

나노스크래치와 HF 식각을 병용한 보로실리케이트 요/철형 구조체 패턴 제작 기술

윤성원#, 강충길*

Fabrication Technique of Nano/Micro Pattern with Concave and Convex Structures on the Borosilicate Surface by Using Nanoscratch and HF etching

Sung Won Youn# and Chung Gil Kang *

ABSTRACT

The objective of this work is to suggest a maskless pattern fabrication technique using the combination of machining by Nanoindenter® XP and HF wet etching. Sample line patterns were machined on a borosilicate surface by constant load scratch (CLS) of the Nanoindenter® XP with a Berkovich diamond tip, and they were etched in HF solution to investigate chemical characteristics of the machined borosilicate surface. All morphological data of scratch traces were scanned using atomic force microscope (AFM).

Key Words: Nanoscratch(나노스크래치), Borosilicate (보로실리케이트), Lithography (리소그래피)

1. 서론

NEMS/MEMS 부품의 발달과 더불어 실리콘, 유리 등과 같은 재료들에 대한 고정밀도의 초미세 가공기술의 중요성이 증대되고 있다. 특히, 유리재료의 경우 디스플레이산업과 생명과학산업의 급속한 발전과 함께 저가의 초정밀가공 기술이 요구되고 있다.

유리, 실리콘 및 세라믹 등의 경취성 (hard-brittle)재료의 절삭가공에 있어서, 날카로운 팁끝을 가지는 공구에 의하여 초미소절삭을 하면, 소성변형이 주로 발생하는 재료제거기구가 성립된다. 이 결과 크랙과 같은 취성파괴에 의한 결함이 없고

양호한 가공표면을 얻을 수 있음이 보고 되고 있으며, 이러한 가공법을 경취성 재료의 연성모드 가공 (ductile-regime machining)¹⁻⁵ 이라고 부른다. 이러한 연성모드 나노가공은 원자력간 현미경을 이용한 단결정 실리콘 웨이퍼의 나노가공 공정에도 응용되고 있으며, 정적/동적 스크래치 기술을 예로써 들 수 있다⁶⁻⁹. 나노가공에서 나노 프로브 기반기술이 유용하게 사용되는 이유는 10nm 이하 정밀도의 구조체의 제작이 가능하고, 공정이 간단하며 초기장비설치 및 장비가동에 드는 비용이 매우 저렴하기 때문이다^{6,8}.

나노프로브를 이용한 기계적 나노 가공에서 고품질의 가공 면을 얻기 위해서는, 가공 깊이를

접수일: 2003년 10월 1일; 게재승인일: 2004년 1월 9일
교신저자: 텍소/레오성형연구소(NRL), 부산대 정밀기계공학과
Email: yswonny@pusan.ac.kr, Tel. (051)510-1455
* 부산대 기계공학부, 정밀정형 및 금형가공연구소 (ERC/NSDM)

임계 깊이 (critical depth) 이상으로 함으로써 연성 영역 가공을 실현할 수 있는 실리콘이나 규산염 재료 (silicate based material)와 같은 경취성 (hard-brittle) 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 나노/마이크로 기술 분야에서 널리 쓰이는 가장 대표적인 규산염 재료는 보로실리케이트 (borosilicate = Pyrex glass)이며 실리콘과의 접합, 나노 임프린트용 몰드 재료, 의료용 기기 등에 사용된다¹⁰⁻¹².

나노/마이크로 가공 공정에서 나노인텐테이션의 스크래치 공정(이하, 나노스크래치)을 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 나노스크래치 옵션을 나노/마이크로 머시닝 기술에 응용하기 위한 기초연구를 수행하였다.

본 연구에서는 스크래치 시험을 통하여 보로실리케이트 (파이렉스 7740)의 연성모드 나노 가공에 적합한 수직 하중 및 가공 깊이를 조건을 조사하였다. 나노스크래치 된 보로실리케이트의 AFM 관찰을 통하여 비정질 재료의 변형거동을 조사하였다. 또한, 나노스크래치 된 보로실리케이트의 식각 특성을 마스크리스 패턴 가공에 응용하였다.

본 연구에서 얻어진 결과는 실제 나노/마이크로 가공조건을 결정할 때 기초자료로 쓰일 수 있을 것이다.

2. 가공방법 및 장치

패턴 가공 실험을 위하여 미국 MTS (Material Testing System)사에서 제작된 나노인텐터® XP 의 일정하중스크래치(CLS)옵션이 사용되었다. 가공 팁으로는 팁 끝 반경이 >40 nm 로 알려진 다이아몬드 Berkovich 팁이 사용되었다. 시편 표면의 관찰에는 PSIA 에서 제작된 AFM 장비인 XE-100 이 사용되었다.

Fig. 1 (a)는 실험공정을 나타내고 있으며 CLS, 식각실험 및 시편표면관찰은 정상적인 대기 환경하에서 이루어 졌다. 시편의 세척 및 식각 공정을 위해서 초음파 세척기가 사용되었다. Berkovich 팁의 형상 및 치수와, 기호 Φ 의 의미는 Fig. 1 (b)에 나타나 있다. 스크래치 후에 수행되는 포스트 프로파일은 스크래치 된 표면을 매우 낮은 하중으

로 다시 스크래치 함으로써 탄성회복 후 소재의 최종 잔류 깊이를 측정하는 역할을 한다. 포스트 프로파일에 의하여 스크래치 된 표면이 변형되는 것을 방지하기 위하여 기본 설정 값인 100 μN (default value)보다 훨씬 낮은 값 설정하였다.

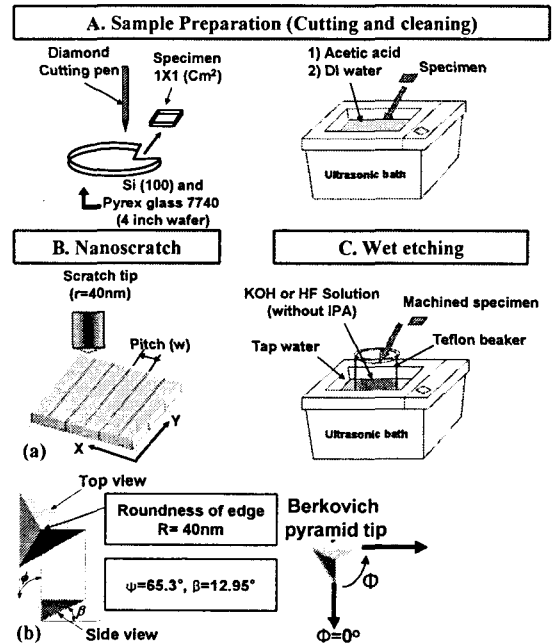


Fig. 1 Schematic diagram of (a) experimental procedure and (b) Geometry of scratch tip and meaning of symbol Φ and θ

Table 1 Ductile mode nanomachining conditions

Normal load (L_n , mN)	Scratch rate (S_s , $\mu\text{m/s}$)	Φ ($^\circ$)	Post profile load (L_p , μN)
0.4 - 10 (default: 5)	10	0	0.1 μN

2.1 비정질 보로실리케이트

0.5 mm 두께의 Pyrex 7740 (80.9wt.%SiO₂-12.7B₂O₃-2.3Al₂O₃-4.0Na₂O₃-0.04K₂O₃-0.03Fe₂O₃) 이 사용되었으며, CLS 에 의한 연성모드 가공실험 조건 Table. 1 과 같다. Pyrex 7740 은 열팽창계수가 실리콘과 거의 같기 때문에, MEMS 분야에서는 실리콘

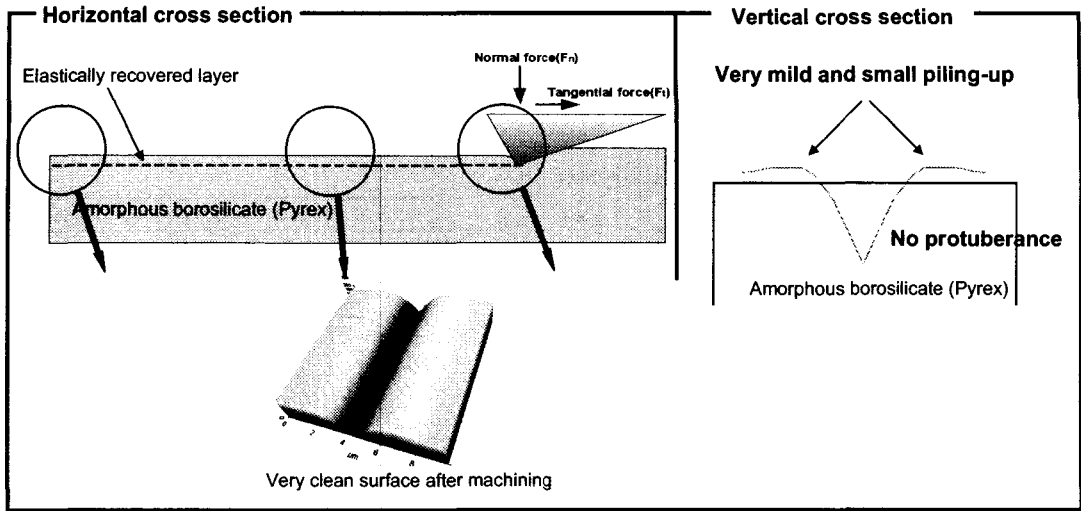


Fig. 2 Nanodeformation behavior of amorphous borosilicate ductile regime nanomachining by CLS experiments

콘 웨이퍼와의 분당 (anodic or fusion bonding)소재로 널리 쓰이고 있다^{10,11}. 보로실리케이트는 등방성 비정질 소재이므로 임의 방향으로 가공을 하였다. CLS 에 의한 가공 후 시편은 10 wt. % HF 용액에서 20 분간 식각 되었다.

3. 결과 및 토론

3.1 보로실리케이트의 연성영역 나노 변형 거동

본 논문의 연구자들은 앞서의 연구에서 보로실리케이트의 연성영역 나노가공시 발생하는 소재의 변형거동에 대해 조사한 바가 있으며, Fig. 2 에 연구결과를 도시하였다.

Fig. 2 는 연성영역 나노가공시 발생하는 비정질 보로실리케이트의 변형거동을 나타내고 있다. 실험은 Table 1 의 실험조건에서 수행되었다. 보로실리케이트와 같은 낮은 E/Y 값을 가지는 비정질 재료는 싱킹-인이 주로 발생한다고 보고된 바 있다¹³. 파일-업은 거의 관찰되지 않았으며, 매우 깨끗한 가공표면을 나타내고 있다. 위와 같은 비정질 보로실리케이트의 나노 변형 특성은 연성영역 나노가공에 있어서 큰 장점으로 판단된다.

3.2 일정하중 스크래치에 의한 V-groove 패턴 가공

가공깊이가 낮은 경우에는 수직하중이 매우 큰 경우라도 균열이 발생하지 않는다. 반면에 절삭깊이가 큰 경우에는 스크래치 면 양쪽에 측면균열이 발생되며, 절삭 깊이의 증가와 더불어 chip 발생량이 증대된다. 또한, 측면균열뿐만이 아니라 스크래치된 부분의 밑으로 발생하는 Median 균열도 발생될 수 있다⁴.

가공깊이의 감소에 따른 절삭기구의 취성모드에서 연성모드로의 천이는 가공영역에 있어서의 응력상태의 변화에 기인한다. 즉, 가공깊이가 깊은 경우 팁선단부 방향 하부의 인장응력이 지배적이 되어 가공방향의 전방하부에 크랙이 발생하기 쉽다. 또한, 가공깊이가 감소함과 더불어 가공선단부 상부의 전단응력이 지배적이 되어, 전단슬립이 발생한다. 즉, 가공깊이의 감소와 더불어 가공선단부에 생성되었던 인장모드의 균열이 전단모드로 천이된다는 것이다⁵.

Fig 3 은 수직하중의 변화에 따른 나노스크래치에 의하여 형성된 그루브의 수직단면 형상을 나타내고 있다. 수직하중과 스크래치 속도는 각각 0.4, 0.6, 0.8, 1, 3, 5, 10 mN 와 10 μ m/sec 로 설정하였으며, 스크래치 시작과 종료 시의 하중 조건을 동일하게 설정하였다.

Fig. 4 는 그루브의 AFM 종단면 사진을 나타내고 있다. 예측할 수 있는 바와 같이 그루브의 폭과 깊이는 수직하중의 감소와 더불어 감소하였다.

예를 들면, 수직하중이 5 mN 인 경우 그루브의 높이와 폭은 각각 60 nm 와 1 μm 였다. 수직하중의 감소에 의한 그루브의 치수 조절에 있어서는 다이아몬드 팁끝과 시편표면과의 탄성접촉 현상이 문제가 될 수 있다. 현재 제작 가능한 나노인덴터용 Berkovich 다이아몬드 팁끝의 반경은 최소 약 40 nm 이다. 즉, 40 nm 반경을 가지는 구형의 팁끝과 소재표면의 탄성접촉현상에 의하여 소성가공양이 현저하게 감소하게 된다. 이러한 크기효과 (Indentation size effect)는 나노인덴테이션 시험에서 압입깊이에 따른 경도 값의 변화로 조사될 수 있다¹⁴. 따라서, 나노인덴테이션 실험을 통해 크기효과를 무시할 수 있는 임계 가공 깊이를 측정한다면, 유효 가공 가능 깊이를 예측할 수 있을 것이다.

또한, 다이아몬드 팁의 마모도 문제가 될 수 있다. 나노스크래치 실험에서는 나노인덴테이션 실험에 비하여 현저한 팁의 마모가 발생되기 때문이다. 참고로, 본 연구에 사용된 Berkovich 팁의 끝단부를 AFM 으로 측정해 본 결과 약 100-150 nm 였다. 측정된 팁은 약 1 년간 나노인덴테이션 및 나노스크래치 실험에 사용되었다. 팁의 초기 반경은 측정되지 않았으나 MTS 사에 따르면 약 40 nm 이다.

Fig. 5 는 CLS 실험 중 실시간으로 측정된 스크래치 길이-압입깊이 곡선을 나타내고 있다. 탄성회복 후의 최종 가공깊이를 알 수 있으며 또한, 포스트 프로파일 (post profile)곡선으로부터 가공 중 발생하는 소재의 탄성회복량을 알 수 있다.

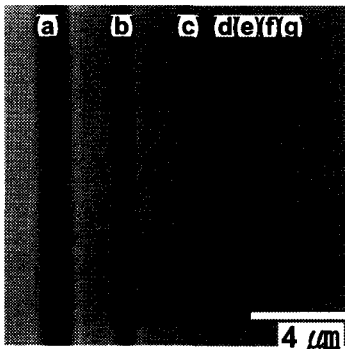


Fig. 3 The AFM image of 7 grooves machined on the borosilicate surface by CLS experiments

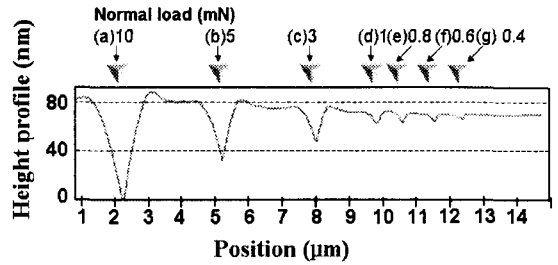


Fig. 4 The vertical cross-sections of 7 grooves machined by CLS experiments

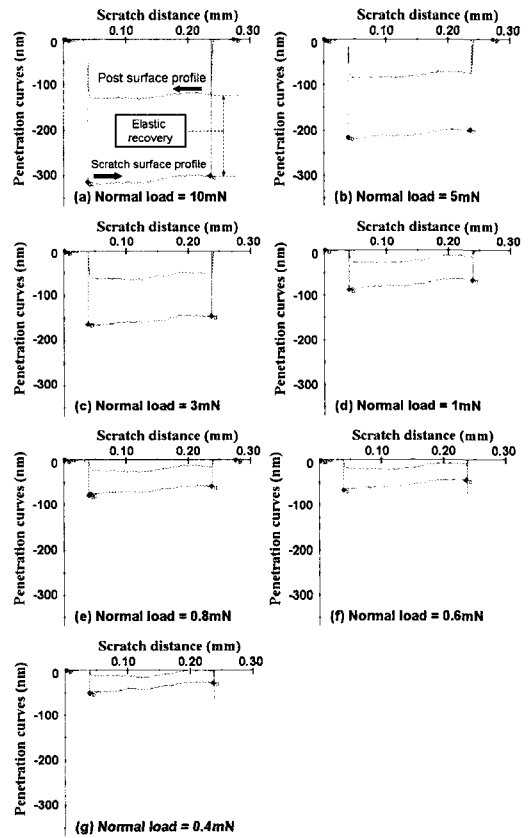


Fig. 5 The horizontal cross-section profiles of the 7 grooves machined by CLS experiments

Fig. 4 - Fig. 5 에서 조사한 데이터를 토대로 샘플 그루브 패턴을 가공하였다. 나노인덴터 XP 시스템을 이용한 스크래치 실험

에서는 팁의 위치는 고정되고 대신에 샘플 트레이가 이동한다. 또한, 샘플트레이의 이동은 리드-스쿠류 방식으로 이루어지기 때문에 정밀도 측면에서 한계가 있다. 나노인텐터의 샘플트레이의 위치 정밀도는 1.5 μm 이다. 정확한 제어가 가능한 패턴 피치를 조사하기 위하여 CLS 실험을 실시하였다.

Fig. 6 과 Fig. 7 은 각각 CLS 실험에 의하여 가공된 패턴의 AFM 사진과 단면분석결과를 나타내고 있다. 실험조건은 Table 1 과 같으며, 패턴 피치와 하중이 변화되었다. Fig. 6 (a)와 Fig. 7 (a)는 수직하중과 패턴피치가 각각 5 mN 과 5 μm 인 시편을 나타내고 있다. 패턴피치가 전체적으로 균일하였고, 깨끗한 가공표면을 나타내고 있다. Fig. 6 (b)와 Fig. 7 (b)는 수직하중과 패턴피치가 각각 5 mN 과 1.5 μm 인 시편을 나타내며, 선폭 및 패턴 피치가 균일함을 알 수 있다. 반면에 Fig. 6 (c)와 Fig. 7 (c)는 수직하중과 패턴피치가 각각 1 mN 과 600 nm 인 경우인데 패턴 피치가 일정치 않음을 알 수 있다.

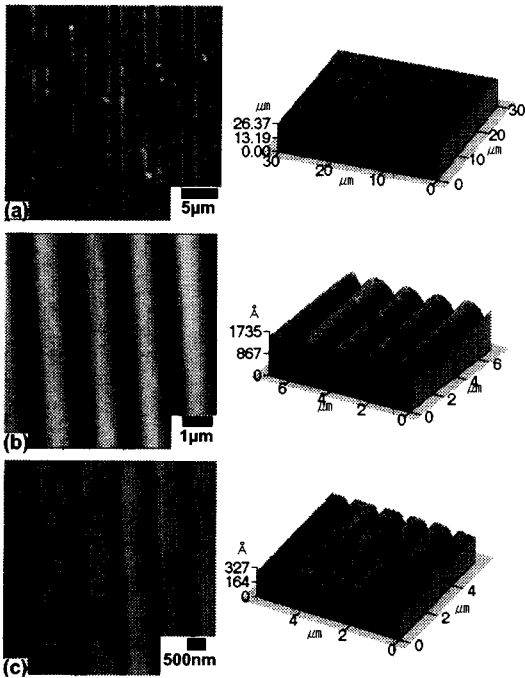


Fig. 6 V-groove patterns machined by the CLS under the normal load of 5 mN with the line pitches of (a) 5 μm , (b) 1.5 μm , and (c) 600 nm

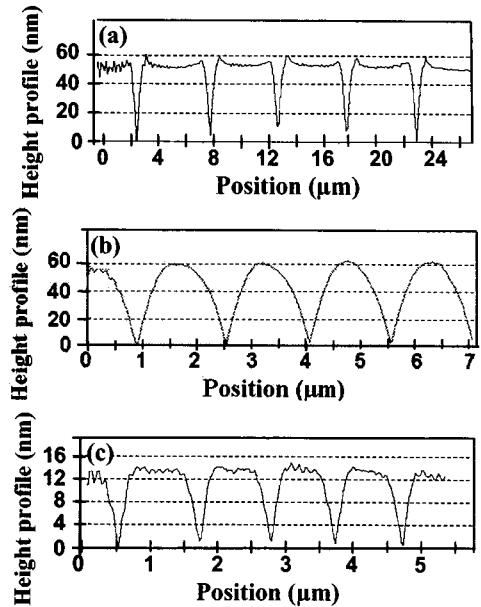


Fig. 7 Section profile of sample groove patterns machined under the different normal load and pitch

3.3 나노스래치 된 비정질 보로시리케이트 표면의 식각마스크 효과

단결정 실리콘 소재의 경우, 나노스크래치에 의하여 실리콘 표면에 형성된 가공변질층(비정질의 산화층)이 KOH 용액에 대한 식각마스크 역할을 함이 보고된 바 있으며, 마스크리스 나노가공 기술에 응용된 바 있다^{15,16}. 또한, 본 논문의 저자들도 앞서의 연구에서 나노스크래치 된 실리콘의 KOH 용액 내에서의 식각마스크 효과를 마스크리스 나노/마이크로 패턴가공에 응용 하였다¹⁷. 위는 나노스크래치에 의하여 소재표면에 발생된 화학조성적 변화를 나노가공에 응용한 예를 나타내고 있다.

반면에, 보로실리케이트 표면에 형성된 가공변질층의 식각마스크 효과에 대한 연구결과는 발견되지 않고 있다. 그러나, 비정질 소재 표면에 부하되는 하중이 결정구조 변화에 미치는 영향은 보고된 바가 있다. 예를 들면 Kim 들은¹⁸ Zr-17.9Cu-14.6Ni-10Al-5Ti 조성을 가진 유리금속의 나노인텐테이션 실험을 통해 임계 가압력 조건에서는 상온에서도 나노결정화가 발생한다고 보고하였다.

스크래치 공정과정 중에 소재에 가해지는 압

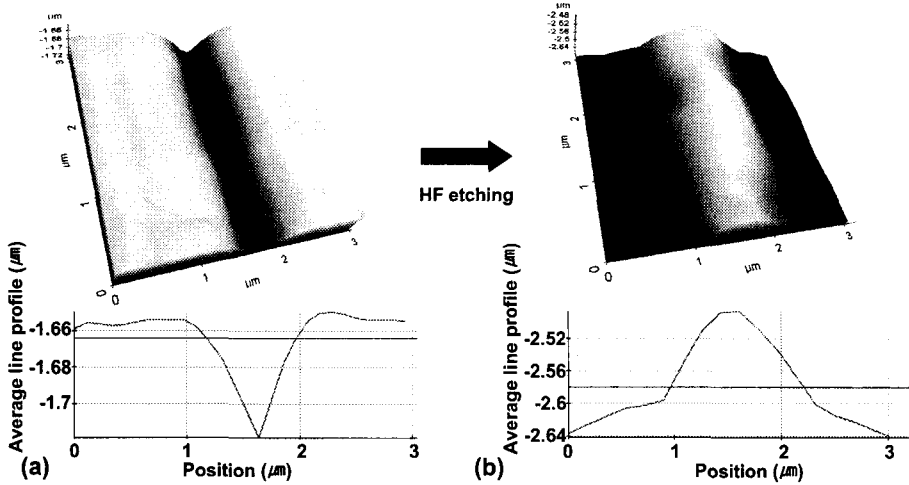


Fig. 8 AFM images and cross section profile of borosilicate surface; (a) after nanoscratch (b) after HF etching

력 및 마찰에 의해 결정학적 화학조성상에 변화가 있을 것으로 가정하고 HF 용액에서 식각 실험을 실시 하였다.

일반적으로 불화수소산 (HF)은 보로실리케이트의 침출 (leaching) 실험, 다공질 보로실리케이트 제조, 또는 등방성 식각 공정에 사용된다. Greillat는 50% HF 용액에서의 보로실리케이트의 등방성 식각을 통해 마이크로유로를 제작한 바 있다¹⁰. 그러나, 실제 보로실리케이트의 식각공정으로는 플라즈마 식각과 같은 건식 식각기술이 주로 사용된다. 그 이유는 소재가 등방성이기 때문에 습식 식각기술에 의해서는 중형비 조절이 어렵고 산성 용액에서 비정질 상 분리 (amorphous phase separation, APS)^{19, 20}가 발생하기 때문이다. 산성용액에서 침출시 발생하는 APS는 침출 실험 후 표면에 형성되는 물방울 모양 (droplet)으로 확인될 수 있다.

그러나, HF는 보로실리케이트의 주성분인 SiO₂를 잘 식각 시키므로 본 연구의 목적인 나노스크래치 된 보로실리케이트 표면의 식각 마스크 효과를 조사하는데 사용되었다. HF 농도 조건은 10 wt. % 로 매우 낮게 설정하였다.

5 mN의 수직하중조건과 Table 1의 실험조건으로 스크래치 된 비정질 보로실리케이트 시편이 10 wt. % HF 용액에서 20 분간 식각 되었다 (Fig. 8). 식각 실험은 HF 용액과 시편이 담긴 테프론 비커를 수도물이 담긴 초음파세척기에 넣어 실시하였으며, 가열은 하지 않았다.

Fig. 8 (b)는 HF 식각 후 시편의 AFM 사진을 나타내고 있다. Fig. 8 (a)의 AFM 사진과 비교해 보면 시편 표면의 형상이 역상 구조가 되어 있음을 알 수 있다. 위 결과는 보로실리케이트 표면에 형성된 가공변질층이 HF 용액에 대한 충분한 식각 마스크 역할을 함을 나타내고 있다. HF 용액은 SiO₂를 잘 식각 시키며 보로실리케이트는 약 80 wt. %가 SiO₂로 구성되어 있다. 따라서 나노스크래치 된 보로실리케이트 표면이 HF 용액에 대한 식각 마스크로써 작용하므로 주위의 SiO₂가 식각되면서 상대적으로 가공된 표면의 높이가 증가한 것이다. 다이아몬드 팁과 소재표면의 접촉부에 화학 조성상의 변화가 있었을 것으로 판단되나, 자세한 분석은 추후 연구에서 수행하고자 한다.

보로실리케이트 표면에 형성된 가공변질층의 식각마스크 효과를 이용하여 샘플 철 (convex)형 구조체 패턴을 제작하였다. 시편표면에 Table 1의 조건으로 5개의 그루브를 가공한 후 (Fig. 9 (a)), 10 wt. % HF 용액에서 20분간 식각 시켰다 (Fig. 9 (b)).

Fig. 10의 AFM 종단면 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 폭과 깊이가 각각 1μm와 60nm인 그루브가 식각 후에는 폭과 높이가 각각 1μm와 160nm인 철 (convex)형 구조체로 변화하였음을 관찰할 수 있다. 또한, 식각 후 보로실리케이트 표면에는 물방울 모양의 용기들이 관찰되는데, 이는 Fig. 11의 AFM 사진에서 관찰할 수 있듯이 비정질 상 분리에 의해 형성된 물방울 모양의 표면 용

기 (APS droplet)로 판단된다.

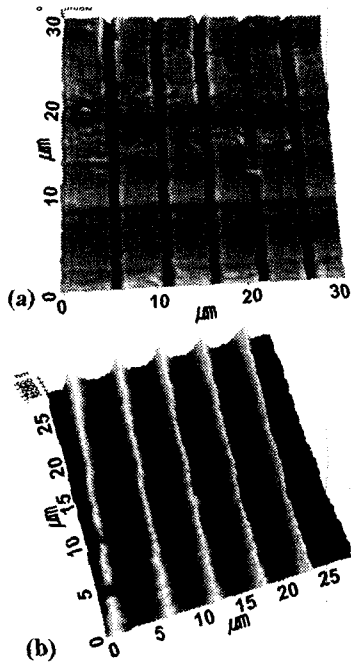


Fig. 9 Shape variation of the (a) machined grooves on borosilicate (b) after etching in the 10 wt.% HF solution for 20mins

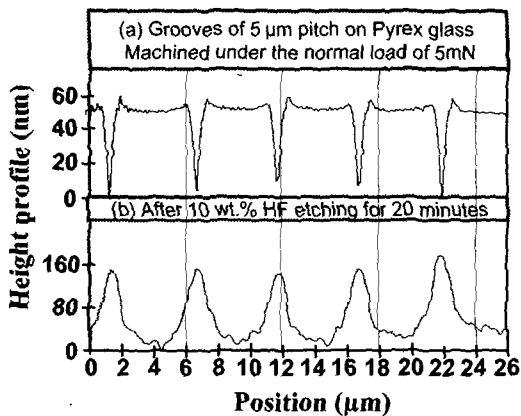


Fig. 10 Section profile change of grooves before and after HF wet etching

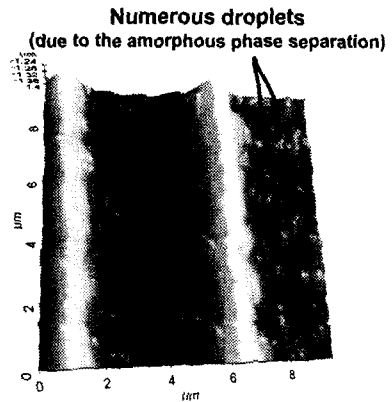


Fig. 11 Surface of the borosilicate after 10 wt.% HF wet etching showing the numerous droplets due to the amorphous phase separation

4. 결론

Nano indenter® XP 의 일정하중 스크래치 옵션과 HF 식각 기술을 병용하여 극미세 패턴을 제작하였다. 보로실리케이트의 나노변형거동은 일반적인 탄소성변형 모델과 거의 일치하였으며, 매우 깨끗한 가공표면을 나타내었다. 수직하중 조건 (0.4, 0.6, 0.8, 1, 3, 5, 10 mN)에 따른 그루브의 폭 및 깊이의 변화를 정량적으로 조사하였다. 또한, 수직하중과 가공속도조건이 각각 5 mN 과 10 μm/s 인 조건으로 가공된 보로실리케이트 표면을 10 wt. % HF 용액에서 20 분간 식각시킨 결과 폭이 1 μm 이고 높이가 12 nm 인 구조체를 얻을 수 있었다. 위의 결과로부터 나노스크래치 된 보로실리케이트의 표면에 가공변질층이 생성되어 식각 마스크로써 충분한 역할을 함을 알 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 구조체의 중형비는 매우 낮으나, 건식식각 기술을 이용한 이방성식각을 실시한다면 중형비를 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 부산대학교 정밀정형 및 금형가공 연구센터 (ERC/NSDM)를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원에 의한 연구비와 “나노인텐데이션을 이용한 극미세패턴의 Maskless 제작 기법 개발”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shapiro, K. Li., Li, J. C. M., "Scratch test of soda-lime glass," *Acta mater.*, Vol. 46, No. 15, pp. 5569-5578, 1998.
2. Shibata, T., Fuji, S., Makino, E. and Ikeda, M., "Ductile-regime turning mechanism of single-crystal silicon," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 18, No. 2/3, p. 130, 1996.
3. Yan, J. Syoji, K., Suzuki, H., Kuriyagawa, T., "Ductile regime turning of single crystal silicon with a straight-nosed diamond tool," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 64, No. 9, pp. 1345-1349, 1998.
4. Yoshino, M., Kitamura, G., Ogawa, Y., "Ductile mode machining of hard-brittle materials under high hydrostatic pressure (2nd report) – machining test of hard-brittle materials under high hydrostatic pressure," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 68, No. 10, pp. 1351-1355, 2002.
5. Yan, J., Syoji, K., Kuriyagawa, T., "Chip Morphology of ultra-precision diamond turning of single crystal silicon," *Jap. Prec. Eng.*, Vol. 65, No. 7, pp. 1008, 1999.
6. Chang, W.S., Shin, B.S., Whang, K.H., "Nanoprobe application technologies," *J. Kor. Soc. Prec. Eng.*, Vol. 20, No. 3, pp.5-14, 2003.
7. Zhang, Y., Balaur, E., Manupai, S., Djenizian, T., Boukherroub, R., Schmiki, P., "Nanopatterning of Si (111) surfaces by atomic force microscope scratching of an organic monolayer," *Electrochemistry Communications*, Vol. 5, pp. 337-340, 2003.
8. Sung, I. H., Yang, J. C., Kim, D. E., Shin, B. S., "Micro/nano-ribological characteristics of self-assembled monolayer and its application in nano-structure fabrication," *Wear*, Vol. 255, pp. 808-818, 2003.
9. Heyde, M., Rademann, K., Cappella, B., Geuss, M., Sturm, H., Spangenberg, T. and Niehus, H. "Dynamic plowing nanolithography on polymethylmethacrylate using an atomic force microscope," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 72, No. 1, pp. 136-141, 2001.
10. Gretillat, M.A., Paoletti, F., Thiebaud, P., Roth, S., koudelka-Hep, M., de Rooij, N.F., "A new fabrication method for borosilicate glass capillary tubes with lateral inlets and outlets," *Sensors and Actuators*, Vol. A60, pp. 219-222, 1997.
11. Data sheet: Corning 7740 borosilicate Pyrex®, Corning Keramik GmbH and Co., Abraham-Lincoln Strasse 30, D-65189 Wiesbaden, Germany.
12. Hulsenberg, D., "Glasses for microsystems technology," *Microelectronics Journal*, Vol. 28, pp. 419-432, 1997.
13. Anthony C., Fischer-Cripps, "Nanoindentation," Springer, pp. 71-72, 2002.
14. Lu, C.J., Bogy, D.B., "The effect of tip radius on nano-indentation hardness tests," *Int. J. Solids Structures*, Vol. 32, No. 12, pp. 1759-1770, 1995.
15. 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.
16. 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.
17. Youn, S.W, Kang, C.G., "Maskless pattern fabrication on Si(100) surface by using nanoindenter with KOH wet etching," *Scripta Mater.*, Vol. 50, No. 1, pp. 105-109, 2004.
18. 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.
19. Wu, H.F., Lin, C.C., Shen, P., "Structure and dissolution of CaO-ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass (II)," *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol.209, pp. 76-86, 1997.
20. Sigoli, F.A., Kawano, Y., Davolos, M.R., Jafelicci Jr, M., "Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: evidence from micro-Roman spectroscopy," *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol.284, pp. 49-54, 2001.