

## 기계적 가공과 무전해 선택적 증착기술을 이용한 나노/마이크로 금속패턴 제작에 관한 연구

조상현\*(부산대 정밀기계공학과), 윤성원, 강충길(부산대 기계공학부)

### A Study on Nano/micro Pattern Fabrication of Metals by Using Mechanical Machining and Selective Deposition Technique

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

#### ABSTRACT

This study was carried out as a part of the research on the development of a maskless and electroless process for fabricating metal micro/nanostructures by using a nanoindenter and an electroless deposition technique. 2- $\mu\text{m}$ -deep indentation tests on Ni and Cu samples were performed. The elastic recovery of the Ni and Cu was 9.30% and 9.53% of the maximum penetration depth, respectively. The hardness and the elastic modulus were 1.56 GPa and 120 GPa for Ni and 1.49 GPa and 100 GPa for Cu. The effect of single-point diamond machining conditions such as the Berkovich tip orientation (0, 45, and 90° and the normal load (0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, and 5 mN), on both the deformation behavior and the morphology of cutting traces (such as width and depth) was investigated by constant-load scratch tests. The tip orientation had a significant influence on the coefficient of friction, which varied from 0.52-0.66 for Ni and from 0.46-0.61 for Cu. The crisscross-pattern sample showed that the tip orientation strongly affects the surface quality of the machined area during scratching. A selective deposition of Cu at the pit-like defect on a p-type Si(111) surface was also investigated. Preferential deposition of the Cu occurred at the surface defect sites of silicon wafers, indicating that those defect sites act as active sites for the deposition reaction. The shape of the Cu-deposited area was almost the same as that of the residual stress field.

**Key Words** : Copper (구리), Nickel (니켈), Indentation test (압입실험), Scratch test (스크래치 실험), Atomic force microscope (원자력간 현미경), Electroless selective deposition (무전해 증착)

#### 1. 서론

MEMS/NEMS 부품에서 마이크로/나노 금속구조체(니켈, 은, 구리, 알루미늄 등)의 사용이 증대하고 응용범위가 확대됨에 따라, 설계변경이 용이하고 공정비용이 저렴한 금속의 마스크리스 패터닝 기술의 필요성이 증대하고 있다.<sup>1,7</sup> 최근, 다이아몬드 팁을 이용하여 소재표면을 기계적으로 가공하는 마스크리스 나노가공기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2,8</sup>

본 연구는 나노인덴터와 무전해 증착 기술을 이용한 금속 표면의 마스크리스 마이크로/나노패터닝 기술 개발을 위한 기초연구로서 수행되었다. 나노인덴터는 주로 극미세 재료나 박막의 기계적/마찰

학적 성질을 측정하는데 쓰이고 있다. 따라서, 나노인덴터를 가공에 응용 함으로써 가공과 동시에 소재의 기계적/마찰학적 성질을 측정할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 물성치들은 마이크로/나노가공의 메커니즘 이해뿐만 아니라 FEM 해석을 위한 input data 로써도 중요한 자료이다.

패턴 가공에 앞서 탄성계수, 경도, 탄성회복률 등의 물성치를 얻기 위하여, 구리 (Cu)와 니켈 (Ni)에 대한 압입실험을 수행하였다. 수직하중 (0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5 mN)의 크기와 Berkovich 팁 방향 (0, 45, 90°)과 같은 가공 공정 조건의 변화가 금속 소재변형거동, 그루브 morphology (폭, 깊이, 파일-업 높이) 및 마찰학적 성질(마찰계수, 마찰력)에 미치는 영향을 정량적으로 조사하기 위하여 일정하중스크래치

실험을 하였다. 수직하중의 증가에 따른 그루브의 폭, 깊이, 파일-업 높이 변화곡선을 조사하였다. 끝으로, 무전해 선택적 증착 (electroless selective deposition) 기술<sup>9</sup>을 병용한 금속패턴 제작에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험장치 및 소재

소재로는 니켈(순도: 99.999 %)과 구리(순도: 99.999 %)가 사용되었다. 폴리싱 후 측정된 표면조도  $R_a$ 는 4-10 nm 였다 ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  C-AFM). 실험에는 미국 MTS (Material Testing System)사에서 제작된 나노인덴터 XP의 연속강성측정법 (continuous stiffness measurement, CSM)<sup>10</sup>과 일정하중스크래치 (Constant load scratch, CLS) 기능이 사용되었다. 가공 팁으로는 팁끝의 반경이 약 40 nm로 알려진 다이아몬드 Berkovich 팁이 사용되었다. Berkovich 팁의 형상 및 치수, 기호  $\Phi$ 의 의미는 Fig. 1에 나타내었다.

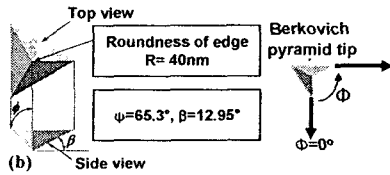


Fig. 1 Geometry of Berkovich tip and meaning of symbol  $\Phi$  and  $\theta$

나노압입실험과 무전해 증착기술을 병용한 실험을 위한 시편으로는 p-type Si(111) 웨이퍼 (10-20  $\Omega$  cm)를 사용하였다. p-type Si(111) 표면의 자연산화막을 제거하고 수소부동태 층을 형성시키기 위하여 BOE 용액에서 60 초간 식각 시켰다. 이 시편에 15 mN의 수직하중조건에서 압흔을 형성시킨 후, 유산동 5 수화물 용액에 (16 g DI water and 2.3 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 60 초간 침지시켰다. 시편 표면의 관찰에는 PSIA에서 제작된 AFM 장비인 XE-100이 사용되었다. 실험 및 표면의 관찰은 상온 ( $18 \pm 1^\circ\text{C}$ )에서 이루어졌으며, 상대습도 범위는 약  $22 \pm 1\%$  였다.

## 3. 결과 및 고찰

패턴 가공에 앞서 탄성계수, 경도, 탄성회복률 등의 물성치를 얻기 위하여, 구리 (Cu)와 니켈 (Ni)에 대한 연속강성측정법에 의한 압입실험을 수행하였다. 측정된 하중-변위곡선은 원하는 깊이의 압흔을 가공하기 위한 데이터로 이용될 수 있다.

CSM 결과, 측정된 니켈(Ni)의 경도( $H$ )와 탄성계수( $E$ )는  $H = 1.56 \text{ GPa}$ ,  $E = 120 \text{ GPa}$  였고, 구리(Cu)는

$H = 1.49 \text{ GPa}$ ,  $E = 100 \text{ GPa}$  였다. 또한, Ni과 Cu의 탄성회복율은 각각 9.30 %와 9.53 % 였다.

다이아몬드 팁과 피 가공 소재와의 접촉형상은 소재의 변형거동 및 제거기구에 큰 영향을 미치는 인자들 중 하나이다. 스크래치 팁의 선단부와 시편의 접촉형상이 소재변형거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여, Berkovich 팁의 방향 ( $\Phi$ )을  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ 로 변화시키면서 CLS 실험을 실시하였으며, 측정된 마찰계수 값의 변화를 Table 1에 나타내었다.

Table 1: Berkovich tip orientation ( $\Phi$ ) dependence on coefficient of friction ( $L_N=5 \text{ mN}$ ,  $V_S=10 \mu\text{m/s}$ , scratch length:  $600 \mu\text{m}$ ).

Materials	Nickel			Copper		
	$\Phi=0$	$\Phi=45$	$\Phi=90$	$\Phi=0$	$\Phi=45$	$\Phi=90$
Coefficient of friction	0.52	0.66	0.61	0.46	0.61	0.49

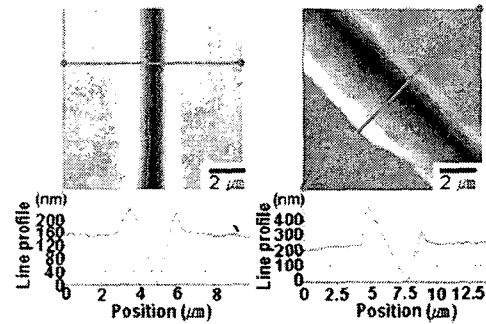


Fig. 2 Copper surfaces after CLS tests with different Berkovich tip orientations ( $\Phi=0^\circ$  and  $45^\circ$ )

CLS 실험결과 측정된 Ni과 Cu의 마찰계수는 각각 0.52-0.66와 0.46-0.61의 범위를 나타내었다. 또한, 마찰계수는 Ni과 Cu의 경우 모두,  $\Phi = 45^\circ$ 일 때 가장 높았으며  $\Phi = 90^\circ$ 가  $\Phi = 0^\circ$ 보다 높았다. Mullah<sup>11</sup>는 다이아몬드 팁의 스크래치 방향이 단결정 은(silver)의 나노변형거동 및 마찰학적 특성에 미치는 영향을 분자동력학 기법을 이용하여 예측하였다. 시뮬레이션결과에 따르면, 나노스크래치 공정 중에는 다이아몬드 팁의 진행방향의 전방과 측면에 파일-업이 발생하며 또한 생성된 파일-업의 높이는 다이아몬드 팁의 방향에 큰 영향을 받는다. 예를 들면,  $\Phi = 45^\circ$ 인 경우는  $\Phi = 0^\circ$ 에 비하여 변형에 대한 저항을 많이 받으므로 파일-업의 높이와 마찰계수 값이 상대적으로 크다. 스크래치 팁의 방향에 따른 그루브의 폭, 깊이, 파일-업 높이 등의 변화를 관찰하기 위하여,  $\Phi = 45^\circ$ 와  $\Phi = 90^\circ$ 로 가공된 소재(구리, 니켈) 표면을 AFM을 이용하여 관찰하였다.

한 예로써 구리에 대한 AFM 관찰 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 그루브 좌우에 파일-업(pile-up)이 관찰되고 있다. 소재가 소성변형 될 때 발생하는 파일-업의 형상 및 높이는 소재의 탄성계수/항복강도 ( $E/Y$ ) 값과 가공경화 지수에 의해 결정된다.<sup>10</sup> 또한,  $\Phi=45^\circ$  인 경우는  $\Phi=0^\circ$  에 비하여 변형저항이 크므로 파일-업의 높이 및 그루브 깊이가 큼을 관찰할 수 있었다. 금속 소재의 연성모드 가공시 소재의 소성변형에 의해 필연적으로 발생하는 파일-업은 패턴피치의 정밀도를 감소시키는 저해요인이 된다. 이러한 파일-업은 화학적 식각공정을 병행함으로써 감소시킬 수 있다.

니켈 표면에 선형패턴을 제작하기 위하여, CLS 실험을 실시하였다 (수직하중: 0.3 mN, 스크래치 속도:  $10 \mu\text{m/s}$ , 패턴피치:  $3 \mu\text{m}$ ). Fig. 3의 AFM 사진은 CLS 실험 후 니켈 표면모습을 나타내고 있는데, 선 폭 및 패턴 피치가 균일함을 알 수 있다.

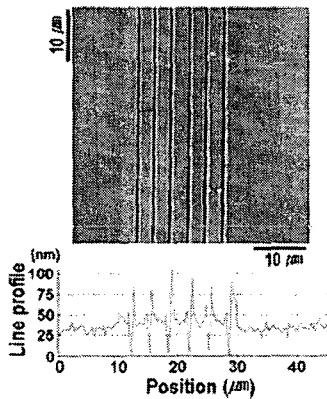


Fig. 3 V-grooves on Ni surface machined by CLS under the normal load of 0.3 mN and the pitch of  $3 \mu\text{m}$

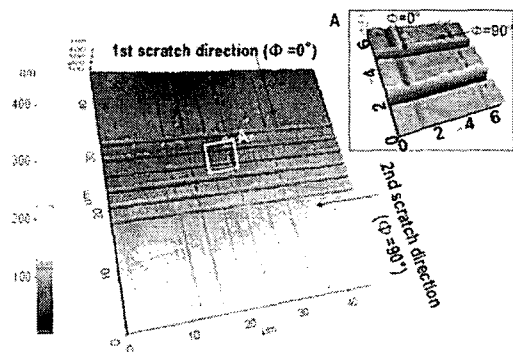


Fig. 4 AFM image of the Cu surface after the CLS with the different Berkovich tip orientations ( $\Phi$ ) of  $0^\circ$  and  $90^\circ$  ( $L_N=0.3 \text{ mN}$ )

Fig. 4는 Berkovich 팁의 방향 ( $\Phi$ )을  $0^\circ$  와  $90^\circ$  로

변화시키면서 구리표면에 가공한 교차부를 가지는 패턴을 나타내고 있다.

Fig. 4는 가공한 십자패턴의 AFM 사진을 나타내고 있다.  $\Phi=90^\circ$  인 그루브 표면은  $\Phi=0^\circ$  인 경우에 비하여 더 깊고 거친 표면을 나타내고 있다. 또한, 교차부에 최종스크래치 방향에 평행하게 발생하는 파일-업 (Pile-up)에 의한 막힘 현상이 관찰된다. 위의 발생 원인은, 본 연구에서는 나노스크래치 실험을 하중제어 모드에서 수행하였기 때문이다. 즉, 교차부 부분에서는 두 번의 변형이 발생하게 된다. 이와 같은 문제는 깊이제어 모드에 의한 기계적가공과 화학적 식각공정을 병행한다면 현저히 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.

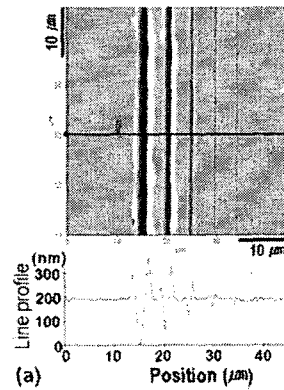


Fig. 5 Five grooves machined on (a) copper and (b) nickel surfaces by the CLS under various normal loads 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, and 5 mN

수직하중 변화에 따른 그루브의 크기 (폭, 깊이, 파일-업 높이)를 조사하기 위하여, 구리와 니켈에 대한 CLS 실험을 실시하였다. 수직하중과 스크래치 속도는 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5 mN 와  $10 \mu\text{m/s}$  로 설정하였으며, 스크래치 시작과 종료 시의 하중 조건을 동일하게 설정하였다. Fig. 5는 구리 표면에 형성된 그루브의 AFM 종단면 사진을 나타내고 있다.

AFM 관찰결과 얻은 정량적인 데이터를 이용하여, 수직하중의 변화에 따른 그루브 형상의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그루브의 폭과 깊이는 수직하중의 감소와 더불어 감소하였다. 그러나, 가공하고자 하는 그루브의 깊이가 수백 나노 이하일 때에는 팁 반경과 시편의 표면조도가 문제가 된다. 현재 제작 가능한 다이아몬드 팁의 최소반경은 약  $40 \text{ nm}$  이다. 즉,  $40 \text{ nm}$  반경을 가지는 구형의 팁과 소재표면의 탄성접촉현상이 발생하게 되어, 소재의 소성가공 양이 감소하게 된다. 이러한 크기효과 (Indentation size effect)는 CSM 실험에서 압입깊이에 따른 경도 값의 변화로 조사될 수 있다.<sup>10</sup>

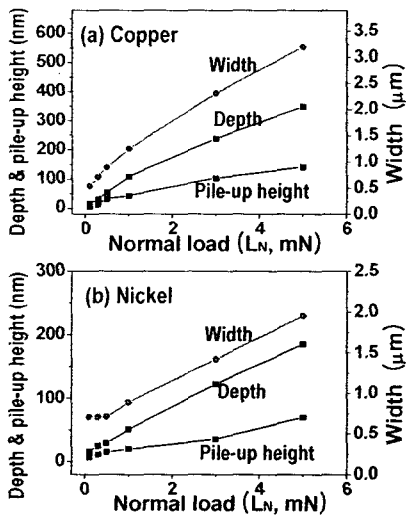


Fig. 6 Variation of the size and width of grooves with increasing normal load: (a) copper and (b) nickel

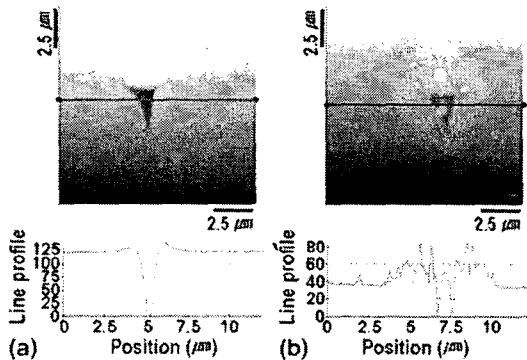


Fig. 7 (a) AFM scan of a hydrogen-terminated Si(111) wafer surface after load-sensing indentation process (15 mN) and (b) after electroless Cu deposition

무전해 선택적 증착기술을 병용한 금속패턴 제작에 관한 연구를 수행하였다. 수소부동태 층이 형성된 p-type Si(111) 표면에 나노압입 공정을 이용하여 점 결함을 형성시킨 후, 이 시편을 유산동 5 수화물 용액에 60 초간 담겼다. 실험결과 극미세 압흔 표면에 Cu 가 선택적으로 증착 되었음을 관찰할 수 있었으며, 증착된 영역이 잔류응력영역(소성변형 영역)과 유사함을 관찰할 수 있었다. Homma 등<sup>9</sup> 은 실리콘 표면에 기계적으로 형성된 점 또는 선결함은 전위포텐셜이 주위 표면보다 높기 때문에 선택적 증착이 발생한다고 보고하였다.

#### 4. 요약

연속강성측정법을 이용한 압입 실험 결과, 측정된 니켈의 경도(H)와 탄성계수(E)는 H=1.56 GPa, E=120 GPa 였고, 구리는 H=1.49 GPa, E=100 GPa 였

다. 또한, 니켈과 구리의 탄성회복율은 각각 9.30 %와 9.53 %였다. 수직하중( $L_N = 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3,$  and  $5$  mN)의 증가에 따른 그루브의 폭, 깊이, 파일-업 높이 변화 곡선을 조사하였다. Berkovich 팁 방향( $\phi = 0, 45, 90^\circ$ )에 따른 실험결과 측정된 니켈과 구리의 마찰계수는 각각 0.52-0.66 와 0.46-0.61 의 범위였다 또한, 마찰계수는 두 소재의 경우 모두,  $\phi = 45$  일 때 가장 높았으며  $\phi = 90$  가  $\phi = 0$  보다 높았다. 그루브의 폭과 파일-업 높이가 측면에서도 차이를 보였는데,  $\phi = 45$  일 때 그루브 폭과 파일-업 높이가 가장 컸다. 끝으로, 무전해 증착 기술을 병용한 Cu 구조체 제작에 관한 연구를 수행하였다. 수소부동태 층이 형성된 p-type Si(111) 표면에 나노압입공정을 이용하여 점 결함을 형성시킨 후, 이 시편을 유산동 5 수화물 용액에 60 초간 침지시켰다. 침지 후 극미세 압흔 표면에 Cu 가 선택적으로 증착 되었으며, 증착된 영역이 잔류응력영역과 유사함을 관찰할 수 있었다.

#### 후 기

이 논문은 2004 년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음 (KRF-2004-041-D00841).

#### 참고문헌

- Li, X., Gao, H., Murphy, C. J., and Caswell, K. K., Nano Lett., Vol. 3, No. 11, pp. 1495-1498, 2003.
- Sung, I. H., Yang, J. C., Kim, D. E., Shin, B. S., Wear, Vol. 255, pp. 808-818, 2003.
- Du, T., Vijayakumar, A., Sundaram, K. B., Desai, V., Microelectron. Eng., Vol. 75, pp. 234-241, 2004.
- Luo, J.K., Flewitt, A.J., Spearing, S.M., Fleck, N.A., Milne, W.I., Mater. Lett., Vol. 58, pp. 2306-2309, 2004
- Fritz, T., Griepentrog, M., Mokwa, W., and Schnakenberg, U., Electrochimica Acta, Vol. 48, pp. 3029-3035, 2003.
- Zhou, Y., Yang, C. S., Chen, J. A., Ding, G. F., Ding, W., Wang, L., Wang, M. J., Zhang, Y. M., Zhang, T. H., Thin Solid Films, Vol. 460, pp. 175-180, 2004.
- Komanduri, R., Chandrasekaran, N., Raff, L. M., Wear Vol. 240, pp. 113-143, 2000.
- Youn, S. W. and Kang, C. G., Mat. Sci. Eng. A, Vol. 390, pp. 233-239, 2005.
- Homma, T., Kubo, N., and Osaka, T., Electrochimica Acta, Vol. 48, pp. 3115-3122, 2003.
- Fischer-Cripps, Anthony C., 黠anoindentation (Mech. Eng. series). Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2002.
- Mulliah, D., Christopher, D., Kenny, S. D., Smith, R., Nuclear Instrum. & Methods in Phys. Res. B, Vol. 202 pp. 294-299, 2003.