

1 keV Ar⁺ 이온의 조사가 유리기판위의 금 박막의 미치는 영향

장홍규 · 김기환 · 한 성 · 최원국 · 고석근 · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹스부
(1996년 4월 25일 접수)

Effects of 1 keV Ar⁺ ion irradiation on Au films on glass

H. G. Jang, K. H. Kim, S. Han, W. K. Choi, S. K. Koh and H. J. Jung

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131
Cheongryang, Seoul, 130-650 Korea
(Received April 25, 1996)

요 약 - 유리기판 (BK7)에 5-cm cold-hollow cathode형 이온건 (ion gun)을 이용한 sputtering 방법으로 금 박막을 1600 Å 두께 (RBS확인한 두께 : 1590 Å)로 증착하였다. 증착후 15 μA/cm²의 이온전류밀도를 갖는 1 keV Ar⁺ beam을 이용하여 1×10¹⁶ Ar⁺ cm⁻²에서 2×10¹⁷ Ar⁺ cm⁻²의 이온선량으로 조사하였다. 박막제작시와 Ar⁺ 이온조사시의 진공도는 1×10⁻⁶ - 1×10⁻⁵ Torr 이었으며, 기판온도는 상온으로 하였다. 금 박막은 Ar⁺ 이온의 조사에 관계없이 모두 (111)방향만 관찰되었으며, Ar⁺ 이온이 조사된 시료의 x-ray peak의 세기는 이온선량이 증가함에 따라 감소하였다. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) 측정결과 Ar⁺ 이온선량이 증가함에 따라 sputtering yield는 감소하였다. 2×10¹⁷ Ar⁺ cm⁻²의 이온선량이 조사된 시료는 두께가 711 Å으로 이온의 조사에 의해 Au 박막이 879 Å sputter된 것을 확인하였으며, 이 때 sputtering yield는 2.57 이었다. Atomic Force Microscope (AFM) 측정 결과 이온선량이 증가함에 따라 Au 박막의 R_{ms} 표면 거칠기는 16 Å에서 118 Å으로 증가하였다. 또한 Scratch test를 이용한 박막의 접착력 측정결과 이온선량이 증가함에 따라 유리기판위에 Au박막의 접착력은 1.1 N에서 10 N으로 9배 이상 증가하였다. 이상의 결과로부터 낮은 에너지의 이온선을 조사하여 유리기판과 금 박막사이에 좋은 접착력을 갖는 박막을 제작할 수 있었다.

Abstract - Au films with a thickness around 1600 Å were deposited onto glass at room temperature by ion beam sputtering with a 5 cm cold-hollow ion gun at pressure of 1×10⁻⁶ - 1×10⁻⁵ Torr. Irradiation of the Au deposited samples was carried out at pressure of 7×10⁻⁶ Torr. For the sputter depositions, Ar⁺ ion energy was 1 keV, and the current density at the substrate surface was 15 μA cm⁻². Effects of 1 keV Ar⁺ ion dose(I_d) between 1×10¹⁶ and 2×10¹⁷ Ar⁺ cm⁻² on properties such as crystallinity, surface roughness and adhesion, etc. of the films have been investigated. The Au films sputtered by Ar⁺ ion beam had only (111) plane and the X-ray intensity of the films decreased with increase of I_d. The thickness of Au films reduced with I_d. R_{ms} surface roughness of the films increased from 16 Å at as-deposited to 118 Å at ion dose = 2×10¹⁷ Ar⁺ cm⁻². Adhesion of Au film on glass sputtered at I_d = 2×10¹⁷ Ar⁺ cm⁻² was 9 times greater than that of Au film with untreated, as determined by a scratch test.

1. 서 론

기판과 박막사이에 강한 접착력을 갖는 박막을 만드는 것은 박막기술에서 가장 중요한 요구사항이다. 특히 유리기판과 Au 박막사이의 접착력을 향상시키기 위한 연구는 아직도 많은 연구전에 의해 연구되고 있다[1-4]. 접착력을 향상시키기 위해 가장 널리 사용하는 방법으

로는 2가지 방법이 사용되고 있다. 하나는 금 박막을 증착하기 전에 유리기판을 oxygen glow-discharge 방법으로 cleaning하는 것이고[4], 다른 한 방법은 이온빔 조력 증착법(ion-assisted film deposition)으로 금 박막을 제작하는 것이다[5,6]. 또한 널리 사용하고 있지는 않지만 기판과 박막사이에 접착력을 증대하기 위한 방법으로 수십 kV-수 MV 가속기를 이용해 불활성 이온을 가속해

박막과 기판 사이의 계면을 인위적으로 혼합하는 이온선 혼합법(Ion beam Mixing)도 많은 연구진에 의해 연구되고 있다[7-10]. 그러나 이온선 혼합법에 의한 접착력 증대는 금속/금속, 금속/세라믹 과 같은 계에서는 커다란 접착력의 증가를 보이지만 Au/Glass 계에 대해서는 접착력의 증가가 거의 나타나지 않는 것으로 보고 되고 있다[8-10].

본 연구에서는 Au/Glass 계 박막의 접착력 증가를 목적으로 1 keV Ar⁺과 같이 낮은 에너지의 이온을 유리 기판에 증착된 Au (1600 Å) 박막에 조사하였을 때 일어나는 접착력의 변화, 표면의 거칠기, 박막의 결정성과 sputtering yield에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비

기판으로 사용된 유리는 slide glass(BK-7)로 두께 0.2 mm, 가로, 세로 12 mm × 12 mm 정사각형 형태로 절단하여 사용하였다. 기판의 세척을 위해서는 1차로 아세톤으로 세척하고 증류수로 닦은 다음 2차로 메탄올로 다시 세척한 후 에탄올에 넣어 초음파 세척하고 증류수로 닦은 다음 99.99%의 질소 기체로 고속 건조하였다.

2.2 금 박막증착과 Ar⁺ 이온조사

본 실험에서 사용한 시편 제작용 진공조의 개략도는 그림 1과 같다. 진공조는 직경 8인치 유화산 펌프와 유화전 펌프로 배기된다. 유화산 펌프와 진공조사이에 액체 질소 트랩(LN₂ trap)을 설치하여 hydrocarbon에 의한 시료의 오염을 방지하였다. 초기 진공도는 $6 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ Torr이고, 금 박막증착과 Ar⁺ 이온조사시의 진공도는 $4 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ Torr 이었다. 금 박막의 증착은 직경 5 cm 인 cold-hollow cathode type 이온건(ion gun)을 이용한 sputtering 방법으로 상온에서 유리기판위에 증착하였다. 사용한 sputter target (희성금속 Co.)은 순도 99.99%로 직경 4 inch의 원판을 사용하였으며, 금 박막의 증착은 1 keV Ar⁺ 이온을 이용하여 0.4 Å/s의 증착율로 1600 Å 두께로 증착하였다. 금 박막의 증착시 증착율과 박막의 두께는 진공조내에 설치한 quartz micro-oscillator를 이용하여 측정하였다. 증착된 금 박막을 다시 cold-hollow cathode type 이온건을 이용하여 1 keV Ar⁺ 이온을 1×10^{16} Ar⁺ cm⁻²에서 2×10^{17} Ar⁺ cm⁻²의 이온선량으로 상온에서 조사하였다. 시료부근에서 Faraday cup으로 측정된

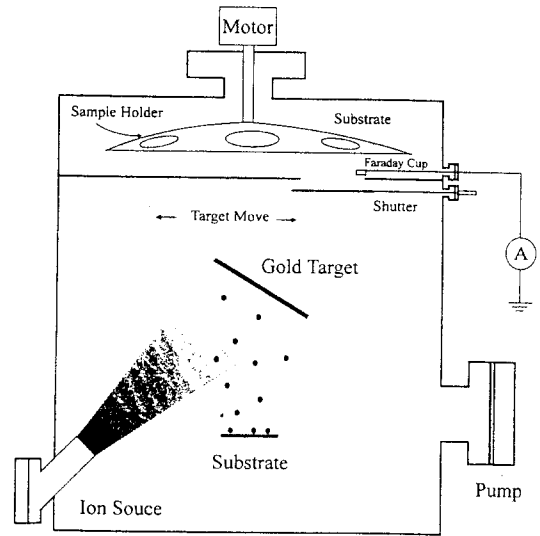


그림 1. 진공조의 개략도.

Ar⁺ 이온의 전류밀도는 $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ 이었다.

2.3 시편분석

Ar⁺ 이온조사에 의한 금박막의 두께변화와 금 박막과 유리기판상의 원자이동에 관해 조사하기 위해 RBS 측정을 하였다. RBS 스펙트럼을 얻기 위하여 2 MeV He⁺ 이온을 입사이온으로 사용하였으며 시료로부터 후방산란된 He⁺ 이온들은 입사방향에 대하여 170°의 각도에서 14 keV의 에너지 분해능을 가진 검출기를 이용하여 검출하였다. 이와같은 방법으로 측정된 RBS 스펙트럼으로 부터 RBS 스펙트럼분석용 RUMP code[11]을 이용하여 최종적으로 금박막의 두께와 계면의 상태를 연구하였다. 박막의 결정성은 증착된 박막의 전기 및 광학 등 여러 가지 성질을 좌우하는 기본 특성으로써 그의 분석은 매우 중요하다. 각각의 조건으로 이온 조사된 금 박막의 결정성을 측정하기 위하여 Philips사의 wide angle X-ray diffractometer (XRD)를 이용하였다. Ar⁺ 이온이 조사된 금 박막 표면의 미시적 구조와 표면의 정량적 평활도를 측정하기 위하여 Park scientific Co.의 대기중에서 사용 가능한 원자간 척력 현미경(atomic force microscopy; AFM)을 이용하였다. 또한 이온선량에 따른 금 박막과 유리기판사이의 접착력의 변화를 정량화하기 위하여 반경 250 μm의 다이아몬드 tip을 장착한 scratch tester (level tester; CSEM Co.)를 이용하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 Ar⁺ 이온이 조사된 금 박막의 RBS분석

RBS 스펙트럼은 분해능 100 Å 범위에서 박막의 두께와 원자이동에 관한 정보를 제공해준다. 그림 2는 Ar⁺ 이온조사된 시료에서 나온 RBS 스펙트럼이다. RBS 스펙트럼으로 부터 RBS 스펙트럼 분석용 RUMP code를 이용하여 구한 금 박막의 두께와 sputtering yield는 표 1과 같다. 그림에서 알 수 있듯이 이온선량이 증가함에 따라 금 박막 신호의 두께는 얇아지는 것을 알 수 있다. 이는 이온선량이 증가함에 따라 금 박막이 sputtering되어 금 박막의 두께가 얇아지기 때문이다. 표 1에서 알 수 있듯이 박막증착시 quartz micro-oscillator를 이용하여 in-situ로 측정된 두께(1600 Å)와 RBS로 측정된 두께(1590 Å)가 매우 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 이온선량이 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 으로 증가함에 따라 금 원자에 대한 sputtering yield는 3.19, 2.84, 2.59로 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 sputtering yield의 감소는 다음과 같이 설명할 수 있다. AFM 사진(그림 4)에서도 확인 할 수 있듯이 sputter되는 면의 형태가 국부적인 sputtering yield의 차이 때문에 원추형으로 되고, 이 원추형의 끝이 이온선량이 증가함에 따라 깊어지기 때문에 sputtering yield는 이온선량이 증가함에 따라 감소하게 된다. 이는 Yamamura 등에 의해 발전된 Sputtering yield에 대한 실험식을 사용하여 계산한 값 $Y_{Au} = 2.43$ 보다 약간 큰 값이다[12].

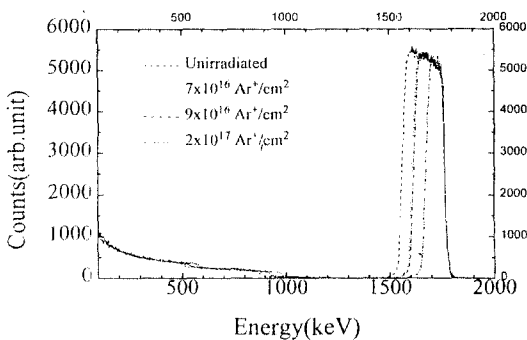


그림 2. Ar⁺ 이온 조사량에 따른 RBS 스펙트럼의 변화.

그러나 금 박막의 낮은 에너지쪽 신호와 유리기판의 Silicon의 표면(높은 에너지)쪽 신호가 이온선량의 변화에 대해 거의 변화가 없는 것으로 부터 금 박막과 유리기판사이의 계면에서 원자 이동이 없는 것을 알 수 있다.

3.2 Ar⁺ 이온이 조사된 금 박막의 XRD분석

그림 3은 Ar⁺ 이온선량에 따른 박막의 결정성을 보여주는 XRD 신호이다. 본 실험에서 XRD 신호를 얻기 위해 측정된 범위, 즉, 2θ의 범위는 20°에서 80°의 범위지만 2θ = 38.4° 부근의 Au <111> peak만 관찰되기 때문에 36°에서 40°의 범위만 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 Ar⁺ 이온의 조사에 관계없이 모두 <111>방향으로 우선 방향성을 갖는 조직 구조(textured structure)를 가지고 있으며, Ar⁺ 이온선량이 증가함에 따라 금 박막의 신호의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 Ar⁺ 이온의 조사에 의해 금 박막의 표면이 비정질화 되기도 하지만, 이러한 효과보다도 이온선량이 증가함에 따라 금 박막이 sputtering되어 금 박막의 두께가 얇아지기 때문에 신호의 크기가 작아진다. 금 박막에 조사되는 Ar⁺ 이온선량이 증가함에 따라 <111>

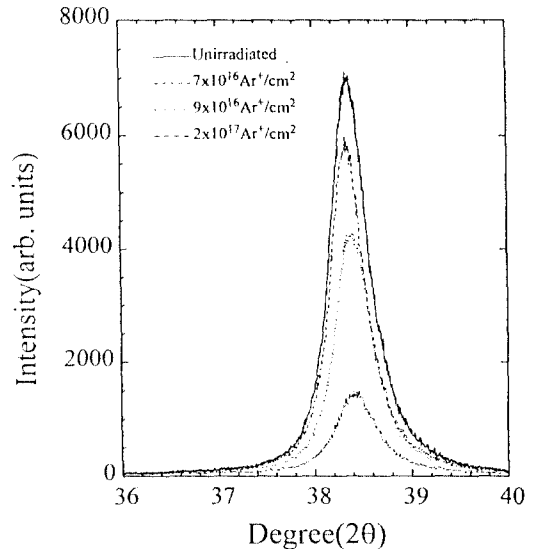


그림 3. Ar⁺ 이온 조사량에 따른 XRD 스펙트럼의 변화.

표 1. 1 keV Ar⁺ 이온 조사에 따른 박막 두께 및 sputtering yield 변화

	unirradiated	$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
Thickness	1590 Å	1210 Å	1157 Å	711 Å
Sputtering yield	-	3.19	2.84	2.59

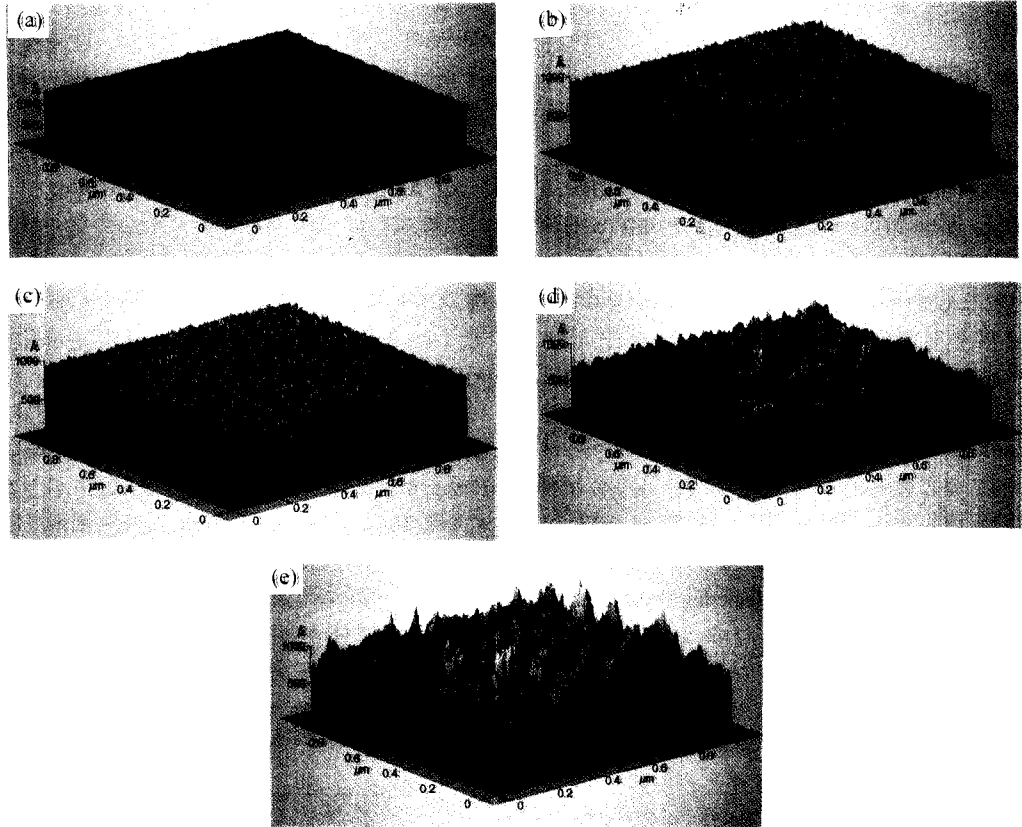


그림 4. Ar^+ 이온 조사량에 따른 금 박막 표면의 AFM 3차원 이미지 (a) unirradiated, (b) $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-2}$, (c) $5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-2}$, (d) $9 \times 10^{16} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-2}$, and (e) $2 \times 10^{17} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-2}$.

면의 위치가 이동하는데 이는 이온 조사에 의한 sputtering 효과 때문에 박막의 두께가 감소하여 박막이 stress를 받기 때문이다.

3.3 Ar^+ 이온이 조사된 금 박막의 표면분석

Ar^+ 이온의 조사에 따른 금 박막의 표면 구조변화를 연구하기 위하여 AFM을 이용하였다.

그림 4는 대기중에서 사용 가능한 AFM을 이용하여 Ar^+ 이온이 조사된 금 박막 표면의 3차원적 이미지의 이온선량에 대한 의존성을 나타내는 AFM 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 이온선량이 증가함에 따라 sputter되는 표면의 모양이 원추형의 형태로 그 골이 깊어지는 것을 보이며, R_{ms} 표면 거칠기 (root mean square roughness; R_{ms})가 커지는 것을 알 수 있다. 그림 5는 그림 4의 3차원적 이미지로부터 계산한 R_{ms} 표면 거칠기의 이온선량에 대한 의존성을 보여주고 있다. Ar^+ 이온선량이

증가함에 따라 R_{ms} 가 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉, 이온선량이 증가함에 따라 R_{ms} 표면 거칠기가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 이온의 조사에 의해 재료의 표면이 sputtering되면, sputtering된 표면의 구조는 원추형 구조(conical structure)나 피라미드 구조를 갖는다[13]. 표면 거칠기 증가는 이온선량이 증가함에 따라 원추형 골의 깊이가 점점 깊어 지는 것에 기인한다.

3.4 Ar^+ 이온이 조사된 금 박막의 접착력 변화

금 박막의 Ar^+ 이온 조사에 따른 상대적인 접착력의 변화를 측정하기 위하여 scratch test를 실행하였다. 실험에 사용한 diamond tip은 반경 $250 \mu\text{m}$ 이고, 박막의 접착력은 tip이 끌고 지나간 면을 광학 현미경으로 관독한 결과와 acoustic emission신호를 같이 고려하여 결정하였다. 그림 6는 Ar^+ 이온 조사량에 따른 박막의 상대적

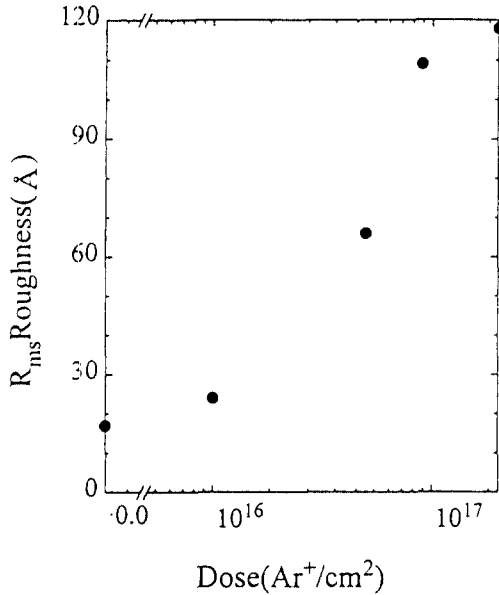


그림 5. Ar⁺ 이온 조사량에 따른 표면 거칠기의 의존성을 나타내는 그림.

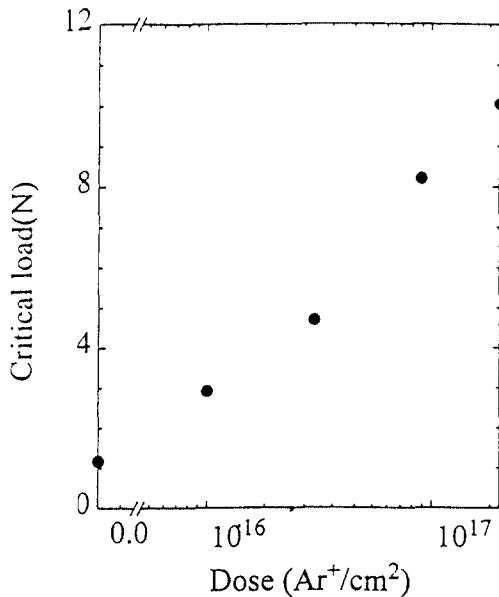


그림 6. Ar⁺ 이온 조사량에 따른 접착력의 변화.

인 접착력의 변화를 나타낸 것이다. 박막의 상대적인 접착력은 이온을 조사하지 않은 시료가 1.1 N인 것에 비해 이온 조사량이 2×10¹⁷ Ar⁺ cm⁻²인 시료는 10 N으로 접착력이 9배이상 향상되었다. 이 같이 접착력이 크게

증가되는 것은 다음과 같이 2가지 요인을 고려할 수 있다. 첫째는 AFM과 RBS분석을 통해서 알 수 있듯이 Ar⁺ 이온 조사량이 증가될 수록 sputtering yield는 감소되는 데, 이는 금 박막의 표면이 상대적으로 강도가 증가되기 때문이고, 둘째는 조사된 Ar⁺ 이온이 금 박막에서 정지하면서 에너지를 잃는다. 이 에너지는 주로 격자 진동, 이온화와 표적 원자의 되튀김 (recoil)과 같은 과정에 의해 소모된다. 즉, 금 박막이 Ar⁺ 이온의 운동에너지에 받아 고밀도의 상태로 존재하기 때문이다.

4. 결 론

유리 기관에 sputtering방법으로 금 원자를 증착한 후 1 keV Ar⁺ 이온으로 표면처리를 하였다. 증착된 금 박막의 두께는 1600 Å 이고, 이온의 전류밀도는 15 μA cm⁻² 이었다. 금 박막의 결정성은 이온조사에 관계없이 (111) 면으로 우선 배향되어 있으며, 이온 조사량이 증가함에 따라 XRD 신호 크기가 감소하였다. 이온 조사량이 증가할 수록 금 박막의 두께는 sputtering효과에 의해 두께가 점점 감소한다. 그러나 이온 조사량이 증가함에 따라 금 박막의 sputtering yield는 점점 작아지는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 측정된 1 keV Ar⁺ 이온의 조사에 의한 Au 박막의 sputtering yield는 sputtering yield에 대한 실험식을 사용하여 계산한 값 2.43보다 모두 큰 값을 갖는 것을 확인하였다. 금 박막의 표면 거칠기는 Ar⁺ 이온선량이 증가함에 따라 증가하며 2×10¹⁷ Ar⁺/cm²에서 117 Å까지 증가하였다. Ar⁺ 이온 조사량이 증가함에 따라 접착력은 1.1 N에서 10 N으로 9배가 증가하였다. 결론적으로 낮은 에너지인 1 keV Ar⁺ 이온의 조사에 의해 유리기관에 접착력이 좋은 금 박막을 제작할 수 있었다.

참고문헌

1. D. M. Mattox, J. Appl. Phys. **37**, 3613 (1966).
2. K. L. Chopra, **Thin Film Phenomena** (McGraw-Hill, New York, 1969). p. 319.
3. S. S. Nandra, F. G. Wilson, and C. D. DesForges, Thin Solid Films **107**, 335 (1983).
4. I. V. Mitchell, J. S. Williams, P. Smith, and R. G. Elliman, Appl. Phys. Lett. **44**, 193 (1984).
5. P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, C. G. Pacey, and W. G. Sainty, Appl. Opt. **22**, 178 (1983).
6. P. J. Martin, R. P. Netterfield, and W. G. Sainty, J.

- Appl. Phys. **55**, 235 (1984).
7. J. E. Griffith, Y. Qui and T. A. Tombrello, Nucl. Instr. and Methods **198**, 607 (1982).
 8. S. Jacobson, B. Jonsson and B. Sundqvist, Thin Solid Films **107**, 89 (1983).
 9. I. V. Mitchell, J. S. Williams, D. K. Sood, K. T. Short, S. Johnson and R. G. Elliman, Proc. Mat. Res. Soc. **25**, 189(1984).
 10. V. Mitchell, J. S. Williams, P. Smith and R. G. Elliman, Appl. Phys. Letters **44**, 193 (1984).
 11. L. R. Doolittle, Nucl. Instr. and Methods. **B15**, 227 (1987).
 12. Y. Yamamura, N. Matsunami and N. Itoh, Radiation Effects **71**, 65 (1983).
 13. J. M. Walls, **Methods of Surface Analysis** (Cambridge University, Cambridge, 1987) chap.2.