

기계화학적 반응을 고려한 단결정 실리콘과 비정질 보로실리케이트의 나노 변형 거동에 관한 연구

윤성원* · 신용래* · 강충길**
(2003 년 7 월 18 일 접수)

A Study on the Nano-Deformation Behaviors of Single Crystal Silicon and Amorphous Borosilicate Considering the Mechanochemical Reaction

S. W. Youn, Y. L. Shin and C. G. Kang

Abstract

Nanomachining process, static nanoplating, is one of the most promising lithographic technologies in terms of the low cost of operation and variety of workable materials. In nanomachining process, chemical effects are more dominant factor compared with those by physical deformation or fracture. For example, during the nanoscratch on a silicon surface in the atmosphere, micro protuberances are formed due to the mechanochemical reaction between diamond tip and the surfaces. On the contrary, in case of chemically stable materials, such as ceramic or glass, surface protuberances are not formed. The purpose of this study is to understand effects of the mechanochemical reaction between tip and surfaces on deformation behaviors of hard-brittle materials. Nanometerscale elasoplastic deformation behavior of single crystal silicon (100) was characterized with micro protuberance phenomena, and compared with that of borosilicate (Pyrex glass 7740). In addition, effects of the silicon protuberances on nanoscratch test results were discussed.

Key Words : Nano Deformation Behavior, Surface Protuberance, Mechanochemical Reaction, Single Crystal Silicon, Amorphous Borosilicate

1. 서 론

광 리소그래피 기술에 의하여 제작 가능한 최소 선폭의 물리적 한계로 인하여 주사터널현미경 (STM) 이나 원자력간 현미경 (AFM)을 이용한 산화물 나노구조체 형성 기술들이 국내외에서 다양하게 연구되어 오고 있다.⁽¹⁻⁴⁾ 최근에는 재료 선택의 자유로움, 설계 변경의 용이함, 초기 설비의 간편성 등의 장점으로 인해 나노 크기의 다이아

몬드 분쇄 입자 또는 팁을 이용하여 직접 소재의 표면을 가공하는 나노스크래치 기술이 많은 연구자들에 의하여 시도되고 있다.⁽⁴⁻⁷⁾ 나노프로브를 이용한 기계적 나노 가공에서 고품질의 가공 면을 얻기 위해서는, 가공 깊이를 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 분야

* 부산대 정밀기계공학과 대학원
** 부산대 기계공학부

에서 널리 쓰이는 가장 대표적인 규산염 재료는 보로실리케이트 (borosilicate = Pyrex glass)이며 실리콘과의 접합, 나노 임프린트용 몰드 재료, 의료용 기기 등에 사용된다.⁽⁸⁾

단결정 실리콘과 비정질 보로실리케이트는 모두 경취성 재료들이지만 기계적 가공 시 발생하는 변형거동 양상이 다르다. 예를 들면, 단결정 실리콘의 경우 파일-업 현상이 주로 발생하지만, 반면에, 보로실리케이트와 같은 낮은 E/Y 값을 가지는 비정질 재료는 싱킹-인이 주로 발생한다.

또한, 화학적 특성측면에서도 차이가 있다. 보로실리케이트는 산화물 (SiO₂)이 주 성분이기 때문에 화학적으로 안정하지만 실리콘은 산소나 수소와의 결합이 쉽게 발생한다. 따라서, 가공 팁과 소재 표면과의 마찰에 의하여 단결정 실리콘의 결합이 파괴되면 대기 중의 산소나 수소와 반응하여 산화물이나 수산화물이 생성 된다. 나노/마이크로 영역에서는 반 데르발스 힘, 메니스커스 힘, 정전력 등의 영향으로 마찰력 (또는, 표면력)이 증가하므로,⁽⁹⁾ 가공 팁과 소재와의 접촉 계면에서 발생하는 기계/화학적 반응이 나노가공기구 (nanomachining mechanism)에서 중요한 역할을 할 수 있다. 구체적인 예를 들면, Ando⁽¹⁰⁾는 AFM 을 이용한 실리콘의 마이크로 마찰 실험을 통해, 팁과 표면의 마찰에 의하여 표면 용기 현상이 발생함을 보고 하였다. Miyake⁽¹¹⁾는 AFM 팁과 실리콘의 접촉 계면에 기계화학적으로 형성된 산화물 용기 층의 높이가 수직하중에 비례한다는 점을 이용하여, 단결정 실리콘의 AFM 나노 용기 가공 기술을 소개한바 있다.

본 연구의 목적은 가공 팁과 소재의 접촉 계면에서 발생하는 기계화학적 반응을 고려한 경취성 재료의 탄소성 변형 거동을 조사하는 것이다. 연성 영역 나노가공에서의 단결정 실리콘(100)과 비정질 보로실리케이트 (Pyrex 7740)의 변형 거동을 비교 분석 하였다. 또한, 수직하중의 증가가 실리콘의 기계화학적 용기 현상에 미치는 영향을 조사하였으며, 스크래치 실험 결과 해석에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

연성 영역 나노 가공 실험을 위하여 미국 MTS (Material Testing System)사에서 제작된 나노인텐터[®] XP 의 일정하중스크래치(Constant load scratch, 이하 CLS 로 표기) 옵션이 사용되었다. 가공 팁으로는

팁끝의 반경이 약 40nm 로 알려진 다이아몬드 Berkovich 팁이 사용되었다. 시편 표면의 관찰에는 PSIA 에서 제작된 AFM 장비인 XE-100 이 사용되었다. 가공 실험 및 표면의 관찰은 상온 (20-23℃) 에서 이루어 졌으며, 상대습도 범위는 약 45-50% 였다.

별도의 언급이 없는 경우 CLS 에 의한 연성모드 가공 실험 조건은 Table 1 과 같으며, Berkovich 팁의 형상 및 치수와, 기호 Φ 와 θ 의 의미는 Fig. 1 에 나타나 있다. 스크래치 후에 수행되는 포스트 프로파일은 스크래치 된 표면을 매우 낮은 하중으로 다시 스크래치 함으로써 탄성회복 후 소재의 최종 잔류 깊이를 측정하는 역할을 한다. 따라서, 포스트 프로파일 하중이 높으면 스크래치 된 표면에 재 변형이 발생한다. 기계화학적 작용에 의하여 실리콘 표면에 형성되는 용기 층을 AFM 관찰하기 위하여 L_p 값을 나노인텐테이션의 기본설정값인 100 μ N 보다 훨씬 낮게 설정하였다.

Table 1 Ductile mode nanomachining conditions

Tip	Normal load (L _n)	Scratch rate (S _s)	Φ	Post profile load (L _p)
Diamond Berkovich	5mN	10 μ m/s	0°	0.1 μ N

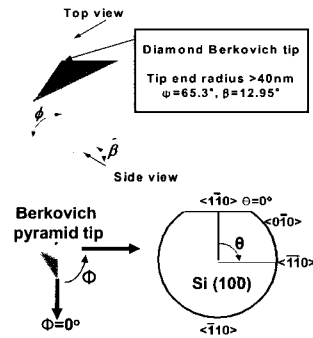


Fig. 1 Geometry of scratch tip and meaning of symbol Φ and θ

2.1 단결정 실리콘

단결정 실리콘으로는 0.5mm 두께의 n-type 실리콘 (100) 웨이퍼가 사용되었다. (1x1)cm 크기로 절단된 Si (100) 시편을 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 증류수에서 세척하였다. 불산 용액에 의한 자연 산화막 제거 시 형성되는 수소 부동태층

(H-passivation layer)⁽¹²⁻¹³⁾의 영향을 배제하기 위하여, 불산 에칭에 의한 자연산화막 제거는 하지 않았다. 세척 후 AFM 으로 측정된 시편의 표면조도는 약 $R_a=2\sim 5\text{nm}$ 였다. 비정질인 보로실리케이트와는 달리 단결정 실리콘의 경우 결정방위에 따른 가공특성의 차이가 존재한다. 이는 결정면에 따라 인장강도 및 슬립발생의 용이함에 있어서 차이가 존재하기 때문이다.⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ 결정의 방향성을 고려하는 것은 이 논문의 목적이 아니므로, 스크래치 방향은 약한 결합으로 인해 실리콘의 고정밀 가공에서 흔히 사용되는 [110] 방향으로 고정하였다. 수직하중의 증가에 따른 실리콘의 표면용기 현상을 정량적으로 관찰하기 위하여 수직하중을 0.04mN 에서 100mN 로 증가시키면서 증가하중 스크래치(Ramping load scratch, 이하 RLS 로 표기) 시험을 실시하였다.

2.2 비정질 보로실리케이트

0.5mm 두께의 Pyrex 7740 이 사용되었으며, CLS 에 의한 연성모드 가공실험 조건은 Table 1 과 같다. 보로실리케이트는 등방성 비정질 소재이므로 임의의 방향으로 가공을 하였다. 수직하중을 0.04mN 에서 40mN 로 증가시키면서 RLS 시험을 한 후 실리콘의 결과와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단결정 실리콘과 비정질 보로실리케이트의 나노/마이크로 변형거동

Fig. 2 는 Table 1 의 실험조건으로 스크래치 한 후의 실리콘 표면모습을 나타내고 있다.

AFM 관찰결과에서 알 수 있는 바와 같이 중앙부에 용기현상이 관찰되고 있다. 스크래치 시험 후 증류수를 이용한 초음파 세척을 한 후 표면 관찰을 하였기 때문에 절삭 칩으로 판단되지는 않는다. 또한, 단결정 실리콘 표면의 마찰에 의한 용기 현상에 대한 메커니즘은 보고된바 가 있다. Miyake⁽¹¹⁾의 연구 결과에 따라 Fig. 2 를 설명하면 다음과 같다. 실리콘의 나노스크래치시, 팁과 표면의 마찰부의 후방은 인장 및 전단 응력이 작용하여 실리콘 결합의 국부적인 파괴가 발생하며, 그 부분이 대기 중에 존재하는 산소, 수소와 반응하여 산화물 및 수산화물을 형성한다. 반면에 마찰부의 전방에는 압축잔류응력이 작용하여 산소가 주입되기 어려워져서 반응량이 감소한다는 것이다.

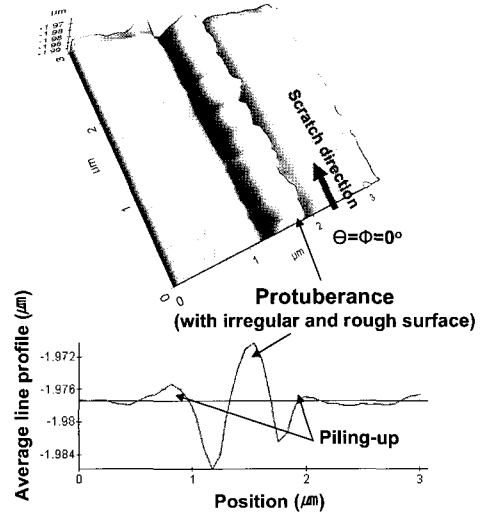


Fig. 2 AFM image and cross section profile of single crystal silicon after ductile regime machining by CLS

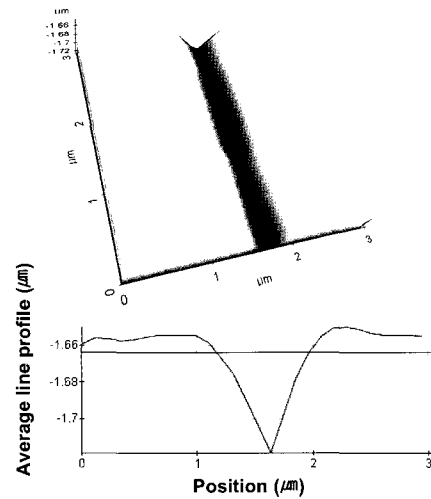


Fig. 3 AFM image and cross section profile of borosilicate surface after ductile regime machining by CLS

Fig. 3 은 Table 1 의 실험 조건으로 스크래치 한 후의 비정질 보로실리케이트 표면모습을 나타내고 있다. 단결정 실리콘에 비해 매우 깨끗한 표면과 낮고 완만한 싱킹-인을 보여 주고 있다.

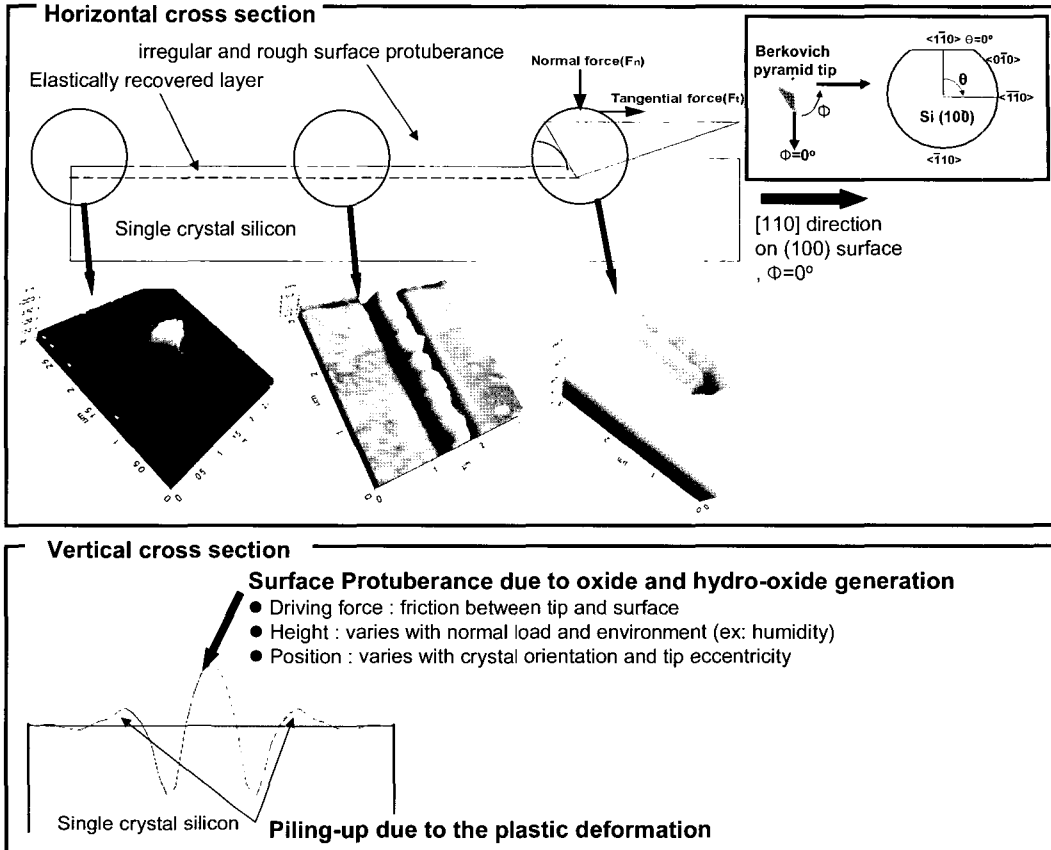


Fig. 4 Nanoscale deformation behavior of single crystal silicon during ductile regime nanomachining

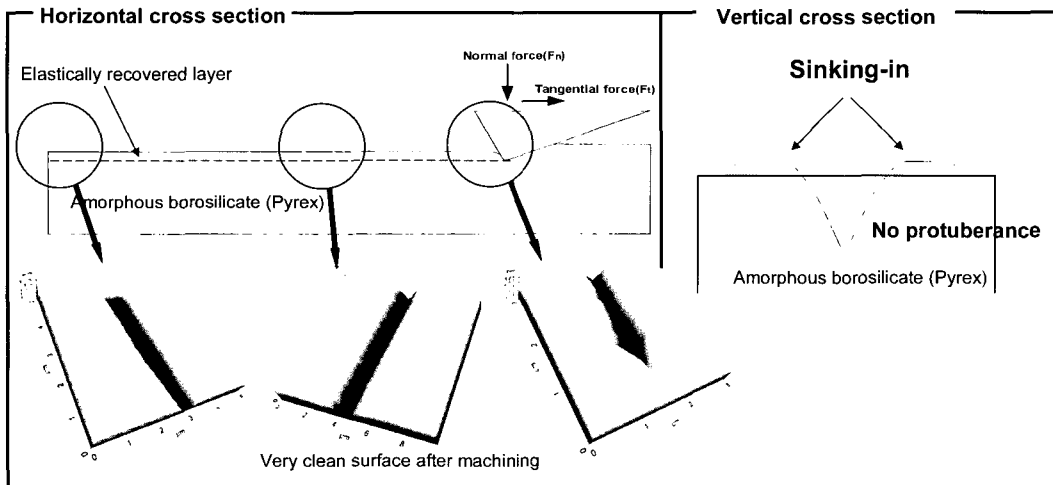


Fig. 5 Nanoscale deformation behavior of amorphous borosilicate ductile regime nanomachining

AFM 수직 단면 관찰에서 알 수 있듯이 실리콘과 마찬가지로 비정질 재료의 경우에도 스크래치 방향의 좌측면에 발생하는 싱킹-인 양이 우측보다 약간 큼을 관찰할 수 있었다. 이는 스크래치 팁에 편심이 존재하기 때문으로 사료된다.

또한, 보로실리케이트의 AFM 단면 관찰에서는 표면 용기현상이 관찰되지 않았다. 스크래치에 의한 단결정 실리콘의 용기현상은 진공 분위기 실험에서 발생하지 않는다는 연구 결과⁽¹⁰⁾와 보로실리케이트의 주성분이 화학적으로 매우 안정한 SiO₂ 라는 점 등으로 미루어 볼 때 화학적 영향이 가장 큰 인자임을 확인할 수 있었다.

Table 1의 조건에 따른 스크래치 실험 결과를 토대로 화학적 영향을 고려한 단결정 실리콘과 비정질 보로실리케이트의 연성 영역 나노 가공에서의 변형 거동을 Fig. 4와 Fig. 5에서 정리 및 비교하였다.

Fig. 4는 단결정 실리콘의 나노 변형 거동을 나타내고 있다. 경취성 재료의 일반적인 변형 거동인 탄소성 변형 외에도 화학적 영향을 고려해야 함을 보여 주고 있다.

Fig. 5는 비정질 보로실리케이트의 연성 영역 나노 가공 시의 변형 거동을 나타내고 있다. 화학적으로 매우 안정한 소재이기 때문에 탄소성 변형만이 발생함을 알 수 있다.

3.2 단결정 실리콘 표면의 용기 현상이 나노스크래치 실험 결과에 미치는 영향

가공 팁과 시편의 마찰에 의해 발생하는 단결정 실리콘의 용기 현상이 나노스크래치 실험 결과에 미치는 영향을 고려하기 위하여 CLS 실험을 실시하였다. 포스트 프로파일 하중은 기본 설정값인 100 μ N으로 설정 하였으며, 그 외의 실험 조건은 Table 1과 동일하다.

Fig. 6은 CLS 시험에 의하여 얻은 스크래치 길이-깊이 곡선을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 6의 포스트 프로파일 곡선에서 알 수 있는 바와 같이 실리콘의 용기에 의한 곡선의 요철은 관찰되지 않았다. Fig. 6의 포스트 프로파일 곡선대로 라면 탄성 회복 후 가공면은 기복이 없이 깨끗해야 할 것이다.

Fig. 7은 100 μ N의 포스트 프로파일에 의하여 변형된 시편의 AFM 관찰 결과를 나타내고 있다. Fig. 6에서 얻어진 결과와는 달리 가공면의 표면 기복이 심함을 관찰할 수 있다. Fig. 6의 포스트 프로파일 곡선에서 이러한 기복이 나타나지 않은

원인은 CLS에 의하여 형성된 가공 표면의 용기가 포스트 프로파일에 의해 다시 변형되었기 때문이다. 위 결과는 용기 부위가 100 μ N의 수직하중 조건에서도 변형이 될 만큼 매우 약함을 나타낸다.

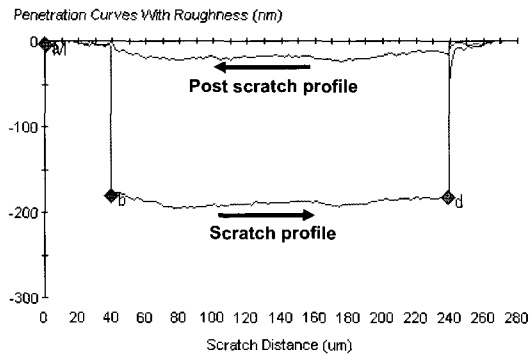


Fig. 6 Penetration depth and scratch distance curve of single crystal silicon after scratch test

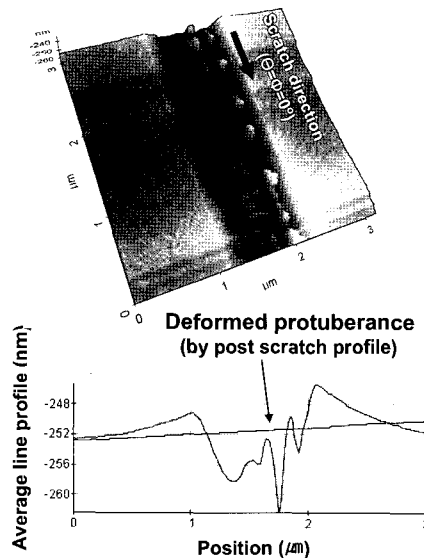


Fig. 7 AFM image and cross section profile of deformed scratch tracks due to the post profile load

그러나, 용기 되는 양은 스크래치 실험 시 시편에 부하 되는 수직 하중의 증가와 더불어 증가함이 보고된 바 있다.⁽¹¹⁾ 실리콘 용기 현상의 발생메카니즘을 간략하게 설명하면 다음과 같다. 실리콘 표면을 다이아몬드 팁으로 마찰시키면, 팁-표면 접촉부(마찰부)의 후방에는 인장 및 전단응력이

작용하여 실리콘 결합의 국부적인 파괴가 발생하며, 결합이 파괴된 실리콘이 대기 중에 존재하는 산소, 수소와 반응하여 산화물 및 수산화물을 형성한다. 따라서, 시편에 부하되는 수직하중이 증가하면 실리콘 결합을 파괴시키는 인장 및 전단 응력이 증가하므로, 생성되는 산화/수산화물의 양도 증가한다.

수직하중의 증가에 따른 실리콘의 표면 용기 현상의 변화를 관찰하기 위하여 RLS 실험을 동일한 조건에서 3 회 실시하였다. 수직 하중은 100mN 까지 증가되었으며, 포스트 프로파일 하중은 기본 설정 값인 100 μ N 으로 설정 하였다. 그 외의 실험 조건은 Table 1 과 같다.

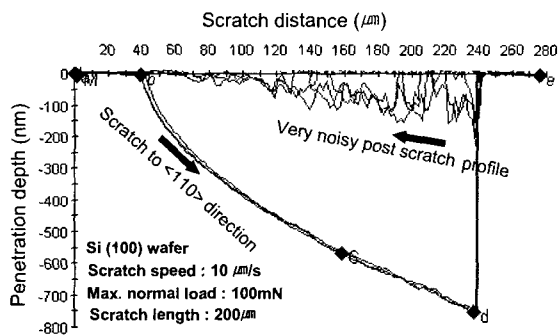


Fig. 8 Penetration depth and scratch distance curve of single crystal silicon after scratch test

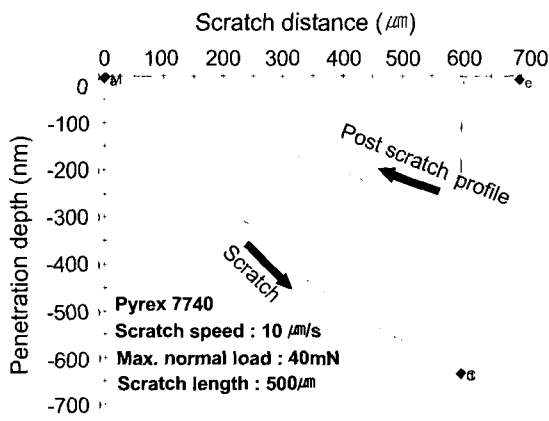


Fig. 9 Scratch distance-penetration depth curve of borosilicate after RLS test

하중이 증가 할수록 스크래치 시의 깊이 곡선에 비하여 탄성 회복 후의 포스트 프로파일 곡선

의 요철이 심해 짐을 관찰 할 수 있었다. (Fig. 8)

단결정 실리콘의 연성영역 가공에서 취성영역 가공으로의 천이가 발생하는 임계 하중(critical load)은 약 40~50mN⁽¹⁷⁾로 보고된 바 있다. 따라서, RLS 실험의 후반부에서 발생하는 소재의 취성 파괴에 의한 크랙이나 파편의 형성이 포스트 프로파일에 미치는 영향도 무시할 수 없다. 그러나, RLS 전반부에서도 관찰되는 포스트 프로파일 곡선의 요철의 증가 경향으로부터 실리콘의 용기 높이는 스크래치 실험시의 수직하중에 따라 증가함을 알 수 있다.

단결정 실리콘과의 비교를 위하여 비정질 보로실리케이트 소재에 대해서 실시한 RLS 실험 결과를 나타내었다. (Fig. 9) 수직 하중은 100mN 까지 증가되었으며, 포스트 프로파일 하중은 기본 설정 값인 100 μ N 으로 설정 하였다. 예상할 수 있는 바와 같이 보로실리케이트의 스크래치 길이-깊이 곡선은 요철이 없이 균일함을 관찰할 수 있다.

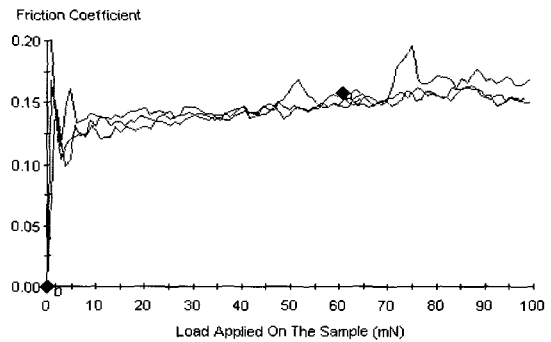


Fig. 10 Dependence of friction coefficient on normal load ([100] direction on silicon (100) surface)

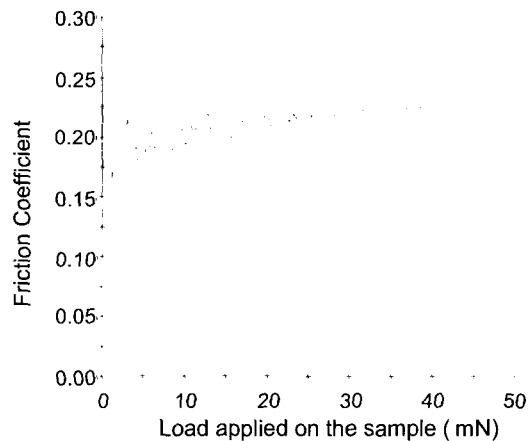


Fig. 11 Dependence of friction coefficient on normal load (Borosilicate)

Fig. 10 과 Fig. 11 은 Fig. 8 과 Fig. 9 의 스크래치 실험결과들 중 하나로서 마찰계수의 수직하중 의존성을 나타내고 있다. 마찰계수 값의 변화에 큰 영향을 미치는 인자 중 하나인 습도가 측정되지 않았기 때문에 경향만을 고찰하였다. 실리콘과 보로실리케이트의 마찰계수는 모두 1-2mN 의 수직하중 범위에서 최고 값을 나타내고 있다. 극 미소하중 조건에서 마찰의 영향이 큰 원인은 반 테르발스 힘, 메니스커스 힘, 정전력 등과 같은 표면력의 영향이 증가하기 때문으로 보고된 바 있다.⁽⁹⁾ 따라서, 나노/마이크로 크기의 부품이나 유로(fluidic device)를 설계 할 때에는 마찰에 의한 동력의 손실, 유체의 유동성 감소 등을 반드시 고려해야 한다. 또한, 마찰이 적은 재료의 선정이나 습도의 조절에 의한 마찰의 감소 등 도 매우 중요하다.

4. 결론

단결정 실리콘과 비정질 보로실리케이트의 나노스크래치 실험을 통해 기계화학적 반응을 고려한 나노 탄소성 변형 거동 모델을 제안하였다. 실리콘의 나노 탄소성 변형 시에는 팁과 접촉된 표면 부위가 표면의 초기높이보다 높게 용기되는 현상이 발생하였다. 화학적으로 안정한 보로실리케이트의 나노 변형에서는 발생되지 않는 점에서 팁과 소재의 접촉 계면의 마찰에 의해 기계화학적으로 형성되는 산화물로 판단되며 수직하중의 증가와 함께 용기 높이가 증가하였다. 보로실리케이트의 나노변형거동은 일반적인 탄소성변형 모델과 거의 일치하며, 변형경화가 되지 않는 비정질 재료의 특성으로 인해 실리콘에 비하여 적고 완만한 파일-업이 생성되었다.

후 기

본 연구는 한국학술진흥재단에서 주관하는 선도연구자지원사업인 “나노인덴테이션을 이용한 극미세패턴의 Maskless 제작기법 개발”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

(1) Avouris, Ph., Hertel, T., and Martel, R., 1997, "Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and

nanofabrication," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 2, pp. 285~287.

(2) Sasa, S., Ikeda, T., Kajiuchi, A., and Inoue, M., 1998, "AFM fabrication and characterization of InAs/AlGaSb nanostructures," *Solid-State Electronics*, Vol. 42, No. 7-8, pp. 1069~1073.

(3) Moon, W.C., Yoshinobu, T., and Iwasaki, H., 1999, "Fabrication of nanopit arrays on Si (111)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, pp. 483~486.

(4) Chang, W.S., Shin, B.S., Whang, K.H., 2003, "Nanoprobe Application Technologies," *J. of Korean Society of Pre. Eng.*, Vol. 20, No. 3, pp. 5~14.

(5) Sohn, L.L., Willet, R.L., 1995, "Fabrication of nanostructures using an atomic force microscope-based lithography," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, pp. 1552~1554.

(6) Ashida, K., Chen, L., and Morita, N., 2001, "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.

(7) Ashida, K., Morita, N., and Shosida, Y., 2001, "Study on nano-machining process using mechanism of a friction force microscope," *JSME International Journal, Series C*, Vol. 44, No. 1, pp. 244~260.

(8) 김영규, 이동철, 강신일, 2003, "나노패턴 성형을 위한 금속 나노 스탬퍼 제작," *한국소성가공학회 춘계학술대회 논문집*, pp. 481~484.

(9) 三宅正二郎, 秋山幸弘, 宮崎俊行, 1997, "シリコンの水による臨界条件下の磨耗損傷と接觸應力の關係," *日本機械學會論文集 (C 編)*, Vol. 63, No. 614, p. 266.

(10) Ando, Y., Kaneko, R., 1995, "Microwear Process," *Proc. Int. Tribology Conf.*, Yokohama, p. 1913.

(11) Miyake, S. and Kim, J., 1999, "Microprotuberance Processing of Silicon by Diamond Tip Scanning," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 65, No. 12, pp. 1788~1792.

(12) 허철, 박성주, 1998, "수소원자로 passivation 된 Si (100) 표면위에 AFM 을 이용한 나노크기의 패턴형성에 관한 연구," *한국물리학회지*, 제 11 권, 3 호, pp. 370~374.

(13) Campell, P.M. and Snow, E.S., 1999, "Proximal probe-based fabrication of Nanometer-scale devices," *Proc. SPIE-Intl. Soc. Optical Engr.*, 3975, pp. 943~948.

- (14) Blacley, W.S., Scattergood, R.O., 1990, "Crystal orientation dependence of machining damage – A Stress Model," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No 10, p. 3113.
- (15) Shibata, T., Fuji, S., Makino, E., and Ikeda, M., 1996, "Ductile-regime Turning Mechanism of Single-crystal Silicon," Jpn. Prec. Eng., Vol. 18, No 2/3, p. 130.
- (16) Yan, J., Syoji, K., Suzuki, H., and Kuriyagawa, T., 1998, "Ductile Regime Turning of single Crystal Silicon with a Straight-Nosed Diamond Tool", Jpn Prec. Eng., Vol. 64, No. 9, p. 1345.
- (17) Koshimizu, S., Otsuka, J., 1998, "Microindentation tests of single crystal silicon – Microdeformation Behavior and measurement of ductile to brittle transition", Jpn. Prec. Eng., Vol. 64, No. 11, pp. 1643~1647.