

과냉각 액체 영역에서의 변형거동을 이용한 벌크 비정질 합금의 미세성형 기술 개발

옥명렬* · 서진유* · 홍경태*

(2003 년 10 월 9 일 접수)

Micro Forming of Bulk Metallic Glass using the Deformation Behavior in the Supercooled Liquid Region

M.- R. Ok, J. Y. Suh and K. T. Hong

Abstract

Recently, various bulk metallic glasses (BMG's) having good mechanical and chemical properties were developed. BMG's can easily be deformed in the supercooled liquid region, via viscous flow mechanism. By using the viscous flow, the very low pressure is needed to deform the materials. In this study, we investigated the structural transition and deformation behavior of Vitreloy 1 ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$) using TMA and DSC. We applied the results to the micro forming process. The forming condition was chosen based on the viscosity data from TMA, and Si wafer with micro patterns on the surface was used as a forming die. The deformed surface was analyzed by SEM and 3D Surface Profiling System. The alloy showed good replication of the patterns. Quantitative measurement of roughness was useful to evaluate the replication. Surface condition of the deformed surface was determined by the initial surface condition.

Key Words : Bulk Metallic Glass (BMG), Micro Forming, Viscous Flow, Si die, $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Alloy, Roughness

1. 서론

최근 들어 나노 구조 재료들에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있는데, 구조용 나노 구조 소재로서는 벌크 비정질 합금이 부각되고 있다. 최근의 부단한 연구들을 통하여 비정질 형성능이 우수한 여러 가지 벌크 비정질 합금들이 개발되어 왔다. 벌크 비정질 합금은 비강도가 우수하고 탄성한계가 매우 큰 특성을 지닌다.⁽¹⁻²⁾ 또한, 내식성이 매우 우수함⁽³⁾을 비롯하여 여러 가지 우수한 물성을 지녀 차세대 구조용 금속소재로 주목

받고 있다. 벌크 비정질 합금은 유리전이온도(T_g)가 결정화온도(T_x)보다 낮아 비정질 구조에서 결정구조로의 전이가 일어나지 않은 과냉각 액체를 관찰할 수 있으며, 과냉각액체영역에서는 점성 유동이 일어나므로, 유리전이온도 부근에서는 매우 작은 성형 압력으로도 정밀한 미세가공이 가능할 것으로 기대 된다.⁽⁴⁻⁵⁾

Fig. 1은 Saotome 등⁽⁶⁾이 1998년 MRS에서 발표한 개념도로서 결정립의 크기가 작아질수록 미세한 형상의 금형을 보다 정밀하게 재현해 낼 수 있으며, 따라서 비정질 합금을 사용할 경우 더욱

* 한국과학기술연구원 재료연구부

2. 실험방법

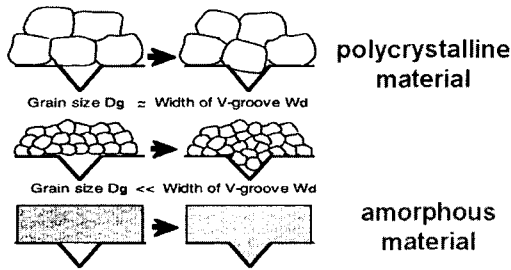


Fig. 1 Schematic diagram showing that material with small grain size shows good replication of the V-groove pattern on the die

정밀한 성형이 가능하다는 것을 보여주고 있다. Kawamura⁽⁷⁾ 등과 Saotome⁽⁸⁻⁹⁾ 등은 이러한 벌크 비정질 합금을 이용한 성형연구를 주도하여 왔다. 이들은 주로 압출을 이용하여 미세한 규모의 기어나 구조물을 성형하는 연구를 실시하였는데, 벌크 비정질 합금의 강도나 인성은 기존의 실리콘 계 MEMS 재료에 비하여 월등히 높은 특성이 있어 주목된다. 그렇지만, 이들 연구자들이 문헌상에 발표한 성형 압력은 벌크 비정질 합금의 점성 유동을 고려할 때 너무 큰 값을 지니는 것으로 판단된다. 이는 온도 및 온도 분포 제어의 어려움 등에 기인하는 것으로 생각된다. 실제로, 여러 문헌에 보고 된 바에 의하면⁽⁷⁻¹⁰⁾ 벌크 비정질 합금의 과냉각 액체영역에서의 강도 및 점성은 온도 및 변형 속도에 따라 매우 급격히 변하고 있으며, 따라서 온도 분포가 균일 하지 못할 경우에는 불균일 변형이 일어나거나, 예상치 못했던 성형 압력의 증가와 같은 문제가 발생할 수 있다. 따라서 벌크 비정질 재료의 미세 성형을 위해서는 유리전이온도 부근에서의 기계적 물성 및 변형 특성을 면밀히 조사하고 이를 바탕으로 최적의 성형공정을 설계하여야 한다. 본 연구에서는 기존의 벌크 비정질 합금 중 비정질 형성능과 기계적 특성이 가장 우수한 합금 중의 하나인 Vitreloy 1($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$)을 대상으로 하여 유리 천이 및 결정화 거동 및 과냉각 액체 영역에서의 기계적 거동을 분석하고, 그 결과를 바탕으로 미세패턴 재현 성형 실험을 실시한 후, 그 결과를 바탕으로 실제 미세 성형 공정에 큰 영향을 미치는 인자들을 분석하고자 한다.

기존에 개발된 여러 벌크 비정질 합금 중에서 비정질 형성능이 가장 우수한 합금 중 하나인 Vitreloy 1을 이용하여 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 Vitreloy 1의 유리전이온도 부근에서의 유리천이거동 및 결정화 거동을 분석하기 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 측정을 실시하였다. 승온 속도는 분당 5℃, 10℃ 및 20℃로 설정하여 승온 속도에 따른 영향을 분석하였다. 한편, 과냉각 액체 영역에서의 변형 거동을 이해하기 위하여 TMA(Thermo Mechanical Analyzer) 측정을 하였다. TMA 분석에 있어서도 승온 속도와 하중의 영향을 분석하기 위하여 승온 속도는 5, 10, 20℃/min, 하중은 각각 50, 200, 400mN으로 각각 변화시켜 측정하였다. 미세 성형 시험은 압축 시험을 응용하여 실시하였는데, Fig. 2와 같이 압축시험을 개조하여 지그로서 사용하고, 그 사이에 비정질 합금과 금형을 넣은 후 열간가공모사시험기(Thermecmaster-Z, Fuji Electric, Inc)를 이용하여 미세성형을 실시하였다.

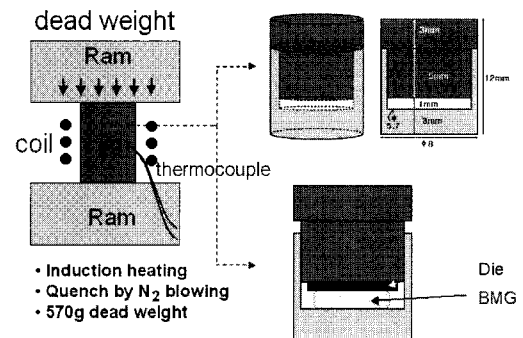


Fig. 2 Schematic diagram of micro forming equipment

압축시험을 응용한 성형용 지그는 superalloy를 이용하여 가공하였고, 실리콘 웨이퍼 위에 여러 형태의 기하학적 형상을 식각하여 금형으로 사용하였다. 지그의 가열에는 유도가열 방식을 사용하며, 시험은 지그에 의하여 간접가열된다. 성형 압력은 열간가공모사시험기를 이용하여 별도로 인가하지 않고 압축시험용 지그의 자중(自重: dead weight of 570gf)을 이용하였는데, 자

중을 이용한 변형이라는 점이 본 미세성형의 가장 큰 특징이다. 열분석 결과를 바탕으로 성형 온도를 변화시켰다. 또한, 표면 연마 조건을 다이아몬드 휠 cutter를 사용하여 절단한 면과 #2400 emery paper 및 3 μ m 알루미늄으로 연마하여, 각각 그에 따른 영향을 분석하였다. 성형한 시편의 표면을 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 3D Surface Profiling System(SIS-1000, SNU Precision Co. Ltd.)을 이용한 표면관찰을 실시하였다.

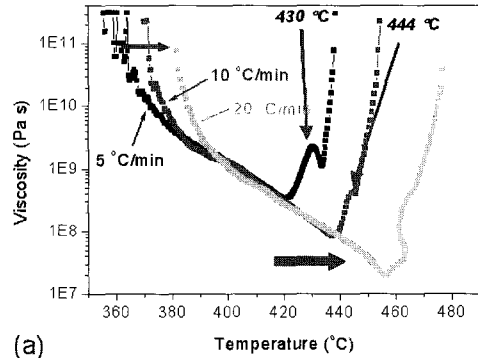
3. 실험결과 및 고찰

3.1 Vitreloy 1 합금의 변형 거동

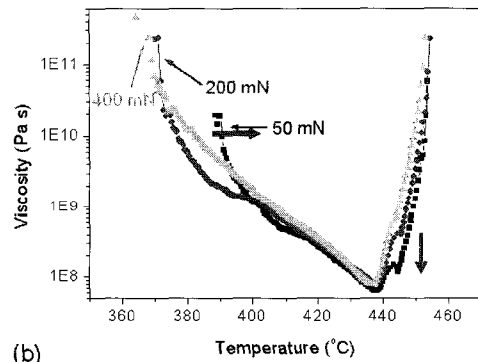
Fig. 3(a)는 TMA 승온속도를 변화시키면서 측정된 Vitreloy 1 시편의 점성도변화를 보여준다. Fig. 3(b)는 10 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도에서 50mN, 200mN, 및 400mN의 하중을 각각 인가한 결과이다. 일정 하중 하에서 최소 점성도 온도는 승온 속도가 증가함에 따라 420, 438 그리고 456 $^{\circ}$ C로 증가한다. 승온 속도 20 $^{\circ}$ C/min의 경우에는 열 방출이 감지되었다. 결정화에 의한 열 방출인 것으로 보이며, 빠른 승온 속도에 따른 잠열의 순간적인 방출 때문인 것으로 생각한다. 하중의 증가에 따른 점성도의 변화를 보면 하중의 증가에 따라 점성 유동이 더 낮은 온도에서 시작되는 것을 알 수 있으며, 최소 점성도 온도는 하중의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타난다. Fig. 3의 점성도 곡선에서 미세 성형의 관점에서 중요한 특징 중의 하나는 점성도가 온도에 따라 매우 급격하게 변한다는 사실이다. 이것이 의미하는 바는 대략 20 $^{\circ}$ C 정도의 온도 변화에 수반하는 점성도의 변화는 거의 한 차수 정도의 변화에 해당한다는 점이다. 따라서, 성형용 장비를 설계하거나 운용할 때 이를 고려하지 않으면 비정질 합금의 위치별 온도 불균일성에 의한 불균일 변형이 일어나게 되어 신뢰성 있는 성형 공정을 구축할 수가 없게 된다.

또한, 온도 편차에 따라 부분적으로 결정화 온도를 넘는 영역이 존재하게 되면 최종 성형 제품이 결정화 되어 비정질 합금 성형의 의의를 상실하게 된다. 여기에 대해서는 다음 절의 미세 성형 결과 분석에서 다시 논의하도록 하겠다.

하중의 영향을 받지 않는 상태에서의 벌크 비정질 합금의 유리전이 및 결정화 거동을 분석하기



(a)



(b)

Fig. 3 Variation of viscosity of Vitreloy 1 with temperature: effect of (a) heating rate and (b) applied load

위하여 DSC 측정을 실시한 결과, 승온 속도가 커짐에 따라 338, 342 그리고 346 $^{\circ}$ C의 유리전이 온도가 얻어져 승온 속도에 따라 유리전이 온도가 거의 변하지 않거나 아주 미소하게 변화하는 것을 알 수 있다. 그러나 결정화는 각각 415, 427 그리고 440 $^{\circ}$ C에서 발생하여 앞의 TMA 실험에서와 같이 승온 속도의 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다. 따라서 미세 성형 공정의 설계 시 승온 속도, 하중 및 변형 속도에 따른 과냉각 액체 영역의 이동을 반드시 고려하여야 한다.

3.2 미세성형시험

TMA 실험 결과, 분당10 $^{\circ}$ C의 승온 속도에 대해서 최소점성도 온도는 438 $^{\circ}$ C로 측정되었는데, 성형용 지그에 의한 간접가열방식에 따라 지그 내부에 위치하는 시편의 실제 온도가 제어용 측정

온도보다 낮기 때문에 420, 440, 460°C의 세 온도에서 성형을 실시하고 그 결과를 분석하는 방법으로 최적온도를 유추하였다. 먼저 380°C까지는 5°C/s의 빠른 속도로 가열한 다음, 380°C부터 성형온도까지는 10°C/min의 속도로 승온시켰다. 성형온도에 도달하면 점성유동이 충분히 일어날 수 있도록 1분간 온도를 유지하고 380°C까지 20°C/min의 속도로 냉각한 후 가스 분사에 의하여 급랭시켰다.

Fig. 4에 미세성형 실험 결과를 나타내었다. 성형 전 시편 표면의 연마 조건은 다이아몬드 휠 cutter에 의하여 절단한 상태를 그대로 사용하였는데, Fig. 4의 (a)의 경우 성형온도가 낮아 성형 전 시편의 표면상태에서 거의 변화가 없다. Fig. 4의 (a)~(c)에 나타난 바와 같이 성형온도의 증가에 따라 점성유동에 의한 변형이 촉진됨으로써 scratch가 제거되는 것을 볼 수 있다. 그러나, 유동이 충분히 일어날 경우 초기 조건에 관계없이 웨이퍼의 미려한 면이 나타날 것으로 예상한 것과는 크게 차이가 난다. 한편, 과냉각 액체영역에서 장시간 유지할 경우에는 결정화 온도 이하에서도 결정질 상으로의 상분리가 일어나므로⁽¹¹⁾ 적절한 성형 온도와 유지 시간 내에서 최적의 결과를 얻기 위한 노력이 필요하다.

그러한 탐구의 일환으로서 성형 전 시편의 초기 표면 상태의 영향을 분석할 필요가 있으며, Fig. 4의 (d)~(f)는 각각 as-cut, #2400 emery

paper 연마 및 3 μ m 알루미나를 이용한 연마를 통하여 성형 전 초기 표면 상태를 달리하여 성형 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 성형 후의 표면 상태는 성형 전 표면 처리 결과에 의하여 가장 직접적인 영향을 받는 것으로 생각된다. MEMS 용 부품의 경우 높은 수준의 정밀도가 요구되며, 경우에 따라서는 2-Butoxy ethanol 등과 같은 약품을 이용한 전해연마를 실시할 필요가 있을 것으로 생각되지만, 독성이 매우 강한 시약이므로 각별한 주의가 요망된다. 또한, 점성유동에 의한 변형이 충분히 진행이 된 이후에도 성형 전 표면의 영향이 잔류하는 부분에 대해서도 추후의 연구가 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

한편, 금형의 재현성 및 성형 공정의 건전성을 판단할 필요가 있는데, 이를 위해서는 성형결과를 정량적으로 분석할 수 있는 기준이 마련되어야 한다. 이러한 정량적인 기준의 일환으로 표면의 roughness⁽¹²⁾를 제시하고자 한다.

Fig. 5에 3D Surface Profiling System을 이용하여 측정된 시편의 표면 roughness를 나타내었다. Fig. 4의 (b)와 (f)에 해당하는 시편을 이용하여 측정, 비교함으로써 성형 온도의 변화 및 표면 연마 조건의 개선에 따른 재현성의 변화를 정량적으로 잘 보여주고 있다. 모든 측정값(R_a 는 average deviation, R_q 는 standard deviation을 의미)에 대하여 표면연마 없이 440°C에서 성형한

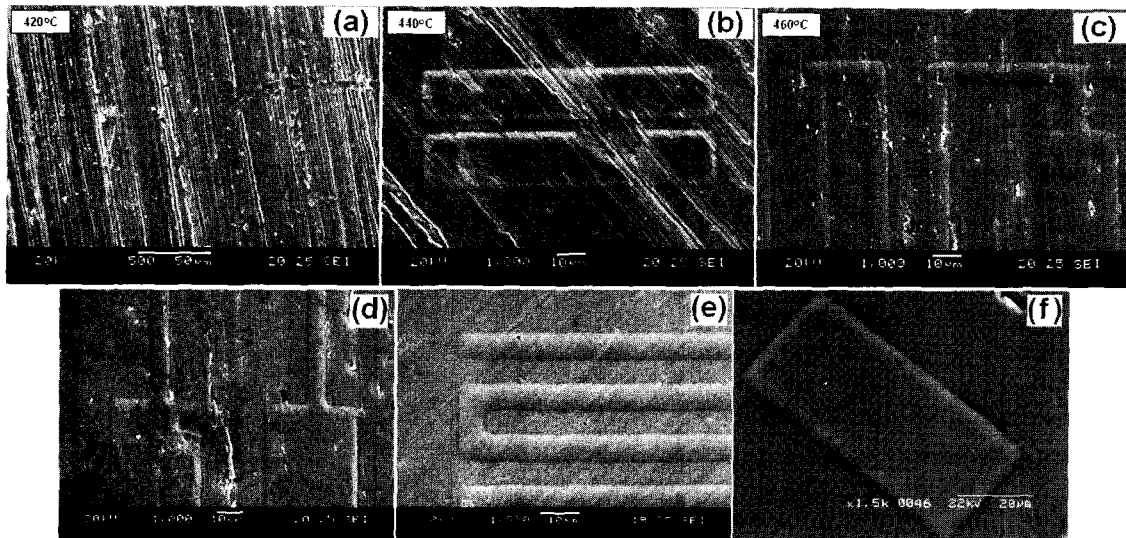


Fig. 4 SEM images of formed surface: max. temperature of (a) 420, (b) 440, and (c)~(f) 460°C. Surface preparation before forming was (a)~(d) as-cut, (e) polished by #2400 emery paper, and (f) by 3 μ m alumina powder

시편의 roughness는 연마 후 460°C에서 성형한 시편의 측정치에 비해서 한 차수가 더 높은 것을 정량적으로 확인할 수 있다. Roughness 측정에 사용한 장비는ESPI (electronic speckle pattern interferometry)⁽¹³⁾를 이용하여 표면 정보를 측정하고 이를 입체 이미지로 재구성하거나 roughness를 계산하는 시스템으로서, 성형면의 기울어짐 등에 의한 실험 오차가 발생하지만, 각각의 성형 조건에 따른 상대적 결과를 정량적으로 비교하는데에는 무리가 없다. 아울러, 추후에는 die의 표면 roughness 및 profile과 성형품 표면의 값들을 비교하는 방법을 이용한 정량화 파라미터를 도출해 내는 연구를 실시할 계획이다.

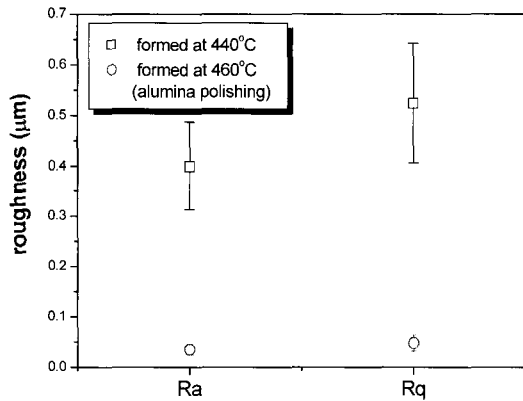


Fig. 5 Roughness data of formed material surfaces: as-cut and formed at 440°C vs. alumina polishing and formed at 460°C

마지막으로 비정질 성형의 가장 중요한 요소인 성형 중의 결정화 억제에 대하여 살펴보도록 하겠다. 3.1절의 말미에 잠시 언급하였듯이 온도 및 시간 조건을 잘못 설정하거나 제어하여 성형 중 비정질 합금이 결정화되면 비정질 합금의 장점을 잃게 되므로 각별한 주의가 요망되는데, 본 연구에 사용한 합금의 결정화온도는 TMA 실험 결과 10°C/min의 승온 조건에서 444°C였다. 그러나 유도가열 후 지그 내부로의 열전도를 고려하면 열간가공모사시험기의 결보기 온도가 이보다 높은 조건에서 결정화가 진행될 것으로 예상한 바 있다. Fig. 6과 같이 440°C에서 성형할 경우에는 성형 후에도 비정질 상태로 남아 있지만, 460°C에서 성형한 시편은 결정화가 진행되어 결정 피크가 감지되는 것을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에 사용한 성형 조건에 있어서 최적 성형온도는

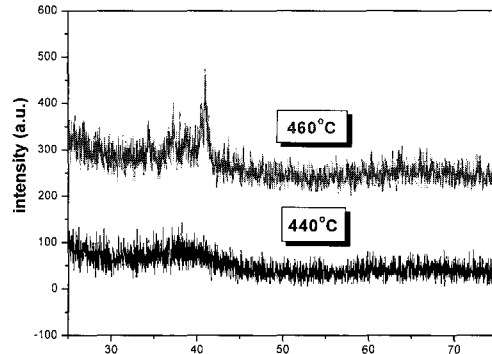


Fig. 6 XRD data after forming: specimen formed at 440°C still had the amorphous phase, while specimen formed at 460°C exhibited partially crystallized characteristics

결보기 온도 기준으로 440°C와 460°C 사이에 존재한다는 알 수 있고, 따라서 두 온도 사이에서 보다 세분화된 실험이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

비정질 형성능이 우수한 대표적인 벌크 비정질 합금인 Vitreloy 1 을 이용하여 과냉각 액체 영역에서의 변형 거동을 분석하고, 미세 성형을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 과냉각 액체영역에서의 변형거동을 분석결과 승온 속도가 빠를수록 점성유동변형이 시작하는 온도는 상승하고, 최소점성도를 나타내는 온도 또한 더 큰 폭으로 상승하는 경향을 나타내었다. 그러나 하중의 증가에 의한 결정화 온도의 변화는 미미하다.

(2) 미세 성형을 실시한 결과, 점성이 충분히 일어난 경우에도 성형 전 표면에 존재하는 scratch가 완전히 제거되지 않았으며, 이는 시편의 성형 전 표면 연마를 통하여 해결할 수 있었다.

(3) 각 성형 조건의 적합성 여부를 표면의 roughness를 통하여 정량적으로 비교할 수 있었으며, 성형의 재현성을 평가할 새로운 인자를 roughness를 이용하여 도출해내는 연구가 필요하다. 또한, 성형 중 결정화가 진행되지 않도록 주의가 요망된다.

후 기

본 연구는 21C 프론티어 연구개발 사업 차세대 소재성형 기술개발 사업단의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) W. L. Johnson, 2002, "Bulk amorphous metal : An emerging engineering material", *JOM*, Vol. 54, pp. 40~43.
- (2) T. K. Han, S. J. Kim, Y. S. Yang, A. Inoue, Y. H. Kim, and I. B. Kim, 2001, "Nanocrystallization and high strength of amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloys", *Metals and Mater. Int.*, Vol. 7, pp. 91~94.
- (3) S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, 2002, "Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance", *Corrosion Sci.*, Vol. 44, pp. 1847~1856.
- (4) Y. Saotome, T. Hatori, T. Zhang and A. Inoue, 2001, "Superplastic micro/nano-formability of $\text{La}_{60}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5\text{Cu}_5$ amorphous alloy in supercooled liquid state", *Materials Science and Engineering*, Vol. A304-306, pp. 716~720.
- (5) D. H. Bae, H. K. Lim, S. H. Kim, D. H. Kim and W. T. Kim, 2002, "Mechanical behavior of a bulk Cu-Ti-Zr-Ni-Si-Sn metallic glass forming nano-crystal aggregate bands during deformation in the supercooled liquid region", *Acta Materialia*, Vol. 50, pp. 1749~1759.
- (6) Y. Saotome, T. Zhang, and A. Inoue, 1999, "Microforming of MEMS parts with amorphous alloys", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, (Symposium MM (Dec. 1998, Boston, MA)) Vol. 554, pp. 385~392.
- (7) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, and T. Masumoto, 1998, "Workability of the supercooled liquid in the $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass", *Acta Mater.*, Vol. 46, pp. 253~263.
- (8) Y. Saotome and H. Iwazaki, 2001, "Superplastic backward microextrusion of microparts for micro-electro-mechanical systems", *Mater. Proc. Tech.*, Vol. 119, pp. 307~311.
- (9) Y. Saotome, K. Roppongi, T. Zhang, and A. Inoue, 2001, "Characteristic behavior of $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ amorphous alloy under rapid heating" *Mater. Sci. Eng.*, A304-306, pp. 743~746.
- (10) J. Lu, G. Ravichandran and W. L. Johnson, 2003, "Deformation behavior of the $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures", *Acta Mater.*, Vol. 51, pp. 3429~3443.
- (11) S. E. H. Abaidia and A. Wiedenmann, 2000, "Thermal stability of the bulk metallic glass $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ studied by SANS", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 276-278, pp. 454~455.
- (12) M. Pohl and J. Stella, 2002, "Quantitative CLSM roughness study on early cavitation-erosion damage", *Wear*, Vol. 252, pp. 501~511.
- (13) W. Claeys, S. Dilhaire, S. Jorez and L.-D. Patiño-Lopez, 2001, "Laser probes for the thermal and thermomechanical characterisation of microelectronic devices", *Microelectronics Journal*, Vol. 32, pp. 891~898.