

변형유기 식각 힐록 현상을 이용한 기계화학적 극미세 Writing 기법에 대한 연구

윤성원[#], 강충길^{*}

A Study of Mechanochemical Hyperfine-Writing Technique Using Deformation Induced Etch Hillock Phenomena

Sung Won Youn[#] and Chung Gil Kang^{*}

ABSTRACT

The purpose of this study is to suggest a hyperfine maskless writing technique by using the nanoindentation and HF wet etching technique. Indents were made on the surface of Pyrex 7740 glass by the hyperfine indentation process with a Berkovich diamond indenter, and they were etched in 50 wt% HF solution. After etching process, convex structure was obtained due to the deformation-induced hillock phenomena. In this study, effects of indentation process parameters (etching time, normal load, loading rate, hold-time at the maximum load) on the morphologies of the indented surfaces after isotopic etching were investigated from an angle of deformation energies. Finally, sample characters were written to show the possibility of the application.

Key Words : Maskless patterning (마스크리스 패터닝), Nanoindentation (나노압입), Deformation induced etch hillock (변형 유기 식각 용기), Pyrex 7740 glass (보로실리케이트), HF etching (불산 식각)

1. 서론

나노/마이크로 기술의 응용범위가 확대됨에 따라 저비용/고정밀도/다품종 소량 생산을 위한 마스크리스 극 미세 가공기술의 필요성이 증대되고 있다.¹ 최근, 이러한 요구조건을 만족시킬 수 있는 공정의 하나로써, 나노프로브 기반 접촉식 가공 기술들이 다양하게 연구되고 있다. 이러한 기술들이 활발히 연구되는 이유는 표면형상 정보를 가공 중에 인식하고 바로 반영시킬 수 있기 때문이다. 반면에,

낮은 생산성, 팁의 마모에 의한 재현성의 저하 등의 문제가 실제 산업으로의 적용을 저해하고 있다. 나노프로브를 이용한 접촉식 가공기술 중 일반적인 방법에는 나노인덴터(Nanoindenter)나 원자력간 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 이용한 나노 압입/스크래치 공정이 있다.²⁻⁶ 나노압입 공정은 스크래치 공정에 비하여 팁의 마모가 매우 적다. 나노압입 공정을 이용한 접촉식 가공에서는 나노인덴터가 AFM 보다 적합한데, 그 이유는 AFM 을 이용하여 가공할 경우 탐침과 시편이 수직이 되기

¹ 접수일: 2004년 12월 28일; 게재승인일: 2005년 5월 13일

[#] 교신저자: 부산대학교 정밀기계공학과

E-mail yswonny@paran.com Tel. (051) 510-1455

^{*} 부산대학교 기계공학부

어려워 슬립과 마찰이 발생하기 때문이다. 이러한 슬립·마찰력은 나노 크기의 하중과 변위의 측정을 어렵게 하는 원인이 된다.⁴ 또한, 캔틸레버 강성의 한계로 인해 하중 범위설정에 한계가 있다. 이러한 단점들은 피 가공소재의 종류와 가공 정밀도를 감소시킨다. 반면에, 나노인덴터의 경우 AFM에 비하여 하중의 범위를 넓게 설정할 수 있으므로 폴리머 뿐만 아니라 실리콘, 유리, 금속 표면의 접촉식 극미세 가공이 가능하다. 또한, 소재의 극미세 변형거동을 정량적으로 이해하는 데 중요한 탄성계수, 경도, 마찰계수, 마찰력뿐만 아니라 탄성회복량, 변형에너지 등을 가공과 동시에 측정할 수 있다.

나노압입 실험에서는 나노 반경을 가지는 압입자를 소재 표면에 압입 시키면서 발생하는 하중과 변위를 측정한다. 이때, 피 측정소재가 경취성 소재이고 압입깊이(하중)가 연성·취성 천이의 임계값보다 낮다면, 연성영역 가공기구가 성립한다.⁷ 재료의 물리적 제거가 아닌 탄소성 변형이 주로 발생하는 가공기구인 연성영역 가공에서, 피 가공 소재 표면은 기계적으로 주어진 만큼 에너지가 상승하게 된다. 일반적으로, 표면에너지가 높은 부분은 화학반응을 쉽게 일으키기 때문에 가공되지 않은 표면에 비하여 식각 속도가 빠르다. 그러나, 여러 가지 단결정 소재를 이용한 식각 실험 결과에 따르면, 기계적으로 가공된 표면은 함몰(pitting) 뿐만 아니라 융기(hillock)됨이 보고 되었다. 융기 현상에 대한 메커니즘은 명확히 밝혀지지는 않았으나, 미시 소성변형에 의한 전위의 발생 및 에너지 상태 변화, 불용성 물질의 생성 및 흡착 등이 그 원인으로 알려져 있다.^{8,9} 그 외에도 변형유기 상변태¹¹⁻¹⁴도 소재의 식각 특성을 변화시키는 한 원인이 될 수 있다.

본 연구의 목적은 이러한 변형 유기 힐록을 제어하고 마스크리스 극미세 패터닝 공정에 응용하는 것이다. 경취성 비정질 유리소재의 나노압입 실험 및 불산용액을 이용한 식각 실험을 통해 소성/탄성 변형에너지¹⁵가 소재의 식각특성에 미치는 영향을 정량적으로 조사하고자 하였다. 인가하중, 최대하중에서의 압입유지시간, 하중인가/제거속도 등의 공정 변수가 소재의 탄성/소성 변형에너지 변화 및 식각특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 식각시간에 따른 소재의 표면조도와 압흔의 표면모습 변화를 조사하였다. 마지막으로 본 공정의 적용

가능성을 평가하기 위하여 샘플 극미세 문자들을 제작하였다.

2. 실험 및 장비

압입공정을 위한 장비로는 나노인덴터(Nanoindenter (R)XP)를 사용하였으며, 피라미드 형상의 다이아몬드 Berkovich 압입자($r=40$ nm)를 사용하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 Berkovich 압입자의 입체도와 광학현미경 사진을 나타내고 있다.

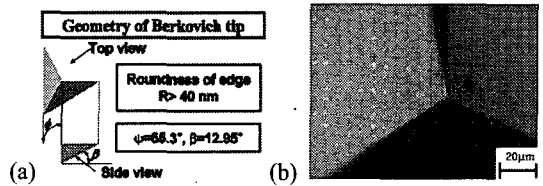


Fig. 1 (a) Drawing and (b) optical scan of the diamond Berkovich indenter used in this study

나노인덴터의 압입자 소재로 널리 사용되는 다이아몬드는 탄소-탄소 결합의 수직 방향에서 가해지는 전단력에 매우 약하므로 스크래치 실험에서는 재료 선정에 주의를 필요로 한다. 그러나, 정수압(hydrostatic pressure)에 대한 저항성은 매우 강하므로 나노압입 공정을 가공에 응용할 경우 거의 모든 종류의 소재를 피 가공재로 이용할 수 있다. 소재로는 0.5 mm 두께의 Pyrex 7740 glass(80.9wt%SiO₂-12.7B₂O₃-2.3Al₂O₃-4.0Na₂O₃-0.04K₂O₃-0.03Fe₂O₃)를 사용하였다. 이 소재는 열팽창 계수가 실리콘과 거의 같기 때문에 MEMS 분야에서는 실리콘 웨이퍼와의 접합(anodic or fusion bonding) 소재로 널리 쓰이고 있다. 그 외에도, 바이오칩 용 유로, 나노임프린트 공정용 몰드 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.¹⁶ 또한, 경취성 재료이므로 연성 영역 가공에 적합하고, 비정질 소재이므로 결정구조에 따른 가공성 차이를 배제할 수 있으며, 화학적으로 안정하므로 나노산화(nano-oxidation)를 이용한 가공법¹⁷과 가공 메커니즘 측면에서 쉽게 구분할 수 있다. 시편의 표면조도와 압흔 관찰에는 C-AFM 장비(XE-100 PSIA)를 사용하였다. (1x1) cm 크기로 절단한 시편을 가공 전후 DI 액에서 세척하였고, 세척 후 AFM으로 측정된 시편의 표면 조도는 약 R_a=5-10 nm 였다. 시편의

표면 가공에는 하중제어 압입실험법을 이용하였으며, 최대인가수직하중(L_N , 이하 수직하중), 하중인가/제거속도(R_L , 이하 압입속도) 및 최대하중에서의 유지시간 (t_H , 이하 압입유지시간)을 변화시키면서 수행하였다. 압입속도(R_L)는 최대하중을 최대하중에 도달하는데 걸린 시간으로 나눈 값이다. 식각액으로 50 wt% 불산 용액을 사용하였다. 식각 공정은 교반 및 가열 없이 식각시간(t_E)을 변화시키면서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 압흔의 식각 특성

압입 공정에 의해 변형된 소재 표면의 식각특성(식각속도, 식각 후 표면모습)을 관찰하기 위하여, Pyrex 7740 glass 표면에 형성시킨 압흔을 50 wt% 불산 용액에서 10 초간 식각시켰다.

Fig. 2 는 식각 전의 압흔의 표면모습을 나타내고 있다. 압입을 위한 최대수직하중은 200 mN 으로 설정하였다. 완만한 파일-업이 관찰 되는데, 이러한 파일-업(싱크-인)의 크기 및 형상은 소재의 E(탄성계수)/ γ (항복강도)값과 가공경화 지수와 밀접한 관련이 있다.¹⁸

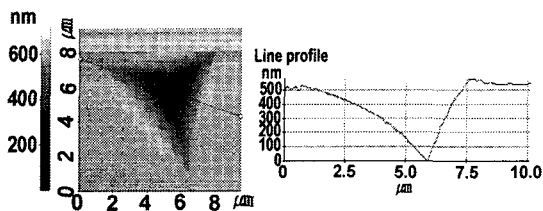


Fig. 2 Pyrex 7740 glass surface after indentation experiment under normal load of 200 mN

Fig. 3 은 식각 후 압흔의 표면모습을 나타내고 있다. 식각 후 압흔이 용기(hillock) 되었는데, 이는 압흔 표면의 식각속도가 다른 표면에 비하여 느렸기 때문에 식각 후 표면의 높이가 상대적으로 증가한 것이다. 또한, 압입자의 모양(Fig. 1)과 용기부의 모양(Fig. 3)이 동일함을 관찰할 수 있었다. 이는 가공 팁의 형상을 변화시킴으로써 다양한 형상(원뿔, 삼각뿔, 사각뿔 모양 등)의 용기구조체를 제작할 수 있음을 나타낸다. 기계적으로 가공된 소재표

면에서 발생하는 식각hillock(etch hillock) 현상은 미소소성변형에 의한 에너지 상태의 변화와 밀접한 관련이 있다. 일반적으로 비정질 소재는 열역학적으로 준 평형상태인데, 이러한 준 평형상의 소재에 에너지를 가하면 상변태가 발생할 수 있다. 이러한 관점에서, 탄소성 변형된 압흔이 변형되지 않은 표면에 비하여 안정한 상태로 변한 원인으로 응력 유기 상변태(stress-induced phase transformation) 또는 변형 유기 상변태(deformation induced phase transformation)를 고려해 볼 수 있다. 최근에는, 여러 연구자들이 나노 압입/스크래치 실험과 TEM, Raman spectroscopy 분석을 통해, 단결정 소재에서의 비정질 층의 발생, 비정질 소재에서 나노결정의 발생 등을 보고 하였다.¹¹⁻¹⁴

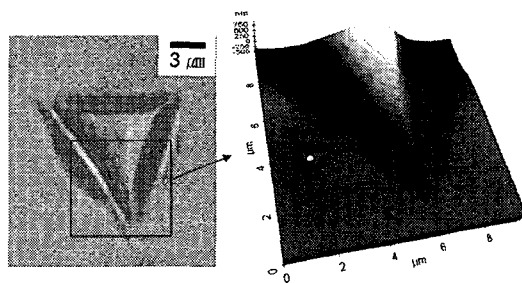


Fig. 3 Indented surface after 50 wt% HF etching for 10 s ($L_N=200$ mN)

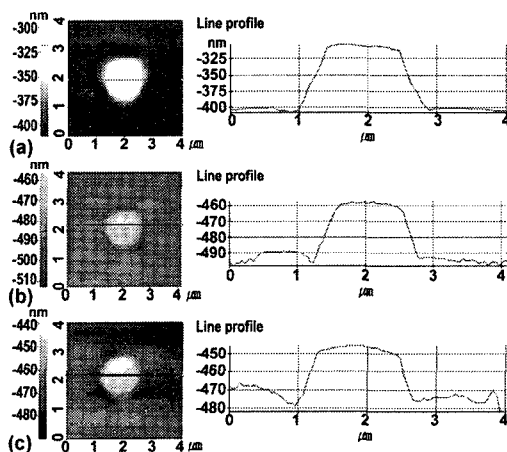


Fig. 4 Morphology change of indented Pyrex 7740 glass surface after 50 wt% HF etching for (a) 5, (b) 10, (c) 15 s ($L_N=15$ mN, $R_L=1$ mN/s)

Fig. 4 는 식각시간(t_E)의 증가에 따른 표면조도와 압흔의 변화를 AFM 을 이용하여 관찰한 것이다. 수직하중 20 mN, 압입속도 1 mN/s 의 동일한 조건에서 3 개의 압흔을 가공한 후 각각 5 초, 10 초, 15 초로 구분하여 식각시켰다. Fig. 3 에서 알 수 있듯이, 식각시간이 증가할수록 표면조도는 $R_a=1, 4, 20$ nm 로 증가하였으며, 용기구조체의 형상은 팁의 형상인 피라미드형에서 원형으로 변화였다. 시편으로 사용한 Pyrex 7740 glass 는 비정질 재료이므로 불산 용액에서 등방성 식각이 진행된다. 용기구조체의 모양이 식각시간이 증가함에 따라 원형으로 변해가는 것은 소재가 등방성의 성질을 지니고 있다는 것을 잘 보여준다. 또한, 산성용액에서의 유리의 침출실험에서 발생하는 비정질 상 분리(amorphous phase separation) 현상도 표면조도 저하의 한 원인으로 판단된다.^{19, 20}

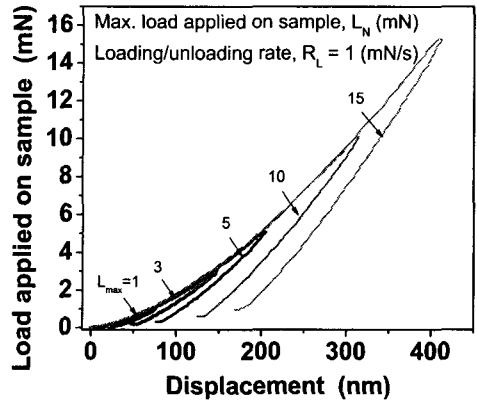
3.2 나노압입 공정 조건의 영향

나노압입 공정에서 소재의 변형에너지는 인가하중 또는 압입깊이에 비례한다. 이러한 변형에너지의 변화가 압흔의 식각특성에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험을 하였다. 수직하중(L_N)은 0.1, 1, 3, 5, 10, 15 mN 로, 압입속도(R_L)는 1 mN/s 로 동일하게 설정하였다.

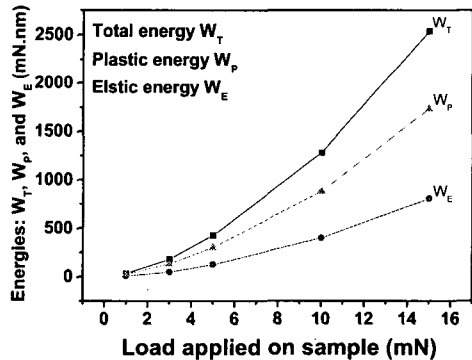
Fig. 5 (a)는 압입실험결과 얻어진 하중-변위곡선을 나타내고 있다. 하중증가에 따른 탄성회복량 [(최대깊이-최종깊이)/최대깊이 × 100 %]의 변화를 Table 1 에 나타내었다. 압입깊이(하중)증가와 함께 탄성회복량은 감소하였는데, 이 결과는 이상적으로 뾰족한 Berkovich 팁을 이용한 Pyrex 7740 glass 의 나노압입 공정의 유한요소해석결과²¹ 와도 경향이 일치한다. 또한, 압입깊이가 매우 얇을 경우에는 압입크기효과 (Indentation Size Effect, ISE)^{18, 22} 의 영향도 포함되었을 것으로 판단된다. 팁 상태를 점검하기 위한 예비실험(Fused silica 의 CSM 실험)의 결과에 따르면 압입깊이가 120 nm 이하 에서는 압입깊이 감소와 함께 경도와 탄성계수가 증가하는 현상, ISE 가 관찰되었다. ISE 의 주 원인으로서는 표면조도, 가공경화, 팁 반경 등이 알려져 있다. Table 1 에서 수직하중이 1 mN 인 경우에는 탄성회복량이 69 % 였는데, 수직하중 1 mN 해당하는 압입깊이는 약 75 nm 였다. 이 경우에는 ISE 의 영향이 포함되었음을 예측할 수 있다.

Fig. 5 (b)에는 Fig. 5 (a)의 하중-변위 곡선을 이용

하여 계산한 변형에너지(총 변형에너지, 소성변형에너지, 탄성변형에너지)를 나타내고 있다.¹⁵ 총 변형에너지는 하중인가곡선의 면적이고, 탄성변형에너지는 하중제거곡선의 면적이다. 또한, 소성변형에너지는 총 에너지에서 탄성변형 에너지를 뺀 값이다. 하중증가와 함께 세 가지 에너지가 모두 증가하였다.



(a) load-displacement curve



(b) Energies-load curves

Fig. 5 Load-displacement and calculated energy under different normal load conditions of (a) 3, (b) 5, (c) 10, (d) 15 mN

Table 1 Relationship between elastic recovery (R_E) and maximum normal load applied on sample (L_N)

L_N (mN)	1	3	5	10	15
R_E (%)	69	63	58	58	56

Table 2 Relationship between elastic/plastic properties and loading rate (R_L)

R_L (mN/s)	2.5	1.7	1.3	1
Depth at max. load (nm)	463.2	452.4	444.9	441.9
Depth after elastic recovery (nm)	189.8	193.3	198.6	207.9
Elastic recovery, R_E (%)	59.2	57.27	55.4	52.9

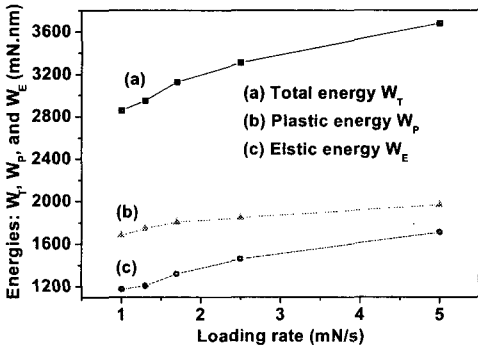


Fig. 6 Relationship between deformation energies and loading/unloading rate measured during indentation experiments ($L_N=5$ mN)

압입시간(R_L)은 가공효율 측면에서 중요한 공정 인자이다. R_L 의 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 5 가지의 다른 압입속도 조건을 설정하였다 (1, 1.3, 1.7, 2.5, 5 mN/s). 이때 수직하중과 압입유지시간은 각각 15 mN 과 1 초로 설정하였다. 압입속도 변화에 따른 탄소성변형거동의 변화를 Table 2 에 정량적으로 나타내었다. 압입속도가 증가할수록 탄성 회복량이 증가함을 관찰할 수 있다.

Fig. 6 은 압입속도에 따른 에너지 곡선의 변화를 나타내고 있다. 탄성에너지의 증가에 의해 전체 변형에너지가 증가한 반면, 소성변형에너지의 변화는 크지 않았다.

Fig. 5 와 Fig. 6 의 실험결과로 얻어진 시편을 50 wt% 불산 용액에서 5 초간 식각시킨 후의 표면모습을 Fig. 7 에 나타내었다. Fig. 7 (a), (b)에서 알 수 있듯이, 0.1 mN 과 1 mN 의 하중으로 가공한 경우에는 힐록을 관찰할 수가 없었다. 이는 앞서 언급한 ISE 효과에 의해 탄성변형이 주로 이루어 졌기 때문으로 판단된다. 즉, 소성변형된 영역이 매우 작기 때문에 식각과정 중에 주위 표면과 함께 빠르

게 제거 된 것으로 판단된다. 반면에, 3-15 mN 의 수직하중 범위에서는, 인가하중 크기의 증가와 함께 용기구조체 크기가 증가하였다(Fig. 7 (c)-(f)). 이는 변형에너지가 증가할수록 가공표면이 더욱 안정화 되었음을 나타낸다. Fig. 7 (g)-(k)는 하중인가속도가 식각 후 구조체 크기에 미치는 영향을 나타내고 있다. 하중인가속도에 관계없이 식각 후 용기구조체의 높이는 95-100 nm 로 일정 하였다. 이는 Table 2 에서 고찰하였듯이, 압입속도는 탄성 변형거동에 비하여 소성변형거동에는 큰 영향을 미치지 않았기 때문으로 판단된다. 가공속도(압입속도)는 공정시간을 단축시킬 수 있는 중요한 인자이면서, 연성-취성 천이거동에도 영향을 미친다.²³ 따라서, 이에 관해서는 추후 더 광범위한 조건에서의 추가 연구가 필요하다고 판단된다.

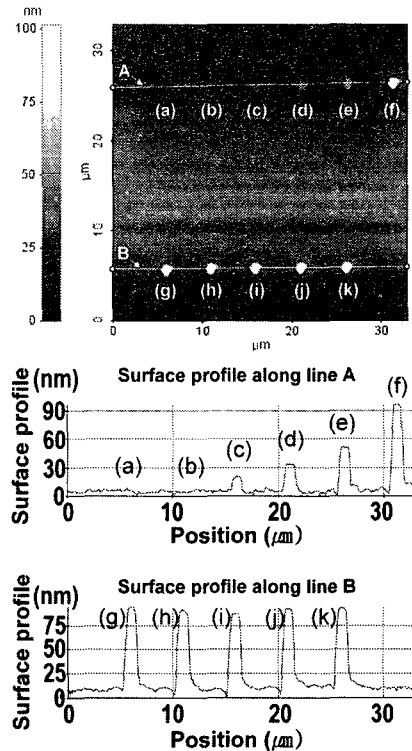


Fig. 7 AFM analysis results of indented surface after 50 wt% HF etching for 5 s, showing the effects of the normal loads (L_N =(a) 0.1, (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10, (f) 15 mN), and loading rate (R_L =(g) 5, (h) 2.5, (i) 1.7, (j) 1.3, (k) 1 mN/s) on morphology of the hillock structures

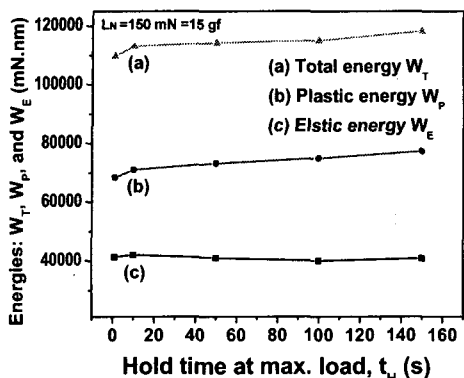


Fig. 8 Effect of hold-time at maximum load (t_H) on the calculated deformation energies ($t_H=1, 10, 50, 100,$ and 150 s, $R_L=1$ mN/s, $L_N=150$ mN)

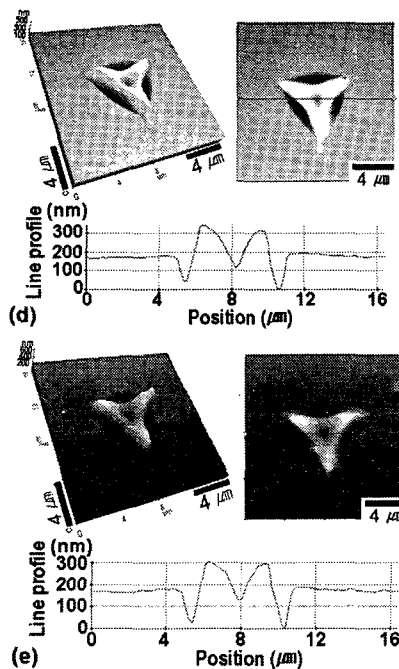
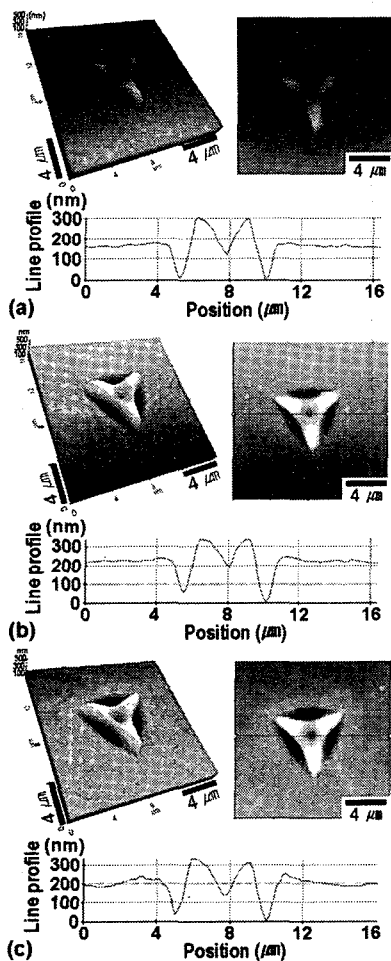


Fig. 9 Effect of hold-time ($t_H=1, 10, 50, 100,$ and 150 s) at the maximum load on the morphology of the indented Pyrex 7740 glass surface after 50 wt% HF etching for 2 s ($R_L=1$ mN/s, $L_N=150$ mN)



압입유지시간($t_H=1, 10, 50, 100, 150$ s)의 변화가 식각힐록 구조체의 크기 및 형상 변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 150 mN의 수직하중 조건에서 형성된 압흔을 불산 용액에서 식각 시켰다. Pyrex 7740 glass의 나노압입 공정에서는 크립과 같은 시간의존적 변형이 거의 발생하지 않으므로 압입유지시간이 증가하더라도 변위-하중 변화에 의한 변형에너지 증가는 적다. 실험결과 얻어진 변형에너지 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 9는 Fig. 8의 실험에서 형성된 압흔들을 50 wt% 불산 용액에서 2 초간 식각 시킨 후의 표면모습을 나타내고 있다. 유지시간의 증가에 따른 뚜렷한 힐록 형상 및 크기 변화는 관찰 되지 않았다.

나노압흔의 식각 특성을 마스크리스 극미세 패터닝 기법에 적용시켰다. 하중제어 압입실험법을 이용하여 Pyrex 7740 glass에 문자를 패터닝 한 후 (압흔 중심 간 거리: $2 \mu\text{m}$, 수직하중: 15 mN, 압입속도: 1 mN/s) 50 wt% 불산용액에서 5 초간 식각 시켰다.

이러한 문자패턴은 변형유기 식각hillock 현상의 기초적인 응용 사례이며, 스크래치모드를 이용한 선형 용기구조체 제작기술과 병용한다면 다양한 형상을 가진 패턴을 가공할 수 있을 것으로 기대된다.

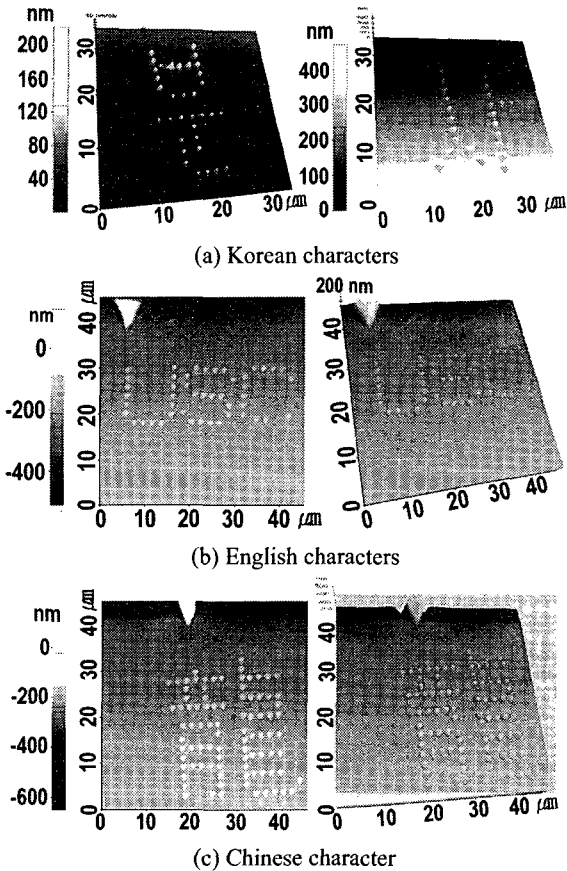


Fig. 10 AFM scans of sample characters written by using nanoindentation with 50wt% HF etching

4. 결론

압입공정과 50 wt% 불산 식각 공정을 병용한 마스크리스 패턴링 기법에 관한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 나노압입공정에 의하여 Pyrex 7740 glass 표면에 형성된 압흔은 불산 식각 후 용기되었다. 탄소성 변형된 부위의 식각속도가 다른 표면에 비하

여 느렸기 때문에, 식각 후 표면높이가 상대적으로 증가한 것이다. 이는 압입된 표면이 그렇지 않은 표면에 비하여 안정(stable)한 상태를 나타낸다. 용기구조체 형상은 압흔의 역상모양 이었는데, 이는 이러한 용기현상이 소성변형에 의한 표면에너지 변화와 밀접한 관련이 있음을 나타낸다.

(2) 용기구조체의 크기는 수직하중의 증가 ($L_N=3, 5, 10, 15, 200$ mN)와 함께 증가하였다. 수직하중이 매우 작은 경우 ($L_N=0.1, 1$ mN)에는 용기형상이 관찰되지 않았는데, 그 원인은 압입크기효과에 의한 탄성접촉의 영향으로 소성변형량이 적었기 때문으로 판단된다. 즉, 소성변형층이 작아서 식각공정 동안 빠르게 제거된 것이다. 반면에, 압입속도($R_L=1, 3, 5, 10, 15$ mN/s)나 압입유지시간($t_H=1, 10, 50, 100, 150$ s)이 미치는 영향은 뚜렷하지 않았다. 변형에너지 측면에서 보면, 용기구조체의 크기는 소성변형에너지 크기에 비례하였으나, 탄성변형에너지 변화에는 영향을 받지 않았다.

(3) 식각 시간($t_E=5, 10, 15$ s)의 증가와 함께 시편의 표면조도 R_a 는 1, 4, 20 nm 로 증가하였으며, 용기구조체의 형상은 등방성 식각 특성으로 인하여 점점 원형으로 변화였다.

후 기

이 논문은 2003 년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음 (KRF-2003-041-D20042).

참고문헌

1. Chang, W.S., Shin, B.S., Whang, K.H., "nanoprobe application technologies," J. Kor. Soc. Precis. Eng., Vol. 20, No. 4, pp. 5-11, 2003.
2. Sung, I.H., Yang, J.C., Kim, D.E., Shin, B.S., "Micro/nano-tribological characteristics of self-assembled monolayer and its application in nano-structure fabrication," Wear, Vol. 255, pp. 808-818, 2003.
3. Wiesauer, K. and Springholz, G., "Fabrication of semiconductor nanostructures by nanoindentation of photoresist layers using atomic force microscopy," J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 12, pp.7289-7297, 2000.

4. Li, X., Gao, H., Murphy, C.J. and Caswell, K.K., "Nanoindention of silver nanowires," *Nano letters*, Vol. 3, No. 11, pp. 1495-1498, 2003.
5. Youn, S.W., Kang, C.G., "Maskless pattern fabrication on pyrex 7740 glass surface by using nano-scratch with HF wet etching," *Scripta mater.* 52, pp. 117-122, 2005.
6. Youn, S.W., Kang, C.G., "Maskless pattern fabrication on Si(100) surface by using nanoindenter with KOH wet etching," *Scripta mater.* 50, pp. 105-109, 2004.
7. Yoshino, M., Kitamura, G., Ogawa, Y., "Ductile mode machining of hard-brittle materials under high hydrostatic pressure 92nd report) – machining test of hard-brittle materials under high hydrostatic pressure," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 68, no. 10, pp. 1351-1355, 2002.
8. Kim, D.E., Yi, J.J., "Micro-patterning of silicon by frictional interaction and chemical reaction," *J. Tribol. – T. ASME*, 120, pp. 353, 1998.
9. Lee, J.J., Kim, D.E., "A Novel Micro-Machining Technique Using Mechanical and Chemical Methods," *Transactions of KSME (A)*, Vol. 20, No. 10, pp. 3113-3125, 1996.
10. Lang, W., "Silicon microstructuring technology," *Mater. Sci. & Eng.*, Vol. R17, pp. 1-55, 1996.
11. Kovalchenko, A., Gogotsi, Y., Domnich, V., Erdemir, A., "Phase transformations in silicon under dry and lubricated sliding," *Tribology transactions*, Vol. 45, pp. 372-380, 2002.
12. Ge, D., Domnich, V., Juliano, T., Stach, E.A., Gogotsi, Y., "Structural damage in boron carbide under contact loading," *Acta mater.*, Vol. 52, pp. 3921-3927, 2004.
13. 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.
14. Ashida, K., Chen, L., Moria, N., "New maskless micro-fabrication technique of single-crystal silicon using the combination of nanometer-scale machining and wet etching," *proc. of 2nd euspenn Int. Conf.*, Turin, Italy, May, pp. 78-81, 2001.
15. Attaf, M.T., "New ceramics related investigation of the indentation energy concept," *Materials letters*, Vol. 57, pp. 4684-4693, 2003.
16. Bu, M., Melvin, T., Eensell G.J., Wilkinson, J.S., Evans, A.G.R., "A new masking technology for deep glass etching and its microfluidic application," *Sensors and Actuators A*, Vol. 115, pp. 476-482, 2004.
17. Avouris, Ph., Hertel, T. and Martel, R., "Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 2, pp. 285-287, 1997.
18. Anthony, C., Fischer-Cripps, "Nanoindentation," *Springer-Verlag*, pp. 71-72, 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-Raman spectroscopy," *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 284, pp. 49-54, 2001.
21. Youn, S.W., Kang, C.G., 2005, "FEA study on nanodeformation behaviors of amorphous silicon and borosilicate considering tip geometry for pit array fabrication," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 319, pp. 233-239, 2005.
22. Elmustafa, A.A., Stone, D.S., "Nanoindentation and the indentation size effect: kinetics of deformation and strain gradient plasticity," *J. Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 51, pp. 357-381, 2003.
23. Ichida, Y., Frej, N.B., Yousefi, R., "Ductile-mode mirror cutting of single-crystal silicon (1st report) – Effects of cutting speed on the brittle mode transition behavior in cutting process," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 64, No. 4, pp. 608-612, 1998.