

전해질 용액의 농도가 단결정 Si의 마찰거동에 미치는 영향

임 대 순

고려대학교 재료공학과

Effect of Electrolytic Concentration on Frictional Behavior of Single Crystal Silicon

Dae-Soon Lim

Dept. of Material Science, Korea University

Abstract—The Frictional behavior in single crystal (111) p-type silicon as influenced by electrolytic solutions have been studied. Linear scratching by diamond indenter was carried out to show the variation of friction between silicon and diamond indenter immersed in electrolytic solutions. The results indicate that concentration of the solutions influence the frictional coefficient. In addition there is a correlation between measured zeta-potential and frictional coefficients. The zeta-potential in various concentrations was measured to estimate the variation of the Peierls energy. The proposed model predicts a minimum frictional coefficient near a concentration of 10^{-3} M/l NaOH in deionized water and explains the chemomechanical effect observed in this study.

1. 서 론

세라믹스 및 Si와 같은 반도체의 사용을 위해서는 drilling, cutting, polishing 등의 과정이 필요하고 이와 같은 기계적인 가공에는 막대한 시간과 에너지가 필요하게 된다. 그리고 가공중에 생긴 결함은 최종제품의 전기적, 화학적, 기계적 성질들에 영향을 주기 때문에 이들 재료의 손상부위 분석을 포함한 tribological 거동의 이해는 경제적인 이유 뿐만 아니라 기술적인 면에서도 중요하다 [1]. 이러한 이유에서 비금속표면성질에 미치는 용액의 영향에 대한 연구는 학문적 관심 뿐만 아니라 실용적인 관심을 끌고 있다. Rebinder[2]에 의해 액체에 의한 고체의 역학적 성질의 변화에 대한 보고가 있는 이래 소위 chemomechanical effect에 대한 실험결과가 많이 보고되었다. Westwood 등[3]은 MgO, soda lime glass, Al_2O_3 등의 경도값이 용액에 따라 변화됨을 보고하였고, Cuthrell 등[4]은 drilling시 용액에 포함된 hydrogen 존재에 따라 표면의 재료손상형태가 달라짐을 보고하였다. Lim 등[5]은 ethanol과 deionized H_2O 등의 액체 분위기에 따라 단결정 Si의 abrasive wear의 양과 마찰 계수에 영향을 미침을 보고하였다. 이러한 현상을 설명하기 위한 가능한 메카니즘으로 표면장력[2], chemost-

ress[6], hydrogen embrittlement[4], oxide removal [7], redistribution of charge carrier[8] 등이 제안되었다. 그러나 복잡한 고체와 액체와의 상호관계가 복잡한 변수를 갖는 마모·마찰현상이 복합적으로 일어나기 때문에 이에대한 이해는 아직도 완전치 못하다.

본 연구에서는 Si을 모델 재료로 NaOH 등의 전해질 용액의 농도가 마찰거동에 미치는 영향을 조사하였다. 마찰시 접촉 표면에서의 deformation은 dislocation을 생성시키고 이것은 전해질과 Si 사이에서 생긴 surface potential과 상호작용이 예상되어 deformation 거동에 영향을 미치는 것으로 생각되기 때문에 model을 제시하여 전해질 용액의 농도가 마찰계수를 변화시킬 수 있음을 설명하고자 하였다.

2. 실험방법

단결정 (111) Si wafer는 반도체 산업 표준규격에 따라 연마표면되었으며 실험을 위해 $77.2 \times 19.3 \times 0.5$ mm³의 크기로 절단되었다. 시편은 10 volume %의 HF에 30초간 담근 후 꺼내 deionized H_2O 에 세척 후 건조시켰다. Scratch 방향과 시편의 <110> 방향이 평행이 되게 하여 NaOH, NaCl과 NaI 이온이 deionized H_2O 에 녹

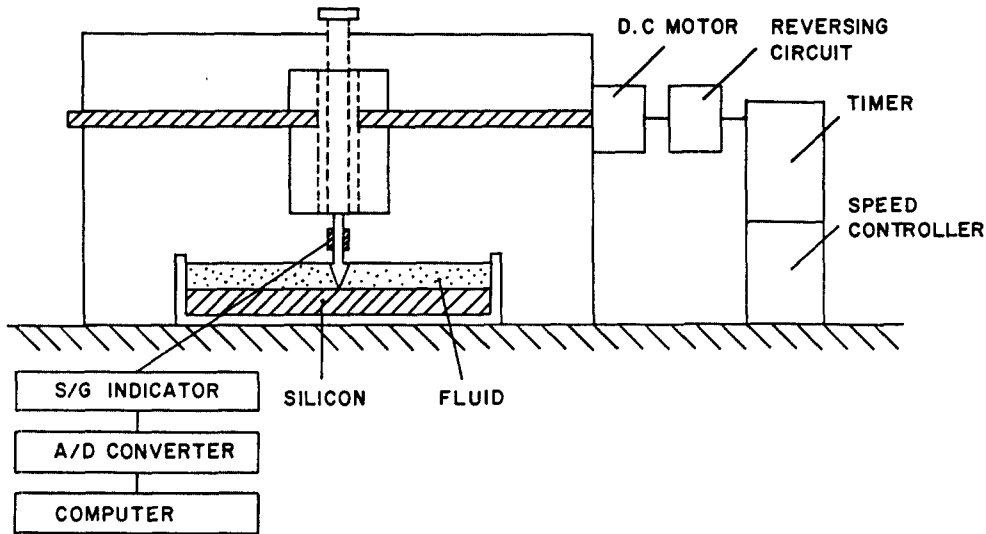


Fig. 1. Schematic diagram of the automated dynamic friction apparatus.

아있는 전해질 용액에서 각각 diamond indenter(팁의 직경 $10\ \mu\text{m}$)에 의해 하중을 받으며 scratch되었다. 이때 용액의 농도는 $10^{-5}\ \text{M/l}$ 에서 $10^{-1}\ \text{M/l}$ 까지로 조절되었다. $0.49\ \text{N}$ 과 $2.28 \times 10^{-2}\ \text{m/s}$ 의 하중과 속도로가 주어졌다. Scratch 중의 tangential force는 Fig. 1의 마찰시험기 개략도에서 볼 수 있듯이 indenter에 부착된 strain gauge의 output이 컴퓨터에 real time으로 input 되어 얻어졌다. 이때 sampling rate는 $50\ \text{data/sec}$ 로 정해졌다. 그러므로 single scratch중 순간 순간의 약 150 data의 마찰계수 값이 얻어졌으며 Fig. 3에서와 같은 마찰계수 값은 이들을 평균한 값이다. Zeta-potential 값을 얻기 위해 상용 zeta-potential 측정기(Malvern사 제품)를 사용하였다. 10^{-1} 에서 $10^{-5}\ \text{M/l}$ 까지의 각각의 NaOH 전해질 용액에 Si wafer를 분쇄하여 만든 Si 분말을 $100\ \text{ppm}$ 정도 분산시킨 후 측정기에 투입한다. 각 농도에 대하여 3번 반복실험하여 zeta-potential 값을 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 diamond indenter의 미끄럼 중의 마찰계수의 전형적인 변화와 미끄럼 실험 후 Si의 재료 손상형태를 보여준다. 그림에서 보여주는 바와 같이 indenter가 움직임에 따라 마찰력은 평균값으로부터 아래 위로 분산됨을 알 수 있다. 이는 미끄럼에 의한 Si의 전자현미경 사진에서도 확인할 수 있는 미시적인 돌기(asperity)와 crack의 생성 때문으로 짐작할 수 있다. Fig. 3은 NaOH, NaCl, NaI 용액의 각기 다른 농도에서 scratch 하였을 때의 마찰계수의 평균값을 나타내고 있다. 용액에 따라

차이는 있으나 전반적으로 특정한 농도에서 최소치를 나타내는 경향을 보이고 있다.

Si 재료와 같은 취성재료에서 abrasion과 같은 마찰 하에서 dislocation의 생성과 이동이 일어날 수 있는가에 대해서는 논란이 있을 수 있으나 Stickler 등[10]은 Si에서 dislocation network을 보여 마찰시에 dislocation이 주요 마모메카니즘으로 관여되었음을 보여줬다. Lim[11]은 본 연구의 실험과 같은 조건으로 diamond indenter에 의한 미끄럼 운동의 결과로 Si은 표면과 subsurface에 cracks와 dislocations이 생성될 수 있음을 전자투과 현미경관찰을 통해 보였다. Tangential force는 여러가지 인자에 의해 발생될 수 있으나 dislocation에 의한 plastic deformation이 주요한 메카니즘의 하나로 작용하는 것이 이미 잘 알려져 있으므로[12, 13] 본 연구에서는 dislocation과 관련된 효과만 고려하기로 하였다. Fig. 4의 개략도는 하중을 받은 indenter에 의해 생성된 crack와 dislocation 등을 포함하는 재료손상부위를 보여주며 space charge의 영향에 따라 dislocation loop가 kink formation 등에 의해 움직일 수 있음을 보여준다. Si은 dislocation을 포함하며 diamond indenter가 소성변화를 하며 움직이기 위해서는 이 전단응력이 dislocation을 움직이기 위한 최소의 힘 즉 Peierls stress 보다는 커야한다. 그런데 Schröter와 Haasen[14]은 만일 반도체와 전해질 용액이 접촉하면 전자, 기공, 이온들 영향에 의해 계면에서 전하의 이동이 발생하고 계면에 space charge 영역을 갖게된다고 보았다. Fig. 5에 surface states의 에너지의 영향으로 음이온과 양이온이 Si 반도체와 전해질 용액의 경계선에서 surface potential을 가지며 space charge la-

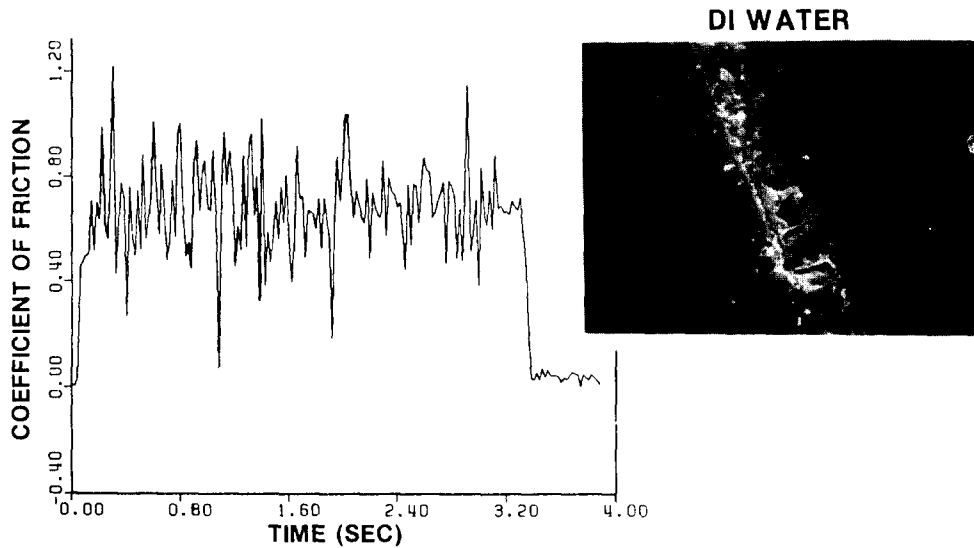


Fig. 2. Typical dynamic coefficient of friction and SEM micrograph of scratched surfaces of silicon.

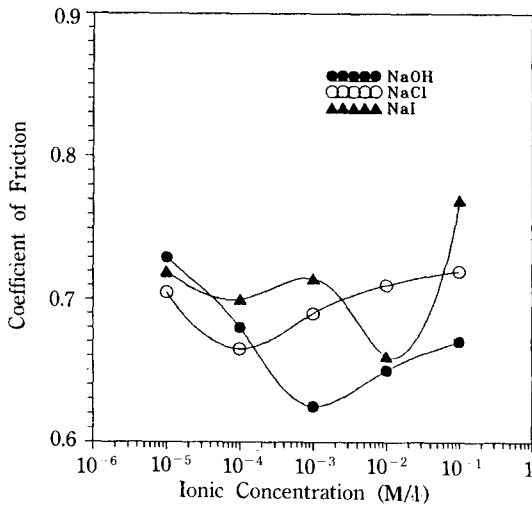


Fig. 3. Effect of ionic concentration on dynamic friction coefficient.

yer를 형성하는 것을 도식적으로 나타냈다. 이와 같이 전해질용액과 Si와의 사이에 생긴 surface charge layer의 영향으로 Peierls stress가 변화된다면 임계분해 전단응력(critical resolved shear stress)이 변화되고 이로 인해 마찰계수의 변화가 예상된다. Dislocation을 움직이기 위한 최소의 힘으로 표시되는 소위 Peierls-Nabarro force는 다음과 같이 나타내진다[15].

$$\tau_{pn} = \frac{2\pi}{b^2} E_{pn} \quad (1)$$

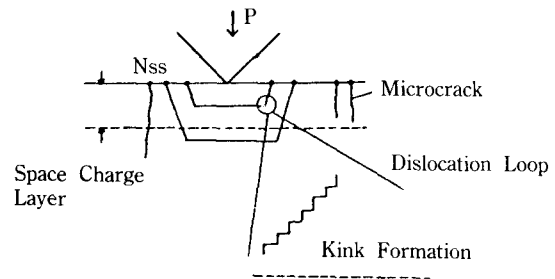


Fig. 4. Schematic model of damage zone and charged dislocation.

여기서 E_{pn} 은 단위 Burgers vector 당의 Peierls-Nabarro force로 Ge과 Si과 같은 경우에 $bE_{pn} \approx 0.2 \text{ eV}$ 이고 Si의 Burgers vector는 $3.83 \times 10^{-10} \text{ m}$ 이므로 τ_{pn} 은 계산될 수 있다.

Surface potential 값은 실험적으로 측정된 zeta-potential 값이 종종 사용된다. Zeta-potential 측정결과를 Yost 등[9]의 연구에서 측정된 NaCl 전해질 용액과 Si 입자 사이의 값과 비교하여 Fig.6에 나타냈다. 그림에서 보여주는 것과 같이 10^{-3} M/l 과 10^{-2} M/l 부근의 농도에서 NaCl과 NaOH 전해질 용액이 최소가 되는 경향을 보이고 있다. Schröter 등의 주장은 이와 같은 surface potential은 dislocation mobility에 영향을 미친다는 것이다. Haasen[15]도 potential energy의 영향으로 kink formation 에너지가 감소되어 외부의 potential이 0일 때 Peierls potential의 주에너지원인 kink formation 에너지가 최대가 되고 negative나 positive charge의 경우는 최소가

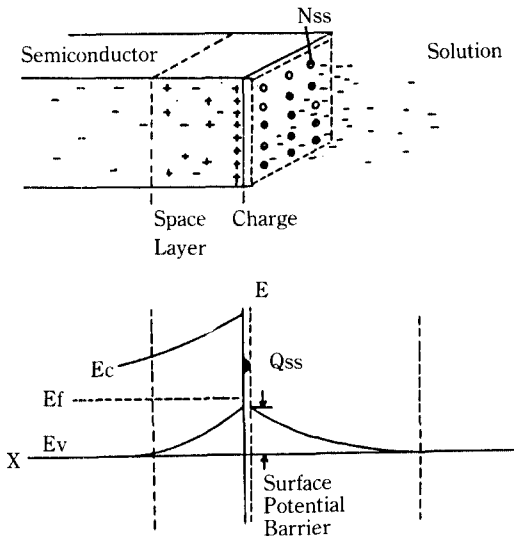


Fig. 5. Schematic diagram of space charge layer. Space charge layer was induced by charge carriers in the semiconductor and solution.

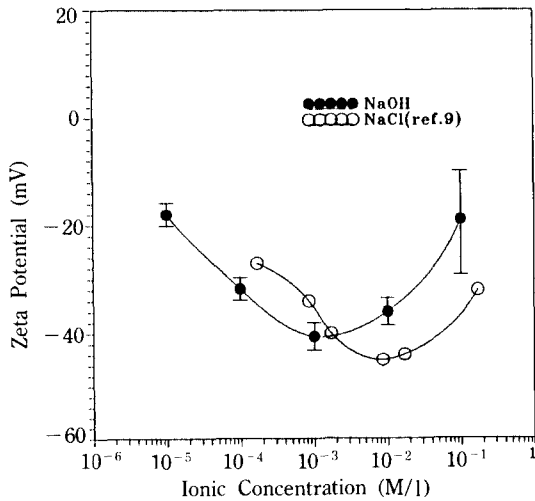


Fig. 6. Variation with ionic concentration of zeta-potential of silicon.

됨을 보여주었다. 그러므로 charged dislocation의 Peierls-Nabarro force는 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$\tau'_{pn} = \frac{2\pi}{b^3} (bE_{pn} - \Delta E) \quad (2)$$

실험으로 측정된 zeta-potential 값은 계면에서 조금 떨어진 곳에서의 potential 값으로 엄격히 말해 계면에서의

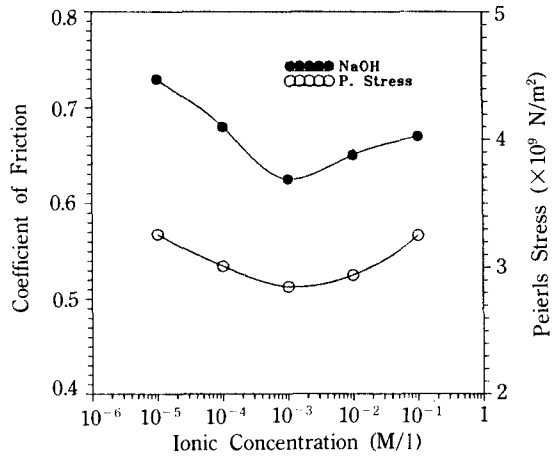


Fig. 7. Effect of NaOH concentration on friction coefficient and estimated Peierls stress.

surface potential 값과는 조금의 차이는 있을 것으로 생각되나 ΔE 에 NaOH 전해질 용액과 Si powder 사이에 생긴 zeta-potential 값의 절대값을 대입하면 charge의 영향에 따른 dislocation을 움직이기 위한 최소의 stress를 계산할 수 있고 Fig. 7의 오른쪽 축에 그 결과를 보였다. 실험적인 마찰계수의 값과 계산된 최소 Peierls-Nabarro stress 값은 농도에 따라 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 전해질 용액의 이온과 Si의 charge carrier 사이에서 생긴 surface potential이 dislocation의 kink formation energy에 영향을 준다. 절대값이 최대 potential의 경우 dislocation을 움직일 수 있는 최소 stress 값을 낮추어 dislocation이 움직이기 쉽게 되기 때문이다.

4. 결 론

본 연구의 결과를 요약하면 단결정 Si와 diamond indenter 사이에서도 마찰계수가 NaOH, NaCl, NaI 전해질 농도에 따라 변하는 chemomechanical 효과가 시험적으로 관찰되었다. 10⁻³ M/l 전해질 농도부근에서 최소 마찰계수와 최대 zeta-potential 값이 얻어졌다. 이러한 현상을 설명하기 위하여 전해질 농도에 따른 potential 값의 변화에 의해 Peierls-Nabarro force가 얼마만큼 영향을 받게 되는가를 계산하였다. 계산 결과는 최대 potential 값을 갖는 농도에서 kink formation 에너지를 최대로 감소시켜 Peierls stress를 낮추어 plastic deformation이 쉽게 일어나게 하는 소위 softening 효과를 예측하고 있다. 이와 같은 효과로 diamond indenter가 진행하는데 따른 저항력의 척도인 마찰계수가 전해질 농도에 의존하게 됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C.P. Chen and M.H. Leipold, Proc. of the 15th IEEE Photovoltaic Specialisits Conf., (1981) 1122.
2. P.A. Rebinder, Proc. 6th Phys. Conf., State Press, Moscow, (1928) 29.
3. A.R.C. Westwood and D.L. Goldheim, J. Appl. Phys., 39(7), (1968) 3401.
4. R.E. Cuthrell, J. Mater. Sci., 14(1979) 612-618.
5. D.S. Lim, J. Mater. Sci., 23(1988) 2607-26126.
6. M. Cifton and E. Saibel, Wear, 88(1983) 23.
7. A. Andrade, Nature London, 2 164(1949) 536.
8. J.S. Ahearn, J.J. Mills and A.R.C. Westwood, J. De Physique, 40(6), (1979) c6-173-176.
9. G.H. Yost and W. Williams, J. Am. Ceram. Soc., 61(3-4), (1978) 139.
10. R. Stickler and G.R. Booker, Phil. Mag., 8(1963) 859.
11. D.S. Lim, Ph. D. Thesis, University of Illinois at Chicago, (1986).
12. D.S. Lim, Y.K. Park, J.J. Lee, H. Moon, Wear, 147 (1991) 135-144.
13. P. Heilmann and D.A. Rigney, Wear, 72(1981) 195-217.
14. W. Schröter and P. Haasen, Surface Effects in crystal Plasticity, R.M. Lantasion and J.T. Fourie (eds), Noordhoff-Leyden, (1977) 681.
15. P. Haasen, Phys. State Sol. (a), 28(1975) 145.