



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2021 년 2 월  
석사학위 논문

# 기능성 나노 박막의 기계적 강도 평가법

조선대학교 대학원

기계시스템 · 미래자동차공학과

이 정 현

# 기능성 나노 박막의 기계적 강도 평가법

Mechanical characterization of functional thin films

2021 년 2 월 25 일

조선대학교 대학원

기계시스템 · 미래자동차공학과

이 정 현

# 기능성 나노 박막의 기계적 강도 평가법

지도교수 곽 재 복

이 논문을 공학석사학위 신청논문으로 제출함

2020년 10월

조선대학교 대학원

기계시스템·미래자동차공학과

이 정 현

## 이정현의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교 교수	<u>박정우 (인)</u>
위원	조선대학교 교수	<u>박설현 (인)</u>
위원	조선대학교 교수	<u>곽재복 (인)</u>

2020년 11월

조선대학교 대학원

# I. 목차

<b>ABSTRACT</b> .....	vi
제 1 장 서 론.....	1
1. 연구배경.....	1
2. 연구 목표.....	5
제 2 장 이론적 배경 .....	8
제 3 장 실험 장치와 검증.....	12
1. 박막 물성 측정 장치.....	12
가) Cutting module .....	14
나) 시편 스테이지 .....	20
다) 광학 현미경 .....	23
2. 장치 검증.....	25
제 4 장 박막 질삭 활용.....	28
1. Sputtering.....	28
2. Sputtering.....	34
3. iCVD .....	38
제 5 장 결론.....	43
<b>REFERENCE</b> .....	45

## 표목차

Table 4.1 Crystalline Analysis of Electroplated Cu by XRD .....	31
Table 4.2 Mechanical properties of Electro plated Cu films by cutting .....	33
Table 4.3 Crystalline Analysis of Sputter Cu by XRD .....	36
Table 4.4 Mechanical properties of Sputtering Cu films by cutting .....	36
Table 4.5 Contact angle of Hydrophobic thin film .....	40
Table 4.6 Mechanical properties of hydrophobic thin films by cutting .....	41

## 도목차

Fig 1 -1 Current used coating methods.....	2
Fig 1 -2 3D NAND structure by thin films [13] .....	3
Fig 1 -3 Schematic of fractur mechanism in coating .....	4
Fig 1 -4 Schematics and results of Nano indentation .....	5
Fig 1 -5 Tensile test of Thin films .....	6
Fig 1 -6 Nano Bulge test.....	7
Fig 2 -1 Orthogonal cutting model .....	8
Fig 2 -2 Merchant Orthogonal cutting diagram .....	10
Fig 3 -1 Nano-characterization system (a) designed image and (b) actual image .....	12
Fig 3 -2 Nano-characterization system .....	13
Fig 3 -3 Cutting module.....	14
Fig 3 -4 Location of displacement sensor.....	15
Fig 3 -5 Displacement sensor driver.....	16
Fig 3 -6 Piezo stage controller .....	16
Fig 3 -7 Record of prevolt loadcell.....	17
Fig 3 -8 Loadcell amplifier .....	17
Fig 3 -9 (a) Cutting tool with sharply machined diamond tip attached to the shank (b) Cutting tool dimensions (mm).....	19
Fig 3 -10 Cutting blade (a) sharp blade and (b) blunt blade .....	19
Fig 3 -11 Vacuum stage (a) Vacuum hole and (b) Image of while thin film cutting.....	20
Fig 3 -12 Alignment between blade and thin film surface.....	21
Fig 3 -13 6-DOF sample stage.....	22
Fig 3 -14 Motor driver of 5-axis motor.....	22
Fig 3 -15 Optical microscope and rotating lens * 4.....	23
Fig 3 -16 Cutting surface of Electroplated Cu by optical microscope.....	24
Fig 3 -17 Validation of cutting direction by bulk polycarbonate cutting.....	25
Fig 3 -18 Top view of polycarbonate by cutting.....	26
Fig 3 -19 Cutting result of bulk polycarbonate.....	26
Fig 3 -20 Shear strength of polycarbonate.....	27
Fig 4 -1 Electroplating Cu films .....	29
Fig 4 -2 Electroplated Cu films (a) Cu 1 $\mu$ m, (b) Cu 5 $\mu$ m and (c) Cu 10 $\mu$ m.....	29
Fig 4 -3 XRD Analysis of Electroplated Cu .....	30
Fig 4 -4 Cutting results of Electroplated Cu films (a) 10 $\mu$ m cutting data, (b) 10 $\mu$ m adhesion data, (c) 5 $\mu$ m cutting data, (d) 5 $\mu$ m adhesion data, (e) 1 $\mu$ m cutting data and (f) 1 $\mu$ m adhesion data .....	32
Fig 4 -5 SEM image of Cu 1 $\mu$ m (a) Top view and (b) Diagonal view .....	33
Fig 4 -6 DC-Magnetron Sputtering chamber .....	34
Fig 4 -7 XRD Analysis of Sputtering Cu.....	35



Fig 4 -8 Cutting results of Sputtering Cu films (a) 100nm cutting data and (b) 100nm adhesion data ..... 36  
 Fig 4 -9 SEM image of Cu 100nm (a) Top view and (b) Diagonal view ..... 37  
 Fig 4 -10 Schematic of iCVD process mechanism ..... 38  
 Fig 4 -11 Contact angle of (a) Bare wafer and (b) hydrophobic coating ..... 39  
 Fig 4 -12 Contact angle of (a) p(PFDMA) and (b) p(PFDMA-co-DVB) ..... 39  
 Fig 4 -13 (a) Abrasion tester, (b) p(PFDMA) thin film scratch on 1kgf 100cycles, (c) p(PFDMA-co-DVB) thin film scratch on 1kgf 500cycles..... 40  
 Fig 4 -14 Changes in water contact angle during abrasion test ..... 41  
 Fig 4 -15 Cutting result of p(PFDMA) by iCVD coating ..... 42  
 Fig 4 -16 Cutting result of p(PFDMA-co-DVB) by iCVD coating ..... 42

## 기호 설명

CVD	Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
ALD	Atomic Layer Deposition
iCVD	Initiated Chemical Vapor Deposition
PFDMA	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate
TBPO	Tert-butyl peroxide
DvB	Divinybenzene
PCB	Printed Circuit Board

## 아래 첨자

$F_c$	Cutting force [N]
$F_t$	Thrust force [N]
$F_r$	Resultant force [N]
$F_s$	Shear force [N]
$F_{ns}$	Normal to shear force [N]
$\alpha$	Rake angle of Blade [°]
$\beta$	Friction angle [°]
$\phi$	Shear angle [°]
$w$	Width of blade [m]
$t$	Thickness [m]
$\Delta s$	Deformation [m]
$\Delta y$	Length [m]
$\gamma$	Shear strain
$\tau_s$	Shear strength [MPa]
$P$	Adhesive force [N/mm]

## ABSTRACT

### Mechanical characterization of functional thin films.

Jeong Heon Lee  
Advisor: Prof. Jae B. Kwak.  
Dept. of Mechanical System & Automotive  
Engineering.  
Graduate School of Chosun University

Coating deposition process is used to give functional properties to surfaces in various industries such as semiconductors, displays and batteries. Especially, semiconductor industries are studying thin film formation processes to improve high level of integration. Although the increasing use of thin films, reliability issues are increasing because of difficulties in determinate mechanical properties of thin films. Various studies have been conducted to determinate the properties of thin films, and most of them are made in a way that is not affected by the thickness of the specimen. However, there are limitations in determinate thin film properties due to difficulties in making specimens, material of the substrate, and local measure. In this paper, nano cutting methods and customized system are suggested to determinate the properties of thin films. Based on Merchant's metal cutting theory, the resistance generated by the material cutting is secured with shear strength and shear strain, and the adhesive force between film and substrate is measured. In the fracture mechanism of film, shear strength is expressed as crack, and adhesion is expressed as delamination of film. Bulk polycarbonate cutting was carried out for verification of nano cutting system and proceeded in horizontal and diagonal directions. 71MPa with horizontal

cutting and 75MPa with diagonal cutting were measured, and the change in cutting direction does not affect the difference in strength. A specimen produced by three types of deposition processes was prepared for the application of nano cutting system. The first was an electroplating used to make copper wiring in the PCB, which was measured by making specimens with three thicknesses. The shear strengths were 300 MPa, similar to the yield strength of copper. The second was copper sputtering thin film with a thickness of 100 nm. The measurement results showed a 30% improvement in strength compared to electro-copper plating, and an improvement in strength due to differences in grain size. The third is a polymer organic thin film with a hydrophobic surface. We prepared p(PFDMA) thin film with hydrophobic characteristics and p(PFDMA-co-DVB) with higher durability. Cutting tests have been carried out to measure quantitative durability, and more durable p (PFDMA-co-DVB) has a threefold strength improvement. As a result, three types of thin films were measured, and the mechanical reliability of thin films was ensured through the newly proposed nano cutting system.

# 제 1 장 서 론

## 1. 연구배경

필름이란 표면에 기능적 특성을 부여하기 위해 사용되며, 그 중 코팅기술이 차지하고 있는 비중은 몹시 크다. 여기서 기능적 특성이란 발수, 방오, 표면 경화, 절연, 광학 등이 있다. 일반적으로 코팅을 생성하는 방법은 도료를 롤러에 묻혀 사용하는 페인팅 기법, 양극과 음극에서 발생하는 전기 분해 원리와 화학적 용매를 이용한 전기도금 그리고 도포액을 용기에 담아 입자를 표면에 분사하는 스프레이 등의 습식 코팅이 있다 [1-3]. 각 코팅 방법들은 다양한 기능적 특성을 표면에 적용시키는 반면, 단점 또한 존재하게 되는데, 도료를 롤러에 묻혀 표면에 막을 생성하는 페인팅은 표면에 적절한 양의 도료를 묻히기에 한계가 있어 필름막의 두께가 고르지 못하며, 부착 특성이 몹시 떨어져 피막의 내구도 한계가 명확히 드러난다. 전기도금의 경우 코팅의 대상이 되는 기재와 재료가 전기가 통하는 금속 재료의 도체여야 코팅이 가능하다는 한계가 있으며, 스프레이 같은 경우 페인팅과 동일하게 대상이 되는 기재에 일정한 양을 분사하는 것이 어려워 필름의 조도에 문제가 생기게 된다. 특히 공통적인 문제점으로 대기에서 피막을 형성하게 되는데, 대기상에 떠도는 입자들이 기재의 표면에 붙어 필름과 기재 사이에 존재하게 되는 부착 특성에 영향을 주게 된다.

이와 같이 기존의 코팅 방법에는 다양한 문제점이 존재하지만, 표면에 기능적 특성을 부여하는 코팅은 산업에서 이점이 몹시 크기 때문에 코팅의 단점을 해결하는 연구가 진행되었고, 진공에서 필름을 형성하는 CVD(Chemical Vapor Deposition), PVD(Physical Vapor Deposition)가 연구되었다 [4-8]. CVD와 PVD는 각각 화학, 물리 기상 증착법을 의미한다. CVD의 경우 용매를 화학적인 방법으로 기화시켜 진공압 상태에서 기재의 표면에 기능적 특성을 가진 필름을 생성시키며, PVD는 특정 기체의 이온화를 이용해 물리적으로 원자간 충돌을 일으켜 필름을 형성하게 된다. 새로 연구가 진행된 두 증착법의 가장 큰 특징은 기존의 코팅 생성법이  $1\mu\text{m}$ 이상의 두꺼운 후막을 생성하

던 반면, 1 $\mu$ m이하의 몹시 얇은 박막을 형성한다는 점에서 큰 이점을 가진다. 최근에는 세라믹에서 금속으로, 고분자에서 세라믹으로 그리고 고분자에서 메탈로 이어지는 다양한 박막 구조가 다양한 용도로 연구되고 있다 [9-12]. 이러한 이점들은 높은 집적도를 요구하는 반도체, 디스플레이, 배터리 산업분야에서 크게 각광을 받게 되었으나, 1 $\mu$ m이하의 두께를 가진 얇은 박막 필름을 형성하는 두 공정도 단점이 없지 않다. 첫째, 높은 진공 환경을 만들어야 하며, 둘째, 공정이 진행되는 요구 온도가 600 $^{\circ}$ C 이상의 높은 고온이기 때문에 박막이 생성되는 기재의 한계가 몹시 크다. 최근에 이르게 되어 두가지 문제점을 해결하는 새로운 저 진공·저온의 증착법이 연구되었으며, 계시재를 사용해 높은 공정 온도에서 저온의 공정 온도로 낮춘 iCVD(initiated Chemical Vapor Deposition), 전구체를 순차적으로 투입시켜 1 $\text{\AA}$  두께의 원자층을 쌓는 ALD(Atomic Layer Deposition)등이 있다.

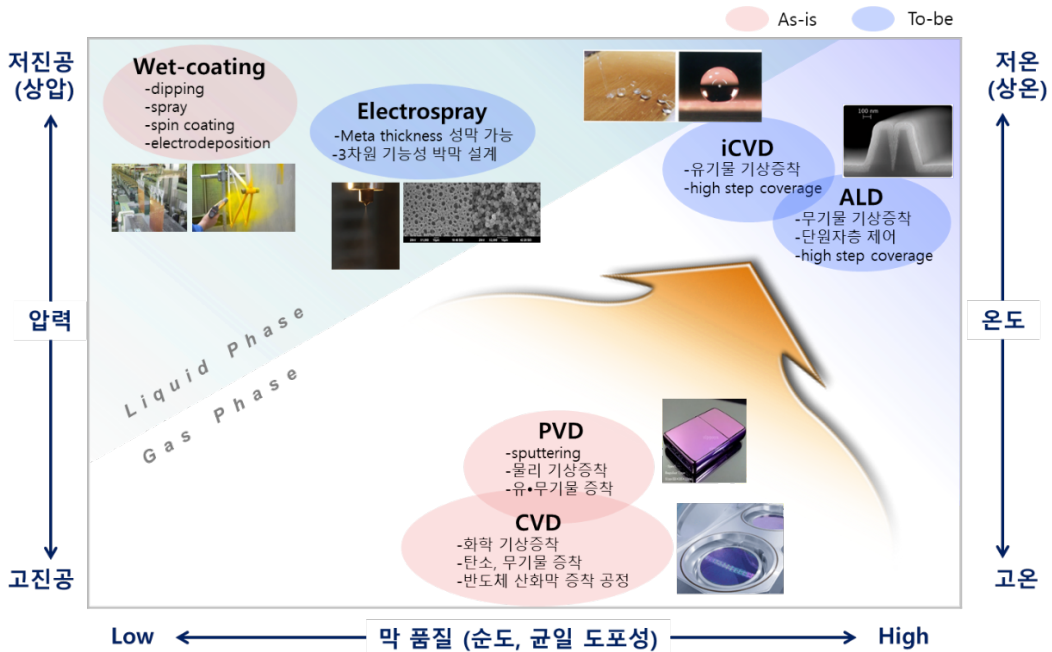
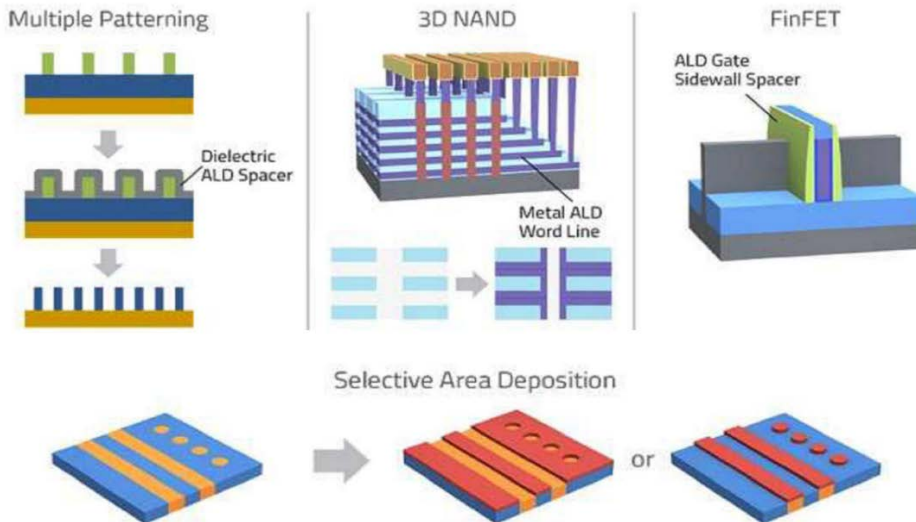


Fig 1-1 Current used coating methods

반도체, 배터리 그리고 디스플레이 분야에서는 좁은 면적에 많은 기능적 특성을 부여하기 위해 박막 코팅을 사용하고 있으며, 모바일 시장의 발전과 전력 소모의 감소를 위해 반도체 칩의 소형화와 박형화가 이루어지고 있다. 특히 반도체 칩 기판의 구리 배선의 경우 기판의 두께가 얇아지며 전기 도금 방식의 구리 배선 형성이 PVD 공정의 Sputtering으로 바뀌었고, 디스플레이 산업에서 사용이 되는 OLED(Organic Light-Emitting Diode)소자를 만들기 위해 CVD 공정을 도입하는 등 기존의 후막 코팅에서 사용이 되는 공정들이 기판의 소형화와 박형화로 인해 박막 생성 코팅으로 대체되고 있다.



자료: 중소벤처기업부, 중소기업 기술로드맵 2018-2020

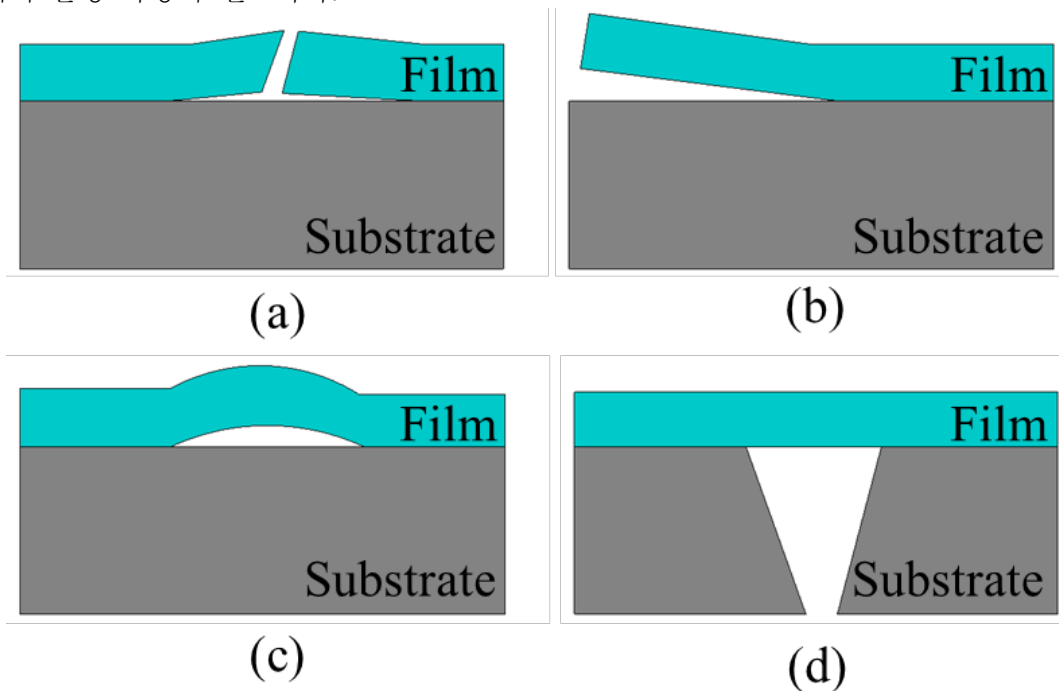


자료: 중소벤처기업부, 중소기업 기술로드맵 2018-2020

Fig 1 -2 3D NAND structure by thin films [13]



박막 코팅 적용의 증가는 제품의 소형화와 박형화를 이루게 되었지만, 그와 반면에 신뢰성 기반의 문제가 발생했다 [14-16]. 필름의 파손 메커니즘은 크게 크랙과 박리로 구분이 되며, Fig. 1-3에 필름의 파손 메커니즘이 종류별로 나타나 있다 [17-18]. 특히 물리적 충격이나 칩의 발열로 인한 열팽창 등으로 인해 발생하게 되는 박막의 손상은 반도체 칩과 기판의 수명을 보장하기 어려우며, 이런 문제점들을 해결하기 위한 연구가 진행되었다. 일반적으로 재료의 신뢰성을 보장하기 위해 재료의 물성을 확보하는 것이 중요하다. 흔히 재료의 물성이라 불려지는 E(탄성계수), UTS(Ultimate Tensile Strength), Strain 등이 있고, 압축과 인장, 굽힘 등의 테스트를 통해 구하게 된다. 엔지니어들은 재료의 물성 확인을 통해 재료의 성질과 수명 등을 예측하며, 이것을 기반으로 제품의 설계가 진행되어 신뢰성 확보를 하게 된다. 박막의 경우 나노 스케일의 구조 형상을 가지기 때문에 기존에 측정된 재료의 물성과 같지 않으며, 특히 고분자 중합체의 경우 독특한 화학적 구조를 갖기 때문에 박막 자체의 물성 측정이 필요하다.



**Fig 1 -3 Schematic of fracture mechanism in coating**

## 2. 연구 목표

박막의 신뢰성을 보장하기 위해 다양한 접근으로 박막의 물성 측정에 관한 연구가 진행되었다. 선행 연구들은 전통적인 물성 측정법인 인장테스트와 박막을 연결 짓는 연구가 많이 있었으며, 탄성계수  $E$ 와 최대 인장강도, 그리고 항복강도를 측정하는 것을 목표로 한다. 물성 측정법은 크게 압입 시험, 인장 테스트 그리고 Bulge 테스트로 구분이 된다.

첫째, 기하학적으로 3면 피라미드 형상의 Berkovich 팁을 사용하는 나노 인덴터가 있다. 나노 인덴터는 필름의 표면에 Berkovich팁으로  $\mu\text{N}\sim\text{mN}$  수준의 몹시 작은 부하를 인가한 후, 팁을 빼내는 과정에서 얻어지는 하중과 변위 곡선을 해석해 탄성계수와 경도를 측정하는 방법이다 [19]. 단, 나노 인덴터는 재료 표면에서 측정되는 정도와 재료의 탄성계수를 측정하기 때문에 물성 측정법으로 적합하지만, 압입 깊이가 필름 두께의 1/10 이상 되어야 하며, 국소적인 측정으로 인해 박막의 전체적인 물성 측정이 불가하다는 문제가 있다.

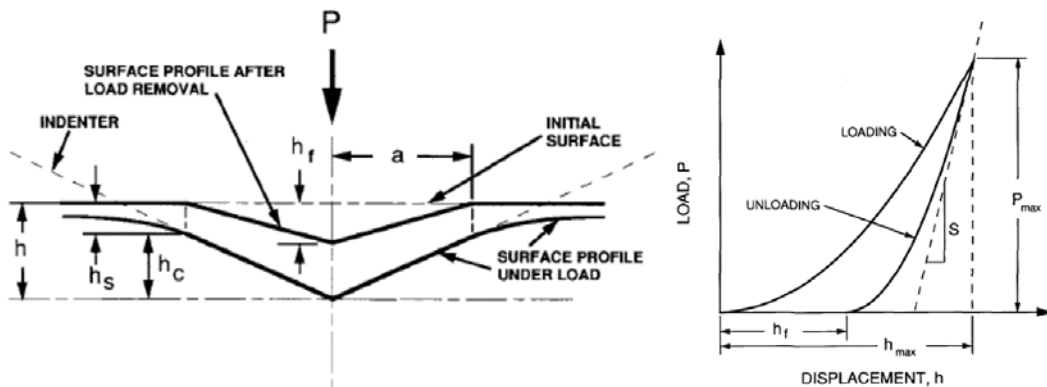
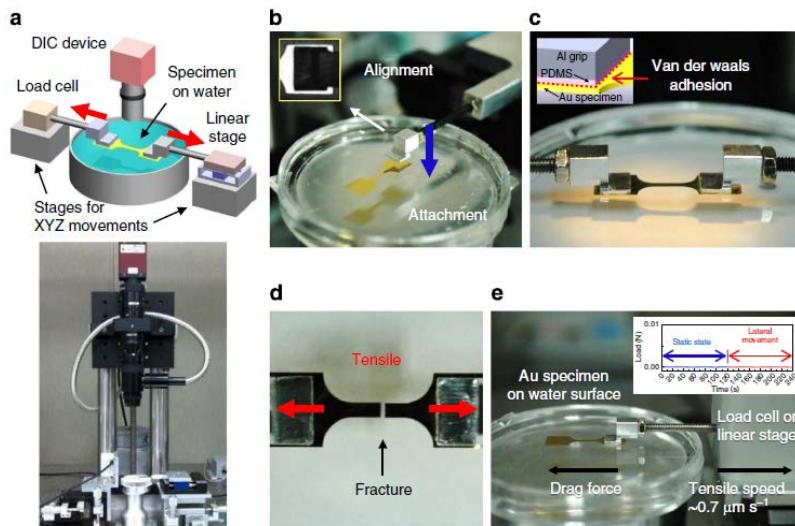


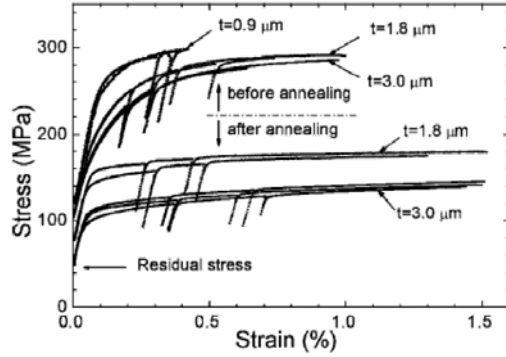
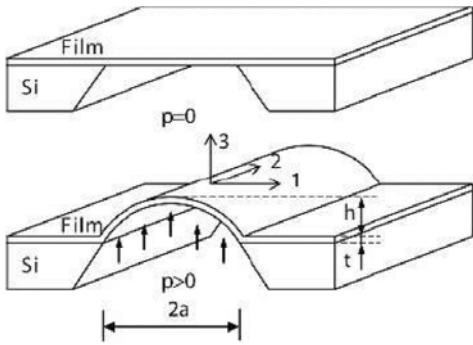
Fig 1 -4 Schematics and results of Nano indentation

둘째, 인장시험의 경우 기존의 재료 물성 측정에 사용되는 전통적인 방법일 뿐만 아니라 엔지니어 관점에서 가장 통상적으로 사용이 되고 있는 **strain-stress curve** 생성에 적합하며, 국소적 측정이 아닌 전체적인 물성 측정이 가능하다는 이점이 있다. 하지만 박막 생성 과정에서 사용이 되는 기재를 제거하는 것이 어려워 시편 제작에 한계가 있으며, 시편이 제작되어도 나노 스케일의 두께로 인해 인장 그립에 적용하는 것이 어렵다. 문제점 해결을 위해 기존의 인장 시편에 직접 박막 코팅을 증착해 인장테스트를 진행시키고 [20], **Rule of mixtures** 이론으로 박막의 물성만 추출해도 인장 시편의 물성이 적용되어 있으므로 올바른 박막의 물성이라 보기 어렵다.



**Fig 1 -5 Tensile test of Thin films**

셋째, **Bulge** 시험의 경우 박막의 중앙 부분에 일정한 압력을 불어넣어 필름의 변형을 측정해, **stress-strain curve**를 생성하는 방법이다 [21]. 앞선 물성 측정법과 달리 박막 자체의 고유한 물성을 측정하며, 기존의 물성 분석으로 사용이 되는 **Stress-strain curve**를 생성하며, 박막의 국소적 측정이 아닌 전체적 측정이기 때문에 박막의 물성 측정법으로 적당하다. 그렇지만 시편 제작이 어렵고, 세라믹 계열의 박막의 경우 재료의 특성이 연성보다 취성에 가깝기 때문에 물성 측정이 어렵다.



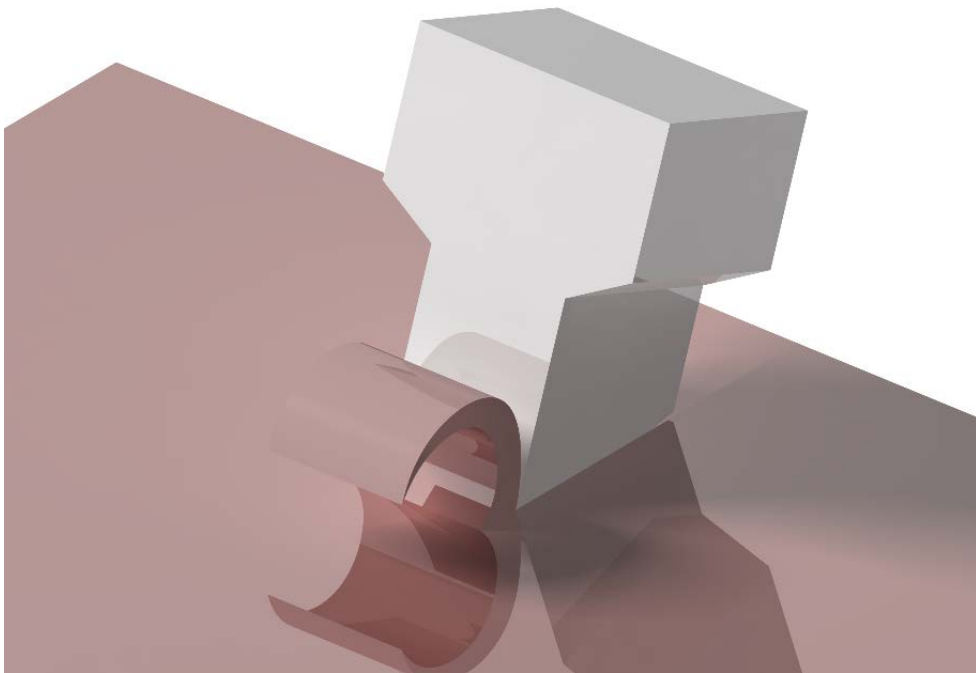
**Fig 1 -6 Nano Bulge test**

선행 연구들의 공통점과 보완점을 취합하면 다음과 같다. 첫째 박막의 두께에 제약을 받지 않으며, 둘째 박막 고유의 물성을 측정해야 하며, 셋째 시편 제작이 간단하고, 넷째 박막의 특성, 즉 취성이나 연성 재질에 구애받지 않는 측정법이어야 한다.

본 연구에서는 박막의 두께와 시편 제작에 한계를 받지 않는 측정법을 소개한다. 제시된 측정법은 M.E.Merchant의 절삭이론에서 제시한 **Orthogonal cutting** 모델을 기반으로 나노 미터 수준의 미세한 거동을 가진 고경도 블레이드로 박막을 절삭하며, 그 때 발생하는 재료의 반발력과 변형을 통해 물성을 측정한다. 측정되는 시편은 전기 도금과 PVD의 Sputtering 기법을 통해 만들어진 금속박막, iCVD를 통해 만든 고분자 중합체 박막 그리고 ALD를 통해 만든 고경도 세라믹 계열의 박막이다. 각 시편들의 절삭을 통해 박막의 물성 확보, 그리고 필름과 기판 사이에 존재하는 부착 특성을 얻어 박막의 신뢰성 확보를 하고자 한다.

## 제 2 장 이론적 배경

본 연구에서는 M.E.Merchant의 Orthogonal cutting model[22]을 구성해 미세한 거동으로 블레이드를 움직여 박막의 물성을 측정한다. 일반적으로 소성 가공은 복잡한 3D형태의 작업을 가지고 있다. 그 중 기하학적 복잡성을 무시가 가능하며, 공정을 단순하지만 정확하고 확실하게 설명이 가능한 2D가공 모델이 있는데, Orthogonal cutting model은 그 중 하나이다. 본 Cutting model은 rake angle과 clearance angle이라는 두 가지 종류의 기하학적 요소만 가진 블레이드로 절삭을 진행한다. 블레이드의 가장자리가 절삭 방향에 수직이며, 절삭이 진행되는 동안 발생하는 칩은 피삭재의 표면과 경사각의 전단면 방향을 따라 소성 변형으로 인해 형성된다. 여기서 rake angle은  $\alpha$ 로 정의되며, 칩이 형성될 때의 방향을 결정하며, clearance angle은 공구의 하단면과 절삭으로 인해 새로 생성된 피삭재의 표면 사이에 작은 간격을 제공한다.



**Fig 2 -1 Orthogonal cutting model**

M.E.Merchant의 절삭이론에 따르면 블레이드가 피삭재를 절삭할 때 발생하는 칩의 형성과정은 재료의 강도와 연관이 있으며, 소성변형의 특성상 전단각도가 45° 가 될 때 전단면에서 발생하는 전단 강도는 최대화된다. 여기서 전단 각도는 재료의 강도와 블레이드의 치수, 형상에 의해 결정된다. Merchant의 절삭이론에서는 Orthogonal cutting model을 기반으로 재료의 변형과 힘의 상관관계를 나타내며 Fig. 2.2는 그에 대한 도표이다. 전단 영역에서 절삭이 진행되는 동안 발생하는 힘과 전단면의 각도를 통해 피삭재의 최대 전단 강도와 전단 변형률이 결정된다.

최대 전단 강도는 식 (1.1)을 통해 나타낼 수 있다.

$$\tau_s = \frac{F_s}{A_s} \quad (1.1)$$

여기서  $F_s$ 는 전단면에 적용이 되는 힘이며, 식 (1.2)를 통해  $F_c$ 와  $F_t$  그리고 전단 각도를 통해 나타낼 수 있다.

$$F_s = F_c \cos\theta - F_t \sin\theta \quad (1.2)$$

식 (1.2)에서  $\theta$ 는 전단 각도이다. 전단 각도는 수평력  $F_c$ 과 수직력  $F_t$ 를 통해 식 (1.3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2}(\beta - \alpha) = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{F_t}{F_c} \right) \quad (1.3)$$

식 (1.1)의  $A_s$ 는 전단면의 면적을 의미한다. 블레이드의 폭  $w$ 와 피삭재가 절삭이 진행된 두께  $t$ 를 통해 식 (1.4)로 표현된다.

$$A_s = \frac{wt}{\sin\theta} \quad (1.4)$$

식 (1.1)은 식 (1.2)~(1.3)을 통해 식 (1.5)로 표현이 되며, 식을 통해 재료의 전단 강도를 확보할 수 있다.

$$\tau_s = \frac{F_s}{A_s} = \frac{(F_c \cos\theta - F_t \sin\theta) \cdot \sin\theta}{wt} \quad (1.5)$$

전단면에서 발생하는 전단 변형률은 식 (1.6)으로 표현이 되며, 블레이드의 rake angle과 전단각도를 통해 확보가 된다.

$$\gamma = \frac{\Delta s}{\Delta y} = \frac{\cos\alpha}{\sin\phi\cos(\phi-\alpha)} \quad (1.6)$$

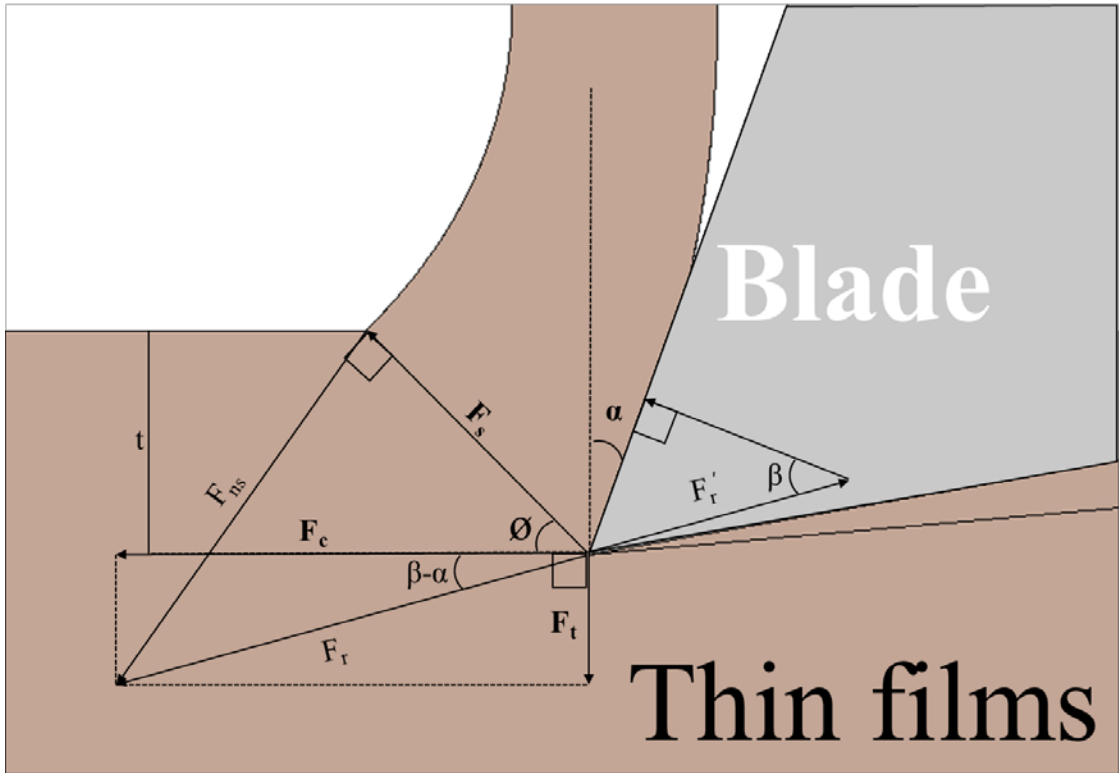


Fig 2 -2 Merchant Orthogonal cutting diagram

블레이드가 피삭재를 절삭하는 동안 측정되는 전단강도는 박막의 파손 메커니즘에서 크랙으로 분류되며, 박막과 계면 사이에 존재하는 부착 특성이 측정 가능하다. 부착 특성은 식 (1.4)를 통해 평가된다.

$$P = \frac{F_c(average)}{w} \quad (1.4)$$

Orthogonal cutting model을 적용한 박막의 물성 측정 장치는 박막이 절삭되는 동안 얻어지는 전단 강도와 계면과 박막사이에 존재하는 부착 특성을 동시에 측정이 가능하다. 전통적인 cutting model은 오직 수평방향으로 블레이드를 제어하며, 절삭이 진행되는 동안 피삭재에서 발생하는 힘과 변형을 통해 강도를 얻어낸다. 하지만 박막의 경우 필름의 두께가 몹시 얇아 수평 절삭에 적합하지 않으므로, 박막 절삭에 최적화된 절삭 방향이 필요하다. 블레이드가 박막의 표면부터 수직과 수평 방향을 동시에 사용해 대각선 방향으로 절삭을 진행하면, 피삭재의 두께에 영향을 받지 않는 절삭이 가능해 물질의 고유한 강도를 얻을 수 있다. 변경된 절삭 방향과 기존의 절삭 방향을 통해 나온 전단강도가 차이가 있을 수 있지만, 재료의 기계적인 성질은 등방성의 성질을 가졌을 때, 모든 결정 방향에서 같은 물리적 성질을 가지고 있다. 따라서 본 측정법은 시편들이 등방성의 성질을 가지고 있다고 가정을 하며, 박막의 표면부터 계면을 향해 대각선 방향으로 블레이드를 거동시킨다. 블레이드가 대각선 방향으로 재료의 절삭을 진행하는 도중 계면에 도달하게 되면, 필름과 계면 사이에 박리가 일어나게 된다. 이 기점을 박리 기점이라 하며, 그 기점에 힘의 변화를 통해 관측이 가능하다. 필름의 박리가 일어나게 되면, 필름과 계면 사이에 존재하는 부착 특성을 측정하기 위해 수직 방향의 이동을 멈추고 수평 방향으로만 블레이드를 움직인다. 부착영역에서 블레이드는 수평방향으로 이동과 동시에 발생하는 수평하중을 얻으며, 식 (1.4)를 통해 부착 특성이 평가되며, 충분한 데이터 확보 후 평가는 종료된다.



## 제 3 장 실험 장치와 검증

### 1. 박막 물성 측정 장치

절삭을 통해 박막의 물성을 측정하기 위해 실험 장치를 설치했다. 측정 장치는 크게 두가지 구성으로 분류된다. 하나는 블레이드를 정밀하게 이동시키면서 하중을 기록하는 Cutting module이며, 나머지는 시편의 고정과 이동을 담당하는 시편 스테이지이다. Cutting module은 박막 절삭을 위해 정밀하게 가공이 된 블레이드와 정밀한 이동을 구현하는 Y-Z축 이동을 가진 피에조 스테이지, 그리고 Y-Z 방향에 따른 하중 변화를 측정하는 정밀한 로드셀로 구성이 되어있다. 시편을 고정하는 시편 스테이지는 6축 자유도를 가지고 있으며, 시편 고정을 위해 진공으로 시편을 흡입시킨다. 마이크로 스케일의 측정과 달리 나노 미터급의 측정에서 진동과 외부 압력은 측정 데이터에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 외부 압력에 의해 변형을 덜 받는 강한 소재의 프레임에 고정되어 있다. Fig. 3-1 은 박막 물성 측정 장치의 개략도와 실제 사진이다.

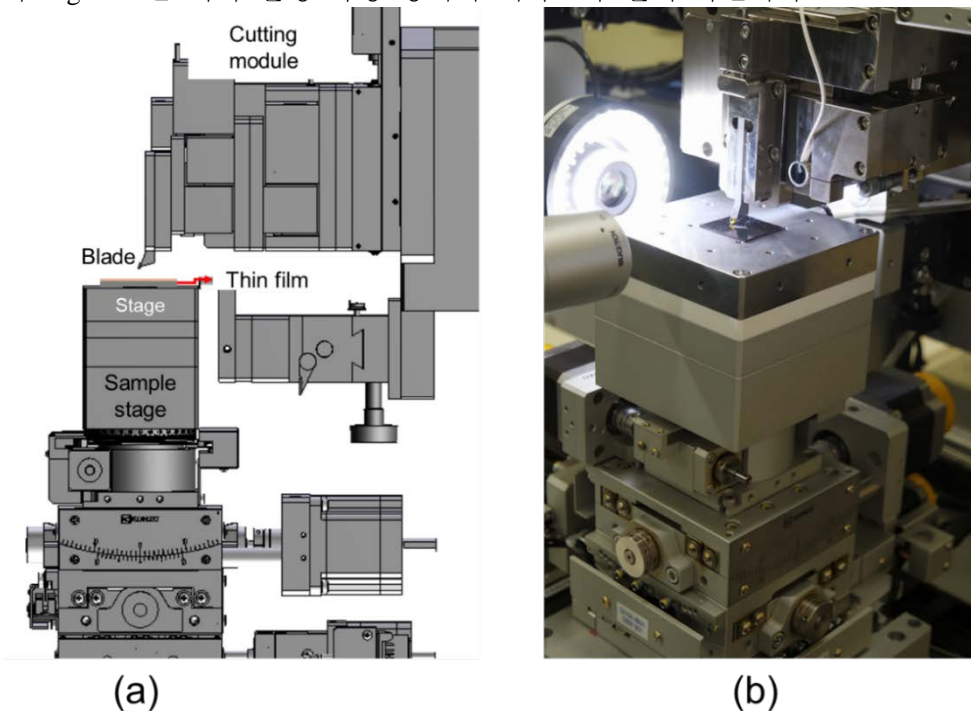
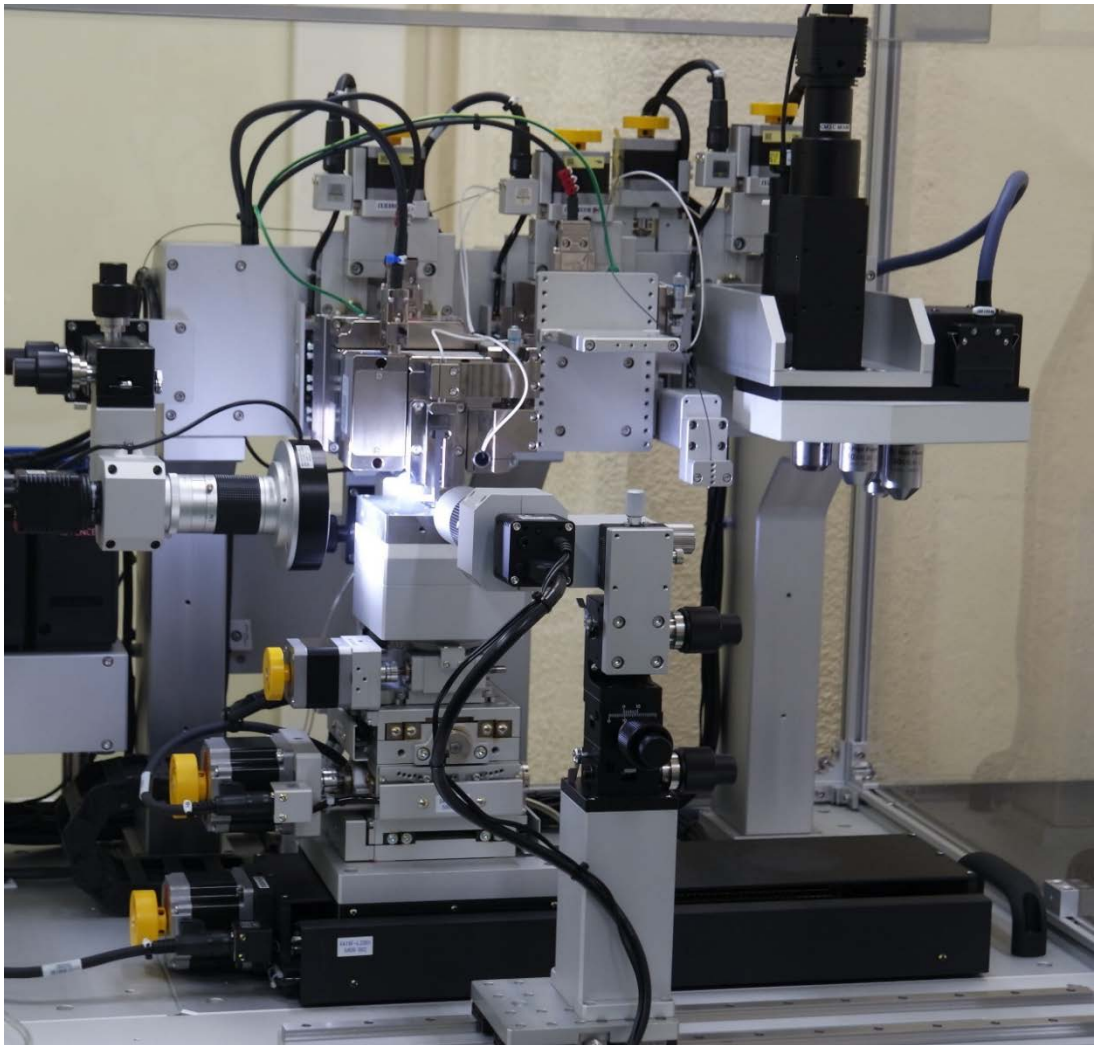


Fig 3 -1 Nano-characterization system (a) designed image and (b) actual image



**Fig 3-2 Nano-characterization system**

## 가) Cutting module

정밀한 로드셀과 블레이드 그리고 피에조 스테이지로 구성되어 있는 Cutting module은 박막의 절삭을 담당하고 있다. 각 부품들은 견고한 프레임에 결합이 되어있으며 Fig. 3-3과 같다. 블레이드의 정밀한 이동을 담당하는 피에조 스테이지가 프레임에 결합이 되어있고, 절삭 과정에서 발생하는 반발력을 측정하는 로드셀이 피에조 스테이지에 결합되어 있다. 블레이드의 고정을 위해 로드셀의 전면부에 Tool holder를 설치하였으며, 블레이드는 육각 소켓 볼트를 통해 결합이 된다.

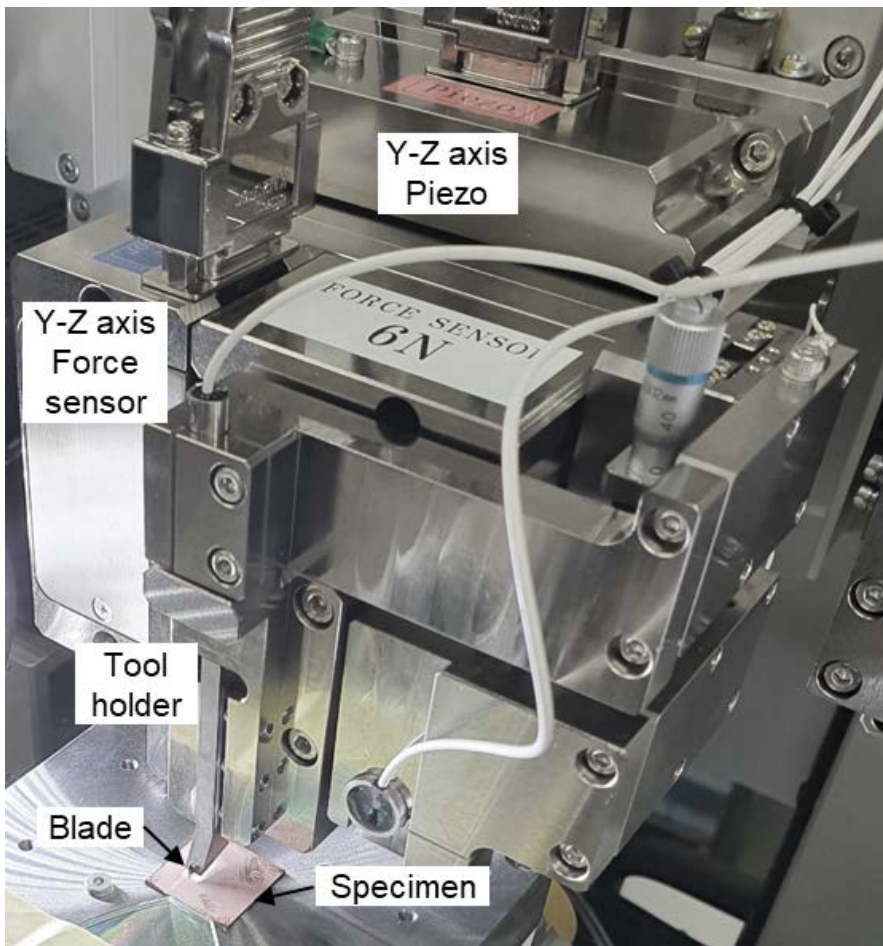
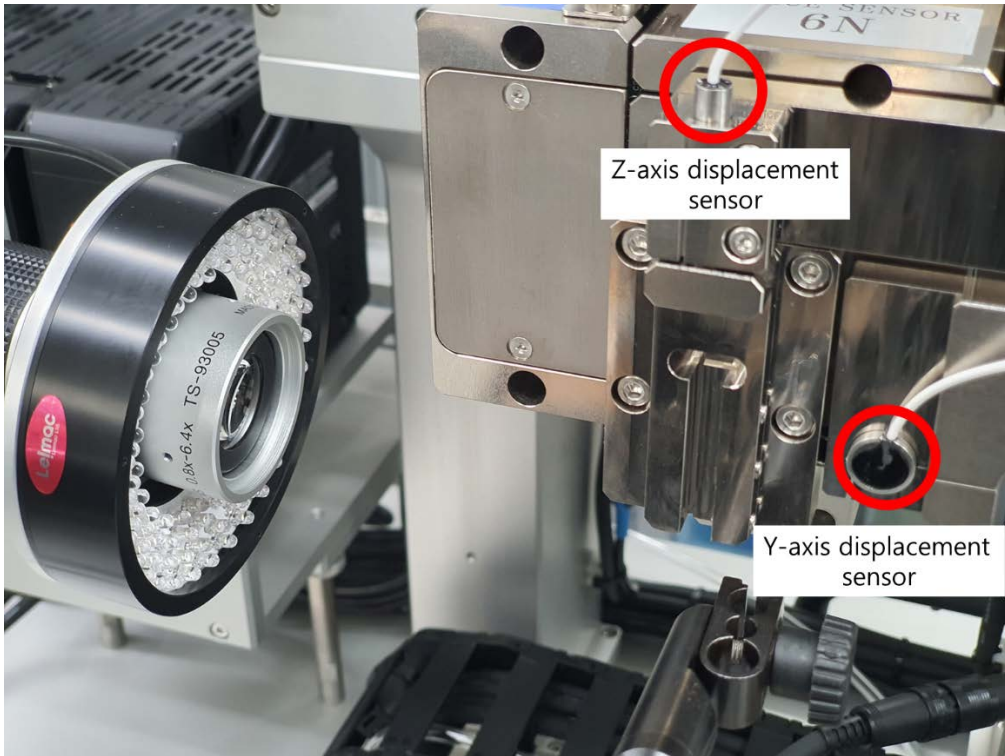
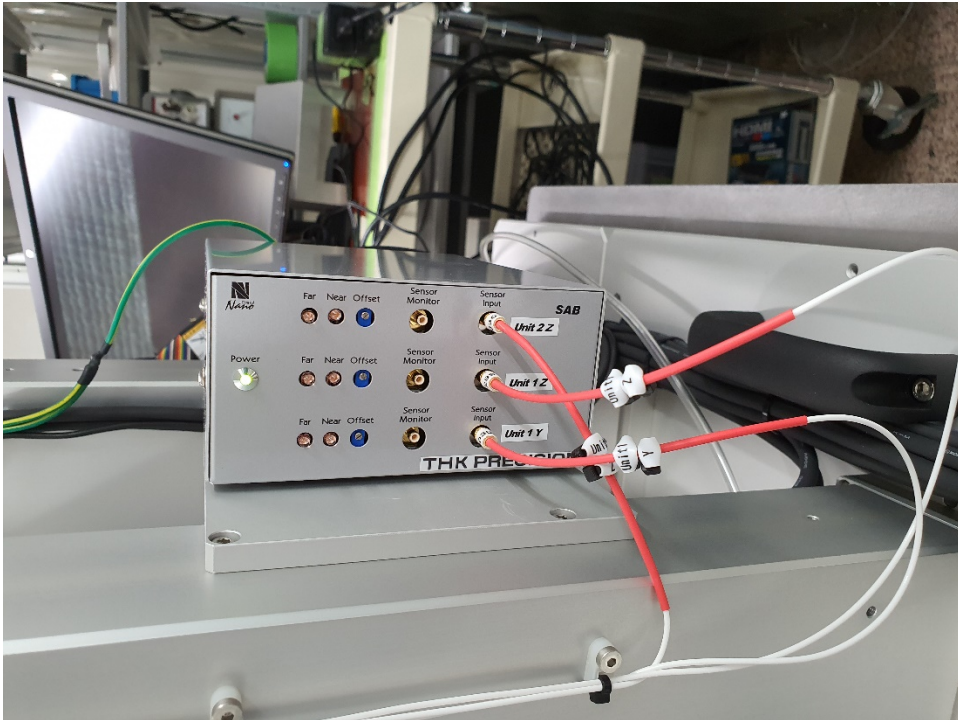


Fig 3 -3 Cutting module

Cutting module의 핵심적인 부분은 블레이드의 움직임을 담당하는 피에조 스테이지라고 볼 수 있다.  $1\mu\text{m}$ 이하의 두께를 가진 박막의 절삭을 위해 모터를 사용하는 리니어 스테이지의 정밀도에 한계가 있다. 그렇기 때문에 보다 정밀하고 일정 이상의 스트로크를 가진 스테이지가 요구되었으며, 그 결과가 피에조 스테이지이다. 피에조 스테이지는 PZT(티탄산지르콘납)으로 불리우는 세라믹 소재를 사용해 만든 스테이지이다. PZT는 전압을 인가할 경우 형태가 변하며, 이 현상을 이용해 정밀한 움직임을 구현한다. 일반적으로  $0.1\text{nm}$  수준의 월등한 분해능과  $1\text{ms}$  이하의 응답성을 가지므로, 초정밀 제어가 가능하다. 본 측정 장치에서 사용된 피에조 스테이지는 일반적인 경우보다 정밀성을 요구하므로 Y방향으로  $20\text{nm/s}$ , Z방향으로  $2\text{nm/s}$ 의 해상도를 가진 피에조 스테이지를 사용했다. 최대 스트로크는 Y축으로  $500\mu\text{m}$ , X축으로  $80\mu\text{m}$ 이며, 박막 절삭부터 후막 절삭까지 측정이 가능하다. 피에조 스테이지의 이동은 피에조 스테이지에 연결되어 있는 변위센서를 통해 미세거동을 측정한다.



**Fig 3 -4 Location of displacement sensor**



**Fig 3 -5 Displacement sensor driver**



**Fig 3 -6 Piezo stage controller**

피에조 스테이지에 결합되어 있는 로드셀은 최대 6N의 정전 용량을 가지고 있다. 사용된 로드셀은 2가지 방향의 하중을 측정이 가능하며, 각 방향별로 1mN의 해상력을 가지고 있다. 제조사가 제공하는 스펙이 아닌 실제 측정되는 해상도를 측정하기 위해 오실로스코프를 사용했고, 부하가 없는 상황에서의 전압 측정을 실시했다. 그 결과는 Fig. 3-7과 같다. 약 300  $\mu$ V의 진폭을 가진 주파수가 발생하는 것이 확인되었고, 제조사에서 제공하는 1mN의 해상력보다 더 정밀하다. 각 로드셀은 Fig. 3-8의 앰플리파이어에 각 방향에 맞게 연결이 되어 있다.

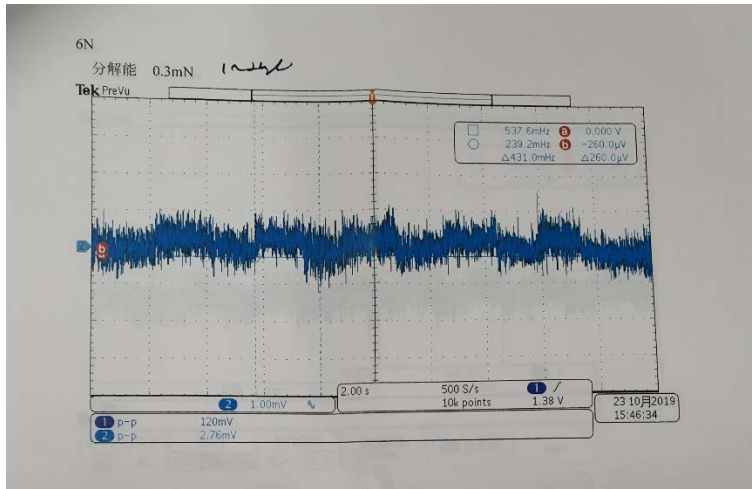
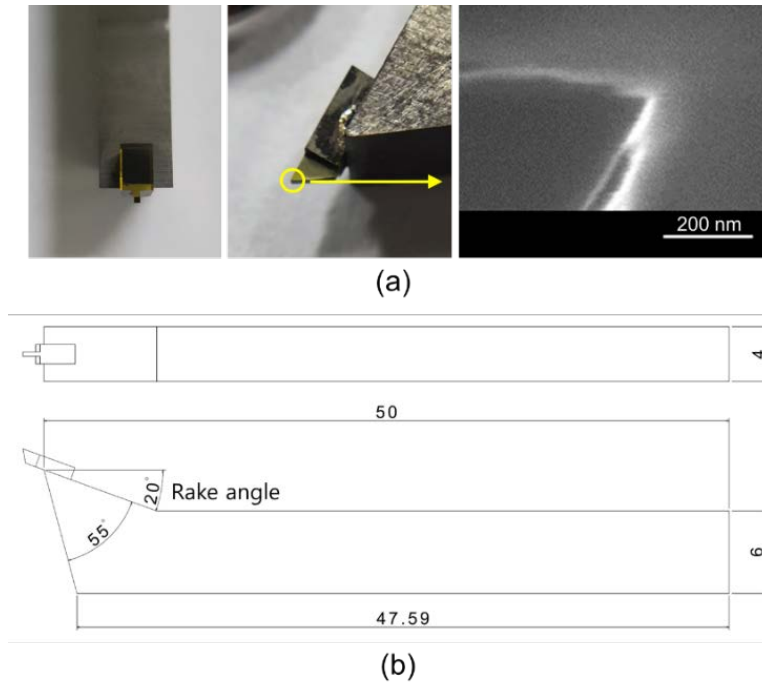


Fig 3 -7 Record of prevolt loadcell

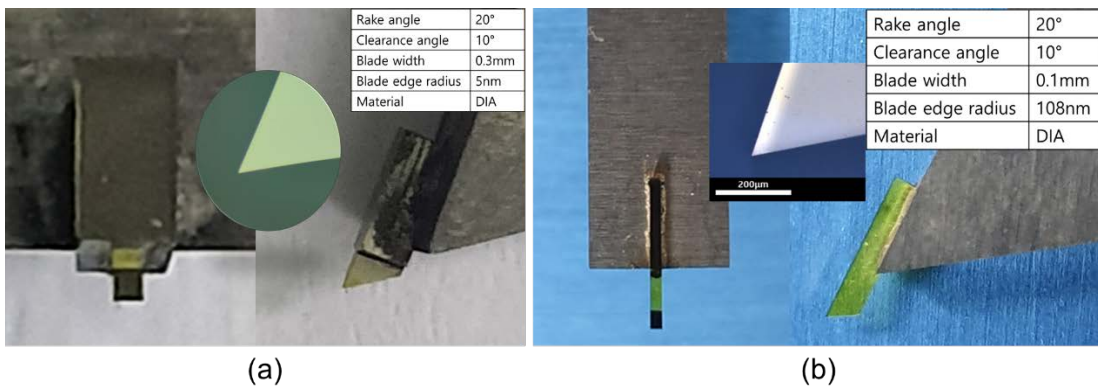


Fig 3 -8 Loadcell amplifier

Orthogonal cutting에 사용이 되는 블레이드는 기하학적으로 Rake angle과 clearance angle 그리고 블레이드의 폭으로 구성이 되어있으며, 측정에 사용된 블레이드는 Fig 2.10과 같다.  $20^\circ$  의 rake angle과  $10^\circ$  의 clearance angle을 가지고 있으며, 블레이드 자체의 폭은 0.3mm로 구성되어 있다. 박막 절삭에 있어 제작된 블레이드는 특히 블레이드 자체의 엿지 부분 생성에 큰 정밀도가 요구되었다. 목표가 되는 시편의 두께가  $1\mu\text{m}$  이하의 두께를 가지고 있으며, 기존에 절삭을 위해 사용된 블레이드는 엿지 부분의 두께가 최소  $1\mu\text{m}$ 이상으로 제작이 된다. 블레이드의 엿지 부분이 박막의 두께보다 클 경우 툴의 날카로움이 보장되지 않아 재료의 절삭이 아닌 압축과 같은 양상을 보이게 된다. 실질적으로 박막에 최적화된 블레이드 제작전과 제작 후의 측정 데이터에서 힘의 차이가 보이게 되며, 무딘 블레이드의 경우 하중 값 자체가 크게 나오는 경향이 있었다.  $1\mu\text{m}$  이상의 두께를 가진 필름 측정에서는 이러한 현상이 드러나지 않았으나, 그 이하의 두께를 가진 박막 필름 절삭에서 문제점이 발생되었다. 특히 유기 박막 절삭 측정에서 그 문제점이 크다. 블레이드의 날카로운 정도는 SEM 촬영을 통해 측정이 되었다. Fig. 2.11은 그 결과이다. 박막에 최적화된 블레이드의 경우, 엿지부분이 몹시 날카로워 정확한 측정이 되지 않았으며, 약 5nm 이하의 엿지 굴곡을 가지고 있다. 보다 무딘 블레이드의 경우는 108nm의 엿지 굴곡을 가지고 있으며, 약 100nm의 박막 두께보다 굴곡이 더 크기 때문에 정확한 측정에 있어 한계가 있다.



**Fig 3 -9 (a) Cutting tool with sharply machined diamond tip attached to the shank (b) Cutting tool dimensions (mm)**



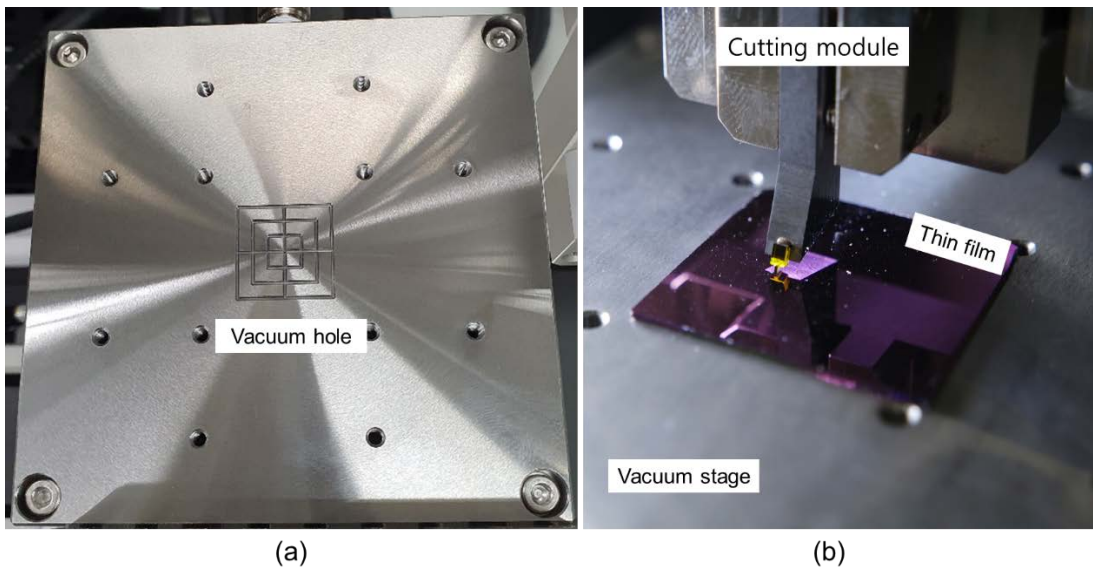
**Fig 3 -10 Cutting blade (a) sharp blade and (b) blunt blade**



## 나) 시편 스테이지

시편을 고정하는 샘플 스테이지는 진공으로 시편을 고정하는 진공 홀과 시편의 평탄도를 보정하는 모터 스테이지로 구성이 되어있다.

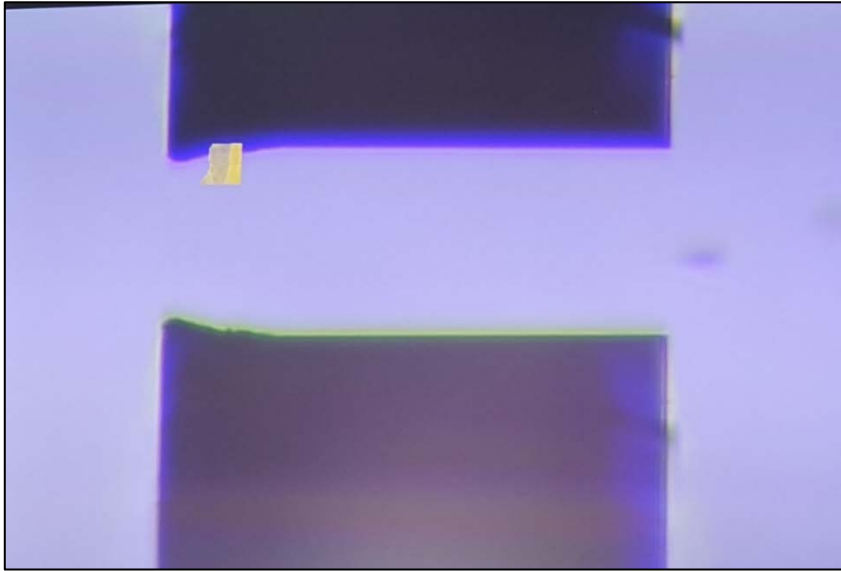
진공 홀은 0.5MPa의 흡입력을 가지고 있으며, 절삭이 진행되는 동안 시편의 움직임을 제한해 슬립과 같은 측정 오류를 줄여준다. 진공홀로 고정이 가능한 시편은 30 \* 30 mm의 평탄함이 보장되는 시편이며, 가장 적합한 재료는 Si wafer이다. Si wafer는 표면 거칠기가 몹시 낮아 광학적으로 평탄도가 보장되어 박막 코팅의 기재로 적합하다.



**Fig 3-11 Vacuum stage (a) Vacuum hole and (b) Image of while thin film cutting**

시편이 진공 홀의 압력에 의해 고정되면, 블레이드와 시편의 표면 사이에 보정이 필요하다. 블레이드가 시편의 표면에 위치하고, Cutting module 정면에 위치한 카메라로 디스플레이를 통해 블레이드와 필름 표면 사이의 오차를 확인할 수 있다. 블레이드가 정렬이 되지 않은 상태로 박막을 절삭할 경우, 블레이드와 시편이 닿는 면적의 차이가 발생한다. 맞닿는 면적의 차이는 측정 결과의 영향을 주게 되므로 시편과 블레이드 사이에 조정이 필요하다. Fig. 3-12는 블레이드가 시편 표면에 위치했을 때 정면의 카메라

로 디스플레이에 비춰진 이미지이다.



**Fig 3 -12 Alignment between blade and thin film surface**

시편 스테이지는 총 5개의 모터 스테이지를 가지고 있다. 모터스테이지의 역할은 X, Y축의 이동으로 시편의 측정이 진행될 위치 이동과  $\theta(x,y,z)$ 의 틸트 기능을 통해 시편과 블레이드 사이의 오차를 보정한다. X축의 스테이지는 후술할 광학 현미경의 사용을 위해 304mm의 긴 스트로크를 가지고 있다. 틸트를 위한  $\theta(x,y)$ 는 각각  $\pm 10^\circ$ ,  $\pm 8^\circ$ 의 이동과  $0.000084^\circ$ ,  $0.000067^\circ$ 의 분해능을 가지고 있다. 고 분해능과 적절한 양의 회전이 가능하기 때문에 블레이드와 시편 표면 사이의 미세한 조정이 가능하다. 결과적으로 5개의 모터스테이지를 가지고 있는 시편 스테이지는 6자유도의 이동이 가능해 최적의 측정 위치 선택과 블레이드와 표면사이의 오차를 줄일 수 있어 정확한 측정이 가능하다.

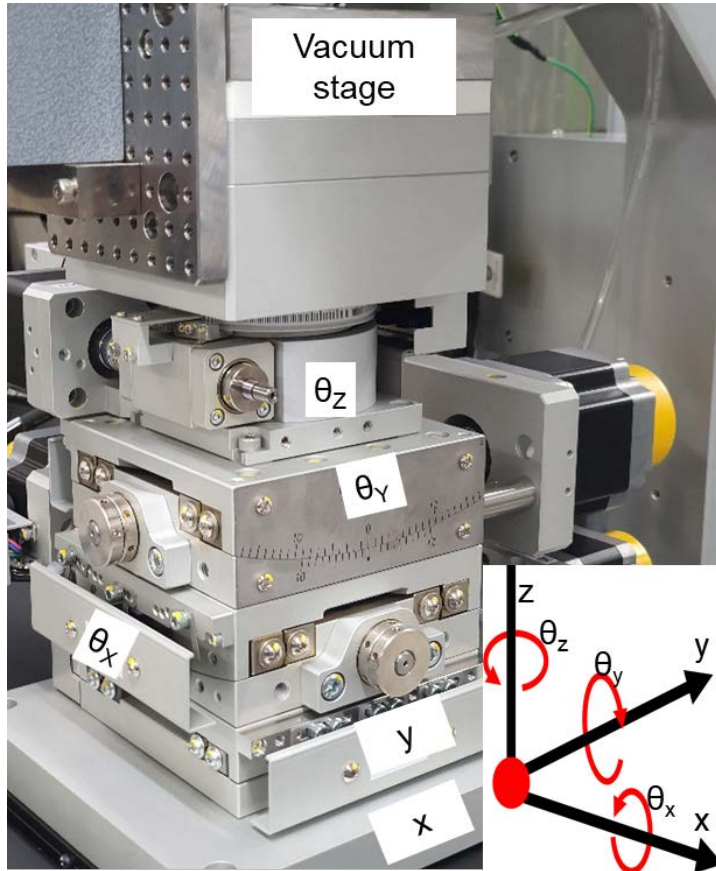


Fig 3 -13 6-DOF sample stage

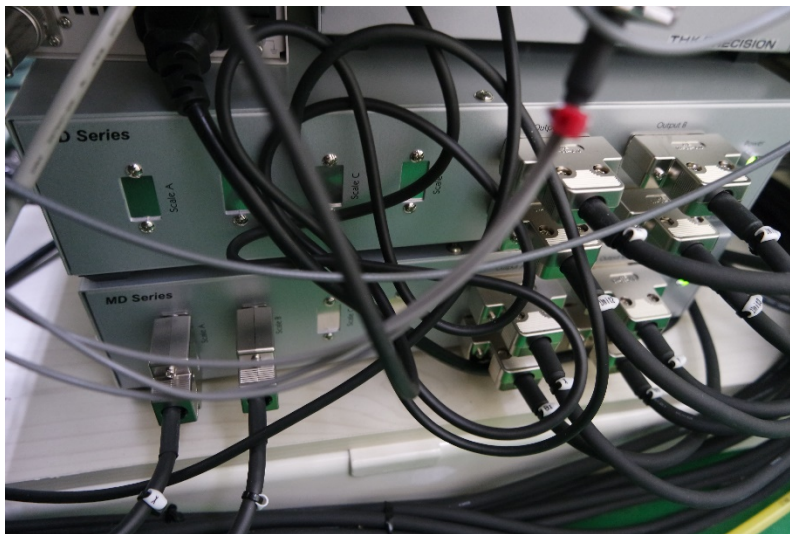


Fig 3 -14 Motor driver of 5-axis motor

## 다) 광학 현미경

시편 절삭 측정을 위한 위치 선정과 측정이 종료된 후 시편 표면 양상 확인을 위해 광학 현미경을 설치했다. 설치된 현미경의 기본 배율은 x20이며, x5, x10, x20 그리고 x50의 배율 렌즈를 가지고 있다. 각 렌즈들은 원통형의 회전 축을 기준으로 회전이 가능해 표면 확인이 가능하다. 광학 현미경의 이점은 측정 데이터와 절삭 표면의 실시간 확인에 있다. 한 예시로,  $1\mu\text{m}$  두께의 박막 시편 기준,  $0.3 * 0.07\mu\text{m}^2$ 의 절삭 표면이 생긴다. 절삭 표면은 손톱 두께보다 작아 육안으로 확인이 어려우며, 측정을 위해 광학 현미경이나 SEM 사용이 요구된다. SEM 혹은 광학 현미경 측정은 이동 과정에서 절삭 칩의 변형이나 표면 손상이 발생하며, 시편 절삭 과정에서 발생하는 파손 메커니즘 분석이 어렵기 때문에 광학 현미경이 설치되었다. Fig. 3-15는 사용된 광학 현미경과 4개의 렌즈이며, Fig. 3-16은 전기 도금 구리막의 절삭 표면 사진이다.



Fig 3 -15 Optical microscope and rotating lens \* 4

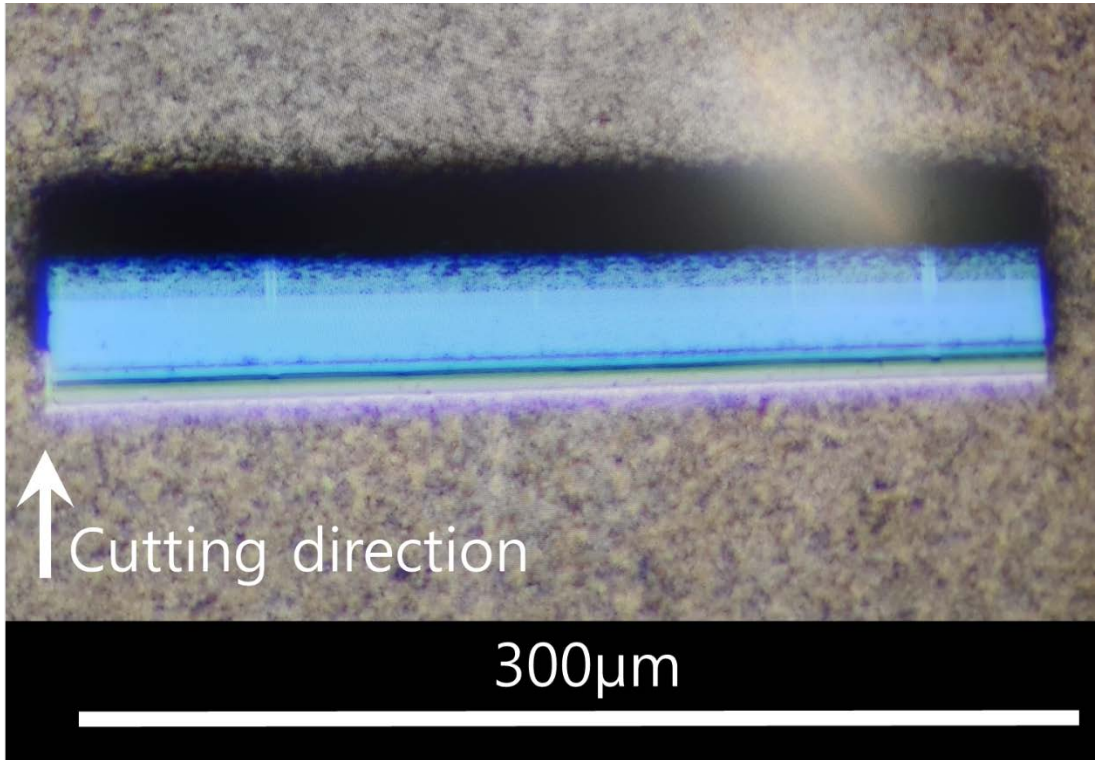
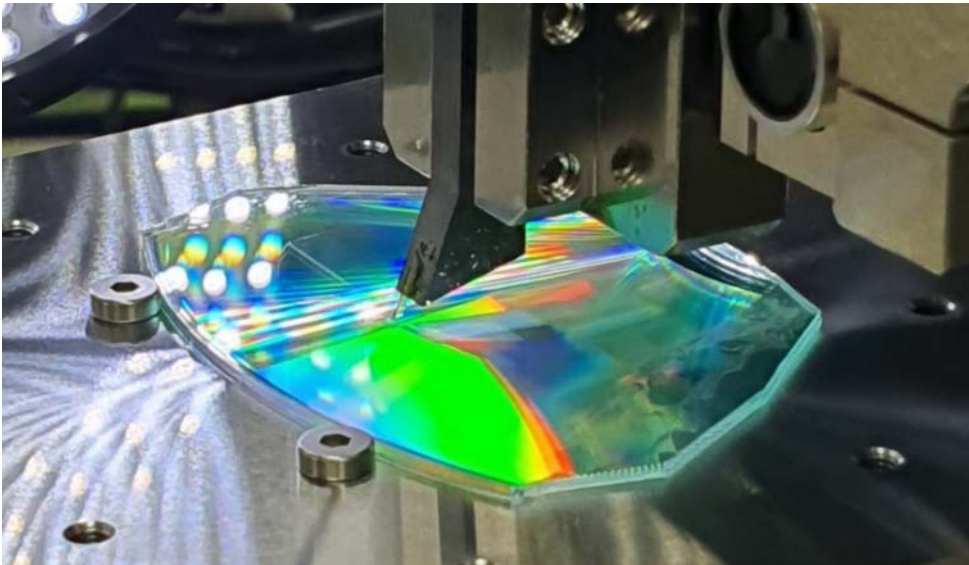


Fig 3 -16 Cutting surface of Electroplated Cu by optical microscope

## 2. 장치 검증

장치에 관한 검증이다. 측정된 재료는 일상에서 쉽게 관찰이 가능하고, 비교적 강도가 높고 투명성을 가진 폴리카보네이트 시편이다. 폴리카보네이트는 엔지니어링 플라스틱의 종류 중 하나이며, 절연, 내충격, 가공성이 뛰어나, 아크릴 혹은 유리에 대체재로 사용이 가능한 특징이 있다. 측정에 앞서 본 검증은 절삭 방향의 변경에 따른 절삭력과 강도에 대한 분석이기에 얇은 폴리카보네이트 필름이 아닌 벌크 재료를 사용한다.



**Fig 3 -17 Validation of cutting direction by bulk polycarbonate cutting**

벌크 폴리카보네이트 시편의 절삭 측정을 위해 블레이드를 수평방향으로  $0.5 \mu\text{m/s}$ , 수직방향으로  $0.05 \mu\text{m/s}$  이동한다. 이 때 블레이드의 납입각은 약  $5.7^\circ$  이다. 약 920초 동안 대각선 방향으로 이동을 하고, 수평방향 절삭을 위해 수직방향의 이동을 끄고, 수평방향으로  $3 \mu\text{m/s}$ 로 이동을 준다. 약 80초의 절삭을 진행하고, 절삭을 종료한다. Fig. 3-18은 그 결과이다.

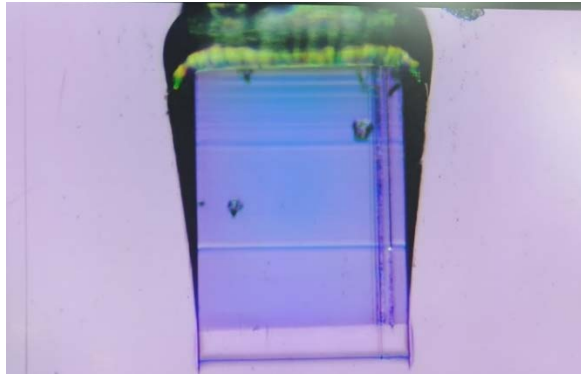


Fig 3 -18 Top view of polycarbonate by cutting

벌크 폴리카보네이트 시편의 절삭이 종료되고, 로드셀과 피에조 스테이지에 설치된 변위 센서를 통해 실시간 절삭데이터 (Fig 3-19)를 얻을 수 있다. 대각선으로 절삭이 진행되는 동안 블레이드에 발생하는 피삭재의 반발력은 절삭이 진행되는 거리에 비례하게 증가하는 양상을 보인다. 그리고 수직방향의 속도를 없애고, 수평방향으로 절삭이 진행된다면 대각선 방향으로 절삭이 진행될 때와 달리 힘이 증가하지 않으며, 대각선 방향으로 절삭할 때의 힘과 동일하다.

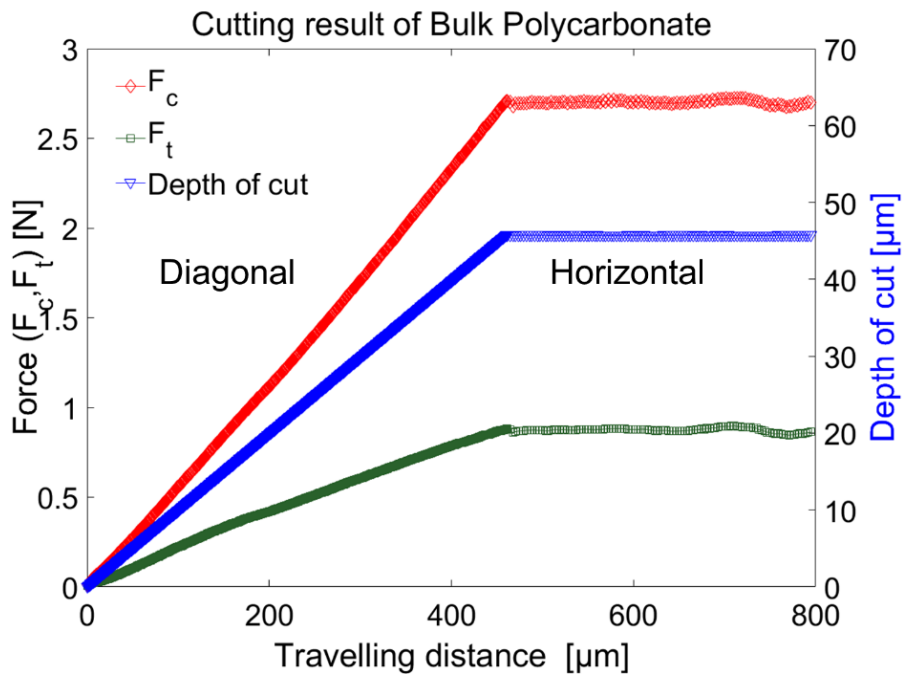


Fig 3 -19 Cutting result of bulk polycarbonate

실시간 절삭 데이터와 M.E.Merchant의 전단 강도 식을 통해 전단강도 변화를 측정했다. 대각선 방향의 절삭 과정에서 전단강도가 약 70.1MPa이 측정되며, 수평방향으로 전환 시 74.8MPa이 측정되었다. 절삭방향의 변경으로 측정된 전단강도는 약간의 차이가 있으나, 오차범위 이내다. 문헌 조사에 따른 폴리 카보네이트의 항복 강도는 약 70MPa이며, 전단강도와 일치하는 것이 확인된다.

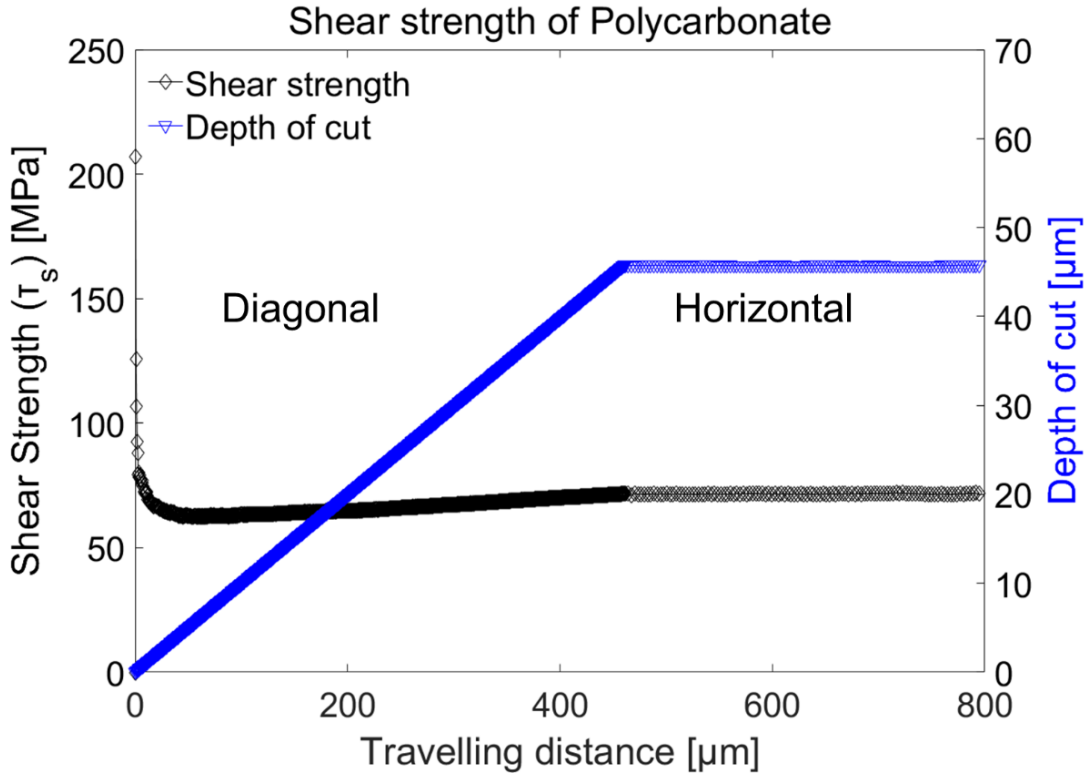


Fig 3 -20 Shear strength of polycarbonate



## 제 4 장 박막 절삭 활용

박막은 반도체, 배터리, 디스플레이 등 다양한 산업분야에서 사용이 되고 있으며, 산업 분야에 적합한 박막 형성 공정을 다루고 있다. 이번 챕터에서는 PCB (Print Circuit Board)에서 전기 배선을 만들 때 사용이 되는 전기 도금과 Sputter 막 그리고 저온 저진공의 분위기에서 공정이 진행되어 기재의 손상이 없는 차세대 박막 제조 공정인 iCVD 막에 박막 절삭 장치를 활용해 기계적 강도를 얻고자 한다.

### 1. Sputtering

일반적으로 전기 도금은 PCB 기판에 존재하는 전기 배선을 만들 때 사용이 된다. 기판에 두께에 근거해 그 두께는  $1\sim 10\mu\text{m}$ 이 요구되며, 정해진 도금 조건 내에서 시간에 비례해 도금막의 두께가 결정된다. 전기도금은 황산 구리 bath 용액에서 진행이 되며, +극에 도금 재료인 구리를, 그리고 -극에 기재를 설치해 진행된다. 음극과 양극에 전류를 주게 되면, 음극의 전자가 전류를 통해 기재로 이동이 되며, 기재 표면에 구리가 증착된다. 준비된 도금 시편은 1, 5 그리고  $10\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 전기 도금 구리 시편이며, 두께에 따른 강도의 변화를 확인하고자 한다.

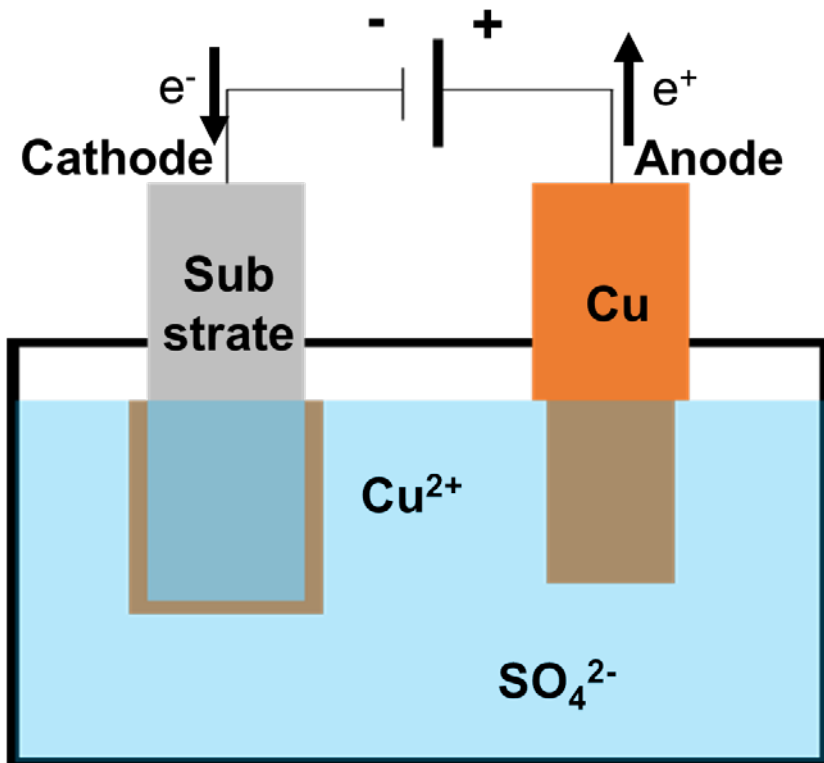


Fig 4 -1 Electroplating Cu films

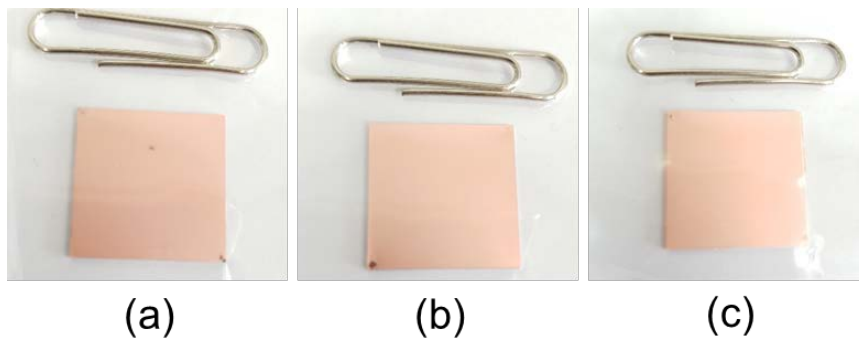


Fig 4 -2 Electroplated Cu films (a) Cu 1 $\mu m$ , (b) Cu 5 $\mu m$  and (c) Cu 10 $\mu m$

측정에 앞서 도금 시편의 결정 분석을 위해 XRD(X-ray Diffraction) 분석이 진행됐다. XRD분석이란 X선 회절을 이용해 재료의 결정성을 확인하며, 측정 결과를 기반으로 Scherrer 방정식을 통해 결정립 크기를 구할 수 있다. Hall-petch에 따르면, 결정립 크기의 감소는 재료의 강도를 향상시키며, 같은 재료로 만든 시편일지라도 강도의 차이를 보이게 된다. 절삭을 통한 측정 결과는 결정립 크기의 영향을 받으므로 강도 확인과 결정립 크기 측정이 필요하다. 결정립 크기는 Scherrer equation을 통해 구해진다 [23].

$$D = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (4.1)$$

여기서 D는 결정립 크기이며, k는 형상 요인, λ는 X선 파장 길이, b는 반치전폭 그리고 θ는 XRD 데이터의 Bragg 각도이다.

Fig. 4-3은 XRD를 통한 전기 도금 구리막의 그래프이며, Table. 4.1은 XRD 결과와 Scherrer 방정식을 통한 결정립 크기 결과이다. 결정립 크기 측정 결과 Cu 1 μm 시편의 결정립 크기가 가장 작으나 모두 오차범위 이내에 드는 것이 확인되며, 전기 도금으로 생성된 구리시편의 결정립은 차이가 없다.

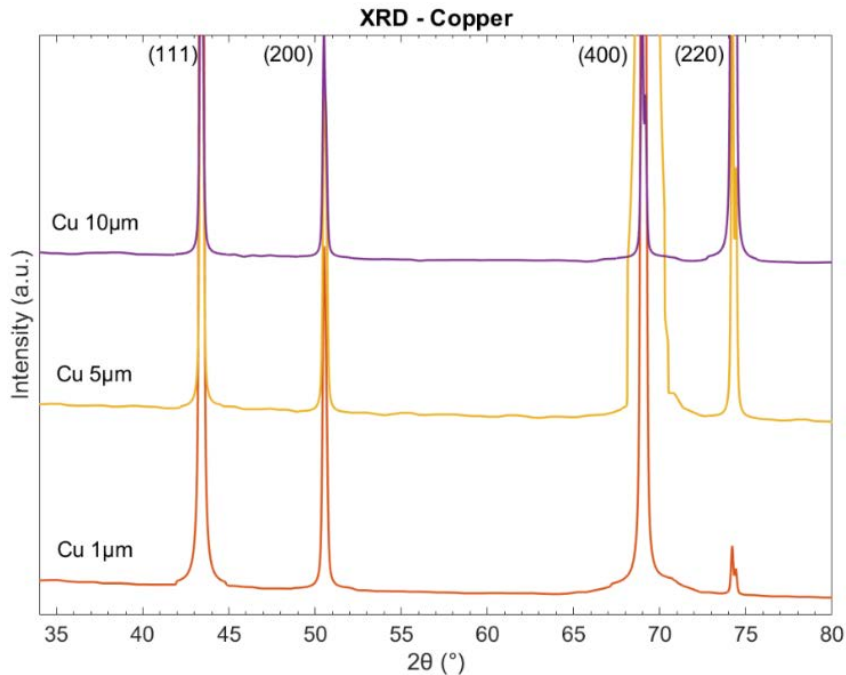
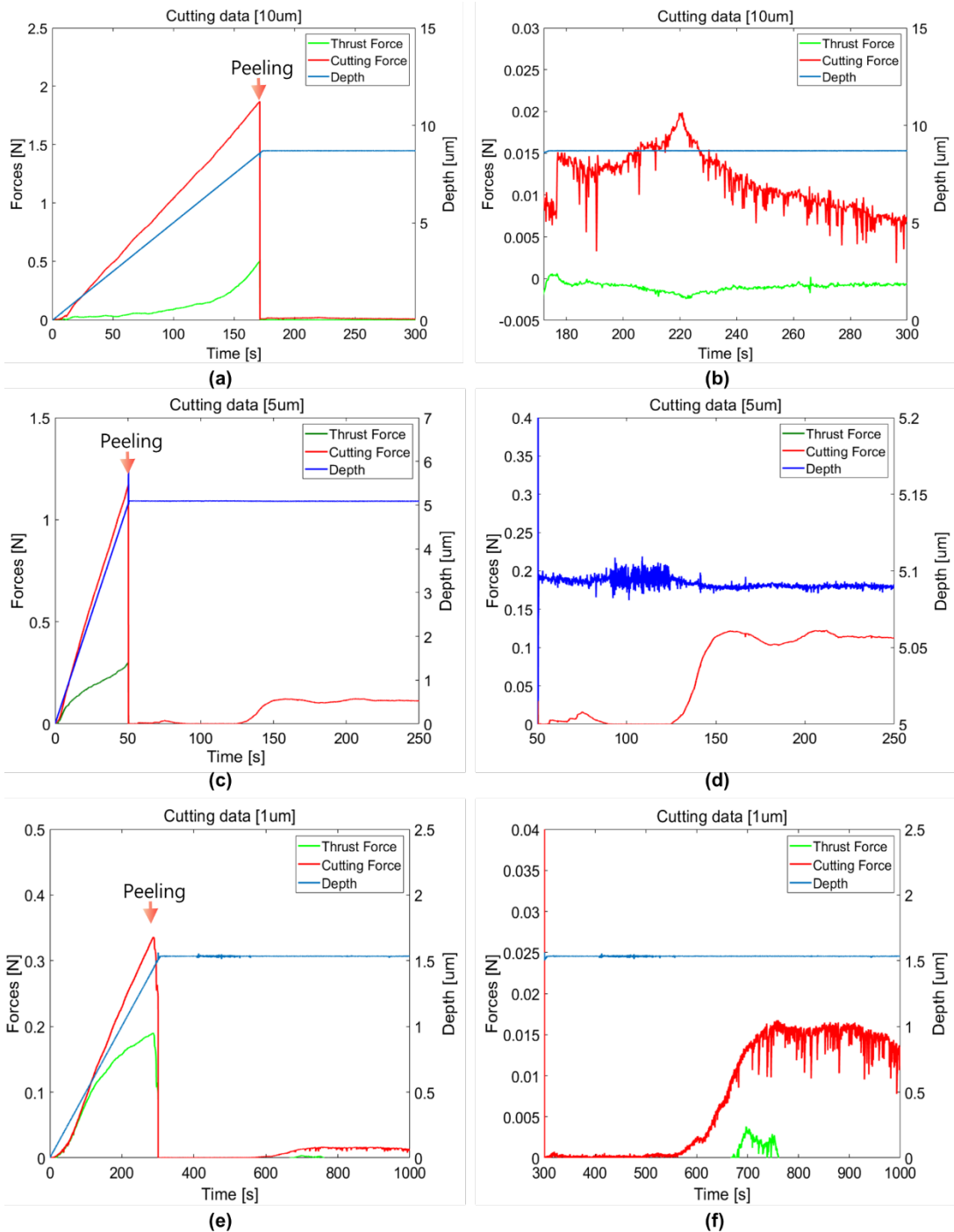


Fig 4 -3 XRD Analysis of Electroplated Cu

**Table 4.1 Crystalline Analysis of Electroplated Cu by XRD**

SAMPLE	2θ°	D-SPACING(nm)	(hkl)	FWHM(2θ°)	Grain size(nm)	Average (nm)
Cu 10um	43.4	0.208	(111)	0.1476	57.93	62.2±4.9
	50.5	0.180	(200)	0.1476	59.51	
	74.2	0.128	(220)	0.1440	69.17	
Cu 5um	43.4	0.208	(111)	0.1181	72.4	67.0±5.5
	50.5	0.180	(200)	0.1476	59.51	
	74.2	0.128	(220)	0.1440	69.17	
Cu 1um	43.4	0.208	(111)	0.1440	59.38	59.1±8.3
	50.5	0.180	(200)	0.1800	48.8	
	74.2	0.128	(220)	0.1440	69.17	

측정은 2가지의 절삭 속도로 진행됐다. 먼저 Cu 5, 10 μm 두께의 시편은 수평 방향으로 0.5 μm/s, 수직 방향으로 0.05 μm/s로 진행했으며, Cu 1 μm 두께의 시편은 절삭 속도에 비해 두께가 얇아 1/10 수준으로 속도를 줄여 수평 방향으로 0.05 μm/s, 수직방향으로 0.005 μm/s로 진행됐다. 세 종류의 시편 모두 대각선 방향으로 절삭이 진행되는 동안 절삭 길이에 비례하게 블레이드에 생기는 반발력이 증가하는 양상을 보인다. 블레이드가 절삭을 진행하는 도중 시편과 계면에 존재하는 부착영역에 도달하는 순간 모든 반발력이 0에 가깝게 떨어지는 것을 확인했다. 이 기점을 시편의 박리 기점으로 판단했으며, 수직 방향의 이동을 제한하고 수평 방향으로 절삭을 진행해 부착 특성 측정을 진행했다. Fig 4-4는 세 종류의 시편에 대한 전체 절삭 데이터와 부착영역의 데이터이다.



**Fig 4 -4 Cutting results of Electroplated Cu films (a) 10  $\mu$  m cutting data, (b) 10  $\mu$  m adhesion data, (c) 5  $\mu$  m cutting data, (d) 5  $\mu$  m adhesion data, (e) 1  $\mu$  m cutting data and (f) 1  $\mu$  m adhesion data**

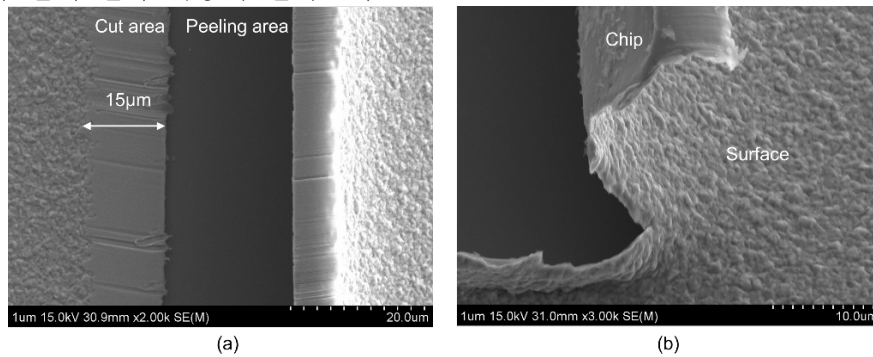
전기 도금 절삭 데이터를 기반으로 전단강도와 부착 특성을 계산했으며, 그 결과는 Table 4-2와 같다.

**Table 4.2 Mechanical properties of Electro plated Cu films by cutting**

Sample	$\theta$ [°]	$\gamma$	P [N/mm]	$\tau$ [MPa]
10 $\mu$ m	42.2	1.508	0.045	326.4
5 $\mu$ m	40.2	1.551	0.3	328.2
1 $\mu$ m	37.0	1.626	0.049	298.5

측정된 전단 강도는 300MPa~328MPa의 오차범위이다. 문헌 조사에 따른 전기도금 구리막의 항복강도가 280MPa~393MPa 사이에 존재하며, 절삭에 의해 측정된 전단 강도는 항복강도의 오차범위 이내에 존재한다. XRD를 통한 결정립 사이즈와 전단강도 측정결과에 대해 분석한 결과, 동일한 결정립 사이즈를 가지고 있는 재료의 경우, 측정되는 물성은 같은 것이 확인되었다. 또한 절삭 측정에 있어서 시편의 두께의 제약에 의해 속도의 감소가 있었으나, 측정되는 결과의 차이는 없는 것이 확인되었다.

피에조 스테이지에 설치된 변위 센서와 실제 절삭거동의 비교를 위해 SEM 측정을 실시했다. Fig 4-5는 Cu 1 $\mu$ m 두께의 SEM 이미지 측정 결과이다. Fig 3-25 (a)는 대각선 방향의 절삭이 진행되는 동안, 약 15 $\mu$ m의 수평이동이 진행된 것이 확인된다. 절삭 데이터에서는 약 1.5 $\mu$ m의 수직 이동이 기록되었으며, 결과적으로 변위센서를 통한 절삭 길이와 실제 절삭 거동이 일치한다.



**Fig 4-5 SEM image of Cu 1  $\mu$  m (a) Top view and (b) Diagonal view**

## 2. Sputtering

Sputtering이란 진공 증착법의 일종으로 저 진공의 분위기에서 글로우 방전을 통해 박막을 생성하는 PVD 증착 공정이다. 박막형성 공정은 챔버 내의 음극부분에 타겟 물질을 고정시키고, 양극에 기재를 고정시킨다. 타겟과 기제가 설치된 후 챔버의 압력을 저 진공으로 낮추고, 아르곤 가스를 투입시키며 이때 투입된 아르곤 가스는 음극과 양극 사이에 존재하는 전기장에 의해 이온화 된다. 이온화된  $Ar^+$ 는 음극에 고정되어있는 타겟에 고속도로 충돌이 되며, 타겟의 원자와 산소가 양극에 고정되어있는 기판에서 증착이 된다. 이때 형성되는 필름의 두께는 시간에 비례하지만 약 500nm이하의 두께를 가지게 된다. Fig 4-6은 DC-Magnetron sputtering 챔버와 증착 원리에 대한 개념도이다.

준비된 시편은 약 100nm의 두께를 가진 sputtering 구리막이다. 기존에 진행한 구리 도금막과 같은 소재를 사용하지만, 박막 형성공정이 다르므로 내부 결정 구조 혹은 결정립 사이즈의 차이가 존재할 수 있다.

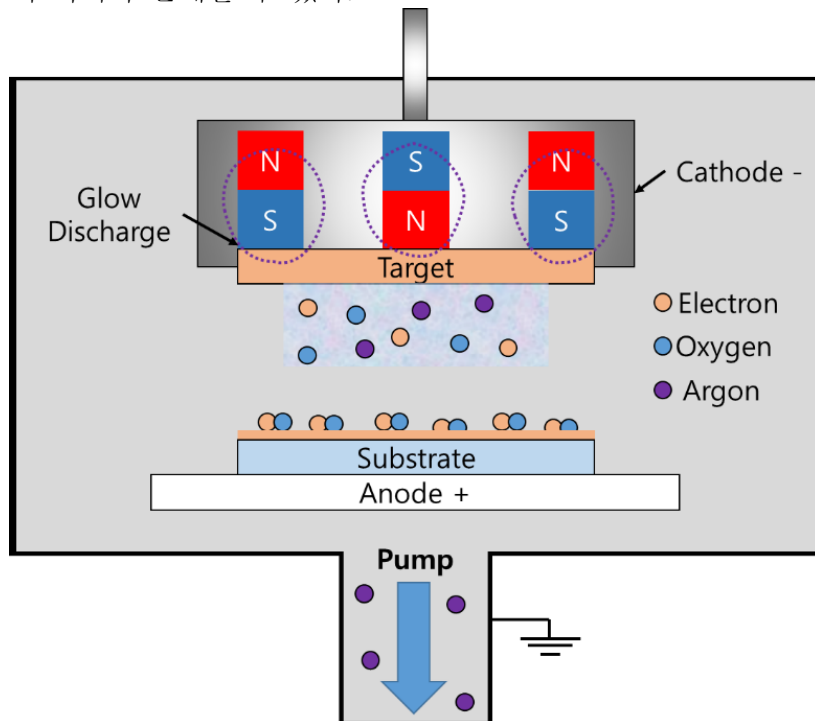
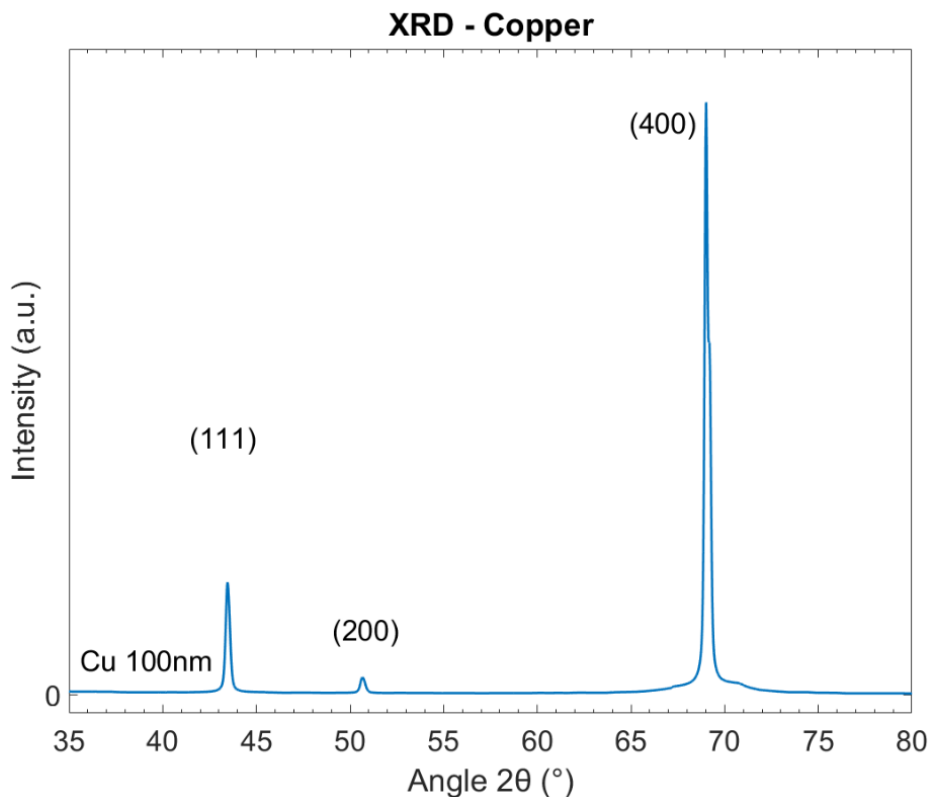


Fig 4 -6 DC-Magnetron Sputtering chamber

준비된 시편의 결정립 분석을 위해 XRD 분석과 결과를 기반으로 결정립 크기를 계산했다. 측정된 Sputtering막의 XRD 데이터에서 기존 전기도금과 달리  $74.2^\circ$  에서 피크가 뜨지 않았으며, 이것은 결정립 구조의 변경으로 간주된다. 나노 스케일의 스트라처에서 결정립 분석을 할 경우 시편의 두께가 몹시 낮아 XRD 피크가 뜨지 않는 경우가 있다. Sputtering 막의 XRD 데이터의 경우  $74.2^\circ$  에서 피크가 뜨지 않았지만, 박막 형성 과정의 소재는 순수한 구리이므로, 본 시편은 구리 Sputtering 막이다. 측정된 결과를 토대로 Scherrer 방정식을 통해 결정립 크기를 측정했으며, 그 결과는 Table 4.3과 같다. 약 40nm 정도의 결정립 크기를 가지고 있으며, 전기 도금 구리막에 비해 33%의 결정립 크기 감소가 있다. 결정립 크기의 감소는 재료의 강도 향상을 의미하며, 물성 측정을 통해 강도 확인을 하고자 한다.



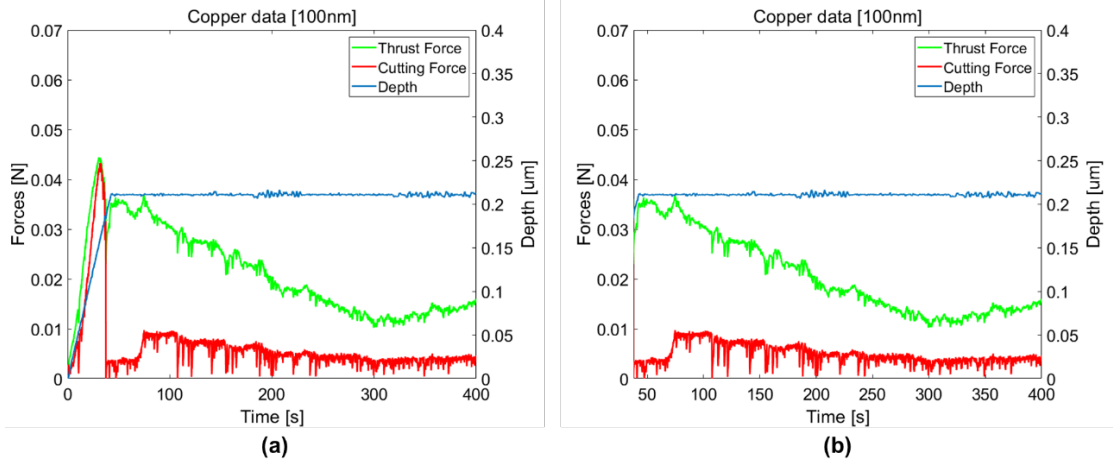
**Fig 4 -7 XRD Analysis of Sputtering Cu**



**Table 4.3 Crystalline Analysis of Sputter Cu by XRD**

SAMPLE	2θ°	D-SPACING(nm)	(hkl)	FWHM(2θ°)	Grain size(nm)	Average (nm)
Cu 100nm	43.4	0.208	(111)	0.2066	41.39	39.3±2.1
	50.6	0.180	(220)	0.2362	37.20	

Fig 4-8은 100nm 구리 박막의 절삭 데이터와 부착 영역 측정 데이터이다. 측정된 시편은 100nm의 두께를 갖고 있으므로, 수직으로 5nm/s, 수평으로 50nm/s의 속도로 정밀하게 절삭이 진행되었다. 절삭 데이터는 전기 도금막과 동일하게 절삭 깊이에 비례해 증가하는 양상을 보이며, 일정 두께까지 절삭이 진행된 후 모든 하중이 급격히 떨어져 박리가 되는 양상을 보인다. 박리가 된 시점에 수직 이동을 제한하여 수평 절삭이 진행되었으며, Fig 4-8 (b)이 그 결과이다.



**Fig 4-8 Cutting results of Sputtering Cu films (a) 100nm cutting data and (b) 100nm adhesion data**

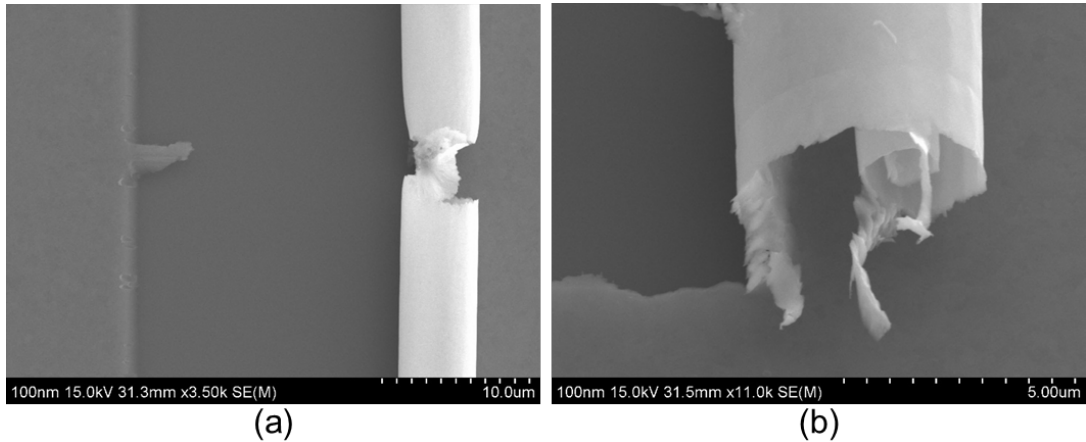
Sputter 구리 박막의 절삭을 통해 얻어진 결과를 토대로 전단강도와 부착력이 구해졌으며, Table 4.4와 같다.

**Table 4.4 Mechanical properties of Sputtering Cu films by cutting**

Sample	Ø [°]	γ	P [N/mm]	τ [MPa]
100nm	28.3	2.07	0.016	416.8

동일한 재료로 만들어진 구리 도금막과 구리 스퍼터 막의 강도 차이에 관해 고찰을 해보았다. Hall-patch 이론에 근거해 스퍼터 막과 도금막의 강도 차이는 두 막의 결정립자 차이에 있다고 볼 수 있다. 약 60nm의 결정립을 가진 도금막과 40nm의 결정립을 가진 스퍼터 막의 33%에 가까운 결정립 사이즈 차이는 약 115MPa의 강도 차이를 보여주며, 막 형성 과정에서 스퍼터가 도금에 비해 더 작은 결정립 구조를 만드는 것을 알 수 있다.

SEM 측정을 통해 스퍼터 막의 절삭 양상이 확인되었다. Fig 4-9 (b)의 측면 사진을 통해 스퍼터 구리막의 칩이 확인되었고, 약 100nm 정도의 구리 시편이 완벽하게 박리가 되어 Si 웨이퍼 표면 노출이 확인된다.



**Fig 4-9 SEM image of Cu 100nm (a) Top view and (b) Diagonal view**

### 3. iCVD

iCVD란 기존의 고온에서 공정이 진행되는 CVD와 달리 계시제를 사용해 저온, 저진공의 분위기에서 박막을 형성하는 공정을 의미한다. 저온, 저진공의 분위기가 가지는 이점은 기재의 특성에 영향을 받지 않으며, 공정 진행시 기재에 손상이 없다는 장점이 있어 차세대 박막 형성 공정으로 주목을 받고 있다. iCVD 공정은 필름의 특성을 형성하는 모노머와 고분자 화합물을 형성하는 계시제를 사용한다. iCVD 챔버 내에 투입된 계시제는 고온의 필라멘트에 의해 열 반응이 되어 라디칼화 된다. 라디칼화 된 계시제는 불안정한 상태를 띄고 있기 때문에 모노머와 결합하는 특성이 있으며, 온도 차로 인해 저온의 기재에 흡착되어 고분자 막이 형성된다.

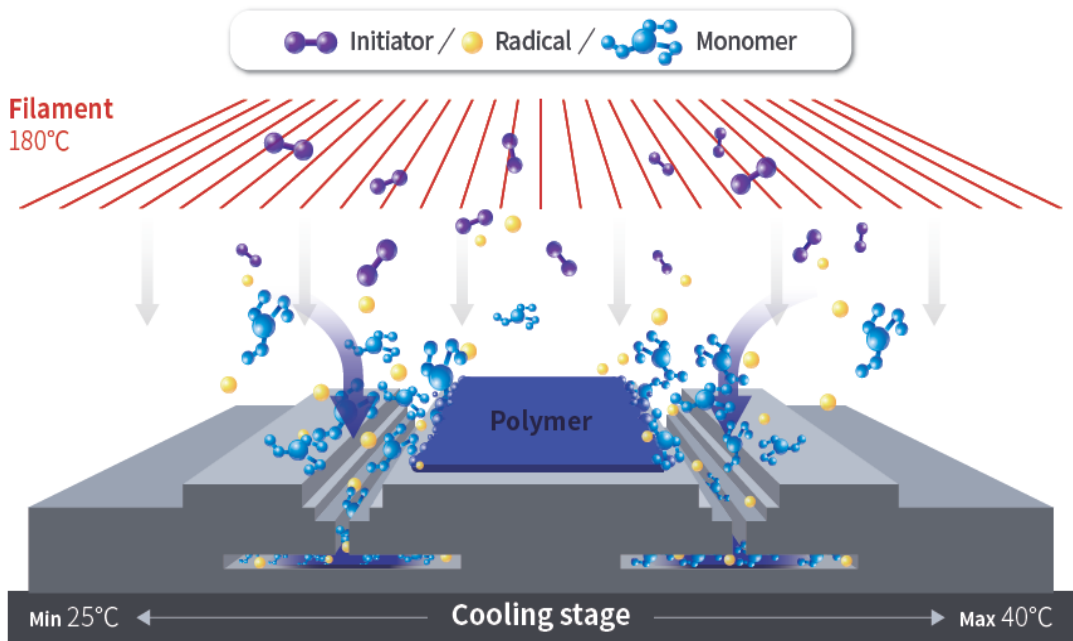
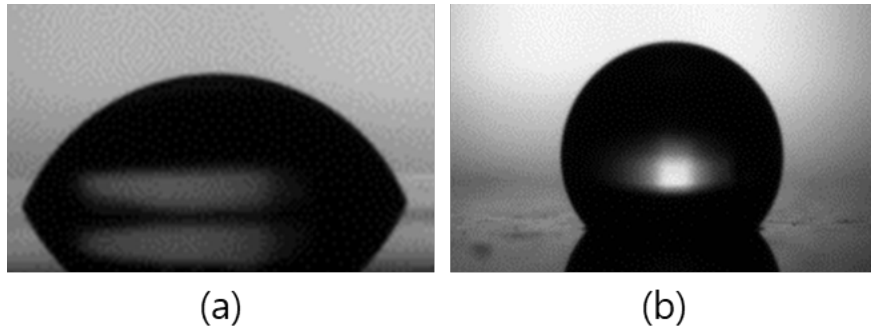


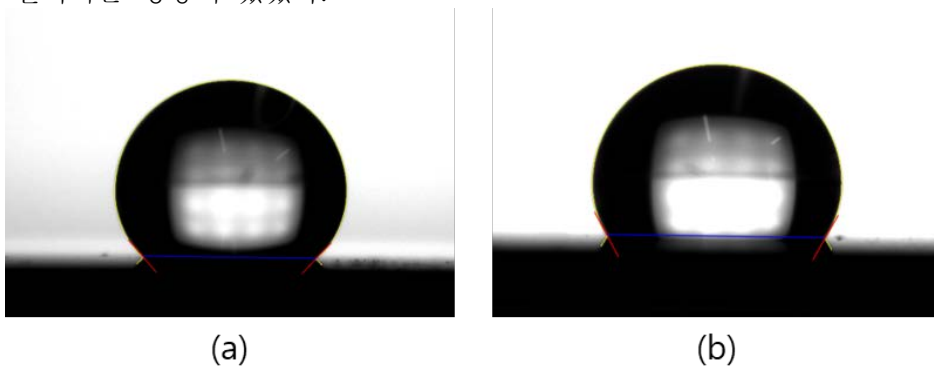
Fig 4 -10 Schematic of iCVD process mechanism

본 연구에서 형성된 iCVD 박막은 소수성 표면 특성을 가진 고분자 막이다. 소수성 특성이란 액적과 표면이  $90^\circ$  이상의 접촉각을 가지는 표면을 의미하며,  $150^\circ$  이상이 될 경우 초 소수성 표면이라고 한다. 소수성 특징을 가진 박막 형성을 위해 모노머로 플루오린 (F) 성분을 가지고 있는 PFDMA (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl methacrylate) 와 계시제 TBPO (tert-butyl peroxide)가 사용되었으며, 일반적인 Si wafer와 비교를 위해  $3\ \mu\text{l}$ 의 물방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정했다. 측정결과 일반적인 Si wafer의 경우 약  $60^\circ$ 의 접촉각을 가지는 반면 소수성 표면의 경우 약  $140^\circ$ 의 높은 접촉각을 가지고 있다.



**Fig 4 -11 Contact angle of (a) Bare wafer and (b) hydrophobic coating**

플루오린 특성을 가진 고분자 박막 p(PFDMA)를 형성하는 도중 막 자체의 스크래치와 박리가 쉽게 일어나는 것이 관측되었다. 스크래치와 박리는 박막의 기계적 강도가 몹시 낮다는 것을 의미하며, 막의 강도 특성 향상을 위해 DVB ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , Divinylbenzene)를 같이 투입시켜 공중화합반응을 일으켜 p(PFDMA-co-DVB)를 형성했다. 앞선 측정과 같이  $3\ \mu\text{l}$ 의 물방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정했으며, 약  $120^\circ$ 로 접촉각이 떨어지는 경향이 있었다.

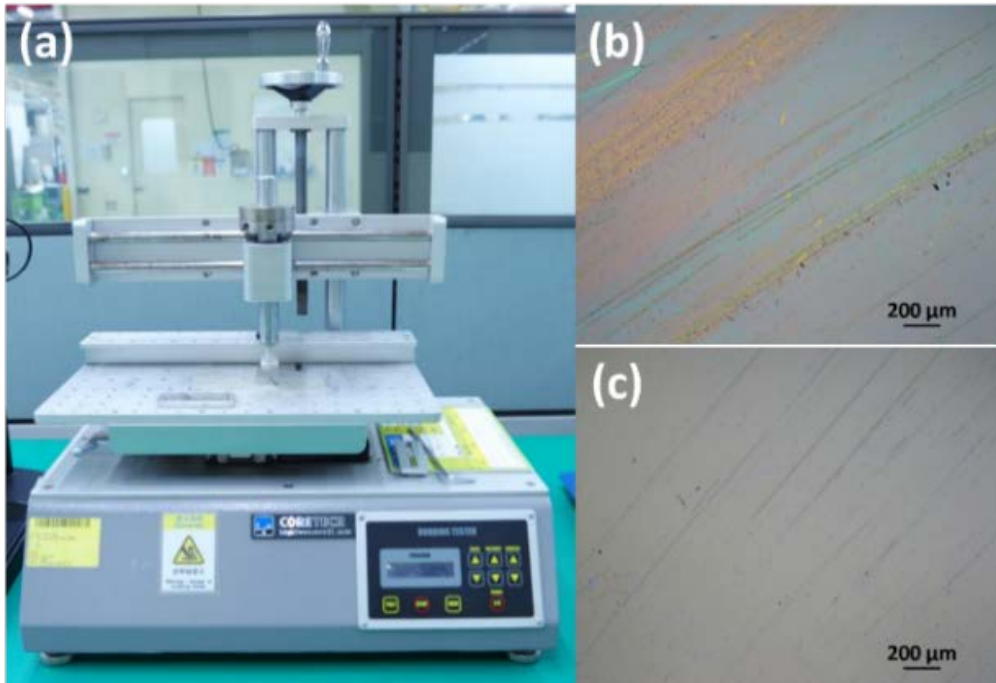


**Fig 4 -12 Contact angle of (a) p(PFDMA) and (b) p(PFDMA-co-DVB)**

**Table 4.5 Contact angle of Hydrophobic thin film**

Sample	Bare Si wafer	p(PFDMA)	p(PFDMA-co-DVB)
Contact angle	60°	140°	120°

p(PFDMA)와 p(PFDMA-co-DVB)의 내구성 차이를 확인하기 위해 내마모 테스트가 진행되었다. 측정 조건은 무진천에 1kg의 하중을 주어 500cycles 반복 내마모를 진행했으며, 일정 cycles 마다 접촉각을 측정해 접촉각 변화를 확인했다. 테스트가 100회 반복되었을 때 p(PFDMA)의 표면 스크래치가 육안으로 확인될 정도로 보이며, p(PFDMA-co-DVB)는 500회 반복되었을 때도 스크래치가 비교적 적다. 500회 측정이 종료된 후 반복횟수별 접촉각 변화를 확인했다. 그 결과 p(PFDMA)의 경우 10회 반복부터 접촉각이 크게 떨어지는 반면, p(PFDMA-co-DVB)의 경우 접촉각 하락이 거의 없는 것이 확인된다.



**Fig 4 -13 (a) Abrasion tester, (b) p(PFDMA) thin film scratch on 1kg for 100cycles, (c) p(PFDMA-co-DVB) thin film scratch on 1kg for 500cycles**

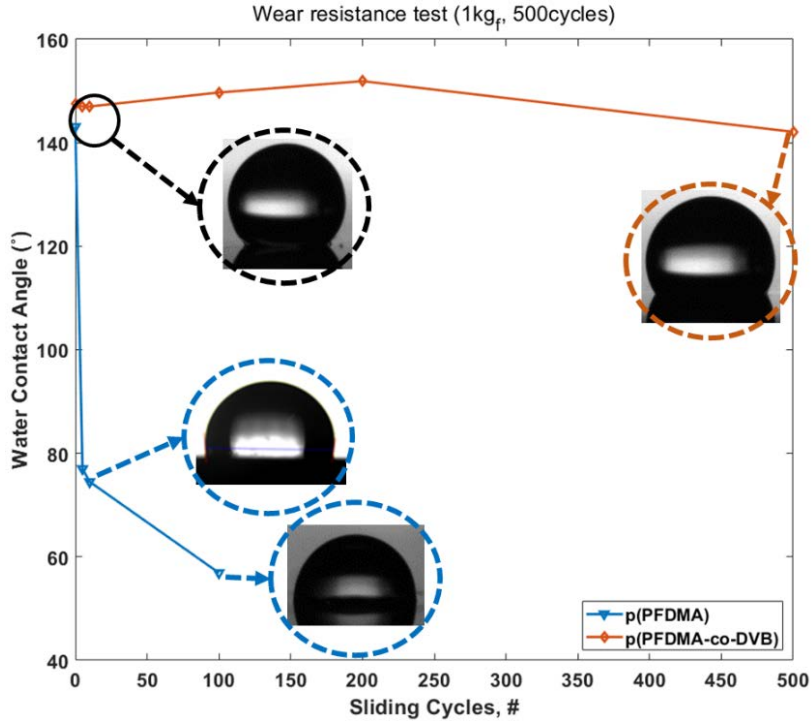
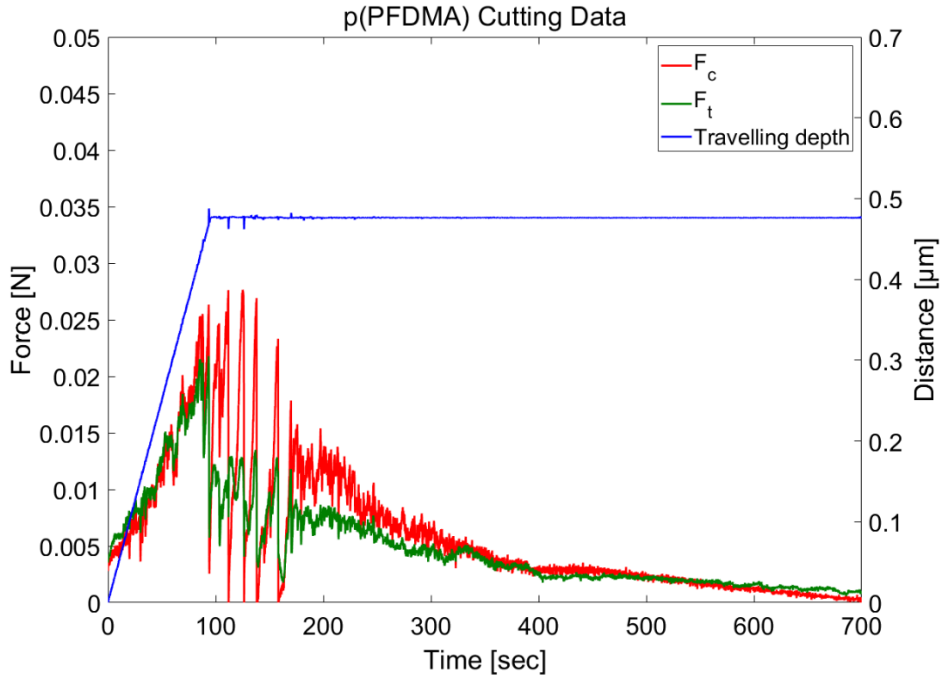


Fig 4-14 Changes in water contact angle during abrasion test

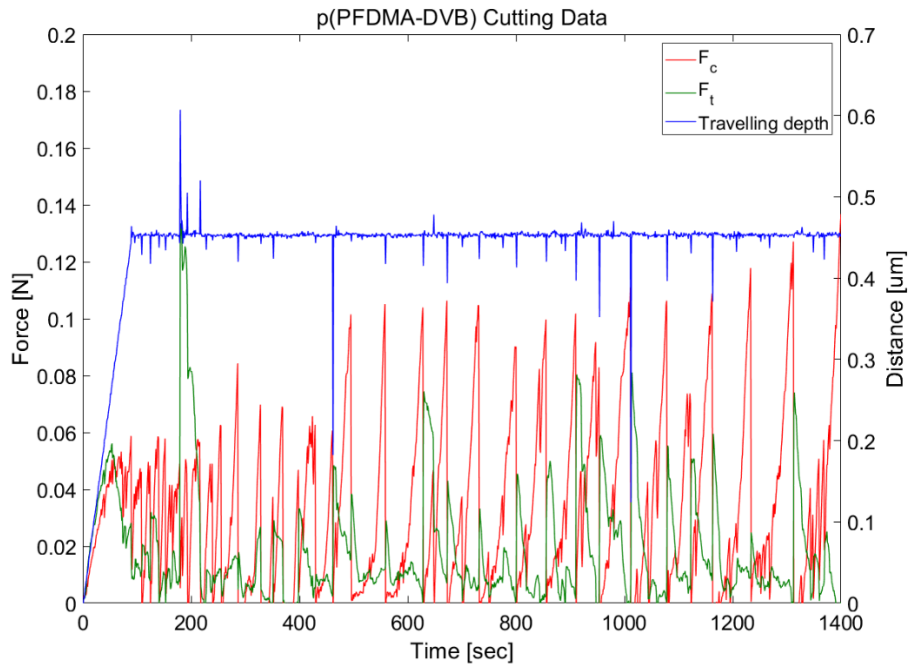
정량적인 박막의 내구도 측정을 위해 절삭 실험이 진행되었다. 절삭 조건은 동일하게 수직으로 5nm/s, 수평으로 50nm/s의 정밀한 속도로 진행이 되었으며, 측정 결과는 Fig. 4-15와 같다. 측정 데이터로 전단 강도를 구한 결과 p(PFDMA)는 44.7MPa이 얻어졌으며, p(PFDMA-co-DVB)의 경우 123.6MPa이 확보되었다. 결과적으로 DVB와 PFDMA의 공중화합 반응을 통해 내구성 향상이 있는 것이 확인된다. 부착력의 경우 두 박막 모두 약 0.03N/mm로 동일 하다.

Table 4.6 Mechanical properties of hydrophobic thin films by cutting

Sample	$\theta$ [°]	$\gamma$	P [N/mm]	$\tau$ [MPa]
p(PFDMA)	27	2.085	0.030	44.7
p(PFDMA-co-DVB)	30	1.908	0.028	123.6



**Fig 4 -15 Cutting result of p(PFDMA) by iCVD coating**



**Fig 4 -16 Cutting result of p(PFDMA-co-DVB) by iCVD coating**

## 제 5 장 결론

반도체, 배터리 그리고 디스플레이와 같이 다양한 산업에서 기능성 박막이 사용되고 있으며, 박막의 신뢰성을 보장하기 위해 기계적 내구성 측정이 연구되고 있다. 박막의 파손 메커니즘은 크랙과 박리로 이루어져 있으며, 크랙은 막의 강도 특성을, 그리고 박리는 막과 기재 사이에 존재하는 부착력에 영향을 받는다. 기존의 선행된 연구들은 박막의 고유한 두께에 영향을 받지 않았으나, 측정 시편 제작의 어려움, 기재의 재질 특성 영향 그리고 박막 고유의 물성 측정에 있어 제약이 존재한다. 따라서 앞선 단점을 보완하는 방법으로 금속 절삭 이론을 근거로 한 박막 절삭 측정 및 측정장치가 구현되었다. 절삭 공정에서 발생하는 반발력을 통해 전단 강도를 얻을 수 있으며, 전단 강도는 재료의 강도로 대표할 수 있다. 또한 계면과 필름 사이에 존재하는 미세한 부착력 층을 수평으로 절삭하며, 부착력이 측정 가능하다. 박막 절삭을 위해 구현된 측정 장치는 나노미터 스케일의 정밀한 거동을 구사하며, 박막에 최적화된 블레이드가 사용되었다. 측정 장치의 검증을 위해 폴리 카보네이트를 준비했으며, 2가지의 방향으로 절삭을 진행해서 등방성 재료의 절삭방향에 따른 강도 변화는 없음을 확인했다. 본 측정장치의 활용을 위해 구리 도금막을 준비했다. 구리 도금막은 PCB 기판의 구리배선을 만들 때 사용이 되며, 기판의 박형화로 인해 점차 얇아지고 있는 추세이다. 1, 5, 10  $\mu\text{m}$ 의 다양한 두께의 구리 도금막을 준비했으며, XRD를 통한 결정립 사이즈 측정 결과 약 60nm의 결정립 사이즈를 가지고 있다. 박막 물성 장치를 통해 절삭을 진행했으며, 약 300MPa의 전단강도와 1.6의 전단 변형율을 확보가능 했다. 측정된 전단 강도는 구리의 항복강도에 근사하며, 연성 금속 재질일 경우 전단 강도가 항복강도와 일치하는 결과를 가진다. 1  $\mu\text{m}$  이하의 구리 박막을 형성하기 위해 스퍼터 공정을 진행했으며, 약 40nm의 결정립 사이즈를 가진 100nm 두께의 구리 스퍼터 막을 형성했다. 절삭 진행 결과 416.8MPa의 전단 강도와 2.1의 전단 연신률이 확보되었으며, 결정립 사이즈에 따른 강도 향상이 존재했다. 저온 저진공의 분위기를 형성하는 차세대 박막 형성 공정인 iCVD를 통해 소수성 표면을 가진 고분자 유기 박막을 형성했다. PFDMA를



단일로 사용한 박막과 내구성을 높이기 위해 DVB로 공중화합반응을 일으킨 p(PFDMA-co-DVB)를 준비했으며, 정성적 내구성 비교를 위해 내마모 테스트를 진행했다. 무진천으로 1kgf의 하중과 500회 반복 시험 결과 DVB로 공중화합반응을 일으킨 p(PFDMA-co-DVB) 박막은 접촉각 하락이 없었으나, PFDMA 단일 박막은 접촉각 하락이 존재해 내구성 차이가 존재한다. 정량적 평가를 위해 박막 절삭이 진행되었으며, PFDMA 단일 막의 경우 44.7MPa의 전단강도와 2.1의 전단 연신율을 그리고 p(PFDMA-co-DVB)는 123.6MPa의 전단강도와 1.9의 전단 연신율이 측정되었다. 약 3배의 강도 향상이 존재하며, 기계적 강도가 몹시 낮은 고분자 유기박막의 경우 DVB와 같이 가교제를 사용한 공중화합반응으로 기계적 강도 향상이 필요하다.

박막 물성장치를 통해 총 3가지 종류의 박막 물성 측정이 진행되었다. 추후 절연층 생성을 위해 사용이 되는 SiO<sub>2</sub>와 같이 세라믹 계열의 박막 물성 측정이 필요하며, 보다 다양한 시편들의 측정을 통해 박막의 신뢰성 확보가 중요하다.

## REFERENCE

- [1] L. Znaidi, “Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review”, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 174, Iss. 1-3, Oct 2010, pp. 18-30
- [2] X. Li and C. Wang, “Engineering nanostructured anodes via electrostatic spray deposition for high performance lithium ion battery application”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, Vol. 1, pp. 165-182.
- [3] W. Giurlani, G. Zangari, F. Gambinossi, M. Passaponti, E. Salviotti, F. Di Benedetto, S. Caporali, M. Innocenti, “Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development”, *Coatings*, 2018, Vol. 8, pp. 260.
- [4] A. Asatekin, M. C. Barr, S. H. Baxamusa, K. K. S. Lau, W. Tenhaeff, J. Xu and K. K. Gleason, “Designing polymer surfaces via vapor deposition”, *materialstoday*, May 2010, Vol. 13, Iss. 5, pp. 26-33
- [5] X. Meng, “An overview of molecular layer deposition for organic and organic–inorganic hybrid materials: mechanisms, growth characteristics, and promising applications”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, Vol. 5, pp. 18326-18378
- [6] R. W. Johnson, A. Hultqvist and S. F. Bent, “A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications”, *materialstoday*, June 2014, Vol. 17, Iss. 5, pp. 236-246.
- [7] N. Selvakumar and H. C. Barshilia, “Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Mar 2012, Vol. 98, pp. 1-23.
- [8] T. D. Vu, Z. Chen, X. Zeng, M. Jiang, S. Liu, Y. Gao and Y. Long, “Physical vapour deposition of vanadium dioxide for thermochromic smart window applications”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, Vol. 7, pp. 2121-2145.
- [9] I. Vilaró, J. L. Yagüe and S. Borrós, “Superhydrophobic Copper Surfaces with Anticorrosion

- Properties Fabricated by Solventless CVD Methods”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, Vol. 9, Iss 1, pp. 1057–1065
- [10] R. J. Frank-Finney, P. D. Haller and M. Gupta, “Ultrathin Free-Standing Polymer Films Deposited onto Patterned Ionic Liquids and Silicone Oil”, *Macromolecules*, 2012, Vol. 45, Iss. 1, pp. 165–170
- [11] C. H. Choi, M. David, Z. Gao, A. Chang, M. Allen, H. Wang and C. Chang, “Large-scale Generation of Patterned Bubble Arrays on Printed Bi-functional Boiling Surfaces”, *Scientific Reports*, Vol. 6, 23760 (2016)
- [12] J. Park, J. Seth, S. Cho and M. M. Sung, “Hybrid multilayered films comprising organic monolayers and inorganic nanolayers for excellent flexible encapsulation films”, *Applied Surface Science*, Feb 2020, Vol. 502, 144109
- [13] 지식산업정보원, 반도체/디스플레이장비 부품·소재 및 기능성 화학소재 산업 R&D전략 (2019) ISBN 979-11-5862-119-3
- [14] S. M. Spearing, “Materials issues in microelectromechanical system (MEMS)”, *Acta Mater.*, Vol. 48 (2000), pp. 179-196
- [15] Nix, W.D., “Mechanical properties of thin films”, *Metallurgical Transactions A*, 1989, Vol. 20A, pp. 2217-2245
- [16] X. Chen, C. Shaw, L. Gelman, K.T.V. Grattan, “Advances in test and measurement of the interface adhesion and bond strengths in coating-substrate systems, emphasising blister and bulk techniques”, *Measurement*, Jun 2019, Vol. 139, pp. 387-402
- [17] Jinju Chen and S J Bull, “Approaches to investigate delamination and interfacial toughness in coated systems: an overview”, *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, 2011, Vol.44
- [18] B. Erdem Alaca, M.T.A. Saif, Huseyin Sehitoglu, “On the interface debond at the edge of a thin film on a thick substrate”, *Acta Materialia*, 2002, Vol.50
- [19] Oliver, W. and Pharr, G. "An improved technique for determining hardness and elastic

- modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, 1992, Vol. 7(6), 1564-1583.
- [20] Jae-Han Kim, Adeel Nizami, Yun Hwangbo, Bongkyun Jang, Hak-Joo Lee, Chang-Su Woo, Seungmin Hyun and Taek-Soo Kim, "Tensile testing of ultra-thin films on water surface", *NATURE COMMUNICATIONS*, 2013, Vol.4, 2520
- [21] Xiang, Y., Tsui, T.Y. & Vlassak, J.J. , "The mechanical properties of freestanding electroplated Cu thin films", *Journal of Materials Research*, 2006, Vol. 21, pp.1607-1618
- [22] M. E. Merchant, "Mechanics of the metal cutting process", *Journal of Applied Physics*, 1945, Vol. 16, pp. 267-275
- [23] Nath, S.S. & Chakdar, Dipankar & Gope, Gautam & Avasthi, Devesh. (2008). Effect of 100 MeV Nickel Ions on Silica Coated ZnS Quantum Dots. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 3. 180-183. 10.1166/jno.2008.212.