

## 전해질 용액의 농도가 단결정 Si의 마찰거동에 미치는 영향

임 대 순  
고려대학교 재료공학과

세라믹스 및 Si과 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 tribological거동의 이해는 경제적인 이유뿐만 아니라 기술적인 면에서도 중요하다. [1]

이러한 이유에서 비금속표면성질에 미치는 용액의 영향에 대한 연구는 학문적 관심뿐만 아니라 실용적인 관심을 끌고 있다. Rebinder에 의해 액체와 접촉하고 있는 고체의 역학적 성질의 변화에 대한 보고가 있는 이래 소위 chemomechanical effect에 대한 실험결과가 많이 보고되었다. [2] Westwood 등[3]은 MgO, soda lime glass, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 경도값이 용액에 따라 변화됨을 보여주었고 Cuthrell 등[4]은 drilling시 용액에 포함된 hydrogen 존재에 따라 표면의 재료손상형태가 달라짐을 보고하였다. Lim 등은 ethanol과 deionized H<sub>2</sub>O 등의 액체 분위기에 따라 단결정 Si의 abrasive wear의 양과 마찰계수값이 차이가 남을 보여주었다. [5] 이러한 현상을 설명하기 위한 가능한 메카니즘으로 표면장력[2], chemostress[6], hydrogen embrittlement[4], oxide removal[7], redistribution of charge carrier[8] 등이 제안되었다. 그러나 복잡한 고체와 액체와의 상호관계와 또다른 변수를 갖는 마모, 마찰 현상이 복합적으로 일어나기 때문에 이에 대한 이해는 아직도 완전하지 못하다.

그러므로 본 연구에서는 단결정 Si기판용 diamond indenter에 의해 전해질 용액에서 scratch함으로써 Si의 cutting 및 polishing 등에 미치는 용액의 효과를 규명하고자 하였다. 단결정 (111) Si wafer는 반도체 산업 표준규격에 따라 연마표면 되었으며 실험을 위해 77.2×19.3×0.5mm<sup>3</sup>의 크기로 절단되었다. 표면이 세척된 시편은 scratch 방향이 <110> 방향에 평행하게 놓여진 후 NaOH, NaCl과 NaI 이온이 deionized H<sub>2</sub>O에 녹아있는 전해질 용액에서 각각 diamond indenter(팁의 직경 10μm)에 의해 하중을 받으며 scratch되었다.

이때 용액의 농도는 10<sup>-5</sup>M/l에서 10<sup>-1</sup>M/l까지로 조절되었다. 이때 0.49N과 2.28×10<sup>-2</sup>m/s의 하중과 속도가 주어졌다. Scratching중의 tangential force는 그림 1과 같이 indenter에 부착된 strain gauge로 50data/sec로 측정되어 환산되었다. 전해질용액과 Si와의 사이에 생긴 surface potential 값을 얻기위해 상용 zeta-potential 측정기(Malvern사 제품)를 사용하였다. 여러 농도의 NaOH 전해질 용액에 100ppm의 Si 분말을 분산시킨 후 측정기에 투입하여 3번 반복실험으로부터 각기 다른 농도에서의 zeta-potential 값을 얻었다.

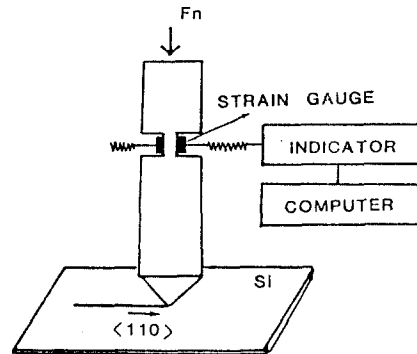


Figure 1 Schematic diagram of the automated dynamic friction apparatus.

그림 2는 NaOH, NaCl, NaI 용액의 각기 다른 농도에서의 scratch 중의 마찰계수의 평균값을 나타내고 있다. 용액에 따라 차이는 있으나 전반적으로 최소치를 나타내는 경향을 보이고 있다. zeta-potential 측정결과를 Yost등[9]의 연구에서 측정된 NaCl 전해질 용액과 Si 입자사이의 값과 비교하여 그림 3에 나타냈다. 그림에서 보여주는 것과 같이 10<sup>-3</sup>M/l 과 10<sup>-2</sup>M/l 부근의 농도에서 NaCl과 NaOH 전해질 용액이 최소가 되는 경향을 보이고 있다.

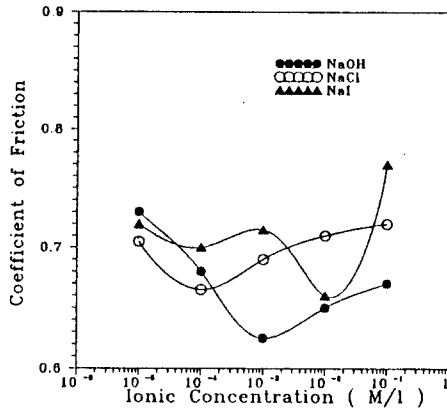


Figure 2 Effect of ionic concentration on dynamic friction coefficient.

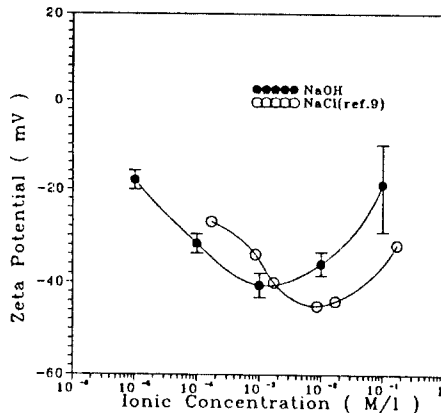


Figure 3 Variation with ionic concentration of zeta-potential of silicon.

Si 재료와 같은 취성재료에서 abrasion과 같은 마찰 하에서 dislocation의 생성과 이동이 일어날 수 있는가에 대해서는 논란이 있었으나 Stickler, Lim 등에 의해 Si의 재료상부위에 dislocation network이 관찰됨으로써 dislocation이 주요 마모메카니즘으로 관여되었음을 보여줬다. [10-11] 본실험에서 diamond indenter에 의한 tangential force는 여러가지 인자에 의해 발생되나 dislocation에 의한 plastic deformation의 효과를 고려하면 dislocation을 움직이기 위한 최소의 힘으로부터 발생한다. Dislocation을 움직이기 위한 최소의 힘으로 표시되는 소위 Peierls-Nabarro force는 다음과 같이 나타내진다. [12]

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

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  $\tau_{pn}$ 은 계산될 수 있다. Haasen에 의해서 외부의 potential이 0일때 Peierls potential의 주에너지원인 kink formation 에너지가 최대가 되고 negative나 positive charge의 경우는 최소가 됨을 보여주었다. [13] 그러므로 charged dislocation의 Peierls-Nabarro force는 다음과 같이 변형될 수 있다.

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

실험으로 측정된 zeta-potential 값은 계면에서 조금 떨어진 곳에서의 potential 값으로 엄격히 말해 계면에서의 surface potential값과는 조금의 차이는 있을 것으로 생각되나  $\Delta E$ 에 NaOH 전해질 용액과 Si powder 사이에 생긴 zeta potential 값을 대입하면 charge의 영향에 따른 dislocation을 움직이기 위한 최소의 stress를 계산할 수 있고 그림 4의 오른쪽축에 그 결과를 보였다. 그림 4의 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. 최대 potential의 경우 dislocation을 움직일 수 있는 최소 stress 값을 낮추어 dislocation이 움직이기 쉽게 되기 때문이다.

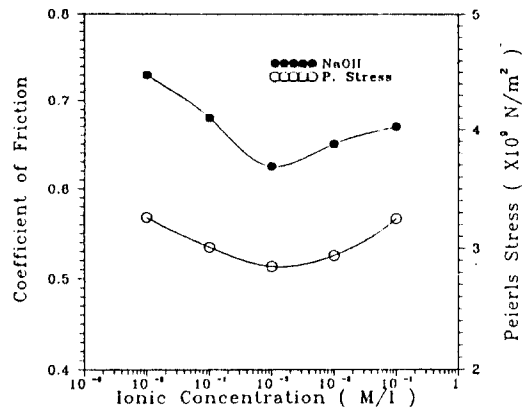


Figure 4 Effect of NaOH concentration on friction coefficient and estimated Peierls stress.

본연구의 결과를 요약하면 단결정 Si과 diamond indenter 사이에서도 마찰계수가 전해질 농도에 따라 변하는 chemomechanical 효과가 실험적으로 관찰되었다. 즉  $10^{-3}M/l$  전해질 농도부근에서 최소 마찰계수와 최대 zeta-potential 값이 얻어졌다. 이의 설명을 위해 potential 값에 의해 얼마만큼의 Peierls-Nabarro force가 변화될 수 있나를 계산하였다. 계산 결과는  $10^{-3}M/l$  농도부근에서 plastic deformation이 쉽게 일어나는 softening 효과를 예측하고 있으며 이에따라 diamond indenter 에 의해 진행이 용이하게 되어 마찰 계수가 낮추게 됨을 예상할 수 있다.

#### 참고문헌

1. C. P. Chen and M. H. Leipold, Proc. of the 15th IEEE Photovoltaic Specialisits Conf., (1981) p.1122
2. P. A. Rebinder, Proc. 6th Phys. Conf., State Press, Moscow, (1928) p.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) 2607-2612
6. M. Cifton and E. Saibel, Wear, 88(1983) 23
7. A. Andrade, Nature London, 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. P. Haasen, Physical Metallurgy, Cambridge University Press, 1986, p263
11. D. S. Lim, Ph D Thesis, University of Illinois at Chicago, (1986)
12. T. S. Kuan, K. K. Shin and J. A. Van Vechten, J. Electrochem. Soc: Solid-State Sci. and Tech., 127(6)(1980) 1387-1394
13. P. Haasen, Phys. State Sol. (a), 28 (1975) 145