

나노 인덴테이션법과 나노 기계물성의 평가

叶 際平¹

Evaluation of Nano Indentation and Nano Mechanical Property

J. Ye

1. 서론

재료의 미세화와 박막화는 나노(nano) 또는 마이크로(micro) 크기의 특유한 물질특성을 창출, 제어할 수 있어 새로운 재료특성의 발견 및 비약적인 기능향상이 기대된다. 그러나 미세화와 박막화로 인한 박막화 프로세스는 재료의 체적을 작게 하여 여러가지의 재료계면과 표면을 도입으로 재료의 기계적 물성 및 열적 물성이 약해진다. 재료 개발에서 나노크기의 역학적 점성 또는 정량평가가 필요하다. 이것 때문에 nanoprobe 현미경법(SPM : Scanning Probe Microscopy)에 의한 재료의 나노구조, 물성, 기능에 관한 연구가 크게 주목을 받고 있다. 특히, 과거 20 년간 미세화, 박막화 프로세스의 최적화 뿐만 아니라, 시뮬레이션에 의한 재료수명의 예측을 위하여 나노미터에서의 기본 기계 물성의 평가를 하기 위하여 연구자들의 많은 노력이 있었다. 나노 인덴테이션(nano indentation)법은 주사형 탐침을 이용하여 박막, 마이크로 입자, 다상재료와 같은 작은 체적의 기계물성평가에 좋은 결과를 얻은 방법이다.

한편, 탐침(probe)현미경법은 표 1 에 보이는 것 같이 탐침을 시료표면에 가까우고, 압입, 그리고 멀어짐에 따라 탐침, 시료간의 상화작용이 급속하게 증가 한다는 원리를 이용하고 있다. 나노 인덴테이션법도 탐침이 압입 압자가 될 뿐이며 동일한 원리를 이용하는 것으로 탐침 현미경의 일종이라 말할 수 있다. 그러나 나노 인덴테이션법은 비커스 정도

와 같은 종래의 정도 시험과는 원리적으로 다르게 되어 있으며 평가에 쓰이는 초미세 하중과 나노 수준의 변위를 해석하는데 난재가 많아서 그 데이터 해석의 어려움이 많다. 이것 때문에 나노 인덴테이션법에 관한 이해 그리고 얻어진 데이터에 대한 해석은 아직 불충분하다.

본 원고는 나노 인덴테이션 법을 사용한 정도, 탄성계수의 평가 및 구상 나노 인덴테이션법을 사용한 항복강도의 평가에 대하여 소개한다. 전자에 대하여는 장치간, 수법간 및 서로 다른 하중, 압입 스케일간의 데이터의 적합성에 대하여 해설하고, 두께 100nm 이하에서 가열시 고분자 저유전막의 평가사례를 소개하였다. 후자에 대하여는 측정원리, 방법, 금속 단결정 및 박막에 적용한 예를 소개하였다.

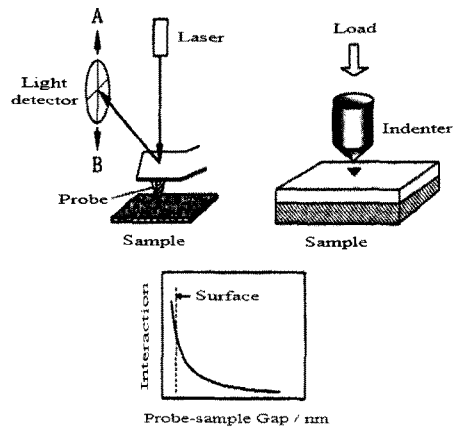


Fig. 1 Principle of scanning probe microscopy

1.(株)日産アーク 研究部物性解析グループ (〒)237-0061 横須賀市夏島町 1, Japan
 - 技術解説 : 塑性の加工(日本 塑性加工 學會誌) 第49巻 第 568 号 pp. 347-351(2008.5)
 - 번역자 : 박정서(자유번역가), 김인수(금오공과대학교 신소재 시스템공학부, 교수)

2. 나노 인덴테이션법에 의한 경도·탄성계수의 평가

2.1 수법과 측정 영향 인자

나노 인덴테이션법은 1 μ N 에서 1mN 까지의 초미세 하중을 가하면서 선단경 30~150nm 이하의 다이아몬드 압자를 시료표면에 압입하여 나노메타 정도로 압입된 깊이를 측정하여 구해진 하중 변위 곡선에서 경도와 탄성계수를 산출하는 방법이다. 이 방법으로 기계적 강도가 약한 고분자막 또는 두께가 수 10nm 박막재료의 탄소성 변형에 관한 경도, 탄성계수를 정량적으로 평가할 수가 있다. 한편 종래의 경도 측정법과는 다르며 본 방법은 초미세 하중의 제어와 나노 수준의 변위검출의 어려움이 있어 측정원리·방법, 평가용장치, 압입압자, 데이터 정확성, 계측환경 등 여러가지 세심한 주의가 필요하다.

측정원리·방법에 대하여는 나노 인덴테이션 경도는 최대하중과 접촉 압흔의 사영면적에서 또 탄성계수는 제한곡선의 초기 구배와 접촉사영면적으로 구해진다. 또, 접촉 압흔의 사영면적을 알기 위하여 균일하고 또 안정된 탄성계수를 나타내는 용융석영을 표준 시료로 하여 쓰고, 다이아몬드압자의 선단형상의 교정하는 것이 필요하다. 따라서 나노 인덴테이션법에서 얻어진 경도·탄성계수는 제한곡선의 성질에도 의존하고 있었다. 이것 때문에 나노 인덴테이션 경도는 종래의 하중을 제거한 후 압흔 면적과 최대하중에서 구해진 비커스 경도값과 비교하여 상대적인 비교가 될 수 있어서 본질적으로 다르다는 것을 이해할 필요가 있다.

시료 표면 위치가 되는 하중과 변위곡선의 제로가 되는 변위점의 결정이 대단히 중요하지만, 평가용 장치 및 압입 압자, 장치의 강성, 하중방

식, 변위검출 및 압자 형상·선단경의 차이에 의하여 커다란 영향이 있다. 특히 기계적 강도가 낮은 막의 경우는 재료만에 의존하는 재현성이 좋은 데이터를 얻기 위해서 제로 변위점을 정하는 것이 중요하다. 그 때문에 정확한 경도·탄성계수의 평가에는 평가용 장치의 구성 및 압자 형상인자에 의한 영향을 잘 이해하고 하중 시스템의 교정을 하는 것 등 대응이 필요하다.

또 하중 부하방식의 다름이나 경도·탄성계수의 시간의존성도를 고려할 필요가 있다. 이를테면 연속강성측정(Continuous Stiffness Measurement)은 압자를 진동 시키면서 변위제어방식으로 압입을 하는 수법이며 종래의 단일 압입 측정 (Single-Indentation Measurement) 과는 전혀 다르다. 그 때문에 일회적 압입으로 경도와 탄성계수의 깊이분포가 얻어지는 이점이 있는 것을 압자를 진동시키는 주파수의 차이에 의해 재료의 주파수 의존성이 나타나는 가능성이 있는 것에 주의할 필요가 있다. 표 2 는 두 가지 방법에서 얻어진 두께 500nm 의 고분자막의 경도와 복합 탄성계수의 길이 방향의 분포이다. 두 측정은 같은 모양인 다이아몬드제 Berkovich 형 압자 (삼각층, 각도 142.3deg, 선단반경 100nm)를 써서 연속강성측정은 변위진폭 1nm 와 주파수 75Hz 로 압자를 진동시킨 조건으로 하였다. 그 결과 측정 및 해석수법을 규격화하는 것에 의하여 Si 기판의 영향을 받지 않는 표면근방에서는 경도와 복합 탄성계수의 측정값은 수법의 차이에 의하여 생긴 차가 겨우 2~3% 이하였다. 또 깊은 곳에서는 연속강성측정으로 얻어진 복합 탄성계수는 기판에서 영향이 크며, 단일 압입 측정값 보다 높은 값을 보이고 있다. 이것에서 경도와 탄성계수는 압입의 주파수 또는 시간에도 의존하는 것에 알게 되었다.

한편, 데이터의 정확성은 나노에서 마이크로

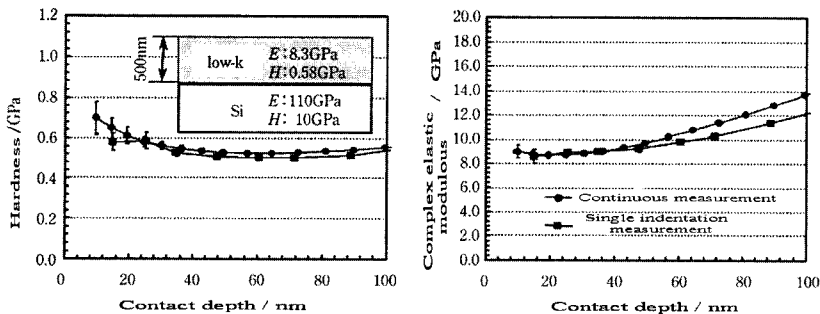


Fig. 2 Continuous measurement and single indentation measurement of low dielectric thin film (low - k)

영역까지 다른 하중·압입 깊이에서의 상관을 취할 필요도 있다. 표 3 에는 압입하중이 수 μN 에서 수 N 까지, 압입 깊이가 수십 nm 부터 μm 까지의 용융석영의 경도와 복합 탄성계수분포를 보여준다. 나노 인덴테이션, 마이크로 인덴테이션, 매크로 인덴테이션 평가방법을 써서 하중영역의 차이에 따라 다른 선단반경 100~500nm 의 다이아몬드제 Berkovich 형 압자를 각각 사용했다. 그 결과 스케일이 다른 수법을 사용해서도 측정 및 해석수법을 규격화하는 것에 의하여 경도와 복합탄성계수의 깊이 분포는 5~10%이내의 변동밖에 없는 것을 알았다. 따라서 나노에서 마이크로 영역까지 균일하고 또 안정한 상을 갖는 용융석영은 경도와 탄성계수의 스케일 효과가 없다는 것이 검증되었다. 재료의 미세구조에 의한 스케일 효과를 제거한다면 나노 영역에 있어서의 기계물성 평가는 매크로 영역과 같이 유한요소법에 적용되는 기계적 연속체로 하여 고려할 수 있다는 것을 알았다.

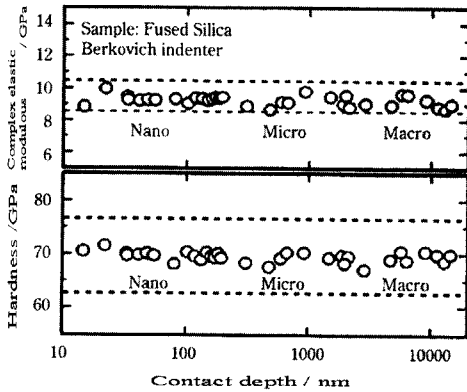


Fig. 3 Comparison of nano and macro evaluation method

2.2 최근의 응용 예

나노 인덴테이션법은 원자간력현미경(AFM)과 조합하여 위치 정하기 정밀도가 수십 nm 로 극히 높아지고, 초미소 면적 측정 및 압입 전후의 원자간력현미경 이미지 관찰이 가능하게 됐다. 표 4 는 미세탄화물로 석출강화한 마르텐사이트 강판에 있어서의 나노 인덴테이션 결과를 정리하였다. 최대하중을 각각 200, 1000 μN 로 압입 할 때의 하중-변위곡선 및 압입후 압흔의 AFM 이미지이다. 압입 시험에는 다이아몬드제 Berkovich 압입자(삼각형, 각도 142.3deg, 선단 반경 약 100nm)을

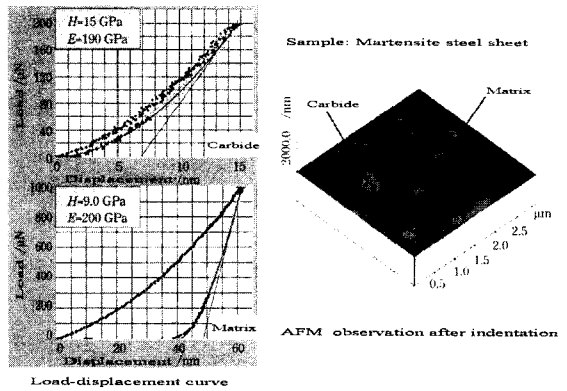


Fig. 4 Hardness(H) and Young's modulus(E) of micro precipitated carbide and martensite matrix

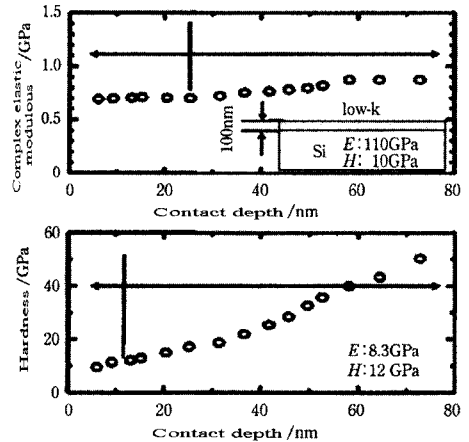


Fig. 5 Hardness(H) and Young's modulus(E) of 100 nm thickness of low dielectric thin film(low-k)

써서 측정하여 미세 탄화물과 마르텐사이트 모재부의 탄성계수가 동등하지만 경도는 미세탄화물이 마르텐사이트 모재부 보다 1.5 배나 높았다. 이 결과로 인하여 석출한 미세탄화물이 모재와 동등의 탄성계수를 갖고 있어 탄화물과 계면응력을 없애면서 단단한 미세 탄화물이 소성변형하기 어렵고 모재중 발생한 전이를 보다 느리게 한다는 것을 알았다.

한편, 유기막의 경도와 탄성계수는 모노머의 기본 골격, 가교 및 중단분자(원자), 분자량, 밀도, 공공을 등 약간의 차이로 변화한다. 다시 말해서 유기막의 초박막화가 진행함에 따라 기관에 의한 측정치의 영향이 크게 된다. 그 때문에 하중 분해능에 좋은 초경하중 나노 인덴테이션법에 의한

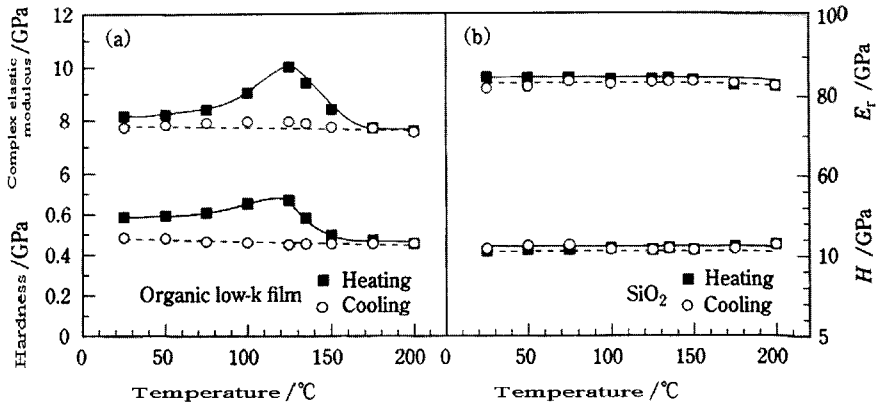


Fig. 6 Temperature dependence of hardness(H) and Young's modulus(E) of low dielectric thin film (low - k) and SiO₂ thin film

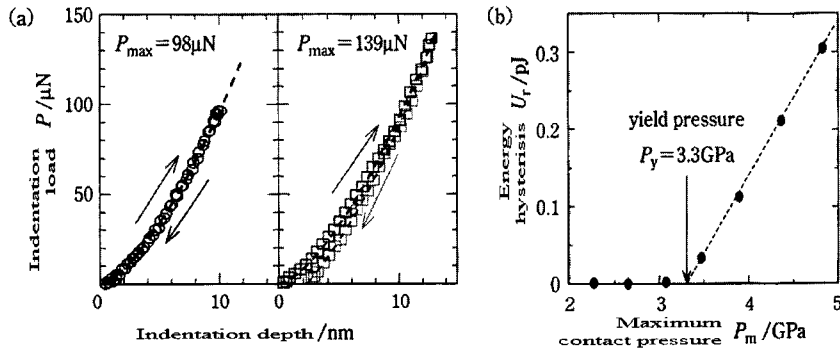


Fig. 7 Experimental results of fused silica by spherical nano indentation method

평가가 필요하게 되어 있다. 표 5 에는 두께가 100nm 의 초박유기막의 경도와 복합탄성계수의 깊이 분포의 결과를 보인 것이다. 여기서는 수 μN 의 초경하중으로의 측정을 하여 경도는 막 두께의 1/5 에 상당하는 20nm 보다 깊은 깊이에서 탄성계수가 막 두께 1/10 에 상당하는 10nm 보다 깊다는 것으로부터 기관의 영향을 받아 측정값이 조금씩 높아지는 것이 확인 되었다. 그 때문에 초박유기막 자신의 기계적 물성값으로서 평가하기에는 압입자형상인자 및 기관의 영향을 받지 않는 극표면근방의 평가값이 필요하다는 것을 알 수 있다. 이 두께 100nm 의 유기막은 복합탄성계수와 경도가 각각 12GPa 와 0.83GPa 이었다는 것에서 적층 프로세스에 견디는 기계강도를 갖는 재료라는 것으로 확인되었다.

다른 쪽인 미세화 박막 프로세스와 실용환경에 견디기 위해서는 실온에서의 높은 기계강도 뿐만 아니라 고온에서의 열안정성·화학안정성이 구해지게 된다. 그 때문에 200°C 까지도 대응 가능한 고온

나노 인텐테이션법이 개발되어 고분자의 연한 막에도 대응되는 경도와 탄성계수의 온도 의존성을 평가할 수 있게 되었다[1]. 그림 6 은 실온에서 200°C 까지의 고분자 저유전막과 SiO₂ 박막의 경도와 복합탄성계수의 온도 의존성을 나타냈다. 열적으로 안정한 SiO₂ 박막이 실온에서 200°C 까지 경도와 복합탄성계수의 온도변화가 없는 것으로 부터 고온 나노 인텐테이션법의 높은 계측 신뢰성이 확인되었다. 고분자 저유전막은 실온에서 115°C 전후까지 유기 저유전막에 함유된 물의 탈리에 의해 경도와 복합탄성계수가 크게 되어 그 후 유기 저유전막에 포함된 잔류성분의 탈리에 의한 경도와 탄성계수의 저하가 관찰되었다. 한편 200°C 에서 실온까지 냉각과정에서의 경도와 탄성계수는 안정되어 변화하지 않는 것을 알았다. 이와 같이 고온 나노 인텐테이션법은 저유전막재료를 선정하여 막의 적층·배선 프로세스의 최적화, 디바이스의 수명예측 등의 응용에 아주 유력한 수법이라고도 생각된다.

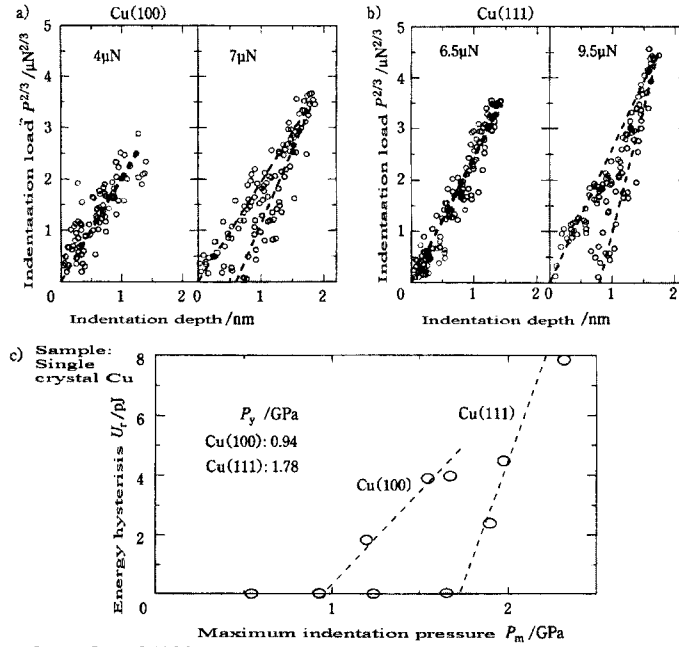


Fig. 8 Experimental results of (100) and (111) single crystal Cu by spherical nano indentation method

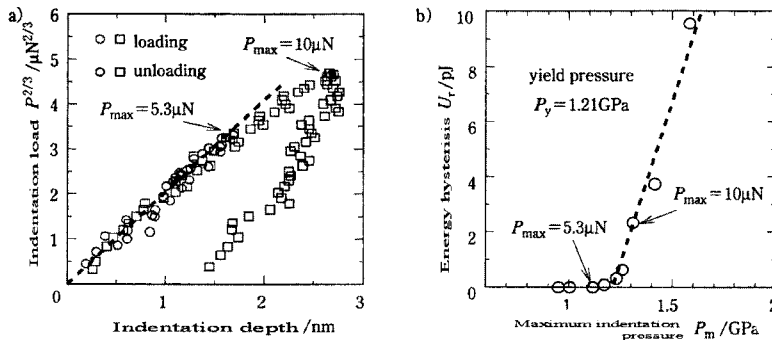


Fig. 9 Experimental results of Cu thin film by spherical nano indentation method

3. 구상 나노 인덴테이션법을 사용한 항복강도의 평가

나노 인덴테이션법에 의한 경도를 평가할 경우는 예리한 압자를 쓰면 되도록 탄성변형이 되지 않고, 경도가 압입 깊이에 의존하지 않는 탄소성 변형영역에서 측정 값이 구해진다. 이것에 대하여 구상 나노 인덴테이션법에서 구형 압입구를 쓰는 것은 탄성변형영역을 만들어 내고, 탄성변형에서 탄소성변형으로 변하는 임계점을 찾아내는 것에 의해 항복응력을 산출하는 방법이다.[2,3] 구체적인 예로서 용융 실리카를 써서 구상 나노 인덴테이션법을 보인 것이다. 표 7 (a) 에

선단반경 $1\mu\text{m}$ 의 구상압자를 사용한 용융 실리카에 있어서의 시험결과를 보였다. 저하중 영역에 있어서는 압자의 압입-제하곡선이 겹쳐 탄성변형 영역이라는 것이 확인 됐다. 압입 하중을 증가시키면 압입-제하곡선은 겹치지 않는 이력을 보이고 소성변형이 발생하고 있는 것을 알 수 있다. 항복응력 산출을 위해서는 소성변형의 임계점(개시점)을 구할 필요가 있기 때문에 그 해석법으로서 압자를 압입-제하과정에 있어서는 재료의 소성변형에 쓰여진 에너지인 이력 에너지(U_t)를 해석에 사용 했다. 표 7 (b)에 Hertz 의 접촉해를 써서 구한 최대접촉압력과 이력 에너지와의 관계를 보인다. 여기서, 이력 에너지가 발생하기 시

작한 후의 관계가 거의 직선관계이었다는 것에서 그 직선을 외삽하는 것에 의해 용융 실리카의 항복접촉압력(P_y)이 3.3 GPa 이라는 것을 알았다. 더나가서 Tresca 의 항복조건을 써서 용융 실리카의 항복전단응력(σ_y)은 1.1GPa 이라는 것을 알 수 있었다.

실용재료로서의 Cu 의 결정립의 방위에 의한 의존성을 파악하기 위해 단결정의 Cu (100) 및 (111) 을 사용하여 시험을 했다. 표 8 (a)와 표 8 (b)에 하중-변위 곡선을 표 8 (c) 에 이력 에너지와 최대 접촉 압력과의 관계를 보인것이다. 사용한 구상압자의 선단반경을 $1\mu\text{m}$ 이었다. 이 결과에서 단결정 Cu 에서의 항복전단응력(σ_y) 은 Cu (100)에 압입하였을 경우에 복합탄성계수 (E_r) : 68GPa, σ_y : 291MPa, Cu (111) 에 압입 할 경우에는 E_r : 99GPa, σ_y : 554MPa로 되고, 구형 나노 인덴테이션법에 의해 결정방위에 의한 이방성을 파악이 가능하다는 것과 역학적 특성은 결정배향에 강하게 의존하는 것이 확인되었다. 항복응력의 결정방위 의존성은 압입에서 생긴 최대전단응력의 방향과 결정 슬립면과의 이루는 각도 차이에 의한 것으로 설명할 수 있다.

또 실용박막으로서 Cu 막을 써서 시험을 한 결과를 표 9 에 보였다. 같은 선단반경 $1\mu\text{m}$ 의 구상 압자를 사용했다. Cu 박막에서 E_r : 67GPa, σ_y : 375MPa 로 되고 복합탄성계수는 Cu (100)와 동등하며 항복응력은 Cu (100)와 Cu (111) 의 중간이 되었다. 또 X 선회절법으로 Cu 박막의 배향이 (100) 과 (111) 의 이중배향을 갖고 있으며 결정립이 아주 작다는 것을 알았다. 여기서 탄성변형은 아주 연한 (100) 이 지배적으로 되어 거의 동등의 탄성계수이었지만, 소성변형에 있어서는 (111) 의 결정립이 (100) 의 결정립의 변형을 저해하고 항복전단응력이 상승했다고 생각된다.

이와 같은 수법은 20nm 정도의 아주 얇은 막

의 평가가 가능하며 구형 압자의 반경이 변하면 여러가지의 재료·막후·시험편 크기에 대응할 수 있어 그 적용범위는 아주 넓다고 생각된다.

4. 결론

본 논문은 나노 인덴테이션법을 쓴 나노 미터 크기의 기계적 물성측정법의 특징, 측정영향인자와 데이터의 적합성에 대하여 해설하고 박막·미세다상재료의 신뢰성 평가기술로 아주 유력한 측정 방법이라는 것을 알았다. 특히 탄성변형영역에서의 탄성계수와 항복강도를 평가하는 구상 나노 인덴테이션법에 대하여 작은 체적 볼륨에도 대응할 수 있는 방법이라는 것을 알 수 있었다. 미세화·박막화프로세스의 최적화뿐만 아니라, 시뮬레이션에 의한 재료수명의 예측하기 위한 기초물성치로 제공될 수 있는 것을 알 수 있다. 앞으로 연구는 나노 인덴테이션법의 측정 및 해석방법의 규격화를 진행시키는 것과, 온도·습도·분위기하에서 평가를 행하는 것이 중요하다고 판단 된다.

본 논문은 한국소성가공학회와 일본소성가공학회의 번역 게재 협정에 의하여 저자의 허락을 생략하고 번역하여 게재합니다.

참 고 문 헌

- [1] Ye, J., Kojima, N., Shimizu, S. & Burkstrand, J. M. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 863 (2005), B1.5.
- [2] Ye, J., Kano, M. & Yasuda, Y.: Tribology letters, 13 (2002), 41-47.
- [3] Shimizu, S., Kojima, N. and Ye, J.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 863 (2005), B8.15.