

이온선 혼합에 의한 비정질상 및 결정상 형성 예측에 관한 연구

최정동 · 곽준섭 · 박상욱 · 백홍구 · 황정남*

연세대학교 금속공학과, *연세대학교 물리학과

(1992년 11월 17일 접수)

The Prediction of Amorphous and Crystalline Phase Formation by Ion Beam Mixing

J.D. Choi, J.S. Kwak, S.W. Park, H.K. Baik, C.N. Whang*

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received November 17, 1992)

요약— 두 층으로 이루어진 박막에서 이온선 혼합에 의해 형성되는 결정상 및 비정질상을 예측할 수 있는 새로운 모델을 제시하였다. 기존의 예측 모델과는 달리, 이온선 혼합 공정에서의 확산메카니즘에 영향을 미치는 변수로서 각 원소의 응집에너지와 침입형자리 크기 그리고, 이온반경을 이용하였다. 비정질상 형성 여부를 결정하는 인자로서 ADF(amorphization determining factor)를 새로 정의하여 다음과 같이 모델식을 세웠다. 즉, $ADF = C_1(R_B - r_A) + C_2(E_{coh, max}/E_{coh, min}) + \alpha$ 이다. ADF가 양의 값을 갖는 계는 이온선 혼합에 의해 비정질상이 형성되며 ADF가 음의 값을 갖는 계는 비정질상이 형성되지 않는다. 70여 가지의 금속/금속 및 금속/실리콘계에 대한 실험결과로부터 본 모델을 검증하였으며 아직까지 실험결과가 부족한 몇 가지 금속/실리콘계에 대해서 본 모델을 이용하여 비정질상 형성 여부를 예측하였다.

Abstract— A new model is proposed which correctly predicts the occurrence or absence of amorphization by Ion Beam Mixing in metal/metal and metal/Si systems. Our model is based on elemental variables related to cohesive energy, interstitial site size and atomic radii of the elements. These variables are ultimately related to atomic diffusion mechanism. We defined the ADF as the amorphization determining factor and our model equation is $ADF = C_1(R_B - r_A) + C_2(E_{coh, max}/E_{coh, min}) + \alpha$. The amorphous phase formation occurs in the positive value of ADF by Ion Beam Mixing and it does not occur in the negative value. We verified our model using various experimental results and applied our model to some metal/Si systems which have no experimental results so far.

1. 서 론

최근, 비평형상이나 비정질상을 효과적으로 형성시킬 수 있는 방법으로서 이온선 혼합(ion beam mixing) 공정에 대한 관심이 높아지고 있다. 이온선 혼합 공

정은 계면의 오염에 대한 영향을 감소시킬 수 있고, 균일한 혼합층을 저온에서 형성할 수 있으며 3족 또는 5족 원소의 이온을 주입함으로써 도핑을 동시에 할 수 있는 등 여러 가지 장점을 지니고 있기 때문에 반도체 제작시 shallow Si p-n 접합 및 실리사이드/

실리콘 ohmic 접촉을 쉽게 제작할 수 있다.

이러한 응용면에서 볼 때, 금속/금속 및 금속/반도체 계면에서 초기 비정질상 형성 유무 및 지속적인 결정상 형성 양상이 매우 중요하며 이온선 혼합공정이 개발된 이후, 금속/금속 및 금속/반도체계에 대한 혼합메카니즘[1], 상(phase) 형성기구[2-4] 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히, 이온선이 조사된 후, 계면에서의 원자 수송 현상에 대해서 여러 가지 이론적인 모델[5]과, 이러한 모델을 바탕으로 이온선 혼합시의 상의 안정성 및 상 형성을 예측하는 경험적인 모델들이 제시되고 있다[6-13].

Takayama[8]는 고용체 형성에 대한 Hume-Rothery 법칙을 바탕으로 “원자크기 및 전기음성도 차이 법칙”을 제안하여 몇 가지 금속/금속계에 대한 이온선 혼합시의 상 형성을 설명하였다. Liu[9]는 “구조적 차이 법칙”을 제시하여 두 금속 원자들의 구조가 다를 경우에만 비정질상이 형성된다고 예측하였고, Alonso 등[10]은 음의 혼합엔탈피(negative heat of mixing) 개념을 이용하여 혼합엔탈피가 음의 값을 갖는 계에 대해서는 비정질 상이 형성된다고 제안하였다. 한편, Rauschenbach[11]는 원자반경비와 이온의 주입량 관계를 이용하여 금속/금속계를 구분하였으며, Johnson[12] 등은 각각의 계에 대한 “polymorphic phase diagram”을 작성하여 비정질상 형성을 설명하였다. 최근, Liu[13]는 이원계에서 비정질상 형성이 가능한 최대 조성범위(MPAR : Maximum Possible Amorphization Range) 값을 새로운 인자로 정의하여 여러 가지 금속/금속계에 대해서 실험결과를 바탕으로 구분하였다. 금속/실리콘에 대해서는 Alonso가 생성열(heat of formation) 개념을 이용하여 8 가지 계를 분류하였다.

그러나, 이러한 여러 가지 모델들이 제시되었음에도 불구하고 각각의 예측모델들은 많은 금속/금속 및 금속/실리콘계 중에서 특정한 몇 가지 계에만 적용될 뿐이다. 즉, Takayama가 제안한 예측 모델과 Liu가 제안한 구조적 차이 법칙은 이미 대부분이 금속/금속계에서 일치하지 않고 있음이 실험적으로 밝혀졌으며 Alonso의 경우에 있어서도 양의 혼합엔탈피값을 갖는 몇 가지 계의 비정질상 형성에 대해서는 설명을 못하고 있다. Liu가 새로 정의한 MPAR은 그 값이 0이 아닌 계에서의 비정질상 형성 반응에 대해서는 적용을 할 수 없다. 또한, 지금까지 제안된 모델들은

대부분 열처리에 의한 고상 비정질화 반응(SSAR ; Solid State Amorphization Reaction)의 예측에 인용된 변수들을 그대로 사용하고 있기 때문에 열처리와는 확산기구가 다른 이온선 혼합공정을 정확히 모델화하지 못하였고, 대부분의 실험결과와 불일치 하는 결과를 나타낼 수 밖에 없었다. 따라서, 통상의 어닐링 처리나 급속 열처리(RTA)에 의한 고상비정질화 반응과는 달리, 이온선 혼합공정만이 갖는 특징 즉, 확산메카니즘, 초급냉 등을 비정질화 반응 모델에 포함시켜야 하며, 이러한 비정질화 반응 예측 모델이 모든 금속/금속 및 금속/실리콘계에 적용될 경우 이온선 혼합 메카니즘도 확실히 규명될 수 있을 것이다.

이에 본 연구에서는 이온선 혼합에 대한 실험결과를 바탕으로 하여, 모든 금속/금속 및 금속/실리콘계에 대한 이온선 혼합시의 비정질상 및 결정상 형성여부를 예측할 수 있는 모델을 제시하고 아직까지 실험결과가 없거나 부족한 몇 가지 금속/실리콘계에 대해서 본 모델을 적용하여 예측해 보고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 이온선 혼합 공정에서의 확산기구 및 비정질상 형성

표적고체와 입사이온과의 상호작용은 입사이온의 에너지가 표적원자의 핵과 전자에 전달되는 메카니즘으로 설명할 수 있고, 에너지의 전달은 시간에 따라 변하게 된다. 그러므로, 표적원자가 충격을 받는 순간부터 시간의 함수로서 혼합과정을 크게 두 영역 즉, 즉각영역(PR ; Prompt Regime)과 지연영역(DR ; Delayed Regime)으로 나눌 수 있다. 즉각영역은 충격 순간부터 약 10^{-12} 초 동안에 일어나는 혼합과정으로, 충돌혼합(collisional mixing)이라고도 한다[59]. 이 과정은 다시 연쇄 충돌혼합(collisional cascade mixing 또는 displacement spike mixing) 과정과 국소 열여기 혼합(thermal spike mixing) 과정으로 구분할 수 있다. 충분히 큰 에너지를 가진 입사이온이 표적 원자와 충돌하면 표적원자는 원래 위치에서 변위하게 되고 변위된 원자는 다시 이웃 원자들과 연쇄 충돌을 일으키게 된다. 이 때, A, B 두 물질의 계면이 연쇄 충돌 영역내에 있게되면, A, B 두 원자는 서로 이동하여 혼합이 일어나게 되는데 이를 연쇄 충돌 혼합이라 하며 이 혼합과정은 약 10^{-13} 초 내에 일어난다

[60]. 연쇄충돌로 인하여 고체 내부를 운동하는 원자는 차츰 에너지를 잃게 되며 더 이상 이웃 원자를 변위시키지 못하고 정지하게 된다. 이 때, 이 원자가 갖고 있던 여분의 에너지는 이웃 원자의 격자 진동 에너지나 열로 바뀌어 매우 고온까지 올라가서 국소체적 내에서 순간적으로 열평형을 이루게 된다. 이 영역을 국소 열여기 영역이라 하고, 역시 A, B 두 물질의 계면이 이 영역내에 있게 되면 두 원자는 서로 이동하여 혼합영역을 형성하게 되며 이 과정은 약 10^{-11} 초 이내에 일어난다. 이 두 과정 중에 표적원자들이 원래의 위치에서 변위되어 매우 이동성이 강한 결합 즉, 빈자리(vacancy)나 격자간(interstitial) 원자들이 생성된다. 자연 영역에서는 국소체적내에 집중되어 있던 에너지가 곧 시료전체로 확산되면서 상온으로 돌아가게 되는데, 이 과정은 10^{-11} 초~1초에서 일어난다. 즉각 영역에서 생성되었던 이동성이 강한 결합들은 열확산이나 빈자리-격자간 원자의 쌍을 이루면서 재결합이 일어나고 이 결합들로 인하여 확산이 매우 증가되기 때문에 이를 조사증강된 확산(RAD: Radiation Enhanced Diffusion)이라고 한다.

이러한 이온선 혼합에서의 확산메카니즘은 일반적인 어닐링 처리나 급속 열처리와는 매우 다른 양상을 보여주고 있다. 열처리의 경우에는 정상상태(steady state) 공정으로 볼 수 있으며 상의 형성은 열역학적 구동력에 의해 지배된다. 계에 따라서는 다소 차이가 있지만 형성되는 상은 대부분 속도론적 요인에 의해 제한을 받게 되며 따라서, 속도론적 장벽과 원자공급의 제한이 존재한다. 이와는 달리, 이온선 혼합공정에서는 혼합시 확산원자 및 확산유동이 증가되어 상형성 온도가 낮아지고 원자 이동도 증가하여 속도론적 장벽의 완화가 일어난다. 결론적으로, 이온선 혼합은 주입된 이온선에 의한 직접적인 충돌 효과가 첨가된 비평형 전이 상태라 볼 수 있으며 이러한 확산메카니즘과 초급냉 현상에 의해서 이온선 혼합시에 비평형상이 쉽게 형성될 수 있다.

비정질상은 하나의 원자가 다른 원자와의 상호작용이 거의 없이 매우 빠른 확산을 하여 무질서한 배열상태에 도달한 후 초급냉이 일어날 때, 형성되기 쉽다. 즉, A, B 두 층으로 구성된 박막에서 A원자가 B원자층으로 빠르게 확산하는 경우, B원자가 화합물(급속간 화합물 또는 실리사이드)에 해당하는 자리로 이동하기 전에 A가 B내에서 무질서 하게 위치하게

되고, 이러한 무질서 상태가 초급냉에 의해서 상온까지 내려올 경우 준안정상인 비정질상이 쉽게 형성되는 것이다. 이온선 혼합시 초기 계면 조성이 급속도로 변화하면서 무질서한 혼합영역을 형성하게 되며, 이 때 형성되는 많은 결합의 생성 및 재결합에 의해서 매우 짧은 시간 동안 전체 영역에 대해 결합 분포가 정상상태로 진행되고, 동시에 원자의 확산속도가 매우 증가하게 된다. 따라서, 이온선 혼합에서의 확산 양상이 비정질상 형성을 결정짓는 요인이며 결국, 각 원소의 이온반경, 침입형자리 크기, 이온화에너지, 응집에너지, 빈자리 형성 에너지 등이 확산메카니즘과 혼합정도를 결정짓고 아울러, 비정질상 형성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3. 모델수립

근 20여년 동안 연구되어온 급속/급속계와 급속/실리콘계에 대한 이온선 혼합실험 결과를 토대로 하여 비정질상 형성 여부를 Table 1과 같이 분류하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 Takayama, Liu, Alonson 등이 제시한 여러 가지 비정질상 형성 예측 모델이 실험결과와 일치하지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 실험결과를 모두 만족시켜줄 수 있는 새로운 비정질상 형성 예측 모델이 요구되어지고 있다. 이온선 혼합시 혼합메카니즘은 2.1절에서 언급한 단계적인 확산모델을 바탕으로 활발히 연구되어지고 있으며, 특히 혼합율에 영향을 미치는 응집에너지 및 온도 의존성에 대한 연구는 어느 정도 체계화된 상태에 이르고 있다. 이러한 단계적인 확산기구에 의해서 비정질상 형성조건이 만족될 경우, A/B 두 층의 계면에서 비정질상이 형성된다고 볼 수 있으며 본 모델에서는 비정질상 형성 여부를 결정짓는 여러 가지 변수들 중에서 확산자의 선택 및 확산 유동의 양상에 직접적인 영향을 미치는 변수로서 A, B 두 원소의 반경차이와 응집에너지를 모델 변수로 취하였다.

3.1. 반경차이($R_B - r_A$)

비정질화 반응 자체가 한 원소의 매우 빠른 확산에 의한 무질서한 배열상태가 되어야 한다는 요구조건을 고려해 볼 때, 이온선 혼합에 의한 비정질화 반응에 영향을 미치는 여러 가지 변수들 중에서 특히, 확산에 직접적으로 관련이 되는 침입형 자리의 크기와 확산

Table 1. Experimental results of ion beam mixing for metal/metal and metal/Si systems[reference].

Amorphous phase formation	Systems (Metal/Metal and Metal/Si systems)
Yes	Al/Co[7, 23], Al/Cr[45], Al/Ru[45], Al/Zr[45], Au/Pd[45], Co/Ti[7, 9], Cu/Fe[24, 31], Cu/Ta[17, 18], Er/Ni[17], Fe/Mo[19], Hf/Ni[19, 42], Fe/Zr[2], Mo/Ru[9, 19, 26], Ni/Ti[9, 27], Re/Ta[27], Ru/Ti[28], Ru/Zr[29], Al/Ni[7, 23], Mo/Ni[17, 29], Al/Au[19, 33], Al/Ir[35], Au/Ru[35, 36], Au/Co[17, 22], Co/Cu[34], Co/Gd[19, 41], Co/Hf[2], Co/Mo[9, 17], Fe/Ti[27], Nb/Ni[17, 32], Au/V[17, 22], Co/Zr[45, 50, 52], Fe/Gd[45], Fe/Tb[45], Al/Pb[7], Co/Tb[45], Al/Fe[23, 37, 43]
	Ti/Si[29], Ru/Si[9], Rh/Si[29], Ni/Si[34], V/Si[29], Nb/Si[47], Cr/Si[55, 58], Mo/Si[9], W/Si[53, 54], Pd/Si[34, 56, 57], Pt/Si[22, 39], Au/Si[48], Sn/Si[40, 49]
No	Ag/Cr[36], Ag/Cu[20, 34], Ag/Ni[34, 38], Cu/Nb[6], Cu/Os[36], Au/Zn[51], Ag/Co[34], Ag/Fe[2], Ag/Ru[35], Ag/Os[35], Ag/Ir[35], Ag/Nb[36], Cu/W[44], Au/W[44], Ag/Rh[35]
	Ag/Si[34]

하는 원자의 크기가 매우 중요한 영향을 미칠 것으로 사료된다. 이는 급속열처리에 의한 고상 비정질화 반응기구에서도 매우 중요한 개념으로 밝혀졌으며 이러한 크기인자들이 직접적으로 초기 혼합시의 확산자를 결정해 줌과 동시에 매우 짧은 시간 동안에 무질서 상태를 유발하므로 비정질상 형성에 매우 유리한 조건을 형성할 수 있게 된다. 한편, 고상내에서 원자가 확산해 갈 때 중성원자상태가 아닌 이온 상태로 확산해 감으로써 매우 빠른 확산속도를 나타낼 수 있음이 실험적으로 밝혀졌다. 이온상태에서의 확산이 비정질상 형성에 매우 유리한 조건임을 고려해 볼 때 확산자의 확산양상을 결정해 주는 반경차이 ($R_B - r_A$)를 하나의 중요한 인자로 볼 수 있다. 즉, A, B 두 층으로 이루어진 박막에서 확산이 일어날 때 이온반경이 더 작은 원자(예를 들어, A)가 다른 원자(B)의 침입형 자리를 통하여 확산한다고 하면 기질(matrix B)의 침입형 자리의 크기가 클수록 그리고, 확산자인 이온(A)의 반경이 작을수록 매우 빠른 이동속도를 나타낼 수 있다. 따라서, A, B 두 원소중 이온반경이 작은 원자(A)를 택하여 A의 이온반경(r_A)을 나머지 원자(B)의 침입형자리 크기의 반경(R_B)으로부터 감한 값($R_B - r_A$)을 하나의 중요한 속도론적 인자로 취할 수 있다. 반경차이($R_B - r_A$)가 양의 값으로 더 클수록 비정질상 형성에 매우 유리함을 알 수 있다.

3.2. 응집에너지비($E_{coh, max}/E_{coh, min}$)

충돌 혼합(ballistic mixing)의 경우, 혼합율은 변위 에너지(E_d)에 반비례하지만 대부분의 혼합이 열 여기 시에 일어나는 경우에는 모든 원자들이 거의 동시적으로 운동을 하게 되므로 액상과 같은 상태로 볼 수 있으며 충돌 혼합이론에서 사용된 공공과 침입형자리 개념은 상대적으로 약해진다. 그러나, 원자들은 아직 까지 그들 사이의 상호작용력에 의해 결합하고 있으며 따라서, 변위에너지 대신 응집에너지가 고려되어야 한다. 응집에너지란 고체의 구성원자들이 모두 분리하여 바닥상태의 중성원자를 각각 형성하는데 필요한 에너지이며 응집에너지가 클수록 고상내의 원자들은 서로 강하게 결합되어 있으며 이온선 혼합시 응집에너지가 작을 때, 원자변위는 쉽게 이루어진다. 더욱이, 공공의 열적 확산에 대한 활성화 에너지가 응집에너지와 직접적인 관련이 있기 때문에 고상내에서의 원자수송에 대한 응집에너지의 중요성은 매우 크다고 볼 수 있다.

일반적으로, A-B로 구성된 이원계에서 조성에 따른 비정질상의 자유에너지를 고려해 보면, A원자와 B원자의 조성비가 1 : 1 즉, $A_{50}B_{50}$ 을 이루는 조성범위에서 비정질상의 자유에너지가 가장 낮은 값을 갖게 되며 다른 조성범위에 대해서 상대적으로 더 안정한 영역으로 볼 수 있다. 따라서 A/B 계면에서의 상호 혼합시 혼합영역에서의 A원자와 B원자의 수를 고려해야 할 것이다. 즉, A원자와 B원자가 같은 수만큼 혼합이 되어 무질서한 배열상태를 이룰 때 비정질

합금상의 조성은 1 : 1에 가깝게 되고 이러한 조성을 갖는 비정질상은 다른 조성을 갖는 비정질상에 비해서 에너지적으로 안정한 상태에 있게 된다. 이러한 관점에서 볼 때, 각 원소의 응집에너지를 관련시킬 수 있으며 이미, 응집에너지와 혼합율의 관련성에 대한 연구가 M.A. Nicolet[4] 등에 의해서 이루어져 왔다.

A/B 계면에서 혼합이 일어날 때 A원자와 B원자가 같은 응집에너지 값을 가질 경우, 각각의 원자가 비슷한 수의 분포를 가지고 혼합지역을 형성할 것이다. 따라서, 비정질상 형성에 유리한 조건으로서 응집에너지를 이용한 새로운 변수를 생각할 수 있으며, 본 모델에서는 두 원소의 응집에너지비($E_{coh,max}/E_{coh,min}$)를 취하였다. 즉, A, B 두 원소의 응집에너지를 비교하여 큰 값을 작은 값으로 나누었으며 결과적으로 이 응집에너지비는 모든 계에 대해서 항상 1이상의 값을 갖는다. 두 원소의 응집에너지가 같은 경우에는 각 원소의 응집에너지 크기와는 상관없이 응집에너지비는 1이 되며 이 때, 혼합영역에서 A원자와 B원자가 같은 수의 비율로 혼합될 가능성이 가장 크게 된다. 결국, 응집에너지비가 1에 접근할수록 비정질상의 형성 가능성 및 안정성이 커짐을 알 수 있다. 이온선 혼합에 의한 비정질상 형성에 가장 중요한 영향을 미치는 이상의 두 가지 새로운 모델변수를 요약하여 Fig. 1에 나타내었다.

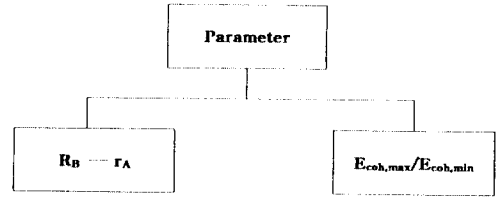
3.3. 계산결과 및 모델

원소의 이온 반경 r_A, r_B 는 이온화에너지를 고려하여 각각 전자 한계를 잃고 1가 이온이 되었을 때의 이온반경을 취하였다. 침입형 자리에는 사면체 자리(tetrahedral site)와 팔면체 자리(octahedral)가 있으며 각각의 이원계에 대해서 사면체 자리 중심과 최근접 원자 중심간 거리(S_T) 및 팔면체자리 중심과 최근접 원자 중심간 거리(S_o)를 계산하였다. FCC, BCC, HCP 결정구조 각각에 대한 S_o 와 S_T 는 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉,

$$S_{o, FCC} = \frac{1}{2} a \tag{1}$$

$$S_{T, BCC} = \frac{\sqrt{5}}{4} a \tag{2}$$

$$S_{o, HCP} = \left[\frac{1}{3} \left(1 + \frac{3c^2}{16a^2} \right) \right]^{1/2} \tag{3}$$



R_B : Interstitial site radii of element B
 r_A : Ionic radii of element A ($r_A < r_B$)
 $E_{coh,max}$: Cohesive energy of element B
 $E_{coh,min}$: Cohesive energy of element A ($E_{coh,A} < E_{coh,B}$)

Fig. 1. Two parameters used in our model of binary systems.

여기서, a, c는 주어진 구조의 격자상수를 나타내며, 실리콘의 경우에는 $S_o = S_T$ 를 만족한다. 사면체 자리 반경(R_T)과 팔면체 자리 반경(R_o)은 다음과 같은 식으로 구할 수 있다. 즉,

$$R_o = S_o - r \tag{4}$$

$$R_T = S_T - r \tag{5}$$

여기서, r은 이온반경을 나타낸다. 금속/금속 및 금속/실리콘계에 대해서 위에서 설명한 반경비($R_B - r_A$) 계산결과와 응집에너지비를 Table 2와 Table 3에 각각 나타내었으며 두 가지 모델 변수인 반경차이와 응집에너지비를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 이온선 혼합에 의한 비정질상의 형성은 반경차이($R_B - r_A$) 값이 클수록 그리고, 응집에너지비($E_{coh,max}/E_{coh,min}$) 값이 작을수록 유리하다. 두 가지 새로운 모델 변수를 사용하여 이온선 혼합시의 비정질상 형성을 예측할 수 있는 모델식을 세웠다. 즉,

$$ADF = C_1(R_B - r_A) + C_2 \left(\frac{E_{coh,max}}{E_{coh,min}} \right) + \alpha \tag{6}$$

ADF는 이온선 혼합메카니즘에 의한 비정질상 형성 여부를 결정하는 모델인자(amorphization determining factor)로 정의된다. C_1 은 무차원화 상수(\AA^{-1})이며, C_2 와 α 는 각각 -0.4, 0.8의 값을 나타내는 무차원 상수이다.

금속/금속 및 금속/실리콘계에 대해서 (6)식으로 주어진 ADF 값을 Fig. 2와 Fig. 3에 함께 나타내었으며 ADF값이 0보다 큰 양의 값을 갖는 계는 비정질상이

Table 2. The calculated values of metal/metal systems

System	$E_{coh, max}/E_{coh, min}$	$R_B - r_A$	ADF	System	$E_{coh, max}/E_{coh, min}$	$R_B - r_A$	ADF
Al/Co	1.293	0.541	0.825	Al/Nb	2.236	0.335	0.243
Al/Cr	1.211	0.290	0.606	Fe/W	2.085	0.164	0.132
Al/Ru	1.996	0.715	0.719	Au/Ir	1.822	-0.010	0.062
Al/Zr	1.845	0.667	0.730	Au/Ru	1.771	0.001	0.092
Au/Pd	1.022	-0.130	0.262	Au/Co	1.159	-0.050	0.396
Co/Ti	1.108	0.386	0.746	Co/Gd	1.068	0.886	1.262
Cu/Fe	1.237	0.105	0.413	Co/Cu	1.265	0.125	0.421
Cu/Ta	2.329	0.165	0.037	Au/V	1.393	-0.210	0.034
Er/Ni	1.354	0.915	1.175	Co/Hf	1.472	0.733	0.945
Fe/Mo	1.591	0.091	0.255	Co/Mo	1.558	0.111	0.291
Hf/Ni	1.453	0.763	0.983	Fe/Ti	1.137	0.366	0.714
Fe/Zr	1.466	0.436	0.652	Nb/Ni	1.701	0.157	0.275
Mo/Ru	1.014	0.161	0.557	Co/Zr	1.424	0.456	0.688
Ni/Ti	1.090	0.416	0.780	Fe/Gd	1.039	0.869	1.254
Re/Ta	1.015	0.545	0.941	Fe/Tb	1.063	0.851	1.231
Ru/Ti	1.397	0.436	0.680	Al/Pb	1.676	0.765	0.897
Ru/Zr	1.072	0.506	0.878	Co/Tb	1.081	0.875	1.243
Al/Ni	1.319	0.560	0.836	Al/Fe	1.261	0.354	0.656
Mo/Ni	1.547	0.141	0.325	Al/Au	1.121	0.160	0.512
Al/Pd	1.155	0.635	0.975	Al/Pt	1.723	0.650	0.762
Au/Ti	1.278	-0.291	0.002				
Ag/Cr	1.391	-0.376	-0.132	Ag/Os	2.773	-0.446	-0.754
Ag/Cu	1.187	-0.526	-0.198	Ag/Ir	2.357	-0.246	-0.386
Ag/Ni	1.516	-0.256	-0.061	Ag/Nb	2.579	-0.566	-0.794
Cu/Nb	2.173	-0.115	-0.183	Cu/W	2.551	0.145	-0.075
Cu/Os	2.344	-0.035	-0.171	Au/W	2.343	-0.030	-0.166
Au/Zn	2.828	-0.210	-0.538	Ag/Rh	1.955	-0.246	-0.226
Ag/Co	1.493	-0.286	-0.082	Ag/Fe	1.455	-0.306	-0.086
Ag/Ru	2.282	-0.236	-0.348				

Table 3. The calculated values of metal/Si systems (result)

System	$E_{coh, max}/E_{coh, min}$	$R_B - r_A$	ADF	System	$E_{coh, max}/E_{coh, min}$	$R_B - r_A$	ADF
Ti/Si	1.052	0.401	0.781	Ru/Si	1.456	0.575	0.793
Rh/Si	1.242	0.570	0.874	Ni/Si	1.043	0.420	0.804
V/Si	1.147	0.164	0.505	Pd/Si	1.190	0.345	0.669
Nb/Si	1.635	0.195	0.341	Pt/Si	1.216	0.360	0.674
Cr/Si	1.129	0.150	0.498	Au/Si	1.215	0.020	0.334
Mo/Si	1.473	0.181	0.392	Sn/Si	1.389	0.760	1.004
W/Si	1.922	0.416	0.447				
Ag/Si	1.570	-0.044	-0.216				

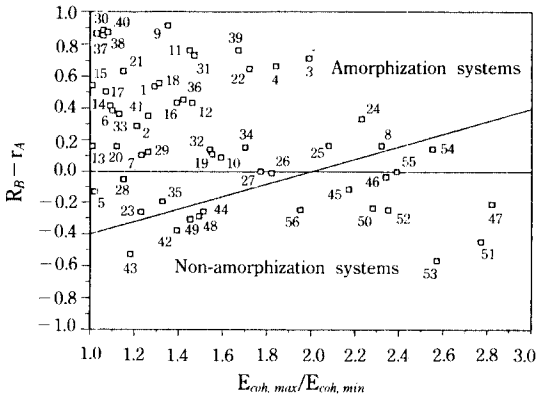


Fig. 2. Possibility of amorphous phaseformation by ion beam mixing in metal/metal systems. The linear line represents our model equation.
 1 : Al/Co, 2 : Al/Cr, 3 : Al/Ru, 4 : Al/Zr, 5 : Au/Pd, 6 : Co/Ti, 7 : Cu/Fe, 8 : Cu/Ta, 9 : Er/Ni, 10 : Fe/Mo, 11 : Hf/Ni, 12 : Fe/Zr, 13 : Mo/Ru, 14 : Ni/Ti, 15 : Re/Ta, 16 : Ru/Ti, 17 : Ru/Zr, 18 : Al/Ni, 19 : Mo/Ni, 20 : Al/Au, 21 : Al/Pd, 22 : Al/Pt, 23 : Au/Ti, 24 : Al/Nb, 25 : Fe/W, 26 : Au/Ir, 27 : Au/Ru, 28 : Au/Co, 29 : Co/Cu, 30 : Co/Gd, 31 : Co/Hf, 32 : Co/Mo, 33 : Fe/Ti, 34 : Nb/Ni, 35 : Au/V, 36 : Co/Zr, 37 : Fe/Gd, 38 : Fe/Tb, 39 : Al/Pb, 40 : Co/Tb, 41 : Al/Fe, 42 : Ag/Cr, 43 : Ag/Cu, 44 : Ag/Ni, 45 : Cu/Nb, 46 : Cu/Os, 47 : Au/Zn, 48 : Ag/Co, 49 : Ag/Fe, 50 : Ag/Ru, 51 : Ag/Os, 52 : Ag/Ir, 53 : Ag/Nb, 54 : Cu/W, 55 : Au/W, 56 : Ag/Rh.

형성되고 ADF값이 0보다 작은 음의 값을 갖는 계는 비정질상이 형성되지 않음을 알 수 있다. 이 모델식을 Fig. 2와 Fig. 3에 직선으로 함께 나타내었다. 이 직선의 윗부분에 위치한 계는 ADF>0이며 비정질상이 형성되는 반면, 직선의 아래부분에 위치한 계는 ADF<0이며 비정질상이 형성되지 않는다.

4. 고찰 및 예측

이온선 혼합시 비정질상 형성여부를 결정짓는 새로운 인자로서 ADF(amorphization determinating factor) 값을 새로 정의하였으며, 이 ADF값을 70여 가지의 금속/금속 및 금속/실리콘계에 적용한 결과, 실험결과와 일치함을 Fig. 2와 Fig. 3으로부터 확인할 수 있었다. 또한, ADF값에 의한 비정질상 형성여부의 예측은 Liu가 제시한 MPAR에 비해서 훨씬 많은 계에

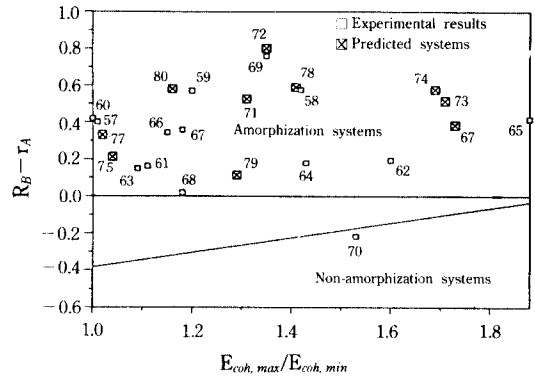


Fig. 3. Possibility of amorphous phase formation by ion beam mixing in metal/Si systems. The linear line represents our model equation.
 57 : Ti/Si, 58 : Ru/Si, 59 : Rh/Si, 60 : Ni/Si, 61 : V/Si, 62 : Nb/Si, 63 : Cr/Si, 64 : Mo/Si, 65 : W/Si, 66 : Pd/Si, 67 : Pt/Si, 68 : Au/Si, 69 : Sn/Si, 70 : Ag/Si, 71 : Zr/Si, 72 : Hf/Si, 73 : Ta/Si, 74 : Re/Si, 75 : Fe/Si, 76 : Os/Si, 77 : Co/Si, 78 : Ir/Si, 79 : Cu/Si, 80 : Ge/Si.

적용되고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터, 이온선 혼합공정에서 확산에 의한 비정질상 형성을 지배하는 중요한 인자는 A, B 두 원소의 응집에너지와 침입 형자리의 반경 그리고, 각 원소의 이온반경이며 비정질상 형성 여부는 이러한 인자들에 의해서 결정된다는 것을 알 수 있었다. 혼합엔탈피(ΔH_m) 값이 혼합물에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 이루어졌지만 혼합엔탈피 값이 양의 값을 갖는계에서도 비정질상이 형성되는 사실로부터, 열역학적 구동력에 해당하는 혼합엔탈피 값은 이온선 혼합에 의한 비정질상 형성 여부에 대한 결정적 변수는 되지 못함을 알 수 있다. 한편, 금속/실리콘계에 있어서 비정질상 형성 여부는 응집에너지보다는 주로 반경차이에 의해 결정되며 이것은 금속/금속계와 비교해 볼 때 상당히 다른 양상을 보여주고 있다. 이것은 열처리를 할 때와는 달리, 이온선 혼합시 실리콘 원자의 확산이 상대적으로 증가하기 때문으로 사료된다. 이온선 혼합은 열역학적 구동력에 의한 원자확산과 더불어 이온선 자체의 직접적인 영향에 의한 원자확산이 첨가된다. 또한, 이온조사에 의한 실리콘자체의 비정질화 및 결합력 완화에 의해서 실리콘 원자의 확산이 증가하며 이 외에도 연쇄 충돌 과정에서 형성된 많은 결합들이 실리콘 원자의 이동을 증진시키기 때문에 사실상 혼

Table 4. The calculated values of metal/Si systems (prediction)

System	$E_{coh, max}/E_{coh, min}$	$R_B - r_A$	ADF	Prediction
Zr/Si	1.350	0.526	0.786	Amorphization
Hf/Si	1.391	0.803	1.047	Amorphization
Ta/Si	1.749	0.515	0.615	Amorphization
Re/Si	1.734	0.576	0.682	Amorphization
Fe/Si	1.082	0.214	0.581	Amorphization
Os/Si	1.765	0.385	0.480	Amorphization
Co/Si	1.055	0.331	0.709	Amorphization
Ir/Si	1.449	0.590	0.810	Amorphization
Cu/Si	1.330	0.115	0.383	Amorphization
Ge/Si	1.200	0.580	0.916	Amorphization

합영역내의 원자조성비는 1 : 1에 근접하게 되며 결과적으로 비정질상 형성 여부를 결정하는데 대한 응집에너지비의 중요성은 상대적으로 감소하게 된다.

실험결과가 부족하거나 아직 보고되어 있지 않은 몇 가지 금속/실리콘계에 대해서 본 모델을 이용하여 이온선 혼합에서의 비정질상 형성 여부를 예측해 본 결과를 Table 4에 나타내었으며 Fig. 3에 함께 도시하였다. 예측한 금속/실리콘계는 모두 $ADF > 0$ 이므로 비정질상이 형성될 것으로 사료된다. 여기서 예측한 금속/실리콘계에 대한 실험적 검증작업이 현재 진행 중에 있다. 본 모델에서 이온선 혼합시 입사이온 및 조성변화에 기인한 스트레스 효과(stress effect)는 모델의 복잡성을 피하기 위하여 고려하지 않았으며, 비정질상 형성에 대한 스트레스 효과의 영향에 관한 연구도 함께 진행중에 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 대부분의 금속/금속 및 금속/실리콘계에 대해서 비정질상 형성을 예측하는 모델을 제시하였다. 비정질상 형성 여부를 결정하는 인자로서 각 원소의 응집에너지비와 침입형자리 크기 및 이온 반경의 함수인 ADF를 새롭게 정의하였다. ADF 값의 부호에 따라 비정질상 형성여부가 결정되며 본 모델로부터 이온선 혼합에 의한 비정질상 형성 메커니즘은 확산을 지배하는 응집에너지비와 반경차이로 설명될 수 있음을 알 수 있다. 이온선 혼합기구 역시 연쇄충돌 이론과 국소 열여기 및 조사증강된 확산을 포함한

포괄적인 기구로 설명되어져야 할 것으로 사료된다. 실험결과가 부족한 몇 가지 금속/실리콘계에 대해서 본 모델을 적용하여 예측해 보았으며 현재, 보다 많은 계에 대한 실험적 검증작업이 수행되고 있다.

참고문헌

1. Y. T. Cheng, *Nucl. Instr. and Meth.* **B59/60**, 509 (1991).
2. L. U. A. Andersen, J. Bottiger and K. Dyrbye, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B51**, 125 (1990).
3. D. A. Lilienfeld, L. S. Hung and J. W. Mayer, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 1 (1987).
4. G. S. Was and J. M. Eriden, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B24/25**, 557 (1987).
5. J. H. Song, K. H. Chae, S. M. Jung, J. J. Woo, Y. J. Oh, K. Jeong and C. N. Whang, *J. Appl. Phys.*, submitted.
6. G. Martin, *Phys. Rev.*, **B30(3)**, 1424 (1984).
7. L. S. Hung, M. Nastasi, J. Gyulai and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 672 (1983).
8. S. S. Takayama, *J. Mater. Sci.*, **11**, 164 (1976).
9. B. X. Liu, W. L. Johnson, M. A. Nicolet and S. S. Lau, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 45 (1983).
10. J. A. Alonson and S. Simozar, *Sol. State Comm.*, **48** (9), 765 (1983).
11. B. Rauschenbach and K. Hohmuth, *Phys. Status Solidi.*, (a) **72**, 667 (1982).
12. W. L. Johnson, Y. T. Cheng, M. V. Rossum and M. A. Nicolet, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 657 (1985).
13. B. X. Liu, E. Ma, J. Li and L. J. Huang, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 682 (1987).
14. M. Van Rossum, Y. T. Cheng, M. A. Nicolet and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **46(6)**, 610 (1985).
15. P. M. Ossi, *Mater. Sci. Eng.*, **A115**, 107 (1989).
16. P. M. Ossi, *Thin Solid Films*, **202**, 157 (1991).
17. B. X. Liu, W. L. Johnson, M. A. Nicolet and S. S. Lau, *Nucl. Instr. and Meth.*, **209/210**, 229 (1983).
18. B. Y. Tsaur, Ph. D. Thesis, California Institute of Technology (1980).
19. G. Goltz, R. Fernandez, M. A. Nicolet and D. K. Sada, in: *Metastable materials formation by ion implantation*, eds., S. T. Pieraux and W. J. Choyke, MRS Symposia Proc. Vol. 7 (North-Holland, Amsterdam, 1982) p. 227.
20. B. Y. Tsaur, S. S. Lau and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 823 (1980).
21. B. Y. Tsaur and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, **37**,

- 389 (1980).
22. B. Y. Tsaur, S. S. Lau, L. S. Hung and J. W. Mayer, *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**, 67 (1981).
 23. C. Jaouen, J. P. Riviere, A. Bellara and J. Delafond, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 591 (1985).
 24. L. J. Huang, B. X. Liu and H. D. Li, *Appl. Phys.*, **A44**, 269 (1987).
 25. B. X. Liu, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **94**, 11 (1986).
 26. B. X. Liu, B. M. Clemens, R. Gaboriaud, W. L. Johnson and M. A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 624 (1983).
 27. J. L. Brimshall, H. E. Kissinger and L. A. Charlton, in: *Metastable materials formation by ion implantation*, eds., S. T. Pieraux and W. J. Choyke, MRS Symposia Proc. Vol. 7 (North-Holland, Amsterdam, 1982).
 28. C. Jaouen, M. O. Ruault, H. Bernas, J. P. Riviere and J. Delafond, *Europhys. Lett.*, **4**, 1031 (1987).
 29. B. X. Liu, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 547 (1985).
 30. L. S. Hung and J. W. Mayer, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 657 (1985).
 31. B. X. Liu, E. Ma, J. Li and L. J. Huang, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 682 (1987).
 32. K. T. Y. Kung, B. X. Liu and M. A. Nicolet, *Phys. Status Solidi.*, **A77**, 355 (1983).
 33. A. Schmid and P. Ziemann, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 581 (1985).
 34. J. W. Mayer, B. Y. Tsaur, S. S. Lau and L. S. Hung, *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**, 1 (1981).
 35. E. Peiner and K. Kopitzki, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B34**, 173 (1988).
 36. J. Meissner, K. Kopitzki, G. Mertler and E. Peiner, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 669 (1987).
 37. B. Rauschenbach, K. Hohmuth, R. Kuchler and M. Posselt, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B39**, 141 (1989).
 38. B. Y. Tsaur and L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 922 (1980).
 39. W. Moller, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B15**, 688 (1986).
 40. K. G. Prasad, M. B. Kurup and A. Bhagawat, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B15**, 698 (1986).
 41. Z. H. Yan, B. X. Liu and H. D. Li, *Phys. Stat. Sol.* (a) **94**, 483 (1986).
 42. M. Van Rossum, U. Shreter, W. L. Johnson and M. A. Nicolet, in: *Ion implantation and beam processing of materials*, eds., G. K. Hubler, O. W. Hill, C. R. Clayton and C. W. White (Elsevier, New York, 1983) p. 127
 43. C. Jaouen, J. P. Riviere and J. Delafond, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 549 (1987).
 44. W. Hiller, M. Buchgeister, P. Eitner, K. Kopitzki, V. Lillenthal and E. Peiner, *Mat. Sci. Eng.*, **A115**, 151 (1989).
 45. J. Bottiger, K. Pampus and B. Torp, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 696 (1987).
 46. B. X. Liu, *Mater. Lett.*, **5**, 322 (1987).
 47. S. Matteson, J. Roth and M. A. Nicolet, *Radiat. Eff.*, **42**, 217 (1979).
 48. B. Y. Tsaur and J. W. Mayer, *Phil. Mag.*, **A43**, 345 (1981).
 49. J. M. Lopez and J. A. Alonso, *Physica*, **B113**, 103 (1982).
 50. F. Stobiecki, T. Stobiecki, H. Hoffmann and J. Dubowik, *Thin Solid Films*, **174**, 45 (1989).
 51. M. Nastasi, D. Lilienfeld, H. H. Johnson and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **59**(12), 4100 (1986).
 52. B. V. King, S. G. Puranik and R. J. MacDonald, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B59/60**, 550 (1991).
 53. B. V. King, S. G. Puranik and R. J. MacDonald, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B33**, 657 (1988).
 54. M. B. Kurup, A. Bhagawat and K. G. Prasad, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B13**, 473 (1986).
 55. G. Ottaviani and S. Valeri, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 97 (1987).
 56. L. S. Hung and J. W. Mayer, *Thin Solid Films*, **123**, 135 (1985).
 57. R. Y. Lee, C. N. Whang, H. K. Kim and R. J. Smith, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B33**, 661 (1988).
 58. Y. Horino and N. Itoh, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 718 (1987).
 59. J. A. Davies, *Surface Modification and Alloying*, ed. by J. M. Poate, G. Foti and D. C. Jacobson (Plenum Press, New York, 1983), p. 189
 60. L. E. Rehn, R. S. Averback and P. R. Okamoto, *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 1 (1985).