

미소하중 압입 방법에 의한 박막의 경도 및 탄성계수 측정

한준희, 허용학, 윤경진, 이광렬*, 심성민**
한국표준과학연구원, *한국과학기술연구원, **삼성전자

Determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation

Jun-Hee Hahn, Yong-Hak Huh, Kyung-Jin Yoon, Kwang-Ryul Lee*, Sung-Min Shim**
Korea Research Institute of Standard and Science, *Korea Institute of Science and Technology,
**Samsung Electronics
P.O.Box 102, Yusong, Taejon 305-600, Korea

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 moduli and hardness can be measured to within 2 %. CSM(continuous stiffness method) technique is used to measure the hardness and elastic modulus profile through depth of three different semiconductor process thin film. The results show that for C' or Cl' ion implanted polyimide, as DOSE increase up to 4E15 hardness and elastic modulus increase; for silicon nitride film deposited on silicon, hardness and elastic modulus increase as the volume ratio of NH₃ : SiH₄, which had been used for deposition, increases up to 20.0; and for silicon carbide film on silicon, the hardness and elastic modulus profile changes distinctly as the relative amount of oxygen in deposition gas mixture changes.

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 미소하중 압입 방법(nanoindentation, or indentation testing at the nanometer scale)은 이와 같은 목적을 달성하는데 가장 유리한 방법으로 최근 십 여년 사이에 많은 연구가 이루어졌으며^{1,3)} 아직 표준화는 되지 않았으나 현재 세계적으로 일반화되어가고 있는 방법이다. 이 방법에 있어서 기술적으로 획기적인 발전이 가능했던 것은 압입과 동시에 하중과 압입변위를 연속적으로 측정할 수 있는 장치가 개발되었기 때문이다.^{4,7)} 즉, 측정된 압입 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 있게 되었기 때문이다. 미소하중 압입 방법이 박막의 기계적 특성 평가를 위한 방법으로 일반화되어가고 있는 또 다른 이유는 박막을 기관으로부터 분리하지 않고 기계적 특성을 측정할 수 있으며 표면의 원하는 부위를 선택하여 mapping 할 수 있기 때문이다.

본 연구의 목적은 미소하중 압입방법에 의한 bulk재료 및 박막재료의 탄성계수와 경도측정의 의미를 밝히는 것인데 이를 위하여 기본 미소하중 압입방법 뿐만 아니라 한번의 압입시험으로 압입깊이에 따른 탄성계수 및 경도 분포를 얻을 수 있는 CSM(continuous stiffness method) 기능을 이용하여 단결정 aluminum, fused silica, 단결정 silicon 등의 bulk 재료와 반도체 공정박막인 polyimide, 질화규소, 탄

화규소 등의 박막재료에 대하여 시험하였다. Bulk재료에 대한 시험결과는 기존에 알려져 있는 값과 비교하였으며, 박막재료에 대한 CSM 결과는 기본 미소하중 시험결과와 비교하였다. 이와 관련된 이론은 다음과 같다.

1.1. 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 E 와 경도 H 를 산출한다. 탄성계수는 아래 (1)식에 표시한 Sneddon stiffness equation⁸⁾으로부터 산출하는데 이 식은 압자의 모양이 원뿔형태일때를 기준으로 한 것으로 다른 형태의 압자로 시험하는 경우 압자형상 보정상수 β 를 곱하여 (2) 식을 사용하여 산출한다.

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

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

여기서 stiffness, S 는 unloading curve 선단의 기울기로 구하며 압자형상 보정상수 β 는 구형 혹은 원추형 압자의 경우 1, 사각 뿔 형태의 Vickers tip의 경우 1.012, 삼각 뿔 형태의 Berkovich tip의 경우 1.034이다. E_r 은 환산탄성계수로 시편의 탄성계수 E_s , 압자의 탄성계수 E_i 와 다음의 관계를 갖으며 최종 목적 결과는 E_s 이다.

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

여기서 ν_s 와 ν_i 는 각각 시편과 압자의 Poisson's ratio로 여기서 E_i 와 ν_i 는 알고 있어야 하는데 다이아몬드 압자의 경우 $E_i = 1141$ GPa, $\nu_i = 0.07$ 이다.

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

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

여기서 접촉투영면적 A 는 contact depth h_c 의 함수로 실험적으로 얻는다. h_c 는 총 변형량 h 와 탄성 변형량 h_s 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.

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

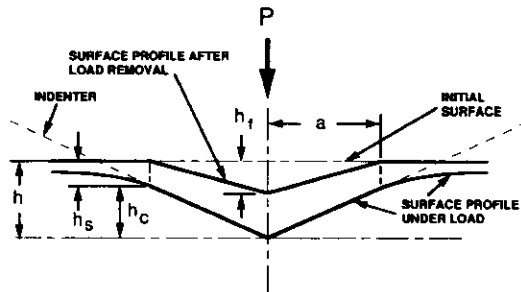


Fig. 1. A Schematic representation of a section through an indentation showing quantities used in analysis⁹⁾

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

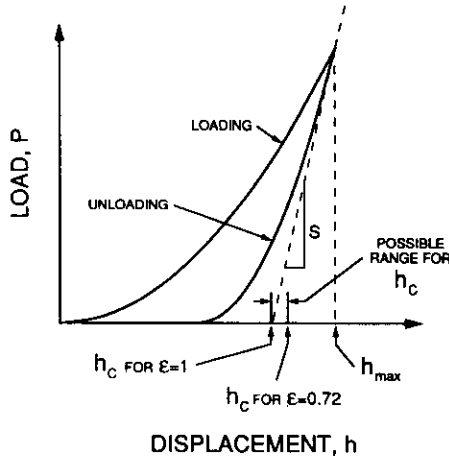


Fig. 2. Schematic representation of load versus indenter displacement showing quantities used in the analysis as a graphical interpretation of the contact depth⁹⁾

1.2. Continuous stiffness measurement (CSM)

앞에서 설명하였듯이 CSM을 적용하지 않은 기본적인 미소하중 압입시험에서는(이후 기본 압입시험이라고 함) peak 하중으로부터 unloading 할 때의 기울기로부터 stiffness를 얻기 때문에($S=dP/dh$) 이 최대 깊이에서의 물성만을 얻는다. 그러나 기본적인 하중 혹은 압입깊이 제어 과정에 비교적 높은 진동수(45 Hz)의 진동을 첨가하면 연속적인 stiffness를 얻을 수 있다. 이때의 진폭은 원래의 압입과정이 영향을 받지 않을 정도로 적도록 (1nm 혹은 0.3 μ N)해야 한다. 이 CSM 방법을 이용한 시험에서는 변형진폭(h_0)과 하중진폭(F_0) 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_s)를 얻는다. Stiffness와 damping 상수를 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 S 와 damping 상수 D_s 에 대하여 풀면 다음과 같다.

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

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

단, C_f = load frame의 compliance (약 1.13 m/MN), K_s = indenter support springs의 stiffness (약 60 N/m), D_s, D_i = 시편과 압자의 damping coefficient, F_0 = 하중진폭, h_0 = 변형진폭, ω = 진동수 (45 Hz), ϕ = 하중진공과 변형진동 사이의 phase angle 차이, m = mass (6g)

여기서 C_f, K_s, D_i 등은 시험전 교정과정을 통해 미리 정해진다.

2. 실험방법

본 연구를 위한 시편은 bulk형태로는 aluminum single crystal, Fused Silica, 그리고 silicon 단결정

의 (111)면을 사용하였으며, 박막형태로는 silicon substrate에 증착한 질화규소 박막(5100 ~ 6000 Å), 탄화규소박막(6000 Å)(삼성전자 제작), Cl⁻ 이온 혹은 C⁻ 이온으로 표면을 개질한(500 ~ 1800 nm) polyimide(Kapton: 76µm)(한국자원연구소 제작) 등이며 각각의 제작 조건은 Table 1, 2 와 같다.

Table 1. Production conditions for silicon nitride films and silicon carbide films on silicon substrate.

Sample 번호	굴절율	두께(Å)	Gas Ratio(NH ₃ /SiH ₄)			증착, 열처리 Silicon Nitride Plasma CVD 400°C, 30분
1	2.02	5500	4.0			
2	1.99	5300	6.5			
6		6000	10.0			
8		6000	20.0			
Sample 번호	굴절율	두께(Å)	Gas Ratio			Silicon Carbide Plasma CVD 350°C, 수십초 이내
			SiH ₄	C ₂ H ₆	O ₂	
9		6000	1	10	1	
10		6000	1	10	8	
11		6000	1	10	12	

Table 2. Production conditions for Cl⁻ or C⁻ beam implanted polyimide(Kapton).

시편번호	고분자 종류	주사이온 종류	이온(입사)에 너지	이온량* (#/cm ²)	개질깊이 (µm)
0	Polyimide(Kapton)	Pristine Kapton (76 µm)	-	-	
1	Polyimide(Kapton)	Cl ⁻	400 keV	4E15	0.5
2	Polyimide(Kapton)	Cl ⁻	1 MeV	1E15	1.1
3	Polyimide(Kapton)	Cl ⁻	1 MeV	4E15	1.1
4	Polyimide(Kapton)	Cl ⁻	2 MeV	4E15	1.8
5	Polyimide(Kapton)	Cl ⁻	1 MeV	1E13	1.1
6	Polyimide(Kapton)	Cl ⁻	1 MeV	1E14	1.1
7	Polyimide(Kapton)	Cl ⁻	1 MeV	1E16	1.1
8	Polyimide(Kapton)	C ⁻	1 MeV	4E15	1.6
9	Polyimide(Kapton)	C ⁻	400 keV	4E15	0.89

주) * : dose(입사이온 총량 / 개질 면적)

미소하중 압입시험은 미국 MTS 사가 제작한 Nano indenter II 로 하였는데, 이 장치의 기본능력은 매우 작은 하중과 변위를 측정하는 것이다. 하중은 코일과 magnet 조합장치에 의해 가해지며, 코일에 흐르는 전류량 혹은 압전장치를 사용하여 조절된다. 변위는 capacitive sensors를 사용하여 측정한다. 압입깊이 변위 및 하중 측정에 대한 이 시험기의 이론상 해상도는 각각 0.04 nm, 50 nN 이다. 압자로는 Berkovich diamond 압자를 사용하였는데, 삼각 뿔 모양이며, 한 면과 삼각뿔 밑면의 수선 사이 각도는 65.3° 이고 깊이 대 면적 비가 Vickers 압자와 같다.

위 시편들에 대한 미소하중 압입시험 조건을 정리하면 Table 3과 같은데, Bulk 시편은 A조건으로 시험하고 그 결과(탄성계수, 경도)를 기존에 알려진 값과 비교하였다. 이와같은 기본 압입시험의 경우 최종 unloading전에 pre-loading과 peak load holding 과정을 삽입하는 이유는 각각 역 소성변형(reverse plasticity)영향과 시간 의존적인 소성변형의 영향을 최소화하여, 소성변형 요소가 완전히 제거된, 가역적인 순수한 탄성변형에 의한 최종 unloading 곡선을 얻기 위한 것이다. Oliver 등⁹⁾은 이를 위하여 pre-loading은 3회, peak load holding 100초를 추천하고 있으나 본 연구를 위한 사전 시험결과에 의하면 대부분 재료의 경우 특히, 본 연구에 사용한 재료의 경우 각각 2회, 50초로 하는 것이 불확도가 낮은 결과를 얻기 위해 더 유리한 것으로 밝혀져 이것을 적용하였다. 관련된 연구결과는 차후에 보고할

Table 3. Experimental conditions for basic and CSM nanoindentation.

시험분류	Type	시험조건			
		Pre-Loading 횟수	Peak Load/Disp.	Loading Rate	Peak Load Holding
A	basic	2	50 mN	2.5 mN/sec	50 sec
B	basic	2	500, 300, 100 nm	3.5, 2, 2 nm/sec	50 sec
C	basic	2	7, 3, 1 mN	0.3, 0.14, 0.05 mN/sec	50 sec
D	CSM	-	500 nm	6 nm/sec	-
E	CSM	-	300 nm	2 nm/sec	-

예정이다.¹⁰⁾ 또한 모든 시험과정에서 최종 unloading 시 peak load의 5% 하중을 100초 동안 유지하면서 기기 혹은 시편의 열팽창 혹은 수축에 변형속도(thermal drift rate)를 관찰하고 기록하였는데 이는 후에 탄성계수와 경도 계산시 그 영향을 수정하기 위해서이다. 아무리 압입 시험기가 열적으로 주위로부터 차폐되어있고 온도차이가 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 유지되는 방에 설치되어 있다라도 미세한 열적 변화는 기기 요소를 팽창 혹은 수축시키고 이 영향은 시편의 변형 형태로 나타나게 된다. 이와 같은 적은 하중에서의 holding 기간동안 측정된 변형은 시편 고유의 시간의존 소성특성(time dependent plasticity)에 의한 것이라기 보다는 대부분 열적 팽창에 의한 영향 때문이라고 생각하는 것에는 큰 무리가 없다고 본다. 5%의 하중에서 유지 후 시편에 가해지는 하중을 모두 제거하였으며 thermal drift에 의한 변형은 아래와 같은 방법으로 교정하였다.

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

탄성계수와 경도값은 압입시험후 얻은 하중-변위 data의 최종 unloading부분으로부터 (1)~(5)식을 사용하여 계산하였는데 결과의 신뢰성을 높이기 위하여 각 시편의 각 조건에서 5번의 반복실험을 하고 그 결과의 평균값을 취하였다. 위 시험을 위하여 사전에 교정과정을 통해 얻은 diamond tip area function은 아래와 같다.

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 + 483.84h_c + 81.949h_c^{1/2} + 0.092504h_c^{1/4} + 0.035156h_c^{1/8} + 3.4705h_c^{1/16} + 8.2794h_c^{1/32} + 19.902h_c^{1/64} + 26.084h_c^{1/128}$$

질화규소 박막, 탄화규소박막, ion implanted polyimide 박막의 압입깊이에 따른 경도 및 탄성계수 분포를 측정하기 위하여 CSM을 이용한 미소하중 압입시험을 Table 3의 E 조건으로 하였으며 기본 미소하중 압입시험 결과와 비교하였는데 이때의 시험조건은 Table 3의 C 조건으로 하였다. 이들 박막의 압입깊이에 따른 경도 및 탄성계수 측정양상을 Bulk 재료의 것과 비교하기 위하여 Fused Silica에 대하여 CSM 시험과 기본시험을 하였는데 이때의 시험조건은 각각 Table 3의 D와 B로 하였다. 모든 CSM 시험은 각 시험 조건에서 5번씩의 압입시험을 하여 얻은 압입깊이에 따른 탄성계수, 경도값들을 각각 pooling, 압입깊이에 대하여 나열한 후 압입깊이 5nm간격으로 평균값과 그 표준편차를 계산하고 각 평균 압입깊이에 할당하여 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

Bulk 시편에 대한 탄성계수 및 경도 측정결과를 정리하면 Table 4와 같다. Aluminum, fused silica 등은 탄성 특성이 결정방향에 따라 변동이 없는 물질이며 silicon 단결정은 기존에 보고된 자료를 위한 시편과 이번 시험용 시편이 같은 결정방향을 갖는 물질로 미소하중 압입시험에 의한 하중-변형곡선으로부터 계산한 탄성계수와 경도값이, aluminum의 경도값을 제외하고, 기존 보고된 값들과 2% 이내의 차이만을 보이며 일치함을 알 수 있다. 미소하중 압입시험결과는 앞에서 밝힌 바와 같이 5번의 압입시험결과에 대한 평균값이며 보고된 자료 중 aluminum과 fused silica 의 탄성계수는 Simmons and Wang¹¹⁾의 결과를, fused silica의 경도는 Oliver⁹⁾의 결과를, silicon 단결정의 탄성계수와 경도는 Anstis

등의 결과를¹²⁾ 각각 인용한 것으로 미소하중 압입시험이 아닌, 일반 압입시험과 경도측정방법에 의한 결과이다. 이와 같이 bulk 시편에 대하여, 기존의 시험방법에 의한 시험결과와 미소하중 압입시험 방법에 의한 결과가 일치한다는 사실은 기존의 방법으로는 측정할 수 없었던 박막 및 미소가공제품의 기계적 특성을 미소하중 압입시험 방법으로 측정하는 것이 의미가 있음을 나타내며 그 결과를 bulk재료의 특성과 연관지어 생각할 수 있음을 의미한다.

Table 4. Comparison of measured moduli and hardness with values in the literature.

Material	Literature Modulus and Hardness (GPa)	Nanoindentation Modulus and Hardness (GPa)
Aluminum single crystal	E = 70.4 H = -	E = 70.8 H = 0.28
Fused Silica	E = 72 H = 9.0	E = 73 H = 9.2
Silicon single crystal (111)	E = 168 H = 10.6	E = 170 H = 10.5

이번 연구에 사용한 박막은 모두 반도체 공정박막이며 사용 조건에서 기계적 내구성에 대한 정확한 평가가 요구되는 박막으로 이들에 대한 압입깊이에 따른 탄성계수 및 경도 분포양상을 측정하기 전에 압입 깊이에 따른 기계적 특성변화가 없다고 판단되는 bulk 형태의 fused silica에 대한 탄성계수 및 경도 분포를 측정하여 박막에 대한 결과의 신뢰도를 높이고자 하였는데 그 결과는 Fig. 3과 같다. 여기서

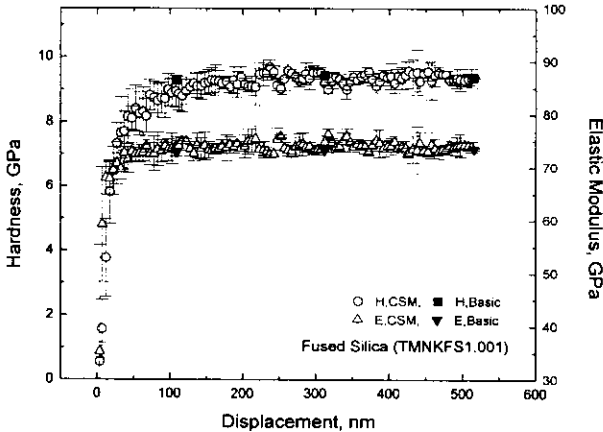


Fig. 3. A plot of hardness and elastic modulus versus indentation depth for CSM test on fused silica.

error bar는 평균의 표준편차를 나타낸 것이다. 경도값은 150 nm 이상의 압입깊이에서는 9.2 GPa 근처의 균일한 값을 나타내나, 그 이하의 깊이에서는 압입깊이가 zero에 접근함에 따라 역시 zero로 접근할 수 있는데 이는 150 nm 이하의 깊이에서는 fused silica가 완전 탄성변형 양상을 띠기 때문이다. 압자가 시편의 표면과 접촉에 의한 초기변형은 elastic half space의 마찰 없는 접촉 model로 해석할 수 있는데 이 경우에 대한 Johnson의 탄성접촉(Hertzian contact)이론 해석에 의하면¹³⁾ 압력(p_m) 즉, 경도(H)와 총 변형량(h)의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다고 하였다. 여기서 R 은 압자선단의 곡률 반경이다.

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

이 식으로부터 두 가지 중요한 점을 알 수 있는데 그것은 첫째, 완전 탄성접촉인 Hertzian contact의 경우 평균압력은 오직 탄성계수와 압자 선단 곡률 반경에 의해 결정된다는 점과 둘째, 압입방향 변형량이 zero로 접근함에 따라 경도 H 도 zero로 접근한다는 점이다. 이와 같은 사실은 fused silica에 대한

CSM 시험 결과인 Fig. 3. 뿐만 아니라 다른 박막에 대한 CSM 실험결과를 올바르게 해석하기 위한 중요한 단서이다. 압입시험에 의한 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 탄성변형 영역이 매우 넓기 때문이다. 이와 같은 모순은 본 연구에서 경도값 산출을 위해 적용한 개념 즉, 경도를 peak 하중 제거 시작 선단에서의 stiffness 값으로부터 산출한 접촉면적으로 나눈 값이라는 개념을 적용하면 바로잡을 수 있다. 이와 같은 사실과 위 그림의 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 압입깊이에 따른 연속적인 경도 측정 방법은 응용범위가 넓은 우수한 측정방법이라는 것을 증명한다고 할 수 있다.

한편, 탄성계수도 20 ~ 30 nm 깊이에서부터 zero로 접근하는 양상을 보이는데 이것은 fused silica의 물성이라기 보다는 계산 과정의 오차에 의한 것이라고 볼 수 있다. 미소하중 압입시험의 초기 data는 하중과 변형이 모두 전압(volts)으로 기록되는데 이 data를 mN과 nm로 표시되는 하중-변형 data를 얻기 위해서는 변형의 기준점(0 nm)을 잡기 위한 일명 '표면인식' 과정을 거치는데 정확한 표면인식을 위해서는 압자가 시편 표면에 접근하는 속도와 표면 접촉 후 하중을 가하는 속도가 모두 느릴수록 유리하다. Fused silica에 대한 시험을 위해서는 각각 10 nm/sec과 6nm/sec의 속도를 택하였는데, data 수집속도가 초당 5개(5 Hz)인 것으로 미루어 4 nm 정도까지 표면인식의 오차가 있을 수 있다. 표면을 실제표면보다 바깥쪽에 설정한 경우, 압입깊이가 과대 평가되어 탄성영역에서는 물론 소성영역에서의 탄성계수와 경도값 모두를 과소평가 하게 된다. 반대로 표면을 실제표면보다 안쪽에 설정한 경우 압입깊이가 과소평가 되어 탄성계수, 경도값 모두를 과대 평가하게 된다. Fig. 3의 경우는 실제표면보다 약간 바깥쪽에 표면이 설정되어 탄성계수와 경도가 과소평가된 경우이다. 이와 같은 표면인식과정의 오류의 영향은 압입깊이가 깊어질수록 적어지므로 위의 fused silica와 같은 압입깊이에 따른 기계적 특성 변화가 없는 bulk 시편의 경우 압입깊이를 충분히 깊게 잡으면 고유의 탄성계수와 경도값을 측정하는데 큰 문제가 없다. 그러나 수백 nm 이하 두께의 박막의 경우에는 2 ~ 5 nm/sec 정도의 가능한 낮은 압자접근속도를 설정하고 정밀한 표면인식과정을 통해 표면인식오류의 영향을 최소화할 필요가 있다. CSM 에 의한 결과를 기본 미소하중 압입시험의 결과와 비교하기 위하여 Table 3의 B 시험방법으로 시험하고 그 결과를 Fig. 3에 CSM결과와 겹쳐 표시하였는데, 두 결과가 잘 일치함을 알 수 있다.

표면인식과정의 오류는 시편의 탄성계수 혹은 경도값이 낮은 재료의 경우 올바른 표면인식이 더욱 어려운데 그 이유는 압자 접근 과정에서의 stiffness 변화가 완만하기 때문인데 그 대표적인 예가 polymer이다. Fig. 4는 두께 76 μm 의 polyimide에 대한 CSM 에 의한 미소하중 압입시험 결과인데 이

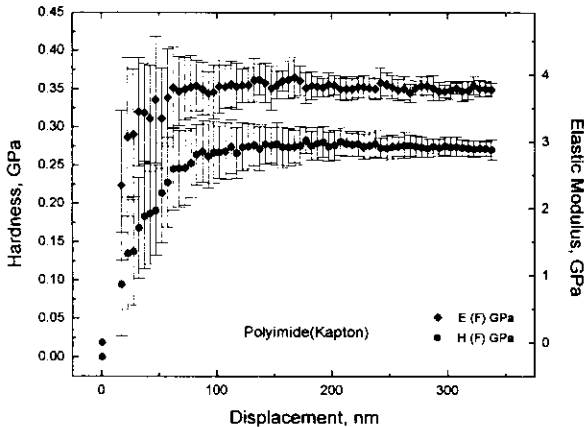


Fig. 4. A plot of hardness and elastic modulus versus indentation depth for CSM test on pristine Kapton (polyimide).

경우 압자접근속도와 압입속도를 각각 10 nm/sec과 2 nm/sec 으로 하였다. 이 경우 fused silica에 비

해 더 큰 압입깊이에서부터 탄성계수가 zero를 향해 감소하기 시작하는 양상을 보이는데 fused silica의 경우와는 달리 실제 표면에서의 탄성계수 분포를 나타내는 것일 수도 있다. 100 nm 이상의 깊이에서는 탄성계수와 경도값이 각각 3.8 GPa, 0.28 GPa 근처의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다.

이와 같은 표면인식과정에서의 어려움은 표면 이온개질에 의해 표면의 탄성계수와 경도가 증가한 polyimide의 경우 현저히 감소한다. Fig. 5와 Fig. 6는 C⁺ 혹은 Cl⁺ 이온으로 표면개질한 polyimide의 압

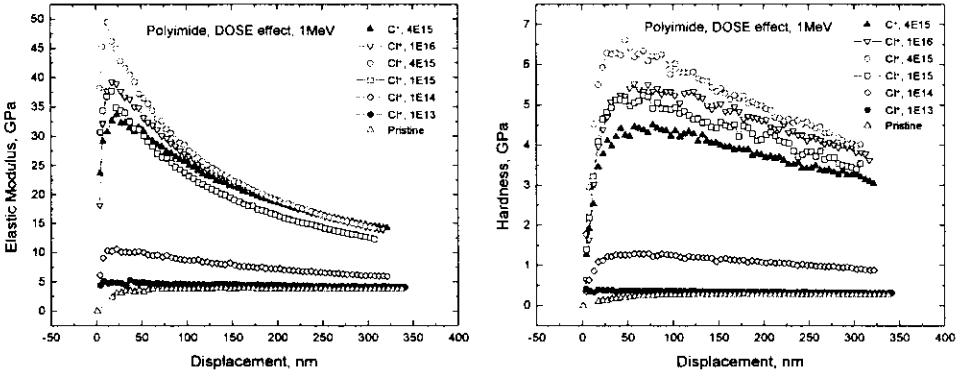


Fig. 5. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for one pristine polyimide film and same energized(1 MeV) C⁺ or Cl⁺ ion implanted polyimide films showing dose and ion effect.

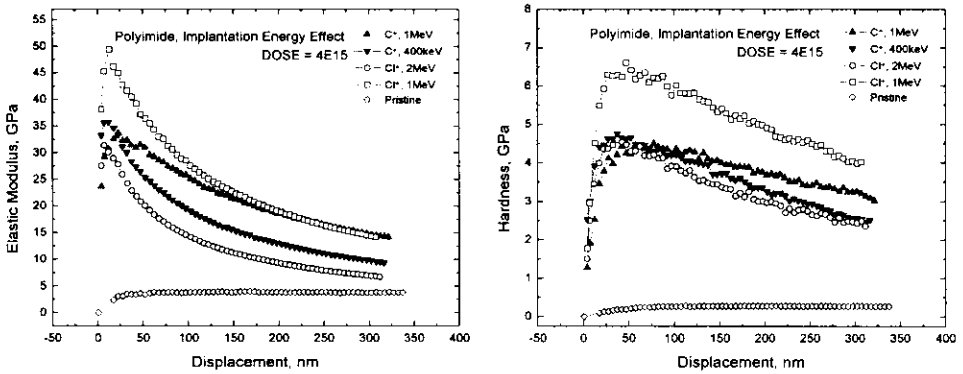


Fig. 6. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for one pristine polyimide film and different energized C⁺ or Cl⁺ ion implanted polyimide films showing implantation energy and ion effect. Dose for all samples is 4E15 개/cm².

입깊이에 따른 탄성계수 및 경도분포를 나타내는 것으로 모든 시편의 탄성계수분포가 표면 수 nm의 한, 두 point를 제외하고 표면으로 접근할수록 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보아 이들 data는 성공적으로 계산된 결과라고 할 수 있다. 표면에서 감소한 값을 시편의 물성이라고 볼 수는 없지만, 이 정도의 감소를 만든 계산 과정은 전반적인 압입깊이에 따른 탄성계수 및 경도 분포에 영향을 미치지 않는다. Fig. 5는 이온 입사량(DOSE)의 영향을 나타내는데 탄성계수, 경도값 모두 입사이온량이 증가할수록 증가하며 입사이온량이 4E15 보다 증가하면 오히려 감소하는 경향을 보인다. 또한 C⁺ 이온보다 Cl⁺ 이온이 표면을 효과적으로 개질시키는 것도 알 수 있다. 그러나 이와 같은 경향은 압입깊이가 깊어지면서 감소하는데 이는 탄성계수와 경도 모두 개질 층의 것보다 낮은 개질되지 않은 polyimide 층의 영향 때문이다. 박막의 특성이 모재 혹은 substrate의 영향을 받지 않고 측정되는 압입깊이는 박막 두께의 20%이하이며 박막에 비해 모재 혹은 substrate가 상대적으로 soft한 경우 10% 이하라고 알려져 있다. 특히, 이온개질된 polyimide의 경우와 같이 개질막과 모재의 기계적 특성의 차이가 심한 경우는 이보다 더 얇은 두께에서만 고유의 특성을 측정할 수 있다. 박막 고유의 특성이 측정되는 경우, 탄성계수값이 압입깊이에 따라 변하지 않는 평탄한 부분을 나타내는 것이다. 그러나 Fig. 5, 6에서는 이와 같은 특징

은 찾을 수 없으므로 이로부터 개질막 고유의 특성은 알 수 없으며 단지 개질 조건에 따른 상대적인 변화양상만을 알 수 있다. Fig. 6은 입사이온의 에너지 영향을 나타내는데, Fig. 5에서와 같이 C⁺ 이온보다 Cl⁻ 이온이 표면을 효과적으로 개질시키는 것을 알 수 있을 뿐 입사이온 에너지 영향은 읽을 수 없다.

Fig. 7은 silicon 기판위에 각기 다른 비로 NH₃ 가스와 SiH₄ 가스를 섞은 조건에서 plasma CVD 방법으로 30분동안 증착한 질화규소 박막에 대한 CSM을 이용한 미소하중 압입시험 결과이다. 탄성계수, 경도 모두 NH₃ / SiH₄ 비가 증가할수록 적은 폭으로 증가하며 압입깊이가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 이 경우도, 앞의 이온 개질된 polyimide의 경우보다는 차이가 덜하지만, 탄성계수와 경도 모두, 기판재료인 silicon (E = 168 GPa, H = 10.5 GPa)보다 큰 경우이다. 그러나 Fig. 8의, silicon 기판 위에 증착한 탄화규소 박막의 경우와 같이 탄성계수가 기판의 것보다 적은 경우 기판의 영향 때문에 압입깊이가 증가함에 따라 측정 탄성계수가 증가한다. 이 그림에서는 탄화규소박막의 탄성계수와 경도 모두 혼합 가스 중 산소의 함량 비가 8일 때 최대임을 알 수 있는데 이 시편에 대한 CSM 결과를 검증하기 위하여 기본 미소하중 압입시험 결과와 비교하면 Fig. 9와 같다. 기본 미소하중 압입시험 결과와 CSM 결과가 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

기계적 특성이 알려져 있는 단결정 aluminum, fused silica, 단결정 silicon 등의 bulk재료에 대한 기본 미소하중 압입시험 결과 기존에 알려진 값과 일치하는 탄성계수 및 경도값을 얻었는데 이는 기존의 방법으로는 측정할 수 없었던 박막의 기계적 특성을 미소하중 압입시험 방법으로 측정하는 것이 의미가 있음을 나타내며 그 결과를 bulk재료의 특성과 연관지어 생각할 수 있음을 의미한다.

CSM을 이용한 미소하중 압입시험결과를 계산하는 과정에서 가장 중요한 것은 표면인식과정이며, 정확한 표면인식을 위해서는 polyimide와 같이 탄성계수와 경도가 낮은 polymer는 물론 수십 nm이내의 표면부분의 특성 측정이 목적인 모든 박막재료의 경우 5 nm/sec 이하의 압자 접근속도를 택하여 시험하여야함을 알았다. 반도체 공정박막들에 대한 CSM 미소하중 압입시험결과, C⁺ 이온 혹은 Cl⁻ 이온으로 표면 개질한 polyimide의 경우 입사이온량(DOSE)이 증가할수록 개질층의 탄성계수와 경도가 모두 증가하나, 입사이온량이 4×10¹⁵ 개를 넘으면 오히려 감소함을 알 수 있었다. 또한 질화규소박막의 경우 증착용 혼합가스 중 NH₃ : SiH₄ 비가 증가할수록, 소폭이지만, 탄성계수와 경도 모두 뚜렷이 증가함을 측정하였고 탄화규소박막은 혼합가스중 산소농도의 변화에 따라 탄성계수와 경도가 300 nm 압입깊이 전 범위에 걸쳐 변화하는 양상을 측정할 수 있었다.

이와 같은 결과는 압입과정 중에 하중과 압입깊이를 측정하고 unloading 곡선으로부터 탄성계수와 경도를 계산하는 방법인 미소하중 압입시험방법이 박막 기계적 특성을 측정하는데 적합한 방법임을 나타낸다.

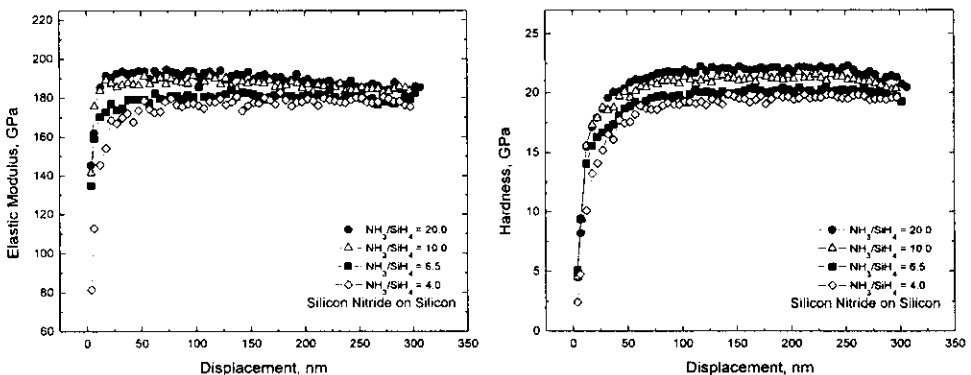


Fig. 7. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for silicon nitride films deposited on silicon under different gas ratio.

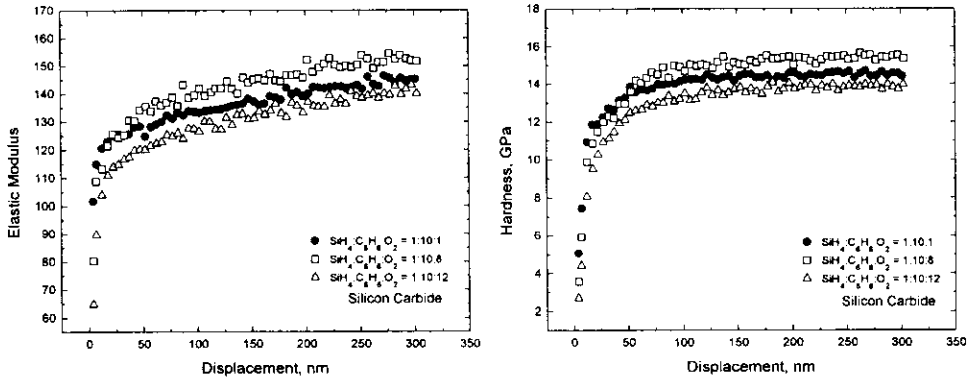


Fig. 8. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for silicon carbide films deposited on silicon under different gas ratio.

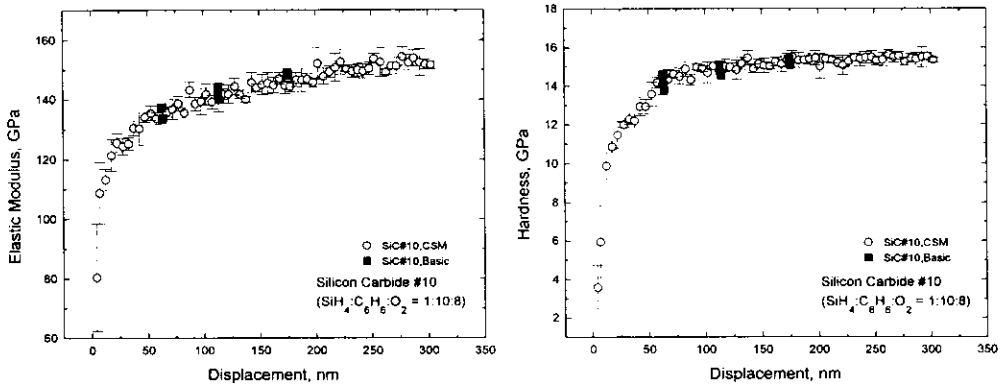


Fig. 9. Plots of elastic modulus(left) and hardness(right) versus indentation depth for silicon nitride film deposited on silicon under the gas ratio of $\text{SiH}_4:\text{C}_6\text{H}_6:\text{O}_2 = 1:10:8$, showing good agreement between the results of CSM and basic nanoindentation.

참고문헌

1. J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver, *Philos. Mag. A* **48** (1983) 593
2. W. C. Oliver, R. Hutchings and J. B. Pethica, in *ASTM STP 889*, edited by B. R. Lawn (1986) pp. 90-108
3. M. F. Doerner and W. D. Nix, *J. Mater. Res.* **1** (1986) 601
4. J. B. Pethica, in *Ion Implantation into Metals*, edited by V. Ashworth, W. Grant, and R. Procter (Pergamon Press, Oxford, 1982), pp. 147-156.
5. J. L. Laubet, J. M. Georges, O. Marchesini and G. Meille, *J. Tribology* **104** (1984) 43
6. D. Newey, M. A. Wilkens and H. M. Pollock, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **15** (1982) 119
7. D. Stone, W. R. LaFontaine, P. Alexopoulos, T-W. Wu and Che-Yu Li, *J. Mater. Res.* **3** (1988) 141
8. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3 (1965) 45
9. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564
10. In perparation
11. 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
12. G. R. Anstis, P. Chantikul, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1981) 533
13. K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987