

# 극미세 점 구조체 제작을 위한 열간나노압입 공정에서의 평판형 PMMA의 크립현상에 관한 연구

이은경<sup>1</sup>· 정유나<sup>2</sup>· 강충길<sup>#</sup>

## A study on Creep of Plate PMMA in Thermal-Nanoindentation Process for Hyperfine pit structure Fabrication

E. K. Lee, Y. N. Jung, C. G. Kang<sup>#</sup>

### Abstract

Thermoplastic resin takes place stress relaxation and creep according to temperature and time. In room temperature, time dependent deformation (TDD) of polymer was carried out at previous study. In this study, it evaluates time dependent deformation to relate temperature. Nanoscale indents can be used as cells for molecular electronics and drug delivery, slots for integration into nanodevices, and defects for tailoring the structure and properties. Therefore, it is important to control pattern depth for change of indent depth by creep when using Nanoindenter. For evaluating TDD at high temperature, it is occurred thermal-nanoindentation test by changing hold time at maximum load. Temperature is putted at 90°C, hold time at maximum loads are putted at 1, 10, 50, 100, 200, 300 and 500s.

**Key Words** : Nano-Indenter, Time dependent deformation(TDD, 시간의존적 변형거동), Hardness (경도), Elastic modulus (탄성계수), Creep (크립현상), Stress relaxation (응력완화), Thermal Nano-indentation test (열간 나노압입실험), Polymer (폴리머), PMMA(polymethylmethacrylate, 폴리메틸메타크릴레이트)

### 1. 서 론

나노임프린트리소그래피 공정에 대한 수요는 디스플레이용 필름이나 바이오칩을 중심으로 발생하여 왔으며 소자의 고집적화와 비용절감에 적극적인 반도체, LCD공정혁신의 주요수단으로 빠르게 영역을 확대하고 있다. 공정 및 장비기술의 발달과 함께 새로운 폴리머의 개발도 활발히 이루어지고 있으며 나노임프린트리소그래피 공정을 이용한 고품질 부품의 제조를 위해서는 폴리머 소재들의 고온 나노변형거동에 관한 정량적 물성치의 측정기법 개발 및 D/B 구축이 중요하다.

나노인덴터를 활용한 리소그래피 공정은 초기 장비설치 및 장비가동에 드는 비용이 저렴하고, 공정이 간단하며 소재의 선택이 자유롭다는 장점

이 있으며[1]-[3] 소재의 기계적 물성치를 측정하는 동시에 이때 생긴 나노압흔은 약물 전달용 셀, 나노디바이스와의 연결을 위한 슬롯, 나노저장매체를 위한 데이터 비트 등 다양한 분야에 활용될 수 있다[4].

하중·변위 측정 나노압입에서는 탄성 및 소성변형만이 고려되고 시간의존적 변형거동 (time dependent deformation; TDD) 은 고려되지 않는다. 따라서 나노인덴터를 이용하여 PMMA 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

1. 부산대학교 하이브리드소재솔루션협동과정(NCRC)

2. 부산대학교 정밀가공시스템전공

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

열간나노압입실험에서는 이러한 현상이 더 뚜렷하게 나타날 것이다.

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

## 2. 실험방법

### 2.1 소재 및 장비

열간나노압입실험을 위하여 Nanoindenter XP (MTS, USA) 와 다이아몬드 베르코비치 (Berkovich) 압자를 사용하였다. 또한 hot stage를 시용하여 시편을 가열하였으며 hot stage의 최대 온도는 일반적으로 200°C이며, 아르곤가스를 사용할 경우 400°C까지 가열이 가능하다. Fig. 1 은 본 연구에 사용된 베르코비치압자에 관한 형상정보를 나타내고 있다. 현재 실제로 제작 가능한 다이아몬드 압자 끝의 반경은 약 20 nm로 보고되고 있다. 따라서 점 구조체의 크기를 감소시키기 위하여 가공 깊이를 감소시킬 경우, 구형의 팁끝과 시편표면과의 탄성접촉이 시편의 소성변형량을 감소시킨다. 시험편으로는 2 mm두께의 판재 폴리메틸메타크릴레이트 (polymerthylmethacrylate, PMMA) 를 사용하였다. PMMA의 압입형상 및 pile-up, 잔류깊이 측정에는 AFM 장비인 XE-100 (PSIA, Korea) 을 사용하였다.

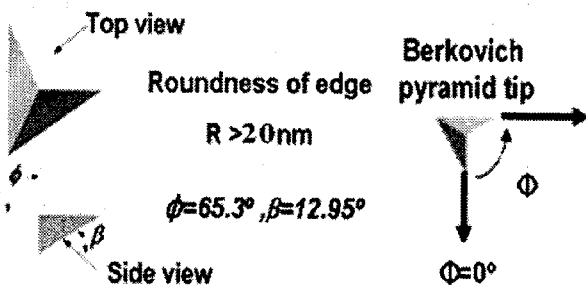


Fig. 1 Geometry of Berkovich tip

### 2.2 실험조건

PMMA소재의 열간나노인텐테이션 실험에서 압입유지시간에 따른 시간의존적 기계적 성질의 변화를 측정하기 위하여 PMMA의 유리전이온도

105°C 근처의 온도조건 90°C로 Basic method를 사용하여 6번 압입실험을 실시하여 평균값을 취하였다. 최대 압입 하중은 20mN으로 최대하중에 도달하는 시간은 1s로 설정하여 실험을 수행하였다. 또한 최대압입하중에서의 압입유지시간은 크립현상의 뚜렷한 변화를 보기 위하여 1, 10, 50, 100, 300, 500초까지 설정하여 실험하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 열간나노압입을 이용한 크립실험

PMMA와 같은 점탄성-점소성 소재의 나노인텐테이션 실험에서는 로딩공정에서 시편의 크립현상이 발생한다. 나노인텐테이션 실험에서 시편의 크립현상은 최대하중조건에서 압입유지시간에 따른 압입깊이의 상대변화로써 측정될 수 있다. 폴리머 소재는 상온에서도 크립현상이 발생되며 열간에서는 더 뚜렷할 것으로 사료된다.

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

Fig. 2 는 최대압입하중 (20 mN) 에서의 압입유지시간에 따른 하중-변위 곡선의 변화를 나타내고 있다. 압입유지시간이 증가할수록 압입깊이 또한 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 압입유지시간에 따른 크립현상에 의해 생기는 것으로 판단된다.

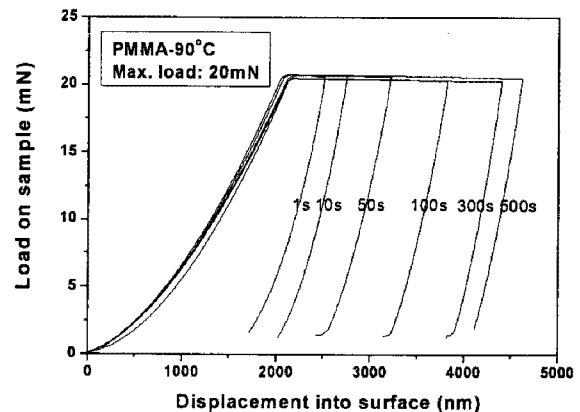


Fig. 2 Effect of hold-time at peak load on the load-displacement curve of PMMA

Fig. 3 에서 시간에 따른 압입깊이의 변화를 나타내었다. 초기 1 초동안 최대하중 (20mN) 에 도

달할때까지의 압입깊이는 모든 실험에서 거의 동일하게 나타났으나 압입유지시간의 증가에 따라 압입깊이가 증가함을 알 수 있다. Fig. 3 을 이용하여 단위시간당 크립에 의한 변형량을 구할 수 있으며, 이를 Table 1 에 나타내었다. 이때의 값은 Fig. 3 의 최대하중에 도달한 지점부터 하중제거 전까지의 기울기는 거의 동일하다. 시간에 따른 압입깊이의 변화에서도 알 수 있듯이 압입유지시간이 길어질수록 이 기울기가 감소함을 알 수 있으며, Table 1 에서도 확인할 수 있다.

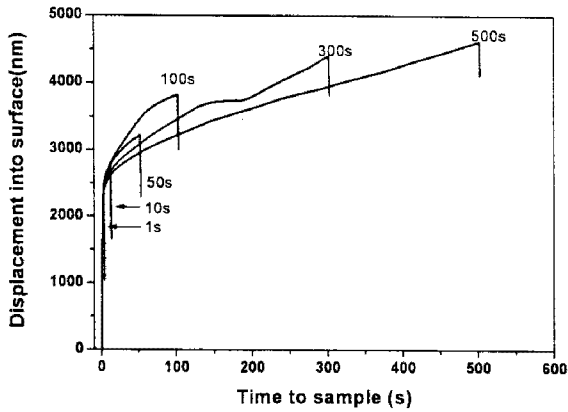


Fig. 3 Effect of hold-time at peak load on the time-displacement curve of PMMA

Table 1 Comparison of measured roughness data

	1s	10s	50s	100s	300s	500s
Velocity of deformation (nm/s)	240.2	59.1	20.5	16.5	7.4	5.0

최대압입하중에서의 유지시간이 경도와 탄성계수의 측정값에 미치는 영향을 조사하였다. 탄성계수는 Sneddon Stiffness Equation 식(1) 에 형상 보정 상수  $\beta$  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  $\beta$  는 1.034 이다.  $E_r$  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  $\nu_s$  와  $\nu_i$  는 각각 시편과 압자의 프와송비를 나타내며, 다이아몬드 압자의  $E_i$  와  $\nu_i$  는 각각 1141GPa 과 0.07 이다

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. 4 는 최대압입유지시간에 따른 경도와 탄성계수의 변화를 나타내고 있다. 하중유지시간이 증가함에 따라 기계적 물성인 경도와 탄성계수의 값이 모두 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한, 이 감소의 폭이 시간이 증가할수록 줄어들고 있으며 이는 크립에 의한 변형량의 속도의 감소 (Table 1) 와 관련이 있다. 약 50초까지의 범위내에서는 압입유지시간의 증가에 따른 기계적 물성치들이 급격한 감소를 보이지만, 이 이후의 경우에는 감소율이 완만해진다. 이는 이전 상온크립연구에서도 발생한 현상이다.

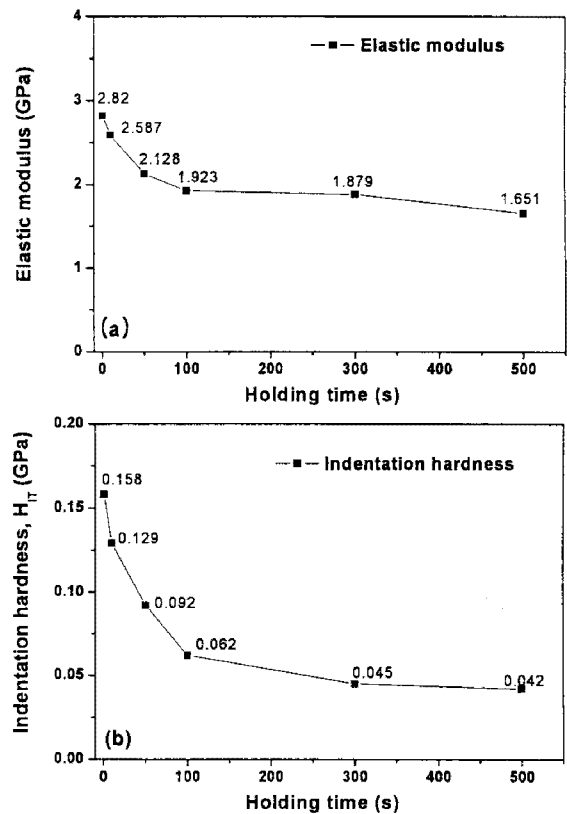


Fig. 4 Variation of (a) Elastic modulus and (b) Indentation hardness of PMMA on hold-time at peak load

### 3.2 AFM 측정

압입유지시간의 변화에 따른 압흔의 잔류깊이와 폭, pile-up 높이를 측정하기 위하여 AFM을 사용하여 표면을 측정하였다.

Fig. 5는 압입유지시간 1, 10, 300, 500초에서의 AFM image를 나타내고 있다. 압입유지시간이 길어질수록 압흔의 크기 및 잔류깊이가 깊어졌으며, pile-up 높이 또한 압입유지시간이 증가할수록 커짐을 확인할 수 있다. Pile-up 현상과 함께 sink-in 현상도 함께 나타나고 있다.

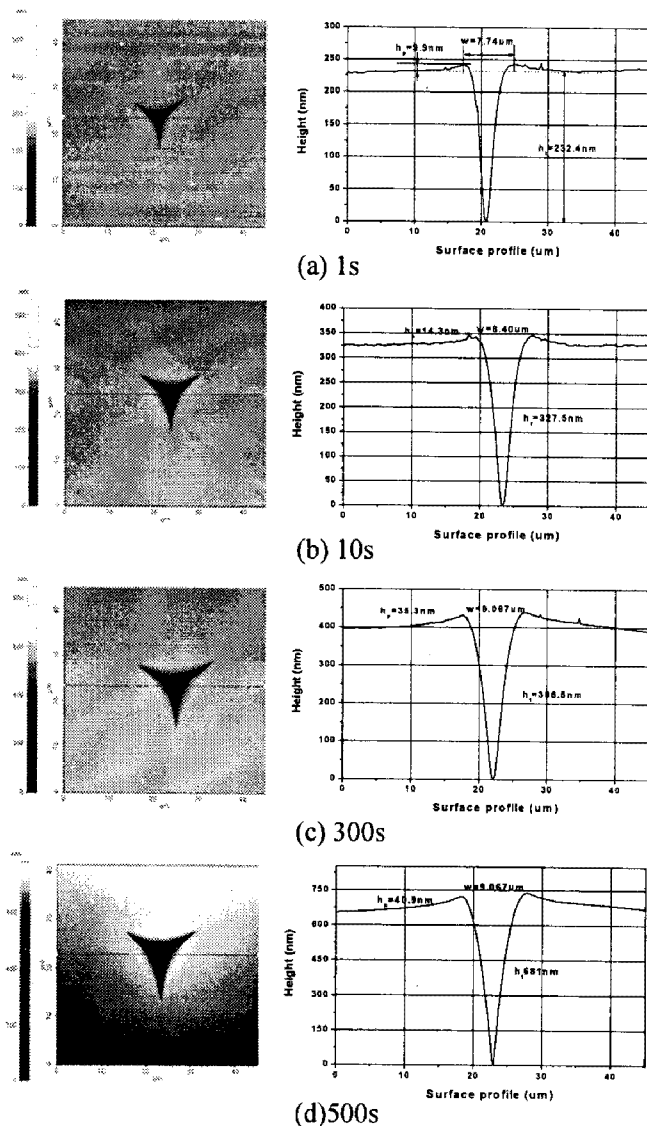


Fig. 5 AFM image of nanoindentations on PMMA surface under different hold-time at peak loads: (a) 1, (b) 10, (c) 300 and (d) 500s

### 4. 결론

열간에서 PMMA의 나노압입실험을 통하여 크립현상이 기계적 성질에 미치는 영향을 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PMMA 90°C의 온도조건에서 수행한 압입실험에서 최대 압입하중 ( $L_{max} : 20mN$ ) 에서의 유지시간을 1, 10, 50, 100, 300, 500 초로 증가시킴에 따라 크립현상에 따른 압입깊이가 증가함을 알 수 있었다.

(2) 폴리머소재의 크립현상에 의한 압입깊이 증가로 탄성계수, 경도 등의 기계적 성질이 감소하였다.

(3) 온도가 증가할수록 기계적 성질이 감소하였으며 가열 유지시간에 따른 thermal reflow 현상으로 인하여 압흔의 치수변화가 생겼으며, 이는 제품의 완성 후 나타날 수 있는 심각한 문제이다. 따라서 thermal reflow현상을 관찰하기 위한 실험이 필요하다.

(4) AFM 측정에 의한 압흔의 관찰에서 온도가 높을수록 압입유지시간이 길어질수록 압흔의 크기 및 잔류깊이가 깊어졌으며 압입유지시간이 길수록 pile-up 현상이 뚜렷하게 나타났다.

### 후기

본 연구는 학술진흥재단의 기초연구지원 기초과학과제 (과제번호: D00309)의 지원 하에 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] W. S. Chang, B. S. Shin, K. H. Whang, 2004, Nanoprobe Application Technologies, J. Kor. Soc. Prec. Eng., Vol. 20, No. 3, pp. 5~14.
- [2] B. Cappella, H. Sturm, S.M. Weidner, 2002, Breaking polymer chains by dynamic plowing lithography, Polymer, Vol. 43, pp. 4461~4466.
- [3] K. Wiesauer, G. Springholz, 2000 Fabrication of semiconductor nanostructures by nano-indentation of photo resist layers using atomic force microscopy, J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 12, pp. 7289~7297.
- [4] X. Li, B. Bhushan, 2003, Fatigue studies of nanoscale structures for MEMS/NEMS applications using nanoindentation technique, Surface and Coating Technology, Vol. 163-164, pp. 521-526.