

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2024.10.6.635>

JCCT 2024-11-77

Nanoindentation를 이용한 경질 기재에 코팅된 고분자 필름의 기계적 물성 측정

Measuring the Mechanical Properties of Polymer Films Coated on Hard Substrates Using Nanoindenter

신성환*

Seong-Whan Shinn*

요약 계장화압입시험은 인장시험기나, 비커스경도 시험법 등과 같은 전통적인 기계적 물성 측정법으로 측정 할 수 없는 나노 복합 소재의 국부적 특성이나 박막과 같은 얇은 코팅 소재의 표면 특성을 분석 할 수 있는 유용한 분석 기술로 일정한 기하학적 형상을 가지는 압입자를 이용하여 대상 소재 표면에 하중을 인가하고, 제거하는 과정 중에 나타나는 하중과 압입 깊이를 연속적으로 측정하여 얻어지는 압입-하중 곡선을 해석하여 소재의 기계적 물성을 측정 하는 기법이다. 본 연구는 계장화압입시험의 가장 대표적인 시험기라고 할 수 있는 나노인텐터를 이용하여 디스플레이와 같은 경질 기재 위에 코팅된 고분자 필름의 기계적 물성을 측정하기 위한 최적 측정조건을 도출하여 기계적 물성을 측정하고, 이렇게 측정된 결과의 해석을 통하여 경질 기재 위에 코팅된 고분자 필름의 기계적 물성을 분석 해 보고자 한다.

주요어 : 계장화압입시험, 나노인텐터, 기계적물성, 경도, 탄성모듈러스

Abstract The instrumented indentation test is a valuable analytical technique for analyzing the local properties of nanocomposite materials or the surface properties of thin coatings, such as films, which cannot be measured by traditional mechanical property measurement methods like tensile testing or Vickers hardness testing. This technique involves applying and removing a load on the surface of the target material using an indenter with a specific geometric shape. By continuously measuring the load and indentation depth during this process, an indentation-load curve is obtained and analyzed to determine the mechanical properties of the material. This study aims to derive the optimal measurement conditions for assessing the mechanical properties of polymer films coated on rigid substrates, such as displays, using a nanoindenter, which is the most representative instrument for the instrumented indentation test. Through the interpretation of the measurement results, the study seeks to analyze the mechanical properties of the polymer films coated on rigid substrates.

Key words : Instrumented indentation test, Nanoindenter, Mechanical property, Hardness, Modulus

*정회원, 한라대학교 화학공학과 교수
접수일: 2024년 8월 3일, 수정완료일: 2024년 9월 1일
게재확정일: 2024년 11월 5일

Received: August 3, 2024 / Revised: September 1, 2024

Accepted: November 5, 2024

*Corresponding Author: swshinn@halla.ac.kr

Dept. of Chemical Engineering, Halla Univ, Korea

I. 서 론

고분자 코팅은 최근에 다양한 산업 분야에서 필수적인 요소로 다양하게 활용되고 있다. 특히 반도체 웨이퍼나 디스플레이와 같은 첨단 제품의 경우 고분자 박막의 하드 코팅은 사용 용도와 목적에 따라 다양하게 활용되어 중요한 역할을 수행하고 있다. 이와 같은 경질 기재 위에 나노 스케일의 고분자 하드 코팅 막은 내구성, 광학적 특성, 기계적 안정성 등 기재의 성능을 크게 향상시켜 현대 전자 기기에서 필수적인 가공 공정으로 활용되어지고 있다. 특히 디스플레이 기술의 지속적인 발전에 따라 현대 산업에서 디스플레이의 활용은 각종 모바일 기기 모니터, 텔레비전 뿐만 아니라 차량 내 디스플레이와 의료 기기 등 광범위하게 활용되고 있으며, 이와 같은 다양한 활용에 따라 요구되는 고분자 코팅 막의 성능 역시 사용 용도에 따라 다양한 성능이 요구되고 있다. 일반적으로 디스플레이에 고분자 막을 코팅하는 목적은 주로 디스플레이의 성능과 내구성을 향상시킬 목적으로 수행된다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 요구 사항을 충족시키기 위하여 고분자 코팅 막의 정밀한 재료 선택과 함께 공정 관리가 필수적으로 코팅 된 고분자 막의 기계적 물성을 정확하게 평가하는 것은 매우 중요한 과정이라고 볼 수 있다. 전통적으로 재료의 기계적 물성 측정에는 주로 인장시험기나 비커스 경도시험법 등을 통하여 측정되어 왔다. 그러나 고분자 필름과 같은 나노 스케일 소재의 경우 기재 위에 코팅된 박막의 분리가 매우 어려울 뿐만 아니라 분리가 되더라도 박막의 물성이 변할 수 있고, 박막 시편을 시험기에 고정하기 어려운 이유로 전통적인 인장시험기나 경도 시험법 등에 의한 기계적 물성 측정에 한계가 나타나고 있다. 따라서 이와 같은 나노 스케일 소재의 기계적 물성 측정의 대안으로 계장화압입시험이 사용되었고, 최근 첨단 산업에서 널리 활용되고 있다.

계장화압입시험의 대표적인 시험기인 나노인덴터(Nanoindenter)는 고분자 하드 코팅 막의 기계적 물성을 측정하는 데 매우 유용한 도구로 이 기법은 막의 두께가 매우 얇아도 정밀하게 기계적 특성을 평가할 수 있다는 장점으로 마이크로 및 나노 스케일에서 재료의 기계적 물성을 측정하고 평가하는 데 있어 대단히 중요한 기술로 부각되고 있다. 그러나 나노인덴터는 특히 얇은 박막의 경도, 탄성 계수 및 기타 기계적 특성을 정밀하

게 분석하는 데 유효하지만, 나노인덴터를 사용하여 측정된 측정 데이터의 정확성과 신뢰성은 압입 하중, 압입 시간 등의 측정 조건과 환경 요인에 따라 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 따라서 최적의 측정 조건을 결정하고, 최적의 측정 조건에서 기계적 물성을 측정함으로써 더욱 정확하고 재현 가능한 기계적 물성을 얻을 수 있다.

본 연구의 목적은 실제 사례를 통하여 나노인덴터를 사용하여 디스플레이 등 경질 기재 위의 코팅된 고분자 필름에 대한 기계적 물성을 측정하기 위한 최적의 측정 조건을 도출하여 기계적 물성을 측정하고, 측정된 결과의 해석을 통하여 디스플레이 위에 코팅된 고분자 필름의 기계적 물성을 해석 해 보고자 한다.

II. 고분자 필름 코팅의 활용성 증대

최근의 디스플레이 시장은 LCD, OLED, AMOLED 등 디스플레이 기술의 발전으로 더 얇고, 더 밝고, 에너지 효율이 더 높은 화면이 가능하게 되었고, 대규모 생산과 기술 혁신을 통한 생산 비용의 감소로 저렴한 비용으로 고품질의 디스플레이 제품을 이용 할 수 있게 되어 활용성이 증대되고 있다. 이와 같은 이유로 다양한 산업과 일상생활에서 디스플레이의 활용이 대중화되고 있으며, 특히 스마트폰, 태블릿기기, 텔레비전, 컴퓨터 모니터, 스마트워치, 산업용 장비 등 다양한 기기에 활용 뿐만 아니라 터치스크린과 같은 인터랙티브 기능을 통하여 교육, 게임, 상업적 디스플레이 등 다양한 분야로 활용 범위를 넓히고 있다. 이와 같은 요인으로 향후 디스플레이 관련 시장은 더욱 확대 될 것으로 예상되어진다. 또한 이와 같은 다양한 활용에 따라 디스플레이에 고분자 막을 코팅하는 목적 역시 사용 용도에 따라 다양한 목적으로 사용되고 있다. 디스플레이 위에 고분자 막을 코팅하는 목적은 디스플레이 등 기재 표면의 마모와 긁힘을 방지하여 기재의 내구성을 높이고, 화학 물질, 습기, 오염 등 외부 환경으로부터 기재를 보호하는 목적 뿐만 아니라 기재의 기계적 강도를 높여 외부 충격과 압력에 대한 저항성을 향상시키고, 높은 온도에서도 안정성을 유지하게 하여 기재의 내열성을 증가시킬 목적으로 사용되고 있다. 이러한 기능을 통하여 고분자 코팅 막은 다양한 산업 분야에서 기재의 성능과 수명을 향상시키는 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 특히 디스플레

이 등에 고분자 막의 코팅은 이들 기기의 성능과 내구성을 향상시키기 위한 필수적인 과정으로 외부 충격으로부터 물리적 보호와 기능 향상을 위해 적용된다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 요구 사항을 충족시키기 위하여 고분자 코팅 막의 정밀한 재료 선택과 함께 공정 관리가 필수적으로 코팅 된 고분자 막의 기계적 물성을 정확하게 평가하는 것은 매우 중요한 공정관리항목이 될 수 있다.

III. 나노소재의 물성측정, 나노인덴터

전통적으로 재료의 기계적 물성 측정을 위해서는 인장시험기나, 비커스 경도시험법 등이 사용되어 왔다. 그러나 나노 스케일 소재의 경우 인장시험기나 경도시험법 등에 의하여 기계적 물성을 측정 할 경우 기재 위에 박막 코팅 또는 도금 등의 방식으로 형성된 막(마이크로 또는 나노 박막)의 경우 기재로부터 막을 분리하기가 매우 어렵고, 분리가 되더라도 박막의 물성이 변할 수 있을 뿐 만 아니라 박막 시편을 시험기에 고정하기가 어렵다는 이유로 전통적인 물성 측정 방법으로 측정하는 것은 거의 불가능한 실정이다.

계장화압입시험은 나노 복합 소재의 국부적 특성이나 박막(thin film)과 같은 두께가 얇은 코팅 소재의 표면 특성을 분석 할 수 있는 유용한 분석 기술로 최근 나노 스케일의 소재를 사용하는 첨단산업에서 널리 활용되고 있는 측정 방법으로 <그림 1> 은 계장화압입 시험의 일반적인 기기 구성을 나타낸다.(Kim et al.[1]) 측정 방법은 ISO 14577 시리즈에 규정된 대로 따른다. 계장화압입시험은 시험 시편의 크기나 형상에 대한 제약이 없고, 시험 방법이 매우 간단하며, 매우 작은 부피의 소재에 대한 물성 평가가 가능하고, 해석의 방법에

따라 다양한 물성 평가가 가능하다는 장점이 있으나 시험 조건의 결정과 시험 결과의 해석에 대한 상대적인 어려움으로 아직까지는 제한적으로 사용되고 있다.

계장화압입시험의 기본 원리는 다양한 기하학적 형상을 가지고 있는 압입자를 사용하여 측정 시료 표면에 하중을 인가하고, 제거하는 과정 중에 하중과 압자 깊이를 연속하여 측정하여 얻어지는 압입하중-변위 곡선(그림 2)의 해석을 통하여 측정 시료의 기계적 물성을 측정하는 원리(하중: $\mu N \sim mN$ 수준, 압입 깊이: $nm \sim \mu m$ 수준)로 대표적인 압입자의 종류는 원뿔(conical), Berkovich 삼각뿔, Vickers 삼각뿔, Cylindrical flat punch 가 있다.(Kim et al.[1], Hahn et al.[2]) 이렇게 얻어진 압입하중-변위 곡선(그림 2)을 분석하여 복합경도, 소성경도, 탄성계수, 탄성률, 크립률 등 나노 스케일 소재의 다양한 기계적 물성의 평가가 가능하고, 또한 하중을 다양하게 인가함으로써 박막 소재의 국부 물성과 평균 물성에 대한 평가가 가능하여 공정 및 품질관리 측면에서 사용 범위가 점차로 확대 되고 있다. 이와 같은 관점에서 최근에 계장화압입시험과 관련하여 다양한 소재와 기체를 대상으로 기계적 물성을 측정하고 해석하는 연구 논문이 발표되었다.(Jung et al.[3], Jung and Kim[4], Kang et al.[5], Hahn[6], Hahn et al.[7]) 그러나 발표된 연구들은 주어진 측정 조건(압입 하중, 압입 시간 등)에서 기계적 물성을 측정하고, 측정된 기계적 물성의 특성을 해석하는데 국한되었다. 그러나 계장화압입시험의 경우 시료 표면의 진동, 조도, 탐침 영점의 정확도, 사용 압입자의 형상 및 상태 등 환경 조건과 압입 하중, 압입 시간 등 측정 조건에 따라 측정 결과가 달라질 수 있기 때문에 정확하고 신뢰성을 확보한 의미 있는 측정 결과를 얻기 위

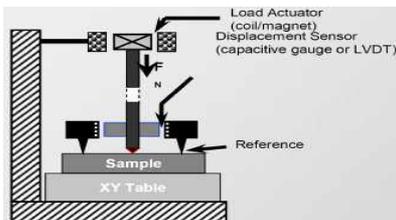


그림 1. 계장화압입시험 측정기기의 구성
 Figure 1. Components of an Instrumented Indentation Tester

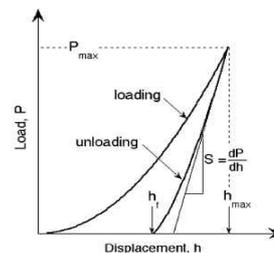


그림 2. 압입하중-변위곡선
 Figure 2. Load-Displacement Curve

해서는 최적의 측정조건을 도출하고, 최적의 측정 조건 하에서 측정하는 것이 절대적으로 필요하다.

본 연구의 목적은 대표적인 계장화압입시험기인 Helmut Fisher 사의 나노인덴터를 사용하여 디스플레이 기재 위의 코팅된 고분자 하드 코팅 막에 대한 기계적 물성을 분석하기 위한 최적의 측정 조건을 구하고, 이렇게 구해진 측정 조건으로부터 기계적 물성을 측정하여 해석하는 과정을 사례를 통하여 제시 해 보고자 한다.

IV. 사례 분석

나노인덴터를 통하여 디스플레이 기재 위의 코팅된 고분자 필름에 대한 기계적 물성 평가를 위한 최적 압입 하중 도출과 기계적 물성 측정을 위하여 다음의 사례를 적용하였다. 시험에 적용한 시료는 국내 디스플레이 제조사로부터 경질 기재에 $2\mu\text{m}$ 의 고분자 필름을 세 가지 공정 조건으로 코팅한 시료를 공정별로 각각 두 개씩 취하여 공정 조건별, 로트별로 기계적 물성의 특성을 분석하기 위하여 측정을 진행하였다. 경도(hardness)와 탄성 모듈러스 등의 기계적 물성의 측정은 <그림 3>에 제시한 대로 Helmut Fisher 사의 Fischerscope HM2000S 나노인덴터를 사용하였고, 실온에서 비커스압입자를 사용하여 압입시간/loading time, 유지시간/creep time을 각각 10초, 5초로 측정하였다. 일반적으로 압입시간의 경우에는 압입 하중에 따라 유사한 경향을 보이는 것으로 나타나 본 연구에서는 가장 유효한 시간으로 결정된 10초를 적용하였다. 최적 압입 하중 도출을 위하여 초기 하중으로 임의의 하중(0.5 mN 이상)을 설정하여 파일럿 테스트를 수행하여 시료의 반응을 분석하였다. 최적 압입 하중의 결정은 시료 표면의 거칠기나 불규칙성 등 표



그림 3. 시료 측정 사례
Figure 3. Example of a sample measurement

면의 효과를 최소화하고, 기재의 경도 등 외부의 영향을 최소화하는 하중으로 먼저 적절한 압입 하중의 범위를 도출하기 위하여 각각의 시료에 대한 경도(hardness)와 압입 하중(load) 측정 데이터를 분석하였고, 측정 결과는 <그림 4>와 같이 나타났다. 그림에서 나타난 바와 마찬가지로 “A” 구간에서는 코팅 막의 경도에 비하여 적은 하중이 적용되어 정상적으로 압입이 일어나지 못한 결과로 시료 표면 조도 즉 표면 거칠기나 표면의 불규칙성 등에 영향을 받은 결과로 해석 할 수 있다. 마찬가지로 “C” 구간의 경우에는 코팅 막의 경도에 비하여 비교적 큰 하중이 적용되어 기재의 경도에 영향을 받은 결과로 보여 진다. 결과적으로 적절한 압입 하중의 범위는 “B” 구간에서 결정 할 수 있을 것으로 판단되어진다.

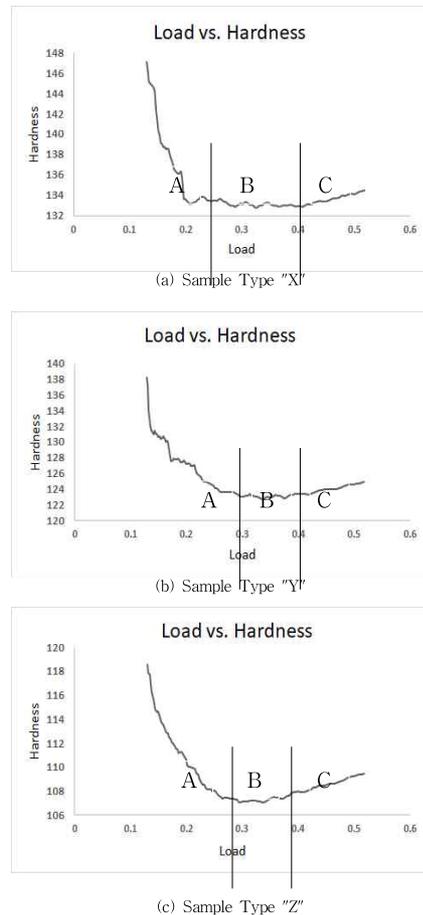


그림 4. 압입하중 vs. 경도
Figure 4. Load vs. Hardness for Sample test

표 1. 기계적 물성

Table 1. Test Results for Mechanical Properties by Nanoindenter

시료이름	복합경도	소성경도	탄성모듈러스	탄성률	크리프율	최대복원깊이	압입깊이
	N/mm^2	N/mm^2	MPa	%	%	μm	μm
X-1	134.841	184.762	4079.577	28.081	6.265	0.237	144.480
X-2	134.600	184.201	4031.905	28.061	6.476	0.234	144.307
Y-1	125.295	169.421	3869.764	26.954	6.512	0.248	144.246
Y-2	125.149	168.838	3852.789	26.940	6.680	0.248	144.245
Z-1	106.469	137.878	3591.989	24.564	7.173	0.280	144.216
Z-2	107.083	139.322	3573.278	24.511	7.125	0.280	144.218

따라서 세 가지 다른 공정의 각 공정 조건 별 적정 하중의 범위는 <그림 4>와 같고, 공통 영역에 해당하는 구간에서 적절한 값을 취할 수 있었다. 결과적으로 공통 하중은 대략적으로 0.4 mN으로 최적 압입 하중을 도출해 낼 수 있었다. 이렇게 얻어진 결과로부터 다음과 같이 최적 조건(압입하중/압입시간/유지시간 = 0.4mN/10sec/5sec)을 적용하여 각 시료별로 측정의 정확성과 신뢰성을 확보한 측정 결과를 얻을 수 있었다.

세 가지 공정 조건(X, Y, Z) 별로 각각 2 개의 로트에서 추출한 시료에 대해 각각 7 번씩 측정된 측정 결과의 평균값은 <표 1>과 같이 나타났다. <표 1>의 측정 결과를 분석해 보면, 각 공정 조건에 대해 로트별로는 유의미한 물성의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나 각 공정 조건(X, Y, Z)에 따라서는 기계적 물성에 유의미한 차이를 보이는 것으로 나타나 사용 용도에 따라 공정 조건을 달리 적용 할 수 있을 것으로 판단되어 진다. 측정 물성 중 복합경도는 코팅된 고분자 필름의 소성과 탄성의 정도를 의미한다. 소성경도의 크기는 일반적으로 내충격성과 연, 전성과 관련이 깊다고 말할 수 있다. 즉 소성경도가 크면, 상대적으로 내충격성이 좋지 않은 것을 의미한다. 사례의 경우, 공정 "Z"에서 가공된 시료의 소성 경도가 제일 적은 것으로 보아 상대적으로 내충격성이 제일 좋은 것으로 판단된다. 또한 탄성모듈러스는 딱딱함(stiffness)의 정도를 의미하고, 탄성모듈러스 값이 크면, 상대적으로 딱딱한 정도가 크다고 말할 수 있다. 따라서 사례의 경우에는 공정 "X"에서 가공된 시료의 탄성모듈러스가 제일 크게 나타나 상대적으로 딱딱한 정도가 가장 크다고 말할 수 있다. 결과적으로 내마모성을 요구하는 제품의 경우에는 공정 "X"의 가공 조건이 적절하다고 판단되고, 따라서 요구되는 제품의 품질 유형에 따라 적합한 공정 조건을 찾아 적용 할 필요가 있을 것으로 사료되어진다.

IV. 결 론

나노인덴터는 마이크로 및 나노 스케일 재료의 기계적 물성을 측정 할 수 있는 측정 기술로 특히 얇은 코팅막의 경도, 탄성 계수 및 기타 기계적 물성을 정밀하게 분석하는 데 유효한 기술로 알려져 있다. 일반적으로 나노인덴터의 측정 물성은 시료 표면의 진동, 조도, 탐침 영점의 정확도, 사용 압입자의 형상 등 환경 조건과 압입 하중, 압입 시간 등 측정 조건에 따라 측정 결과가 달라질 수 있기 때문에 정확한 측정 결과를 얻기 위해서는 최적의 측정 조건 하에서 측정하는 것이 절대적으로 필요하다. 본 연구의 목적은 나노인덴터를 통하여 디스플레이 기재 위의 코팅된 고분자 필름에 대한 기계적 물성을 측정하기 위한 최적의 측정 조건을 구하고, 이렇게 구해진 측정 조건으로부터 기계적 물성을 측정하여 해석하는 것이다. 특히 측정 물성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 압입 하중을 결정하는 방법에 대해서 사례를 통하여 논의 해 보았고, 나노인덴터 측정의 정확성과 재현성을 확보한 측정 조건(압입 하중)을 도출하였다. 이렇게 구해진 최적의 압입 하중으로 부터 실증 데이터를 이용하여 기계적 물성을 측정하고, 측정 결과를 해석 해 보았다. 본 연구의 연구 결과는 경질 기재 위에 코팅된 고분자 필름의 기계적 거동에 대한 기본적인 이해를 증진시키는 동시에, 산업적 응용을 위한 실질적인 가이드를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

References

[1] J. C. Kim, Y. I. Park, S. H. Lee and S. M. Noh, "A review of recent research on nanoindentation of functional polymers," Polymer Science and Technology, Vol. 29, No. 2, pp. 152-157, 2018.
 [2] J.H. Hahn, K.R. Lee, K.S. Kim and S.Y. Lee, "Principal and Applications of Nanoindentation

- Test,” *Journal of the Korean Society of Precision Engineering*, Vol. 19, No. 3, pp. 19–26, 2002.
- [3] B.B. Jung, H.K. Lee and H.C. Park, “Measurement of Mechanical Properties of Thin Films Using a Combination of The Bulge Test and Nanoindentation,” *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 36, No. 2, pp. 117–123, 2012.
- [4] B.H. Jung and H.S. Kim, “Evaluation of Mechanical Properties of Barrier Ribs for Plasma Display Panel Using Nano Indenter Technology,” *Fabrication and Characterization of Advanced Materials*, Vol. 13, No. 1, pp. 53–58, 2003.
- [5] Y.J. Kang, J.H. Baeg, H. Park and Y.R. Cho, “Measurement of Intrinsic Hardness of Deposited Chromium Thin Films by Nanoindentation Method and Influencing Factors,” *Korean Journal of Metals and Materials*, Vol. 58, No. 3, pp. 207–215, 2020. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.3.207>
- [6] J.H. Hahn, “Nanoindentation Experiments on Some Thin Films on Silicon,” *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 37, No. 6, pp. 596–603, 2000.
- [7] J.H. Hahn, J.H. Park, G. S. Kim and S. Y. Lee, “Nanoindentation Experiments on MEMS Device,” *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 40, No. 7, pp. 657–661, 2003.