

변형 에너지가 나노압입 유기 Hillock 현상에 미치는 영향

김현일¹, 윤성원¹, 강충길[#]

Effect of Deformation Energy on the Indentation Induced Etch Hillock

H. I. Kim, S. W. Youn, C. G. Kang

Abstract

The purpose of this study is to investigate effects of the plastic/elastic deformation energy on wet etching characterization on the surface of material by using the nanoindentation and HF wet etching technique. Indents were made on the surface of Pyrex 7740 glass by the hyperfine indentation process with a Berkovich diamond indenter, and they were etched in 50 wt% HF solution. After etching process, convex structure was obtained due to the deformation-induced hillock phenomena. In this study, effects of indentation process parameters (normal load, loading rate) on the morphologies of the indented surfaces after isotopic etching were investigated from an angle of deformation energies.

Key Words : Deformation Energy (변형 에너지), Nanoindentation (나노압입), Deformation induced etch hillock (변형 유기 식각 용기), HF etching (불산 식각)

1. 서론

나노/마이크로 기술의 응용범위가 확대됨에 따라 저비용/고정밀도/다품종 소량 생산을 위한 마스크리스 극미세 가공기술의 필요성이 증대하고 있다[1]. 최근, 이러한 요구조건을 만족시킬 수 있는 공정의 하나로써, 나노프로브 기반 접촉식 가공 기술들이 다양하게 연구되고 있다. 나노프로브를 이용한 접촉식 가공기술 중 일반적인 방법에는 원자력간현미경(Atomic Force Microscope, AFM)이나 나노인덴터를 이용한 나노 압입/스크래치 공정이 있다[2,3]. 나노압입 공정을 이용한 접촉식 가공에서는 나노인덴터가 AFM 보다 적합한데, 그 이유는 AFM 을 이용하여 가공할 경우 탐침과 시편이 수직이 되기 어려워 슬립과 마찰이 발생하

기 때문이다. 이러한 슬립마찰력은 나노 크기의 하중과 변위의 측정을 어렵게 하는 원인이 된다[4]. 이런 단점들은 피 가공소재의 종류와 가공 재현성을 감소시킬 수 있다. 반면에, 나노인덴터의 경우 AFM 에 비하여 하중의 범위를 넓게 설정할 수 있으므로 폴리머 뿐만 아니라 실리콘, 유리, 금속 표면의 접촉식 극미세 가공이 가능하다. 또한, 소재의 탄성계수, 경도, 마찰계수, 마찰력뿐만 아니라 탄성회복량, 변형에너지 등을 가공과 동시에 측정할 수 있다.

나노압입 실험에서는 경취성 소재이고 압입깊이가 연성-취성 천이의 임계값 보다 낮다면, 연성영역 가공기구가 성립한다[5]. 연성영역 가공에서 소재의 표면은 기계적으로 주어진 만큼 에너지가 상승하게 된다. 일반적으로, 표면에너지가 높은

1. 부산대학교 정밀기계공학과
부산대학교 기계공학부, E-mail: cgkang@pusan.ac.kr

부분은 화학반응을 쉽게 일으키기 때문에 식각 속도가 빠르다. 그러나, 여러 단결정 소재를 이용한 식각 실험 결과에 따르면, 기계적으로 가공된 표면은 합물뿐만 아니라 용기됨이 보고 되었다. 용기 현상에 대한 메커니즘은 명확히 밝혀지지 않았으나, 미시 소성변형에 의한 전위의 발생 및 에너지 상태 변화, 불용성 물질의 생성 및 흡착 등이 그 원인으로 알려져 있다[6].

본 연구에서는 경취성 비정질 유리소재의 나노 압입실험 및 HF 식각 실험을 통해 소성/탄성 변형에너지가 소재의 식각특성에 미치는 영향을 정량적으로 조사하고자 하였다.

2. 실험 및 장비

압입공정을 위한 장비로는 Nanoindenter^(R)XP 를 사용하였으며, 다이아몬드 Berkovich 팁 ($r=40$ nm) 을 사용하였다. 소재로는 0.5 mm 두께의 Pyrex 7740 glass($80.9\text{wt}\% \text{SiO}_2 - 12.7\text{B}_2\text{O}_3 - 2.3\text{Al}_2\text{O}_3 - 4.0\text{Na}_2\text{O}_3 - 0.04\text{K}_2\text{O}_3 - 0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$)를 사용하였다. 이 소재는 열팽창계수가 실리콘과 거의 같기 때문에 MEMS 분야에서는 실리콘 웨이퍼와의 본딩 소재로 널리 쓰이고 있다. 또한, 경취성 재료이므로 연성영역 가공에 적합하고, 비정질 소재이므로 결정구조에 따른 가공성 차이를 배제할 수 있으며, 화학적으로 안정하므로 나노산화를 이용한 가공법과 가공 메카니즘 측면에서 쉽게 구분할 수 있다. 시편의 표면조도와 압흔 관찰에는 C-AFM 장비 (XE-100 PSIA)를 사용하였다. (1×1) cm 크기로 절단한 시편을 가공 전후 DI 액에서 세척하였다. 시편의 표면 가공에는 Nanoindent-er^(R)XP 의 Basic 모드를 이용하였으며, 최대인가수직하중(L_N , 이하 수직하중), 하중인가/제거속도(R_L , 이하 압입속도)를 변화시키면서 수행하였다. 압입속도(R_L)는 최대하중을 최대 하중에 도달하는데 걸린 시간으로 나눈 값이다. 식각 액으로 50 wt% HF 용액을 사용하였다. 식각 공정은 교반 및 가열 없이 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 압흔의 식각 특성

압입 공정에 의해 변형된 표면의 식각특성을 관찰하기 위하여, 압흔을 10 초간 식각시켰다.

Fig. 1 은 식각 전의 압흔의 표면모습을 나타내고 있다. 최대수직하중은 200 mN 으로 설정하였다.

완만한 파일-업이 관찰 되는데, 이러한 파일-업(싱크-인)의 크기 및 형상은 소재의 E (탄성계수)/ γ (항복강도)값과 가공경화 지수와 밀접한 관련이 있다.

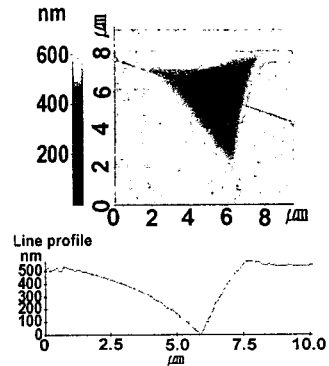


Fig. 1 Pyrex 7740 glass surface after indentation experiment under normal load of 200 mN

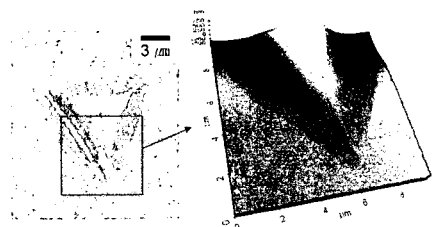


Fig. 2 Indented surface after 50 wt% HF etching for 10 s ($L_N=200$ mN)

Fig. 2 는 식각 후 압흔의 표면모습을 나타내고 있다. 식각 후 압흔이 용기 되었는데, 압입된 표면의 식각속도가 다른 표면에 비하여 느리기 때문에 식각 후 표면의 높이가 상대적으로 증가한 것이다. 이러한 용기 현상이 미시소성변형의 발생에 의한 에너지 상태의 변화와 밀접한 관련이 있음이 보고된 바 있다. 또한, Fig. 1 과 Fig. 2 을 비교해 보면 용기부의 모양이 소성 변형된 모양과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 일반적으로 비정질 소재는 열역학적으로 준 평형상태이다. 이러한 준 평형상의 소재에 에너지를 가하면 상변태가 발생할 수 있음을 예측할 수 있다. 이러한 관점에서, 탄소성 변형된 압흔이 변형되지 않은 표면에 비하여 안정한 상태로 변한 원인으로 응력-유기 상변태 또는 변형-유기 상변태를 고려해 볼 수 있다. 최근에는, 여러 연구자들이 나노 압입/스크래치 실험과 TEM, Raman spectroscopy 분석을 통해, 단결정 소재에서의 비정질 층의 발생, 비정질 소

재에서 나노결정의 발생 등을 보고 하였다.

3.2 나노압입 공정 조건의 영향

나노압입 공정에서 소재의 변형에너지는 인가 하중 또는 압입깊이에 비례한다. 이러한 변형에너지의 변화가 압흔의 식각특성에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험을 하였다. 수직하중(L_N)은 0.1, 1, 3, 5, 10, 15 mN 로, 압입속도(R_L)는 1 mN/s 로 동일하게 설정하였다.

Table 1 Relationship between elastic recovery (R_E) and maximum normal (L_N)

L_N (mN)	1	3	5	10	15
R_E (%)	69	63	58	58	56

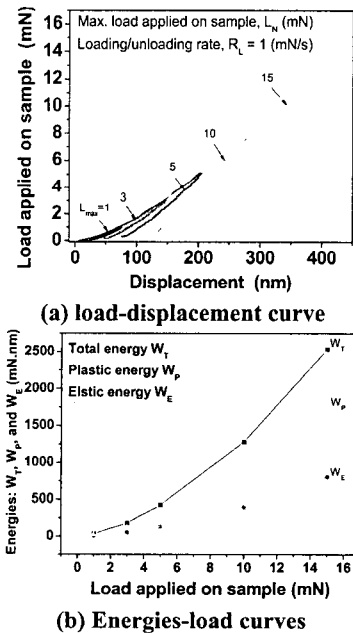


Fig. 3 Load-displacement and calculated energy under different normal load conditions of (a) 3, (b) 5, (c) 10, (d) 15 mN

Fig. 3 (a)는 압입실험결과 얻어진 하중-변위곡선을 나타내고 있다. 하중증가에 따른 탄성회복량 [(최대깊이-최종깊이)/최대깊이×100 %]의 변화를 Table 1 에 나타내었다. 압입깊이(하중)증가와 함께 탄성회복량은 감소하였다. 또한, 압입깊이가 매우 얇을 경우에는 압입크기효과 (Indentation Size Effect, ISE)의 영향도 포함되었을 것으로 판단된다.

Fig. 3 (b) 에는 Fig. 3 (a) 의 하중-변위 곡선을 이

용하여 계산한 변형에너지를 나타내고 있다. 하중 증가와 함께 세 가지 에너지가 모두 증가하였다.

압입시간(R_L)은 가공효율 측면에서 중요한 공정 인자이다. R_L 의 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 5 가지의 다른 압입속도 조건을 설정하였다 (1, 1.3, 1.7, 2.5, 5 mN/s). 이때 수직하중과 압입유지시간은 각각 15 mN 과 1 초로 설정하였다. 압입속도 변화에 따른 탄소성변형거동의 변화를 Table 2 에 정량적으로 나타내었다. 압입속도가 증가할수록 탄성회복량이 증가함을 관찰할 수 있다.

Table 2 Relationship between elastic/plastic properties and loading rate (R_L)

R_L (mN/s)	2.5	1.7	1.3	1
Depth at max. load (nm)	463.2	452.4	444.9	441.9
Depth after elastic recovery (nm)	189.8	193.3	198.6	207.9
Elastic recovery, R_E (%)	59.2	57.27	55.4	52.9

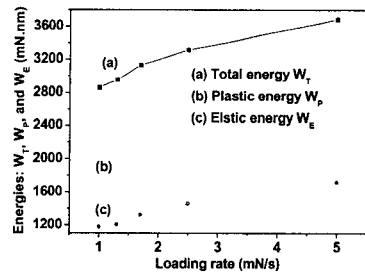


Fig. 4 Relationship between deformation energies and loading/unloading rate ($L_N=5$ mN)

Fig. 4 는 압입속도에 따른 에너지 곡선의 변화를 나타내고 있다. 탄성에너지의 증가에 의해 전체 변형에너지가 증가한 반면, 소성 변형에너지의 변화는 크지 않았다.

Fig. 3 과 Fig. 4 의 실험결과로 얻어진 시편을 5 초간 식각시킨 후의 표면모습을 Fig. 5 에 나타내었다. 0.1 mN 과 1 mN 의 하중으로 가공한 경우에는 용기를 관찰할 수 없었다. 이는 탄성변형이 주로 이루어 졌기 때문으로 판단된다. 반면에, 다른 수직하중 범위에서는, 인가하중의 증가와 함께 용기구조체 크기가 증가하였다. 이는 변형에너지가 증가할수록 가공표면이 더욱 안정화 되었음을 나

타낸다. Fig. 5 (g)-(k)는 하중인가속도가 식각 후 구조체 크기에 미치는 영향을 나타내고 있다. 하중인가속도에 관계없이 식각 후 용기구조체의 높이는 일정 하였다. 압입속도는 탄성변형거동에 비하여 소성변형거동에는 큰 영향을 미치지 않았기 때문에 판단된다.

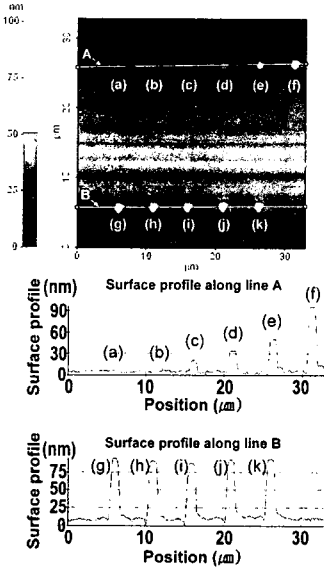


Fig. 5 AFM analysis results of indented surface after etching for 5 s, showing the effects of the normal loads (L_N =(a) 0.1, (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10, (f) 15 mN), and loading rate (R_L =(g) 5, (h) 2.5, (i) 1.7, (j) 1.3, (k) 1 mN/s) on morphology of the hillock structures

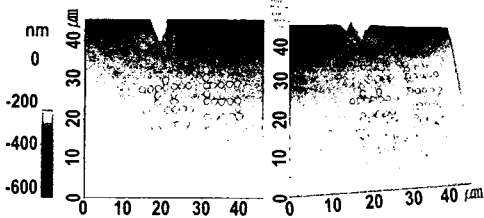


Fig. 6 AFM scans of sample characters written by nanoindentation with 50wt% HF etching

Fig. 6의 문자 패턴은 변형유기 식각 힐록의 기초적인 응용 사례이며, 스크래치모드를 이용한 선형 구조체 제작기술과 병용한다면 다양한 형상을 가진 패턴을 가공할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

나노압입실험과 HF 식각실험을 병용한 마스크리스 패터닝 기법에 관한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 나노압입공정에 의하여 탄소성 변형된 Pyrex 7740 glass 표면은 식각 후 오히려 용기되었다. 이는 압입된 표면이 그렇지 않은 표면에 비하여 안정(stable)한 상태임을 나타낸다. 용기구조체 형상은 압흔의 역상모양이었는데, 이는 이러한 용기현상이 소성변형에 의한 표면에너지 변화와 밀접한 관련이 있음을 나타낸다.

(2) 용기구조체의 크기는 수직하중의 증가와 함께 증가하였다. 수직하중이 매우 작은 경우 ($L_N=0.1, 1$ mN)에는 용기형상이 관찰되지 않았는데, 그 원인은 압입크기효과에 의한 탄성접촉의 영향으로 소성변형량이 적었기 때문으로 판단된다. 즉, 소성변형층이 작아서 식각공정 동안 빠르게 제거된 것이다. 반면에, 압입속도가 미치는 영향은 뚜렷하지 않았다. 변형에너지 측면에서 보면, 용기구조체의 크기는 소성변형에너지 크기에 비례하였으나, 탄성변형에너지 변화에는 영향을 받지 않았다.

후기

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음 (KRF-2003-041-D20042).

참고 문헌

- [1] W.S. Chang, B.S. Shin, K.H. Whang, 2003, J. Kor. Soc. of Prec. Eng., Vol. 20, No. 4, pp. 5-11.
- [2] I.H. Sung, J.C. Yang, D.E. Kim, B.S. Shin, 2003 Wear, Vol. 255, pp. 808-818
- [3] K. Wiesauer, G. Springholz, 2000, J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 12, pp.7289-7297.
- [4] X. Li, H. Gao, C.J. Murphy, and K.K. Caswell, 2003, Nano letters, Vol. 3, No. 11, pp. 1495-1498
- [5] M. Yoshino, G. Kitamura, Y. Ogawa, 2002, Jpn. Prec. Eng., Vol. 68, no. 10, pp. 1351-1355.
- [6] D.E. Kim, J.J. Yi, 1998, J. Tribol. - T. ASME, 120, pp. 353-357.