

# 보로실리케이트 표면의 나노/마이크로 패터닝을 위한 식각 시간, 하중에 따른 유기 힐록의 성장거동 관찰

조상현<sup>1</sup>, 윤성원<sup>1</sup>, 강충길<sup>#</sup>

## Observation of Growth Behavior of Induced Hillock for Nano/Micro Patterning on Surface of Borosilicate with Etching Time and Load

S. H. Cho<sup>1</sup>, S. W. Youn<sup>2</sup>, C. G. Kang<sup>#</sup>

### Abstract

Indentation pattern and line pattern were machined on borosilicate(Pyrex 7740 glass) surface using the combination of mechanical machining by Nanoi-indenter® XP and HF wet etching, and a etch-mask effect of the affected layer of the nano-scratched and indented Pyrex 7740 glass surface was investigated. In this study, effects of indentation and scratch process with etching time on the morphologies of the indented and scratched surfaces after isotropic etching were investigated from an angle of deformation energies.

**Key Words** : Nanoindentation(나노압입), Deformation induced etch hillock(변형 유기 식각 용기), Pyrex 7740 glass(보로실리케이트), HF etching(불산 식각)

### 1. 서론

실리콘, 유리등과 같은 초미세 가공의 핵심적인 재료들에 대한 높은 정밀도와 표면정도를 가지는 기계적 가공의 필요성이 증대되고 있다.

특히 glass 재료의 경우 디스플레이션 산업과 생명과학산업의 급속한 발전과 함께 저가의 정밀 가공이 요구되고 있다.

이러한 요구조건을 만족시킬 수 있는 공정의 하나로써, 나노프로브 기반 접촉식 가공 기술들이 다양하게 연구되고 있다.

나노프로브 기반 접촉식 가공의 이점으로는 가공과 함께 표면형상에 대한 정보를 바로 습득할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 이러한 장점을 가지고 있으면서도 적용의 어려움을 가지는 이유는 팁의마모에 의한 재현성의 저하, 산업에 있어

서 가장 중요한 생산성에 취약하다 것이다.

이러한 접촉식 가공에는 원자력간현미경(Atomic Force Microscope, AFM) 과 나노인텐터의 압입/스크래치 공정을 이용한 방법이 있다[1,2].

나노/마이크로 가공 공정에서 나노인텐테이션의 공정을 이용할 경우 원자력간현미경을 이용했을 때에 비하여 수직하중의 조절범위가 넓으며, 가공면이 넓다는 장점이 있으므로 나노와 마이크로 정밀도의 가공을 동시에 수행할 수 있다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 나노인텐테이션의 공정을 이용하여 이 연구를 수행하였다.

본연구에서는 나노인텐테이션의 압입/스크래치 모드를 이용하여 Pyrex 7740 glass 의 연성가공을 통한 패턴 제작을 통하여 식각시간에 따른 패턴의 용기 현상을 관찰하였다.

본 연구에서 얻어진 결과는 실제 나노/마이크로

1. 부산대학교 정밀기계공학과

#. 부산대학교 기계공학부, E-mail: ckgang@pusan.ac.kr

가공조건을 결정할 때 기초자료로 쓰일 수 있을 것이다.

## 2. 실험방법

압입/스크래치공정 및 기계적 성질 측정을 위하여 미국 MTS(Material Testing System)사에서 제작된 나노인텐터® XP 가 사용되었다.

이 실험에 사용된 팁은 팁반경이 40~100 nm 로 알려진 다이아몬드 Berkovich 팁이 사용되었다. 이러한 팁반경은 인텐터의 면적함수에도 영향을 줄 뿐만 아니라 스크래치공정 동안 재료의 변형거동에도 영향을 미친다. 실험에 앞서 팁을 깨끗이 하기 위해 순수 Al 에 5 번의 압입실험을 수행하였고, 팁상태를 평가하기 위해 표준시편인 fused silica 에 2 번의 압입실험을 수행하였다.

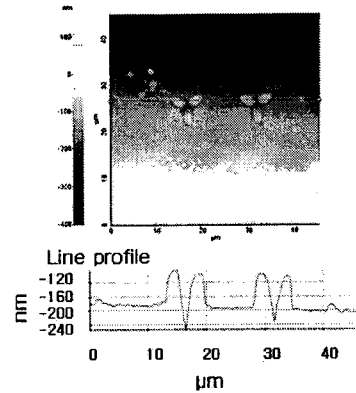
실험 소재로는 0.5 mm 두께의 Pyrex 7740 glass(80.9wt%SiO<sub>2</sub>-12.7B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4.0Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.04K<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.03Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 사용하였다. Pyrex 7740 glass 의 경우 경취성 재료이므로 재료의 가공을 위해서는 임계절삭 깊이를 알아야 한다. 이 임계절삭을 위한 하중은 이전 연구에서 수행하였으며, 그와 동일한 하중 내에서 실험을 수행하였다. 시편의 표면거칠기 R<sub>a</sub> 는 AFM 을 통하여 표면을 측정 한 결과 5nm 이하였으며, 시편은 초음파 세척기에 DI 액으로 세척하였다.

이 실험의 목적인 식각시간에 따른 압흔/스크래치패턴의 용기의 현상에 대한 관찰을 위한 실험으로 먼저 일정한 하중(L<sub>N</sub>)으로 피치가 일정하게 두 번의 압입실험을 하였으며, 하중을 달리하여 피치를 일정하게 하고 스크래치 길이, 스크래치 속도(R<sub>L</sub>) 500 μm, 10 μm/s 로하여 스크래치 공정을 수행하였다. 이렇게 제작된 패턴을 HF(50%)용액에 시간을 달리하여 식각 시켰다. 식각시간에 따른 용기현상의 관찰을 위해서 PSIA 에서 제작된 AFM 장비인 XE-100 이 사용 되었다.

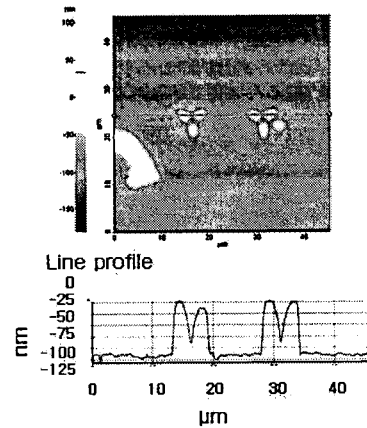
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 압입공정의 식각특성

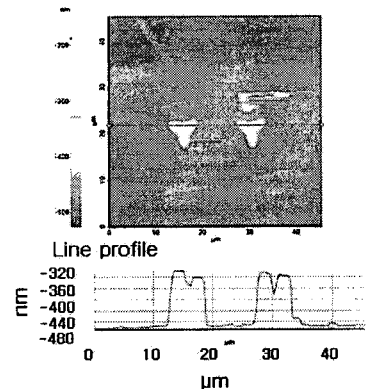
압입공정을 통해 제작된 패턴을 식각시간(1, 2, 3, 4, 5s)을 달리하여 식각 시켰다.



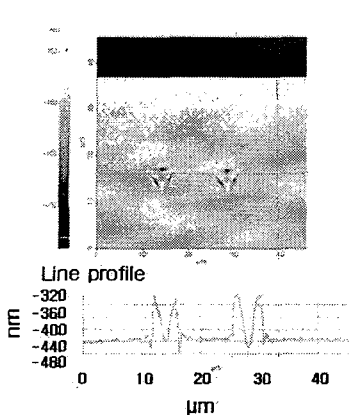
(a)



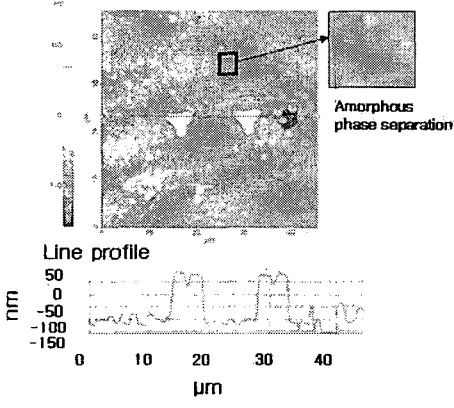
(b)



(c)



(d)



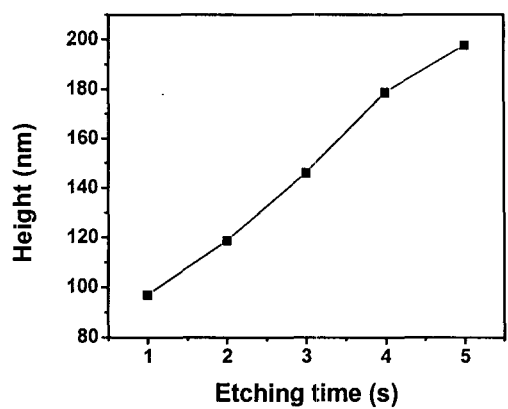
(e)

**Fig. 1 AFM analysis results of indented surface after 50wt% HF etching for 1, 2, 3, 4, 5s, respectively ( $L_n=10mN$  and  $R_L=1mN/s$ )**

Fig. 1 은 식각시간에 따른 압흔의 표면 모습을 AFM 으로 관찰한 것이다. 식각 후 압흔이 용기된 것을 알 수 있는데, 식각 시간이 증가할수록 용기체의 높이가 높아지는 것을 알 수 있다. 용기된 구조체의 정량적 데이터를 Table 1 과 Fig. 2 에 나타내었다.

**Table 1 Comparison of measured hillock height data**

Etching Time (s)	1	2	3	4	5
Height (nm)	97.09	118.71	146.12	178.63	197.57



**Fig. 2 Hillock height of indented surface with etching time(1, 2, 3, 4, 5s)**

5 초간 식각 했을 때 최고 용기높이는 197.57 nm 였으며 1 초 식각 했을 때 97.09 nm 보다 약 100 nm 정도 더 용기된 것을 알 수 있다.

이러한 용기 현상은 압입된 표면의 에너지상태에 의해서 달라진다. Fig. 1 에서 알 수 있듯이 용기된 부분이 압입에 의해 변형된 소성영역임을 알 수 있다. 결국 변형된 소성영역이 다른 표면에 비하여 식각속도가 느리기 때문에 상대적으로 식각속도가 빠른 표면이 식각된 후 압흔의 소성영역이 용기체의 구조를 가지게 되는 것이다. 이와 같이 표면의 에너지의 변화가 식각마스크로써의 역할을 하는 것으로 보인다[3,4].

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[5].

이러한 표면의 에너지가 식각시간의 증가에 따라 어느 정도의 마스크의 역할을 할 수 있는지는 추가적인 연구가 더 필요하다고 본다. 식각시간의 증가에 따라 용기체의 높이가 계속적으로 증가한다고 볼 수 없기 때문이다. 또한, Pyrex 7740 glass 의 경우는 실제 플라즈마 식각과 같은 건식 식각기술이 주요 사용된다. 왜냐하면 소재가 등방성이기 때문에 습식식각기술에 의해서는 종횡비 조절이 어렵고 산성용액에서 비정질상 분리(amorphous phase separation, APS)가 발생하기 때문이다. 이러한 비정질상 분리는 Fig. 1(d) 에서 발견할 수 있다[6].

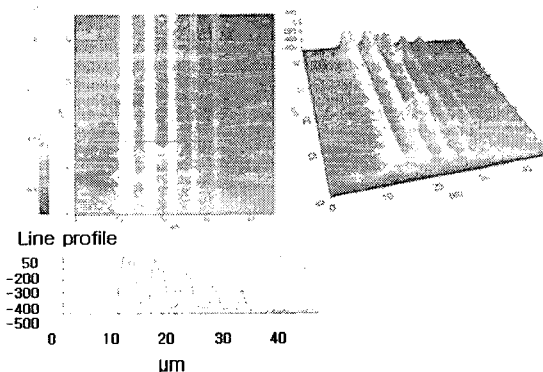
### 3.1.2 수직하중의 식각특성

Fig. 3 은 수직하중의 변화에 따른 나노스크래치에 의하여 형성된 그루브를 HF 식각하여 용기된 패턴의 AFM 사진 및 수직단면 형상을 나타내고 있다. Fig. 3 의 AFM 사진을 보면 수직하중이 증가할수록 용기체의 높이가 커지는 것을 알 수 있다.

Table 2 에서보면 하중 20 mN 에서 415.90 nm, 하중이 3 mN 일 때 123.37 nm 으로 약 300 nm 의 차이를 보였다. 이와 같이 식각시간뿐만 아니라 수직하중의 조건에 따라 용기체의 높이가 달라짐을 알 수 있다.

**Table 2 Hillock height data with load**

Load (mN)	3	5	10	15	20
Height (nm)	123.37	163.08	241.66	319.52	415.90



**Fig. 3 Scratched surface after 50 wt% HF etching ( $L_N=3, 5, 10, 15$  and  $20$  mN,  $R_L=10$ mN/s)**

이것은 하중증가에 따른 표면에너지 변화의 양에 따라 용기체의 높이차이를 나타내었다. 또한 보로실리케이트 표면에 형성된 가공 변질층이 HF 용액에 대한 충분한 식각 마스크 역할을 함을 나타내고 있다. HF 용액은  $SiO_2$  를 잘 식각시키며 Pyrex 7740 glass 는 약 80 wt% 가  $SiO_2$  로 구성되어 있다. 따라서 나노스크래치된 Pyrex 7740 glass 표면이 HF 용액에 대한 식각 마스크로써 작용하므로 주위의  $SiO_2$  가 식각 되면서 상대적으로 가공된 표면의 높이가 증가한 것이다. 다이아몬드 팁과 소재표면의 접촉부에 화학조성상의 변화가 있었을 것으로 판단 되며, 추가적인 연구가 더 필요한 것으로 보여진다.

## 4. 결 론

나노압입과 스크래치를 공정으로 제작된 패턴의 식각특성을 연구하였으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 나노압입에 의해 제작된 압흔은 HF 식각을 통해 식각시간이 증가함에 따라 용기체의 높이가 달라짐을 알 수 있었다. 이것은 압입공정을 통해 압입된 Pyrex 7740 glass 의 표면 에너지 변화에 의해 안정화된 압입표면이 식각마스크의 역할을 함으로 안정하지 못한 표면이 식각시간의 증가에 따라 더 많이 식각 됨으로써 용기체의 높이 차이를 보인 것이다.

(2) 나노스크래치에 의해 제작된 패턴은 수직하중의 증가에 따라 용기체의 높이가 높아짐을 알 수 있었다. 스크래치를 통해 Pyrex 7740 glass 표면에 형성된 가공변질층이 식각마스크 역할을 함을 알 수 있었으며, 스크래치 또한 압입공정의 식각특성과 마찬가지로 하중증가에 따른 표면에너지 변화의 양에 따라 용기체의 높이차이를 보였다.

## 참 고 문 헌

- [1] I.H. Sung, J.C. Yang, D.E. Kim, B.S. Shin, 2003 Wear, Vol. 255, pp. 808-818
- [2] K. Wiesauer, G. Springholz, 2000, J. Appl. Phys, Vol. 88, No. 12, pp. 7289-7297
- [3] Ashida, K., Chen, L. and Morita, N., "New Maskless micro-fabrication technique of single-crystal silicon using the combination of nanometer-scale machining and wet Etching," Proc. of 2nd euspen Int. Conf. 2001, Turin, Italy, May, pp 78-81, 2001
- [4] Morita, N., "Micro-fabrication technique of single crystal silicon by using combination of nano-scale machining and alkaline etching," J. of the JSGE, Vol. 45, No. 6, pp. 275-278, 2001
- [5] Kim, J.J., Choi, Y., Suresh, S., Argon, S.S., "Nanocrystallization during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature," Science, Vol. 295, No. 5555, pp. 654-657, 2002.
- [6] Wu, H.F., Lin, C.C., Shen, P., "Structure and dissolution of  $CaO-ZrO_2-TiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  glass(II)," J. of Non-Crystalline Solid, Vol. 209, pp. 76-86, 1997.