

나노압입시험에서의 접촉형상 보정을 통한 유연소자 박막의 탄성특성 평가

김원준¹ · 황경석² · 김주영² · 김영천^{1,†}

¹안동대학교 신소재공학부 청정에너지소재기술연구센터

²울산과학기술원 신소재공학과

Elastic Properties Evaluation of Thin Films on Flexible Substrates with Consideration of Contact Morphology in Nanoindentation

Won Jun Kim¹, Gyeong-Seok Hwang², Ju-Young Kim², and Young-Cheon Kim^{1,†}

¹School of Materials Science & Engineering, Research Center for Energy and Clean Technology, Andong National University, 1375, Gyeongsdong-ro, Andong-si, Gyeongsangbuk-do 36729, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, UNIST(Ulsan National Institute of Science and Technology), Ulsan 44919, Korea

(Received September 9, 2020; Corrected September 25, 2020; Accepted September 29, 2020)

초 록: 최근 스마트폰 산업의 발전으로 인하여 실사용 환경에서 유연소자의 기계적 거동에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 유연소자 박막은 두께가 나노 단위이고, 기존의 시험법으로 측정하기 어려워 주로 나노압입시험을 이용하여 경도, 탄성계수 등의 특성을 구하고 있다. 그러나 현재 널리 쓰이고 있는 분석법(Oliver-Pharr Method)은 기판의 영향이 이론적으로 고려되지 않아 단순히 적용하기에는 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 기판 영향을 고려한 타 연구자들의 모델에 대한 적용성을 확인하고, 압입자와 시편 표면에서 발생하는 소성쌓임 현상(pile-up)에 대해 압입깊이의 보정을 실시하였다. 유연소자 박막의 탄성계수를 평가하고 검증하기 위하여 폴리이미드 및 실리콘 웨이퍼 기판 위에 금속, 비정질 박막을 증착하여 실제 실험을 수행하여 비교하였다.

Abstract: The evolution of smartphones has led to numerous researches in the mechanical behavior of flexible devices. Due to the nano-size of the thin flexible film, nanoindentation is widely used to evaluate its mechanical behaviors, such as elastic modulus, and hardness. However, the commonly used Oliver-Pharr method is not suited for analyzing the indentation force-depth curves of hard films on soft substrates, as the effects of soft substrate is not considered theoretically. In this study, the elastic modulus of the thin film was evaluated with references to other reported models which include the substrate effect, and with calibration of the indentation depth for the pile-ups between the indenter and test surface. We fabricated test samples by deposition of amorphous metal film on polyimide and silicon wafers for verification of modified models.

Keywords: Elastic modulus, Nanoindentation, Thin film, pile-up

1. 서 론

최근 반도체와 디스플레이 산업의 발달로 인해 유연소자 산업 시장이 주목을 받고 있고, 다양한 제품들이 출시되고, 시장이 확대되고 있다. 유연소자는 자유롭게 굽혀지고, 휘어지는 소자로써 최근 다양한 전자제품의 출시로 더욱 관심이 집중되고 있다. 유연소자의 장점은 초경량화, 높은 공간 활용성, Roll-to-Roll 공정 등이 있다.

유연소자의 발전에 따라 굽힘의 정도가 심해지고, 전자

제품 내부에서도 많은 변화가 발생하였다. 대표적으로 딱딱한 기판 소재에서 유연한 기판 소재로 변화하였다. 유연소자에서 소자에 유연성을 부여하는 기판에는 다양한 재료가 사용되고 있는데, 재료로는 Polyimide (PI), Polyethylene Terephthalate (PET), Polyethylene Naphthalate (PEN) 등과 같이 고분자 유기화합물이 주로 사용되고 있으며 꾸준히 연구가 보고되고 있다.¹⁾ 유연한 기판소재의 기계적 특성을 평가하는 방법에는 대표적으로 보고되고 있는 굽힘 시험, 슬라이딩 시험, 비틀림 시험이 있다.^{2,3)}

[†]Corresponding author

E-mail: kimyc@anu.ac.kr

© 2020, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

유연소자는 유연성 확보가 매우 중요하지만, 실제 제품에 사용하기 위해서 반복적인 변형과 하중에 의해 손상이 가해질 수 있다. 유연소자는 반복적인 변형과 하중에도 정상적으로 작동해야 하며, 기계적 변형에 의해서 기관위의 배선이 취약해져 다양한 신뢰성 문제가 발생할 수 있다. 따라서 모든 재료는 일정 수준 이상의 내구성이 요구되고, 그에 따라 재료의 기계적 특성 평가는 중요하다. 실제로 다양한 방법을 통한 박막의 기계적 특성 평가가 이루어지고 있다.^{4,7)}

본 연구에서는 나노압입시험을 이용하여 기관에 따른 금속 박막의 탄성계수를 평가하는 방법에 대해서 서술하였다. 기관에 따른 박막의 탄성계수를 평가하기 위해 나노압입시험을 통해 압입을 수행하였고, 유한요소해석을 통해 압입자 하부의 응력장과 변위분포를 분석하였다. 실제 압입시험시 발생하는 pile-up 현상에 대해 보정함수를 통해 접촉면적을 보정하였다.

2. 실험

나노압입시험을 통해 기관에 따른 박막의 탄성계수를 분석하기 위해 Fig. 1과 같이 시편을 제작하였다. 기관 재료로는 125 um 두께의 Polyimide (PI) 와 4 inch Silicon (Si) 를 사용하였고, 각 기관에 스퍼터링 처리를 통해 Copper (Cu)와 비정질 금속(Metallic glass, MG)를 증착 하였다. 스퍼터링 처리를 통해 증착 된 박막의 두께는 500 nm이다. Cu는 DC 15 W, MG는 Cu DC 4 W, Zr DC 30 W, Ti RF 12 W의 전력에서 실시되었고, Base Pressure는 10^{-6} torr, Working Pressure는 10^{-6} torr로 적용되었다. 증착된 MG의 조성은 $Cu_{32}Zr_{59}Ti_9$ 이다. 3원계 Cu-Zr-Ti 비정질 금속은 Cu-Zr 2원계에 비하여 열적 안정성이 높고, 기존 BMG (Bulk Metallic Glass) 보다 우수한 기계적 특성을 나타낸다고 보고되어 많은 연구가 이루어지고 있다.^{8,9)}

나노압입시험은 KLA사의 iMicro 모델을 사용하였으며 압입자는 삼각뿔 형태인 Berkovich 압입자를 사용하였다. 압입자의 탄성계수와 포아송비는 각각 1140 GPa, 0.07 이다. 압입시험 전 CAM Calibration과 Fused silica를 통해 72 GPa (± 0.5) 이 정상적으로 측정되는지 확인하였다. Holding time은 1초로 설정했다. 압입 깊이는 기관의 영향을 받지 않는다고 알려진 기관 두께의 1/10인 50 nm로 진행하였다.¹⁰⁾ 압입횟수는 5x5 array로 총 25회 진행 후, 재현성을 보이는 유효데이터를 선정하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 2은 나노압입시험을 통한 압입하중곡선으로, Oliver-Pharr Method를 이용하여 분석한 박막의 탄성계수를 Fig. 3에 나타내었다.¹¹⁾

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

E_r 은 환산탄성계수, E_i 와 ν_i 는 압입자의 탄성계수와 포아송비, E_s 와 ν_s 는 시편의 탄성계수와 포아송비를 나타낸다. 위 식을 통해 분석한 결과 기관이 Si일 때 박막이 Cu인 경우와 MG인 경우는 121, 115 GPa로 측정되었고, 기관이 PI일 때 박막이 Cu인 경우와 MG인 경우는 20, 24 GPa로 측정되었다. 기존 연구에 따르면 Cu와 MG 박막의 탄성계수는 99~115 GPa와 97~130 GPa로 보고되었다.¹²⁻¹⁴⁾ 따라서 Si 기관에서의 두 박막의 탄성계수는 신뢰할 수 있는 값으로 보이지만, PI 기관에서의 박막의 탄성계수는 기존 연구결과와 Si 기관에서의 박막의 탄성계수보다 약 80% 이상 저평가됨을 알 수 있다. 기존 연구에 따라 기관의 영향을 배제하기 위해 박막 두께의 1/10인 50 nm로 압입 깊이를 설정하였지만, 박막의 탄성계수 측정에 기관의 영향이 배제되지 않은 것으로 생각된다.

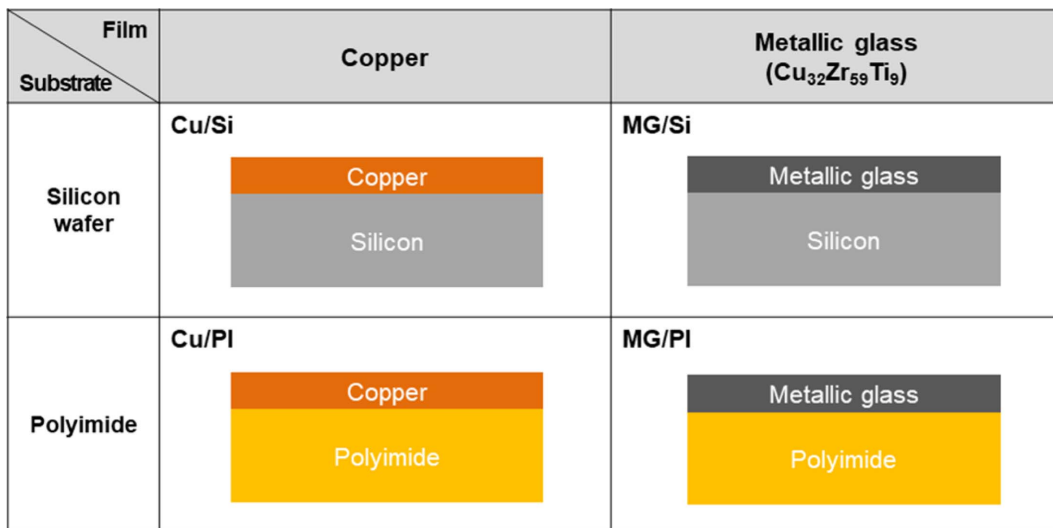


Fig. 1. Schematic diagram of test samples.

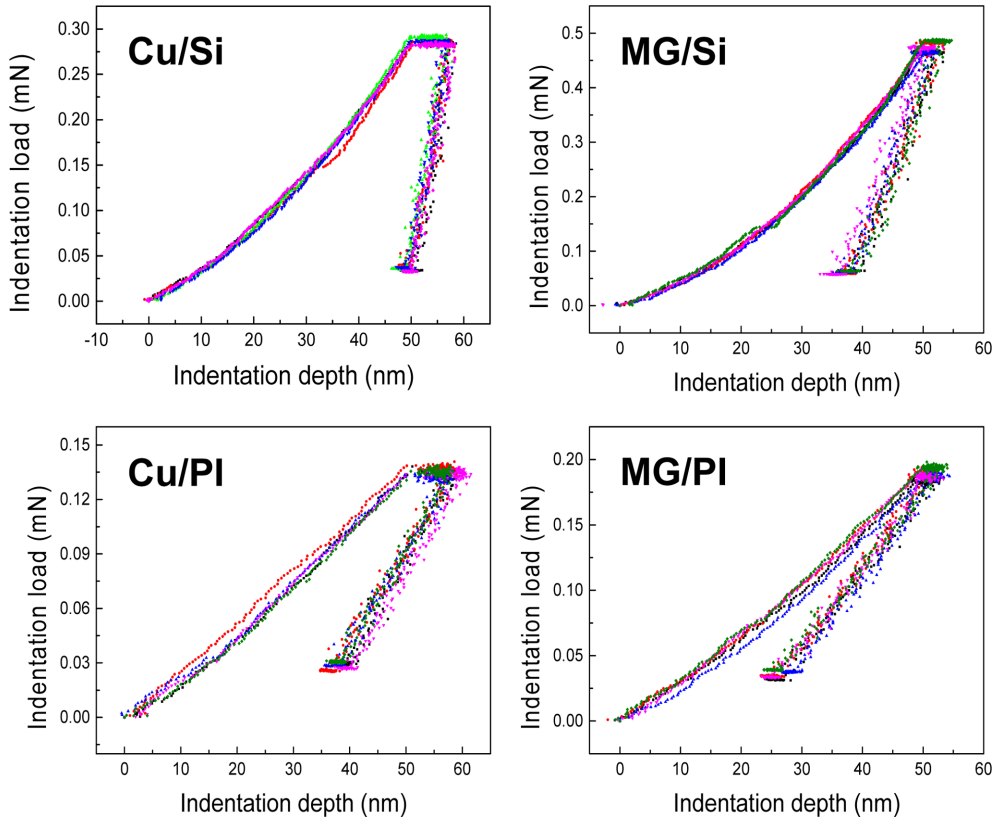


Fig. 2. Nanoindentation load-depth curves of test samples.

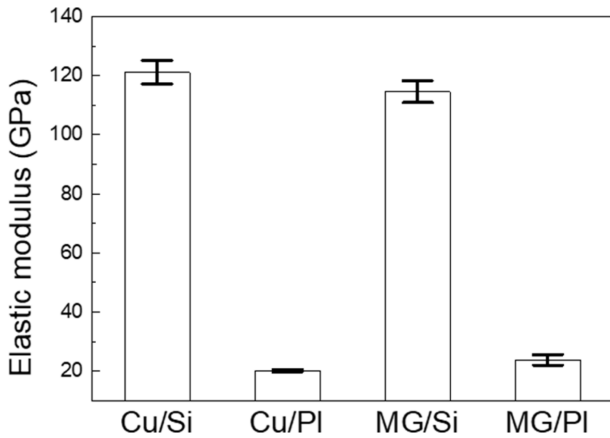


Fig. 3. Elastic moduli analyzed by Oliver-Pharr method of different films on various substrates.

실제 압입하중곡선의 분석을 통해 PI 기판에서의 탄성회복이 Si 기판보다 많이 발생하는 것을 알 수 있고, 실제 Si (약 150 GPa)와 PI (약 7.5 GPa)의 탄성계수의 차이가 박막의 탄성계수 평가에 영향을 가했을 것으로 보인다.

이러한 추측의 타당성을 검증하기 위해 유연소자 해석을 통해 압입자 하부의 응력장 형태를 확인하였다. 압입 실험에서 압입자 하부에서 발생하는 응력장은 공극확장 모델로 설명한다. 압입자 직후부에서 발생하는 등근 형태의 응력장에서 가장 중심부를 공극으로 보고, 공극이 팽창하는 상황처럼 응력장이 확대된다. 중심부의 주변은

소성영역과 탄성영역으로 구성되어 있고, 크기는 압입 깊이의 각각 3배와 10배로 알려져 있다.¹⁵⁾

Fig. 4-Fig. 5는 기판에 따른 박막의 응력장과 변위분포를 나타내었다. 기판이 Si 일 때 응력장은 동심원의 형태를 보인다. 박막이 Cu인 경우 박막과 기판의 경계에서 불연속적인 면이 나타나지만 동심원의 형태를 잘 유지하고 있고, 박막이 MG인 경우 박막에서만 응력장이 나타나고 기판에서의 응력장은 그 수준이 매우 낮아 실제로는 존재하지만 보이지 않은 것처럼 나타났다. 기판이 PI 일 때 압입자 직하부에서는 응력장이 동심원의 형태를 보이고 있지만, 응력장이 팽창함에 따라 Si 기판과는 다른 양상을 보이고 있다. 두 박막 응력장이 팽창할 수록 응력장이 광범위하게 형성된다. 박막이 아래쪽으로 갈수록 응력장이 방사형으로 퍼져나가는 것을 볼 수 있다. 이런 현상은 변위분포를 통해서도 확인할 수 있다. 기판이 Si 일 때 대부분의 변형이 압입자 직하부에서 발생한 것으로 보이지만, 기판이 PI 일 때 압입자 직하부에서 가장 많은 변형이 발생하지만 기판에서의 변형도 광범위하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 기판이 PI 일 때 탄성계수가 기판이 Si 일 때 보다 상대적으로 낮기 때문에 과도한 변형이 발생하게 되고 이에 따라 기판이 PI 일 때 박막의 탄성계수가 저평가됨을 확인하였다.

기판의 영향을 배제한 박막의 기계적 특성을 평가하고자 기존의 연구를 바탕으로 추가적인 분석을 진행하였다. Saha-Nix Model은 King's Model을 실제 기판과 박

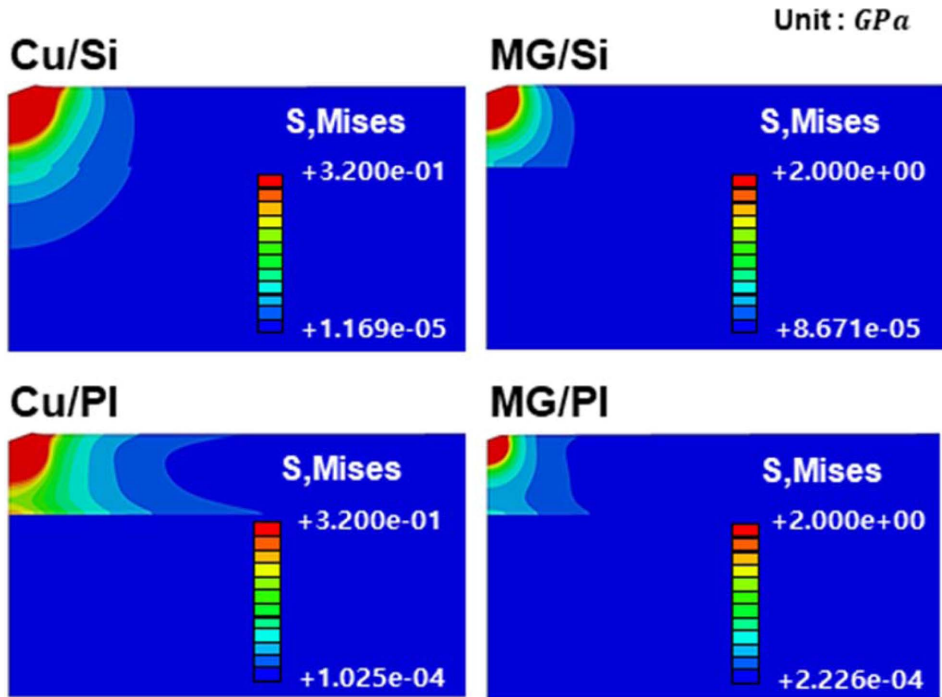


Fig. 4. Stress fields at loaded condition in test samples using FE analysis.

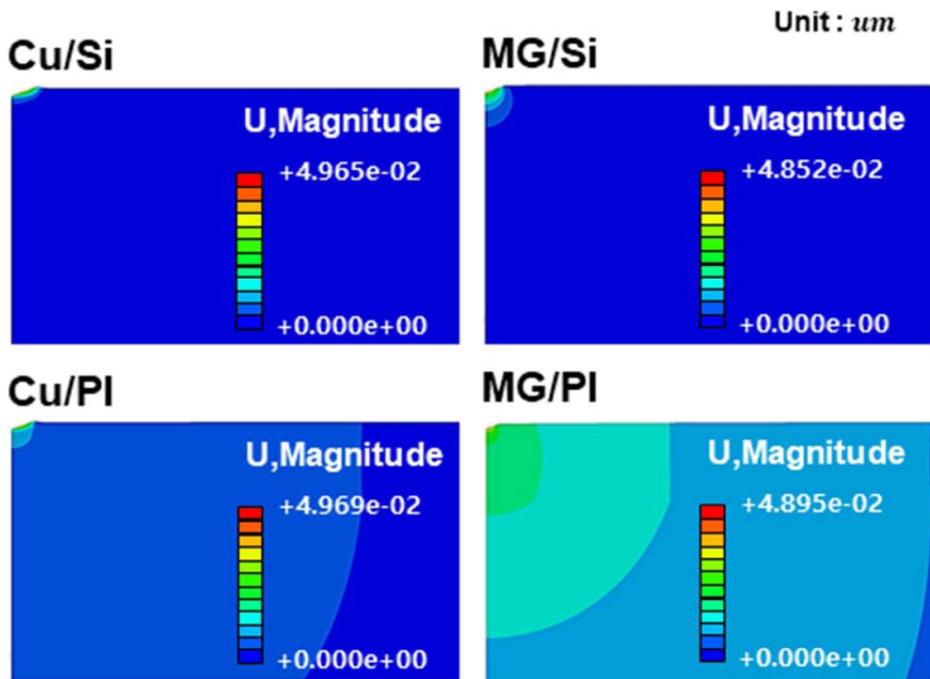


Fig. 5. Displacements at loaded condition in test samples using FE analysis.

막에 대해 적용가능성을 확인하였다. King’s Model은 flat punch 압입자에 대해 산출된 모델이고 식에 나타내었다. Saha-Nix Model은 Berkovich 압입자가 시편에 압입된 상태로 가정하고 식을 다음과 같이 수정하였다.¹⁶⁾

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_f^2)}{E_f} \left(1 - a^{\frac{\alpha t}{a}}\right) + \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} \left(e^{-\frac{\alpha t}{a}}\right) \quad (2)$$

E_f, ν_f 는 박막의 탄성계수와 포아송비, E_s, ν_s 는 기판의

탄성계수와 포아송비를 나타낸다. t 는 박막 두께, a 는 접촉면적의 제곱근, α 는 수치해석적으로 결정된 상수이다. $\exp(-\alpha t/a)$ 와 $1 - \exp(-\alpha t/a)$ 는 가중치를 부여하는 항으로 기판과 박막에 대한 기여도를 나타낸다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_f^2)}{E_f} \left(1 - a^{-\frac{\alpha(t-h)}{a}}\right) + \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} \left(e^{-\frac{\alpha(t-h)}{a}}\right) \quad (3)$$

Saha-Nix Model은 기존의 flat punch 압입자와 Berkovich 압입자가 시편에 압입된 상태를 비교하여 Fig. 6와 같이 가정하였다. 압입되어 있는 Berkovich 압입자의 끝부분만큼 flat punch 압입자가 압입되어 있다는 가정하에 남은 박막 두께를 유효 박막 두께로 정의하고, 가중치에 사용된 박막의 두께를 t 에서 $(t-h)$ 로 수정하여 적용하였다. Saha-Nix Model을 적용하기 위해서는 기관만의 기계적 특성을 알아야 한다. 따라서 Si와 PI기관에 대해 압입시험을 실시하였다. 결과는 Si 기관의 경우 150 GPa, Pi 기관의 경우 4.5 GPa로 측정되었고, 기관의 탄성계수와 Saha-Nix Model을 적용하여 박막의 탄성계수를 Fig. 7과 같이 평가하였다. α 는 기존 King의 연구에서 실험적으로 적용된 결과를 Saha-Nix Model에 활용하였다. 기관이 Si 일 때 박막이 Cu인 경우와 MG인 경우는 116 GPa, 110 GPa로 측정되었고, 기관이 PI 일 때 박막이 Cu인 경우와 MG인 경우는 70 GPa, 93 GPa로 측정되었다. Saha-Nix Model에 의해 평가된 박막의 탄성계수는 이전의 Oliver-Pharr Method에 의한 박막의 탄성계수 평가 보다 저평가가 개선되었다. 하지만 박막의 탄성계수는 여전히 20%~40% 저평가 되고 있다.

실제 압입시험에서 압입자가 시편을 누르는 과정에서 압입자가 파고드는 부피만큼 압입자 주위로 밀려난 재료가 쌓이게 된다. 이러한 현상을 pile-up 현상이라고 하며, 이 현상은 소성변형으로 압입자가 제거되어도 사라지지 않는다.¹⁷⁾ 이는 압입자와 시편의 최종 높이로 볼 수 있다. 따라서 실제 접촉 깊이에 아래 식이 반영되어야 한다. 이러한 접촉 깊이의 변화는 접촉 면적의 변화를 야기한다.

$$h_c = h_{max} - h_d + h_p \tag{4}$$

Cheng 등 기존 연구에 따르면 탄성계수와 항복강도의 비가 낮을수록 pile-up의 양이 많아지고, 재료에 따라 pile-up의 양이 달라진다고 보고되고 있다.¹⁸⁾ 따라서 기존 연구결과를 활용하여 보정함수를 도출하였다. 도출된 보정함수는 다음 식과 같다.

$$h_p = 1.5(h_c^{0-P} - 30) \tag{5}$$

$$h_p = 0.061(h_c^{0-P})^{1.083} \tag{6}$$

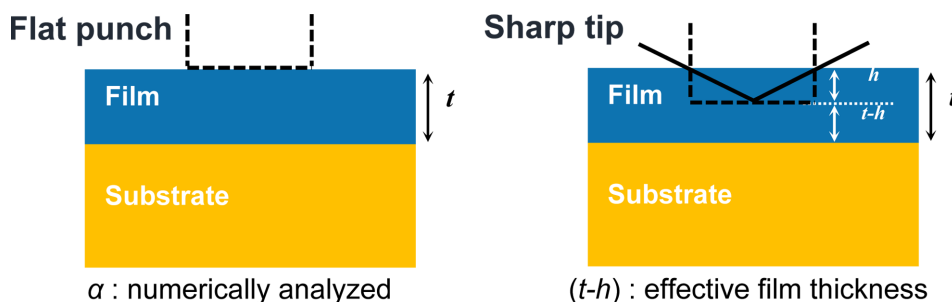


Fig. 6. Schematic diagrams of flat-punch and Berkovich indentation.¹⁰⁾

h_p 는 압흔 주변에 pile-up에 의해 형성된 높이를 의미하고, h_c^{0-P} 는 Oliver Pharr Method를 통해 산출된 압입 깊이를 의미한다. 식 (5)의 경우 Copper에 대한 보정함수로 pile-up에 대한 높이를 AFM (Atomic Force Microscopy)을 통해 측정된 데이터가 보고되었다.¹⁹⁾ 보고된 데이터를 이용하여 선형 일차함수를 산출하였다. 식 (6)은 동일조성이 아닌 Zr-based 비정질금속 압입데이터를 활용하여, pile-up 높이가 반영된 접촉 깊이로 환산하여 보정함수를 산출하였다. MG의 경우 pile-up 높이에 대해 정량적으로 정리된 연구가 부족하기 때문에 Zr-based 비정질 합금 데이터를 본 연구의 pile-up 높이 보정에 인용하였다.²⁰⁾ 동

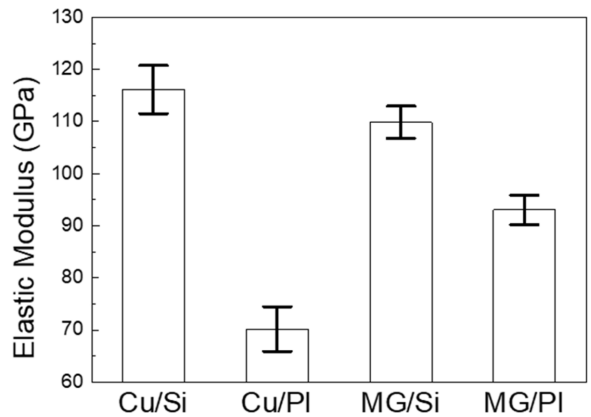


Fig. 7. Elastic moduli analyzed by Saha-Nix model of different films on various substrates.

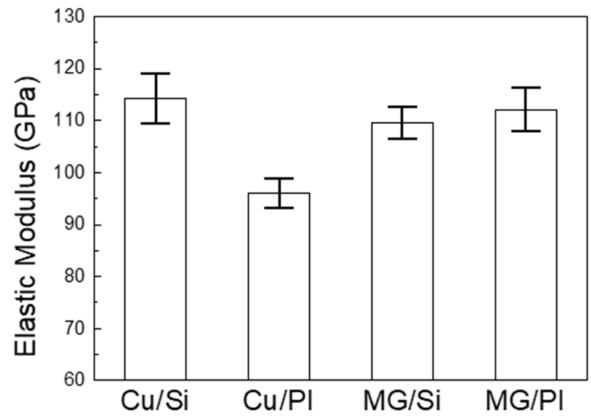


Fig. 8. Elastic moduli analyzed by calibrated Saha-Nix model of different films on various substrates.

일 조성이 아니기 때문에 pile-up 높이에 대한 차이가 존재할 수 있지만, pile-up 높이에 대한 경향을 비교할 수 있을 것으로 판단된다. 보정된 접촉 면적을 Saha-Nix Model에 적용한 결과는 Fig. 8과 같다. 기판이 Si 일 때 박막이 Cu인 경우와 MG인 경우 각각 114 GPa, 109 GPa로 나타났고 기판이 PI 일 때 박막이 Cu인 경우와 MG인 경우 각각 96 GPa, 112 GPa로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노압입시험법을 통해 기판의 영향을 배제한 박막의 탄성계수를 측정하였다. 기존 연구를 참고하여 분석한 결과 Oliver-Pharr Method에 의한 계산된 박막의 탄성계수는 PI 기판에서의 박막의 탄성계수가 Si 기판에서의 박막의 탄성계수보다 과도하게 저평가 되는 현상이 나타났다. 이를 분석하기 위해 유한요소해석을 이용한 결과 PI와 Si의 탄성계수의 차이가 극심하기 때문에 PI 기판에서 과도한 변형이 발생하였고, 그에 따라 PI 기판에서 박막의 탄성계수가 저평가되는 것으로 판단하였다.

기판의 영향을 배제하려는 기존 연구를 참고하여 분석한 결과 Si 기판과 PI 기판의 박막의 탄성계수 차이는 많이 감소하였지만, 여전히 PI 기판에서의 박막의 탄성계수가 저평가 되는 경향을 확인하였다. 이를 보정하기 위해 압입시험시 나타나는 현상인 pile-up 현상에 대해 높이 보정을 실시했고, 오차범위를 확인한 결과 15% 이하의 수준을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2018년도 안동대학교 학술연구조성사업에 의하여 연구되었습니다.

References

1. D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C. K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox, and Z. Bao, "Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes", *Nature*, 6(12), 788, (2011).
2. J. G. Seol and B. J. Kim, "Electrical Reliability of ITO Film on Flexible Substrate During bending Deformations and Bending Fatigue", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 24(4), 47 (2017).
3. Y. W. Kwon and B. J. Kim, "Mechanical and Electrical Failure of ITO Film with Different Shape during Twisting Deformation", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 24(4), 53 (2017).
4. B. J. Kim, "Reliability of Metal Electrode for Flexible Electronics", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(4), 1 (2013).
5. H. J. Kim and D. E. Kim, "Method for Testing the Mechanical Properties of Thin Films", *Korean Society for Precision Engineering*, 146 (2014).
6. S. H. Lee, J. H. Yoon, S. H. Jo, J. H. Jeong, Y. J. Jeong, and G. H. Lee, "Mechanical Properties Evaluation of the Transparent Oxide Thin Films for Flexible Devices", *The Korean Institute of Surface Engineering*, 175 (2009).
7. D. G. Kang, Y. Y. Kim, and Y. H. Jo, "Microcantilever resonance testing for evaluation of mechanical properties of tungsten thin-films", *The Korean Society of Mechanical Engineers*, 1251 (2018).
8. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, and K. Kurosaka, "Thermal and Mechanical Properties of Cu-Based Cu-Zr-Ti Bulk Glassy Alloys", *Materials Transactions*, 42(6), 1149 (2001).
9. S. Pauly, J. Das, N. Mattern, D. H. Kim, and J. Eckert, "Phase formation and thermal stability in Cu-Zr-Ti(Al) metallic glasses", *Intermetallics*, 17, 453 (2009).
10. R. Saha and W. D. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation", *Acta Materialia*, 50, 23 (2002).
11. 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(6), 1564 (1992).
12. Y. M. Kim, J. H. Hahn, C. S. Lee, J. H. Park, and S. H. Hong, "A Study on the Relations between Young's Modulus and Microstructure of Cu Thin Films fabricated by Electrochemical Deposition", *The Korean Society of Mechanical Engineers*, 46 (2003).
13. J. C. Lee, Y. C. Kim, J. P. Ahn, and H. S. Kim, "Enhanced plasticity in a bulk amorphous matrix composite: macroscopic and microscopic viewpoint studies", *Acta Materialia*, 53(1), 129 (2005).
14. R. Tarumi, M. Hirao, T. Ichitsubo, E. Matsubara, J. Saida, and H. Kato, "Low Temperature Elastic Properties of CuZrTi Bulk Metallic Glass", *Materials Transactions*, 48(7), 1842 (2007).
15. X. L. Gao, X. N. Jing, and G. Subhash, "Two new expanding cavity models for indentation deformations of elastic strain-hardening materials", *International Journal of Solids and Structures*, 43, 2193 (2015).
16. R. B. King, "Elastic Analysis of some punch problems for a layered medium", *International journal of Solids and Structures*, 23(12), 1657 (1987).
17. G. E. Dieter, "Mechanical Metallurgy", McGraw Hill Education, (1989).
18. Y. T. Cheng and C. M. Cheng, "Effects of 'sinking in' and 'piling up' on estimating the contact area under load in indentation", *Philosophical Magazine Letters*, 78(2), 115 (1998).
19. N. Moharrami and S. J. Bill, "A comparison of nanoindentation pile-up in bulk materials and thin films", *Thin Solid Films*, 572, 189 (2014).
20. K. P. Marimuthu, K. Lee, J. Han, F. Rickhey, and H. Lee, "Nanoindentation of zirconium based bulk metallic glass and its nanomechanical properties", *J. Mater. Res.*, 9(1), 104 (2020).