 실험을 수행하여 팁의 변위와 하중을 측정하였다. 분자량이 1,000,000 인 PIB 시편은 강철 팁을 이용하여 t_{max} 를 10 초에서 60 초까지 바꾸어가면서, 그리고 분자량이 1,000,000 인 PIB 비드 팁을 이용하여 t_{max} 가 11 초에서 80 초까지 바꾸어가면서 접촉 실험을 수행하였다.

4. 실험 결과 및 토의

4.1 점탄성 재료의 접촉 실험 결과

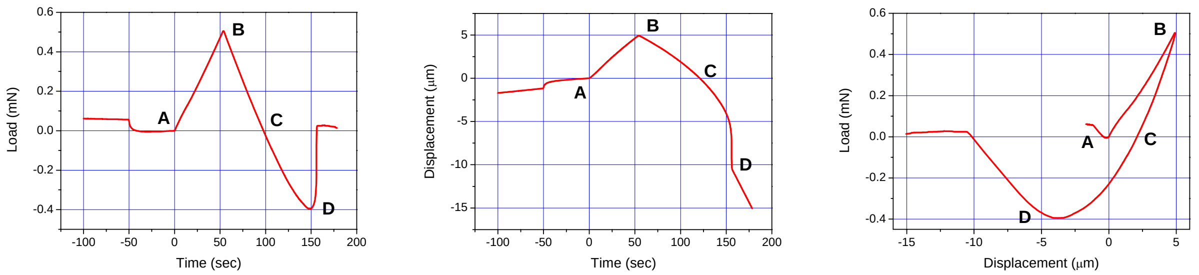
점탄성 재료의 접촉 실험이 수행되는 동안 얻어지는 시편과 팁 사이의 시간에 따른 전형적인 하중 $F(t)$ 는 그림 5(a)와 같다. 본딩 과정인 AB 구간에서는 하중을 선형적으로 증가시킨 후, 디본딩 과정인 BCD 구간에서는 하중을 선형적으로 감소시켰다. 이때 시간에 따른 변위 $\delta(t)$ 와 변위와 하중의 관계는 그림 5 (b), (c)와 같다. 여기에서 양의 하중은 압축력이며, 변위는 팁이 시편으로 경입된 깊이를 나타낸다. 디본딩 과정 중 CD 구간에서는 음의 하중이 나타나는데, 이는 팁과 PIB 시편 사이의 접합력 때문에 나타나는 인장력이다.

분자량이 1,000,000 인 PIB 시편을 강철 팁으로 하중 변화율을 바꾸어가면서 측정한 결과는 그림 6(a)와 같다. 같은 방법으로 분자량이 4,200,000 인 PIB 시편을 측정한 결과는 그림 6(b)에 나타내었으며, 분자량이 1,000,000 인 PIB 비드 팁을 이용해서 분자량이 1,000,000 인 PIB 시편을 하중 변화율을 바꾸어가면서 측정한 결과는 그림 6(c)와 같다.

이때 하중 변화율을 감소시킴에 따라 같은 하중에 대한 변위는 증가하였는데, 이러한 현상은 PIB 의 점탄성 거동인 응력 완화 때문에 일어나는 것이다. 그리고 분자량이 1,000,000 인 PIB 시편 경우가 분자량이 4,200,000 인 시편에 비해 같은 하중 변화율에 대해 더 큰 변위가 나타나는데, 이는 분자량이 작을수록 응력 완화가 더 빨리 일어나기 때문이다.

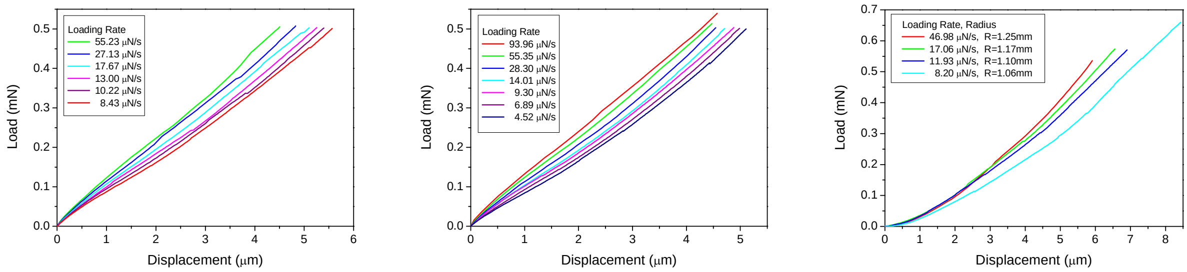
4.2 접촉 반경과 응력 확대 계수

나노 인덴터를 이용하여 측정한 팁과 시편 사이의 변위 $\delta(t)$ 와 하중 $F(t)$ 를 식(1)과 (2)에 대입하면 시간에 따른 접촉 반경 $a(t)$ 와 접촉 영역 가장자리에서의 응력 확대 계수 $K_I(t)$ 를 구할 수 있다. 이 과정에서 유효 크립 함수와 하중의 convolution 적분을 계산해야 하는데, DMA 를 이용하여 구한 크립 함수 데이터와 접촉 실험의 하중 데이터를 선형적으로 내삽하여 계산하였다. 각각의 실험에서 측정된 변위와 하중을 이용하여 계산한 접촉 반경과 응력 확대 계수는 그림 7, 8 과 같



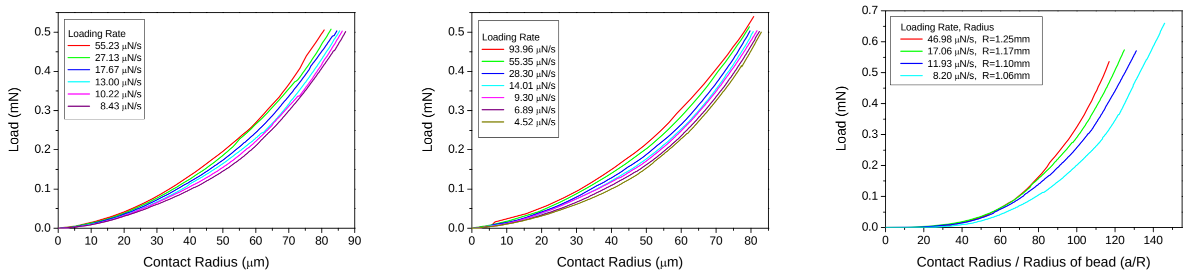
(a) (b) (c)

Fig. 5 Load, displacement and load-displacement curve during a typical loading-unloading cycle (PIB Mw 4,200,000 specimen and spherical steel tip, loading rate 9.30 μ m/s). (a) Load history. (b) Displacement history. (c) Load-displacement curve.



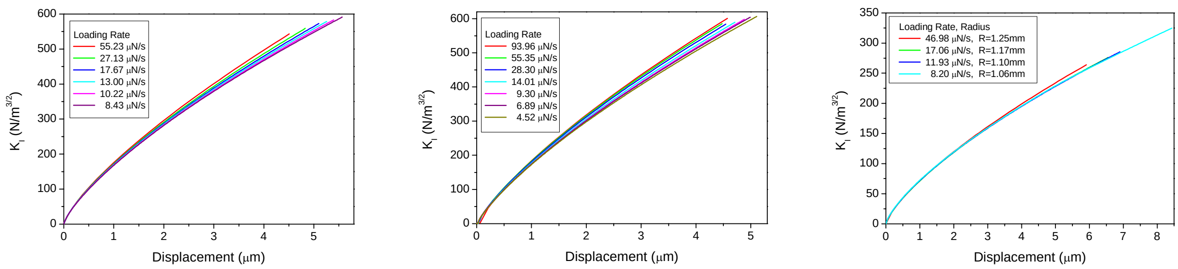
(a) (b) (c)

Fig. 6 Load-displacement curve between PIB specimen and tip for various loading rates. (a) PIB Mw 1,000,000 specimen and spherical steel tip. (b) PIB Mw 4,200,000 specimen and spherical steel tip. (c) PIB Mw 1,000,000 specimen and Mw 1,000,000 PIB bead tip



(a) (b) (c)

Fig. 7 Load-contact radius curve between PIB specimen and tip for various loading rates. (a) PIB Mw 1,000,000 specimen and spherical steel tip. (b) PIB Mw 4,200,000 specimen and spherical steel tip. (c) PIB Mw 1,000,000 specimen and Mw 1,000,000 PIB bead tip.



(a) (b) (c)

Fig. 8 S.I.F-displacement curve between PIB specimen and tip for various loading rates. (a) PIB Mw 1,000,000 specimen and spherical steel tip. (b) PIB Mw 4,200,000 specimen and spherical steel tip. (c) PIB Mw 1,000,000 specimen and Mw 1,000,000 PIB bead tip.

다.

접촉 반경은 변위와 마찬가지로 하중 변화율을 감소시킴에 따라 같은 하중에 대한 접촉 반경은 증가하였는데, 이는 PIB 의 점탄성 거동인 응력 완화 때문에 일어나는 것이다. PIB 비드 팁을 이용한 실험의 경우에는 비드의 곡률 반경에 따라 접촉 반경이 달라지므로, 그림 7 (c)와 같이 접촉 반경을 비드의 곡률 반경으로 나누어 무차원화하여 표시하였다. 응력 확대 계수는 변위가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내며, 하중 변화율이 증가함에 따라 응력확대 계수 역시 증가한다.

4.3 접합 에너지

접촉 반경의 증가율(균열의 닫힘 속도)과 접촉 영역 가장자리에서의 응력 확대 계수를 알고 있으면, 2.2 절에서 설명한 Schapery 의 점탄성 재료의 균열 해석을 이용하여 접촉하는 두 재료의 접합 에너지를 구할 수 있다. $\delta(t)$ 와 $F(t)$ 의 데이터를 초당 5 개씩 샘플링하므로, $K_I(t)$ 와 $V(t)$ 역시 초당 5 개의 데이터를 얻을 수 있다. 따라서 식 (7)

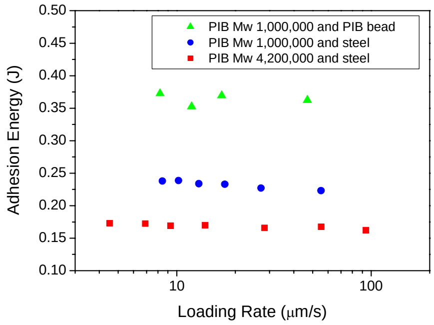


Fig. 9 Variation of adhesion energy with loading rate.

을 접합 에너지 ω 와 접합력이 작용하는 거리 h_0 을 미지수로 하여, 각 시간 t 에 대해 최소 자승 적합(least square fit) 함으로써 ω 와 h_0 을 얻을 수 있다. 그런데 이 계산이 매우 복잡하고 수렴하는 값을 얻기 힘들기 때문에, h_0 를 5 nm 로 가정[5]하고 접합 에너지를 계산하였다.

분자량이 1,000,000 이고 4,200,000 인 PIB 와 강철 사이의 접합 에너지를 하중 변화율에 따라 그림 9 에 나타내었다. 그리고 h_0 를 5 nm 로 가정하고 계산한 분자량이 1,000,000 인 PIB 사이의 접합 에너지도 그림 9 에 나타내었다. PIB 와 강철 사이의 접합 에너지는 PIB 의 분자량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 가지며, PIB 사이의 접합 에너지가 PIB 와 강철 사이의 접합 에너지보다 크다. 이 결과를 평균하면 표 1 과 같은 결과를 얻을 수 있다.

5. 결 론

나노 인덴터를 이용하여 점탄성 재료인 PIB 시편과 팁 사이의 접촉 실험을 수행하였다. 접촉 실험에 의해 측정된 결과를 HBK 모델을 이용하여 시간에 따른 접촉 반경과 접촉 영역 가장 자리의 응력 확대 계수를 구하였다. 그리고 Schapery 의 점탄성 재료의 균열에 대한 해석을 이용하여 하중 조건에 관계 없는 PIB 의 접합 에너지를 구하였다.

점탄성 재료의 접합 에너지를 알고 있으면 균열의 속도가 주어질 때 Schapery 의 점탄성 재료의 균열 해석을 이용하여 균열 속도에 해당하는 점착력을 계산하여 실제 문제에 간단하게 적용할 수 있다.

후 기

이 연구는 한국기계연구원 나노 메카트로닉스 기술개발 사업단의 지원으로 수행되었습니다.

Table 1 Adhesion energy of polyisobutylene.

Specimen / Tip	PIB Mw 1,000,000	PIB Mw 4,200,000
Steel	278.3±39.7 mJ	158.0±22.1 mJ
PIB Mw 1,000,000	362.4±47.1 mJ	

참고문헌

(1) Zankovych, S., Hoffmann, T., Seekamp, J., Bruch, J-U. and Torres C. M. Sotomayor, 2001, Nanoimprint lithography: challenges and prospects, Nanotechnology, Vol. 12 No. 2, pp. 91~95.
(2) Falsafi, A., Deprez, P., Bates, F. S. and Tirrell, M., 1997, Direct measurement of adhesion between viscoelastic polymers: A contact mechanical approach, J. Rheol., Vol. 41 No. 6, pp. 1349~1364.
(3) Johnson, K. L., Kendall, K. and Roberts, A. D., 1971, Surface energy and the contact of elastic solids, Proc. R. Soc. A, Vol. 324, pp. 301~313.
(4) Baney, J. M., Hui, C. Y. and Cohen, C., 2001, Experimental investigations of a stress intensity factor based description of the adhesion of viscoelastic materials, Langmuir, Vol. 17 No. 3, pp. 681~687.
(5) Hui, C. Y., Baney, J. M. and Kramer, E. J., 1998, Contact mechanics and adhesion of viscoelastic spheres, Langmuir, Vol. 14 No. 22, pp. 6570~6578.
(6) Schapery, R. A., 1989, On the mechanics of crack closing and bonding in linear viscoelastic media, Int. J. Fracture, Vol. 39, pp. 163~189.