

## 기계화학적 극미세 가공기술을 이용한 PDMS 복제몰딩 공정용 서브마이크로 몰드 제작에 관한 연구

윤성원\*(부산대 정밀기계공학과), 강충길(부산대 기계공학부)

### A Study on the Fabrication of Sub-Micro Mold for PDMS Replica Molding Process by Using Hyperfine Mechanochemical Machining Technique

S. W. Youn (Prec. Mecha. Eng. Dept. PNU), C. G. Kang (School of Mecha. Eng., PNU)

#### ABSTRACT

This work presents a simple and cost-effective approach for maskless fabrication of positive-tone silicon master for the replica molding of hyperfine elastomeric channel. Positive-tone silicon masters were fabricated by a maskless fabrication technique using the combination of nanoscratch by Nanoindenter® XP and KOH wet etching. Grooves were machined on a silicon surface coated with native oxide by ductile-regime nanoscratch, and they were etched in a 20 wt% KOH solution. After the KOH etching process, positive-tone structures resulted because of the etch-mask effect of the amorphous oxide layer generated by nanoscratch. The size and shape of the positive-tone structures were controlled by varying the etching time (5, 15, 18, 20, 25, 30 min) and the normal loads (1, 5 mN) during nanoscratch. Moreover, the effects of the Berkovich tip alignment (0, 45°) on the deformation behavior and etching characteristic of silicon material were investigated.

**Key Words :** Si (100) (실리콘 (100)), Ductile-regime nanoscratch (연성영역 나노스크래치), KOH etching (KOH 식각), Hillock (용기), Hyperfine mold (극미세 몰드)

#### 1. 서론

유리, 실리콘 및 세라믹 등의 경취성(hard-brittle) 재료의 가공에 있어서, 날카로운 팁을 가지는 공구에 의하여 임계가공깊이(critical depth)를 고려한 극미세 가공을 하면 크랙이 없는 양호한 가공표면을 얻을 수 있다. 이러한 가공법을 경취성 재료의 연성영역가공(ductile-regime machining)이라 부른다. 연성영역 나노가공에서는 소재의 물리적 제거가 아닌 탄소성변형에 의한 가공기구가 성립하며 AFM/FFM lithography 기술에 응용되고 있다. 일반적으로, 나노프로브를 이용한 기계적 가공 후에는 극미세 버(pile-up), 용기, 기타 잔류물의 제거와 표면조도 개선을 위하여 식각 공정을 실시하는데, 이때 가공된 소재표면은 식각 후 돌출(hillock) 또는 함몰(pitting)된다. 식각 후 얻어지는 최종 구조체 형상에 영향을 미치는 인자들을 요약해 보면, (1) 가공 팁과 소재간의 마찰에 의해 발생하는 기계화학적 반응에 의한 산화물 생성 (팁 방향), (2) 가공조건에 의한

소재표면의 에너지 상태 변화, (3) 미세 탄소성 변형에 의한 전위층의 형성, (4) 식각조건 (식각액의 종류, 농도, 식각시간, 식각액의 온도) (5) 가공 표면의 불용성 불순물의 흡착 정도 등이 있다. 본 연구의 저자들은 Nanoindenter 와 습식식각 기술을 병용한 마스크리스 패턴 제작 공정 개발을 위하여, 경취성 재료의 연성-영역 극미세 가공을 위한 스크래치 조건, 기계화학적 반응을 고려한 보로실리케이트와 단결정 실리콘의 변형거동, Hillock 구조체 패턴 제작에 필요한 공정 조건, 스크래치 하중조건이 식각 후 Hillock 구조체의 형상(폭, 높이, 내각)에 미치는 영향 등에 대하여 연구해 왔다. 또한, 제작된 Hillock 구조체를 PDMS 복제몰딩(replica molding) 공정용 positive-tone master 로 응용하여 샘플 유로를 제작하였다<sup>1</sup>. 최종 유로의 크기 및 형상은 master 구조체에 의해 결정되므로 Hillock 구조체의 크기의 제어는 중요하다. 따라서, 본 연구에서는 KOH 식각 시간( $t_e=0, 5, 15, 18, 20, 25, 30$  min)에 따른 Hillock 구조체의 형상 및 크기변화를 정량적으로 조사하였다.

또한, 팁 배향성( $0, 45^\circ$ ) 및 수직하중( $1, 5$  mN)조건이 Si(100) 소재의 변형거동과 KOH 식각특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 장비 및 실험

나노스크래치 실험에는 Nanoindenter® XP (MTS, USA)의 일정하중스크래치(CLS)옵션과 다이아몬드 Berkovich 인덴터를 ( $r > 40$  nm)을 사용하였으며, 시편표면의 관찰 및 조도 측정에는 AFM 장비인 XE-100 (PSIA, Korea)을 사용하였다. 소재로는 n-type Si(100) 웨이퍼( $0.5$  mm)를 사용하였으며, 아세톤과 DI 액에서 세척하였다. 인위적으로 생성되는 수소 부동태 층의 영향을 배제하기 위하여 HF 용액에 의한 자연산화막 제거는 하지 않았다. 세척 후 측정된 시편표면의 표면조도는 약  $R_a = 2.5$  nm 였다. 별도의 언급이 없는 경우 수직하중, 스크래치속도, 포스트 프로파일 하중 조건은 각각  $5$  mN,  $10 \mu\text{m/s}$ ,  $0^\circ$ ,  $0.1 \mu\text{N}$ 로 설정하였으며, 스크래치 방향은 약한 결함으로 인하여 단결정 Si의 고정밀 가공에서 흔히 사용되는  $[100]$  방향( $\theta = 0^\circ$ )으로 설정하였다. CLS 가공된 시편은  $20$  wt% KOH 용액에서 식각 시켰다. Fig. 1(a)는 실험의 개략도를 나타내며 CLS 실험, 식각실험 및 시편표면관찰은 상온( $20 \sim 23^\circ\text{C}$ )에서 실시하였다. 이 때 상대습도 범위는 약  $41 \sim 50\%$  였다. 시편의 세척 및 식각에는 초음파 세척기를 사용하였다. Berkovich 팁의 형상 및 치수와, 기호  $\Phi$ 의 의미를 Fig. 1(b)에 나타내었으며, 식각공정 후 얻어지는 hillock 구조체의 형상 및 크기를 정량적으로 표현하기 위한 기호들의 정의를 다. Fig. 1(c)에 나타내었다.

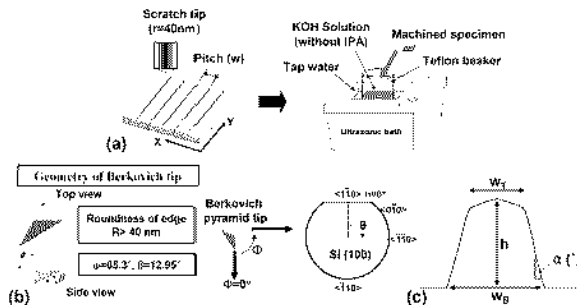


Fig. 1 Illustration of (a) experimental procedure, (b) geometry of scratch tip and meaning of symbol  $\Phi$  and  $\theta$ , and (c) symbols for characterizing morphology of positive-tone structure

## 3. 결과 및 토의

스크래치 팁의 선단부와 시편의 접촉형상이 소

재변형거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Berkovich 팁의 방향 ( $\Phi$ )을  $0^\circ$ 와  $45^\circ$ 로 변화시키면서 가공한 시편의 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다.

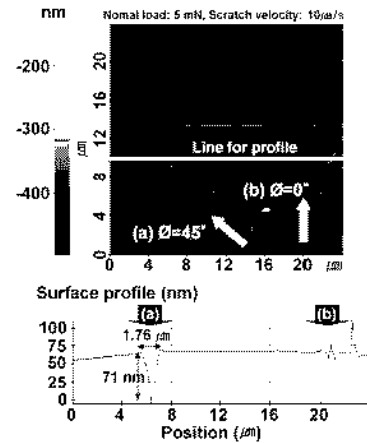


Fig. 2 Si(100) surface after CLS experiments with the different tip direction ( $\Phi = 0^\circ, 45^\circ$ ).

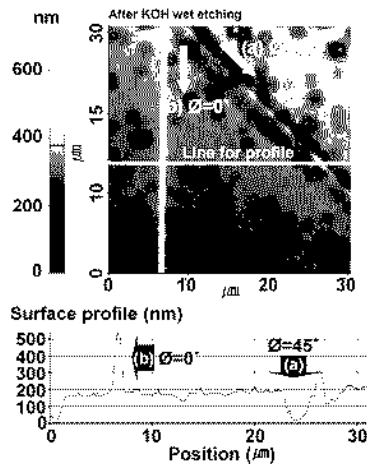


Fig. 3 Machined Si(100) surface with the different tip direction ( $\Phi = 0^\circ, 45^\circ$ ) after  $20$  wt% KOH etching for  $18$  min.

Fig. 2 (a)와 Fig. 2 (b)는 각각  $\Phi = 45^\circ$ 와  $\Phi = 0^\circ$ 의 조건에서 가공된 그루브를 나타내고 있다.  $\Phi = 45^\circ$ 는  $\Phi = 0^\circ$ 에 비하여 훨씬 더 깊고 거친 표면을 나타내고 있다.  $\Phi = 0^\circ$ 인 경우에는 파일-업(pile-up) 뿐만 아니라 파일-업 사이에 표면응기 현상이 관찰되고 있다. 소재가 소성변형 될 때 발생하는 파일-업(또는, 싱킹-인)의 형상 및 높이는 소재의 E/Y 값과 가공경화 지수와 밀접한 있다. 표면응기 현상은 팁과 실리콘 표면과의 마찰에 의해 발생하는 기계화학적 반응이 주 원인으로 알려져 있다. 응기현상의 메커니즘을 간략하게 설명하면 다음과 같다. 실리콘 표

면을 다이아몬드 나노 팁으로 가공할 때, 팁과 표면 마찰부의 후방에 인장 및 전단 응력이 작용하여 실리콘 결합의 국부적인 파괴가 발생하며, 그 부분이 대기 중에 존재하는 산소, 수소와 반응하여 산화물 및 수산화물을 형성한다. 반면에 마찰부의 전방에는 압축잔류응력이 작용하여 산소가 주입되기 어려워져서 반응량이 감소하는데, 이는 표면용기의 높이가 균일하지 않은 한 원인이 된다.

$\Phi=45^\circ$  그루브의 깊이가  $\Phi=0^\circ$ 보다 더 깊은 이유는 탄소성 변형보다 취성파괴 기구가 더 지배적으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 다이아몬드 팁과 피 가공 소재와의 접촉형상은 소재의 변형거동 및 제거기구에 큰 영향을 미치는 인자들 중 하나이다. 예를 들면,  $\Phi=45^\circ$ 인 경우는  $\Phi=0^\circ$ 에 비하여 변형에 대한 저항을 많이 받으므로 파일-업의 높이와 마찰계수 값이 상대적으로 크다고 알려져 있다.

팁 방향이 식각특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fig. 2의 시편을 20 wt% KOH 용액에서 18분간 식각 시켰다 (Fig. 3).  $\Phi=0^\circ$ 로 가공된 그루브는 식각 후에 오히려 움기되고 있음을 알 수 있다. 이 현상에 대해서는 몇몇 연구자들이 발생 메커니즘을 보고한 바 있다<sup>2-3</sup>. 단결정 Si 표면을 다이아몬드 팁으로 가공하면 팁과 소재표면의 마찰에 의한 기계화학적 반응뿐만 아니라, 결정학 및 화학적 변화가 스크래치 된 표면 밑에 발생한다. 다이아몬드 팁에 의하여 가공된 Si 표면에는 결정성이 낮은 산화층과 전위밀도가 높은 서로 다른 두 층으로 구성된 가공변질층이 형성되며, 이 중 결정성이 낮은 산화층이 KOH 수용액에 대한 내식성을 가진다고 보고하였다. 특이한 점은 움기  $\Phi=45^\circ$ 로 가공된 그루브는 오히려 더욱 깊어진 점이다. 이는 기계화학적으로 형성된 산화층이 취성-영역 가공에 의하여 소재와 함께 제거되었기 때문으로 판단된다.

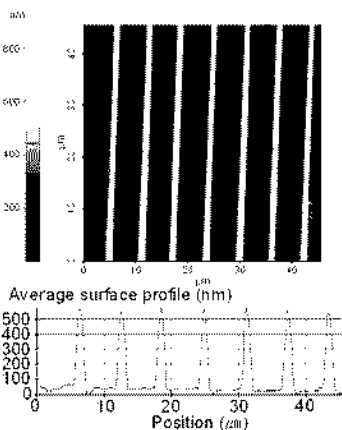


Fig. 4 The line pattern with the line pitch of  $6 \mu\text{m}$  after 20 wt% KOH etching for 20 min.

Fig. 4는  $\Phi=0^\circ$  그루브 패턴을 20 wt% KOH 용액에서 20 분간 식각 시킨 후의 표면모습을 나타내고 있는데, 균일한 hillock 구조체 패턴이 얻어졌음을 관찰할 수 있다.

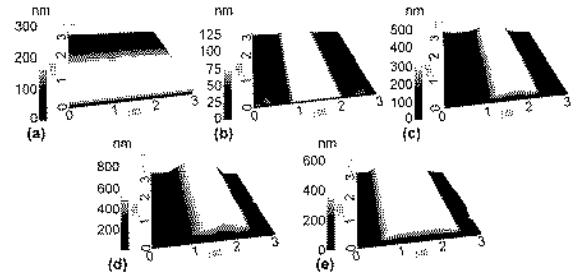


Fig. 5 AFM images of nanoscratched Si(100) surfaces after 20 wt% KOH wet etching for (a) 0, (b) 5, (c) 20, (d) 25, and (e) 30 min.

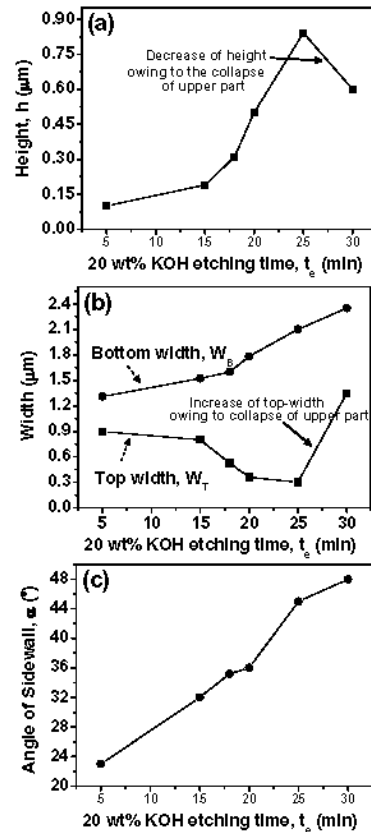


Fig. 6 Morphology changes of positive-tone structure with increasing etching time.

식각시간 ( $t_e=0, 5, 15, 18, 20, 25, 30 \text{ min}$ )에 따른 스크래치의 크기 및 형상 변화를 조사하기 위하여, 수직 하중 5mN, 스크래치 속도  $10 \mu\text{m/s}$  의 조건에서 가공한 시편을 20 wt% KOH 용액에서 식각 시켰으며, 분석결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

$t_e=5-25$  min 의 범위 내에서는, 식각시간의 증가와 함께 구조체의 하부폭( $w_B$ ), 높이( $h$ ), 벽면과 (100)면이 이루는 각( $\alpha$ )이 모두 증가하였고, 구조체의 상부폭( $w_T$ )은 감소하였다. 이러한 형상 변화는 Si(100)의 알칼리 수용액 내에서의 식각 특성에 기인한다. 초기 hillock 구조체의 폭은 파일-업 폭에 큰 영향을 받음을 Fig. 5 (a)와 (b) 에서 관찰할 수 있다. 따라서, Berkovich 팁과 동일한 팁 반경과 절반의 내각을 가지는 cube-corner 팁을 사용할 경우 hillock 구조체의 크기를 현저히 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.  $t_e=30$  min 에 이르러서는,  $t_e=25$  min 에 비하여  $w_B$  과  $\alpha$  값은 증가하였지만 높이는 감소하였다. 또한,  $w_T$  도 증가하였음을 확인할 수 있었다. 이는 구조체의 붕괴가 발생하였음을 나타낸다.

Hillock 구조체의 성장단계를 구분하기 가장 쉬운 구별 방법 각도( $\alpha$ )와 hillock 구조체의 끝 부분을 관찰하는 것이다. 참고로  $t_e= 5, 25$  min 인 시편들의 SEM 사진을 Fig. 7(a)와 (b)에 나타내었다. 식각 초기에는 띠 (band) 모양이었던 hillock 구조체가 25 분 후에는 피라미드형상에 가까운 구조체로 변했음을 관찰할 수 있다.

Fig. 8 은 수직하중의 크기(1, 5 mN)가 소재의 변형거동 및 식각특성에 미치는 영향을 나타내고 있다. Fig. 8 (b)의 결과는 수직하중의 증가와 더불어 가공변질층의 내식성이 증가함을 나타내고 있다.

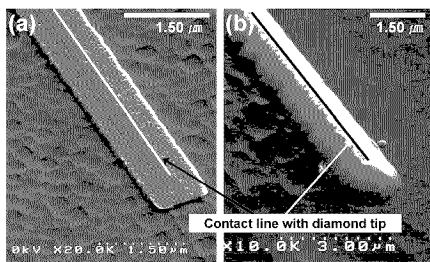


Fig. 7 SEM images of the scratched Si (100) surface after 20wt% KOH wet etching for (a) 5 min, (b) 25 min.

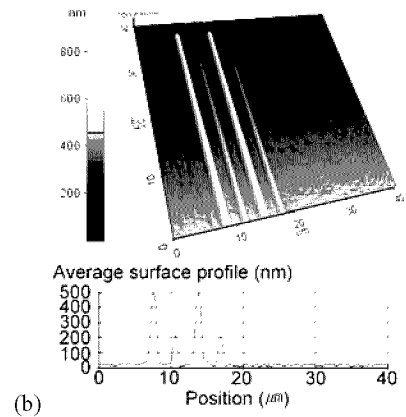
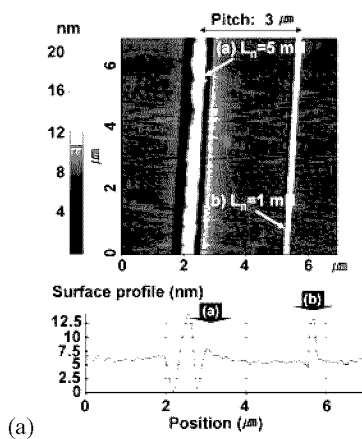


Fig. 8 Line pattern with the line pitch of 3  $\mu\text{m}$  (a) scratched under different normal load (1 mN and 5 mN) and (b) after 20 wt% KOH etching for 20 min.

#### 4. 결론

나노인텐터의 일정하중 스크래치 기능과 KOH 습식식각 기술을 병용하여 PDMS 복제몰딩 공정용 서브마이크로 몰드 제작에 관한 연구를 하였다. KOH 식각 시간( $t_e=0, 5, 15, 18, 20, 25, 30$  min)에 따른 Hillock 구조체의 형상 및 크기변화를 정량적으로 조사하였으며, 팁 배향성( $\Phi=0, 45^\circ$ ) 및 수직하중(1, 5 mN)조건이 Si(100) 소재의 변형거동과 KOH 식각 특성에 미치는 영향을 조사하였다.  $\Phi=0^\circ$  인 경우에는 탄소성변형이 주로 발생하였으나,  $\Phi=45^\circ$ 인 경우에는 취성파괴에 의한 재료의 제거가 주로 관찰되었다. 이는 팁과 소재의 접촉형상 및 접촉면적의 변화에 따른 마찰특성의 변화가 원인으로 판단된다. 또한,  $\Phi=0^\circ$  인 경우는 식각 후에 용기되었으나  $\Phi=45^\circ$ 인 경우에는 함몰되었다. 수직하중의 증가와 더불어 가공변질층의 내식성은 증가하였다.

#### 후 기

본 연구는 한국학술진흥재단에서 주관하는 선도 연구자지원사업(KRF-2003-041-D20042)의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. S.W. Youn, C.G. Kang, Key Engineering Materials, Vol. 274-276, pp. 445-450, 2004.
2. K. Ashida, L. Chen and N. Morita., Proc. of 2nd euspen Int. Conf. 2001, Turin, Italy, May, pp. 78~81, 2001.
3. S. Miyake and J. D. Kim., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, pp. L1247~L1249, 2001.