

제 2 차년도
연차보고서

KRISS-92-066-IR

이온주입법을 이용한 표면개질 기술 개발

Development of Technique for Surface Modification
by Ion Implantation

연구 기관

재단법인 한국표준과학연구원

과 학 기 술 처

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. 관리번호	2. 수행부서 표면분석실	3. 발행일 92. 5
4. 제목/부제 이온주입법에 의한 표면개질 기술 개발			7. 주제분야 2008	
5. 저자(공저자) 문대원, 김현경, 김경중, 방건웅		8. 수행기관 보고서번호 KRISS-92-066-IR		
6. 수행기관(KRISS 이외의 공동 혹은 위촉연구기관)		9. 계약번호		
		10. 자료내역		
11. 위탁기관				
12. 보충사항				
13. 초록(주요 참고문헌이나 관련문헌이 있을 경우 여기에 명시한다)				
<p>이온 주입을 이용하여 실리콘, 스테인레스강에 100 keV의 산소와 질소 이온을 주입하여 표면의 조성과 구조의 변화를 FT-IR, AES, X-ray spectroscopy, spectroscopic ellipsometry로 분석하였고 금속과 고분자 또 금속과 세라믹의 계면 접합력의 향상에 대한 이온빔혼합 효과를 acoustic emission과 XPS 분석으로 이해하려고 하였다. 이상의 결과는 내마모 재료의 개발, SIMOX 재료의 개발, 등에 활용될 수 있다.</p>				
14. 키워드(6~12개) ion implantation, 마모, SIMOX, 접합, X-ray spectroscopy, spectroscopic ellipsometry				
15. 배포구분		16. 해제기간		17. 면수 78
				18. 가격

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. REPORT NO.	2. PERFORMING LAB. Surface Analysis Laboratory	3. REPORT DATE 92. 5
4. TITLE/SUBTITLE Development of surface modification by ion implantation			7. SUBJECT CATEGORY 2008	
5. AUTHOR(S) Dae Won Moon, Hyunkyung Kin, Kyungjung Kim Gunwoong Bang		8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. KRISS-92-066-IR		
6. PERFORMING ORGANIZATION NAME		9. CONTRACT OR GRANT NO.		
		10. TYPE OF REPORT		
11. SPONSORING ORGANIZATION				
12. SUPPLEMENTARY NOTES				
13. ABSTRACT Surfaces of Si and stainless steel with nitrogen and oxygen ion implantation were characterized by FT-IR, AES, X-ray spectroscopy, spectroscopic ellipsometry to study the composition and structural changes. Adhesion improvement of metal/polymer and metal/ceramic interface were studied by acoustic emission and XPS measurement. The results will be utilized for development of wear resistant materials and SIMOX technology.				
14. KEYWORDS ion implantation, wear, adhesion, SIMOX, x-ray spectroscopy, spectroscopic ellipsometry				
15. CLASSIFICATION		16. SCHEDULE OF DECLASSIFICATION		17. NO. OF PAGES 78
				18. PRICE

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “이온주입법을 이용한 표면 개질 기술개발” 과제의
제 2 차년도 최종보고서로 제출합니다.

1992년 5월

주 관 연구 기관 : 한국표준과학연구원

참 여 연구 책임자 : 문 대 원

연 구 연 구 원 : 김 현 경
 김 경 중
 방 건 용

협 동 연구 기관 : 연 세 대 학 교

협 동 연구 책임자 : 황 정 남

요 약 문

I. 제 목

이온주입법을 이용한 표면 개질 기술 개발

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

이온주입은 수십 혹은 수백 keV로 가속된 이온을 고체에 충돌시켜, 이 결과 재료표면의 화학적 조성 및 미세조직이 바뀌게 되어 화학적, 전기적, 광학적, 자기적, 역학적 특성 등이 변화한다. 이온주입의 가장 큰 특징은 원소를 이온화하여 강제 주입하므로 화학적 반응에 의한 것이 아니라는 점이며 이 때문에 열역학적 한계인 평형상태를 벗어나는 비형평 상태의 합금층을 만들 수 있다. 즉, 고용한계나 stoichiometry 등에 제한을 받지 않고 표면 합금층을 쉽게 만들 수 있어 재료의 역학적, 화학적, 광학적, 전자기적, 표면특성의 표면개질, 이온빔 혼합 (ion mixing) 등의 신물질 개발, 박막기술 등의 용도로 이온 주입기술의 응용이 활발히 연구되고 있다. 그러한 표면개질에 의해 얻어지는 주요 특성에는 내마모성, 내식성, 광특성, 도전성, 자기적 특성 등의 향상 및 개선 등이 있다.

본 연구과제에서는 이온주입에 의한 금속 재료의 마모, 부식, 접합 특성 향상 및 평가, 반도체, 세라믹 재료의 전자기적 특성의 개질 및 응용 그리고 가속이온과 고체와의 상호작용에 관한 기초 연구 수행을 그 목적으로 한다.

III. 내용 및 결과

제 2 차년도인 본 연구기간동안 수행된 주요 내용과 결과는 다음과 같다.

- 산소 이온이 주입된 Si의 oxide 형성에 관한 FT-IR 분석
- 질소 이온이 주입된 스테인레스강의 내마모성 향상 기구 규명을 위한 마모 궤적의 Auger Electron Spectroscopy 분석
- 질소 이온이 주입된 Si의 nitride 생성에 관한 X-ray spectroscopy 분석 (구소련 USSR Academy of Sciences, Institute of Metal Physics와 공동 연구)과 spectroscopic ellipsometry 분석
- 고전류 수송을 위한 가속관의 재설계 및 제작과 진공 및 냉각 장치의 개선을 통한 이온주입기 성능 향상
- 이온선 혼합을 이용한 금속/고분자 접합 향상 (연세대 위탁연구)

IV. 연구 개발 결과 및 활용에 대한 건의

2차년도에는 질소 혹은 산소 이온이 주입된 스테인레스 강과 Si 등의 표면 조성과 구조를 AES, X-ray spectroscopy, FT-IR, spectroscopic ellipsometry, 등으로 분석 평가하는 연구와 이온선 혼합을 이용한 접합 특성 향상 연구를 수행하여 가속 이온빔과 고체와의 상호 작용에 대한 이해를 높이기 위한 기초 연구가 진행되었다. 본 과제의 결과는 정밀 기계 부품 및 금형, 내부식성 생체 재료의 성능 향상과 새로운 광학적 및 자기적 특성을 가진 신소재의 개발에 활용될 수 있다고 본다.

Summary

I. Title

Development of a technique for surface modification by ion implantation

II. Purpose and significance

The purposes of this project could be listed as follows.

- Improvement of wear and corrosion resistance and adhesion properties and its evaluation
- Modification of electromagnetic properties of semiconductor and ceramic materials
- Basic studies on the interactions between accelerated ions and solid surfaces.

III. Contents and Results

Major results of the second year research of this project are listed.

- FT-IR analysis of silicon dioxide layer by oxygen ion implantation
- Auger electron spectroscopic analysis of wear tracks on nitrogen ion implanted stainless steel surfaces for better understanding of wear resistance improvement mechanism
- Analysis of Si surfaces nitrided by nitrogen ion implantation by X-ray spectroscopy and spectroscopic ellipsometry

- Redesign of acceleration column for higher ion current transportation and vacuum and cooling system
- Improvement of metal/polymer adhesion by ion beam mixing (Yonsei University contract)

IV. Utilization of the results

In the second year of this project, surface composition and structural changes were evaluated by AES, X-ray spectroscopy, FT-IR, and spectroscopic ellipsometry. With this basic researches for better understanding of the mechanism of adhesion improvement were performed. The results will be utilized for performance improvement of precision mechanical parts and dies, corrosive resistant biomedical materials and development of advanced materials with new optical and magnetic properties.

Contents

Chapter 1. Introduction to ion implantation technique	1
Chapter 2. FT-IR analysis of oxygen ion implanted Si surfaces ...	5
Chapter 3. AES analysis of wear tracks on nitrogen ion implanted stainless steel surfaces	14
Chapter 4. X-ray emission spectroscopy and spectroscopic ellipsometry analysis of nitrogen ion implanted silicon surfaces ...	27
Chapter 5. Redesign of acceleration column and cooling system	36
Chapter 6. Improvement of metal/polymer adhesion by ion beam mixing	38
Chapter 7. Conclusions	67

목 차

제 1 장	이온주입 기술 소개	1
제 2 장	산소 이온이 주입된 실리콘 표면의 FT-IR 분석	5
제 3 장	질소이온이 주입된 스테인레스 철강의 마모궤적의 AES 분석	14
제 4 장	질소 이온이 주입된 실리콘의 X-ray emission spectroscopy와 spectroscopic ellipsometry 분석	27
제 5 장	고전류 수송을 위한 가속관의 재설계와 냉각 장치의 개선 ...	36
제 6 장	이온선 혼합에 의한 금속/고분자 및 세라믹 접합 향상	38
제 7 장	결 론	67

제 1 장 이온주입 기술의 소개

이온주입 (ion implantation)은 글자뜻 그대로 이온화된 원소를 심는 것으로서 그 과정은 원소의 이온화, 가속, 주입으로 구성되며 이 결과 재료표면의 화학적 조성 및 미세조직이 바뀌게 되어 화학적, 전기적, 광학적, 자기적, 역학적 특성 등이 변화한다. 이온주입의 가장 큰 특징은 원소를 이온화하여 강제 주입하므로 화학적 반응에 의한 것이 아니라는 점이며 이 때문에 열역학적 한계인 평형상태를 벗어나는 비평형 상태의 합금층을 만들 수 있다. 즉, 고용한계나 stoichiometry 등에 제한을 받지 않고 표면 합금층을 쉽게 만들 수 있다.

이온주입 60년대 초기에 반도체 제조에 있어 p형 또는 n형 불순물을 주입하는데 이용되었으며 열확산 방법에 의한 불순물 doping 보다 유리한 점이 있어 본격적으로 연구되었다. 반도체 제조에 있어서는 이온주입이 오늘날 매우 중요한 공정으로서 필수적이나 불순물 주입이외의 다른 목적, 즉 재료의 역학적, 화학적, 광학적, 전자기적, 표면특성의 표면재질, 이온빔 혼합 (ion mixing) 등의 신물질 개발, 박막기술 등의 용도로 이온 주입기술의 응용이 활발히 연구되고 있다.

이온주입의 장점을 살펴보면 다음과 같다.

첫째, 열역학적인 제한이 없다. (No thermodynamic constraint)

이온주입은 어떠한 원소로 된 재료에도 거의 모든 원소를 원하는 양만큼 주입할 수 있기 때문에, 각 원소의 열역학적 성질과 무관하게 필요한 거의 모든 조성의 재료를 만들 수 있는 방법으로 종래의 합금제조나 표면처리 방법과는 근본적으로 다른 아주 획기적인 첨단 기술이다. 예를들면 중

래의 열적인 방법으로 녹여서는 만들 수 없는 조성의 합금을 이온주입법으로는 쉽게 만들 수 있다. (metastable new alloy) 또한 종래의 질화법이나 침탄법으로 처리할 수 없는 조성의 재료도 이온 주입처리가 될 수 있다.

둘째, 상온공정이다.

이온주입은 상온에서 일어나는 공정이다. 따라서 종래의 코팅 (CVD, ion plation 포함)이나 열처리 공정에 필요한 고온이 요구되지 않으므로, 이온주입공정에서는 고온에 의한 재료의 디틀림현상이 없다. (No thermal distortion)

세째, 이온주입된 재료의 치수변화가 없다. (No dimensional change) 가속된 이온이 고체표면 내부에 주입되므로 종래의 코팅 등 표면처리와 달리 재료의 치수변화가 없다.

네째, 표면층만 개조한다. (No sacrifice of bulk properties)

재료 전체의 물성은 변화시키지 않고 표면층만의 특성만 개조한다. 따라서 원하는 전체 재료의 특성은 유지하면서 표면 특성 (마모, 부식 등)만 개조할 수 있기 때문에 원하는 재료물성을 얻는데 다양하고 여러 가능성이 높다.

예를들면 내부식성을 증가시키기 위해 Pt 합금을 만드는 경우, 표면에만 Pt를 이온 주입함으로서 고가의 Pt를 극소량만으로 사용하여 내부식성이 높은 고체재료를 만들 수 있다.

다섯째, 개조된 표면층이 벗겨지지 않는다. (No delamination)

종래의 표면처리 (도금, 진공증착, 페인팅, 이온도금 등)는 코팅된 층과 원재료의 사이의 경계면에서 접착의 문제가 발생되어 코팅된 층이 떨어져

나오는 문제가 있으나, 이온주입된 표면층과 원재료 사이에는 뚜렷한 계면이 없이 주입된 이온이 1 μm 정도에 걸쳐 연속적으로 분포되어 있기 때문에 표면층이 벗겨지는 문제가 없다.

여섯째, 이온주입공정은 정밀하게 관리될 수 있다. (Highly controllable) 일정한 에너지를 가진 어떠한 이온을 원하는 양만큼 원하는 위치에 주입할 수 있기 때문에 이온주입공정은 재현성이 높고 미량의 원소를 정확하게 필요한 만큼 이온주입 할 수 있다. 이러한 특징은 반도체 제조공정에 이미 널리 활용되고 있다.

일곱째, 최종 표면처리 (광택, 거칠기, 질감) 등의 변화가 거의 없기 때문에 이온주입처리 후 표면처리가 필요없다. (No surface finish change)

이온주입에는 위와같은 장점만이 있는 것이 아니고 아래와 같은 단점도 있는데 위의 장점들에 비하여 큰 문제가 되지 않는 분야에 응용연구가 진행 중이다.

1) 진공중에서 작업을 하여야 하므로 큰 시료의 경우 번거롭다.

2) 이온빔의 크기에 한계가 있어 넓은 면적을 동시에 처리하지 못하므로 시간이 걸린다.

3) 이온빔의 직진성 때문에 복잡한 형상의 표면처리가 어렵다.

위와같은 장단점을 고려해 다른 표면처리 방법에 비해 이온주입기술의 장점이 두드러지게 부각되므로 새로운 기술로서 많은 주목을 받고 있다. 더구나 초기에는 설비비의 과다로 인하여 공정자체가 고가였으나 최근 들어서 그 비용도 많이 내려가 경쟁력을 갖추어 가고 있다. 그럼에도 불구하고 아직까지는 고가의 공정기술로 분류되어 있어 이 기술은 다음과 같은 경우에 보편적으로 채택되고 있다.

- 1) 제조원가가 비싼 부품
- 2) 초정밀 기기 부품
- 3) 파손이 일어날 경우 엄청난 피해가 발생하는 부품
- 4) 교체가 매우 어려운 부품
- 5) 파손이 일어날 경우 부품조달이 어렵거나 가동중지로 인한 손실이 큰 경우

위의 사용예를 보면 이온주입 기술이 매우 중요한 곳에 쓰이고 있음을 알 수 있다. 위와같은 사용 경우는 결국 이온주입에 의해 원하는 물성을 쉽게 얻을 수 있기 때문이기도 한다. 그러한 표면개질에 의해 얻어지는 특성에는 내마모성, 내식성, 광특성, 도전성, 자기적 특성 등의 향상 및 개선 등이 있다.

제 2 장 산소 이온이 주입된 실리콘 표면의 FT-IR 분석

실리콘 표면에 100 keV 이상의 산소이온을 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 이상의 고선량으로 주입시켜 적절한 열처리 공정을 거치면 실리콘 표면 내부에 buried oxide 구조가 생긴다. 이 구조는 SIMOX (Separation by implanted oxygen)라고 불리며 주요한 차세대 반도체 기술 중의 하나로 이러한 SIMOX 구조를 이용한 소자는 submicron circuitry, high speed circuitry, radiation hardened devices, optical integrated electronics, high & low temperature operation 응용 분야에 우수한 특성이 있어 우주 항공 분야, 고성능 소자 개발 등의 분야에 활용되고 있다.

본 연구에서는 실리콘 표면에 산소 이온이 주입되면서 표면의 조성과 구조가 어떻게 변해가는가를 FT-IR로 측정하였다. FT-IR 측정은 포항공대 화학과의 김 승빈 교수와 공동으로 수행되었다. 100 keV의 산소이온을 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 와 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 이온 주입하여 FT-IR로 시료를 분석하였다. 궁극적인 산소 이온주입 실험의 목적이 SIMOX (separation by implanted oxygen) 이므로 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 이온 주입의 경우 냉각수가 흐르는 금속판에 Si 시료를 부착하여 이온주입 실험을 하기도 하고 Si 시료를 진공 중에 띄워 놓아 열적으로 절연시켜 100 keV의 고전류 산소 이온빔에 의하여 가열이 되도록 하면서 이온 주입을 하여 in-situ annealing 효과를 보고자 하였다.

먼저 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 의 산소 이온 주입된 시료의 transmittance FT-IR 스펙트럼과 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 의 산소 이온 주입된 시료의 transmittance FT-IR

스펙트럼 그리고 열적으로 절연된 상태에서 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 산소 이온 주입된 시료의 transmittance FT-IR 스펙트럼이 각각 그림 2.1-그림 2.3에 주어져 있다. 먼저 강한 Si band가 610 cm^{-1} 에 있고 asymmetric stretching O-Si band가 1107 cm^{-1} 에 있다. $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 산소 이온 주입된 시료의 transmittance FT-IR 스펙트럼에서는 1107 cm^{-1} 의 O-Si band가 성장하면서 977 cm^{-1} 근방에 넓은 피이크가 보인다.

이 넓은 977 cm^{-1} 의 피이크는 열적으로 절연된 상태에서 이온 주입된 시료의 경우 폭이 줄어들면서 1107 cm^{-1} 의 O-Si band로 접근하는 것을 알 수 있다. 따라서 이 피이크는 비정질 실리콘 산화물과 관련된 피이크라고 생각되며 in-situ annealing의 경우 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 산소 이온 주입되면서 결정화가 동시에 상당히 진행됨을 알 수 있다. 앞으로 이번 성능 보강 작업에 의하여 산소 이온의 전류 밀도가 더 향상되는 경우 insitu annealing 효과는 더욱 커질 것으로 예측되며 이는 SIMOX 기술 개발에 가장 큰 문제점인 defect density 감소와 관련하여 새로운 연구 결과를 낼 수 있다고 생각된다.

같은 시료들에 대하여 측정된 specular reflectance 스펙트럼이 그림 2.4-2.6에 주어져 있다. specular reflectance 스펙트럼은 transmittance 스펙트럼에 비하여 표면의 조성과 구조변화에 더 민감하다. $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 산소 이온이 주입된 시료의 specular reflectance FT-IR 스펙트럼은 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 산소 이온이 주입된 시료의 transmittance FT-IR 스펙트럼에 비하여 610 cm^{-1} 에 있는 Si band가 상대적으로 약하고 1107 cm^{-1} 의 O-Si band도 약하고 넓다. in-situ annealing 되면서 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 산소 이온 주입된 시료의 reflectance FT-IR 스펙트럼에서는 1107 cm^{-1} 의 O-Si band가 강

해질 뿐만 아니라 610 cm^{-1} 의 피이크를 위시하여 1450 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 740 cm^{-1} 등의 Si의 피이크들이 관측되어 in-situ annealing의 경우 표면에 Si층이 성장하고 있음을 알 수 있어 앞으로 SIMOX 기술의 개발에 이 평가 기술을 활용할 예정이다.

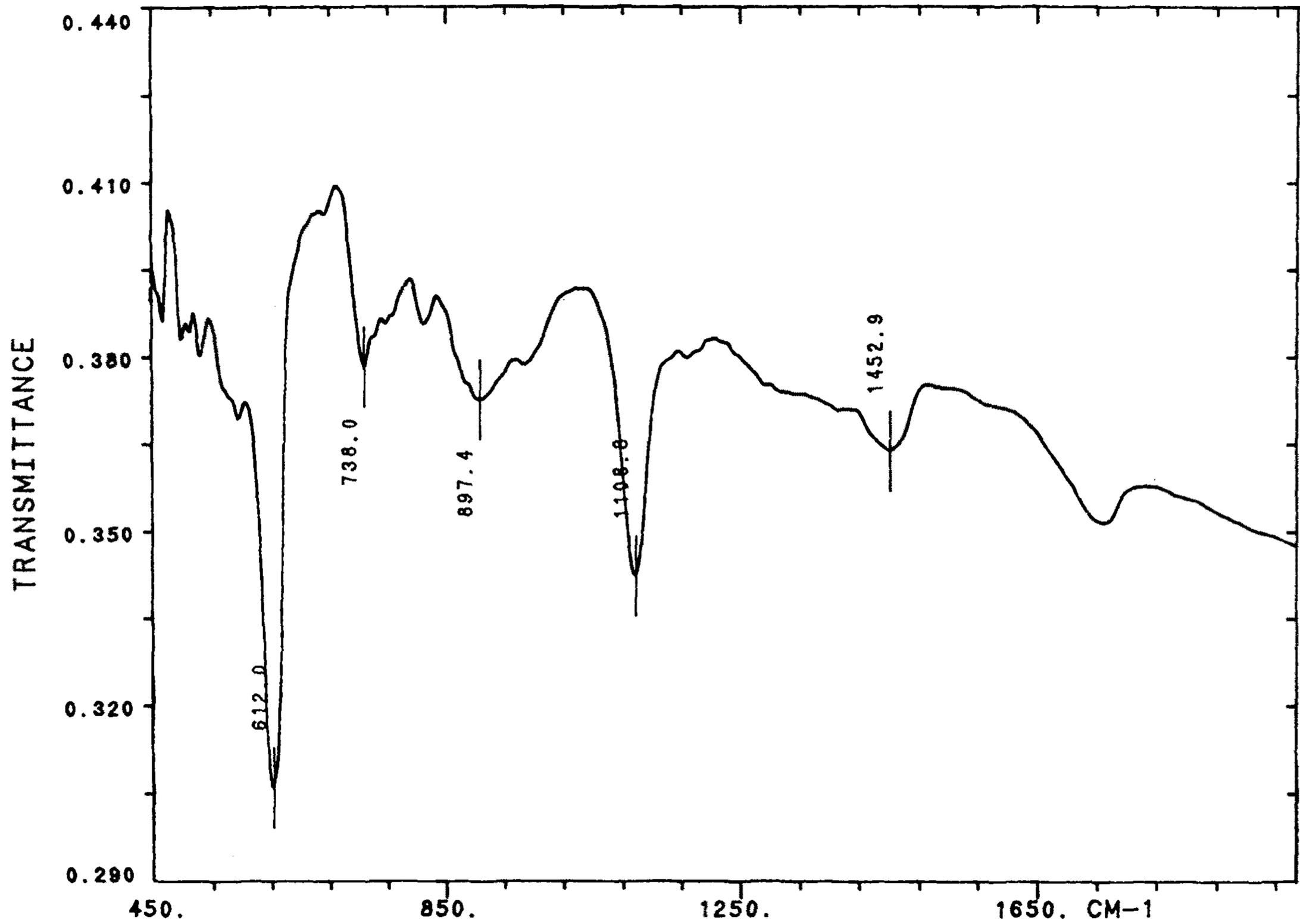


그림 2.1 100 keV의 N₂⁺이온이 5×10¹⁶/cm² 주입된 Si의 transmittance FTIR 스펙트럼

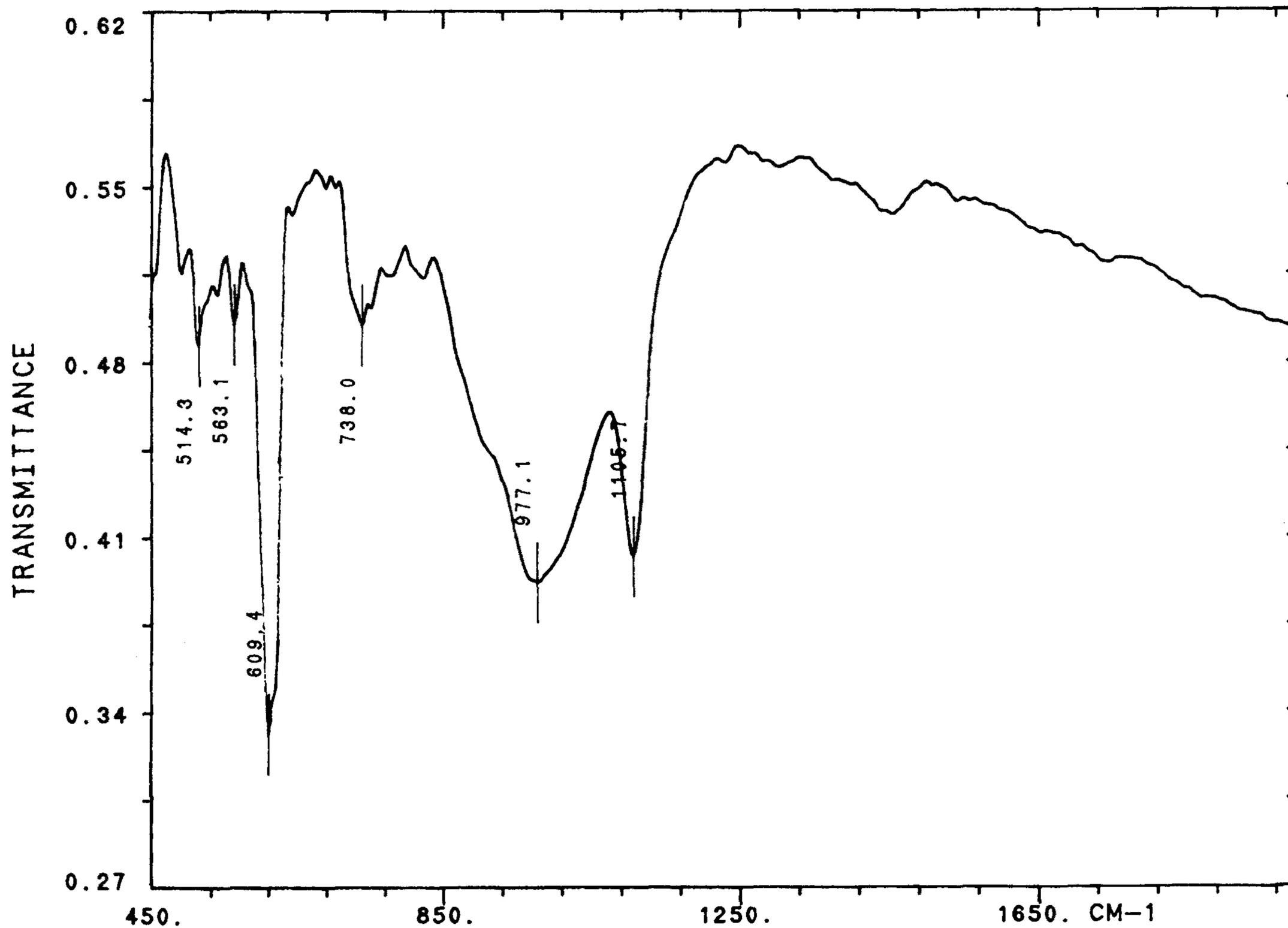


그림 2.2 100 keV의 N₂⁺이온이 5×10¹⁷/cm² 주입된 Si의 transmittance FTIR 스펙트럼

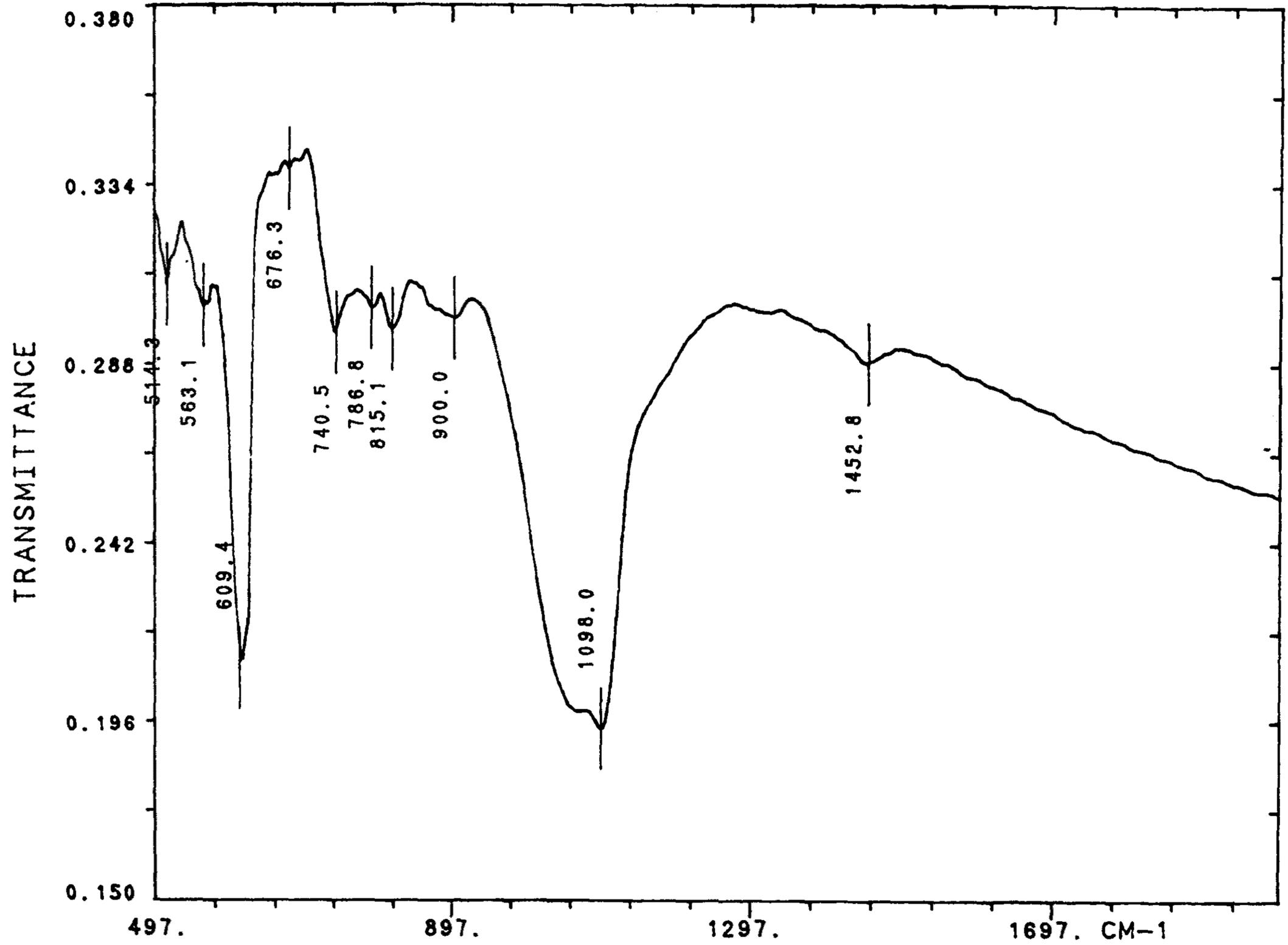


그림 2.3 100 keV의 N_2^+ 이온이 열적으로 절연된 상태에서 $5 \times 10^{16}/cm^2$ 주입된 Si의 transmittance FTIR 스펙트럼

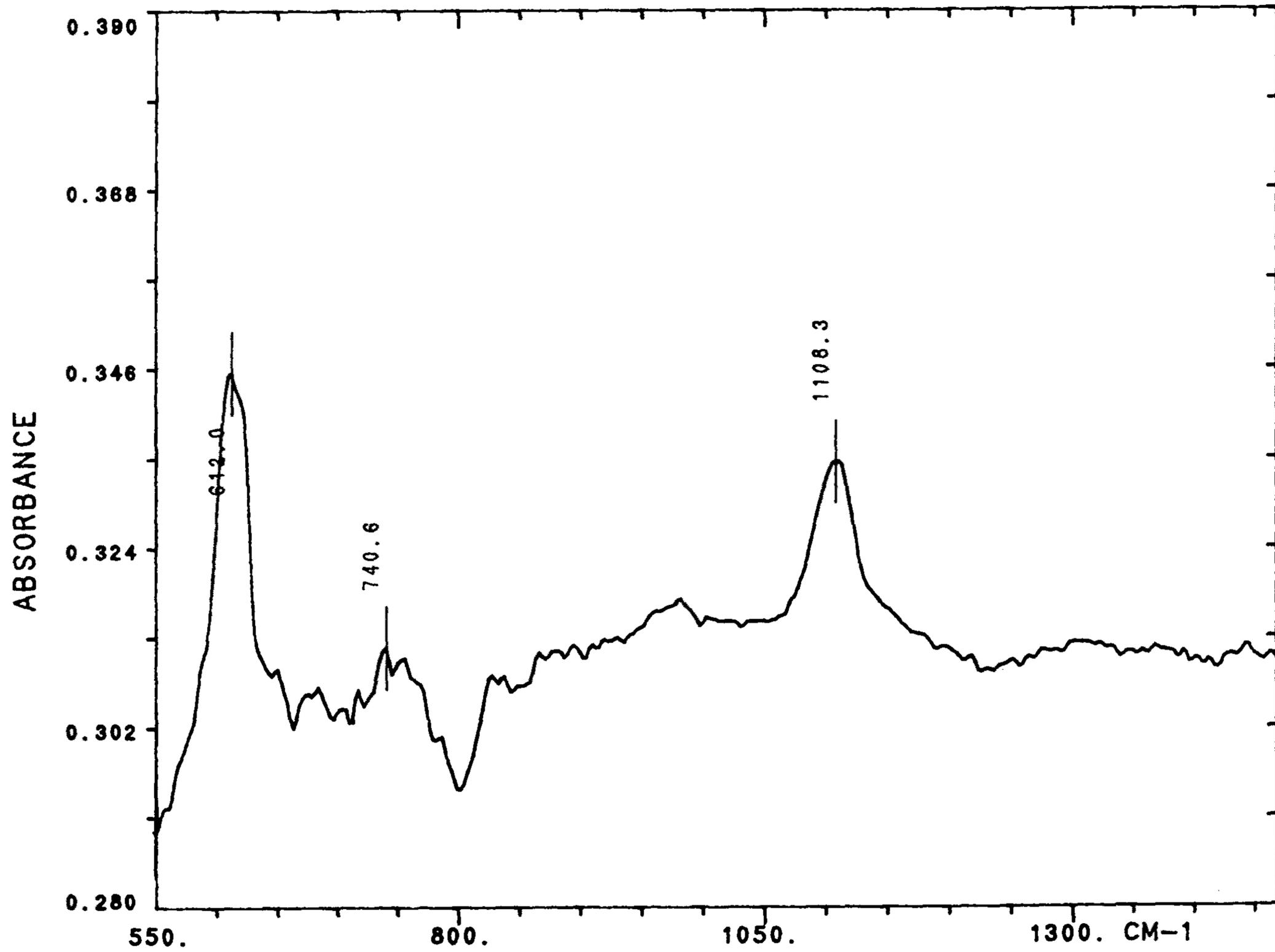


그림 2.4 100 keV의 N₂⁺이온이 5×10¹⁶/cm² 주입된 Si의 reflectance FTIR 스펙트럼

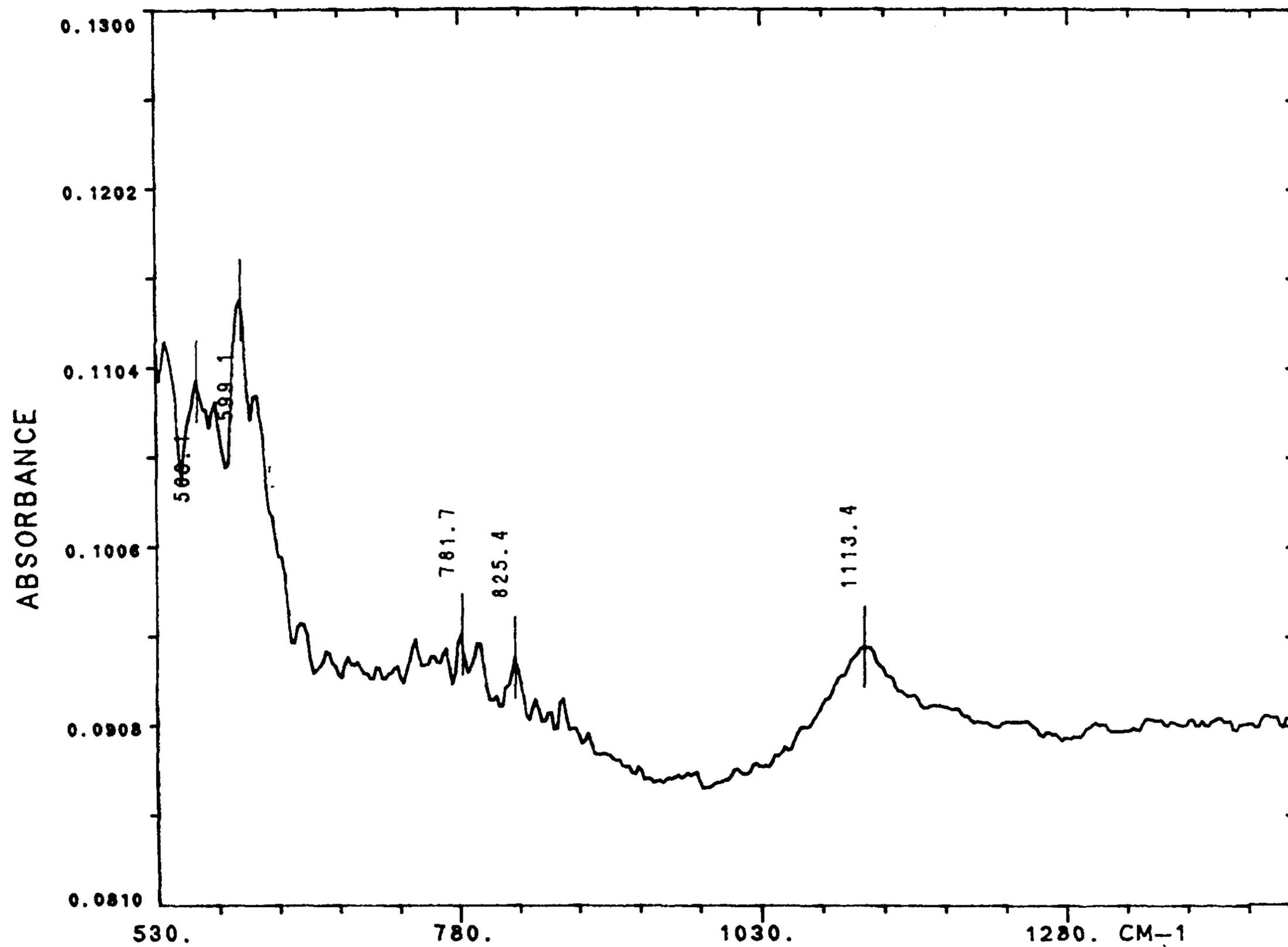


그림 2.5 100 keV의 N₂⁺이온이 5×10¹⁷/cm² 주입된 Si의 reflectance FTIR 스펙트럼

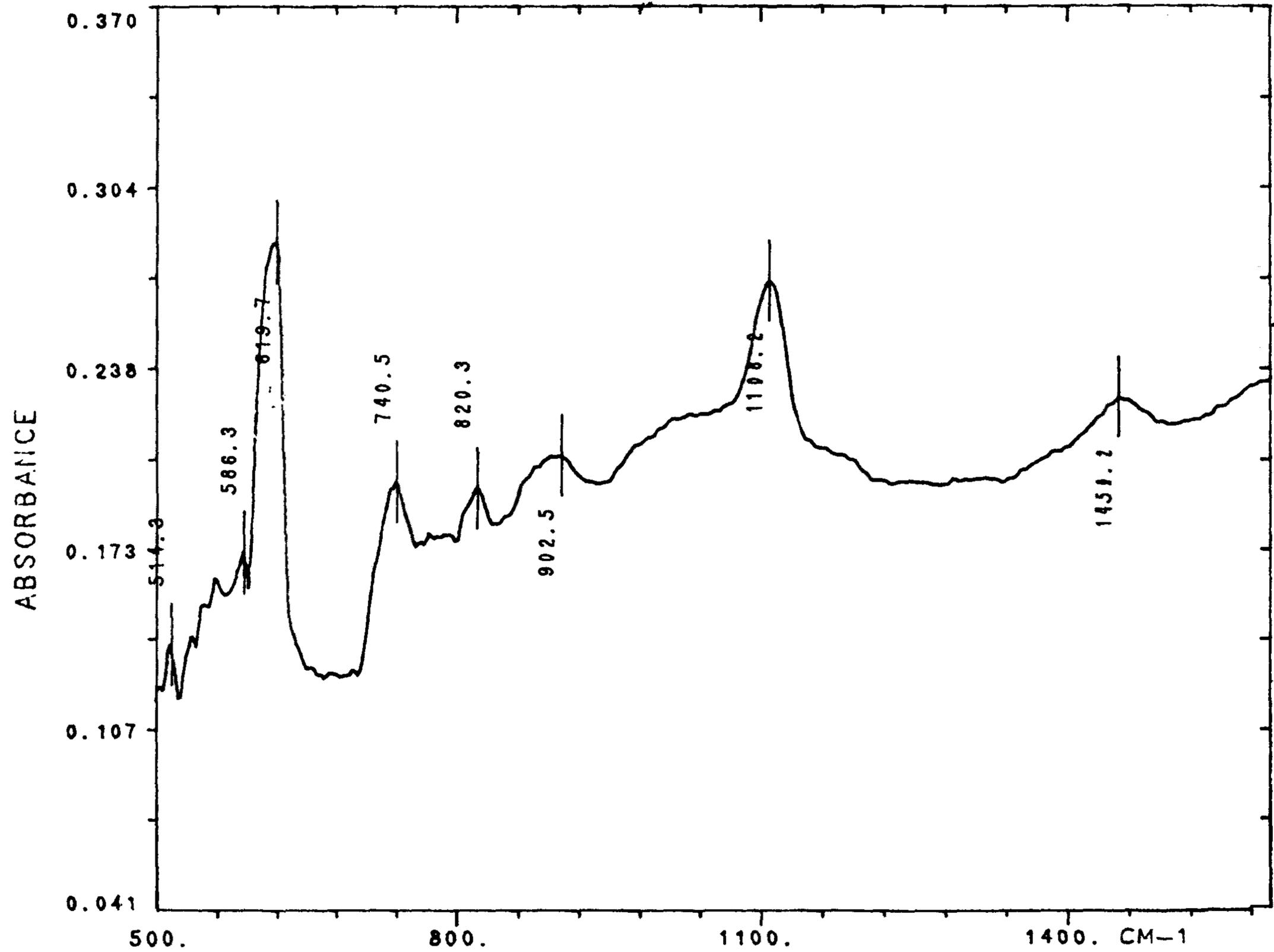


그림 2.6 100 keV의 N_2^+ 이온이 열적으로 절연된 상태에서 $5 \times 10^{17}/cm^2$ 주입된 Si의 reflectance FTIR 스펙트럼

제 3 장 질소이온이 주입된 스테인레스 철강의 마모궤적의 AES 분석

내마모성 향상 연구에 앞서 마모에 관한 기초 이론을 살펴보면 다음과 같다. 마모와 관련된 기본적인 상대운동의 종류는 미끄럼, 구름, 충격, 진동, 흐름의 5가지이며 대부분의 상대운동은 이들 기본적인 움직임이 홀로 나타나거나 둘 이상이 같이 나타나는 형태이다. 마모기구에는 표면피로, 연삭, 응착+전단, 부식마모 (tribo-chemical wear)의 4가지가 있다. 실제 상황에서는 어느 한가지 마모기구가 홀로 나타나거나 둘 이상이 같이 나타나는 형태이다. 이들 마모기구를 간단히 설명하면 아래와 같다. 이 가운데서 표면피로와 연삭은 주로 응력과 관계되는 것이고 응착 및 부식에서는 재료의 특성이 비교적 크게 작용한다.

(가) 표면피로마모 : 표면에서의 반복접촉에 의한 피로 때문에 균일이 생겨 일어나는 마모

(나) 연삭 마 모 : 단단한 면의 돌기나 (asperity) 경질입자의 절삭작용에 의해 일어나는 마모

(다) 응착 마 모 : 접촉부에서 생긴 응착부분의 전단에 의해 생기는 마모

(라) 부식 마 모 : 분위기나 윤활제의 부식작용과 마찰의 기계적 작용이 같이 일어나면서 생기는 마모

그림 3.1은 마모기구의 종류와 상대운동의 형태를 나타낸 것이며 표 3.1은 마모기구의 종류에 따라 일어나는 마모과정 및 마모표면의 형상을 정리한 것이다.

표 3.1 마모기구에 따른 마모과정의 종류 및 마모표면의 형상

마모기구	마 모 과 정		
	마모물체 및 마모면	이 동	변 화
표면피로 연삭	피로변형	파괴	균열, 공식(pits) 긁힌자국, 패인자국, 줄무늬모양 패인자국
응착	변형	파괴 (Transfer fracture)	원추모양(cone), 얇은조각(flakes), 공식(pits)
부식	변형	파괴 Adsorption fracture)	반응생성물(얇은 막, 부스러기)

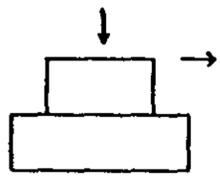
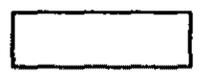
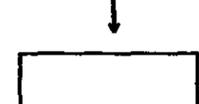
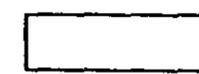
마모시스템 구성	상 대 운 동	마 모 기 구	응 력		응력+재료	
			표면피로	연삭	응착	부식마모
고체/고체-건조-윤활		미끄럼(sliding)		미끄럼마모		
		구름(rolling)		구름마모		
		때림(impact)		때림마모		
		진동(oscillation)	fretting	마모		
고체/액체		흐름(flow)	침식			
고체/액체+가루		흐름(flow)	침식			

그림 3.1 마모기구의 종류 및 상대운동의 종류

표면피로는 주로 반복접촉이 일어나는 구름접촉시스템, 즉 볼 베어링 같은데서 잘 나타난다. Hertz의 계산결과에 따르면 두 물체가 접촉할 때 최대 전단응력은 표면이 아니라 표면에 가까운 물체의 내부에서 나타난다. 따라서 베어링의 내륜이나 외륜의 어느 한곳을 기준으로 보면 계속적으로 볼이 지나 가면서 전단응력을 반복적으로 받게 되어 결국 피로 현상에 의해 균열이 생기고 이것이 커져서 떨어져 나가게 된다.

연삭마모 (abrasive wear)는 크게 2가지 물체가 작용하는 경우와 3가지가 작용하는 경우로 나눌 수 있다. 이 마모기구(구)는 마모로 인한 손실의 원인 가운데 50 %를 차지할 정도로 많이 나타나는 것이며 미세 전단 (micro-cutting)에 의한 변형이 주요 기구이다. 연삭 마모때의 마찰계수는 표 3.2와 같이 미끄럼 마모보다 대략 1,000배 정도 크다. 따라서 연삭마모는 다른 마모에 비해 비교적 마모속도가 빠르고 이로 인한 손실도 크다. 연삭마모에서는 마모 부스러기나 연삭제의 경도가 매우 중요한데 마모손실을 줄이려면 재료의 경도가 연삭제나 마모 부스러기의 경우보다 1.3배 이상이어야 한다.

응착마모는 재료의 상호작용이 중요한 요소로 작용하는 마모기구이다. 응착은 Vander waals 힘과 1 nm 정도의 거리에서 작용하는 강한 표면력에 의해 나타난다. 응착의 원인이 되는 힘의 종류에서 알 수 있듯이 금속의 표면이 산화막으로 덮여 있지 않으면 응착이 더욱 잘 일어난다. 따라서 응착마모는 진공중에서 잘 일어나며 재료의 특성이 중요하게 작용하는 마모기구이다. 응착마모는 응착이 일어난 부분에서 전단등에 의한 파괴가 일어나면서 재료가 옮겨 붙거나 마모부스러기가 생겨 일어난다.

표 3.2 연삭마모 계수

	연 마 제 크 기	마 찰 계 수
2-body	~ 100 μm	1×10^{-1}
3-body	~ 100 μm	5×10^{-2}
4-body	$\leq 1 \mu\text{m}$	$10^{-7} \sim 10^{-4}$

부식마모 (tribo-chemical wear)는 앞서의 3가지 마모기구가 고체의 접촉에 의해서 나타나는 것인데 비해 주위환경, 즉 분위기가 제3의 요소로서 작용한다는 점이 다르다. 일반적으로 2개의 접촉면이 먼저 주위 분위기와 반응하여 산화물, 염화물 등의 반응 생성물이 표면에 생기고 이들이 서로 접촉하면서 반응층이 깨져나가고 마모부스러기가 생기며 새로운 표면이 나타나면서 위의 과정이 반복되어 일어난다. 마모기구 가운데서 가장 복잡한 현상이며 시험도 어려울 뿐아니라 시험결과의 해석도 쉽지 않다.

이온주입에 의한 표면개질의 주요 응용분야 가운데 하나는 내마모성의 향상이다. 그러나 왜 이온주입에 의해 내마모성이 향상되는가에 대해서는 아직도 이론이 분분하다. 한 예로서 이온주입시 주입 깊이는 1 μm 을 넘지 못하는데 마모에 의해 표면이 1 μm 이상 닳아 없어졌어도 이온주입에 의해 개선된 내마모 특성이 계속 유지되는 현상은 제대로 설명되어 있지 못하다. 이온주입된 원소들이 내부로 확산되어 나간다거나 재료표면의 가공경화 현상에 의한 것이라던가 등이 제안되고 있으나 어느 하나도 확실히 설명을 못하고 있다. 그러나 한가지 분명한 것은 이온주입에 의해 표면층의 경도가 상승한다는 점이다. 이온주입기술을 금형의 수명연장시험에 직접 활용하기 위하여 2차년도에는 스텐레스강에 대해 질소이온 주입에

의한 내마모 특성 시험을 수행하였다. 질소이온에 의한 스테인레스강의 내마모 특성 개선은 그 효과가 있다는 주장과 없다는 주장이 맞서고 있는 상태이다.

본 연구에서는 질소이온을 주입시킨 스테인레스강으로 구름접촉피로 수명 시험을 하였는데 질소이온을 주입시킨 것이 효과가 있는 것으로 나타났다. 표면분석 결과로는 주입된 질소원자가 마모가 진행됨과 동시에 하부층으로 확산되어 나가는 것으로 나타났다. 3차년도에는 실제로 금형에 직접 이온 주입을 하여 산업현장에서 수명시험을 거칠 예정이다. 특히 미끄럼이 크게 작용하는 인발금형 등에서 효과가 클 것으로 예측되어 이러한 금형을 선정하여 시험하고자 한다.

본 연구 과제의 일차년도에 수행된 질소 이온이 주입된 스테인레스 강 of 내마모 특성의 향상에 대한 연구 결과가 그림 3.2에 참고로 주어져 있다. 스테인레스강에 (SUS304) 질소이온을 주입한 뒤에 머프럼 마모시험을 하였다. 마모율은 마모가 일어난 부분의 폭으로 나타내었다. 그림 3.2는 질소 이온을 주입한 것과 주입하지 않은 것의 시험결과인데 질소이온을 주입한 것이 내마모성을 증가시키는데 크게 기여 했음을 알 수 있다. 그러나 질소이온 주입량의 차이에 의한 내마모성의 변화는 주입한 것과 안한것의 차이에 비하면 무시할 수 있을 정도로 작다. 질소이온을 실험범위내에서는 많이 주입할 수록 내마모성이 증가하였다. 이러한 내마모 특성 향상 기구의 연구를 위해, 질소 이온 주입을 하지 않은 스테인레스 강 of 표면과 각각 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 과 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 의 질소 이온이 주입된 스테인레스 강 of 표면의 마모된 부위의 AES분석을 수행하였다. 특히 kinetic energy 510eV의 O KL $^{23}\text{L}_{23}$ Auger 피이크에 주의하여 AES 스펙트럼을 살펴보면 그림 3.3-1에서

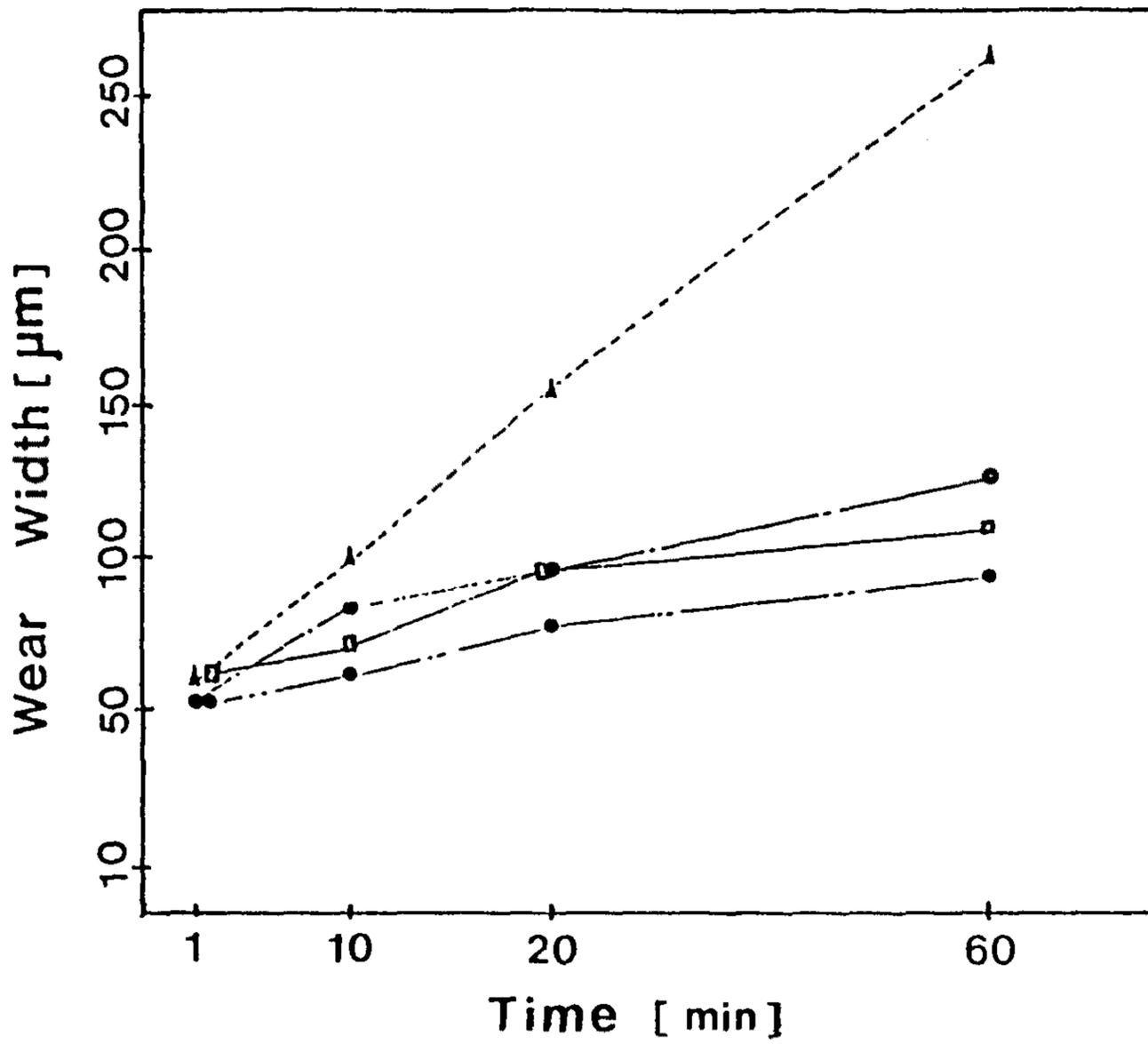


그림 3.2 질소 이온 주입에 따른 내마모성 향상

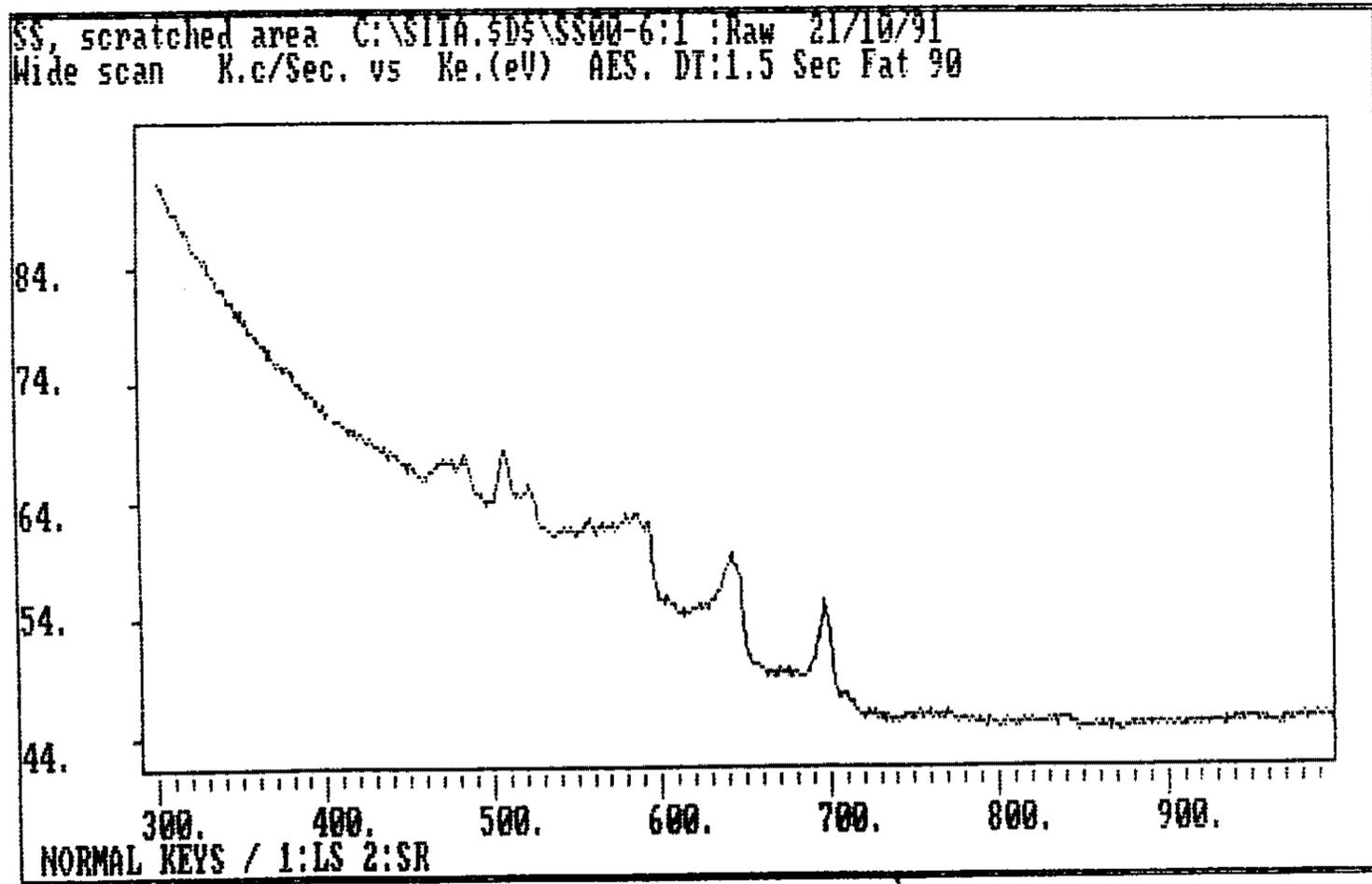
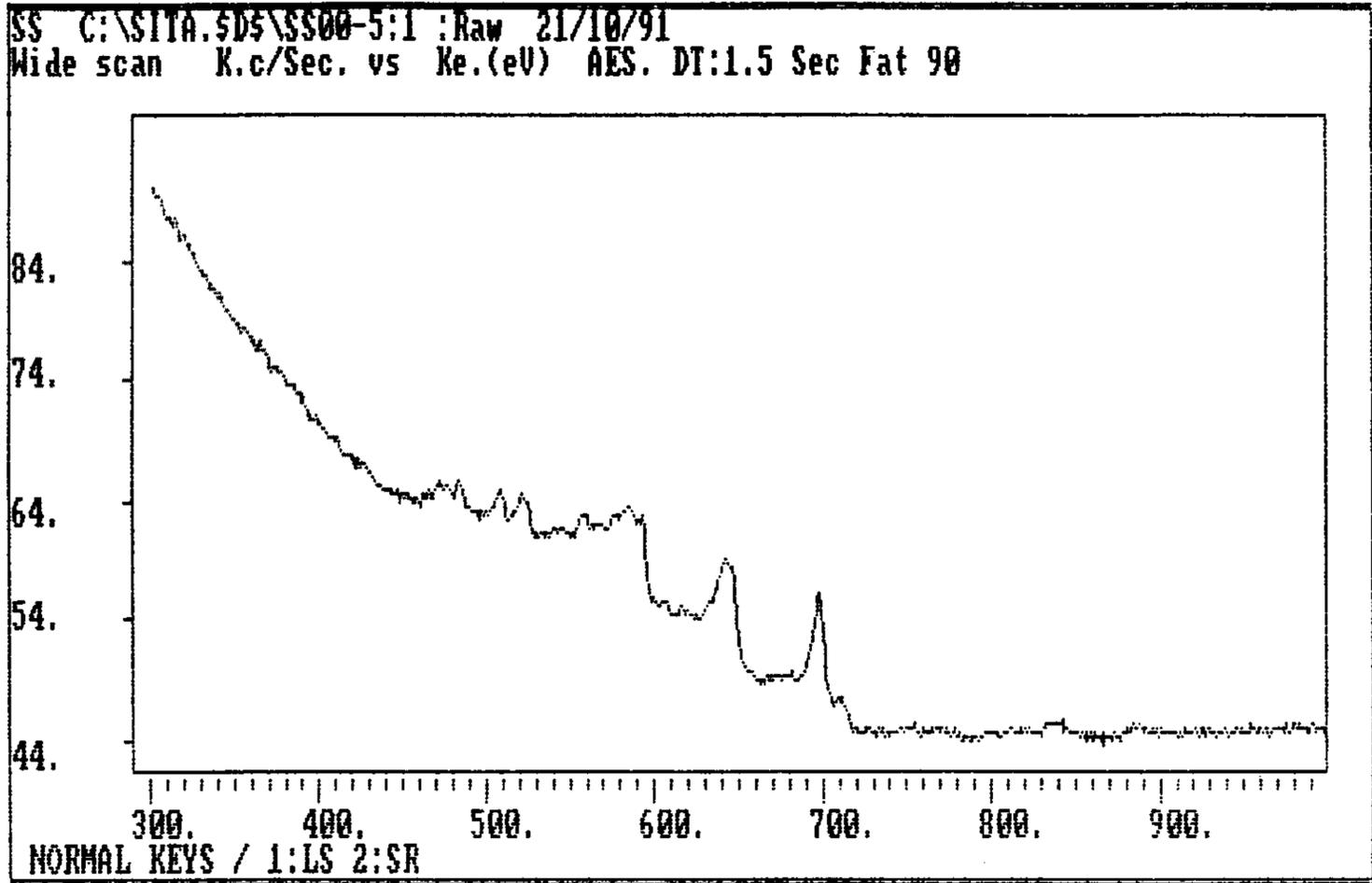


그림 3.3-1 이온 주입이 안된 스테인레스강의 AES 스펙트럼(위)과 같은 시료의 마모된 부위의 AES 스펙트럼

는 마모과정에서 산화막이 생성되고 있음을 보여준다. 그림 3.3-2에서와 같이 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 질소 이온이 주입된 스테인레스강에서는 kinetic energy 378eV의 N $KL_{23}L_{23}$ Auger 피이크가 관찰된다. 질소이온이 주입된 스테인레스 철강 표면의 경우 마모에 의하여 산화막의 생성이 더욱 증가되었음을 보여준다. 표면의 질소 농도는 산화막이 형성되는 것과 반대로 감소함을 Auger 스펙트럼으로부터 알 수 있다.

그림 3.4에서는 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 의 질소 이온이 주입된 스테인레스강에서도 마모에 의하여 산화막의 생성이 그림 3.3에서의 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 질소 이온이 주입된 스테인레스강에 비하여 더욱 증가되었음을 보여주며 이 산화막의 두께는 AES depth profiling에 의하면 약 30nm인것으로 추측된다. 그림 3.4-2는 질소이온 주입한 시편을 10분동안 sputtering한 뒤에 시편의 표면과 마모부분의 표면을 분석한 결과이다. 이온주입후 sputtering만 한 표면에서는 N의 peak가 관찰되나 마모부분에서는 N의 peak이 약해진 것을 알 수 있다. 이 질소 peak와는 달리 산소 peak는 더욱 높아졌는데 이것은 마모 부분에서 산화물이 많이 생겼음을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 따라서 내마모성의 증가는 산화물의 형성에 의한 윤활작용에 기인한 것으로 추정할 수 있다. 이온주입을 안한 시편의 마모부분을 보면 폭이 넓고 응착마모가 주요 마모기구임을 알 수 있다. 그러나 이온주입을 한 시편의 경우는 표면경도가 상승되어 응착마모가 일어나지 않고 따라서 산화물이 그대로 마모면에 붙어 있어 마모부분의 폭이 넓어지지 않게 된 것으로 볼 수 있다.

그림 3.3과 3.4에서와 같이 질소 이온 주입에 의한 내마모성 향상을 표면 산화막의 형성과 관련되어 있음을 보여준다. 산화막은 adhesive bonding을

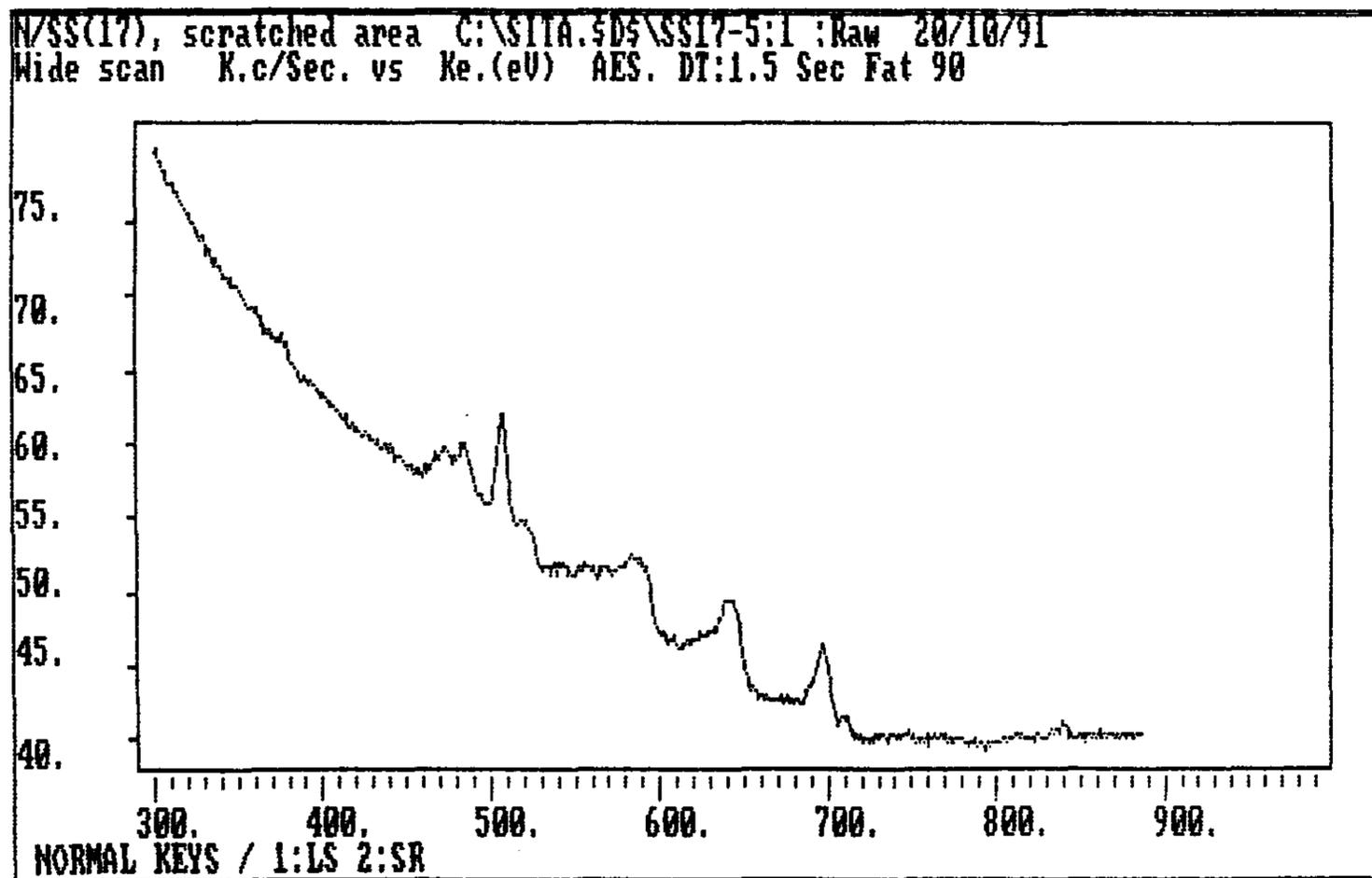
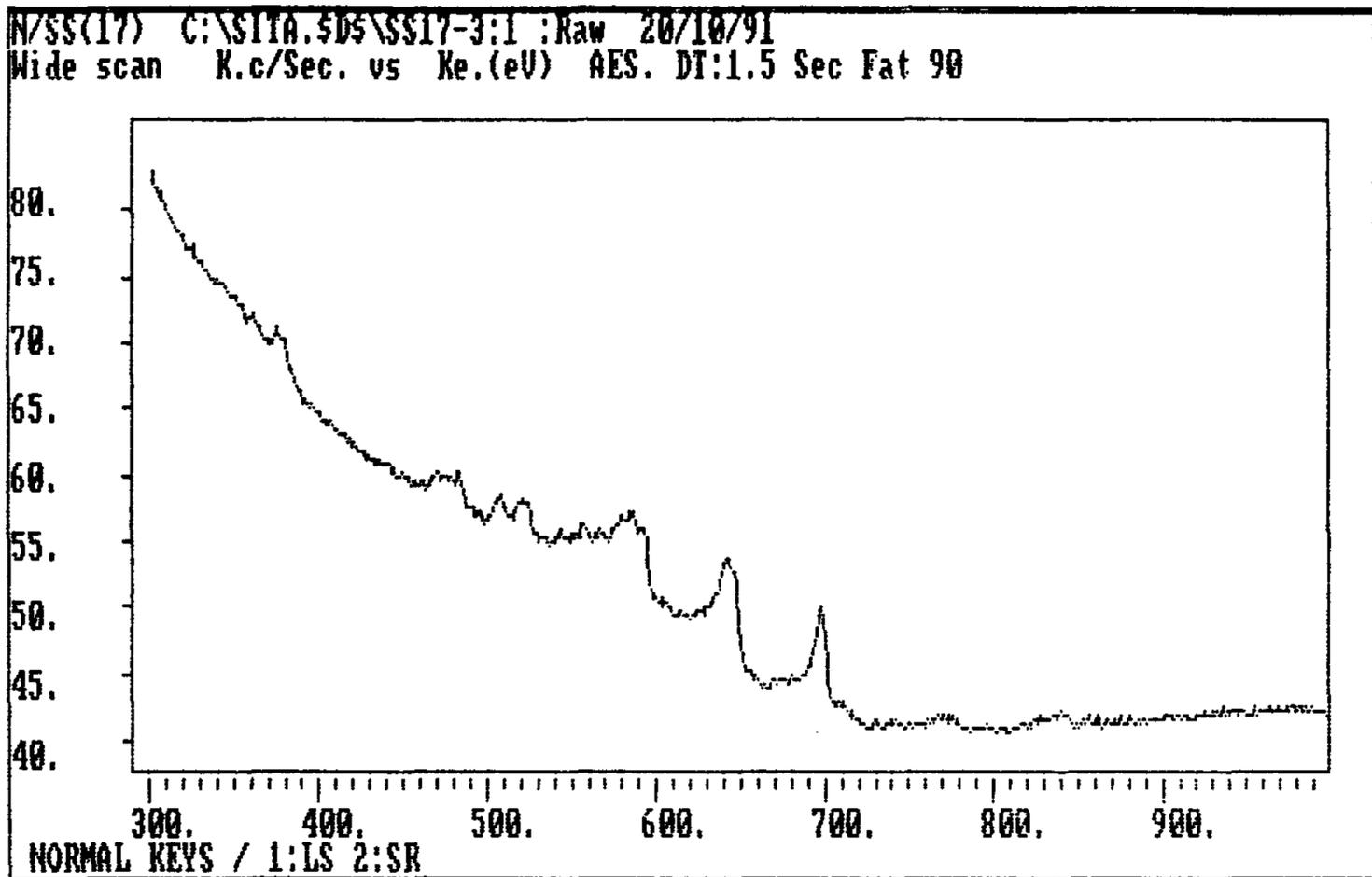


그림 3.3-2 100 keV의 N_2^+ 이온이 $5 \times 10^{16}/cm^2$ 이온 주입된 스테인레스강의 AES 스펙트럼(위)과 같은 시료의 마모된 부위의 AES 스펙트럼

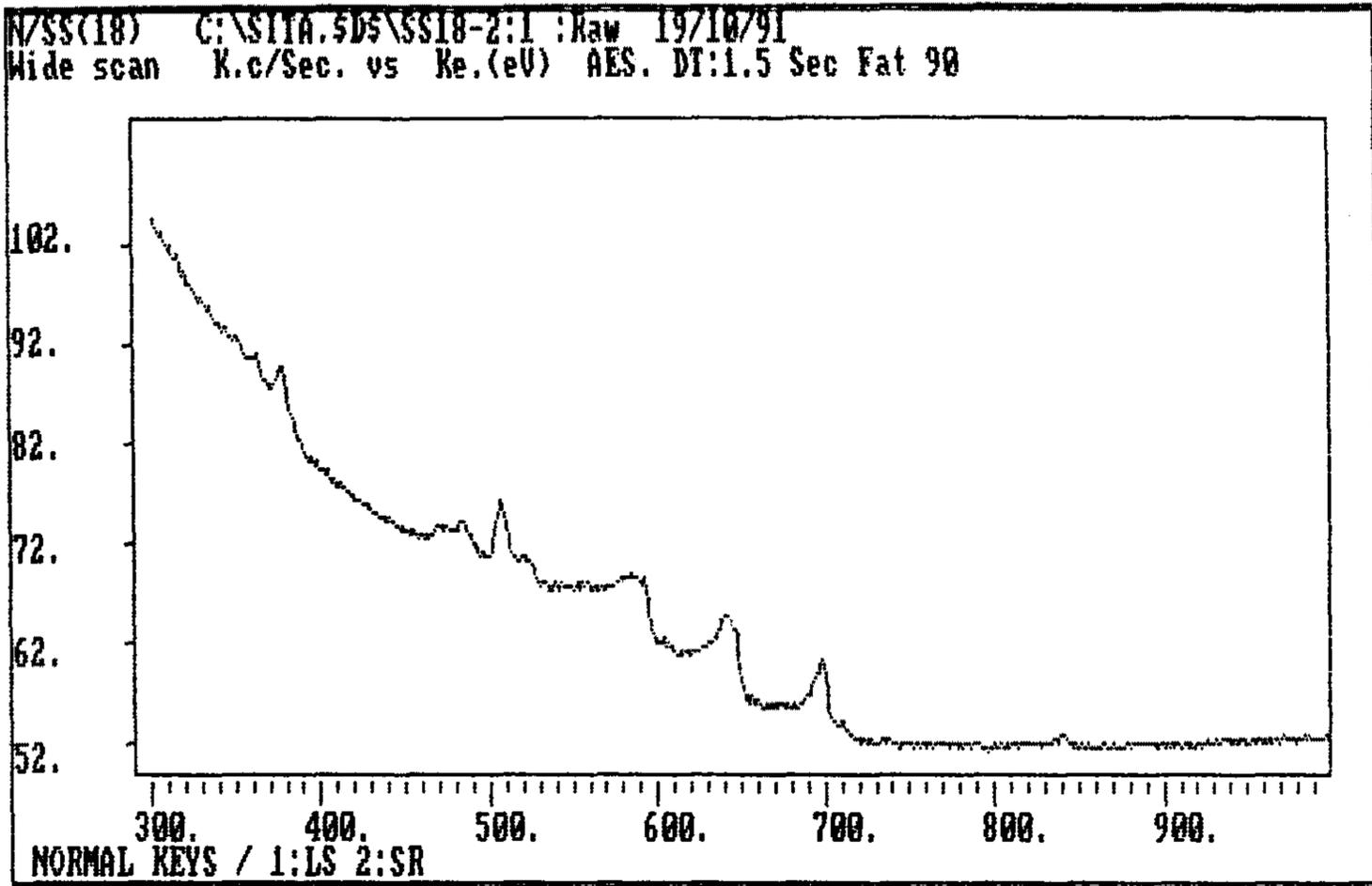


그림 3.4-1 100 keV의 N_2^+ 이온이 $10^{16}/cm^2$ 이온 주입된 스테인레스강의 AES 스펙트럼

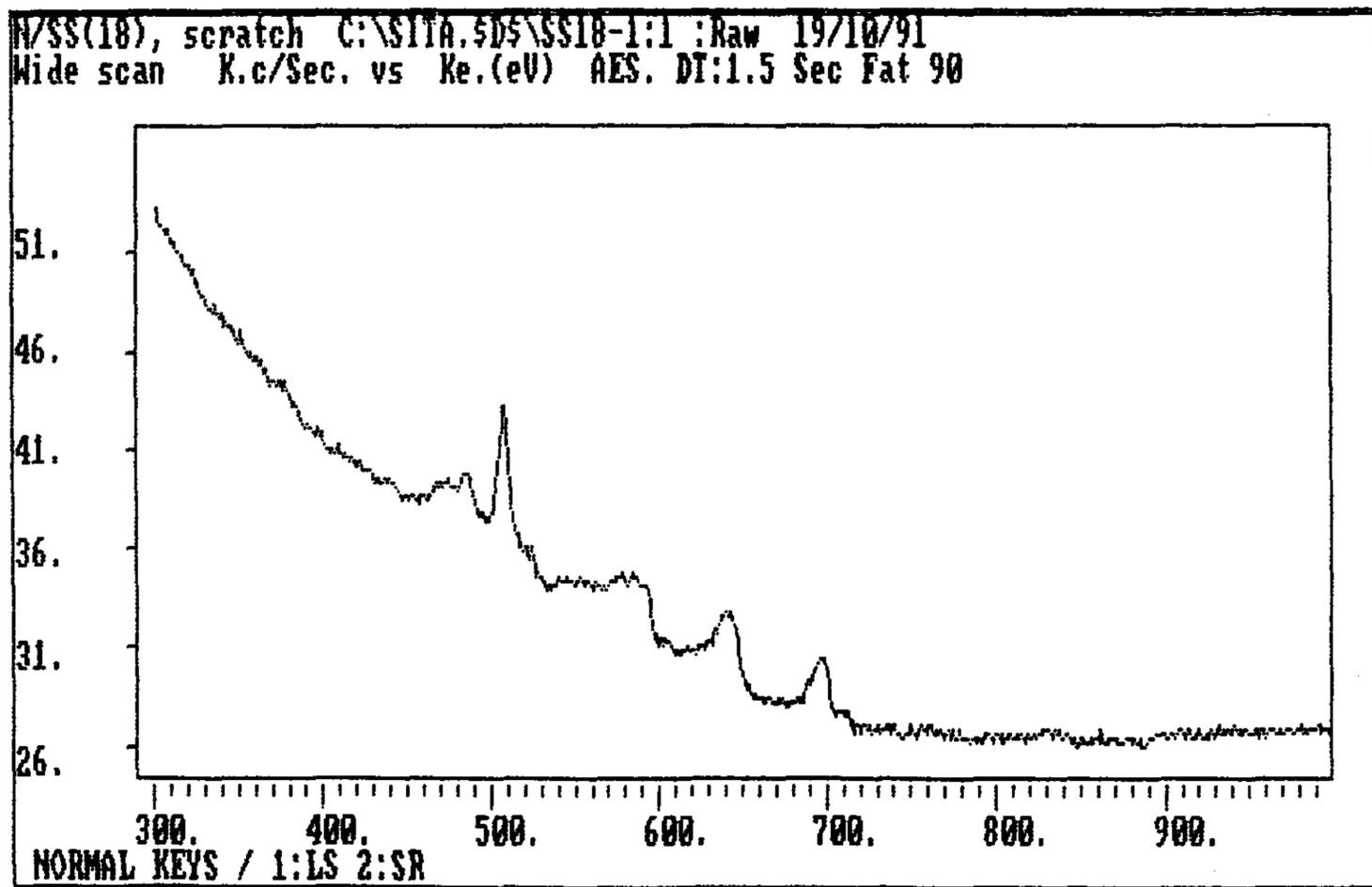


그림 3.4-2 같은 시료의 마모된 부위의 10분 스퍼트링 후의 AES 스펙트럼

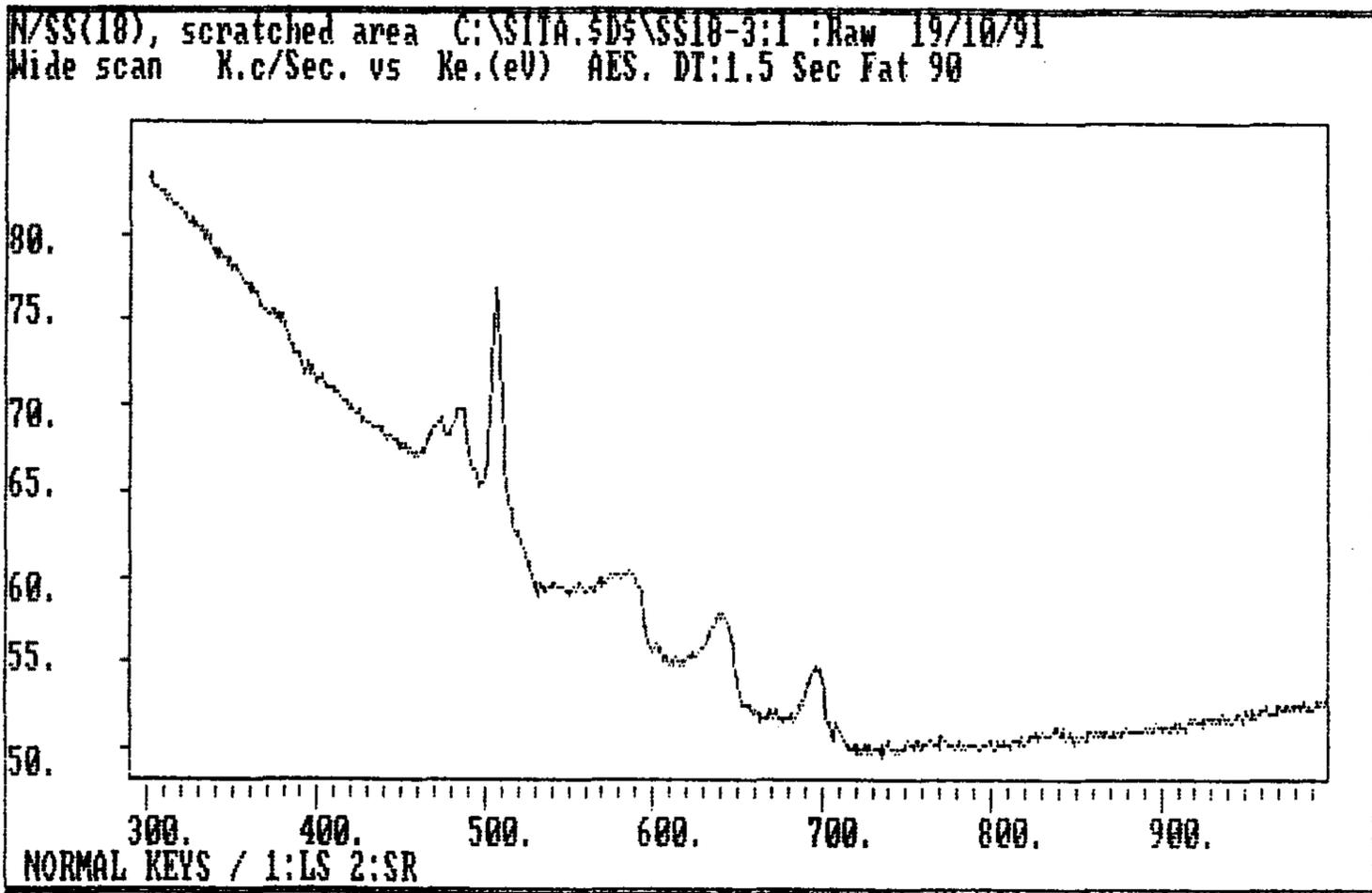


그림 3.4-3 같은 시료의 마모된 부위의 50분 스퍼트링 후의 A

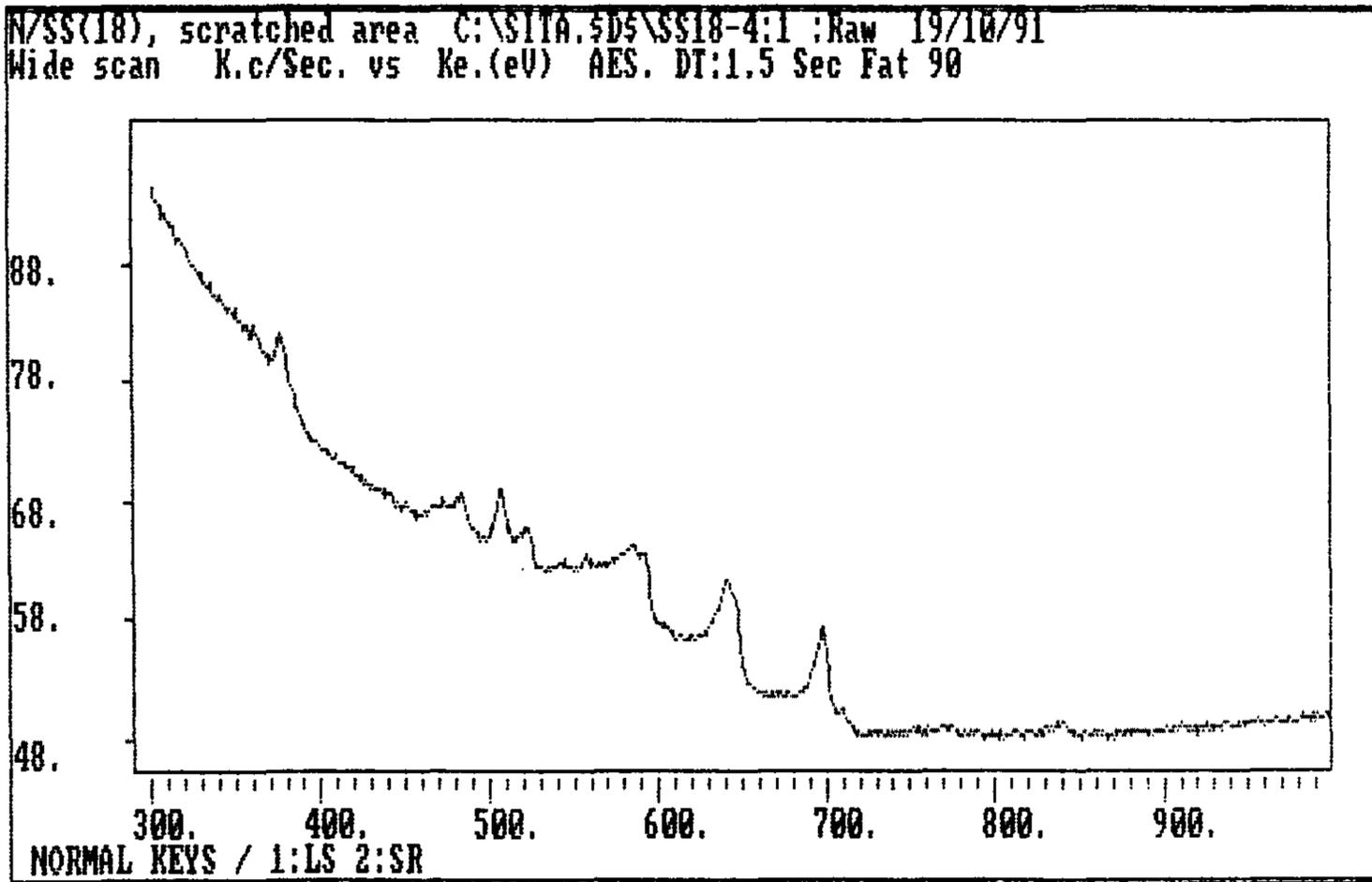


그림 3.4-4 같은 시료의 마모된 부위의 110분 스퍼트링 후의 AES 스펙트럼

억제하고 일종의 고체 윤활의 역할을 수행하여 마찰력을 감소시켜 내마모성을 향상시키는 것으로 생각된다. 그림 3.4에서 볼 수 있는 흥미로운 현상은 표면에 이온 주입된 질소들이 마모에 의하여 표면에 산화막층이 형성되면서 그림 3.4-2에서와 같이 표면으로 부터 사라지지만 그 산화층 아래에는 여전히 질소가 많이 남아 있다는 것이다. 이 질소들이 표면에 존재했던 질소 원자들이 마모과정에서 산화층 아래로 확산되어 온 것인지 아니면 100 keV의 N_2^+ 질소 이온 주입시 projected ion range가 50nm 정도이므로 30nm로 추정되는 산화막층 아래로 이온 주입된 질소 이온인지는 아직 확실하지 않다. 질소이온의 확산되어 들어간다는 것은 주입된 질소이온중 일부는 질화물을 만들 수도 있으나 침입형 원소로 존재하면서 내부로 확산되어 들어가는 질소원소도 상당하다는 것을 뜻하는 것이다. 질화물과 침입형 질소원소 모두 존재의 강화기구에 모두 기여하며 위의 결과들로 미루어 초기에는 질화물과 침입형 질소원소 모두 내마모 특성 개선에 기여하나 표면층이 마모되어 없어지면서 질소원소가 내부로 확산되고 이에 의한 내마모 특성의 개선이 유지되는 것으로 판단된다. 그러나 실제 질화물이 초기 표면층에 존재하는지, 마모 시험에 의해 상승되는 표면 온도로 인하여 질소원소가 내부로 확산되어 들어간 것인지 등에 대한 확인실험을 보다 더 수행할 필요가 있다. 우선적으로 TEM을 이용한 표면층 미세구조의 관찰과 sputtering을 더 지속적으로 하면서 질소이온의 깊이에 따른 분포도를 마모면과 그렇지 않은면에 대한 비교 결과를 얻는 것이 필요하다.

만일 확산된 질소 이온인 경우 이는 이온 주입층보다도 훨씬 더 깊이 마모가 진행되어도 내마모특성 향상 효과가 남아 있다는 보고를 한 여러

실험 결과들을 잘 설명해 줄 것이라 생각된다. 이에 대한 추가 실험을 3차년도에 진행할 예정이다.

제 4 장 질소 이온이 주입된 실리콘의 X-ray emission spectroscopy와 spectroscopic ellipsometry 분석

X-ray emission spectroscopy는 기존의 EPMA (electron probe microanalyzer)에 analyzing crystal이 아니라 $R=2-6$ m의 고분해능의 diffraction grating을 부착하여 파장이 2 nm 이상의 soft X-ray 영역에 까지 0.1 eV-2.4 eV의 고분해능과 수 μm 의 spatial resolution을 가지면서 시료의 원소 조성 뿐만 아니라 고체의 전자구조와 화학결합 상태에 관한 분석을 할 수 있는 새로운 분석 방법이다. 본 실험중 X-ray spectroscopy 측정은 Institute of Meta Physics, Ural Division, Russia Academy of Science의 Dr. E.Z. Kurmaev와 공동연구로 진행되었다.

$10^{16}/\text{cm}^2$, $10^{17}/\text{cm}^2$, $10^{18}/\text{cm}^2$ 의 질소 이온이 주입된 Si을 X-ray emission spectroscopy로 분석하였다. X-ray spectroscopy의 Si $L_{2,3}$ line은 2p-3s transition에 의한 것으로 3s valence band의 density of state에 관한 정보를 얻을 수 있다. 또한 X-ray spectroscopy에 사용되는 전자의 가속전압을 변화시키면 sampling depth를 변화시키면서 각 원소의 전자구조를 알 수 있다. 2.5 keV에서 8 keV로 전자의 가속에너지를 변화시키면 0.15 μm -1.2 μm 에 걸친 깊이에 대하여 분석이 가능하다.

그림 4.1에서와 같이 $10^{16}/\text{cm}^2$, $10^{17}/\text{cm}^2$ 의 질소 이온이 주입된 Si의 경우 X-ray spectroscopy 측정에 의하면 bare silicon의 고유한 3 peak 구조가 약간 깨어지는 것을 볼 수 있다. 특히 probe depth가 0.4 μm 정도인 가속 전압 4 keV에서 심하여 표면 층이 질소 이온 주입에 의하여 비정질화

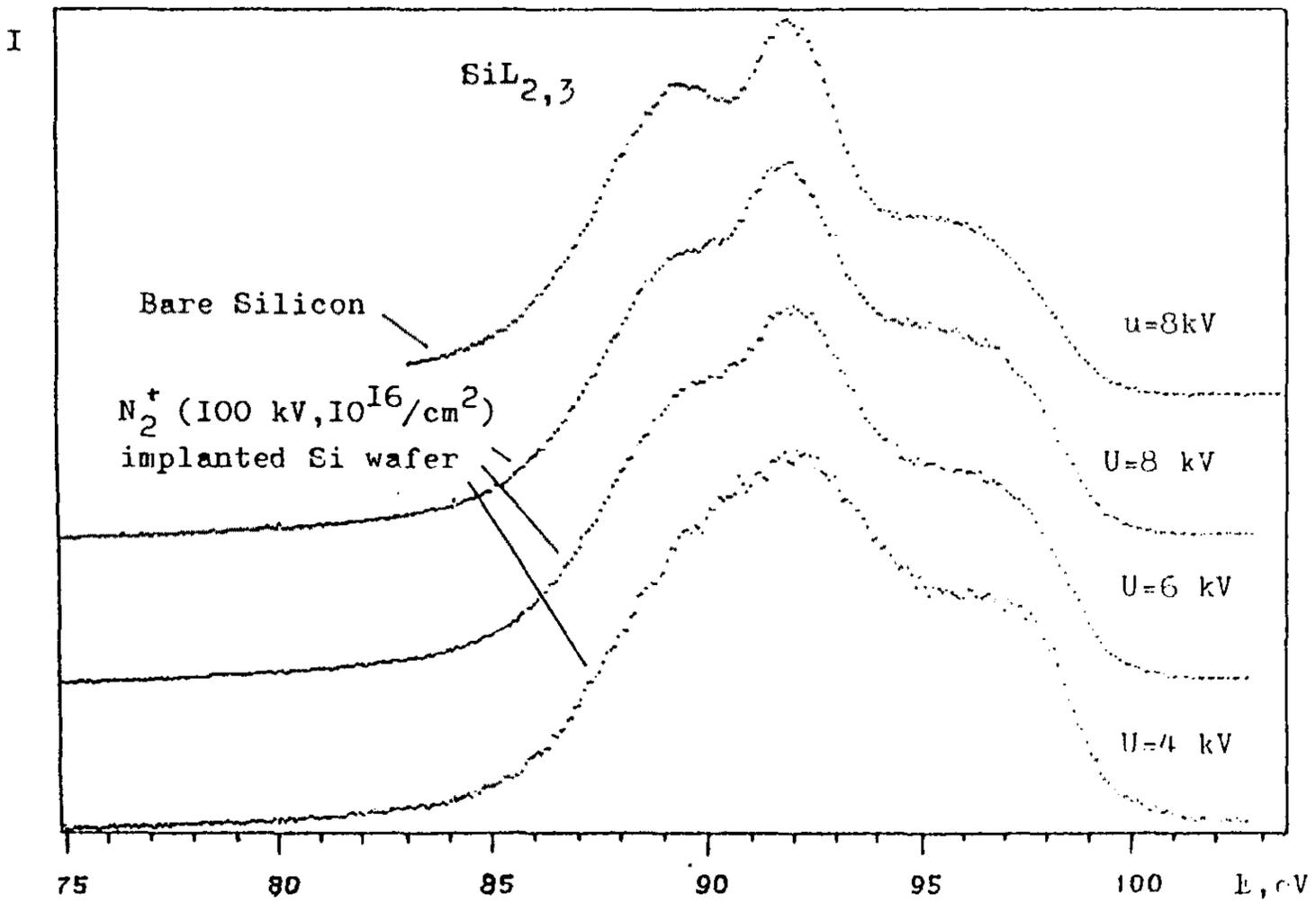
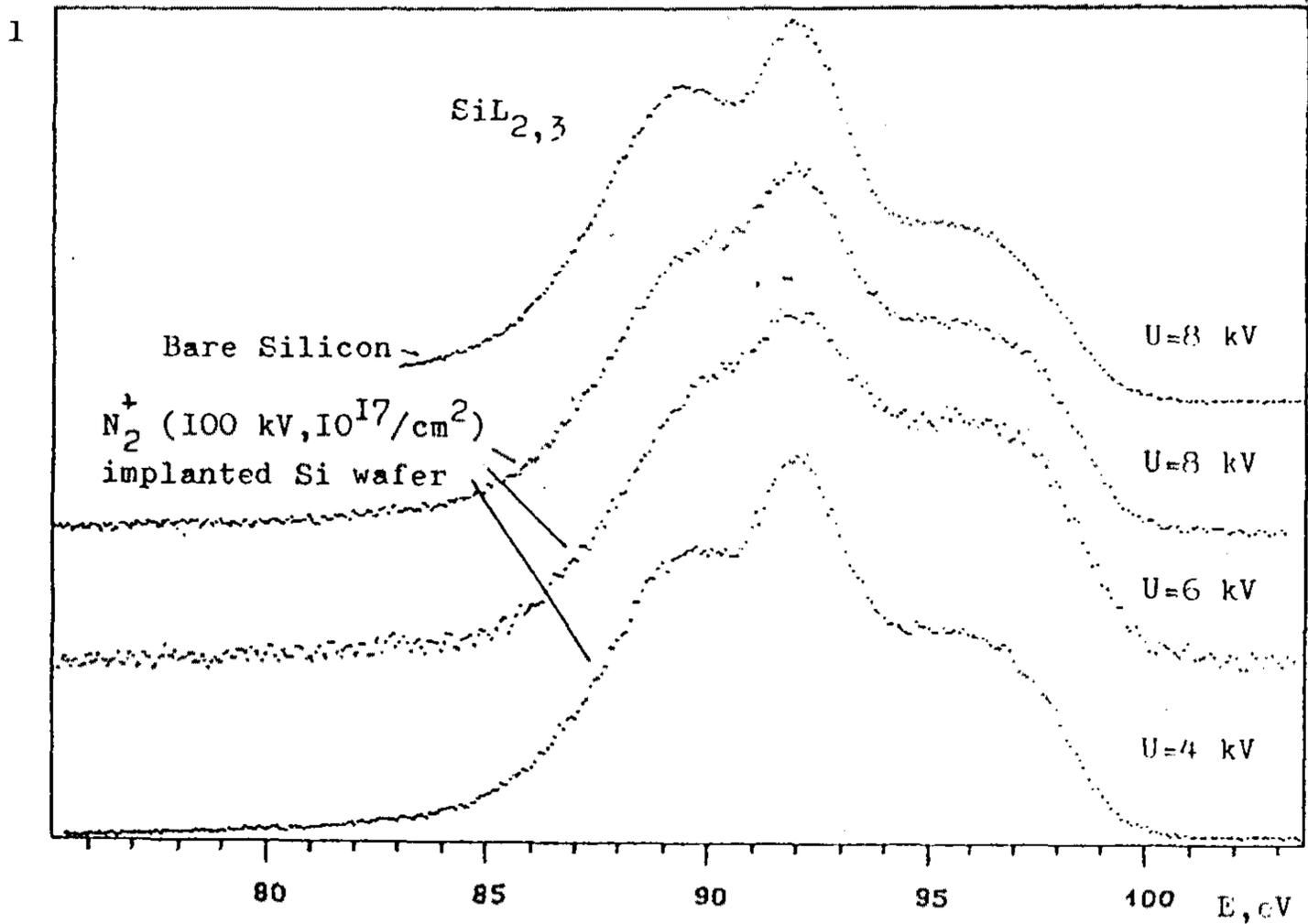


그림 4.1 100 keV의 N_2^+ 이온이 $10^{16}/\text{cm}^2$ $10^{17}/\text{cm}^2$ 각각 주입된 시료의 X-ray spectrum

되어감을 알 수 있다. 그림 4.2에서와 같이 $10^{18}/\text{cm}^2$ 의 질소 이온이 주입된 Si의 경우는 82 eV 근방에서 넓은 피크가 생기고 bare silicon의 3 피크 구조가 깨어져서 Si_3N_4 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 가속 전압 4.5 keV에서 부터 bare silicon 구조가 보이는 것으로 부터 Si_3N_4 구조가 0.4 μm 의 두께를 가지고 있음을 알 수 있다.

Spectroscopic ellipsometry는 비파괴적인 방법으로 표면의 조성과 구조에 관한 분석을 할 수 있는 유용한 방법으로 아주대학교의 김 상열 교수와 공동으로 분석한 결과에 의하면, 그림 2.12-2.13에서와 같이 bare Si과 100 keV의 N_2^+ 이온이 $10^{12}/\text{cm}^2$ 부터 $10^{14}/\text{cm}^2$ 까지 주입된 Si 시료의 경우 단결정 Si 위에 SiO_2 층이 있는 구조로 분석되며 $10^{15}/\text{cm}^2$ 부터 $10^{17}/\text{cm}^2$ 까지는 Si이 비정질화되어 있고 비정질화된 두께는 표면층을 포함하여 1400 Å-1500 Å 정도이며 $10^{16}/\text{cm}^2$ 부터 완전히 비정질화 된다. $10^{18}/\text{cm}^2$ 의 경우 두꺼운 Si_3N_4 층이 있고 그 아래에 damaged Si층과 Si_3N_4 층이 같이 존재한다.

Bare-Si과 total dose가 10^{+12} (E12) 부터 10^{+14} (E14)까지는 단결정 Si위에 SiO_2 층이 있는 구조, 그 두께 값은 각각 180.5 Å (Bare Si), 33.9 Å (E+13), 86.5 Å (E+14), 그리고 133.1 Å (E+12)이다. 단 표면의 SiO_2 층에는 소량의 C-Si (0 % Bare Si, 27.1 % E+12, 11.2 % E+13, 0 % E+14)가 포함되어 있고 SiO_2 층의 두께가 두꺼울 수록 delta의 그래프가 전체적으로 아래로 평행이동한다.

E+15 부터 E+17까지는 Spectrum이 멧멧한 것이 상당부분 비결정질이 되었음을 나타낸다. 대략적인 damaged layer의 두께는 표면층을 포함하여 1,400Å~1,500Å 정도이며 표면 산화층의 두께, damaged layer의 damage

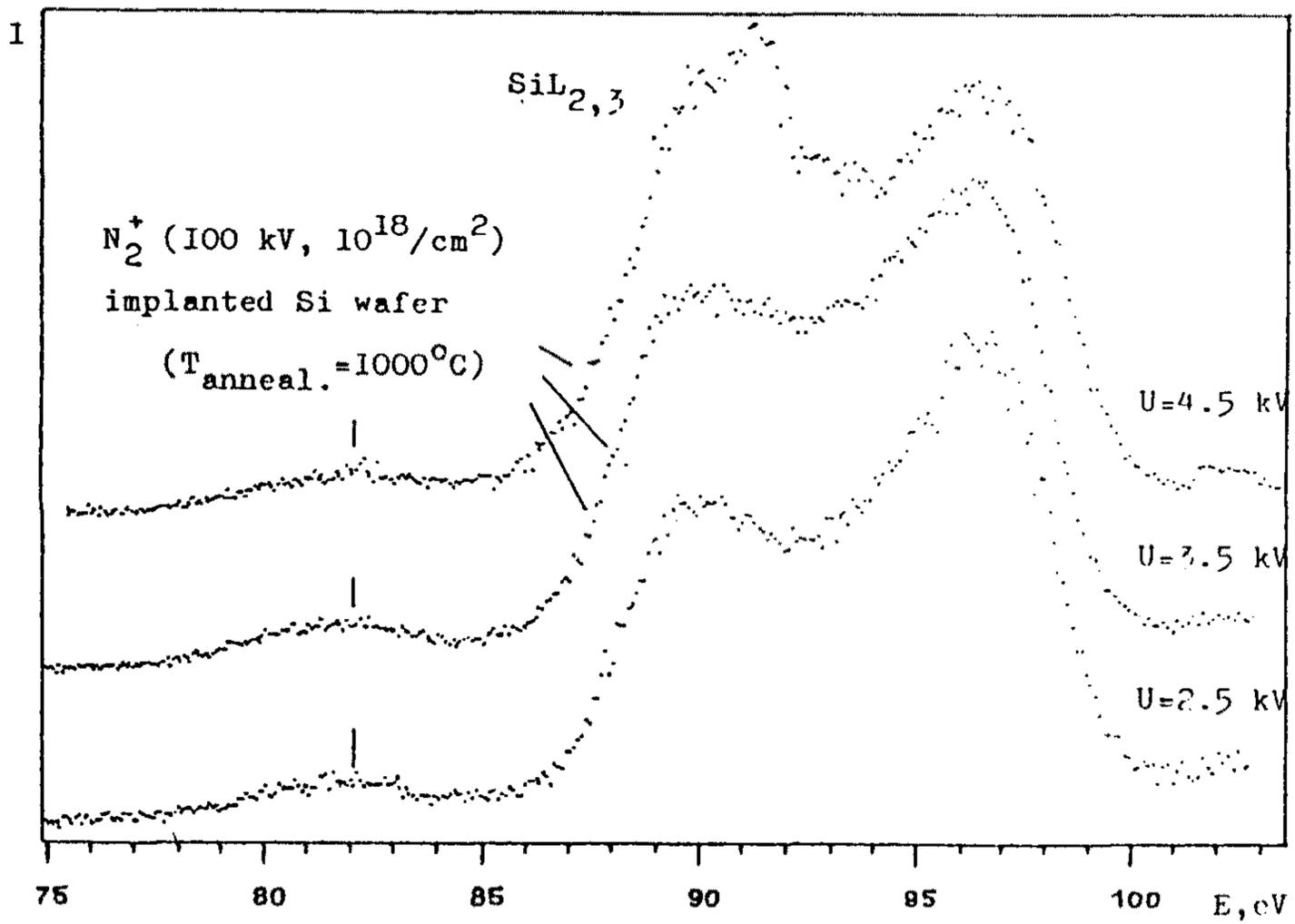
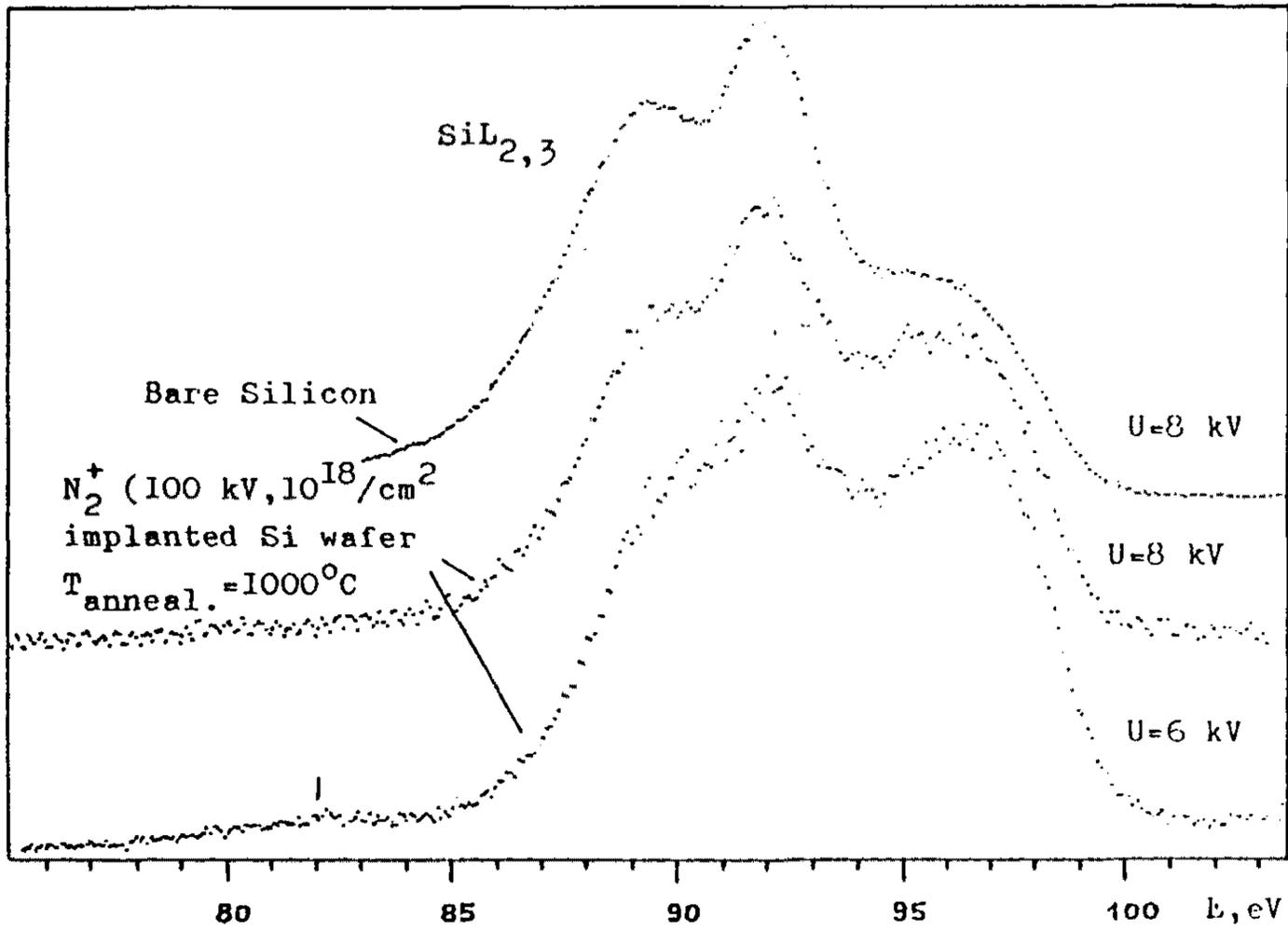


그림 4.2 100 keV의 N_2^+ 이온이 $10^{18}/\text{cm}^2$ 이온 주입된 시료의 X-ray spectrum

Δ vs. Photon Energy N implanted Si

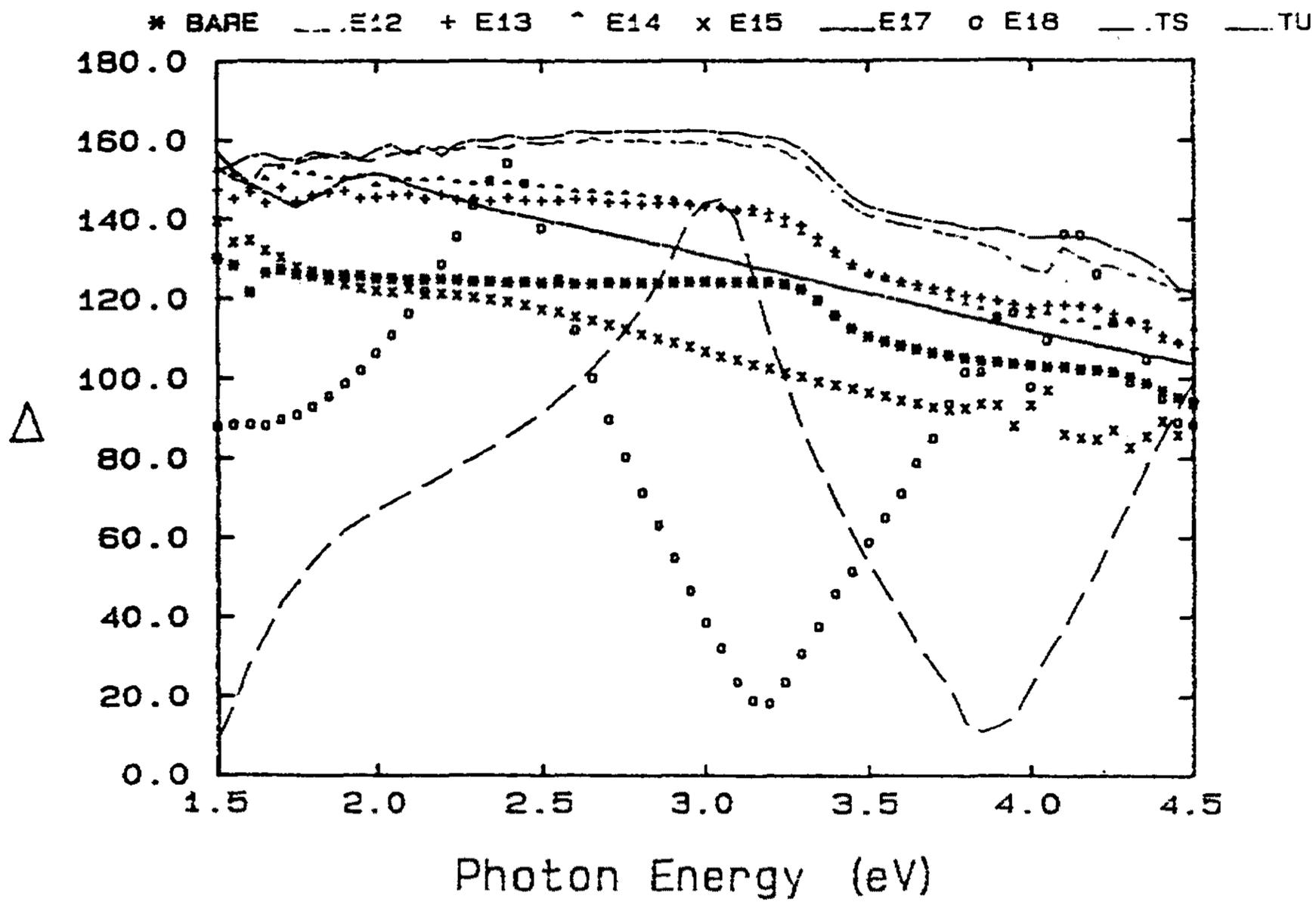
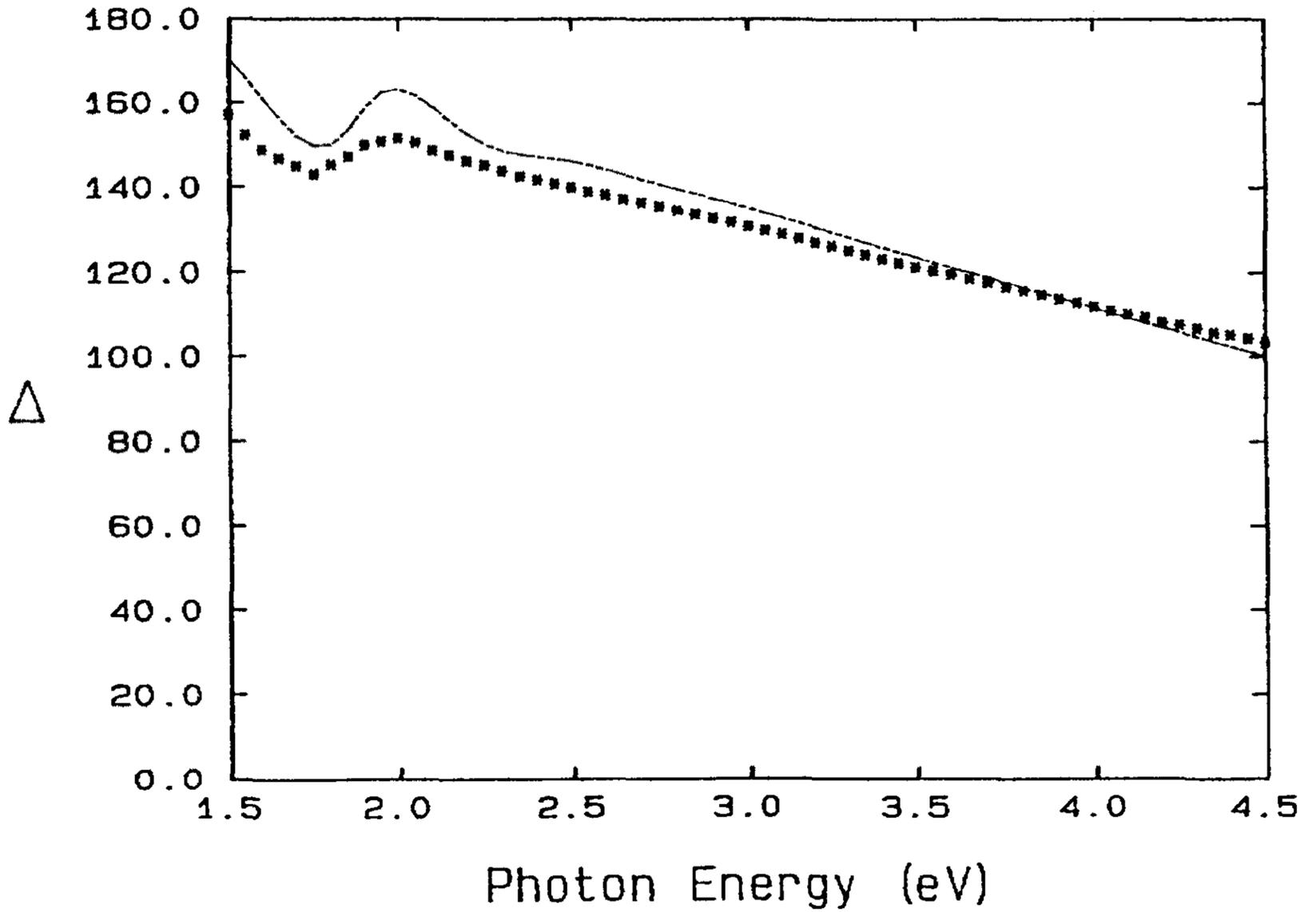


그림 4.3 spectroscopic ellipsometry data(Δ vs. photon energy)

Δ vs. Photon Energy
N implanted Si

* N50E17.EXP ---- N50E17.MXC



03MAR92

그림 4.4 spectroscopic ellipsometry data(Δ vs. photon energy)

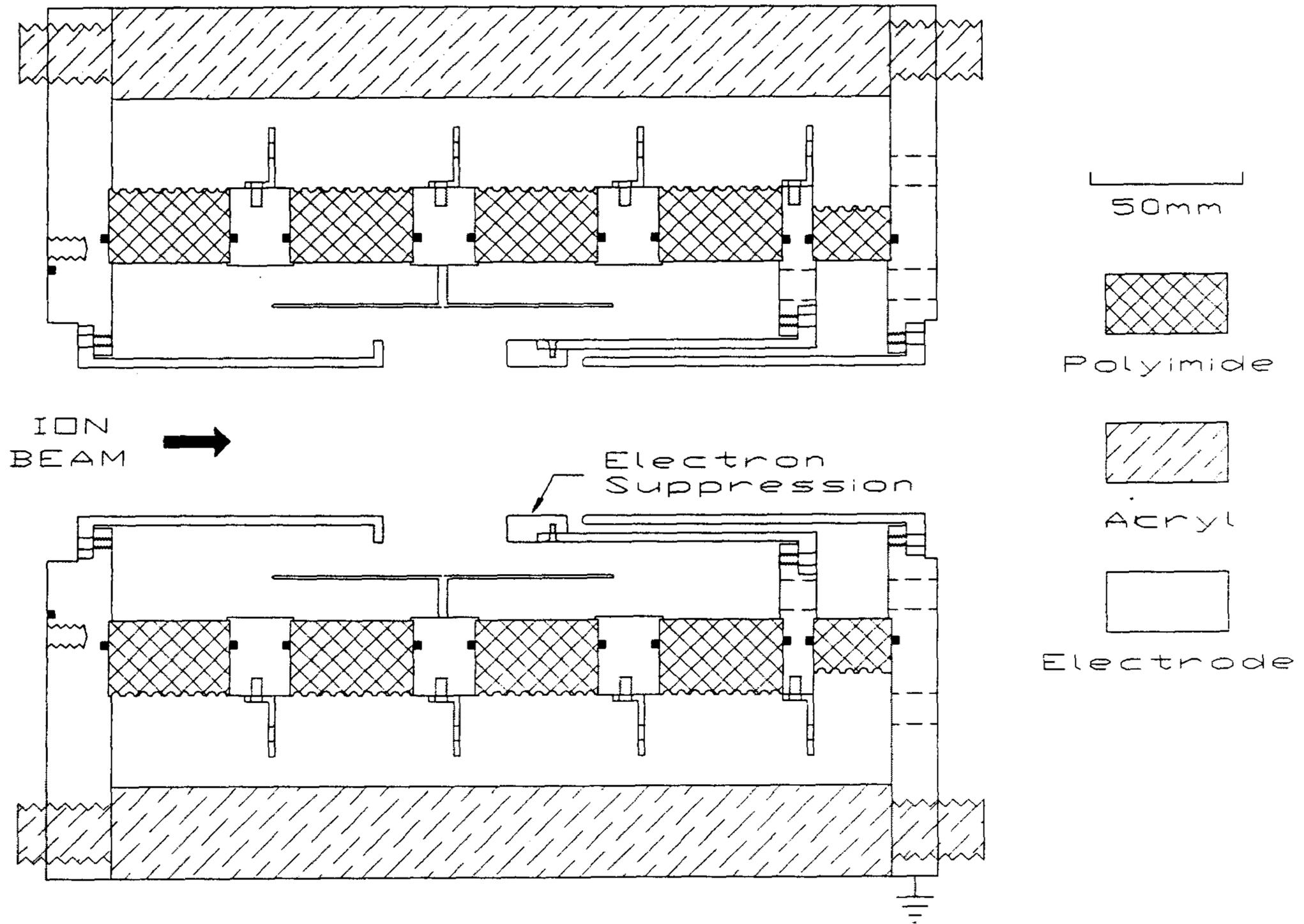


그림 4.5 single gap acceleration column

COOLING RETURN MANIFOLD

COOLING FEED MANIFOLD

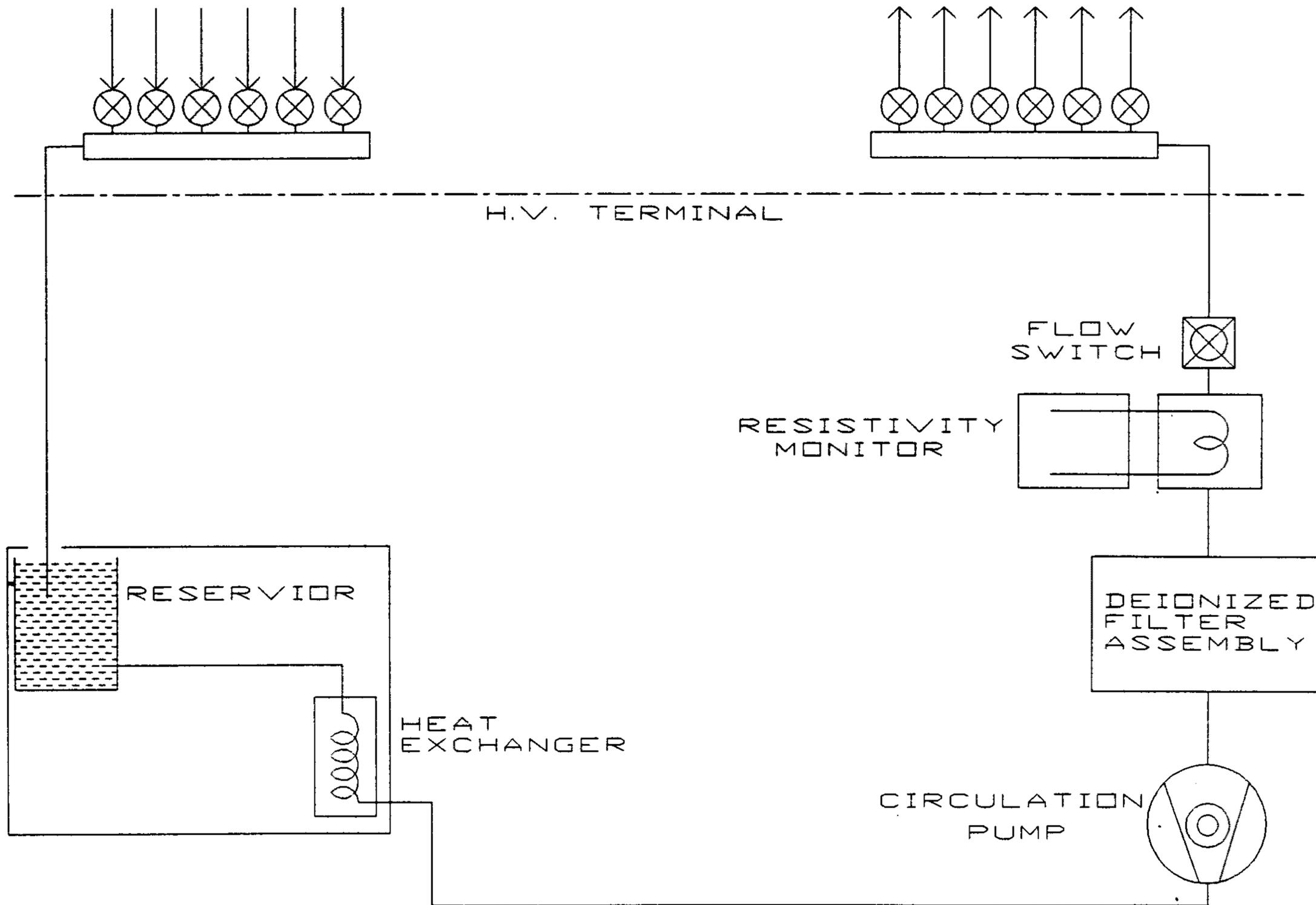


그림 4.6 냉각시스템의 개략도

정도를 나타내는 a-Si의 volume fraction 및 두께 등)은 별표를 참고바란다. Total amount of a-Si은 N^+ 이온의 total dose에 따라 다르게 E+16때 최대이다 (100 % 비정질화합). 이 100 % 비정질층은 total dose가 E+17일 때까지 유지되다가 E+18로 증가하면 Si_3N_4 의 층이 자람과 반비례하여 감소한다. E+18와 RT 시료를 제외한 모든 시료에 걸쳐 substrate는 c-Si임을 주목할 필요가 있다.

E18의 경우 delta, psi 모두 큰 진동을 보여 두꺼운 Si_3N_4 층이 있고 그 아래에 damaged Si (a-Si)+ Si_3N_4 인 층이 존재한다. Si_3N_4 층은 균일하지 않으며 표면의 981.6 Å은 Si_3N_4 , 그 아래 66.5 Å은 Si_3N_4 와 a-Si (36.6 %)가 섞여있는 층, 그 아래 332.5 Å은 Si_3N_4 와 a-Si (9.9 %)가 섞여있는 층이다. 이 시료의 경우 substrate는 a-Si로 분석됨을 주목해야 할 것이다.

Thermally Isolated, Scanned와 Room Temp. 시료도 큰 진동을 보이지만 그 진동 형태가 많이 다르며 양 시료 공히 $\sigma=0.189, 0.287$ 로 매우 크다. 즉 fitting이 나쁘며 아직 올바른 구조를 찾지 못하였음을 가리킨다. 하지만 전체적인 Si_3N_4 의 두께는 1,500 Å을 초과하지 않으며(not 3,000Å : total amount N in N_2 , E+18=that of N, $2 * E+18$) 상당한 양의 a-Si가 남아 있음을 짐작할 수 있다.

전체적으로 N^+ 이온의 에너지가 50 keV 정도이면 high dose ion implantation 하여도 buried insulating layer를 형성하기 어려운 듯함. 3차년도에는 이온의 가속에너지를 150 keV 까지 올려 이온 주입할 예정이다. 이상의 결과는 X-ray Spectroscopy 분석 결과와 대체로 일치한다.

제 5 장 고전류 수송을 위한 가속관의 재설계와 냉각 장치의 개선

현재 사용 중인 constant gradient type acceleration column은 이온 전류가 수 mA가 되면 가속관 내에서 공간전하 효과에 의하여 분산되어 이온빔의 특성이 저하되어 가속관을 지나면서 이온전류가 많이 감소하며 이온빔의 집속 정도도 매우 나빠진다. 이러한 문제점을 제거하기 위하여 그림 2.14와 같이 고전류 이온 수송을 위하여 현재의 constant gradient type acceleration column을 single gap acceleration column으로 재설계하여 제작하여 현재 그 성능을 검사하고 있다. single gap acceleration column은 이온의 가속이 가속관 내의 하나의 전극에서 이루어 지도록 한 것으로서 전장이 걸리는 이온 궤적 상의 길이가 짧아 공간 전하의 문제점을 그 만큼 감소시킬 수 있다. 또한 전기장의 기울기 구배가 심하여 constant gradient type acceleration column 보다 single gap acceleration column의 경우 이온빔의 집속 효과가 더 있는 것으로 알려져 있다. 설계시에 주의를 기울인 사항으로는 절연재료로는 고진공 및 고전압용인 상품명 “Vespel” 이라는 듀폰사의 polyimide계의 engineering plastic을 사용하였고 이온의 궤적인 절연체를 전혀 보지 못하도록 설계하였다. 이온이 가속되는 반대 방향으로 전자가 가속되는 것을 방지하기 위하여 electron suppression을 중간에 설치하였다. 150 kV까지 가속할 수 있도록 전극간의 간격, 절연재료의 선택 및 설계와 가공, 등의 여러 변수를 결정하였다.

냉각 장치는 현재 절연유를 사용하여 냉각을 하고 있지만 냉동기가 추가되고 냉각효율이 더 좋은 deionized water를 사용하는 냉각장치로 변경

하여 제작하고 있다. 개략도가 그림 2.15에 주어져 있다. 이온원의 고출력 작동시와 특히 sputtering version 으로 사용하는 경우에 더욱 중요해지는 이온원의 냉각에 많은 도움이 될 것으로 생각된다. deionized water를 사용하기 때문에 사용 중 냉각수의 전기전도도가 올라가서 절연파괴가 일어날 가능성에 대비하여 전기 저항 측정기와 ion exchange filter를 추가하여 이온주입기 작동 중 적어도 5 Mohm.cm의 비저항을 가지도록 하였다.

제 6 장 이온선 혼합에 의한 금속/고분자 및 세라믹 접합 향상

제 6-1 장 이온선 혼합에 의한 Cu/Polyimide의 계면 접착력 향상

제 1 절 서 론

Polyimide (PI)는 고온 안정성, 화학적 안정성과 낮은 유전을 때문에 전자공업분야에서 여러가지 용도로 많은 관심을 끌고 있는 신소재이다. 그리고 PI 위에 증착된 얇은 금속박막은 masking layer, conducting film, 및 반사표면막으로 각광을 받고 있으며, 실제로 인쇄기판 회로, 접착회로, disk drive, bearing 및 space mirror로 사용되고 있다⁴⁾. 그러나 금속/PI 재료에서 가장 문제가 되는 것은 계면사이의 접착력이다. 따라서 금속과 PI 사이의 계면 접착력을 증가시키기 위하여 현재까지는 고온열처리 (200~600 °C)법을 사용하여 왔으나, Cu, Pd, Al과 같은 금속은 polymer 물질과 화학적으로 결합하지 않기 때문에 열처리 방법으로는 계면 접착력 증가가 미미한 수준이었다. 따라서 이 문제점을 해결하기 위하여 최근에 와서 가속기를 사용하여 금속/고분자, 금속/세라믹 시료의 계면, 접착력을 증가시키는 방법이 개발되었다.

높은 입사에너지를 가진 이온을 금속/고분자 시료에 주입시키면 입사 이온이 표적원자와 충돌하면서 운동에너지를 표적원자에게 전달하게 되며

이 과정에서 불안정한 defect를 만들게 되며, 이 defect들은 금속원자와 기관원자의 이동을 야기시켜 계면영역에서 상호 혼합이 일어난다. 그리고 입사이온이 지니고 있던 운동에너지가 순간적으로 (10^{-11} 초) 열에너지로 전환되었다가 주위온도와 열평형을 이루게 된다. 이 때 얻은 에너지로 인해 혼합된 영역에서 화합물이 형성되어 계면 접착력이 증가하게 된다. 이 방법을 사용하면 상온에서 금속/고분자 또는 금속/세라믹 계면 접착력을 조절할 수 있으므로 재현성이 뛰어나다는 장점이 있고 통상적인 열처리법으로는 얻을 수 없는 현상을 야기시킨다는 장점을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 상온에서 이온선혼합법을 이용하여 Cu/PI의 계면접착력을 증가시키는 연구를 수행하였다.

제 2 절 실험방법

1. 시료 준비

기관으로 사용될 Polyimide를 초음파 세척기를 이용하여 탈이온 증류수, 메탄올, 아세톤의 순서로 5분씩 세척한후 전자선 증착법을 이용하여 고순도 Cu (4N)를 350 Å의 두께로 증착시켰다. TRIM Code로서 이온선 혼합의 컴퓨터 모의실험을 해 본 결과, 78 keV Ar⁺ 이온이 Cu내에 입사될 때의 평균도달 거리 (Projected Range)는 약 350 Å 정도로서, 이 깊이에서 핵저지능 (Nuclear Stopping Power)이 가장 크게 된다. 따라서 계면이 이 위치에 있게 되면 최대의 혼합효과를 얻을 수 있기 때문에, Cu 박막의 두께는 350 Å으로 하였다.

만들어진 Cu/Polyimide 시료에 가속기 (그림 6.2-1)를 이용하여 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 율로 Ar^+ 이온선을 조사시켰다. 조사한 이온 선량은, 상온에서 이온 선량에 따른 계면에서의 혼합효과를 보기 위하여, 각각 3, 6, 9, 12, 15×10^{15} ions/ cm^2 를 조사하였고, 시료온도에 따른 혼합 효과를 보기 위하여, 시료 지지대에 똑같은 시료 2개를 부착하여 한 개만 15×10^{15} ions/ cm^2 량을 조사하고, 조사하는 동안 시료의 온도를 각각 550 K, 650 K를 유지시켰다. 이 과정으로 조사된 (Irradiation) 시료의 혼합 효과와 계면의 특성을 조사하기 위하여 RBS, XPS, GXRD 그리고 Scratch시험으로 분석하였다.

2. RBS 분석

증착된 박막의 두께 균일성과 계면에서 혼합물의 분포 (Mixing Profile)를 분석 하기 위해 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)를 이용하였다. RBS분석 방법으로 표면분석을 할때 시료표면 근방에서 깊이 분석 분해능 ΔX 는 검출기의 에너지 분해능 ΔE 에 대하여 다음과 같이 나타내어진다.

$$\Delta X = \frac{\Delta E}{K S_1 / \cos \theta_1 + S_2 / \cos \theta_2}$$

이 식에서 분해능 ΔX 는 이온에 대한 저지능 (Stopping Power) 및 실험의 기하학적 조건 (θ_1, θ_2)에 의존함을 알 수 있다. 그러므로 $\Delta E, K, S_1, S_2$ 는 결정된 값이나, θ_1, θ_2 는 검출기나 시료의 배열을 달리 하면 조정할 수 있는 값이므로 검출기의 위치와 시료의 방향을 조정 하면 분해능을 높일 수 있다. 따라서, 시료 분석시 분해능을 최대로 하기위해 $\theta_1 = 78^\circ$ 로

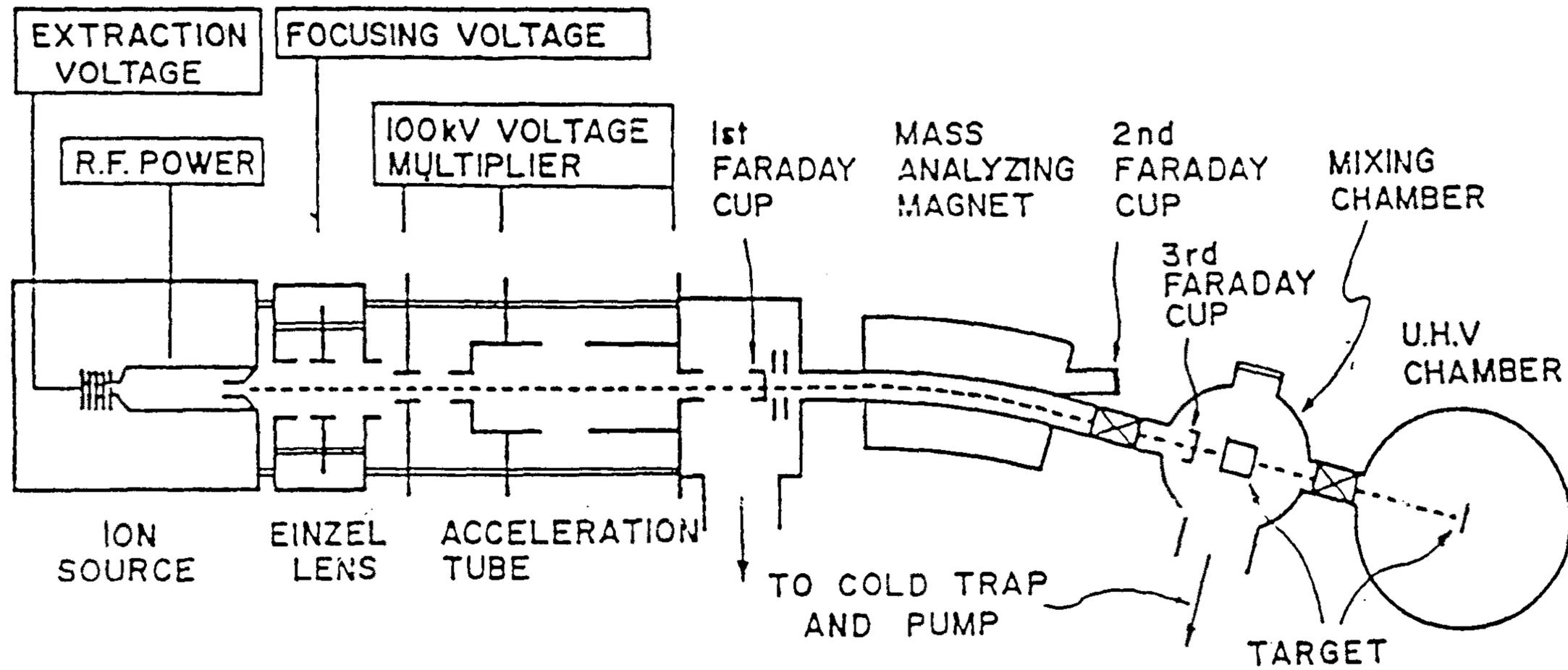


그림 6.2-1 Schematic Diagram of 100keV accelerator

두고 분석 하였으며 검출기는 시료에서 10 cm 거리에 두고, 실험실 산란 각은 160°에 위치하도록 하였다. 이 분석에 사용한 RBS 장치의 에너지 분해능은 16 keV이다.

3. Scratch Test

이온선 조사 (Irradiation) 후 Cu/Polyimide의 계면접착력 변화를 정량화 하기 위하여 Scratch Test를 하였다. 그러므로 이 절에서는 Scratch Test의 원리와 방법, 그리고 Scratch시 시료가 받는 손상의 형태등에 대하여 기술하고자 한다.

계면에서의 접착력 (Adhesion)을 측정하기 위한 방법은 정성적인 방법 (Qualitative Methods)과 정량적인 방법 (Quantitative Methods)으로 나눌 수 있다. 본 실험에서는, 이들 여러방법들 중에서, 실험 결과의 높은 신빙성과 재현성, 그리고 간편함 때문에 널리 이용되고 있는 Scratch Test 방법을 택하였다.

시료를 일정한 속도로 진행시키면서 박막층에 닿아 있는 탐침 (Stylus)에 하중 (Load)을 선형적으로 증가시켜 주게 되면, 어느 일정 하중에 이르렀을 때 박막층의 손상 (Damage)이 일어나게 된다. 이때 처음 손상 (Damage)이 시작될 때의 최소하중이 임계하중 (Critical Load- L_c)으로 정의되고, 박막과 기판간의 결합강도 (Adhesion Strength)는 임계하중 L_c 에 의해 결정된다.

Scratch 시험결과, 임계하중을 결정하기 위한 방법은 다음과 같이 세 가지 방법으로 구분할 수 있다. 첫째, 광학 현미경이나 SEM (Scanning Electron Microscopy)으로 직접 측정하는 방법과, 둘째, 시료의 미소균열

(Microcrack)시 발생하는 음향방출신호 (Acoustic Emission Signal-AE)분석법, 그리고 세번째 방법은 마찰계수를 측정하는 방법인데, 본 실험에서는 광학 현미경과 AE분석법을 이용하였다.

첫번째 방법은 Scratch된 시료를 광학 현미경으로 직접 관찰하여, Scratch의 시작점 (또는 끝 점)에서 손상 (Damage)이 시작된 지점까지의 거리를 측정하고, 이 거리를 하중 (Load)으로 환산하는 방법이다. 탐침 (Stylus)에 가해진 하중 (Load)의 증가가 선형적이라고 가정하면, 손상지점까지의 거리는 바로 임계하중 L_c 로 환산된다. 본 실험에서 탐침에 인가한 하중은 10 N/mm의 일정한 비율로 증가시켰다.

탐침에 가해진 하중이 임계하중에 이르게 되면, 탐침이 시료의 국소영역에 가한 응력 (Local Stress)이 시료의 균열응력 (Fracture Stress)을 초과하는 한계에 도달하게 된다. 이때 박막층이나 기판층, 표면 혹은 계면 등에서 미소 균열 (Microcrack)이 일어나면서 충격파 (Shock Wave)가 발생된다.

이 파는 탐침 (Stylus) 부근에 검출기를 부착하여 감지할 수 있고, 이 과정으로 검출된 음향신호 (Acoustic Emission Signal)스펙트럼으로부터 임계하중을 결정할 수 있는데, 이 방법을 Acoustic Emission(AE) 분석법이라 한다. 이때 미소균열 (Microcrack)시 발생하는 AE 신호는 물질격자내에 저장되어 있던 내부에너지가 방출될 때 발생하는 탄성파 (Elastic Wave)로 이해되고 있다. 그리고 탐침에 부착되어 있는 검출기는, 외부잡음 (원하지 않는 충격, 모터의 진동, 발자국 소리 등의 역학적 진동)이 검출되지 않도록, 50~400 kHz 진동수 영역의 Acoustic Bulk Wave만 검출되도록 함으로서, 외부잡음 진동수 (0~30 kHz)를 피할 수 있도록 하였다.

본 실험에서 음향신호 (AE) 측정시 실험조건은 다음과 같다.

탐침 (Stylus)은 Diamond 재질의 콘형태로서 Tip 반경이 100 μm 인 표준 탐침을 사용하였고, 가중속도는 10 N/mm, Scratching 속도는 10 mm/min으로 고정시켰고, Acoustic Emission의 검출 감도는 1.2로 하였다.

제 3 절 결과 및 토의

이미 1차년도에는 이온선 혼합된 Cu/PI계의 계면특성을 abrasive test로 측정하였었다. 이온선 혼합시 시료표면에 C 또는 O 등이 contamination이 되지 않으면 abrasive test의 계면 접촉력을 정성적으로 연결시킬 수 있으나 윤향성이 강한 C가 이온선 혼합시 이온충격에 의한 잔류기체의 C-H 분해와 유확산 펌프의 역류에 의해 시료 표면에 증착되면 abrasive test와 계면 접촉력을 상호 비교 할 수 없다. 따라서 2차년도에는 이를 명확하게 규명하기 위하여 이온선 혼합 전후의 탄소 contamination을 AES로 측정하였다. 그림 6.2-2는 4N Ti기판을 공기중에 방치한 후 시료 표면의 상태를 AES로 조사한 그림이다. 공기중에 있는 C와 O가 불순물로 증착되어 Ti와 함께 나타나고 있다. Ti peak가 나타나고 있는 것으로 보아 C, O 층의 두께는 전자의 평균 자유행로인 40 Å 이하임을 알 수 있다. 그림 6.2-3은 Ti 시료를 이온선 혼합함 (4×10^{-6} Torr)에서 80 keV Ar^+ 로 1×10^{16} Ar^+/cm^2 로 이온주입 시킨 시료의 표면상태이다. 여기서 이온선 혼합시 C-H 분해후 contamination과 유확산 유의 역류에 의한 contamination으로 Ti는 보이지 않고 C만 나타나고 있다. 즉 Ti가 보이지 않는 것으로 미루어 C의 두께가 약 100 Å 정도 될것으로 추측된다. 따라서 1차

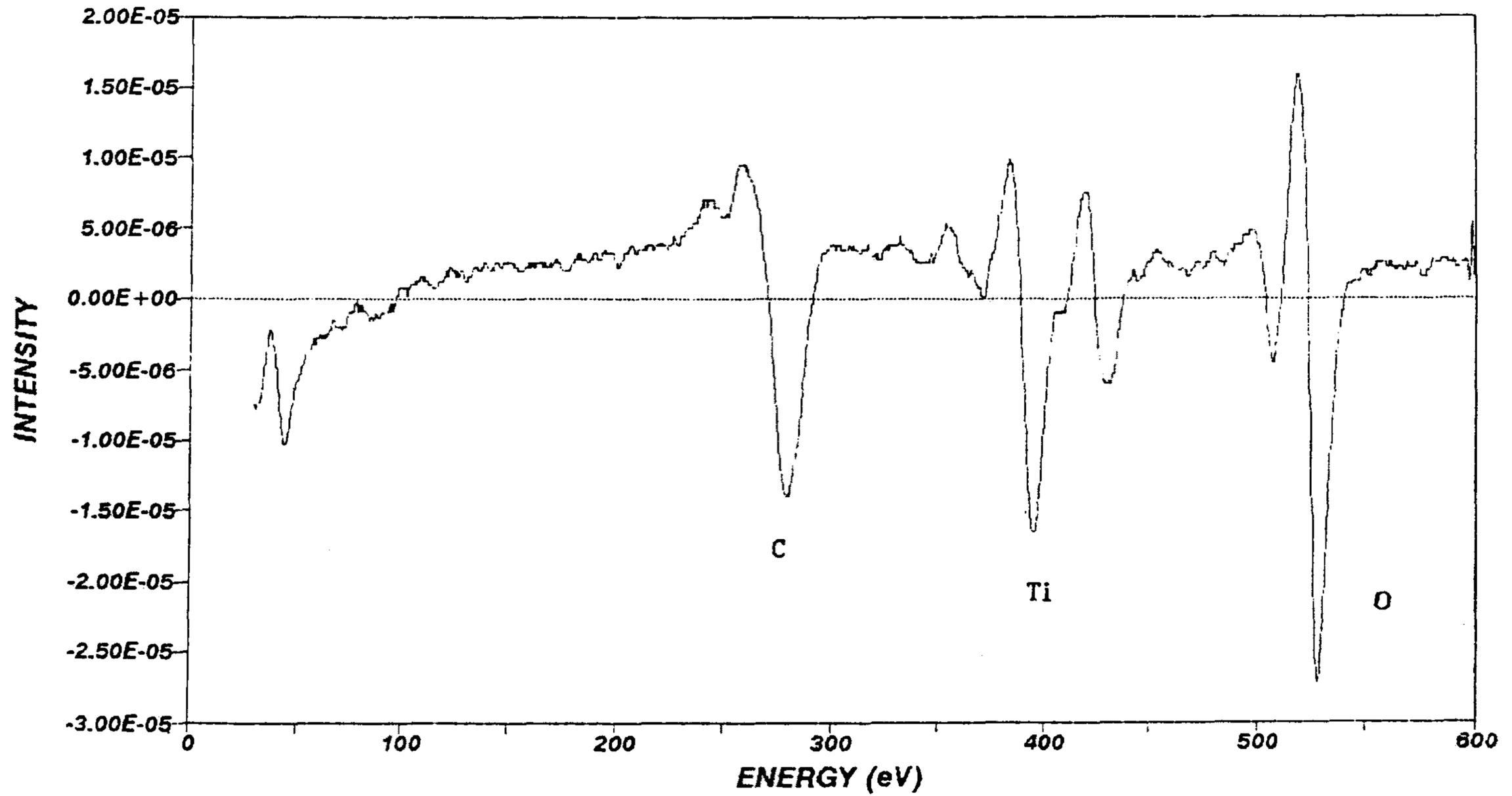


그림 6.2-2 Ti(4N)기판의 시료표면상태의 AES 신호

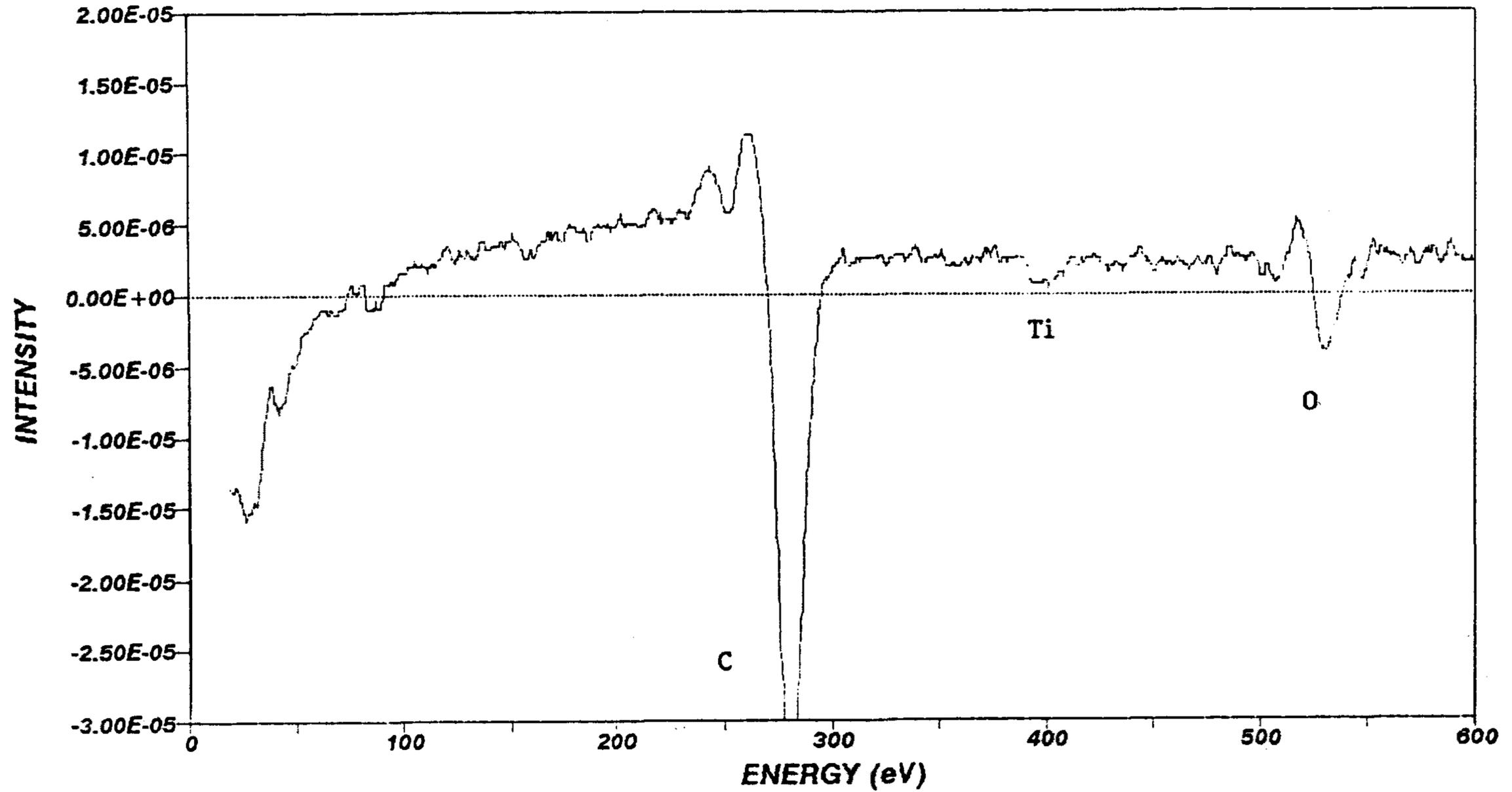


그림 6.2-3 80 keV Ar^+ 로 $1 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온선량으로 이온주입한 Ti시료의 AES 표면신호 (이온선혼합함의 진공도: 4×10^{-6} Torr)

년도의 abrasive test 결과를 계면 접착력과 결부시키기에는 무리가 따라 2차년도에는 계면접착력을 직접 결정하는 AE test를 수행하였다.

그림 6.2-4는 Cu/PI 시료에 대한 AE-Load 그래프로서, 상온에서 이온선량에 따른 AE 신호의 진폭을 그린 것이다. 시료 한개당 4-6회의 Scratch를 행하였고, 그중 평균치에 가장 가까운 스펙트럼을 이온선량 별로 그린 것이다. 그림 6.2-4에서 보는 바와 같이 이온선량이 9×10^{15} ions/cm²이 될때까지는, 첫 AE 신호가 검출되는 하중 (Load)이 약간씩 증가하기는 하나 임계하중이 약 2N 근처로서 별 차이를 보이지 않다가, 그 이상의 이온선량에서는 상당히 증가함을 알 수 있다. 그리고, 15×10^{15} ions/cm²으로 조사한 시료를 제외한 나머지 시료들은 AE 신호의 증가가 상당히 급격함을 볼 수 있는데, 이것은 실험 방법에서 설명한 것처럼 Cu 박막의 이종 파열 (Adhesion Rupture)현상인 것으로 생각된다⁵⁾. 따라서 이온을 조사 (Irradiation) 하지 않은 시료와 $3 \sim 9 \times 10^{15}$ ions/cm²으로 조사한 시료의 경우는 약 2N 정도의 하중에서 파열이 시작되고, 12×10^{15} ions/cm²의 시료는 약 4.6N 부근에서 파열이 일어남을 알 수 있다. 그리고 진폭이 증가하기 시작하는 부분에서 최대 진폭까지의 평균 기울기 직선도 큰 차이가 없다.

그러나 15×10^{15} ions/cm²으로 조사한 시료의 경우, 임계 하중의 증가와 함께 AE 신호가 나타나기 시작하는 첫 부분에서는 진폭 변화가 완만하다가, 8N이후부터는 다른 시료와 비슷한 경향으로 진폭이 증가하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 접착력이 좋은 박막의 경우 AE 신호 진폭의 강도 변화가 완만하게 나타나는데, 그 이유는 계면 접착력 (Adhesion)의 증가로 인하여 이종 접합 파열 (Adhesion Rupture)이 처음부터 일어나지 못하고, 동종접

ACOUSTIC EMISSION-LOAD GRAPH

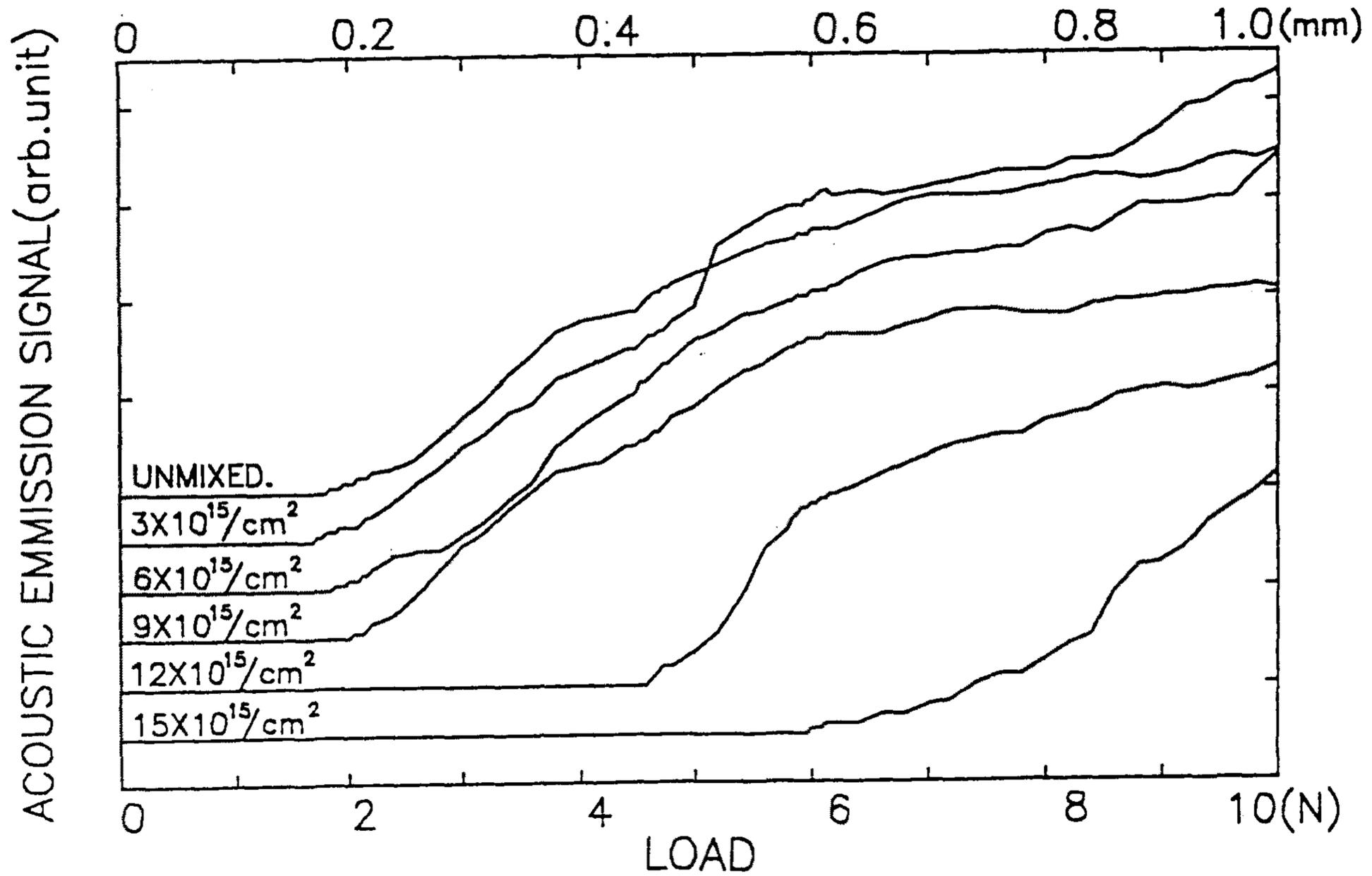


그림 6.2-4 Acoustic Emission-Load graph for unirradiated Cu/PI samples with doses of 3×10^{15} , 6×10^{15} , 9×10^{15} , 12×10^{15} , 15×10^{15} ions/cm² at 80keV(300K)n respectively

착파열 (Cohesion Rupture)현상에 해당하는 Wear (동일 물질의 연속적인 각임 현상)나 Chipping (동일 물질의 불연속적인 각임 현상)이 일어나다가, 하중이 증가함에 따라 동종 적착 파열과 이종 접착파열이 동시에 일어나기 때문이다⁶⁾. 따라서 이 시료의 경우 하중이 6N에서 8N 사이에서는 Wear나 Chipping으로 인한 AE 신호로 판단되고, 8N이상에서는 이종접착파열이 일어난다고 생각된다.

그림 6.2-5은 가열했을 때의 접착력 변화를 보기 위해서 650 K로 가열만 한 시료와, 같은 온도로 가열하면서 1.5×10^{16} ions/cm²으로 조사한 시료의 AE-Load 스펙트럼을 겹쳐 그린 그림이다. 650 K로 가열만 한 시료의 경우는 처음부터 진폭이 증가하고 있어, 이종접착파열이 일어났음을 알 수 있다. 그러나 650 K로 가열하면서 1.5×10^{16} ions/cm²으로 조사한 시료의 경우는, AE 신호 진폭의 강도 변화가 완만하여 계면 접착력이 좋은 시료의 특징을 나타내고 있다. 앞에서도 언급한 바와 같이 계면 접착력이 좋은 시료의 경우는 이종접착파열과 동종접착파열이 동시에 일어나고, 이들 각각에서 발생하는 AE 신호는 구별이 불가능하다. 아울러 박막층의 불균일로 인하여 발생하는 AE 신호도 역시 구별이 불가능하다. 그러므로 이 경우는 AE-Load 스펙트럼만으로는 임계하중을 결정하기가 곤란하고, 광학 현미경이나 SEM으로 비교 확인하여야 한다.

그림 6.2-6은 650 K로 가열만 한 시료와, 같은 온도로 가열하면서 1.5×10^{16} ions/cm²으로 조사한 시료의 광학 현미경 사진이다. a)의 경우는 약 2~3N 근방에서부터 이종접착 파열이 일어남을 볼 수 있으나, b)의 경우는 Scratch Channel의 전 영역에서 이종접착파열은 거의 일어나지 않고, 9N 근처에서 약간의 파열이 있음을 알 수 있다. 따라서 650 K로 가열하면서

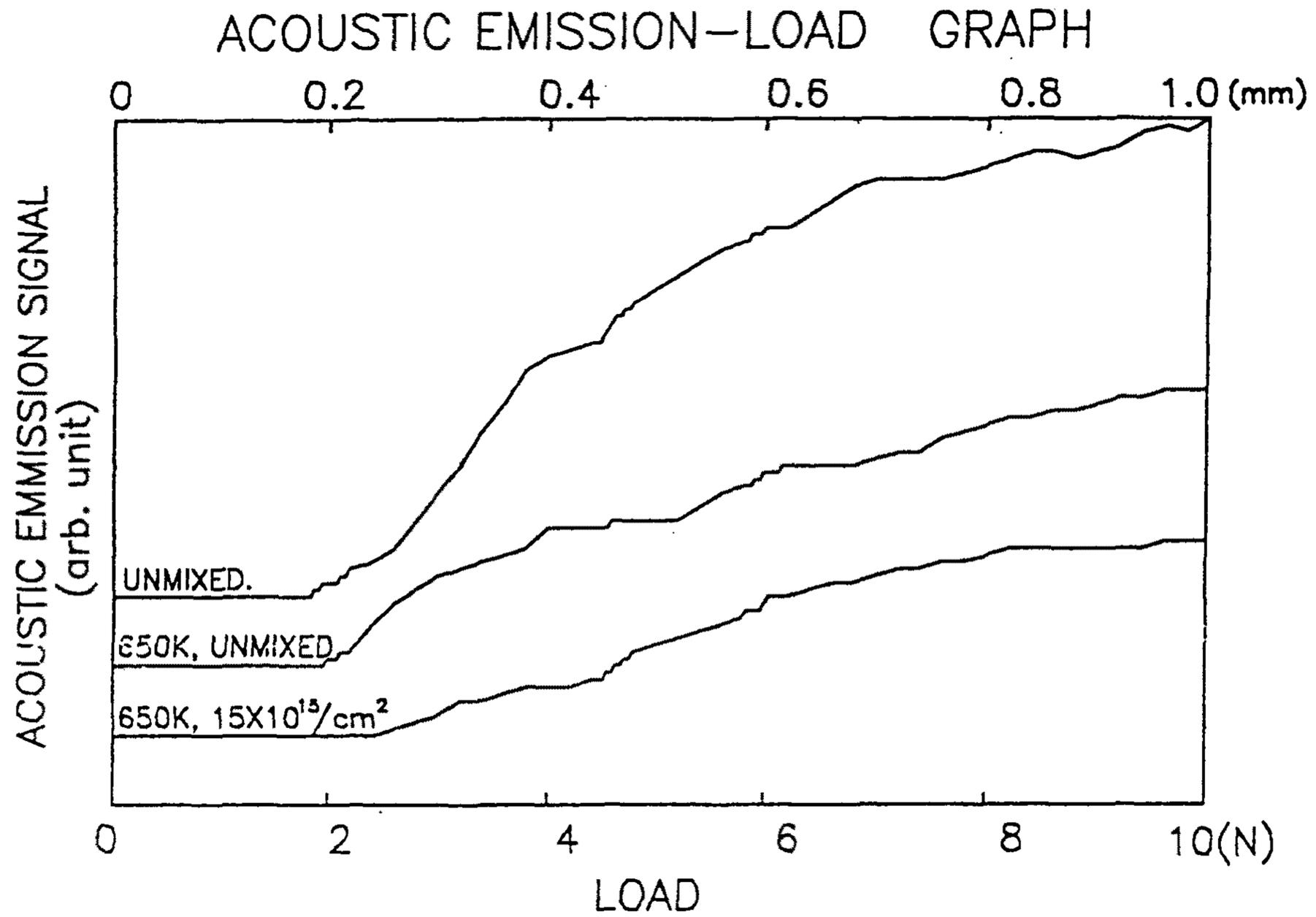
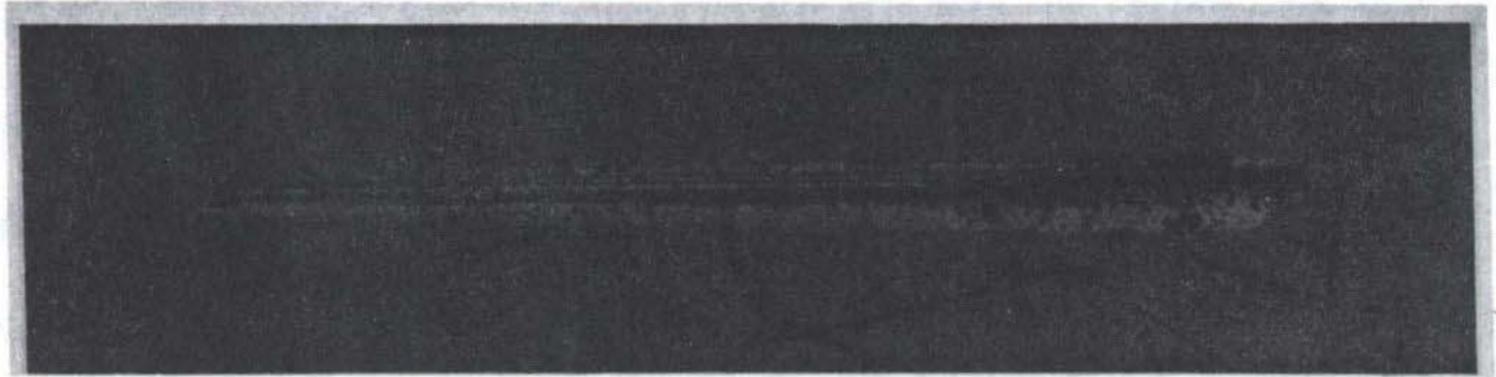


그림 6.2-5 Acoustic Emission-Load graph for unirradiated Cu/PI samples (300K, 650K) and for an irradiated Cu/PI sample with a dose of 1.5×10^{16} ions/cm² at 80keV



a)

0.2mm



b)

그림 6.2-6 Optical microscope photograph of a scratch channel for an unirradiated Cu/PI samples (650K) (a) and for an irradiated Cu/PI sample with a doses of 1.5×10^{16} ions/cm² (650K) at 80keV (b)

조사한 시료의 경우는 계면접착력이 상당히 증가했음을 알 수 있다. 이들의 결과로부터 결정된 임계하중값을 이온 선량의 함수로 그린 그림이 그림 6.2-7이다. 이 임계하중값은 1.5×10^{16} ions/cm² (650k)로 조사한 시료는 광학 현미경 사진으로부터 결정하였고, 나머지 시료에 대해서는 광학 현미경으로는 구별하기가 힘들었기 때문에 AE-Load 스펙트럼으로부터 구했다. 임계하중의 결정기준은 AE 신호가 증가하는 부분의 평균 기울기 직선과, 하중축이 만나는 점에서의 하중값으로 결정하였다. 상온에서 이온선혼합시킬 경우 가열만 한 경우에 비해 계면접착력이 3배 증가하고 650 K에서 이온선혼합시킬 경우 5배나 증가함을 알 수 있다.

그림 6.2-8은 1차년도에 측정한 abrasive test 결과이다. 그림 6.2-7의 scratch test 결과와 상이한 결과를 나타내고 있다. 낮은 이온선량 영역에서 그림 6.2-7은 변화가 없으나 그림 6.2-8은 급격하게 감소하고 또한 높은 이온선량 영역에서는 그림 6.2-7은 급격하게 증가하고 있으나 그림 6.2-8은 거의 변화가 없다. 이와 같은 상반된 결과는 이온선혼합시 시료 표면에 흡착된 C contamination 내지는 이온선 혼합시 계면에서의 화학결합 때문이라고 본다.

CRITICAL LOAD

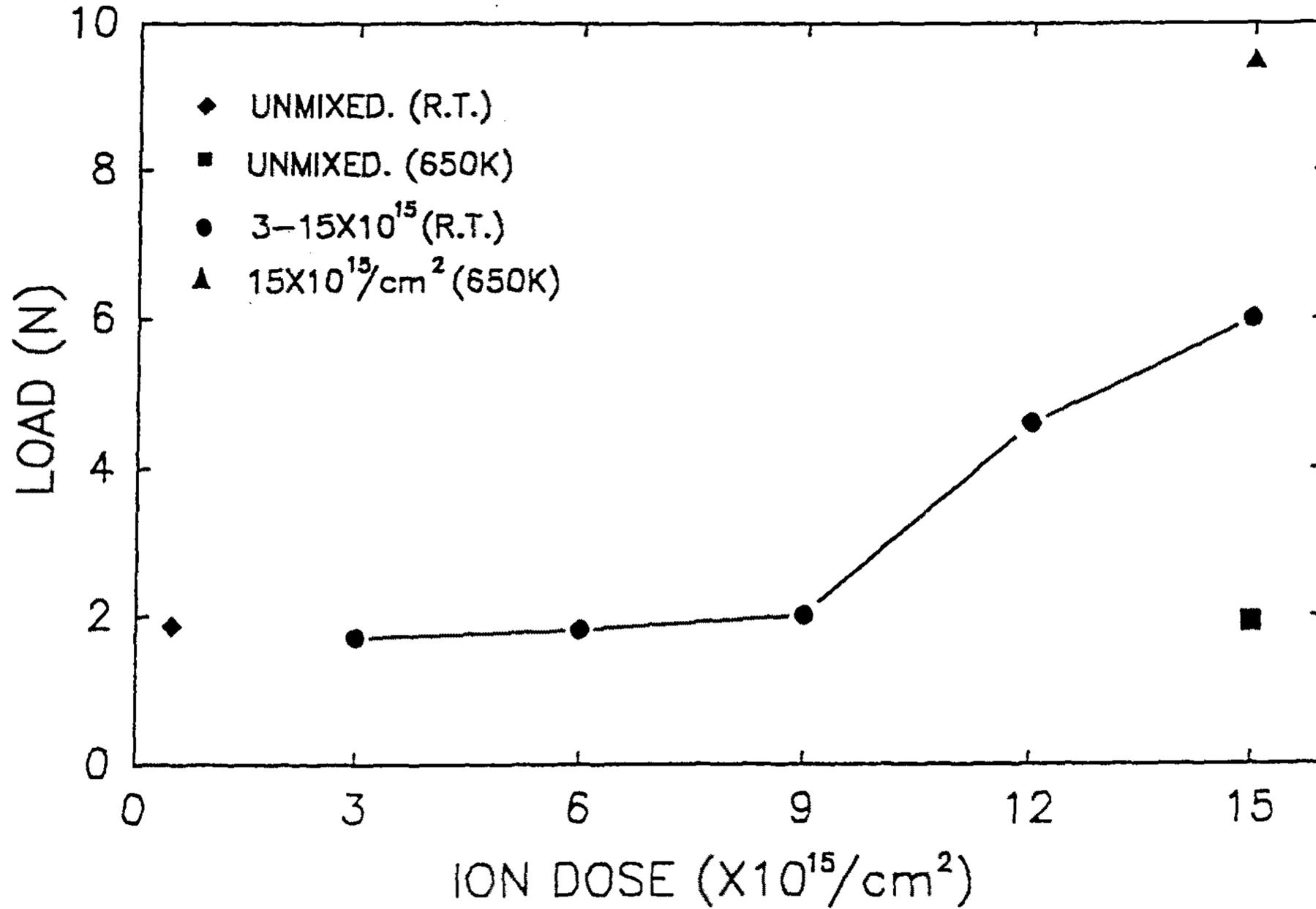


그림 6.2-7 Critical load plotted as a function of a dose for 80 keV Ar⁺ irradiated Cu/PI samples at 300K and 650K

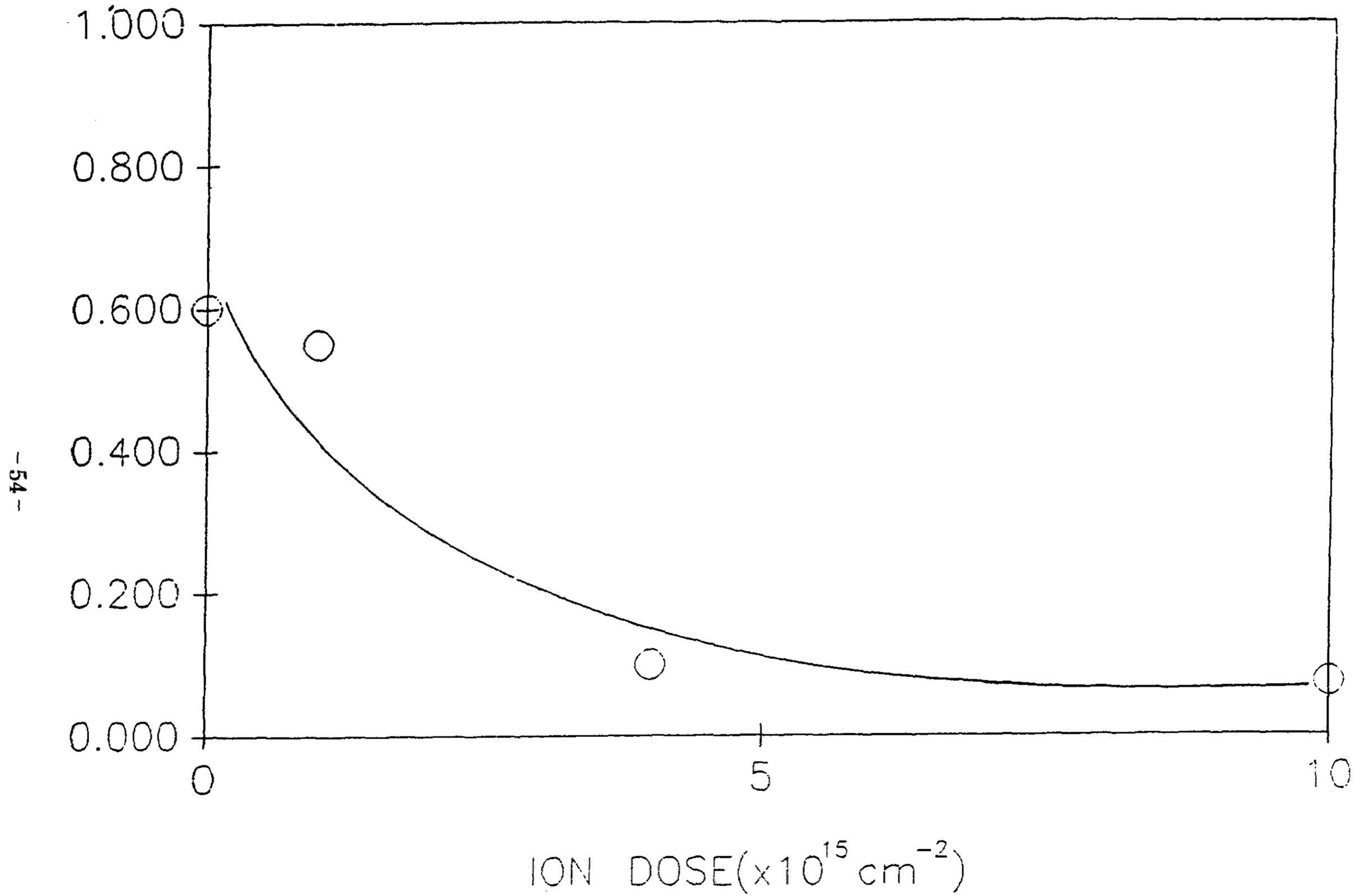


그림 6.2-8 이온선량에 따른 Cu의 마모율

제 6-2 장 Cu/절연체 계면의 물리화학적 특성조사

제 1 절 서 론

SiO₂나 Al₂O₃와 같은 부도체 재료 위에 금속 박막을 증착시켜 metallization시키는 기술은 반도체 소자 공업에서 interconnector나 3차원 반도체 소자에서 전도층 형성에 필수적 요소를 차지하고 있다. 그러나 이 분야에서 가장 시급히 해결해야 할 문제는 금속과 세라믹 사이의 계면 접착력을 증가시키는 일이다. 현재까지는 금속과 세라믹 사이의 계면 접착력을 증가시키기 위하여 고온 열처리법 (~800°)을 사용하였으나 이 방법은 계면에 금속과 Si 또는 Al을 평형상태에서 합금을 만들어 계면 접착력을 증가시키는 방법인데 이 방법을 사용할 경우 금속과 세라믹 사이에 heat of mixing (ΔH_m)이 음수인 Ti, mW, Nb과 같은 금속은 계면 접착력이 증가하나 ΔH_m 이 양수인 Pd나 Cu인 경우에는 불가능하다. 따라서 Pd나 Cu를 부도체 위에 접착시키기 위해 중간 층으로 Ti를 증착시킨 후에 고온 열처리를 하여 계면 접착력을 증가 시켰다. 이와 같은 방법을 이용하면 공정이 까다로워지고 또한 고온 열처리에 따른 열 팽창계수의 차이에 의해 소자의 특성이 나빠진다는 단점을 지니게 된다.

그러나 앞장에서 상세히 설명한 이온선 혼합법을 사용하면 순간적으로 많은 열을 계면 층에 공급하기 때문에 통상적인 열처리법으로는 도저히 얻을 수 없는 준안정상이 형성되어 계면 접착력이 증가하게 된다. 그리고 상온에서 공정이 이루어지기 때문에 소자의 기하학적 변형이 전혀 일어나지 않는다는 장점도 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 이미 1차년도에

SiO₂와 Al₂O₃ 기판위에 Cu를 증착시킨후 Ar⁺을 충격시켜 Cu와 SiO₂와 Al₂O₃ 사이의 계면 접착력을 증가시켰으며, 2차년도에는 계면에서의 상형성과 계면접착력 사이의 관계를 연구하여 이온선 혼합에 의한 계면접착력 증가 메카니즘을 규명하였다. 즉 500-600 k에서 이온선혼합시킬 경우 계면접착력이 4~5배 증가하였는데 그 원인을 이온선 혼합량과 계면에서의 안정 상형성으로 분석하였다.

제 2 절 실험방법

이온선 조사시 계면에서의 원자분포는 RBS로 분석이 가능하나, 혼합물들의 화학적 결합 상태를 알아낼 수 없다. 그러므로 이들의 결합 상태를 알아보기 위하여 XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy)와 GXRD (Glancing angle X-ray Diffraction)으로 분석하였다.

본 실험에 사용된 XPS의 X-ray원은 Mg K α (1253.6 eV)를 사용하였고, 분석방법은 다음과 같다. 원자내의 모든 전자는 각 (Shell)을 이루고 있고, 그 내각 전자들은 각각 고유한 에너지 준위(결합에너지)를 갖고 있다. 이들 원자에 X-ray를 조사하면 광전효과에 의해 내각 전자가 방출되고, 방출 전자의 운동에너지는

$$E_k = h\nu - E_b$$

로 주어진다. 이 과정에서 측정된 내각 전자의 결합에너지와, 이미 알려진 내각전자의 결합에너지를 비교함으로써 시료의 성분을 분석할 수 있다.

같은 원자라도, 순수한 시료내에 있을 때와 다른 원자와 화학적 결합을 이루고 있을 때의 결합에너지가 다르게 나타나는데, 이를 Chemical Shift라 한다. 그러므로 Chemical Shift를 관찰하면 그 원자의 화학적 결합 상태를 알 수 있다. 본 실험에서는 Cu/SiO₂ 시료에 대해서는 Cu 2p_{3/2}(932.4 eV), Si 2p(103.4 eV), O 1s(531.6 eV) 전자의 Chemical Shift를 조사하였고, Cu/Al₂O₃ 시료에 대해서는 Cu 2p_{3/2}(932.4 eV), Al 2s (118 eV), O 1s(531.6 eV) 전자의 Chemical Shift를 조사하였다. 그러나 본 실험과정에서 생성된 상 (Phase)으로 예상되는 Cu₂O 화합물에서 Cu 2p_{3/2} 전자의 결합에너지는 932.4 eV이고, 순수한 Cu 2p_{3/2}의 결합에너지도 932.6 eV정도로 두 신호를 구분하기가 힘들다. 그러므로 XPS 스펙트럼에서 L₃M₄₅ Auger line의 Chemical Shift를 조사하였다. 일반적으로 Auger Chemical Shift는 광전자의 Chemical Shift보다 크게 나타날 때가 많고, Cu₂O 화합물에서 Cu와 순수한 Cu의 L₃M₄₅ Auger line 차이는 2 eV정도이므로 구분이 가능하다.

GXRD는 얇은 박막의 결정성이나 결정의 방향 및 구성원자의 화학적 결합상태를 밝히는데 사용된다. 통상의 X-ray 회절 실험은 두께가 수천 Å이상인 박막의 결정성을 규명하는 데는 적당하나, 그 이하일 때는 회절 강도가 약해 정확한 분석이 힘들어진다. 이 경우 시료표면과 입사이온 빔이 이루는 각을 작게 하여 박막을 통과하는 X-ray 빔의 경로 (Path)를 길게 하면 회절강도는 강해지고, 따라서 수천 Å 이하의 얇은 박막일 경우도 분석이 가능하게 된다. 보통 6°~14°의 Glancing Angle이 사용되고, 본 실험에서는 10°로 고정하였다.

제 3 절 결과 및 토의

3-1. GXRD 분석

RBS로는 깊이 분포 (Depth Profile)와 함께 조성비는 알 수 있으나, 계면에서 화합물이 형성되었는지, 또는 결정성이 있는지 등은 알 수 없으므로, 이들을 확인하기 위하여 GXRD로 조사하였다.

그림 6.3-1은 이온선을 조사하지 않은 시료의 GXRD 스펙트럼이다. 박막층이 혼합전이기 때문에 Cu 신호만 나타났으나, 박막층의 Cu가 완전한 결정질이 아니고 Poly-Cu 이기 때문에 신호의 반폭치는 비교적 넓게 나타났다음을 볼 수 있다.

그림 6.3-2는 650 K로 가열만 한 시료의 GXRD 스펙트럼이다. 이온선을 조사하지 않은 시료에서 나타났던 Cu 신호는 완전히 없어지고 새로운 신호가 나타났는데, 이 신호는 ASTM File로 확인한 결과 Cu_2O 가 형성되었음을 알 수 있었다⁷⁾. 이 경우도 신호의 반폭치는 비교적 넓게 분포해 있어 Poly 형태의 Cu_2O 임을 알 수 있다.

그림 6.3-3은 650 K로 가열하면서 1.5×10^{16} ions/cm²의 이온선을 조사한 시료의 스펙트럼으로, 이 시료의 경우에도 Cu_2O 화합물이 존재함을 알 수 있었다. 그러나 650K로 가열만 했을 경우에 비해 신호의 반폭치가 줄어들고 신호의 강도가 증가한 것으로 보아 결정성이 더 좋아진 것으로 판단된다. 이상의 결과로 부터 시료를 가열만 했을 경우에는 Poly 형태의 Cu_2O 가 생성되었음을 알 수 있었고, 1.5×10^{16} ions/cm² 으로 조사한 시료의 경우에는 Poly 형태의 Cu_2O 결정성이 더 좋아짐을 알 수 있었다.

Sample Name : UNMIXED-6

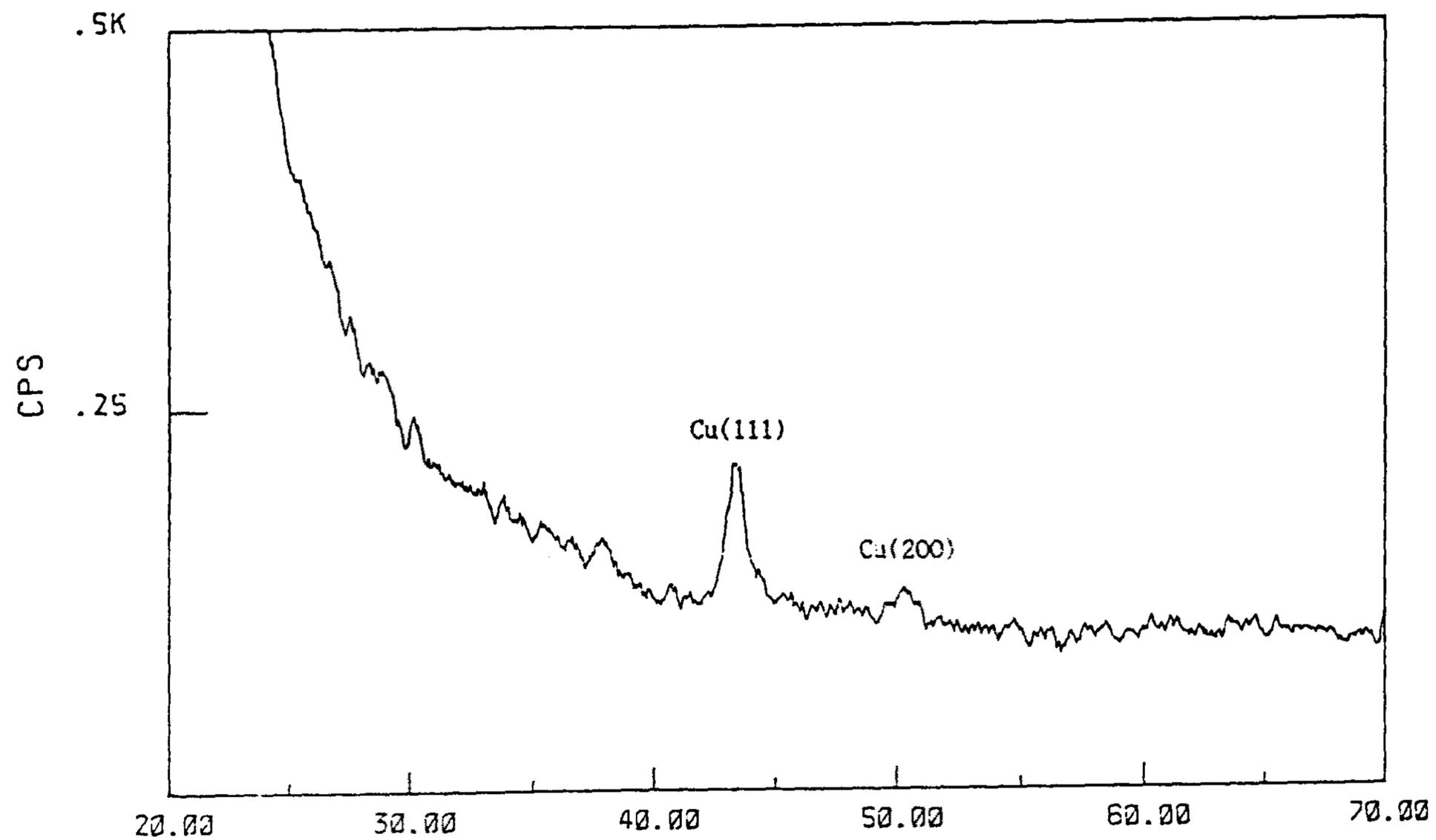


그림 6.3-1 GXRD spectrum for an irradiated Cu/SiO₂ sample

Sample Name : 650K-10

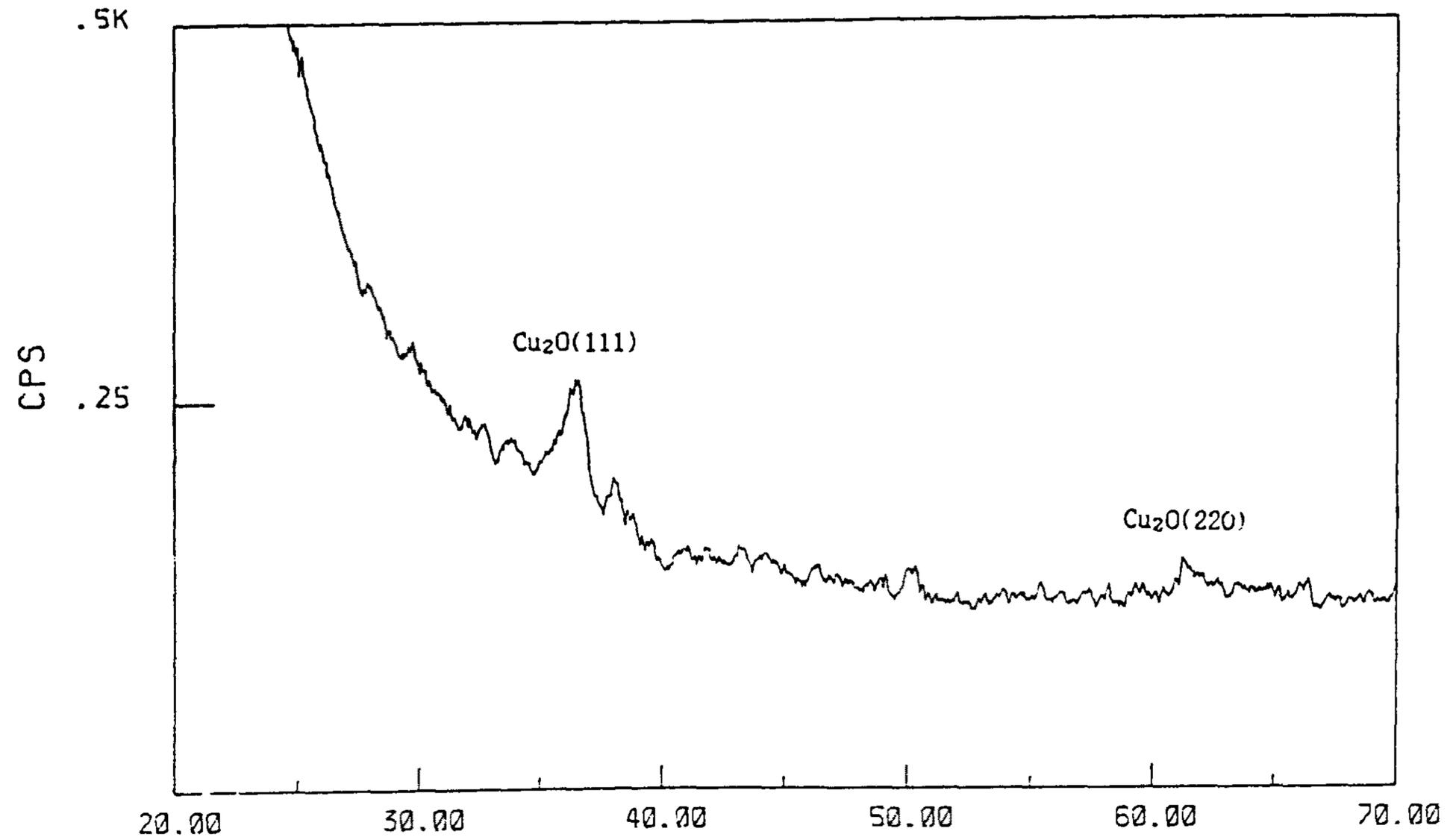


그림 6.3-2 GXRD spectrum for an annealed Cu/SiO₂ sample at 650K

Sample Name : 650K-4

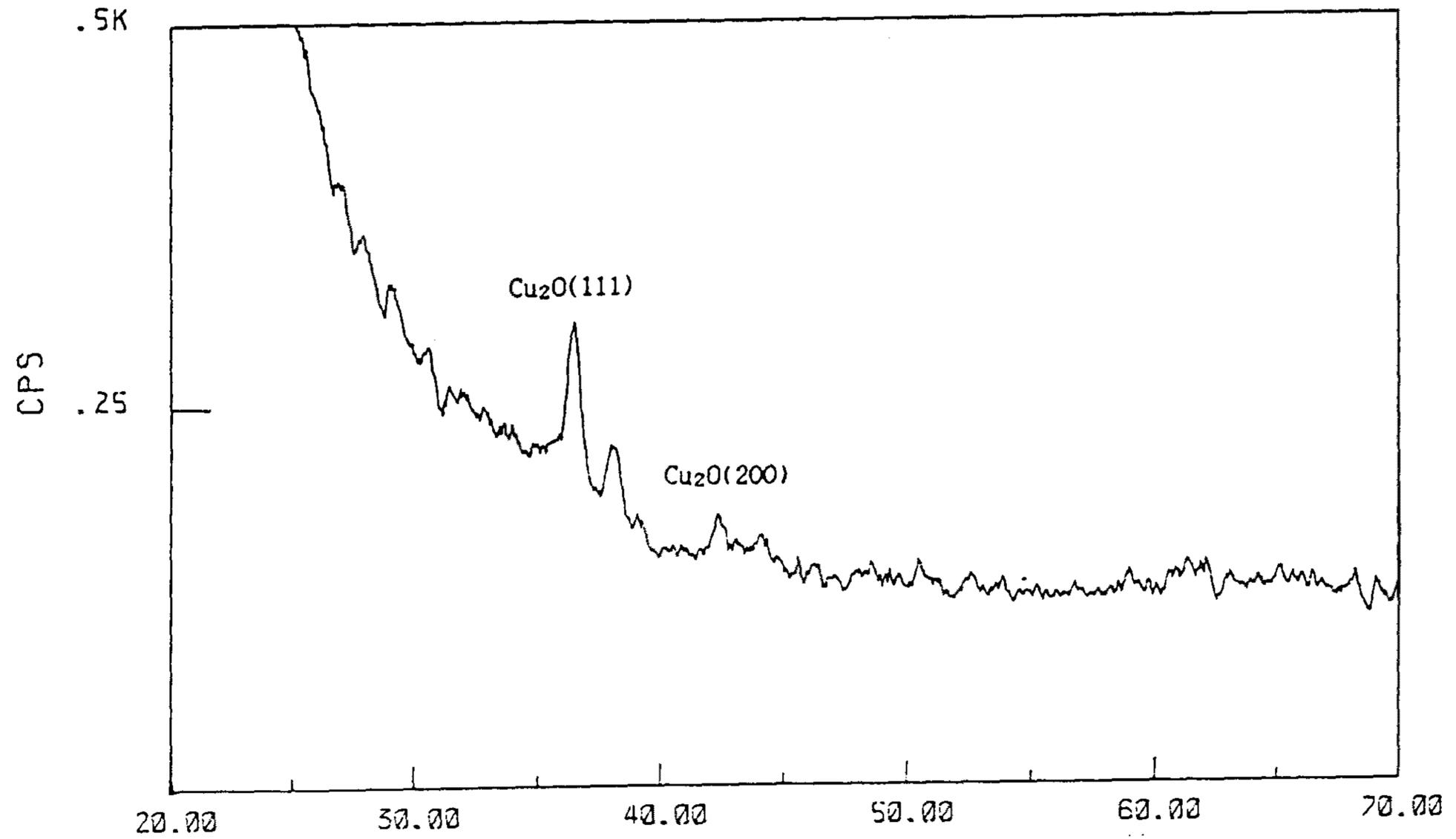


그림 6.3-3 GXRD spectrum for an irradiated Cu/SiO₂ sample with a dose of 1.5×10^{16} ions/cm² (650K) at 80keV

3-2. XPS 분석

그림 6.3-4는 550 K로 가열하면서 1.5×10^{16} ions/cm²의 이온선량을 조사한 Cu/Al₂O₃ 시료의 XPS 스펙트럼이다. Sputtering 속도는 약 1 Å/min. 이고 Al₂O₃가 절연체이므로 charge 효과를 보정해 주기 위하여 Ag를 사용하였다. 표면이 깎여나감에 따라 O 신호는 점점 커지고 Cu 신호는 줄어들고 있음을 볼 수 있다. 이것은 이온선 조사시 Al₂O₃에서 결합이 깨어진 O가 Cu 박막쪽으로 Migration 된 것으로, 계면쪽으로 접근할수록 산소의 양은 많아지고, 상대적으로 Cu의 양이 줄어들기 때문이다.

그림 6.3-5는 Cu LMM Auger 신호의 Chemical Shift를 확인하기 위하여 Cu Auger 신호 부근을 확대한 것이다. 내부 보정용으로 사용한 Ag 신호와 시료 덮개로 부터 나온 C 1s 신호는 변화가 없으나, Cu Auger 신호의 peak가 이동하고 있음을 볼 수 있다. Sputtering 하기 전에는 표면의 오염이나 산화로 인하여 Cu 신호의 크기는 작고, 반폭치는 크게 나타났다. Sputtering 시간이 길어짐에 따라 반폭치가 커지면서 Peak 위치가 이동하고 있다. 이것은 표면 부근에서는 순수한 Cu가 대부분이고, 깊어질수록 Cu의 일부가 화합물을 이루면서 순수한 Cu와 화합된 Cu가 공존하고 있기 때문으로 분석된다. 따라서 20분간 Sputtering 한 후 나타나는 신호는 대부분 순수한 Cu의 신호로 볼 수 있다. 이것을 확인하기 위하여 Narrow Scan한 스펙트럼과 순수 Cu 스펙트럼을 함께 그림 것이 그림 6.3-6이다. 20분 sputtering한 시료의 peak 위치는 순수 Cu의 peak 위치와 거의 같고 따라서 표면 근처에는 순수 Cu가 대부분임을 알 수 있다. 그림 6.3-6에서 120분 이상 Sputtering 했을 때 chemical shift는 약 2 eV 정도였다. Cu에서 CuO 화합물을 이룰 때 Cu LMM Auger 신호의

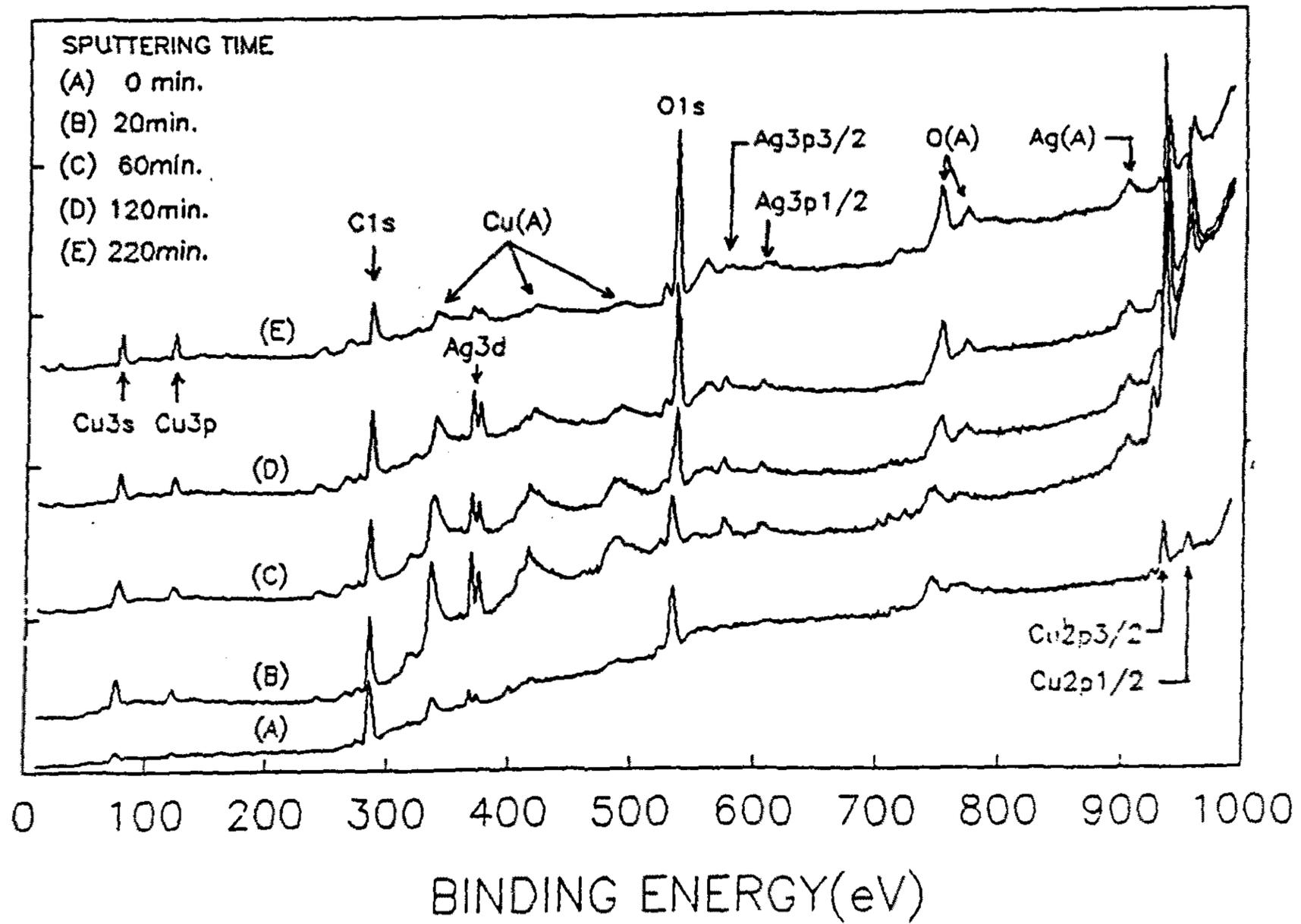


그림 6.3-4 XPS wide spectrum for an irradiated $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample with a dose of 1.5×10^{16} ions/ cm^2 (550K)

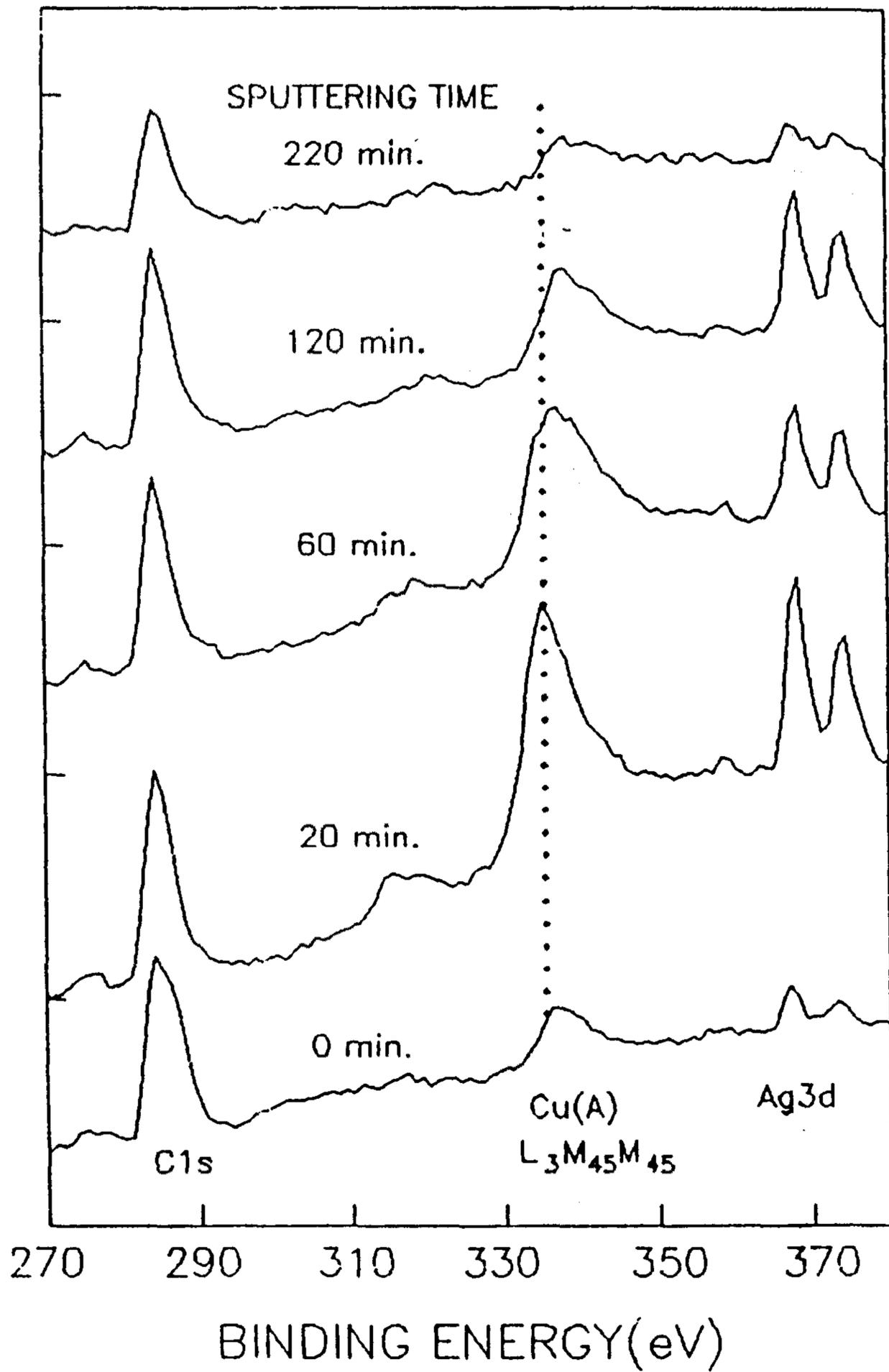


그림 6.3-5 CU signal regions of XPS spectrum for an irradiated $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample with a dose of 1.5×10^{16} ions/cm² (550K)

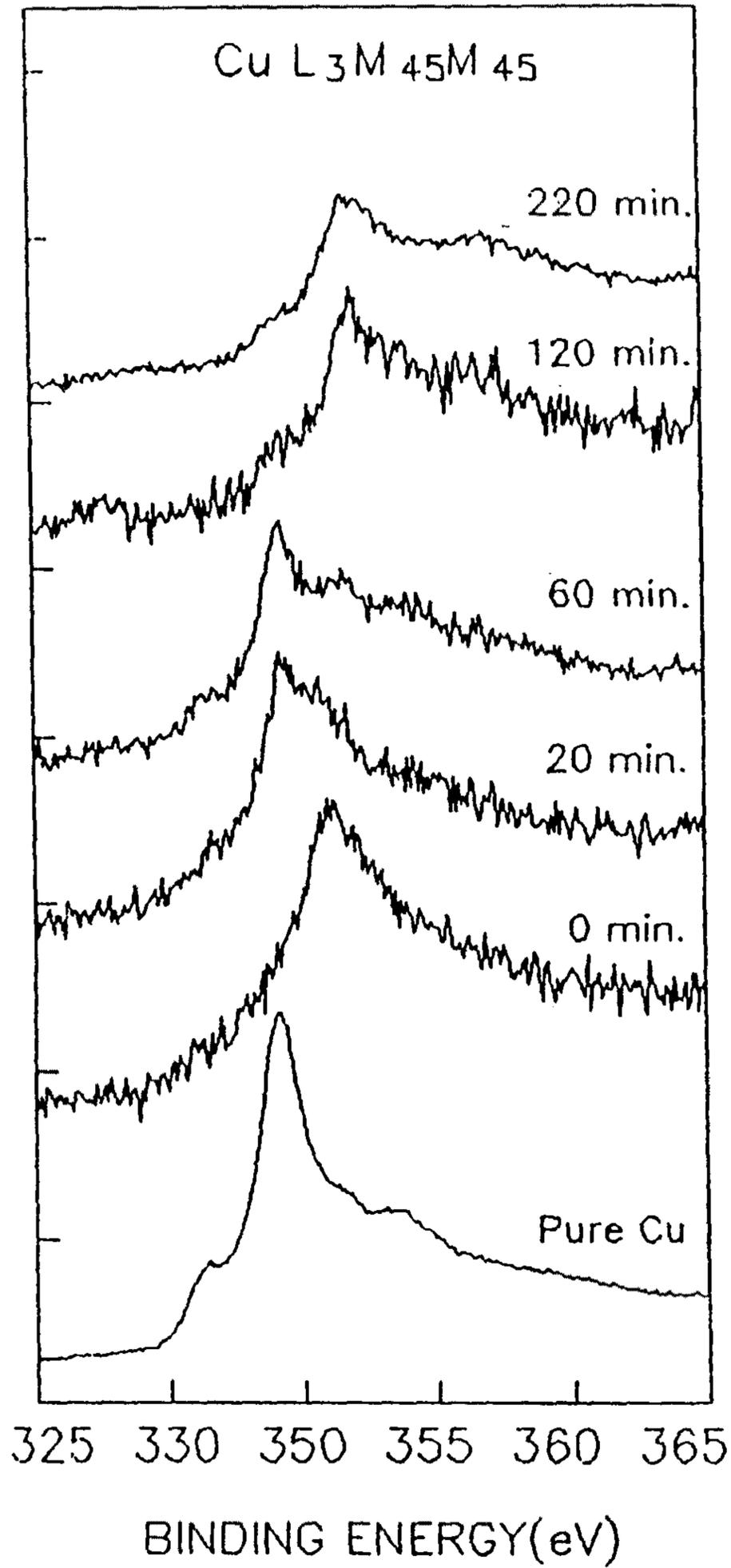


그림 6.3-6 Auger L₃M₄₅M₄₅ electron spectra from an irradiated Cu/Al₂O₃ sample with a dose of 1.5×10^{16} ions/cm² (550K)

Chemical Shift는 0.8~1.0 eV로 보고되고 있고⁸⁾, Cu₂O 화합물이 형성될 때는 2.0~2.3 eV로 보고되고 있다⁹⁾. 그리고 CuO 상일 때는 Cu 2p_{3/2}와 Cu 2p_{1/2} 사이에 satellite가 나타나나¹⁰⁾, Cu₂O 상일 때는 나타나지 않는다. 본 시료의 경우 Cu 2p_{3/2}와 Cu 2p_{1/2} 사이에 satellite가 나타나지 않았다. 이 시료에서 생성된 상은 Cu₂라고 생각된다.

결 론

(1) Cu/Polymide계의 계면에서의 접착력을 정량화 하기 위하여 Scratch Test 한 후 Acoustic Emission-Load 결과로 부터 상온에서는 이온선량이 9×10^{15} Ar⁺/cm²으로 조사할 때 까지는 미소 증가 추세를 보이고 있는 반면 1.2×10^{16} Ar⁺/cm² 부터 계면접착력이 급격히 증가하여 1.5×10^{16} Ar⁺/cm²일 때에는 650 K로 열처리만 하였을 경우에 비해 계면 접착력이 3배나 증가하였다. 그리고 AE-Load 결과에서 임계하중 근처에서의 AE 신호 증가는 완만하여 계면 접착력이 좋은 박막의 특성을 띠고 있었고 임계하중 보다 큰 하중이 가해지면 AE 신호가 급격히 증가하였다. 이 결과로 부터 낮은 이온선량 부근에서는 이온선에 의한 단순한 상호작용에 의해 계면 접착력이 완만하게 증가하다가 높은 이온선량에서는 계면에 안정된 화합물이 형성되어 계면접착력이 증가된다고 본다.

(2) Cu/절연체 계의 계면 접착력 향상과 계면상 형성 사이의 관계를 규명하기 위하여 GXRD 및 XPS로 조사한 결과 Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃에서 안정된 Cu₂O 상이 형성되었을 때 계면접착력이 4~5배 증가함을 알 수 있었다. 따라서 Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃ 및 Cu/polyimide 계에서 이온선 혼합에 의한 계면 접착력 증가는 이온선에 의한 상호혼합과 Cu₂O 상 형성의 복합현상에 의한 것임을 알았다.

제 7 장 결 론

제 2 차년도인 본 연구기간동안 수행된 주요 내용과 결과는 다음과 같다.

- 산소 이온이 주입된 Si의 oxide 형성에 관한 FT-IR 분석
- 질소 이온이 주입된 스테인레스강의 내마모성 향상 기구 규명을 위한 마모 궤적의 Auger Electron Spectroscopy 분석
- 질소 이온이 주입된 Si의 nitride 생성에 관한 X-ray spectroscopy 분석 (구소련 USSR Academy of Sciences, Institute of Metal Physics와 공동 연구)과 spectroscopic ellipsometry 분석
- 고전류 수송을 위한 가속관의 재설계 및 제작과 진공 및 냉각 장치의 개선을 통한 이온주입기 성능 향상
- 이온선 혼합을 이용한 금속/고분자 접합 향상 (연세대 위탁연구)

2차년도에 수행된 질소 혹은 산소 이온이 주입된 스테인레스 강과 Si 등의 표면 조성과 구조를 AES, X-ray spectroscopy, FT-IR, spectroscopic ellipsometry, 등으로 분석 평가하는 연구와 이온선 혼합을 이용한 접합 특성 향상 연구를 수행하여 가속 이온빔과 고체와의 상호 작용에 대한 이해를 높이기 위한 기초 연구의 결과는 정밀 기계 부품 및 금형, 내부식성 생체 재료의 성능 향상과 새로운 광학적 및 자기적 특성을 가진 신소재의 개발에 활용될 수 있다고 본다.

참 고 문 헌

- 1) J.M. Sessler, J. Appl. Phys. 60, 318 (1986).
- 2) J.E.E. Baglin and B.J. Clark, Nucl. Instr. Meth. B7/8, 881 (1985)
- 3) 황정남, 송종한 응용물리 2, 110 (1989).
- 4) L.E. Brus, J. Mater. Res. 4, 705 (1989).
- 5) D.S. Richerby, Surface and Coating Technology, 36, 541 (1988).
- 6) P.A. Steinmann, Surface and Coating Technology, 36, 519 (1988).
- 7) R. Sizman, J. Nucl. Mater. 69/70, 386 (1968).