

## Nanoindentation 방법에 의한 박막의 경도 및 탄성계수 측정

한 준 희  
한국표준과학연구원  
(2000년 3월 21일 접수)

### Nanoindentation experiments on some thin films on silicon

Jun-Hee Hahn

Chemical Metrology and Materials Evaluation Division, Korea  
Research Institute of Standard and Science, Taejeon, 305-600, Korea  
(Received March 21, 2000)

#### 초 록

Nanoindentation 방법을 이용한 박막재료의 탄성계수와 경도 측정 신뢰성과 그 의미를 밝히기 위하여 기계적 특성이 알려져 있는 bulk 재료의 경도와 탄성계수를 nanoindentation 방법으로 측정하고 기존의 알려진 값과 비교하였으며, nanoindentation 방법의 stiffness 연속 측정 기능을 이용하여 실리콘 기판에 증착한 질화규소 박막과 산질화규소 박막의 압입깊이에 따른 경도 및 탄성계수 분포를 측정하고 증착용 혼합가스 비의 영향을 분석하였다. Bulk 시편으로는 결정방향, 압입깊이 등이 경도 및 탄성계수 특성에 미치는 영향이 거의 없다고 알려져 있는 알루미늄 단결정과 fused silica 그리고 (111)면 방향으로 성장시킨  $n^+$  doped 실리콘 단결정을 사용하였으며, nanoindentation 방법으로 측정한 탄성계수와 경도 값이 기존의 알려진 값과 8% 이내의 차이를 보임을 알 수 있었다. 질화규소 박막의 경우  $NH_3 : SiH_4$  체적비가 20.0까지 증가할수록 경도와 탄성계수 분포가 모두 증가함을 알 수 있었으며 산-질화규소 박막의 경우 증착용 혼합가스 중 산소의 농도 변화에 따라서 경도와 탄성계수 분포가 뚜렷이 변화함을 관찰할 수 있었다.

#### ABSTRACT

The hardness and elastic modulus of three bulk materials are computed from the load and displacement data which are measured during basic nanoindentation test and compared with values determined by independent means to assess the accuracy of the method. The results show that with this technique, modulus and hardness can be measured to within 8%. Nanoindentation CSM(continuous stiffness method) technique is used to measure the hardness and elastic modulus profile through depth of silicon nitride and silicon oxynitride films. The results show that for silicon nitride film deposited on silicon, hardness and elastic modulus increase as the volume ratio of  $NH_3 : SiH_4$ , which had been used for deposition, increases up to 20.0; and for silicon oxynitride film on silicon, the hardness and elastic modulus profile changes distinctly as the relative amount of oxygen in deposition gas mixture changes.

**Key words :** Nanoindentation, Hardness, Elastic modulus, Thin film

#### 1. 서 론

박막의 기계적 특성을 측정하는 방법 중 가장 쉬운 방법은 박막을 매우 작은 범위에서 변형시키는 것이다. 뾰족한 압자(indenter)를 매우 작은 하중으로 압입하며 마이크로메타 이하 깊이로 변형시켜서 박막의 기계적 특성을 측정하는 방법인 nanoindentation(혹은 depth sensing indentation) 방법은 이와 같은 목적을 달성하는데 가장 유리한 방법으로 최근 십 여년 사이에 많은 연구가 이루어졌으며,<sup>1-3)</sup> 아직 표준화는 되지 않았으나 현재 세계적으로 일반화되어가고 있는 방법이다. 이 방법의 특징은 압자를 압입하며 측정할 하중과 변위 자료로부터 바로 기계적 특성을 측정하기 때문에 Vickers와 같은 일반 경도와는 달리, 압입 흔적이 너무 작아

그 크기를 쉽게 측정할 수 없는 경우에도 기계적 특성을 측정할 수 있는 것이다.

본 연구의 목적은 nanoindentation 방법을 이용하여 박막재료의 탄성계수와 경도를 측정하고 그 의미를 밝히는 것이다. 이를 위하여 먼저, 다른 방법으로 측정된 기계적 특성이 알려져 있는 단결정 aluminum, fused silica,  $n^+$  doped 단결정 silicon 등 세 종류 bulk 재료의 경도와 탄성계수를 nanoindentation 방법으로 측정하고 결과를 기존의 알려진 값과 비교함으로써 이 방법의 신뢰성을 평가하였으며, 기본 nanoindentation 방법뿐만 아니라 한번의 압입시험으로 압입 깊이에 따른 탄성계수 및 경도 분포를 얻을 수 있는 CSM(continuous stiffness method) 기능을 이용하여 반도체 공정 박막인 질화규소, 산질화규소 등 박막재료의 압입깊이에 따

른 경도 및 탄성계수를 측정하고 그 의미를 분석하였다. Nanoindentation 방법을 이용한 경도 및 탄성계수 측정과 관련된 이론은 다음과 같다.

2. 이 론

2.1. 미소하중 압입 방법에 의한 탄성계수 및 경도 측정

미소하중 압입 방법에 의한 압입시험 중에 측정하는 것은 하중 P, 표면으로부터의 압입깊이 h, 시간 등이며 이 data로부터 탄성계수 E와 경도 H를 산출한다. 탄성계수는 아래 (1)식에 표시한 Sneddon stiffness equation<sup>4)</sup>으로부터 산출하는데 이 식은 압자의 모양이 원뿔형태일 때를 기준으로 한 것으로 다른 형태의 압자로 시험하는 경우 압자형상 보정상수 β를 곱하여 (2) 식을 사용하여 산출한다.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{AE_r} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad (2)$$

여기서 stiffness, S는 unloading curve 선단의 기울기로부터 구하며 압자형상 보정상수 β는 구형 혹은 원추형 압자의 경우 1, 사각 뿔 형태의 Vickers tip의 경우 1.012, 삼각 뿔 형태의 Berkovich tip의 경우 1.034이다. E<sub>r</sub>은 환산 탄성계수로 시편의 탄성계수 E<sub>s</sub>, 압자의 탄성계수 E<sub>i</sub>와 다음의 관계를 갖으며 최종 목적 결과는 E<sub>s</sub> 이다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

여기서 ν<sub>s</sub>와 ν<sub>i</sub>는 각각 시편과 압자의 Poisson's ratio로 여기서 E<sub>i</sub>와 ν<sub>i</sub>는 알고 있어야 하는데 다이아몬드 압자의 경우 E<sub>i</sub>=1141 GPa, ν<sub>i</sub>=0.07이다.

시편의 경도는 압입하중과 접촉투영면적(contact area) data로부터 계산할 수 있는데 그 관계는 다음과 같다.

$$H = \frac{P}{A} \quad (4)$$

여기서 접촉투영면적 A는 contact depth h<sub>c</sub>의 함수로 실험적으로 얻는다. h<sub>c</sub>는 총 변형량 h와 탄성 변형량 h<sub>s</sub>의 차이로 식 (5)와 같이 표시할 수 있는데 각각의 개념을 도식적으로 표시하면 Fig. 1과 같으며 하중-변형 곡선에서의 의미는 Fig. 2에 표시한 바와 같다.

$$h_c = h - h_s = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad (5)$$

단, ε은 압자선단 형상 상수로 flat punch의 경우 1, 포물선모양 혹은 삼각뿔모양의 경우 0.75, 원뿔모양의 경우 0.72이다.

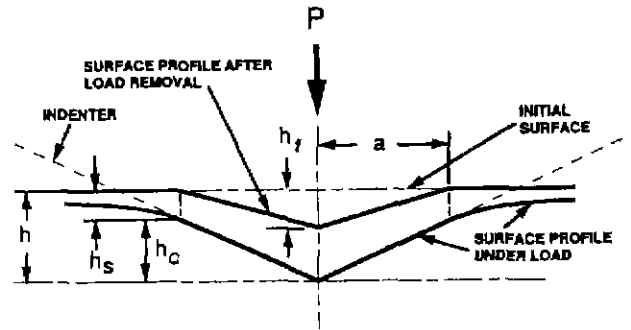


Fig. 1. A Schematic representation of a section through an indentation showing quantities used in analysis.<sup>5)</sup>

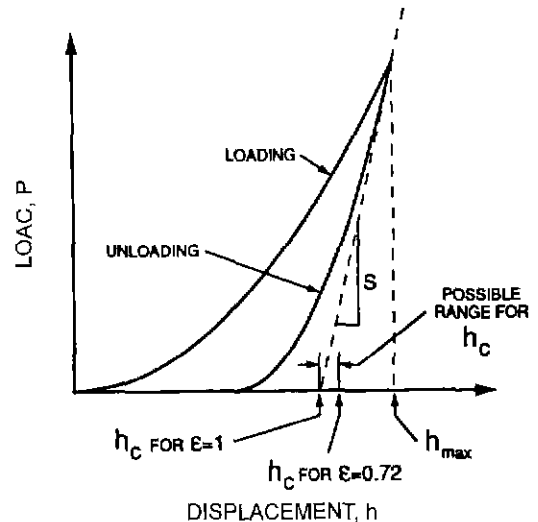


Fig. 2. Schematic representation of load versus indenter displacement showing quantities used in the analysis as a graphical interpretation of the contact depth.<sup>5)</sup>

2.2. Continuous stiffness measurement (CSM)

앞에서 설명하였듯이 CSM 방법을 적용하지 않은 기본적인 nanoindentation 시험에서는(이후 기본 방법 시험이라고 함) peak 하중으로부터 unloading할 때의 기울기로부터 stiffness를 얻기 때문에(S=dP/dh) 이 최대 깊이에서의 물성만을 얻는다. 그러나 기본적인 하중제어 혹은 압입깊이 제어 과정에 비교적 높은 진동수(45 Hz)의 진동을 첨가하면 연속적인 stiffness를 얻을 수 있으며 이 자료로부터 압입 초기부터 최대 압입깊이까지의 연속적인 물성을 얻을 수 있다. 이때의 진폭은 원래의 압입과정이 영향을 받지 않을 정도로 적게 (1 nm 혹은 0.3 μN)해야 한다. 이 CSM 방법을 이용한 시험에서는 변형진폭(h<sub>0</sub>)과 하중진폭(F<sub>0</sub>) 그리고 하중진동과 변형진동 사이의 phase angle 차이(φ)를 측정하는데 이 값을 다음의 (8)식 혹은 (9)식에 대입하여 시편의 stiffness(S)와 damping 상수(D<sub>s</sub>)를 얻는다.<sup>5)</sup> Stiffness와 damping상수를 얻기 위한 식은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\left| \frac{F_0}{h_0} \right| = \sqrt{((S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - m\omega^2)^2 + (\omega D)^2} \quad (6)$$

$$\tan\phi = \frac{\omega D}{(S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - m\omega^2} \quad (7)$$

이 식들을 동시에 시편의 stiffness S와 damping 상수 D<sub>s</sub>에 대하여 풀면 다음과 같다.

$$S = \left[ \frac{1}{\frac{F_0 \cos\phi - (K_s - m\omega^2)}{h_0}} - C_f \right]^{-1} \quad (8)$$

$$D_s \omega = \frac{F_0 \sin\phi}{h_0} - D_s \omega \quad (9)$$

단, C<sub>f</sub>=load frame의 compliance (약 1.13 m/MN), K<sub>s</sub>=indenter support springs의 stiffness (약 60 N/m), D<sub>s</sub>, D<sub>i</sub>=시편과 압자의 damping coefficient, F<sub>0</sub>=하중진폭, h<sub>0</sub>=변형진폭, ω=진동수 (45 Hz), φ=하중진동과 변형진동 사이의 phase angle 차이, m=mass (6 g)이다. 여기서 C<sub>f</sub>, K<sub>s</sub>, D<sub>i</sub> 등은 시험전 교정과정을 통해 미리 정해진다.

### 3. 실험방법

Nanoindentation 방법을 이용한 박막의 경도 및 탄성계수 측정의 신뢰성을 평가하기 위한 bulk 시편으로는 결정방향, 압입깊이 등이 경도 및 탄성계수 특성에 미치는 영향이 거의 없다고 알려져 있는 알루미늄 단결정과 fused silica 그리고 (111)면 방향으로 성장시킨 n<sup>+</sup> doped 실리콘 단결정을 사용하였다. 박막 재료로는 실리콘 기판에 plasma CVD 방법으로 증착한 질화규소 박막과 산질화규소 박막을 사용하였는데 증착가스 혼합비가 경도와 탄성계수에 미치는 영향을 보기 위하여 질화규소 박막의 경우 SiH<sub>4</sub> 가스에 대한 NH<sub>3</sub> 가스 체적 비를 각각 20.0, 10.0, 6.5, 4.0으로 조절하며 증착한 것을 택하였으며 산질화규소 박막의 경우 SiH<sub>4</sub> 가스에 대한 NH<sub>3</sub> 가스 체적 비는 1:10으로 하고 산소의 비를 1, 8, 12로 조절하며 증착한 박막을 택하였다. 이 박막 시편들의 증착 및 열처리 조건은 Table 1과 같다.

Nanoindentation 시험은 미국 MTS사가 제작한 Nano indenter II로 하였다. 압입깊이 변위 및 하중 측정에 대한 이 시험기의 이론상 측정한계는 각각 0.04 nm, 50 nN이다. 압자로는 Berkovich 다이아몬드 압자를 사용하였다. Nanoindentation 시험은 기본 방법과 CSM 방법으로 하고 그 결과를 비교하였다. 기본 방법 시험의 경우 최종 loading전에 두 번의 pre-loading과 50초 동안의 peak load holding을 하고 최종 unloading 과정에서 얻은 최대하중(P), 최대 압입깊이(h), stiffness(S) 자료로부터 (1)~(5) 식을 사용하여 경도와 탄성계수를 계산하였다. CSM 방법 시험의 경우는 pre-loading과 peak load holding 과정 없이 한번의 loading-unloading 시험을 하고 loading 과정에서 얻은 자료로부터 얻은 하중, 압입깊이, 연속 stiffness 자료로부터 (1)~(8) 식을

**Table 1.** Production Conditions for Silicon Nitride Films and Oxynitride Films on Silicon Substrate.

Sample number	Thickness (Å)	Gas Ratio (NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> )	Sample Type and Deposition	Heat Treatment		
1	5500	4.0	Silicon Nitride Plasma CVD	400°C, 30 분		
2	5300	6.5				
6	6000	10.0				
8	6000	20.0				
Sample number	Thickness (Å)	Gas Ratio			Silicon Oxynitride Plasma CVD	350°C, few seconds
		SiH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O		
9	6000	1	10	1		
10	6000	1	10	8		
11	6000	1	10	12		

사용하여 압입깊이에 따른 경도와 탄성계수를 계산하였다. 또한, 모든 시험과정의 최종 unloading시 peak load의 5% 만큼의 일정한 하중을 100초 동안 유지하면서 시간에 따른 변위 변화를 기록하였는데 이는 기기와 시편의 열팽창 혹은 수축에 의한 변위 변화 속도(thermal drift rate)를 측정하여 raw data로부터 탄성계수와 경도를 계산할 때 그 영향을 수정하기 위해서이다. 이는 온도차이가 ±1°C 이내로 유지되는 방에 시험기가 설치되어 있더라도 미세한 온도 변화는 시험 기기 요소와 시편을 팽창 혹은 수축시키고 이 영향은 시편의 변형 형태로 나타나기 때문이다. 모든 시험은 상온에서 하였으며, thermal drift에 의한 영향은 아래와 같은 방법으로 교정하였고, 시험 결과의 신뢰성을 높이기 위하여 6번의 반복시험을 하고 그 결과의 평균값을 취하였다.

$$\text{교정 변형량} = (\text{변형량}) - (\text{평균 thermal drift rate}) \times \text{시간}$$

### 4. 결과 및 고찰

Bulk 시편에 대한 탄성계수 및 경도 측정결과를 Table 2에 정리하였다. Nanoindentation 방법으로 측정한 탄성계수와 경도값이, aluminum의 경도값을 제외하고, 기존 보고된 값들과 8% 이내의 차이만을 보이며 일치함을 알 수 있다. Nanoindentation 시험 결과는 앞에서 밝힌 바와 같이 6번의 압입시험결과에 대한 평균값이며 보고된 자료 중 aluminum과 fused silica의 탄성계수는 Simmons and Wang<sup>6)</sup>의 결과를, fused silica의 경도는 Oliver<sup>5)</sup>의 결과를, n<sup>+</sup> doped silicon 단결정의 탄성계수는 Anstis 등<sup>7)</sup>의 결과를 각각 인용한 것이며 aluminum과 n<sup>+</sup> doped silicon 단결정의 경도는 표준정밀도 관리를 하고 있는 Vickers 경도기로 측정된 값으로 nanoindentation방법이 아닌, 일반 압입시험과 경도 측정방법에 의한 결과이다. 이와 같이 bulk 시편에 대하여, 기존의 시험방법에 의한 시험결과와 미소하중 압입시험 방

**Table 2.** Comparison of Moduli and Hardnesses Measured Using Nanoindenter with Values in the Literature or Measured Using Vickers Hardness Tester. The Number Following the Symbol  $\pm$  is the Standard Uncertainty

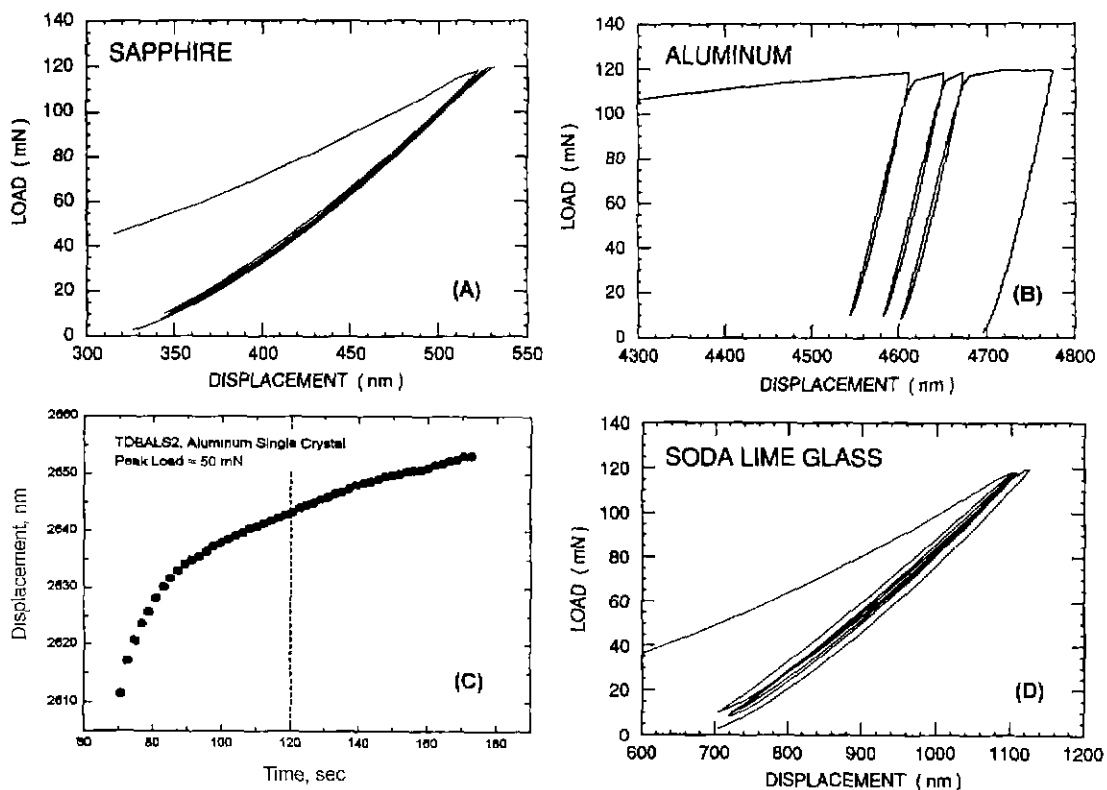
Material	Literature Modulus and Hardness (GPa)	Nanoindentation experimental modulus and hardness (GPa)
Aluminum single crystal	E=70.4 H=0.26 $\pm$ 0.013	E=70.8 $\pm$ 0.1 H=0.28 $\pm$ 0.0016
Fused Silica	E=72 H=9.2 $\pm$ 0.12	E=73.5 $\pm$ 0.45 H=9.4 $\pm$ 0.1
Silicon single crystal (111), n <sup>+</sup> doped	E=168 H=12.35 $\pm$ 0.4	E=174 $\pm$ 1 H=12.5 $\pm$ 0.08

법에 의한 결과가 일치한다는 사실은 박막의 기계적 특성을 nanoindentation 방법으로 측정하는 것이 의미가 있음을 나타내며 그 결과를 bulk재료의 특성과 연관지어 생각할 수 있음을 의미한다.

이번 연구에 사용한 박막은 모두 반도체 공정 박막으로 사용 조건에서 기계적 내구성에 대한 정확한 평가가 요구되는 박막이다. 이들에 대한 압입 깊이에 따른 탄성계수 및 경도 분포양상을 CSM 방법으로 측정하기 전에 압입 깊이

에 따른 기계적 특성변화가 없다고 판단되는 bulk 형태의 fused silica에 대한 압입 깊이에 따른 탄성계수 및 경도 분포를 기본 시험 방법과 CSM 방법으로 측정하고, 비교함으로써 질화규소와 산질화 규소 박막에 대한 CSM 시험 결과의 신뢰도를 높이고자 하였다.

Oliver 등<sup>5)</sup>은 기본 방법 시험의 경우 최종 unloading전에 3번의 pre-loading과 100초 동안의 peak load holding 과정을 삽입하기를 추천하고 있다. 그 이유는 각각 역소성변형(reverse plasticity)영향과 시간 의존적인 소성변형의 영향을 최소화하여, 소성변형 요소가 완전히 제거된, 가역적인 순수한 탄성변형에 의한 최종 unloading 곡선을 얻기 위한 것이다. 그러나 nanoindentation 실험 조건을 정하기 위한 전제 조건은 '한 압입 실험의 시간은 짧을수록 좋다'인데 그 이유는 thermal drift 교정을 올바르게 하기 위함이다. 즉 한 압입시험 공정의 시간이 길어질수록 시험 과정에서 thermal drift rate가 변화할 가능성이 크며 따라서 평균 thermal drift 계산에 의한 thermal drift 영향 교정이 효과적으로 이루어질 수 없기 때문이다. 최적 실험조건은 재료의 종류에 따라 다를 수 있는데, 하중을 가하고 제거할 때의 변형양상이 재료에 따라 조금씩 다르기 때문이다. Fig. 3(a)는 sapphire에 대한 압입시험 결과 중 최대 변형량 쪽 부분을 확대하여 나타낸 것<sup>5)</sup>으로 4번의 loading/unloading 곡선이



**Fig. 3.** An expanded view of the unloading/reloading portion of the load versus indenter displacement data for the highest peak load experiment performed on (a) sapphire,<sup>5)</sup> (b) aluminum single crystal<sup>5)</sup> and (d) soda-lime glass,<sup>5)</sup> and (c) time dependent deformation of aluminum single crystal during peak load, 50 mN, holding.

거의 겹치는 것을 알 수 있다. Fused silica, quartz 등과 DLC를 포함한 경도가 높은 박막 등이 이 부류에 해당하며 이와 같은 재료는 완전 탄성적인 unloading 곡선을 얻기 위하여 peak load holding, pre-loading 과정이 필요 없는 재료이다. 즉, 한번의 loading만으로 완전 탄성변형에 의한 unloading 곡선을 얻을 수 있다. 반면, Fig. 3(b)의 aluminum의 경우 세 번의 pre-loading 중 peak load에서 변형량이 계속 증가하는 것을 볼 수 있는데 특히, 마지막 loading 후 최대하중에서의 변형량은 100초 동안의 최대 하중 유지 과정 중에 일어난 것이다. 두 번째와 세 번째 pre-loading 후 최대하중 근처에서의 변형도 creep에 의한 변형이 주도적이라고 볼 수 있다. 그 이유는 위 실험이 하중제어 실험이며 하중이 설정 최고값에 가까워지면 변형률 속도를 감소시키기 때문이다. 이 경우 Fig. 3(c)를 보면, 최대 하중에서 하중을 100초 동안 유지하여도 변형속도가 감소하지는 하여도 변형이 멈추지는 않는 것을 알 수 있는데, 더 많은 시간을 유지하여 시험시간이 길어질 수록 균일한 thermal drift 교정이 어려우므로 이 경우 역시 pre-loading과 peak loading 과정을 생략하는 것이 좋다. 텅스텐과 polymer 등이 이 부류에 속하는 재료이다. 세 번째로 분류할 수 있는 변형 양상은 sodalime glass의 경우이다. 이 부류에 속하는 재료는 Fig. 3(d)에서와 같이 hysteresis loop를 그리며 변형하며 unloading시 reverse plasticity에 의한 변형이 다소 포함되어 있기 때문이라고 생각된다.<sup>5)</sup> 이 loop는 반복횟수가 증가할수록 감소하며 3번 혹은 4번의 반복 하중 후에는 거의 탄성적인 unloading 곡선을 얻을 수 있다. 이 부류에 속하는 재료는 Oliver 등이 제시한 시험조건을 적극 적용할 필요가 있으며, 본 실험에서 사용한 재료인 질화규소 박막과 산질화규소 박막이 이 부류에 해당하나, 거의 Fig. 3(a)의 부류에 가깝다.

따라서 fused silica에 대한 실험에서, 기본방법 시험의 경우 두 번의 pre-loading과 50초 동안의 peak load holding 후 최종 unloading 곡선으로부터 탄성계수와 경도를 계산하였으며 CSM 방법 시험의 경우 pre-loading과 peak loading 과정 없이 첫 번째 loading 곡선으로부터 탄성계수와 경도를 계산하였다. Fused silica에 대한 결과는 Fig. 4와 같으며, 두 방법에 의한 결과가 잘 일치함을 알 수 있다. 여기서 error bar는 표준편차를 나타낸 것이다. 또한 경도값은 130 nm 이상의 압입깊이에서는 9.2 GPa 근처의 균일한 값을 나타내나, 그 이하의 깊이에서는 압입깊이가 zero에 접근함에 따라 역시 zero로 접근함을 알 수 있는데 이는 130 nm 이하의 깊이에서는 fused silica가 완전 탄성변형 양상을 나타내기 때문이다. 압자와 시편의 표면 접촉에 의한 초기변형은 elastic half space의 마찰 없는 접촉 model로 해석할 수 있는데 이 경우에 대한 Johnson의 탄성접촉(Hertzian contact) 이론 해석에 의하면<sup>8)</sup> 압력( $p_m$ ) 즉, 경도(H)와 총 변형량(h)의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다고

하였다. 여기서 R은 압자선단의 곡률 반경이다.

$$p_m = H = \frac{4}{3\pi} \frac{E_1}{R^{1/2}} \cdot h^{1/2} \quad (10)$$

이 식으로부터 두 가지 중요한 점을 알 수 있는데 첫째, 완전 탄성접촉에 의한 변형의 경우 평균압력은 오직 탄성계수와 압자 선단 곡률 반경에 의해 결정된다는 점과 둘째, 압입방향 변형량이 zero로 접근함에 따라 경도 H도 zero로 접근한다는 점이다. 이와 같은 사실은 fused silica에 대한 CSM 시험 결과인 Fig. 4 뿐만 아니라 다른 박막에 대한 CSM 실험결과를 올바르게 해석하기 위한 중요한 단서이다. 압입 경도에 대한 통념적인 정의는 압입을 위해 가한 총 하중을 압입 흔적의 접촉면적 혹은 투영면적으로 나눈 값이다. 즉, 탄성변형 요소가 경도값 산출을 위해 제거되는 것이다. 그러나, 이와 같은 개념은 고무(rubber)의 경도가 무한히 높다는 모순적인 결론을 낳는데 그 이유는 고무의 경우 탄성 변형 영역이 매우 넓기 때문이다. 이와 같은 모순은 nano-indentation 방법에 의한 경도값 산출을 위해 적용한 개념 즉, 경도는, peak 하중을 하중 제거 시작 선단에서의 stiffness 값으로부터 산출한, 접촉면적으로 나눈 값이라는 개념을 적용하면 바로잡을 수 있다. 이와 같은 사실과 Fig. 4의 결과는 본 미소하중 압입시험 방법이 전체 변형량 중에서 탄성변형량이 주도적인 얇은 깊이에서의 경도뿐만 아니라 고무와 같은 넓은 탄성영역을 갖는 재료의 경도를 측정하기 위해 적합한 방법이라는 것을 말해주는 것이며 특히 CSM에 의한 압입 깊이에 따른 연속적인 경도 및 탄성계수 측정 방법은 응용범위가 넓은 측정방법이라는 것을 증명한다고 할 수 있다.

Plasma CVD 방법으로 silicon 기판 위에 증착한 질화규소 박막에 대한 CSM 방법 시험 결과는 Fig. 5와 같은데 증착용 혼합가스로 사용한  $NH_3$  가스와  $SiH_4$  가스 혼합비

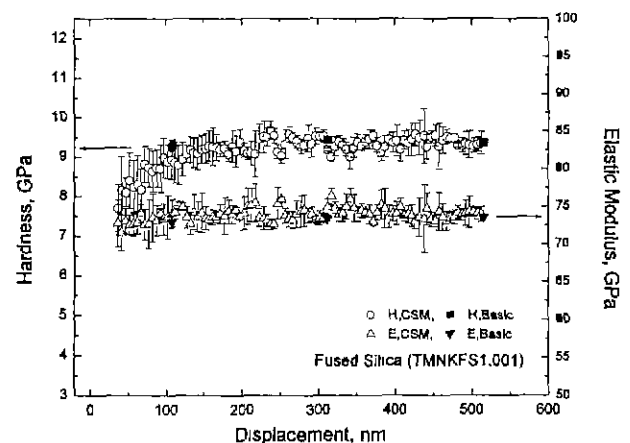


Fig. 4. Plots of hardness and elastic modulus versus indentation depth of fused silica, showing good agreement between the results of CSM and basic nanoindentation.

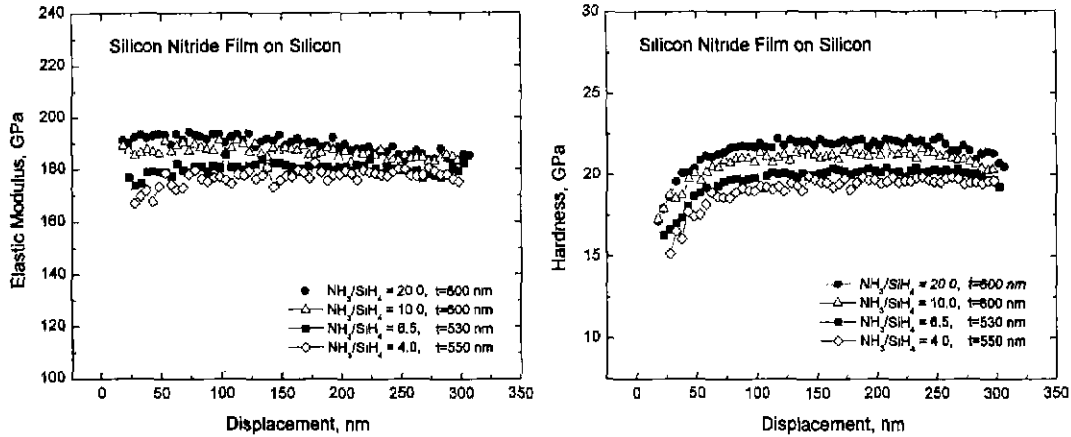


Fig. 5. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for silicon nitride films deposited on silicon under different gas ratio.

변화에 따른 탄성계수 및 경도 변화를 측정된 결과이다.  $NH_3/SiH_4$  비가 증가할수록 탄성계수와 경도 모두 적은 폭이지만 증가하는 것을 알 수 있다. 압입 깊이에 따른 측정 결과 분포를 보면 탄성계수의 경우 100 nm 근처에서 압입 깊이에 따라 일정한 값을 보이다가 압입 깊이가 증가함에 따라 조금씩 감소하는 것을 알 수 있으며, 경도 측정값의 경우 100 nm~250 nm 범위에서 일정한 값을 보이다 그 이상의 압입 깊이에서는 역시 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 기판 재료 물성의 영향 때문으로 기판 재료로 사용한 silicon의 탄성계수와 경도가 각각 170 GPa, 11 GPa로 질화 규소의 값보다 적기 때문이며, 경도에 비해 탄성계수 측정 결과에서 더 얇은 압입깊이부터 기판의 영향이 나타내기 시작하는 것은 압입 시험 과정에서 탄성변형 영역이 소성변형 영역보다 넓게, 앞서서 진행되기 때문이다. 박막의 경도 혹은 탄성계수를 측정된 결과가 이와 같이 박막 아래층의 영향 때문에 압입 깊이에 따라 변화하는 양상을 보이는 경우 측정값이 압입 깊이에 따라 일정한 부분의 값을 박막 고유의 물성으로 택하는 것이 일반적인데,<sup>9)</sup> 탄성계수는 압입깊이 100 nm 근처의 값을, 경도는 150 nm 깊이의 값을 각각 박막 고유의 값으로 택하여 정리하면 Table 3와 같다. 이와 같이  $NH_3/SiH_4$  비가 증가할수록 질화규소 박막의 경도와 탄성계수가 증가하는 것은 증착가스의  $NH_3/SiH_4$  비가 증가할수록 증착 박막의 Si-N

bond 수가 증가하기 때문이다. 이들 질화규소 박막에 대한 FTIR 분석 결과  $NH_3/SiH_4$  비가 증가할수록 Si-H, Si-N bond 수가 증가하며 밀도와 잔류응력도 증가하는 것을 관찰하였다.

Fig. 6은 silicon 기판 위에 600 nm 두께로 증착한 산질화규소 박막에 대한 CSM 방법 시험 결과이다.  $SiH_4$  가스에 대한 산소 체적비가 8일 때 탄성계수와 경도 모두 최대값을 나타내며, 세 종류 산질화규소 박막 모두 탄성계수는 기판인 silicon의 값보다 낮으나 경도는 높은 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 탄성계수는 물론 경도도, 정도의 차이는 있으나, 압입깊이에 따라 증가하는 것으로 보아 기판특성 영향이 제거된 이들 산질화규소 박막의 경도와 탄성계수는 압입깊이에 따라 증가하는 경향을 갖음을 예측할 수 있는데, 그 이유는 대부분 재료의 깊이에 따른 탄성계수와 경도 변화는 같은 양상을 나타내기 때문이다.

압입시험시 변형 양상이 Fig. 3(A)에 가까운 질화규소 박막과 산질화규소 박막에 대한 pre-loading과 peak load holding 영향 그리고 시험방법 영향을 보기 위하여 증착가스 비를  $SiH_4 : NH_3 : O_2 = 1 : 10 : 8$ 로 하고 증착한 산질화규소 박막의 탄성계수와 경도를 기본방법으로 측정하고 CSM 방법에 의한 결과와 비교하였다. 시험 과정은 fused silica의 경우와 같이 하였다. 그 결과는 Fig. 7과 같은데, 두 방법에 의한 시험 결과가 잘 일치함을 알 수 있다.

Fused silica, 질화규소 박막, 산질화규소 박막 시험에 대한 기본 방법에 의한 시험에서 pre-loading 횟수가 2번보다 적을 때는 세 시험 모두 pre-loading 횟수에 따라 측정 평균값은 큰 차이를 보이지 않았으나, 횟수가 증가함에 따라 측정 편차가 10~20% 증가하는 경향을 보였으며 3번 이상의 경우 혹은 최대하중 유지시간이 50초 이상의 경우 편차는 더욱 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 압입시험시 변형양상이 Fig. 3(A)에 가까운 재료의 경우 pre-loading

Table 3. Elastic Modulus and Hardness of Silicon Nitride Films Deposited on Silicon Wafer under Different Gas Ratio

Gas vol. Ratio ( $NH_3/SiH_4$ )	Elastic Modulus (GPa)	Hardness (GPa)
20	192	22.1
10	188	21.3
6.5	181	20.1
4.0	177	19.5

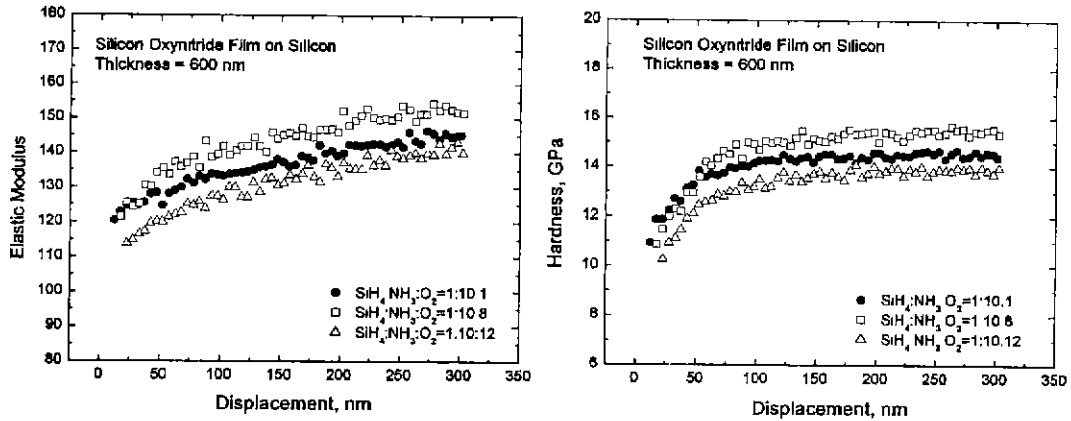


Fig. 6. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for silicon oxynitride films deposited on silicon under different gas ratio.

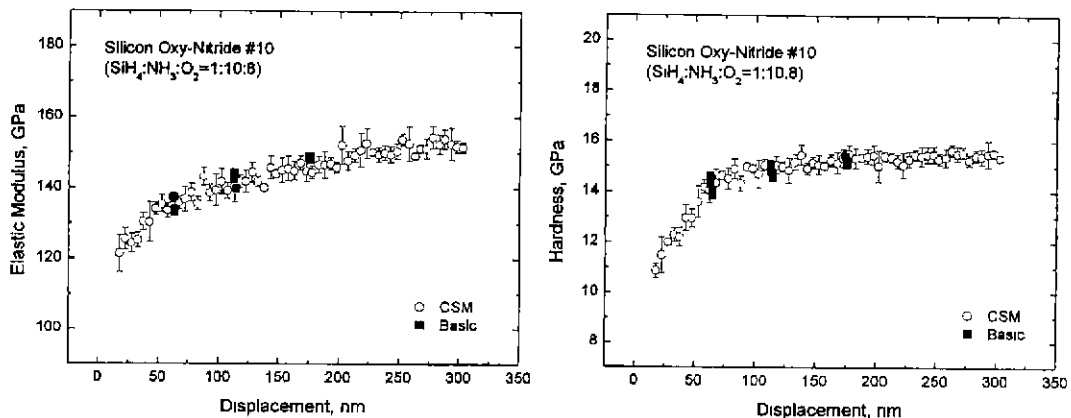


Fig. 7. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for silicon oxynitride film deposited on silicon under the gas ratio of  $\text{SiH}_4:\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:10:8$ , showing good agreement between the results of CSM and basic nanoindentation.

과 peak load holding 과정을 생략하는 것이 유리하다는 것과 한번의 시험으로 최대압입깊이까지의 탄성계수 및 경도 분포를 얻을 수 있는 CSM 방법의 신뢰성을 확인하는 결과이다.

#### 4. 결 론

기계적 특성이 알려져 있는 bulk재료의 탄성계수와 경도 값을 기본 nanoindentation 방법으로 측정하였으며 기존에 알려진 값과 비교한 결과 8% 오차범위에서 일치하는 것을 확인하였다. 이는 박막의 기계적 특성을 미소하중 압입시험 방법으로 측정하는 것이 의미가 있음을 나타내며 그 결과를 bulk재료의 특성과 연관지어 생각할 수 있음을 의미한다. 실리콘 기판에 증착된 질화규소 박막과 산질화규소 박막의 압입깊이에 따른 탄성계수와 경도를 CSM nanoindentation 방법으로 측정할 결과, 질화규소 박막의 경우  $\text{NH}_3:\text{SiH}_4$  체적비가 20.0까지 증가할수록 경도와 탄성계수 분포가 모두 증가함을 알 수 있었으며 산질화규소 박막의 경우 증착용 혼합가스 중 산소의 농도 변화에 따라서 경도와 탄성계수

분포가 뚜렷이 변화함을 관찰할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. J. B. Pethica, R. Hutchings and W. C. Oliver, "Hardness Measurement at Penetration Depths as Small as 20 nm." *Philos. Mag. A*, **48**(4), 593-606 (1983).
2. W. C. Oliver, R. Hutchings and J. B. Pethica, "Measurement of Hardness at indentation Depths as Low as 20 Nanometres." pp. 90-108 in *Micromodentation Techniques in Materials Science and Engineering*, ASTM STP 889, Ed. by B. R. Lawn, ASTM, Philadelphia, PA. 1986
3. M. F. Doerner and W. D. Nix, "A Method for Interpreting the data from Depth-sensing Indentation," *J. Mater. Res.*, **1**, 601-609 (1986).
4. Sneddon, "The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary profile," *Int. J. Eng. Sci.*, **3**, 47-57 (1965).
5. W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments." *J. Mater. Res.*, **7**, 1564-1583 (1992).

6. G. Simmons and H. Wang, "Single Crystal Elastic Constants and Calculated aggregate Properties: A Handbook," 2nd ed., The M.I.T. Press, Cambridge, Ma, 1971.
7. G. R. Anstis and P. Chantikul, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533 (1981)
8. K. L. Johnson. "Hertz theory of Elastic Contact," pp. 90-106 in *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge. 1987
9. A. K. Bhattacharya and W. D. Nix, "Analysis of Elastic and Plastic Deformation associated with Indentation testing of thin Films on Substrates," *Int. J. Solids Structures*, **24**(12), 1287-1298 (1988).