

Ag/Ni 나노다층박막의 경도에 미치는 Bilayer 두께의 영향

강봉철* · 김희연* · 권오열* · 임병규* · 홍순형**

Effect of Bilayer Thickness on Hardness of Ag/Ni Nanoscale Multilayers

Bong Cheol, Kang*, Hee Yeoun, Kim*, Oh Yeol Kwon*, Byung Kyu Lim*
and Soon Hyung Hong**

ABSTRACT

Ag/Ni multilayers with different bilayer thickness between 3 and 100 nm produced by DC magnetron sputtering have been studied by cross-sectional TEM and nanoindentation. The micrograph shows perfect layered structure with sharp interfaces between Ag and Ni layers. Absolute hardness is calculated as a reference value to compare hardness of specimens regardless of indent depth. A hardness enhancement of nearly 100% over the rule-of-mixtures values, calculated from the measured hardness of single Ag and Ni thin films, is observed. The hardness increases with decreasing bilayer thickness until 8nm. This enhancement shows a good agreement with Hall-Petch relation using grain size (one half of the bilayer thickness) confined within a layer. The deformation behavior can be explained by dislocation pile-up in smaller grains.

Key Words : Nano-Multilayers, Hardness, Bilayer Thickness, Ag/Ni, Nanoindentation

1. 서론

Physical-Vapor-Deposition 기술이 발달함에 따라 증착할 수 있는 재료가 다양해지고, 박막의 두께, 막질의 제어가 용이해지면서 이중 재료를 수에서 수십 나노미터 사이즈로 적층시키는 nanoscale multilayers 에 대한 연구가 주목을 받고 있다. nanoscale multilayers 는 매우 얇은 각 층의 두께와 $10^6 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ 에 달하는 큰 interface area density 로 인하여 bulk 재료뿐만 아니라 일반 박막 재료와는 다른 기계적, 전기적, 광학 성질을 갖는다.[1] 특히 강도, 내마모성, 고온 저항성의 향상 등이 보고되고 있어, hard coatings, microelectro- mechanical systems (MEMS) 재료 그리고 free-standing 고강도 박막으로 응용되고 있다.[2]

현재 nanocrystalline metal 의 기계적 성질에 대한 논의가 활발히 진행되고 있으며, 특히 수 나노미터 크기의 grain 으로 된 재료의 파괴기구에 대한 해석을 뒷받침할 수 있는 실험이 요구되고 있는 실정이다.[3] nanoscale multilayers 는 층두께가 nanoscale 로 줄어들면서 각층 내에 grain 의 성장크기는 해당 층의 두께로 제한 받게 된다. 따라서 층두께를 증착조건 변화로 조절함으로써 비교적 쉽게 원하는 grain size 를 얻을 수 있다는 장점이 있어, nanoscale multilayers 를 이용한 연구가 nanocrystalline metal 의 변형기구 해석에 기여할 것으로 기대되고 있다.

Nanoscale multilayers 의 기계적 성질을 결정하는 주요변수는 rule-of-mixtures 를 따르는 기존의 복합 재료처럼 강한 상의 부피 분율이 아니라 각 상의 층두께와 층간 계면에서의 구조라는 점이 매우 중요하다.[2] 이러한 미세 구조가 기계적 성질에 미치는 영향을 연구하기 위해 본 연구에서는 Ag/Ni nanoscale multilayers 를 이용하였다. Ag/Ni 은 고온

* 한국과학기술원 신소재공학과

** 교수, 한국과학기술원 신소재공학과

까지 상호 고용이 되지않아 계면에 영향을 주는 외부 인자가 배제되어 있어 각 층두께와 계면구조의 영향을 명확히 확인할 수 있다.

본 연구에서는 반복 증착되는 Ag/Ni 두 층을 bilayer thickness 로 설정하여 이를 변화시킨 시편에 대해 나노압입시험을 수행하여 층두께, 계면구조가 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 시편의 미세조직관찰을 통해 계면구조의 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

Ag/Ni multilayers 는 5, 10, 20, 50, 100nm 의 bilayer thickness 를 갖고 전체 film 두께가 5 μ m 가 되도록 제작하였다. 증착은 DC magnetron sputtering 을 이용해 Ar pressure 3.0mTorr 에서 시편이 각 target 을 번갈아 이동하면서 이루어졌다. 5% Dilute HF 수용액에서 2 분간 oxide 를 제거한 p-Si (100) wafer 를 substrate 로 사용하였다. 참고 물성치를 구하기 위해 pure Ag, Ni 박막을 같은 조건하에서 동일한 조건으로 제작하였다.

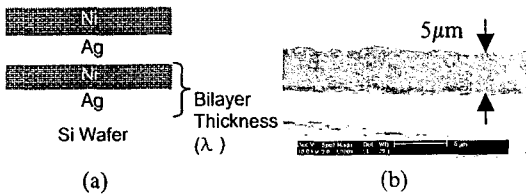


Fig 1. (a) Schematic figure of Ag/Ni multilayers, and (b) SEM micrograph of sputtered film

각 layer 의 두께를 cross-sectional TEM 사진을 통해 확인하여 sputtering rate 를 결정한 후, 각 target 당 증착시간을 조절함으로써 bilayer thickness (λ)를 달리하였다. Film 의 전체 두께는 Tencor Alpha-step 500 을 이용해 측정하였다.

2.2 경도 측정 실험

Ag/Ni multilayers 의 경도를 측정하기 위하여 nanoindentation 시험을 실시하였다. nanoindenter 장비는 Hysitron 사에서 제조된 Triboscope 를 이용하였다. Hysitron 의 Triboscope 용 X-Y stage 로는 일본의 Seiko 에서 생산된 SPM(scanning probe microscope)인 SPA400 을 이용하였다.

측정은 5 초 동안 최대 압입력까지 압입을 한 후 5 초 동안 최대 압입력 상태로 압입자를 멈추

고 그 다음 5 초 동안 압입력을 제거하는 방법으로 측정을 하였다. 측정 조건은 100 μ N 에서 5,000 μ N 까지 압입력을 증가시키면서 측정을 수행하였으며, 결과는 동일한 압입력으로 5 곳 이상의 여러 위치를 측정한 결과로부터 얻은 접촉 깊이와 탄성 계수 값을 함께 평균해서 결과로 나타내었다. 각각의 측정 지점은 최소 10 μ m 이상씩 떨어지도록 해서 압입시험된 지역이 다음 시험지역에 영향을 주지 않도록 했다. 박막시편을 nanoindentation 을 할 때 substrate effect 에 의해 부정확한 물성치가 나올 수 있는데, 본 연구에서는 통상적으로 substrate effect 가 거의 나타나지 않는다고 알려진 박막두께의 1/5 이내인 1 μ m 내의 압입깊이에서 실험을 실시하였다.

Nanoindentation 을 통해 경도를 측정할 때는 압입력과 압입깊이에 따라 다른 경도값이 측정되는 indentation size effect (ISE)가 있어, 임의의 압입깊이에서의 경도가 시편의 신뢰성있는 물성을 나타낼 수 없다. 따라서 이러한 영향을 최소화하기 위해 각 시편마다 압입깊이에 따른 경도변화를 측정하고 압자의 모양에 따른 shape factor 의 영향을 보정한 후 다음 식에 따라 압입깊이가 ∞ 인 점을 계산하여 압입깊이에 무관한 absolute hardness[4]로 정의하였다.

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}$$

H : Hardness for a given depth of indentation, h

H_0 : Hardness in the limit of infinite depth

h^* : Characteristic length

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig 2 는 bilayer thickness 가 50nm 인 Ag/Ni multilayers 의 cross-sectional TEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 각 층은 매우 균일하고 평평하게 적층구조를 형성하고 있다. 특히 각 층간의 계면에서는 intermetallic compound 나 solid solution 이 없는 sharp interface 를 확인할 수 있다. 한 층 내에 높이 방향으로 한 grain 만이 성장하는 것을 관찰하였으며, 따라서 grain size 를 층의 두께로 한정시켜 크기를 제어할 수 있음을 확인하였다.



Fig 2. Cross-sectional TEM images of Ag/Ni Multilayers with $\lambda=50\text{nm}$

3.2 경도 특성

bilayer thickness 가 다른 각각의 시편에 대해 압입깊이에 따른 경도변화를 Fig 3 에 나타내었다.

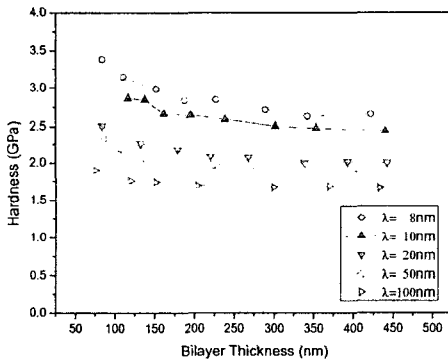


Fig 3. Depth dependence of the hardness of Ag/Ni multilayers

동일한 시편 내에서도 압입깊이가 증가함에 따라 경도가 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 임의의 압입깊이에서의 경도값으로 비교할 수 없음을 알 수 있다. 깊이에 상관없이 비교할 수 있는 값을 얻기 위해 앞서 말한 Nix 와 Gao 가 제시한 식[4]을 이용해 absolute hardness 를 구한 것을 Fig 4 에 나타내었다.

Ag/Ni multilayers 에서 bilayer thickness 에 따른 경도의 변화를 Fig. 5 에 나타내었다. 경도값은 bilayer thickness 가 감소함에 따라 증가하다가 8nm 이하에서 다시 감소하는 것을 확인하였다. 가장 큰 경도값은 2.4GPa로 pure Ag, Ni film 의 rule-of-mixtures 값인 1.17GPa 의 2 배정도 증가된 것을 알 수 있다. 이러한 경도의 증가는 grain 이 각 층 두께에 제한돼서 성장하면서 전체 film 내에서 grain

이 작아지는 효과를 내기 때문인 것으로 판단된다. 앞서 미세조직에서 확인한 것처럼 Ag/Ni 두 층간에는 기계적 성질에 영향을 줄 수 있는 개재물이 형성되어 있지 않기 때문에 grain size 감소에 의한 강화효과가 주된 요인으로 판단된다.

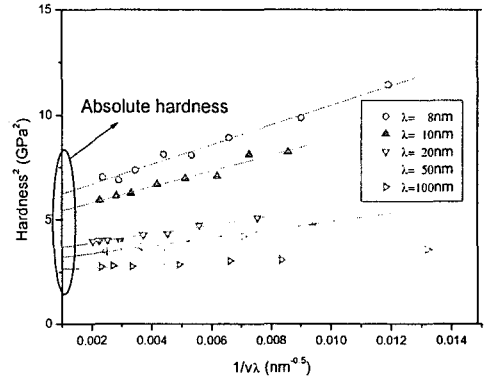


Fig 4. Absolute hardness calculation from depth-hardness profiles

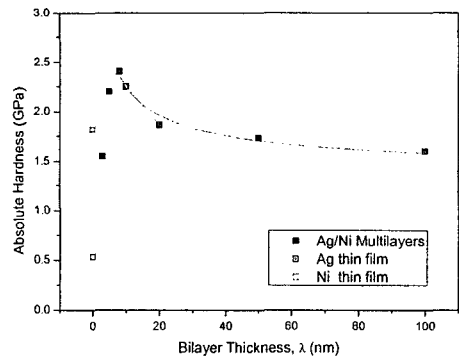


Fig 5. Absolute hardness versus bilayer thickness for Ag/Ni multilayers

Grain size 와 기계적 물성과의 관계는 일반적으로 강도(σ)가 grain size 의 1/2 승에 반비례하는 Hall-Petch equation 으로 알려져 있다.[5] Metallic multilayers 에서는 grain size 가 film 두께에 한정되므로 한 층의 두께(h =bilayer thickness/2)를 grain size 로 보고 측정된 경도와의 관계를 구하면 다음과 같이 Hall-Petch relation 를 따르며[1], 이러한 결과를 Fig 6 에 표시하였다.

$$H = H_0 + kh^{-0.5}$$

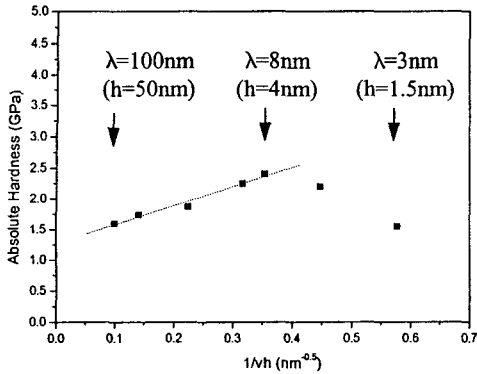


Fig 6. Plot of hardness as a function of inverse square root of bilayer thickness

Fig 6 에서 보는 바와 같이 8nm 이하의 bilayer thickness 에서는 경도가 오히려 감소하였다. 이렇게 수 나노미터 이하의 grain 에서 기계적 물성이 저하되는 현상은 single-dislocation-based 변형기구 [6], grain boundary 에 의한 변형기구[3] 등으로 제안되고 있지만 명확한 현상규명을 이뤄지지 못하고 있는 실정이다. 따라서 이 영역에서의 변형거동에 대한 추가 실험과 분석이 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 DC magnetron sputtering 에 의한 Ag/Ni multilayers 를 제조한 후 Ag/Ni 두 층의 두께인 bilayer thickness 별로 경도의 기계적 특성을 분석하였다. 8nm 까지는 bilayer thickness 가 작아질수록 경도가 2.4GPa 까지 증가됨을 확인할 수 있었다. Cross-sectional TEM 으로 미세구조를 분석한 결과 시편은 완전한 적층구조를 형성하고 있으며 계면엔 개재물의 형성없이 sharp interface 를 이루고 있음을 확인하였다. 단일 층 두께 크기로 grain 성장이 제한받기 때문에 bilayer thickness 감소에 따라 grain size 가 줄어들어 Hall-Petch relation 을 보이며 경도의 증가가 일어나는 것으로 판단된다.

참고문헌

(1) B.M. Clemens, H. Kung, S.A. Barnett, *Mater. Res. Soc. Bull.*, Vol. 24, No. 2, pp.20-26, 1999.
 (2) A. Misra, "Preface to the viewpoint ser on: deformation and stability of nanoscale metallic multilayers", *Scr. Mater.*, Vol.50, pp. 707-710, 2004.

(3) V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, "Deformation mechanism crossover and mechanical behaviour in nanocrystalline materials", *Philos. Mag. Lett.*, Vol. 83, No. 6, pp. 385-393, 1998.
 (4) W.D. Nix, H. Gao, "Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity", *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 46, No. 3, pp. 411-425, 1998.
 (5) T.H. Courtney, "Mechanical Behavior of Materials", Mc-Graw Hill, 2000.
 (6) A. Misra, J.P. Hirth, H. Kung, "Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers", *Philos. Mag. A*, Vol. 82, No. 16, pp. 2935-2951, 2002.