

나노인덴테이션 하에서의 알루미늄의 팝인 변형

김지수 · 윤준도*[†]

경남대학교 대학원 재료공학과 (현재) 한국기초과학지원연구원 나노환경연구부 전자현미경팀
*경남대학교 신소재공학부
(2005년 1월 27일 접수; 2005년 2월 21일 승인)

Pop-In Deformation in Aluminum under Nanoindentation

Jisoo Kim and Jondo Yun*[†]

Department of Materials Engineering, Graduate School, Kyungnam University, (at present) Electron Microscopy Team,
Division of Nano-environmental Research, Korea Basic Science Institute
*Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received January 27, 2005; Accepted February 21, 2005)

초 록

나노인덴테이션 시험시의 알루미늄의 팝인 변형에 대하여 연구하였다. 팝인 현상은 알루미늄의 표면 상태에 따라서 발생 유무가 결정되었다. 기계연마한 알루미늄에서는 팝인이 일어나지 않았고, 전해연마한 시편에서만 팝인이 일어났다. 팝인이 일어나는 경우에는 나노인덴테이션 초기단계에서 탄성변형이 일어났으며 그 후에 갑자기 팝인 변형이 일어났으며 팝인 후에는 탄소성 변형이 일어났다. 전위 활동에 근거한 팝인 발생 메카니즘을 제시하였으며 이는 FIB와 TEM에 의한 미세구조 분석 결과와 일치하였다.

ABSTRACT

Pop-in deformation phenomena in aluminum was studied. Whether a pop-in occurs or not depended on the surface polishing method. Pop-in did not occur in aluminum which was polished mechanically, while it occurred in aluminum which was polished electrically. When pop-in occurred, elastic deformation preceded. Pop-in mechanism based on dislocation activity was suggested. Suggested mechanism was consistent with the result of microstructure analysis by Focused Ion Beam polisher (FIB) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

Key words : Nanoindentation, Pop-in, Dislocation, Aluminum, Polishing, Mechanism

1. 서 론

최근 산업 기술의 발달과 함께 각종 전자 부품 및 소자에서 소형화, 박막화 및 고집적화가 진행되고 있다. 이들 마이크론 또는 나노 크기의 부품, 소자, 및 박막에 대한 기계적 특성을 평가하는데 있어서 나노인덴테이션 기술이 최근 개발되어 활용되고 있다. 가장 유용하게 이용되고 있는 부분은 박막의 특성평가이며, 나노 소재, 마이크로전기기계시스템(MEMS), 반도체의 특성평가에도 크게 활용되고 있다.¹⁻³⁾ 나노인덴테이션 기술로는 기존의 고전적 또는 미세 경도 시험기에서는 얻을 수 없었던 탄성계수를 수십 나노미터 단위의 얇은 범위에서도 측정할 수 있으며, 특히, 압입시의 변형 거동을 압입깊이-하중 그래

프를 통해서 관찰할 수 있다는 것이 가장 큰 장점으로 이 기술을 “압입깊이 감지기술”이라고 부르기도 한다.⁴⁾ 나노인덴테이션 평가기술은 벌크재료와 박막 재료에 대하여 실험적, 이론적 및 유한요소해석을 이용한 많은 연구^{5,6)}가 진행되어 왔고 그 결과 높은 신뢰성을 인정받고 있다.

최근 나노인덴테이션 시험 중 임의의 하중에서 급격한 불규칙 변위를 일으키는 팝인(pop-in) 변형 또는 탈선(excursion) 현상에 관하여 보고되고 있다. 팝인 변형 현상은 많은 물질에서 발견이 되었는데 특히, 질화갈륨(GaN)이나 비화갈륨(GaAs) 등과 같은 발광재료에서 발생할 경우 발광 특성을 크게 저하시키기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 기존의 팝인 현상에 관한 해석은 표면층 파괴에 의한 응력 해소에 따른 변위의 증가라고 보고된 바 있지만, 최근 들어, 여러 연구를 통하여 팝인 현상이 재료의 내재적(intrinsic) 거동임이 밝혀지고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ Grau⁷⁾는 형석(CaF₂) 단결정의 기계 연마한 (111)면 표면과 벽개면 상에 나노인덴테이션한 결과, 팝인 현상이 기계 연마한

[†]Corresponding author : Jondo Yun
E-mail : jdyun@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2697 Fax : +82-55-248-5033

표면에서는 관찰되지 않았지만, 벽개면에서는 관찰되었다고 보고하였다. 이것은 미발달한 전위루프의 균일한 핵생성이 원인이며, 이 루프는 전위 증식으로 이어져 상당한 소성변형을 일으킨다고 보고하였다. Bradby 등⁸⁾은 인화인듐(InP)과 비화갈륨(GaAs)에 대해서 구형 압자를 이용해서 압입한 결과, 두 재료 모두에서 팝인 거동을 관찰하였다. 팝인이 최초 발생하는 하중은 InP의 경우 약 20 mN 이었고 GaAs의 경우에는 25 mN이었다. 이온빔 절단법(FIB)을 이용해서 압흔의 단면을 관찰하였는데, 두 재료 모두에서 압입에 의한 슬립 밴드와 균열을 발견하였다. 이 균열은 슬립 밴드의 정점에서 시작된 것으로 보고 있고, 전위 거동에 의한 것이라고 보고하였다. Chiu⁹⁾는 Ni₃Al 단결정에 대해서 나노인덴테이션을 실시하여 팝인 현상에 대한 해석을 시도하였다. 추는 팝인 이전 단계에서의 곡선은 헤르츠의 탄성 곡선을 따르며, 압입 하중이 커질수록 팝인 발생 시간이 짧아지는 것을 발견하였는데, 이것은 하중이 커짐에 따라 재료내부 전위 운동이 증가하기 때문인 것으로 해석하였다.

Minor와 Lilleodden¹⁰⁾은 알루미늄 박막에 나노인덴테이션을 실시하여 발생하는 팝인에 대해서 연구하였는데, 팝인은 압입하중에 의한 전위운동에 의한 것이며, 내부에 존재하는 전위 생성원이 원인이라고 보고하였다. 그러나, 알루미늄에서 일어나는 팝인 현상은 충분히 이해할 수 있을 정도로 연구되지 않았으며 심도있고 계획적인 연구를 수행할 필요가 있었다. 따라서, 본 연구에서는 박막이 아닌 벌크 상태의 단결정 알루미늄에 대하여 여러 가지 표면 상태를 만들고 그에 대한 나노인덴테이션을 실시하였으며 그 결과를 FIB와 TEM으로 미세구조 분석하여 팝인 현상의 원인을 밝혀내고자 하였다.

2. 실험 방법

결정학적으로 (100)의 표면을 갖는 단결정 알루미늄과 99.999%의 고순도 다결정 알루미늄을 사용하여 나노인덴테이션 시험을 실시하였다. 시편은 절단하고 연마하여 정형을 하고 표면을 1 마이크로미터 다이아몬드 연마제로 경면

연마를 실시하였다. 그 후 시편을 300°C의 아르곤 분위기에서 90분간 어닐링 처리하였다. 어닐링한 시편을 기계연마 또는 전해연마의 방법으로 표면처리하였다. 기계연마의 경우에는 시편 표면을 탄화규소 연마제로 연마한 후 직경 50 nm 또는 1 μm 굵기의 다이아몬드 연마제를 사용하여 연마하였고, 전해연마의 경우에는 시편을 15 V의 전압 하에서, 과염소산 : 질산 : 에틸알콜을 1 : 3 : 36의 비로 혼합한 전해액 내에 담구어 실시하였다. 나노인덴테이션은 주사탐침현미경(SPM)에 장착한 하이저트론사(Hysitron, 미국)의 트리보스코프(Triboscope)를 이용하여 50 μN/s의 하중인가속도로 0 - 3000 μN 범위내 일정 하중까지 인가하여 실시하였다. 압입한 시편은 이온연마 절단법(FIB)으로 압흔 부위의 단면을 절단하고, 투과전자현미경 시편을 제조하여 투과전자현미경 분석을 실시하였다. 나노인덴테이션 후 모든 압흔은 주사탐침현미경(AFM)으로 표면 형상을 관찰하였고 투과전자현미경(TEM), 엑스선 분광분석기(EDS) 및 오제이 분광분석기(AES)로 분석하였다.

3. 결 과

알루미늄 단결정 시편에 나노인덴테이션을 실시하였을 때, 작은 하중에서 급격하고 불연속적인 변위를 일으키는 팝인 현상을 발견하였다. 이 현상은 시편의 표면 상태에 영향을 받을 것으로 생각되어 시편의 표면을 전해연마와 기계연마의 두 가지로 바꾸어 가며 연마하여 나노인덴테이션 시험을 실시하였다. 기계연마는 최종 연마제의 크기를 50 nm와 1 μm의 두 가지로 하여 실시하였다. Fig. 1 (a)-(c)는 각각 전해연마, 50 nm 연마제에 의한 기계연마, 1 μm 연마제에 의한 기계연마의 세 가지 조건으로 표면 처리한 알루미늄 시편에서의 하중-변위 곡선을 나타낸 것이다. 각 조건에서의 거동이 다른 것을 알 수 있는데, 전해연마한 알루미늄에서는 분명한 팝인 거동이 관찰되었고, 50 nm 연마제를 사용하여 기계연마한 알루미늄에서는 소량의 팝인 거동이 관찰되었지만, 1 μm 연마제를 사용해서 기계연마한 알루미늄에서는 팝인 거동이 전혀 관찰되지 않았다.

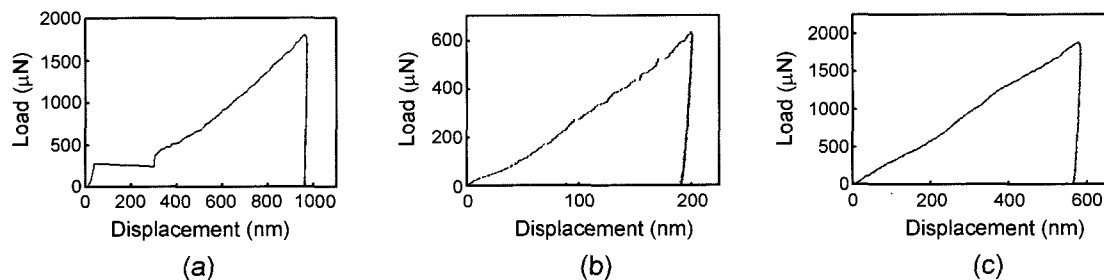


Fig. 1. Result of nanoindentation for aluminum specimen after polishing (a) electrically, (b) mechanically with 50 nm abrasives, and (c) mechanically with 1 micron abrasives.

팝인 거동이 관찰된 알루미늄 시편상의 압흔을 원자간력 현미경(AFM)으로 관찰한 결과, 일부 시편의 압흔 주변에서 균열이 발생한 것을 발견하였다. 표면 산화층이 존재하는지를 조사하기 위하여 TEM/EDS 분석을 실시한 결과, 표면에 약 20 nm 두께의 산화층이 존재함을 확인하였다. 하지만 산화층에 존재하는 산소의 양이 알루미늄의 산화물인 산화알루미늄의 정량비보다 훨씬 작은 미량의 것이어서 경질의 산화물층이라기 보다는 연질의 얇은 산화층으로 판단되었다. 오제이 분광분석기(AES)를 이용하여 각 시편의 표면을 분석한 결과, 팝인이 발생한 전해 연마 시편과 팝인이 발생하지 않은 기계 연마 시편의 표면 모두에서 유사한 양의 산소가 검출되어 산화층의 존재가 팝인의 원인은 아닌 것으로 판단되었다. 더욱이, 표면 균열이 200 μN 정도에서 발생하는데 반하여 팝인은 이보다 훨씬 낮은 20-30 μN 의 하중에서 발생하였으므로 (Fig. 2) 팝인 현상이 표면층 파괴로 인한 응력 해소 작용이 아니라 재료의 내재적 거동에 의한 것임을 강력하게 시사하고 있다. 균열 발생은 표면 산화층 때문으로 생각되지만, 균열이 압흔 모서리에 수직으로 형성되어 있는 모습이 표면 경질 산화물층 존재시에 관찰되는 압흔 모서리에 평행한 균열 형상과 크게 다르고,¹¹⁾ 또한, 취성 파괴 시에 나타나는 압흔 꼭지점으로부터 시작되는 균열의 형상¹²⁾과도 크게 다른 것으로 나타나 경질 박막이 아니

라 연질 박막이 존재하는 것으로 판단이 된다.

팝인 발생과 전위와의 관계를 조사하기 위하여 팝인이 발생한 전해 연마 알루미늄과 팝인이 발생하지 않은 기계 연마 알루미늄에 대해서 압입 시험을 하기 전과 후의 단면을 투과전자현미경으로 관찰하였다. 전해 연마한 알루미늄은 압입하기 전에는 FIB 이온 연마시 발생한 작은 점 모양의 루프 전위를 제외하고는 전위 밀도가 매우 낮은 것으로 나타나서 전해 연마 공정 중에 생성된 전위는 거의 없는 것으로 관찰되었다(Fig. 3(a)). Fig. 3(b)는 이 시편에 대한 압입 후의 단면사진으로, Fig. 3(a)와 비교하여 보면 전위 밀도가 대폭 증가한 것을 알 수 있고 압입 과정에서 많은 양의 전위가 생성된 것을 알 수 있었다. 반면에 기계 연마한 알루미늄의 압입 전 사진인 Fig. 3(c)에서는 많은 전위와 아입계가 관찰되어 압입하기 전에 이미 많은 전위가 생성되어 있는 것을 알 수 있었고 나노인덴테이션 후에는 더 많은 전위가 발생한 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 3(d)).

4. 고 찰

전해 연마한 알루미늄에 나노인덴테이션을 하면 임의의 하중에서 급격한 변위를 일으키는 팝인 현상이 관찰된다. Fig. 1(a)는 전해 연마한 알루미늄에 나노인덴테이

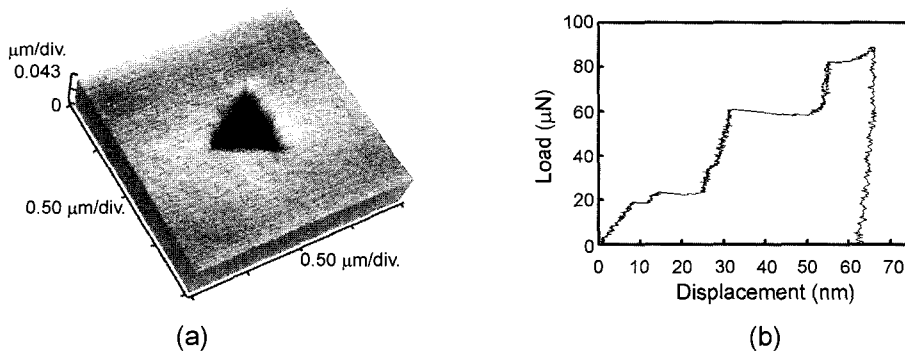


Fig. 2. (a) image of indent obtained by atomic force microscopy and (b) load-displacement curve for the nanoindentation up to a load of 100 μN .

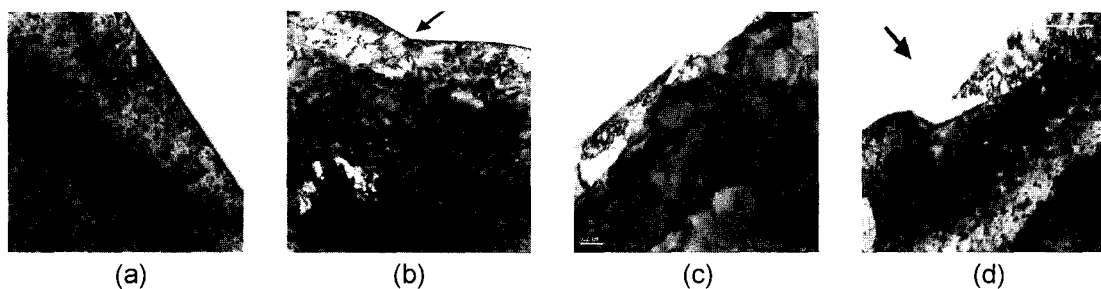


Fig. 3. TEM picture of aluminum specimen which was electropolished (a) before and (b) after indentation, and which was mechanically polished (c) before and (d) after indentation. The arrow marks shows the area and direction of indentation.

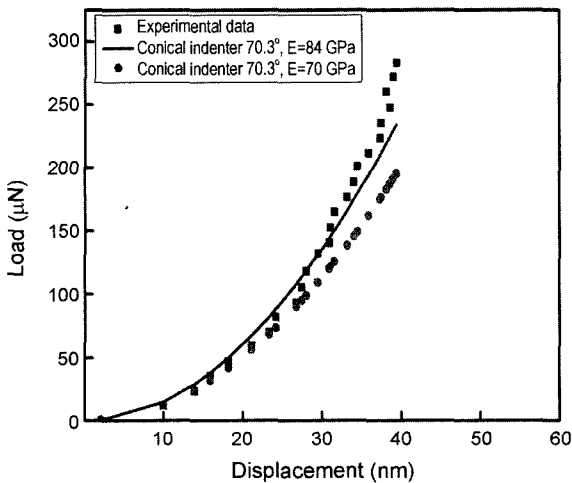


Fig. 4. Part of load-displacement curve before occurrence of pop-in for electropolished aluminum specimen under nanoindentation showing experimental data (square mark) and theoretical values (circle and line) calculated based on the Sneddon equation for elastic deformation.

선 시에 관찰되는 하중-변위 곡선이다. 곡선은 팝인발생 이전단계, 팝인발생 단계, 팝인발생 이후 소성변형 단계 그리고 탄성회복 단계의 4단계로 이루어져 있음이 관찰된다.

팝인발생 이전단계에서의 변형 곡선은 팝인발생 이후 단계보다 높은 기울기를 보이며 탄성 변형을 나타내고 있다. 이 단계의 곡선은 식(1)의 스넨드(Sneddon) 탄성변형 방정식⁴⁾과 잘 일치하는 것으로 나타났다(Fig. 4). 실험 데이터는 알루미늄의 탄성계수를 84 GPa로 가정했을 때의 이론적 탄성변형 곡선과 잘 맞는 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 알려져 있는 알루미늄의 탄성계수값인 70 GPa보다 약 20% 높은 값이지만 실제 40 nm 이하의 깊이에서 팁 뭉툭함 효과 등을 고려하면 그 정도의 오차는 받아들일 수 있는 값으로 생각한다. 선행 연구 결과⁶⁾에서 알루미늄 시편은 작은 하중 하에서 완전 탄성회복 거동을 보이고 있는데, 본 연구의 팝인 발생 이전에 작은 하중에서 탄성변형을 보이는 것을 뒷받침해 주고 있다.

$$P = 2E \frac{\tan \alpha}{\pi} h^2 \quad (1)$$

어닐링 이후 전해 연마한 알루미늄은 기계적 응력이 가해지지 않았기 때문에 내부전위가 없는 상태라고 말할 수 있다. 압자에 의해서 재료가 변형하고자 할 때는 전위를 생성시켜야 하는데, 전위가 없는 상태에서 전위를 발생시키려면 일정한 에너지 또는 응력의 문턱값이 필요하게 된다. 따라서 팝인 생성 이전 단계에서 재료에 가해지고 있는 응력은 전위 생성에 필요한 문턱값보다 작아서 전위

를 생성시키지 못하고 소성변형되지 않고 있는 것으로 생각된다. 팝인 발생 단계에서는 일정 응력에 도달한 재료 내에서 전위가 생성되고, 활주하기 시작하여 급작스런 소성변형을 일으키게 되며 이 것은 팝인 거동으로 나타나게 된다. 팝인 발생후의 소성변형 단계에서는 팝인에 의해서 생성된 전위가 작동하고 또한 지속적으로 전위가 발생하고 활주한다. 전위의 지속적 반응으로 알루미늄은 계속적인 소성변형을 하고 전형적인 탄성-소성 변형을 하게 된다.

전해 연마한 알루미늄에서의 팝인 거동은 재료내부의 전위밀도가 낮아서 쉽게 변형을 일으키지 못하다가, 점차 높은 압축하중이 재료에 가해지게 되면, 그 응력을 해소하고자 전위가 급격하게 생성하고 증식하면서 변위를 일으키는 것으로 생각된다. 반면에 기계 연마한 알루미늄 시편에서는 기계 연마 도중에 높은 기계적 응력을 받아서 많은 전위가 이미 형성되어 있고 이 때문에 초기의 소성변형을 시발하기 위한 문턱 응력값이 필요하지 않게 되어 팝인이 발생하지 않은 것으로 생각된다. 제안한 팝인발생 메커니즘은 FIB와 TEM에 의한 압입 전후의 미세구조 분석 결과와 잘 일치하고 있다.

5. 결 론

알루미늄의 나노인덴테이션 시험에서 팝인 거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알루미늄에서 팝인 거동은 시료표면 연마방법에 영향을 받았으며, 전해 연마 방법을 이용하여 표면처리한 알루미늄에서는 팝인이 관찰되었지만 기계 연마방법을 이용하여 표면처리한 알루미늄에서는 팝인이 관찰되지 않았다.
2. 팝인 발생 전에는 탄성 변형이 일어났다. 팝인 전단계의 하중변위 곡선은 스넨드 탄성변형 방정식과 잘 일치하였다.
3. 팝인 발생은 시편내 전위의 존재와 관계가 있었다. 내부에 전위가 없는 재료는 소성변형의 개시가 힘들어서 작은 응력하에서는 탄성변형을 하지만 일정 응력 이상에서는 급격한 전위의 생성 및 활주에 의해서 팝인이 발생하는 메커니즘을 제시하였다. 제시한 메커니즘은 투과전자현미경 분석결과와 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원으로 이루어졌습니다. 본 연구에 대한 경남대학교 공동기기센터 전자현미경실의 고철호, 김봉섭 연구원, 삼성종합기술원 송세안 박사와 윤종성 연구원의 도움에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Kim, J. Yun, and J. Kim, "Characterization of Thin Film Materials by Using Nanoindentation and Scanning Probe Microscopy," *J. Kor. Mater. Res. Soc.*, **13** [9] 606-12 (2003).
2. J. Yun, "Characterization by Nanoindentation Scanning Probe Microscopy," *Ceramist*, **5** [2] 8-16 (2002).
3. W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load Displacement Sensing Indentation Experiments," *J. Mater. Res.*, **7** [6] 1564-83 (1992).
4. A. C. Fischer-Cripps, "Nanoindentation," Springer-Verlag New York, Inc., New York, USA (2002).
5. B. Taljat, T. Zacharia, and G. M. Pharr, "Pile-Up Behavior of Spherical Indentations in Engineering Materials," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **522** 33-8 (1998).
6. J. Kim, H. Yang, J. Yun, and S. Cho, "Nanoindentation Deformation Behavior and Three Dimensional Finite Element Analysis," *J. Kor. Mater. Res. Soc.*, **14** [6] 436-42 (2004).
7. P. Grau, "Fundamental of Dislocation Nucleation at Nanoindentation," *Radiation Effects on Defects in Solids*, **157** 863-69 (2002).
8. J. E. Bradby, J. S. Williams, and J. Wong-Leung, "Mechanical Deformation of InP and GaAs by Spherical Indentation," *Am. Ins. Phys.*, **78** [21] 3235-37 (2001).
9. Y. L. Chiu, "Time-Dependent Characteristics of Incipient Plasticity in Nanoindentation of a Ni₃Al Single Crystal," *Acta Mater.*, **50** 1599-611 (2002).
10. A. M. Minor and E. T. Lilleodden, "In-Situ Transmission Electron Microscopy Study of the Nanoindentation Behavior of Al," *J. Electron. Mater.*, **31** [10] 958-64 (2002).
11. S. V. Hainsworth, T. Bartlett, and T. F. Page, "The Nanoindentation Response of Systems with Thin Hard Carbon Coatings," *Thin Solid Films*, **236** 214-18 (1993).
12. R. F. Cook and G. M. Pharr, "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [4] 787-817 (1990).