

열간나노압입공정을 이용한 점구조체 제작을 위한 평판형 폴리카보네이트소재의 시간의존적 변형거동 Time dependent deformation of Plate Polycarbonate for Hyperfine Pit Structure Fabrication by using Thermal-nanoindentation Process

*이은경¹, 정유나², #강충길³

*E. K. Lee¹, Y. N. Jung², #C. G. Kang³ (cgkang@pusan.ac.kr)

¹ 부산대학교 하이브리드소재솔루션협동과정, ² 부산대학교 정밀가공시스템, ³ 부산대학교 기계공학부

Key words : Nanoindenter, AFM, Polycarbonate, Thermal-deformation, Time Dependent deformation, Polymer, Creep

1. 서론

광 리소그래피 공정을 대체 또는 보완하기 위한 다양한 나노프로브 기반 리소그래피 기술들이 연구되고 있으며, 그 중에 나노압입공정은 초기 장비설치 및 장비가동에 드는 비용이 매우 저렴하고, 공정이 간단하며, 소재의 선택이 자유롭다는 장점이 있어 널리 연구되고 있으며,^{1,3} 가공과 동시에 물성치 측정이 가능하다. 반면, 팁의 마모, 느린 가공속도, 낮은 공정 효율등의 단점도 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 고속 패터닝,⁴ 멀티팁을 이용한 패터닝,⁵ 나노프로브를 이용하여 제작한 패턴의 대량전사공정용 몰드로의 응용,⁶ 열간에서의 성형등 다양한 연구가 시도되고 있다. 폴리머 소재는 우수한 생체 친화성, 광학적 특성을 가지며 응용되는 부품의 크기가 나노/마이크로 수준으로 감소함에 따라, 나노임프린트리소그래피(NIL)공정을 이용한 고품질 부품의 제조를 위해서 폴리머 소재들의 고온나노 변형거동에 관한 정략적 물성치의 측정 및 D/B 구축이 중요하다. 하중-변위 측정 나노압입에서는 탄성 및 소성 변형만이 고려되고 시간의존적 변형거동 (time dependent deformation; TDD) 은 고려되지 않는다. 따라서 나노인덴터를 이용하여 PC 와 같은 점소성-점탄성 소재의 기계적 물성치 측정을 하기 위해서는 응력완화 (stress relaxation), 크립 (creep)등과 같은 TDD 의 영향에 대한 연구가 선행되어야 하며, 이는 상온에서는 수행되었다. 이전의 연구 결과에 따르면 이러한 폴리머의 크립현상은 상온나노압입실험에서도 나타나는 현상이며 열간나노압입실험에서는 이러한 현상이 더 뚜렷하게 나타날 것이다.

본 연구에서는 PC 소재의 열간나노압입실험에서 발생하는 TDD 현상이 경도나 탄성계수에 미치는 영향을 조사하기 위하여 나노인덴터와 hot-stage 를 이용하여 열간크립실험을 실시하였다. 최대압입하중에서의 유지시간을 변수로 하여 열간크립현상이 접촉면적 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법 및 소재

나노압입실험을 위한 장비로는 미국 MTS사에서 제작된 Nanoindenter XP가 사용되었다. 압입자로는 끝단 반경이 >20nm 로 알려진 다이아몬드 베르코비치(Berkovich)압자가 사용되었다.

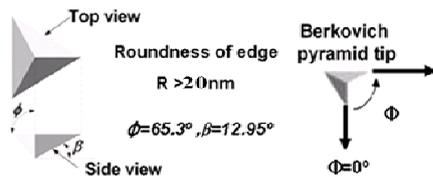


Fig. 1 Geometry of Berkovich tip

Fig. 1 은 본 연구에 사용된 Berkovich 팁에 대한 형상정보를 나타내고 있다. 팁의 끝단이 반경을 가지므로 점 구조체의 크기를 감소시키기 위하여 가공 깊이를 감소시킬

경우, 구형의 팁끝과 시편표면과의 탄성접촉이 시편의 소성변형량을 감소시킨다. 시험편으로는 2mm 두께의 판재 폴리카보네이트 (polycarbonate, PC) 를 사용하였다.

PC 소재의 열간에서의 시간의존적 변형거동을 조사하기 위하여 130°C, 150°C 에서 나노인덴터와 열간스테이지를 사용하여 6 번압입 실험한 후 평균값을 취하였다. 최대압입하중은 20mN 으로 설정하였으며, 이에 도달하는 시간은 1 초로 하였다. 최대압입하중에서 압입유지시간은 1, 10, 50, 100 초로 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

PC 와 같은 점탄성-점소성 소재의 나노인덴테이션 실험에서는 로딩공정에서 시편의 크립현상이 발생한다. 나노인덴테이션 실험에서 시편의 크립현상은, 최대 하중 조건에서 유지시간에 따른 압입깊이의 상대변화로써 측정될 수 있다. 폴리머 소재는 상온에서도 크립현상이 발생되며, 열간에서는 더 뚜렷할 것으로 판단된다.

크립현상은 시험환경의 온도조건에 매우 큰 영향을 받는다. 열간에서 압입유지시간의 증가에 따른 변위의 변화를 관찰하기 위하여 130°C, 150°C 일때의 하중-압입깊이 곡선과 시간-압입깊이 곡선을 각각 Fig. 2 와 Fig. 3 에 나타내었다.

Fig. 2 는 최대압입하중에서의 압입유지시간이 증가함에 따른 압입깊이의 변화를 나타내고 있다. 압입유지시간이 길어질수록 압입깊이가 깊어지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 압입유지시간의 증가에 따른 폴리머의 크립현상에 의해 생기는 것으로 판단된다.

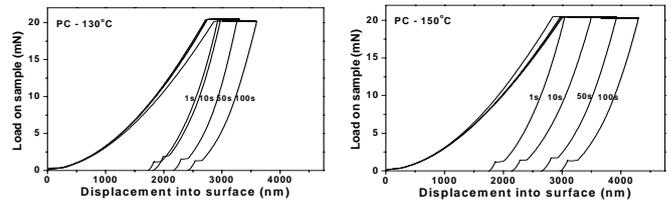


Fig. 2 Effect of hold-time at peak load on the load-displacement curve of PC

Fig. 3 은 온도의 변화(130°C, 150°C) 에 따른 시간-압입깊이 그래프를 나타내고 있다. 초기 1 초동안 최대하중 (20mN) 에 도달할때까지의 압입깊이는 모든 실험에서 거의 동일하게 나타났으나, 압입유지시간의 증가에 따라 변위 증가함을 알 수 있다.

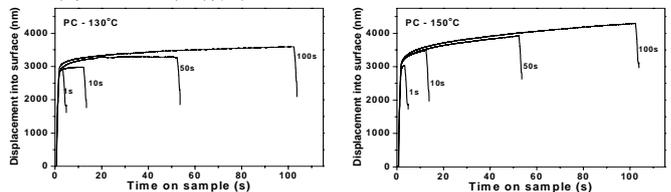


Fig. 3 Effect of hold-time at peak load on the time-displacement curve of PMMA

온도가 높을수록 시간-변위의 기울기가 더 크게 나타나고 있다. 따라서 150°C는 130°C와 비교하여 온도의 영향을 더 많이 받아 더 뚜렷한 크립현상을 나타냄을 확인할 수 있다.

최대 압입하중에서의 유지시간이 경도와 탄성계수의 측정값에 미치는 영향을 조사하였다. 탄성계수는 Sneddon Stiffness Equation (식(1))에 형상 보정상수 β 를 곱한 식(2)로부터 계산된다.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c E_r} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi} S}{2 A_c} \quad (2)$$

본 연구에서는 베르코비치팁이 사용되었으므로 압자형상보정상수 β 는 1.034이다. E_r 은 환산탄성계수로 시편의 탄성계수 E_s 와 압자의 탄성계수 E_i 는 식(3)과 같은 관계가 있다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

여기서 ν_s 와 ν_i 는 각각 시편과 압자의 프와송비를 나타내며, 다이아몬드 압자의 E_i 와 ν_i 는 각각 1141GPa과 0.07이다

시편의 경도는 압입하중과 접촉투영면적 (A_c)으로부터 계산할 수 있으면 식(4)과 같다.

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (4)$$

식 (2)-(4)로부터 접촉깊이가 증가할수록 접촉투영면적이 증가하므로, 경도 및 탄성계수가 감소함을 예측할 수 있다. Fig. 4는 온도별 최대압입유지시간에 따른 경도와 탄성계수의 변화를 나타내고 있다. 하중유지시간이 증가함에 따라 기계적 물성치인 경도와 탄성계수가 감소하고 있음을 알 수 있다. 상온에서 기계적 물성치가 약 50 초까지의 범위내에서는 압입유지시간의 증가에 따른 기계적 물성치들이 급격한 감소하지만, 압입유지시간이 50 초를 넘을 경우에는 감소율이 완만해지므로 ⁷ 이를 고려하여 100 초까지의 크립현상을 관찰하였다.

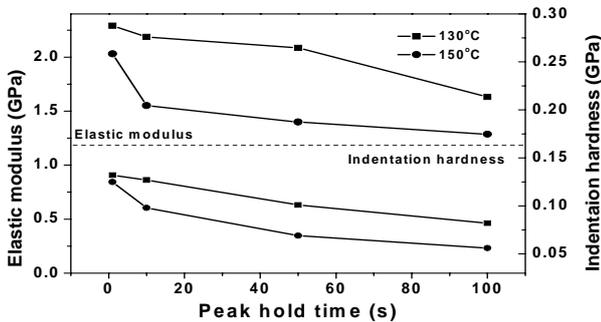


Fig. 4 Variation of Elastic modulus and Indentation hardness of PC on hold-time at peak load

4. 결론

PC의 열간에서의 나노압입실험을 통하여 크립현상이 기계적 성질에 미치는 영향을 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PC 130°C, 150°C의 온도조건에서 수행한 열간압입크립 실험에서 최대 압입하중 (L_{max} : 20mN)에서의 유지시간을 1, 10, 50, 100 초로 증가시키며 따라 크립현상에 따른 압입깊이가 증가함을 알 수 있었다.

- (2) 폴리머소재의 크립현상에 의한 압입깊이 증가로 탄성계수, 경도등의 기계적 성질이 감소하였다.
- (3) 온도가 높아질수록 하중이 감소하였으며, 또한 기계적 특성(탄성계수, 경도)도 온도의 증가에 따라 감소하는 경향이 나타났으며 크립현상 또한 뚜렷이 나타났다.
- (4) 이는 폴리머가 열을 가하게 되면 녹거나 유연해지는 열가소성수지 이므로 온도가 올라갈수록 기계적 성질이 감소하는 현상을 보이는 것으로 판단되어지며, 이는 분자들의 자유부피의 증가에 따라 나타나는 현상이므로 분자량과 분자들의 움직임에 따른 열간에서의 추가적 실험이 필요하다.
- (5) 온도가 증가할수록 기계적 성질이 감소하였으며, 높은 온도 및 가열 유지시간에 따른 thermal reflow 현상으로 인하여 압흔의 치수변화가 생길 것으로 예상된다. 이는 제품의 완성 후 나타날 수 있는 심각한 문제이므로 thermal reflow 현상을 관찰하기 위한 실험이 필요하다.

후기

본 연구는 학술진흥재단의 기초연구지원 기초과학과제 (과제번호: D00309)와 교육과학기술부/한국과학재단 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-02001-0)지원 하에 수행되었습니다.

참고문헌

1. Chang, W.S., Shin, B.S., and Whang, K.H., "Nanoprobe Application Technologies," J. Kor. Soc. Prec. Eng., **20**, 5~14, 2004.
2. Cappella, B., Sturm, H., and Weidner, S.M., "Breaking polymer chains by dynamic plowing lithography," Polymer, **43**, 4461~4466, 2002.
3. Wiesauer, K., and Springholz, G., "Fabrication of semiconductor nanostructures by nano-indentation of photo resist layers using atomic force microscopy," J. Appl. Phys., **88**, 7289~7297, 2000.
4. Li, X., and Bhushan, B., "Fatigue studies of nanoscale structures for MEMS/NEMS applications using nanoindentation technique," Surface and Coating Technology, **163-164**, 521-526, 2003.
5. Heidari, B., Maximov, I., and Montelius, L., "Nanoimprint lithography at the 6 in. wafer scale," J. Vac. Sci. Technol. B, **18**, 3557-3560, 2000.
6. Cameron, N.S., Roberge, H., Veres, T., Jakeway S.C. and Crabtree, H.J., "High fidelity, high yield production of microfluidic devices by hot embossing lithography: rheology and stiction" Lab Chip, Vol. 6, No. 7, pp. 936-941, 2006.
7. 윤성원, 김현일, 강충길, "크립현상을 고려한 PMMA의 상온 나노압입실험에 대한 연구," 한국정밀공학회 춘계 학술대회, 543-546, 2004.