

기계적 가공과 무전해 선택적 증착기술을 이용한 나노/마이크로 금속패턴 제작에 관한 연구

조상현*, 윤성원**, 강충길#

A Study on Nano/Micro Pattern Fabrication of Metals by Using Mechanical Machining and Selective Deposition Technique

Sang Hyun Cho*, Sung Won Youn** and Chung Gil Kang#

ABSTRACT

This study was performed as a part of the research on the development of a maskless and electroless process for fabricating metal micro/nanostructures by using a nanoindenter and an electroless deposition technique. 2- μ m-deep indentation tests on Ni and Cu samples were performed. The elastic recovery of the Ni and Cu was 9.30% and 9.53% of the maximum penetration depth, respectively. The hardness and the elastic modulus were 1.56 GPa and 120 GPa for Ni and 1.51 GPa and 104 GPa for Cu. The effect of single-point diamond machining conditions such as the Berkovich tip orientation (0, 45, and 90°) and the normal load (0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, and 5 mN), on both the deformation behavior and the morphology of cutting traces (such as width and depth) was investigated by constant-load scratch tests. The tip orientation had a significant influence on the coefficient of friction, which varied from 0.52-0.66 for Ni and from 0.46-0.61 for Cu. The crisscross-pattern sample showed that the tip orientation strongly affects the surface quality of the machined area during scratching. A selective deposition of Cu at the pit-like defect on a p-type Si(111) surface was also investigated. Preferential deposition of the Cu occurred at the surface defect sites of silicon wafers, indicating that those defect sites act as active sites for the deposition reaction. The shape of the Cu-deposited area was almost the same as that of the residual stress field.

Key Words : Copper (구리), Nickel (니켈), Indentation test (압입실험), Scratch test (스크래치실험), Atomic force microscope (원자력간현미경), Electroless selective deposition (무전해증착)

1. 서론

MEMS/NEMS 부품에서 마이크로/나노 금속구조체 (니켈, 은, 구리, 알루미늄 등)의 사용이 증대

☞ 접수일: 2005년 10월 7일, 게재승인일: 2006년 7월 13일

* 부산대학교 정밀기계공학과

** National Institute of Advanced

Industrial Science and Technology(AIST)

교신저자: 부산대학교 기계공학부

E-mail cgkang@pusan.ac.kr Tel. (051) 510-1455

하고 응용범위가 확대함에 따라, 설계변경이 용이하고 공정비용이 저렴한 금속의 마스크리스 패터닝 기술의 중요성이 증대되고 있다.^{1,7} 최근, 다이아몬드 팁을 이용하여 소재표면을 기계적으로 가공하는 마스크리스 나노가공기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{2,8}

본 연구는 나노인덴터와 무전해 증착 기술을 이용한 금속 표면의 마스크리스 마이크로/나노패터닝 기술 개발을 위한 기초연구로서 수행되었다. 나노인덴터는 주로 극 미세 재료나 박막의 기계적/마찰학적 성질을 측정하는데 쓰이고 있다. 따라서, 나노인덴터를 가공에 응용 함으로써 가공과 동시에 소재의 기계적/마찰학적 성질을 측정할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 물성치들은 마이크로/나노가공의 메커니즘 이해뿐만 아니라 FEM 해석을 위한 데이터로서도 중요한 자료이다.

패턴 가공에 앞서 탄성계수, 경도, 탄성회복율 등의 물성치를 얻기 위하여, 구리(Cu)와 니켈(Ni)에 대한 압입실험을 수행하였다. 수직하중(0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5 mN)의 크기와 Berkovich 팁 방향(0, 45, 90°)과 같은 가공 공정 조건의 변화가 금속 소재 변형거동, 그루브 표면형상(폭, 깊이, 파일-업 높이) 및 마찰학적 성질(마찰계수, 마찰력)에 미치는 영향을 정량적으로 조사하기 위하여 일정하중스크래치 실험을 하였다. 수직하중의 증가에 따른 그루브의 폭, 깊이, 파일-업 높이 변화곡선을 조사하였다. 끝으로, 무전해 선택적 증착(electroless selective deposition)기술⁹을 병용한 금속패턴 제작에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 소재

소재로는 니켈(순도:99.999%)과 구리(순도:99.999%)를 사용하였다. 폴리싱후 측정된 두 소재의 표면조도 R_a 는 4-10 nm 였다(5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ C-AFM). 실험에는 미국 MTS(Material Testing System)사에서 제작한 Nanoindenter[®]XP의 연속강성측정법(Continuous Stiffness Measurement, CSM)¹⁰과 일정하중스크래치(Constant Load Scratch, CLS)기능을 사용하였다. 압자로는 첨단부 반경이 약 40 nm로 알려진 다이아몬드 Berkovich 압자를 사용하였다. 본 연구에 사용된 Berkovich 압자의 형상 및 치수, 기호에 관한 팁 정보를 Fig. 1에 나타내었다. ϕ , β 는 팁 형상에 따른 각, Φ 의 의미는 팁 방향을

의미한다.

나노압입실험과 무전해 증착기술을 병용한 실험을 위한 시편으로는 p-type Si(111) 웨이퍼 (10-20 Ωcm)을 사용하였다. p-type Si(111) 표면의 자연산화막을 제거하고 수소부동태층(H-passivation layer)을 형성시키기 위하여 BOE 용액에서 60초간 식각시켰다. 이 시편에 15 mN의 수직하중조건에서 압흔을 형성시킨 후, 유산동 5 수화물 용액(16 g DI water and 2.3 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)에 60초간 침지시켰다. 시편 표면의 관찰에는 PSIA에서 제작한 AFM 장비인 XE-100을 사용하였다. 실험 및 표면의 관찰은 상온($18 \pm 1^\circ\text{C}$)에서 하였으며, 상대습도 범위는 약 $22 \pm 1\%$ 였다.

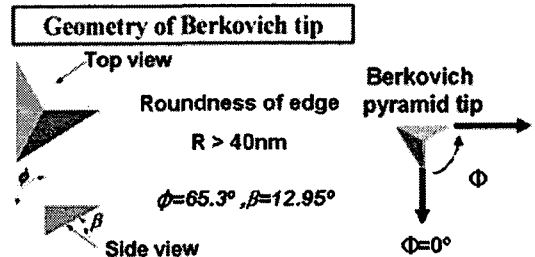


Fig. 1 Geometry of Berkovich tip and meaning of symbol ϕ , β and Φ

3. 결과 및 고찰

패턴 가공에 앞서 탄성계수, 경도, 탄성회복율 등의 물성치를 얻기 위하여, 구리(Cu)와 니켈(Ni)에 대한 연속강성측정법에 의한 압입실험을 수행하였다.

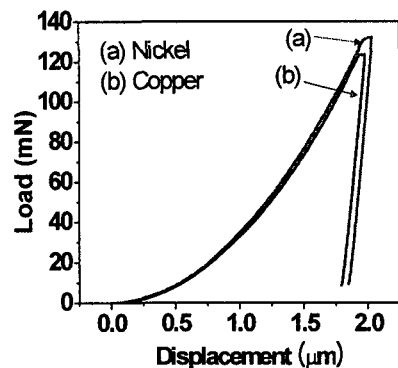


Fig. 2 Load-displacement curves for nickel and copper

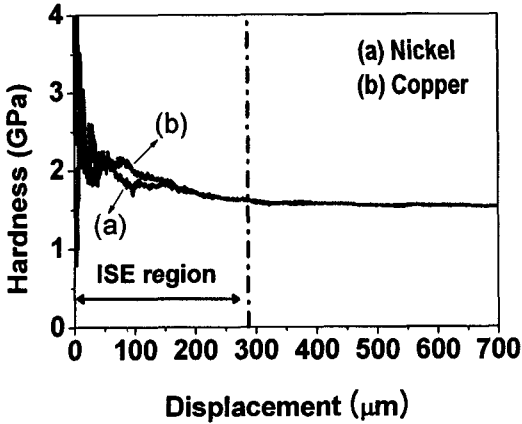


Fig. 3 Hardness-displacement curves for nickel and copper

Fig. 2 는 압입실험 중 얻어진 하중-변위 곡선을 나타내고 있다. 측정된 하중-변위곡선은 원하는 깊이의 압흔을 가공하기 위한 데이터로 이용될 수 있다. 또한, Ni 과 Cu 의 탄성회복율은 각각 9.30% 와 9.53%였다. CSM 결과, 측정된 니켈(Ni)의 경도(H)와 탄성계수(E)는 $H = 1.56 \text{ GPa}$, $E = 120 \text{ GPa}$ 였고, 구리(Cu)는 $H = 1.51 \text{ GPa}$, $E = 104 \text{ GPa}$ 였다(Fig. 3). 많은 연구자들이 CSM 실험에서의 압입크기효과(Indentation Size Effect, ISE)에 관해 보고하였다. 일반적으로 ISE 는 수-수십 나노 압입깊이 일 때 측정되는 결보기 경도가 실제 경도보다 높게 측정되는 현상이다. 압입깊이가 매우 얇을 경우, 많은 실험인자들(압입자의 형상, 팁 반경, 표면조도, 재료 표면의 상변태, 압입자와 표면간의 마찰, 표면 연마공정에 의한 국부적 가공경화, 장치의 측정한계, 산화층, 변형률 속도)의 영향으로 인해 Oliver & Pharr 식에 의한 경도 및 탄성계수의 정확한 측정이 어렵다. Fig. 3 에서 알 수 있듯이, Ni 과 Cu 시편에 대한 CSM 결과 ISE 현상은 약 300nm 구간까지 나타났다. 그러나, 본 연구에서 fused silica($R_a=7 \text{ nm}$)를 이용하여 실시한 CSM 예비실험결과에 따르면, 압입깊이 120 nm 까지는 ISE 의 영향이 현저하였다. 표준시편에 비해 본 연구에 사용된 시편의 경우가 ISE 범위가 넓은 원인으로는 표면조도와 폴리싱 공정에 의한 국부적 가공경화 등을 생각해 볼 수 있었다. 또한, AFM 표면관찰결과에 따르면 Ni 과 Cu 의 경우 모두 소성변형에 의한 파일-업(pile-up)현상이 관찰되었다.

금속표면에 형성된 나노압흔들은 molecular electronics 나 약물전달용 셀, 소자의 결합을 위한 슬롯, 또는 재료의 구조나 물성치를 변화시키기 위한 결합들로 응용될 수 있다.¹

다이아몬드 팁과 피 가공 소재와의 접촉형상은 소재의 변형거동 및 제거기구에 큰 영향을 미치는 인자들 중 하나이다. 스크래치 팁의 선단부와 시편의 접촉형상이 소재변형거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여, Berkovich 팁의 방향(Φ)을 0, 45, 90° 로 변화시키면서 CLS 실험을 실시하였으며, 측정된 마찰계수 값의 변화를 Table 1 에 나타내었다.

Table 1 Berkovich tip orientation (Φ) dependence on coefficient of friction($L_N=5 \text{ mN}$, $V_S= 10 \text{ } \mu\text{m/s}$, scratch length: 600 μm)

Materials	Nickel			Copper		
	$\Phi=0^\circ$	$\Phi=45^\circ$	$\Phi=90^\circ$	$\Phi=0^\circ$	$\Phi=45^\circ$	$\Phi=90^\circ$
Coefficient of friction	0.52	0.66	0.61	0.46	0.61	0.49

CLS 실험결과 측정된 Ni 과 Cu 의 마찰계수는 각각 0.52-0.66 와 0.46-0.61 의 범위를 나타내었다. 또한, 마찰계수는 Ni 과 Cu 의 경우 모두, $\Phi = 45^\circ$ 일 때 가장 높았으며 $\Phi = 90^\circ$ 가 $\Phi = 0^\circ$ 보다 높았다 Mulliah¹² 는 다이아몬드 팁의 스크래치 방향이 단결정 은(silver)의 나노변형거동 및 마찰학적 특성에 미치는 영향을 분자동력학 기법을 이용하여 예측하였다. 시뮬레이션 결과에 따르면, 나노스크래치 공정 중에는 다이아몬드 팁의 진행방향의 전방과 측면에 파일-업이 발생하며, 생성된 파일-업의 높이는 다이아몬드 팁의 방향에 큰 영향을 받는다 예를 들면, $\Phi = 45^\circ$ 인 경우는 $\Phi = 0^\circ$ 에 비하여 변형에 대한 저항을 많이 받으므로 파일-업의 높이와 마찰계수 값이 상대적으로 크다. 스크래치팁의 방향에 따른 그루브의 폭, 깊이, 파일-업 높이 등의 변화를 관찰하기 위하여, $\Phi = 45^\circ$ 와 $\Phi = 90^\circ$ 로 가공된 소재(니켈, 구리) 표면을 AFM 을 이용하여 관찰하였다.

Fig. 4 와 Fig. 5 는 각각 니켈과 구리시편에 대한 C-AFM 관찰 사진을 나타내고 있다. 두 시편 모두 그루브 좌우에 파일-업이 관찰되고 있다. 소

제가 소성변형 될 때 발생하는 파일-업의 형상 및 높이는 소재의 탄성계수/항복강도(E/Y) 값과 가공 경화 지수에 의해 결정된다.¹⁰ 또한, $\Phi = 45^\circ$ 인 경우는 $\Phi = 0^\circ$ 에 비하여 변형저항이 크므로 파일-업의 높이 및 그루브 깊이가 큼을 관찰 할 수 있었다. 금속소재의 연성모드 가공시 소재의 소성변형에 의해 필연적으로 발생하는 파일-업은 패턴피치의 정밀도를 감소시킨다. 게다가, Fig. 4 와 Fig. 5 에서 볼 수 있듯이, 팁을 장착함에 있어서 발생하는 편심의 문제로 좌-우 높이가 다른 파일-업이 발생하였다. 이러한 파일-업의 차이는 단순한 화학적 습식식각공정을 통해서서는 좌-우 차이로 인해 정확한 정밀도를 만들기 어렵다고 보여지므로, 레이저에칭이나 건식식각공정을 통한 부분적 vertical 식각공정을 통해 정밀도를 맞추어야 될 것으로 판단된다.¹¹

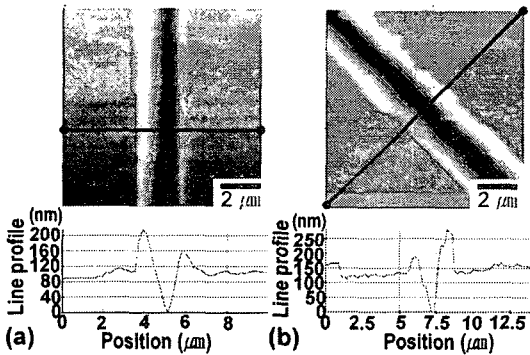


Fig. 4 Nickel surfaces after CLS tests with different Berkovich tip orientations ($\Phi = 0^\circ$ and 45°)

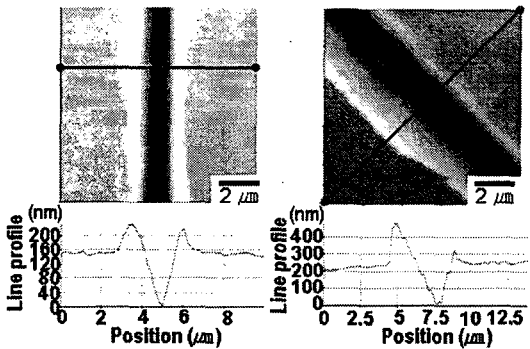


Fig. 5 Copper surfaces after CLS tests with different Berkovich tip orientations ($\Phi = 0^\circ$ and 45°)

니켈표면에 선형패턴을 제작하기 위하여, CLS 실험을 실시하였다(수직하중: 0.3 mN, 스크래치속도: $10 \mu\text{m/s}$, 패턴피치: $3 \mu\text{m}$). Fig. 6의 C-AFM 사진은 CLS 실험 후 니켈표면 모습을 나타내고 있는데, 선폭 및 패턴피치가 균일함을 알 수 있다.

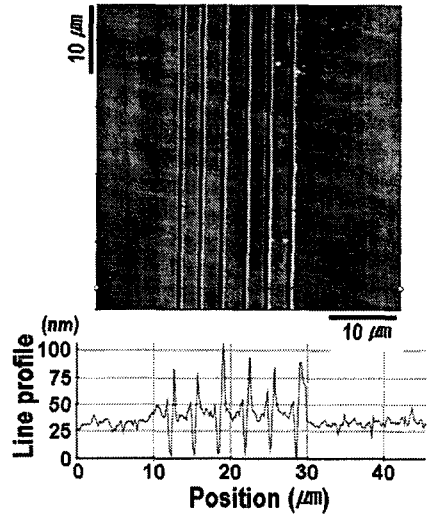


Fig. 6 V-grooves on Ni surface machined by CLS under the normal load of 0.3 mN and the pitch of $3 \mu\text{m}$

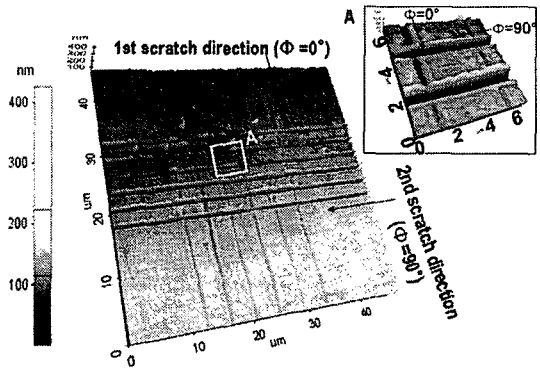


Fig. 7 AFM image of the Cu surface after the CLS with the different Berkovich tip orientations (Φ of 0° and 90° ($L_N = 0.3 \text{ mN}$))

Fig. 7은 Berkovich 팁의 방향(Φ)을 0° 와 90° 로 변화시키면서 구리표면에 가공한 교차부를 가지는 패턴에 대한 C-AFM 사진을 나타내고 있다. $\Phi =$

90° 인 그루브 표면은 $\Phi = 0^\circ$ 인 경우에 비하여 더 깊고 거친 표면을 나타내고 있다. 또한, 교차부에 최종스크래치 방향에 평행하게 발생하는 파일-업에 의한 막힘현상이 관찰되었다. 위의 발생원인은, 본 연구에서는 나노스크래치 실험을 하중제어모드에서 수행하였기 때문이다. 즉, 교차부에서는 두 번의 변형이 발생하게 된다.

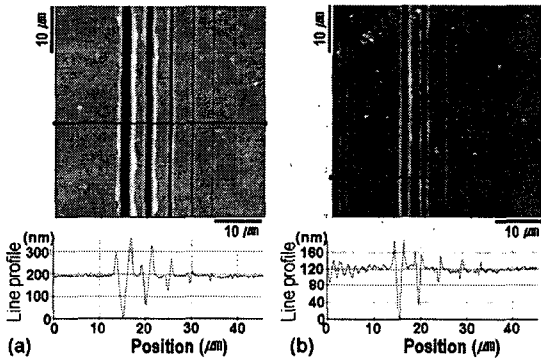


Fig. 8 Five grooves machined on (a) copper and (b) nickel surfaces by the CLS under various normal loads 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, and 5 mN

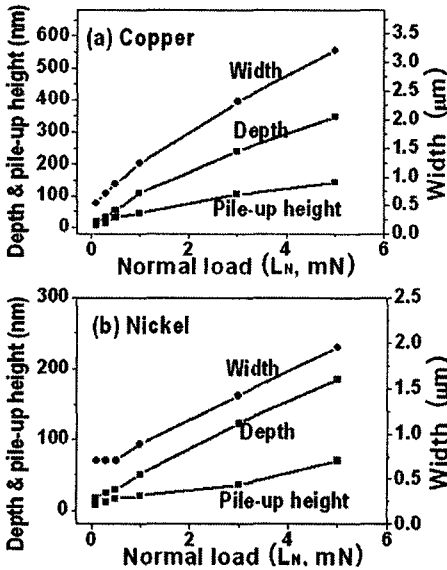


Fig. 9 Variation of the size and width of grooves with increasing normal load: (a) copper and (b) nickel

수직하중 변화에 따른 그루브의 크기(폭, 깊이, 파일-업 높이)를 조사하기 위하여, 구리와 니켈에 대한 CLS 실험을 실시하였다. 수직하중과 스크래치 속도는 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5 mN 과 10 $\mu\text{m/s}$ 로 설정하였으며, 스크래치 시작과 종료 시의 하중조건을 동일하게 설정하였다. 구리와 니켈 표면에 형성된 그루브들의 종단면 C-AFM 사진을 Fig. 8 에 나타내었다.

AFM 관찰결과 얻은 정량적인 데이터를 이용하여, 수직하중의 변화에 따른 그루브 형상의 변화를 Fig. 9 에 나타내었다. 그루브의 폭과 깊이는 수직하중의 감소와 더불어 감소하였다. 그러나, 목적하는 그루브의 깊이가 수백 나노 이하일 때에는, 팁 반경과 시편의 표면조도가 문제가 된다. 현재 제작가능한 다이아몬드 팁의 최소반경은 약 40 nm 이다. 즉, 40 nm 반경을 가지는 구형의 팁과 소재 표면의 탄성접촉 현상이 발생하게 되어, 소재의 소성가공량이 감소하게 된다. 이러한 크기효과 (Indentation Size Effect)는 CSM 실험에서 압입깊이에 따른 경도값의 변화로 조사 될 수 있다.¹⁰

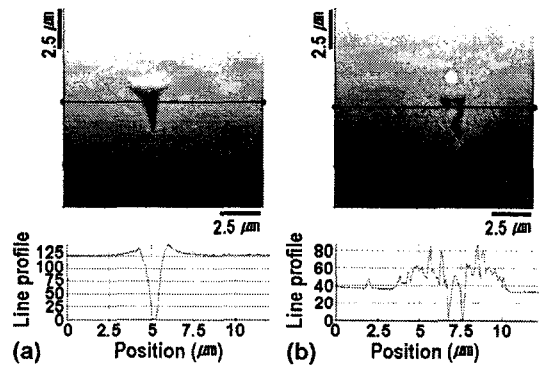


Fig. 10 (a) AFM scan of a hydrogen-terminated Si(111) wafer surface with defect formed by the load-sensing indentation process (15 mN) and (b) after electroless Cu deposition

무전해 선택적 증착기술을 병용한 금속패턴 제작에 관한 연구를 수행하였다. 수소부동태층이 형성된 p-type Si(111) 표면에 나노압입 공정을 이용하여 점 결함을 형성시킨 후, 이 시편을 유산동 5 수화물용액에 60 초간 침지시켰다. 실험결과 Fig. 10 에 보이는 것처럼, 극 미세 압흔 표면에 Cu 가

선택적으로 증착되었음을 관찰할 수 있었으며, 증착된 영역이 잔류응력 영역(소성변형영역)과 유사함을 관찰할 수 있었다. Homma 등⁹은 실리콘 표면에 기계적으로 형성된 점 또는 선결함은 전위포텐셜이 주위 표면보다 높기 때문에 선택적 증착이 발생한다고 보고하였다. 하지만 Fig. 10에서 보이는 것처럼 증착된 부분이 완전한 패턴을 형성하지 못하였으며, Homma 등에 의해 보고된 내용에 따르면, 압입에 의해 발생하는 전위포텐셜과의 관계에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결론

연속강성측정법을 이용한 압입 실험 결과, 측정된 니켈의 경도(H)와 탄성계수(E)는 $H = 1.56 \text{ GPa}$, $E = 120 \text{ GPa}$ 였고, 구리는 $H = 1.51 \text{ GPa}$, $E = 104 \text{ GPa}$ 였다. 또한, 니켈과 구리의 탄성회복율은 각각 9.30%와 9.53%였다. 수직하중($L_N = 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5 \text{ mN}$)의 증가에 따른 그루브의 폭, 깊이, 파일-업 높이가 변화 곡선을 조사하였다. Berkovich 팁 방향($\Phi = 0, 45, 90^\circ$)에 따른 실험결과 측정된 니켈과 구리의 마찰계수는 각각 0.52-0.66 과 0.46-0.61 의 범위였다. 또한, 마찰계수는 두 소재의 경우 모두, $\Phi = 45^\circ$ 일 때 가장 높았으며 $\Phi = 90^\circ$ 가 $\Phi = 0^\circ$ 보다 높았다. 그루브의 폭과 파일-업 높이가 측면에서도 차이를 보였는데, $\Phi = 45^\circ$ 일 때 그루브 폭과 파일-업 높이가 가장 컸다. 끝으로, 무전해 증착 기술을 병용한 Cu 구조체 제작에 관한 연구를 수행하였다. 수소부동태층이 형성된 p-type Si(111) 표면에 나노압입공정을 이용하여 점 결함을 형성시킨 후, 이 시편을 유산동 5 수화물 용액에 60 초간 침지시켰다. 침지 후 극미세 압흔 표면에 Cu 가 선택적으로 증착 되었으며, 증착된 영역이 잔류응력영역과 유사함을 관찰할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국학술진흥재단(KRF-D00841)의 선도연구자지원 연구과제로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Li, X., Gao, H., Murphy, C. J. and Caswell, K. K., "Nanoindentation of Silver Nanowires," *Nano Lett.*

Vol. 3, No. 11, pp. 1495-1498, 2003.
 2. Sung, I. H., Yang, J. C., Kim, D. E. and Shin, B. S., "Micro/Nano-Tribological Characteristics of Self-assembled Monolayer and Its Application in Nanostructure Fabrication," *Wear*, Vol. 255, pp. 808-818, 2003.
 3. Du, T., Vijayakumar, A., Sundaram, K. B. and Desai, V., "Chemical Mechanical Polishing of Nickel for Applications in MEMS Devices," *Microelectron. Eng.*, Vol. 75, pp. 234-241, 2004.
 4. Luo, J. K., Flewitt, A. J., Spearing, S. M., Fleck, N. A. and Milne, W. I., "Young's Modulus of Electroplated Ni Thin Film for MEMS Applications," *Mater. Lett.*, Vol. 58, pp. 2306-2309, 2004.
 5. Fritz, T., Griepentrog, M., Mokwa, W. and Schnakenberg, U., "Determination of Young's Modulus of Electroplated Nickel," *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 3029-3035, 2003.
 6. Zhou, Y., Yang, C. S., Chen, J. A., Ding, G. F., Ding, W., Wang, L., Wang, M. J., Zhang, Y. M. and Zhang, T. H., "Measurement of Young's Modulus and Residual Stress of Copper Film Electroplated on Silicon Wafer," *Thin Solid Films*, Vol. 460, pp. 175-180, 2004.
 7. Komanduri, R., Chandrasekaran, N. and Raff, L. M., "MD Simulation of Indentation and Scratching of Single Crystal Aluminum," *Wear*, Vol. 240, pp. 113-143, 2000.
 8. Youn, S. W. and Kang, C. G., "Maskless Pattern Fabrication on Si(1 0 0) Surface by Using Nanoindenter with KOH Wet Etching," *Scripta Mater.*, Vol. 50, No. 1, pp. 105-109, 2004.
 9. Homma, T., Kubo, N. and Osaka, T., "Maskless and Electroless Fabrication of Patterned Metal Nanostructures on Silicon Wafers by Controlling Local Surface Activities," *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 3115-3122, 2003.
 10. Fischer-Cripps, A. C., "Nanoindentation" (Mech. Eng. series), Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2002.
 11. Shin, Y. S., Son, S. W. and Jeong, S. H., "Laser-induced Thermochemical Wet Etching of Titanium for Fabrication of Microstructures," *J. of the KSPE*, Vol. 21, No. 4, pp. 32-38, 2004.
 12. Mulliah, D., Christopher, D., Kenny, S. D. and Smith,

R., "Nanoscratching of Silver (100) with a Diamond Tip," Nuclear Instrum. & Methods in Phys. Res. B, Vol. 202, pp. 294-299, 2003.