

< 논문 >

마이크로 압입시험기법의 응용을 통한 탄성체 고분자 소재의 역학적 특성화 및 계면 접합에너지 평가기법 연구

이규제[†] · 강승균* · 강인근* · 권동일**
(2007년 6월 11일 접수, 2007년 8월 13일 심사완료)

Mechanical Characterization of Elastomeric Polymer Through Micro Instrumented Indentation Technique

Gyujei Lee, Seungkyun Kang, Ingeun Kang and Dongil Kwon

Key Words : Instrumented Indentation Technique(계장화 압입시험기법), Dimensional Analysis(차원 해석), JKR(Johnson-Kendall-Roberts), Elastomeric Polymer(탄성체고분자), Work of Adhesion(접합에너지), Elastic Modulus(탄성계수)

Abstract

In this study, the Johnson-Kendall-Roberts (JKR) theory was combined with the instrumented indentation technique (IIT) to evaluate work of adhesion and modulus of elastomeric polymer. Indentation test was used to obtain the load-displacement data for contacts between Tungsten Carbide indenter and elastomeric polymer. And the JKR contact model, contrived to take viscoelastic effects of polymer into account, was applied to compensate the contact area and the elastic modulus which Hertzian contact model would underestimate and overestimate, respectively. Besides, we could obtain the thermodynamic work of adhesion by considering the surface energy in this contact model. In order to define the relation between JKR contact area and applied load without optical measuring of contact area, we used the relation between applied load and contact stiffness by examining the correlation between JKR contact area and stiffness through dimensional analysis with 14 kinds of elastomeric polymer. From this work, it could be demonstrated that the interfacial work of adhesion and elastic modulus of compliant polymer can be obtained from a simple instrumented indentation testing without area measurement, and provided as the main algorithm of compliant polymer characterization.

기호설명

$\Delta\gamma$: 열역학적 계면 접합 에너지
 E, E_r : 탄성계수, 환산탄성계수(reduced modulus)

[†] 책임저자, 회원, 서울대학교 대학원 재료공학부
E-mail : jerome72@snu.ac.kr
TEL : (02)880-8025 FAX : (02)886-4847

* 서울대학교 재료공학부 대학원

** 서울대학교 재료공학부

1. 서론

IT 산업의 발달로 인한 정보화 콘텐츠의 범람은 정보의 고용량 저장 및 고속 전송을 위한 전자부품의 경박단소화로 이어졌고, 전자부품의 박막구조화로 인한 수많은 계면들이 존재하게 되었다. 이로 인하여 계면의 접합 신뢰성 문제는 박막 자체의 기능 못지않게 중요한 부분이 되었고, 이러한 접합 신뢰성 데이터를 제품 개발의 초기단계에서 설계에 미리 도입함으로써 많은 원가절감의 효과가 기대되는 이미 널리 알려진 사실이다.⁽¹⁾ 이런 박막소재 중에서도 특히, 탄성체 고분자 소재의

여러 기능적인 장점들로 인해 최근 들어 MEMS, 나노임프린트, 마이크로패키징 등의 첨단 전자부품과 그와 관련된 공정에서 그 사용이 기하급수적으로 증가하고 있는데, 이 또한 소재의 접합 신뢰성 초기 진단이 산업 전반에 있어서 매우 시급한 실정이다.⁽²⁾ 본 연구에서는 탄성체 고분자 소재의 열역학적 접합에너지의 측정에서 많은 관련연구가 진행된 바 있는 JKR(Johnson-Kendall-Roberts) 이론과 이를 토대로 현장적용형 시험법으로 정립하는데 있어서의 몇 가지 한계점들을 극복하기 위해 도입된 계장화 압입시험기법을 융합하여 새로이 수정된 JKR 이론 및 구성방정식을 제시하고, 나아가 이를 실제 시험기법으로 적용하기 위한 측정 알고리즘을 개발하고자 한다.

2. 이론적 설명

2.1 접합에너지의 이론

접합(adhesion)이란 이종 재료간에 서로 달라붙으려는 성질을 말하며, 일반적으로 그 본질에 따라 기본적, 실제적, 열역학적 접합과 같이 세가지로 분류될 수 있다.⁽³⁾ 기본적 접합은 접합면에서의 모든 분자간 또는 원자간 상호 결합력의 본질 및 크기에 의하여 결정된다. 실제적 접합은 계면에서의 정확한 분리여부와 관계없이 접합되어 있는 두 재료를 실질적으로 분리해내는데 필요한 일의 양으로 정의되며, 기본적 접합에 소재의 잔류응력 유무, 시편두께, 기계적 물성과 시험방법 및 온도 등과 같은 다른 요소들이 더하여져서 결정된다. 이러한 기본적 접합 이외의 요소들이 실제적 접합에는 복잡하게 얽혀있기 때문에 일반적인 접합력 시험에서 기본적 접합에너지를 정확하게 정량화하기는 매우 난해하다. 따라서 비교적 정량적인 정의가 가능한 열역학적 접합에너지의 측정이 비교적 유용한 수단이 되기도 한다. 열역학적 접합에너지, $\Delta\gamma$ 는 단위면적당 계면을 형성하는데 필요한 가역적인 일로 정의되며, Fig. 1 과 같이 개념적으로 정리될 수 있다. 여기서 γ_1 과 γ_2 는 각각 재료 1 과 재료 2 의 표면자유에너지이고, γ_{12} 는 두 재료가 접합할 때 새롭게 생성된 계면에서의 자유에너지이다.

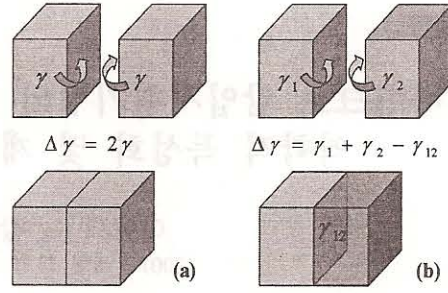


Fig. 1 Definition of thermodynamic work of (a) cohesion: same material and (b) adhesion: dissimilar material

위의 정의에 의하면, 두 재료 사이의 열역학적 접합에는 재료의 표면 및 계면에너지가 관여하게 되는데, 기존의 표면에너지 측정은 접촉각 측정에 의한 방법들이 많이 통용되고 있다. 고체물질 위에 액체방울을 떨어뜨려 고체표면과 이루는 접촉각을 관찰하고 이 값으로부터 여러 가지 모델에 의거하여 고체의 표면에너지를 간접적으로 구하는 방식인 이 방법은 고체표면 위에서의 액체의 퍼짐성을 정밀하게 측정하여 표면에너지를 예측할 수는 있으나, 이 값으로부터 고체의 표면에너지를 구하는 과정에서 각각의 모델, 근사식에 따라 결과가 다를 수 있고 또한 사용한 액체와 고체시료와의 특정한 반응 및 상호작용을 배제할 수 없다는 단점이 있다. 따라서, 간접적인 접촉각 측정방식의 단점을 피할 수 있고, 계면분리시 모호하거나 정의하기 난해한 파괴현상을 보이는 탄성체 고분자소재의 접합에너지를 구하기 위하여, 기존의 파괴역학적인 기법이 아닌 접촉역학에 기반한 보다 직접적인 열역학적 접합에너지의 해석방법이 연구되기에 이르렀다.

2.2 접촉역학 기반의 JKR 이론

접촉역학(contact mechanics)은 1890 년대에 제안된 Hertz 의 이론으로부터 시작된다.⁽⁴⁾ Fig. 2(a)와 같이 Hertz 이론에 따르면, 마찰이 없는 완전 탄성체인 2 개의 반구가 접촉할 때에는 접촉하는 힘(P) 과 이때 발생하는 접촉반경(a) 사이에는 다음과 같은 함수관계가 성립한다.

$$a^3 = \frac{3RP}{4E_r} \tag{1}$$

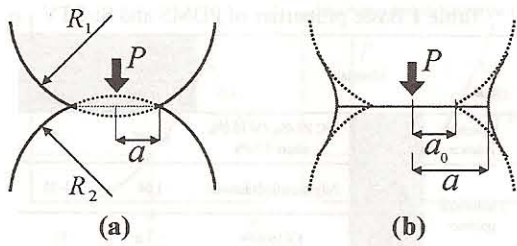


Fig. 2 Contact of two elastic bodies (radius R_1, R_2) with applied load (P) and contact radius (a) in (a) Hertz model and (b) JKR model

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (2)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3)$$

그러나 이 이론은 금속이나 세라믹과 같이 표면에너지의 영향이 무시될 수 있는 소재의 접촉에서는 잘 맞았으나, 탄성체 고분자소재와 같이 표면에너지의 영향을 무시할 수 없는 소재에서는 실제 측정되는 접촉반경은 Hertz 가 제안한 값보다 항상 크다는 것이 관찰되었고[Fig. 2(b)], 이러한 현상의 근본적인 이유가 두 물질 사이에 작용하는 상호작용 즉, 열역학적 접합에너지 때문인 것으로 알려지게 되었다. 따라서, 1971 년 Johnson, Kendall, Roberts 등은 이러한 열역학적 접합에너지를 고려한 새로운 식을 제안하였는데,⁽⁶⁾ 이 식이 현재 널리 사용되고 있는 JKR 이론이며, 그 지배방정식은 다음과 같다.

$$a^3 = \frac{3R}{4E_r} \left[\frac{P + 3\pi R \Delta\gamma + \sqrt{6\pi R \Delta\gamma P + (3\pi R \Delta\gamma)^2}}{\sqrt{6\pi R \Delta\gamma P + (3\pi R \Delta\gamma)^2}} \right] \quad (4)$$

위 식은 두 물질간 표면에서 접합에너지가 전혀 없다면($\Delta\gamma=0$), 다시 Hertz 식 (1)으로 복귀되는 것을 볼 수 있다. 이 JKR 식이 지니는 중요한 의미는 두 물질이 접촉할 때, 접촉반경과 가해진 힘을 정확히 측정할 수만 있다면, 두 물질 사이의 열역학적 접합에너지와 탄성계수를 구할 수 있다는 점이다. 이러한 원리를 이용한 기존의 JKR 시험장치들을 보면 공통적으로 접촉하중을 측정하는 미세하중센서와 접촉반경을 직접 광학적으로 측정할 수 있는 장치를 보유하고 있는데, 이는 대상시

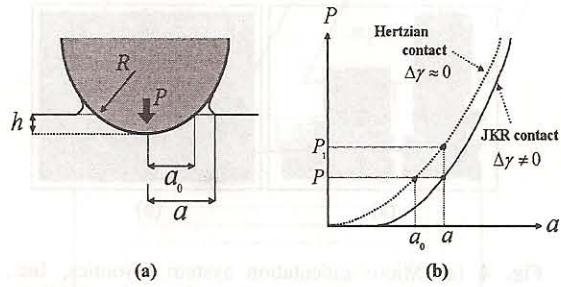


Fig. 3 Contact between a rigid hemispheric indenter and a flat compliant elastic polymer

편이 탄성체인 반구 형태를 가져야 되고, 접촉 반경의 광학적 측정을 위해 항상 투명해야 된다는 제약조건도 항상 수반해야만 된다. 이 한계점을 극복하기 위해서 본 연구에서는 Fig. 3 과 같이 기존 상용 계장화압입시험기를 사용하여, 반구형 강체(WC) 압입자와 판형 탄성체 고분자 시편 사이에 접촉을 유발하고, 상용장비에서 측정, 제공되는 접촉하중과 접촉깊이 데이터를 활용하여 광학적인 접촉반경의 측정 없이, JKR 이론을 활용할 수 있는 알고리즘을 연구하고자 한다.

3. 실험장비 및 시편제작

3.1 마이크로 압입시험기 및 실험조건

접촉반경의 광학적 직접 측정이 없이 JKR 식이 적용될 수 있도록 접촉하중과 접촉깊이를 정확히 측정할 수 있기 위해서 본 연구에서는 상용 마이크로 압입시험기(Frontics, Inc., Korea)를 사용하였다 [Fig. 4(a)]. 일반적으로 상용 계장화압입시험기는 연속적인 압입하중의 인가와 제거를 통해서 접촉하중과 접촉깊이를 연속적으로 측정, 기록할 수 있는 장비(Fig. 5)로서, 본 연구에서 사용된 장비의 사양은 최대하중 10N, 하중분해능 1mN, 최대변위 300 μ m, 압입자는 반구형 강체로서 재질은 WC.Co (WC 89.4%, Co 10.0%, 기타 0.60%), 기계적 물성은 탄성계수 6×10^5 MPa, 프와송비 0.07, 반경은 250, 500, 1000, 2000 μ m 등 4 종류를 사용하였다. 하중인가, 제거속도는 38.25 mN/s 로 고정하고, 점탄성 효과를 실험상에서 가능한 배제하기 위하여 하중인가와 제거의 사이에 30 초 이상의 하중유지시간을 주었고, 10 개의 유효데이터 생성을 위하여 실험 1 회당 10 번의 다중압입시험을 실시하였다.

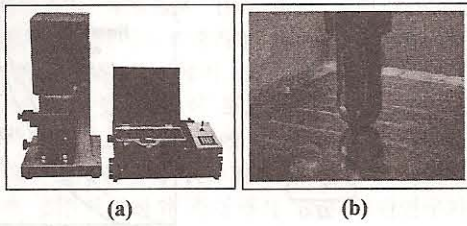


Fig. 4 (a) Micro indentation system (Frontics, Inc., Korea) and (b) contact between indenter(WC.Co) and compliant polymer (PDMS)

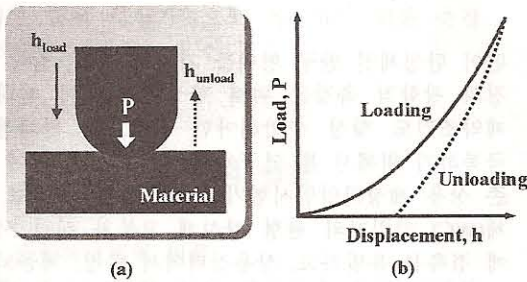


Fig. 5 (a) Commercial instrumented indentation tester and (b) load-displacement curve in loading or unloading condition

3.2 시편 제작

시편 1 은 PDMS (Polydimethylsiloxane)로서 다우코닝에서 생산하는 Sylgard184 를 사용하여 에폭시와 경화제를 질량비 10:1 로 충분히 혼합한 후에 평면형 유지를 위한 틀에 넣고 실온에서 충분한 시간(1 주일)동안 진공상태로 경화시켰다[Fig. 4(b)]. 시편 2 는 한국전자부품연구원(KETI)에서 촉각센서용 패키지의 개발에 사용되었던 실리콘고무(Si-RTV)로서 제품명 KE1606 을 사용하여 시편 1 과 동일한 방법으로 제작하였다. 기본물성은 Table 1 과 같다.

4. 결과 및 고찰

4.1 탄성거동 및 실험의 반복, 재현성

상용 마이크로 계장화압입시험기를 사용하여 계획된 하중 및 변위의 범위 내에서 탄성체 고분자 소재가 순수한 탄성거동을 해야만 하고, 상용 장비를 사용하여 다중압입시험을 시행해야하기 때문에 이를 검증하기 위하여 예비실험을 실시하였고,

Table 1 Basic properties of PDMS and Si-RTV

Materials			Elastic modulus	Surface energy
			(MPa)	(mN/m)
Spherical indenter	WC-Co	WC 89.4%, Co 10.0%, others 0.50%	6×10^6	~0
Elastomeric polymer	PDMS	Poly(dimethylsiloxane)	1.04	22-25
	Si-RTV	KE1606™	< 3.4	32

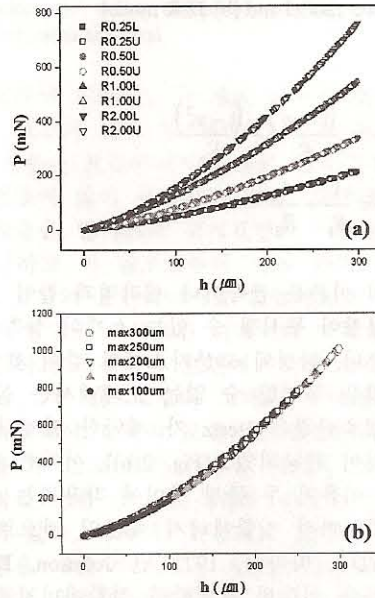


Fig. 6 Verification of (a) elastic behavior of PDMS(10:1) in prepared experimental range and (b) repeatability and reproducibility of micro indentation system used in this study

Fig. 6(a)와 같이 순수탄성거동의 확인과 Fig. 6(b)와 같이 실험의 반복성과 재현성을 검증하였다. 일반적으로 상용으로 개발된 마이크로 계장화압입시험기는 미세하중센서가 읽을 수 있는 최소하중을 인식한 순간을 기준으로 변위측정을 시작하도록 설계되어 있다. 금속, 세라믹 소재와 같이 표면에너지가 무시될 수 있는 소재에서는 하중이 전혀 없이 접촉되어 있는 순간에는 깊이방향의 변위도 거의 존재하지 않기 때문에 영점인식을 하는데 큰 문제점 없이 상용 압입시험기의 측정값을 그대로 사용할 수가 있었다. 하지만 본 연구에서 적용하는 탄성체 고분자소재의 경우는 표면에너지에 의한 영향이 무시될 수 없기 때문에 앞서 Fig. 3

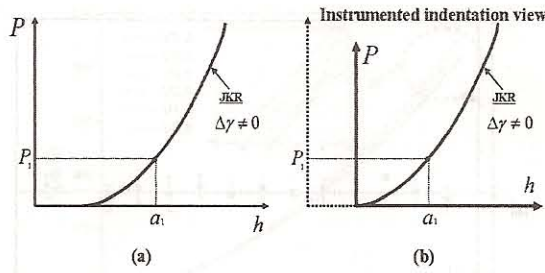


Fig. 7 Load-displacement curve of (a) real JKR contact and (b) distorted JKR contact in a viewpoint of a general instrumented indentation system

에서 설명된 것처럼 하중이 없이 접촉만 되어있는 상황에서도 실제로는 변위가 존재한다고 볼 수 있다. 이러한 현상이 상용 압입시험기에서는 Fig. 7(a)와 같이 실제 하중-변위선도에 비해 Fig. 7(b)의 상용 압입시험기의 하중-변위선도는 초기의 미세한 하중영역에서 기기의 본질적 특성에 의해 고려되지 않았던 값이 방향의 변위만큼 왜곡되어 나타나게 되고, 이 값을 곧바로 JKR 식에 대입하는 것은 물리적으로 모순이 되는 문제를 가지고 있다. 하지만, Fig. 7(a)와 (b)에서 특정 하중(P)에 대한 소재의 강성(stiffness, dP/dh)은 두 경우 모두 동일한 값을 가지게 되므로, 우리는 상용 압입시험기에서 측정된 접촉반경(또는 접촉깊이)을 곧바로 JKR 식에 적용하는 대신, 소재의 강성을 사용함으로써 기존의 JKR 식을 수정하여 본 연구에 적용할 수 있다. 그러기 위해서는 필연적으로 압입시 접촉반경(a)와 소재의 접촉강성(dP/dh) 사이의 관계를 규명해야만 했고, 이를 위해서 본 연구에서는 무차원변수를 이용한 차원해석기법을 사용하여 이 관계를 입증하였다.

4.2 차원해석을 통한 검증

차원해석이란 어떤 물리현상에 영향을 주는 변수의 개수와 그 복잡성을 줄여주는 기법으로서, Buckingham(1914)의 파이정리⁽⁶⁾에 의하면 원래의 차원변수의 개수(n)와 줄어든 무차원변수의 개수(k)의 차는 기본차원의 개수와 같게 된다. 본 JKR 식에서 사용된 차원변수는 접촉반경(a), 압입자반경(R), 환산탄성계수(E_r), 표면접합에너지($\Delta\gamma$), 압입하중(P)으로 5 개이고, 사용된 기본차원은 질량(M), 길이(L), 시간(T)으로 3 개이므로 생성될 수 있는 무차원변수의 개수는 2 개임을 알 수 있고, 이를 잘 조합하여 압입하중과 접촉반경을 주요변

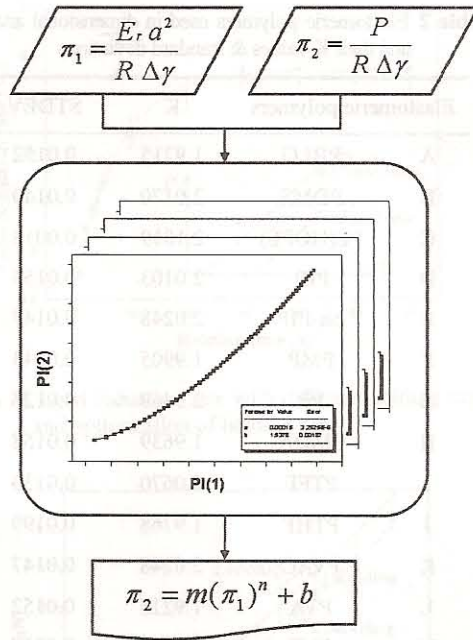


Fig. 8 Dimensionless parameters and schematic procedure to obtain the correlation between two parameters through curve fitting

수로 각 무차원변수에 나누어 차원해석을 실시하면, Fig. 8 과 같이 2 개의 무차원변수 π_1 과 π_2 를 구할 수 있다. 이를 14 종류의 탄성체 고분자소재의 기본물성을 참고하여 JKR 식을 이용, 압입하중과 접촉반경에 대한 가상의 데이터를 생성하여 각 소재에 따른 무차원변수 π_1 과 π_2 의 관계를 곡선 맞춤(curve fitting)을 통해서 다음과 같이 멱함수의 형태로 상관관계식을 구할 수 있다.

$$\pi_2 = m(\pi_1)^n + b \tag{5}$$

여기서 m, n, b 값들은 곡선맞춤에 의해 구한 무차원 상관관계식의 계수와 지수들로서 각 소재별로 서로 다른 값들을 가지게 된다. 여기서 소재의 접촉강성을 구현하기 위해서 위 식 (5)를 접촉깊이(h)에 대하여 양변을 미분하여 정리하면, 소재의 접촉강성(S)는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$S = \frac{dP}{dh} = K a E_r \tag{6}$$

$$K = 2mn(\pi_1)^{n-1} \cdot \frac{da}{dh} \tag{7}$$

Table 2 Elastomeric polymers used in dimensional analysis and their K values & standard deviations

Elastomeric polymers		K	STDEV
A	PBLG	1.9215	0.0152
B	PDMS	2.0170	0.0140
C	PE(HDPE)	2.1819	0.0018
D	PIB	2.0103	0.0153
E	cis-PIP	2.0248	0.0147
F	PMP	1.9905	0.0043
G	PP	2.0469	0.0123
H	PMDA	1.9639	0.0158
I	PTFE	2.0670	0.0133
J	PTHF	1.9768	0.0199
K	PVAC	2.0248	0.0147
L	PVA	1.9215	0.0152
M	PVF	2.1819	0.0018
N	PVDF	2.0670	0.0133

여기서 K 값은 미분과정에서 발생된 계수로서 접촉깊이에 대한 접촉반경의 변화율을 함수에 포함하고 있다. 이 K 값의 물리적 의미를 고려하기에 앞서 Table 2의 서로 다른 14 종류의 탄성체 고분자 소재에 대하여 각각 그 K 값을 구해보면 Fig. 9와 같이 $K \approx 2$ 라는 일정한 값으로 수렴하고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 다음의 Sneddon⁽⁷⁾ 탄성 변형식에서 그 물리적 의미를 찾을 수 있다.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} = 2a E_r \quad (8)$$

일반적으로 이 식은 탄성거동을 하는 구간에서 접촉반경과 접촉강성과의 관계를 해석적으로 풀어서 많은 실험을 통해 검증한 식이며, 여기서 A는 압입시 접촉면적으로서 접촉반경으로 대입하여 정리하면 $K \approx 2$ 라는 앞서의 차원해석 결과와 정량적으로 일치함을 알 수 있다. 따라서 여기에서 구한 소재의 접촉강성과 접촉반경 사이의 관계를 가지고 기존의 JKR 식에 적용하게 되면, 앞으로는 굳이 접촉반경을 광학적으로 직접 측정할 필요 없이, 일반적인 상용 압입시험기를 이용하여 탄성 고분

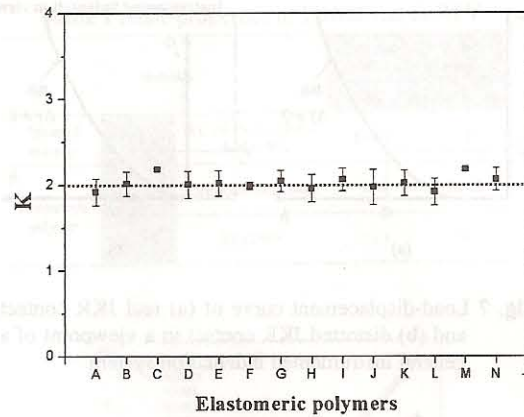


Fig. 9 Comparison of K values for different elastomeric polymers

자소재의 표면접합에너지와 탄성계수를 구할 수 있는 수정된 JKR 식을 구할 수 있게 된다. 앞서 제시했던 기존 JKR 식 (4)에 차원해석을 통해 구한 K 값을 적용한 식 (6)을 대입하여 압입하중 (P)을 접촉강성(S)에 관해서 수학적으로 정리하면 다음과 같이 비교적 간단한 수정 JKR 모델식으로 제시될 수 있다.

$$P = \alpha(S^{1.5})^2 + \beta(S^{1.5}) \quad (9)$$

여기서 α 와 β 는 다음과 같다.

$$\alpha = \frac{4}{3K^3 R E_r^2}, \quad \beta = \sqrt{\frac{8\pi \Delta\gamma}{K^3 E_r^2}} \quad (10)$$

본 연구결과를 토대로 우리는 상용 압입시험기에서 측정된 압입하중-접촉깊이의 데이터를 통해 압입하중-접촉강성 데이터로 환산하여 수정된 JKR 식 (9), (10)에 적용, 곡선맞춤으로 α 와 β 의 값을 구하여, 목표인 탄성 고분자소재의 표면접합에너지와 탄성계수를 구할 수 있는 알고리즘을 구축할 수 있게 된다.

4.3 점탄성 효과의 배제

탄성접촉에서의 JKR 이론의 적용은 고분자소재의 점탄성 성질에 의한 효과가 배제된 정적인 상

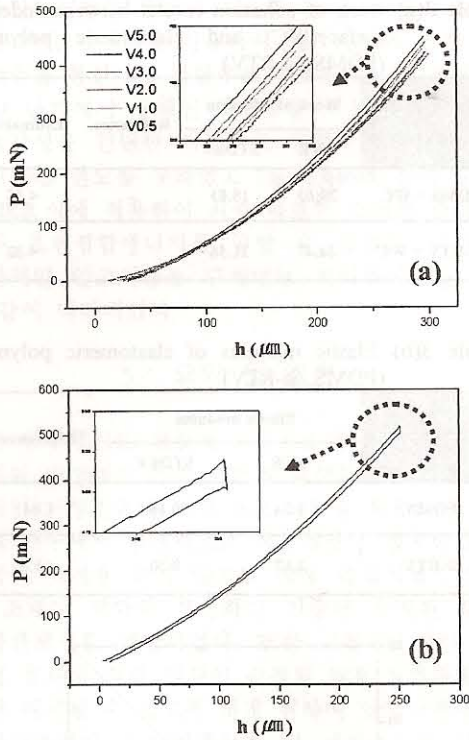


Fig. 10 Change of load-displacement curve for (a) increasing loading-unloading rate and (b) holding time (30 s) because of viscoelastic effect

태의 데이터가 필요하다. 하지만 상용 압입시험기는 하중인가 및 제거 속도와 그 사이의 시효와 같이 시간의존적인 실험조건들이 내재하여 있고 이는 바로 점탄성 효과의 발현으로 나타나게 된다. 이는 간단한 실험을 통해서 이러한 시간의존적 요소가 실험결과에 미치는 영향을 검증해볼 수 있다. Fig. 10(a)에서는 하중인가 및 제거 속도를 달리함에 따라 압입하중-변위 데이터가 변하는 것을 보여주고 있으며, Fig. 10(b)에서는 하중인가와 제거 사이에 시효를 주었을 때 하중인가시와 제거시 데이터 사이에 차이가 있음을 보여주고 있다. 따라서, Fig. 11 에서 검증한 것처럼 적절한 시효를 줌으로써, 고분자소재의 점탄성 효과가 배제된 정적인 하중-변위 데이터를 얻을 수 있으며 이를 알고리즘 초기단계에서 실험조건으로 추가하였다.

4.4 알고리즘 정리

이상과 같이 탄성체 고분자소재에 대해서 상용 압입시험기에서 측정된 압입하중-변위 데이터를

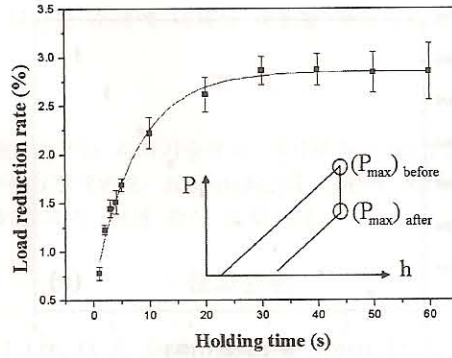


Fig. 11 Load reduction rate with different holding times and optimization of holding time

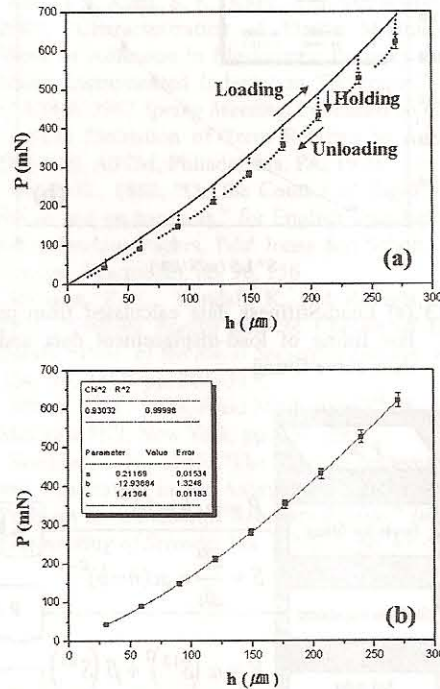


Fig. 12 Load-displacement data from 10 times-multiple indentation test (a) for excluding time dependency by viscoelastic effect of polymer materials and (b) their curve fitting

사용하여 접촉반경의 광학적 직접측정 없이 본 연구에서 개발된 수정된 JKR 이론에 적용하기 위한 알고리즘이 개발되었다. 1 단계에서는 Fig. 12(a)와 같이, 초기 실험단계에서 최적화된 시효를 줌으로써 고분자소재의 시간의존적인 점탄성 효과에 의한 불안정성을 배제하였고, 2 단계에서는 10 번의