

계면구조와 박막의 접착

이 호 영* · 김 성 룡†

Interface Structure and Thin Film Adhesion

Ho-Young Lee* and Sung-Ryong Kim†

요 약

표면 개질 또는 박막 공정을 위하여 많은 박막 증착 기술들이 지속적으로 개발, 발전되어 왔다. 그러나, 증착된 박막의 접착성이 불량하여 사용 도중에 기판으로부터 분리된다면 아무리 좋은 성질을 가진 박막일지라도 할지라도 제대로 사용될 수 없을 것이다. 이처럼 박막의 접착성은 박막의 기능 못지 않게 매우 중요하다. 본 원고에서는 계면 구조와 박막의 접착력 사이의 관계와 박막의 접착력에 영향을 주는 인자들을 살펴보았다. 박막의 접착력에 영향을 주는 인자들에는 박막 및 기판의 화학 조성 및 구조, 박막과 기판의 반응성, 기판의 표면 거칠기, 박막의 잔류 응력 등과 같은 내부 인자와 하중, 온도, 습도, 부식환경 등의 외부 인자가 있는데, 이들을 어떻게 조절하여 박막의 접착력을 향상 또는 유지시키는 방법을 알아보았다.

ABSTRACT

A number of thin-film deposition technologies have been developed. However, even a thin film whose properties are excellent may not be used as long as the adhesion strength between the thin film and the substrate is poor. For thin films, the adhesion strength is as important as the properties. In the present article, relation between interface structure and thin film adhesion, and factors affecting thin film adhesion are reviewed. Two kinds of factors, internal factors and external factors, affect thin film adhesion. Such factors as composition, structure, and reactivity of both thin film and substrate as well as surface roughness of the substrate and residual stress of the thin film belong to internal factors. And such factors as load, temperature, humidity, and corrosive environment belong to external factors. It is also reviewed that how we can control the internal factors and the external factors to enhance or keep the adhesion strength.

· 2002년 11월 16일 접수(received)

* Chungju대학교 고분자공학과, 충북 충주시 이류면 검단리 123번지(Department of Polymer Engineering, Chungju National University, 123 Geomdan-ri, Iryu-myon, Chungju 380-702, Korea)

† 서울대학교 기계항공공학부, 서울 관악구 신림9동 산 56-1번지(School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shillim-Dong, Kwanak-Gu, Seoul 151-741, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: seeknew@kornet.net

1. 접착이란?

접착(adhesion)이란 동종 또는 이종 재료간에 달라붙는(sticking) 성질을 의미하는 것으로 American Society for Testing and Material (ASTM)^[1]에 다음과 같이 정의되어 있다. "The state in which two surfaces are held together by interfacial forces which may consist of valence forces or interlocking forces or both".

접착되는 두 재료가 같으나 다르냐에 따라 autohesion과 heteroheesion의 두 가지로 분류하기도 하지만, 일반적으로 그 본질(nature)에 따라 다음과 같이 3가지로 분류한다.^[2]

1.1. 기본 접착(basic adhesion, BA)

기본 접착은 접착면에서의 모든 분자간 또는 원자간 상호 작용들의 합에 의하여 결정되며, 두 재료 사이에 접착력을 유발하는 결합력(binding force)의 본질(nature) 및 크기(strength)와 관련되어 있다. 이러한 결합력들에는 primary valence type(i.e., ionic, covalent, metallic), pseudo primary-valence type(i.e., hydrogen bonding) 그리고 secondary valence type(i.e., Debye, Keesom and London dispersion forces-known collectively as Van der Waals forces)이 있다. 각 결합에 대한 결합당 에너지를 Figure 1에 나타내었다.

기본 접착력은 그 크기를 정확히 계산하기도 측정하기도 매우 어렵다.

1.2. 열역학적 접착(thermodynamic or reversible work of adhesion)

열역학적 접착(W_{AB})은 단위 면적의 계면을 형성하는데 필요한 가역적인 일(reversible work)로 정의되며, 다음과 같이 표현된다.

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1)$$

여기서 γ_A 는 재료 A의 specific surface free energy이고, γ_B 는 재료 B의 specific surface free energy이며, γ_{AB} 는 계면의 specific free energy이다.

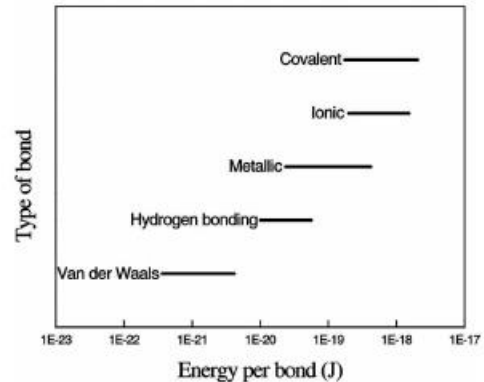


Figure 1. Relative bond strengths for a range of potential interfacial binding forces.

이 정의는 단순히 재료 A와 재료 B가 접촉하여 생기는 자유 에너지의 변화에 근거를 둔 것이어서 두 재료 및 계면의 자유 에너지를 모두 알아야 열역학적 접착력을 알 수 있다. 만일 A와 B 모두가 액체 또는 둘 중 하나만 액체일 경우 수식 (1)은 thermodynamic work of adhesion의 계산에 사용되어질 수 있다.^[3-5]

1.3. 실제 접착(practical or experimental adhesion, PA)

실제 접착은 계면 분리가 정확히 계면을 따라 일어났는지(adhesive or interfacial failure) 아닌지(cohesive failure)에 관계없이 접착되어 있는 박막을 기판으로부터 떼어내는데 필요한 일의 양으로 정의되며, 기본 접착 및 다른 요소들(other factors)에 의하여 결정된다.

$$PA = f(BA, \text{other factors}) \quad (2)$$

여기서 other factors에는 실험 방법, 박막의 잔류 응력, 박막의 두께 및 기계적 성질, 기판의 기계적 성질, 온도, 재료의 변형 속도(strain rate) 등이 있다. 대부분의 경우 실제 접착력으로부터 기본 접착력의 기여도를 정확히 분리해 낼 수 있는 이론적인 해석이 충분히 되어 있지 않으며, 특히 파괴 경로(failure path)가 정확하게 계면이 아닐 경우에 실제 접착력으로부터 기본 접착력을 분리해 내는 것이 사실상 불가능하다.

접착력은 두 가지 방법으로 측정될 수 있다. 하나는 (a) 두 재료가 분리되지 않고 견딜 수 있는

힘(forces, f)의 최대 값(f_{max})을 단위 면적에 대하여 측정하는 것이고, 다른 하나는 (b) 두 재료를 분리해 내는데 필요한 일(work, W)의 양을 단위 면적에 대하여 측정하는 것이다. 이들 (a)와 (b) 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$W = \int f(x)dx \quad (3)$$

여기서 x 는 두 재료사이의 거리(distance of separation)이다.

실제의 경우 박막과 기판간의 상호 확산(interdiffusion) 등에 의하여 정확히 계면을 정의하기가 어렵고, 파괴가 가장 약한 부분에서 일어나기 때문에(실험적으로 측정된 값은 가장 약한 부분의 접착력에 해당한다) 파괴 경로를 결정하는 일은 매우 중요하다.

엄밀히 말해 "bond strength"나 "adhesion strength"라는 용어는 interfacial failure가 일어났을 경우에만 제한적으로 사용되어야 하고, 일반적으로 파괴 경로에 관계없이 사용할 수 있는 "joint strength"라는 용어가 사용되어야 할 것이다.

Interfacial failure가 일어났을 경우라도 결합력(bond strength)은 기본 접착력(BA)과 반드시 같은 값을 갖지 않으며, 이들 둘 사이에는 일반적으로 다음과 같은 관계가 있다.

$$\text{Bond Strength} = f(BA, \text{extraneous factors}) \quad (4)$$

여기서 extraneous factors에는 내부 응력(internal stresses)과 접착력 측정 방법이 있다.

예를 들어 금속 기판으로부터 고분자(polymer) 박막을 떼어내는데 필요한 일의 양으로 접착력을 측정할 경우,

$$\text{실험적으로 측정된 접착력} = \text{기본 접착력} + \text{여분의 일(extra work)} \quad (5)$$

로 표현될 수 있다. 여기서 extra work에는 박막이나 기판의 소성 변형이나 점탄성적 변형 등에 소모되는 에너지이다.

2. 계면 구조

박막과 기판 사이의 계면 구조는 여러 가지가 있을 수 있지만 대표적인 경우는 Figure 2에 나타난 바와 같이 3가지로 요약될 수 있다. 계면 구조는 기판의 표면 성상(surface morphology), 표면 오염(surface contamination), 박막과 기판의 화학 반응(chemical interactions), 증착되는 입자의 에너지 및 유속 그리고 핵생성 거동에 의하여 좌우된다.

증착되는 원자들이 기판 표면에 도착했을 때 곧바로 자리를 차지하는 것이 아니라 그들이 가지고 있던 운동에너지에 의하여 기판 표면을 어느 정도 이동한 후 적당한 위치에 자리를 잡게 된다. 박막 형성 초기에 이러한 원자들의 이동에 의하여 핵의 크기와 간격이 결정되며 이렇게 형성된 핵들은 곧바로 계면 구조를 결정하게 된다.

증착되는 원자들과 기판 사이의 강한 상호 작용은 원자들의 운동에너지를 급격히 감소시키며, 이로 인하여 박막은 높은 핵 밀도(nuclei density)를 갖게되고, 반대의 경우에는 낮은 핵밀도를 갖게된다. 이러한 핵들이 합쳐져 연속적인 막으로 성장할 때 핵의 밀도와 크기는 박막과 기판의 유효접촉 면적(effective contact area)을 결정하게되며 이는 곧바로 접착력과 연결된다. 즉, 핵밀도가 낮은 경우에는 핵밀도가 높은 경우에 비하여 상대적으로 계면에 빈공간(porosity)을 많이 형성되기 때문에 상대적으로 낮은 접착력을 갖는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 핵밀도의 증가는 접착력에 유익한 방향으로 작용하며, 이러한 방법을 이용한 접착력의 향상은 다이아몬드 증착에 응용된다. 핵밀도는 이온 충돌(ion bombardment),^[6,7] 기판 결합^[8] 등에 의하여 증가될 수 있다.

기계적 고착은 기판 표면을 거칠게 만들어 준 후 증착할 때 형성된다. 이 방법은 주로 플라즈마 스프레이 코팅(plasma spray coating) 방법을 이용하여 막을 형성할 때 사용된다. 기판의 표면 거칠기가 증가되면 유효 접촉 면적이 증가하게 되어 접착력을 증가시키게 된다.

낮은 온도와 이온 충돌이 없을 경우 박막과 기판사이에는 monolayer to monolayer 계면의 형성이 가능하다. 이 경우 계면의 두께는 0.2~0.5 nm 범위 내에 있다. 이를 위해서는 박막과 기판 사이에 확산 및 화학 반응이 전혀 일어나지

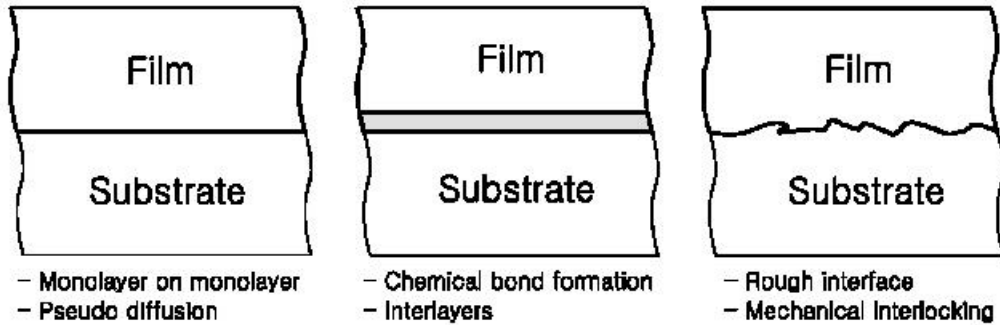


Figure 2. Types of interfaces formed between film and substrate.

않아야 하며 오염 물질도 없어야 한다. 이러한 계면은 일반적으로 낮은 접착력을 보인다.

박막과 기판 사이에 반응이 일어나 화합물을 형성할 경우 접착력에 유리하게 작용할 수도 있지만, 화합물층이 취약(brittle)할 경우에는 접착력이 급격히 감소하게 된다. 또한 화합물/박막 또는 화합물/기판 계면에 불순물이 모일 수 있으며 격자상수의 불일치로 인한 응력도 유발될 수 있다.^[9] 증착 온도 및 사용 온도(service temperature)가 높을 경우 화합물 층이 형성되기 유리하며, 이를 방지하려면 중간에 확산 방지층(diffusion barrier)을 두는 것이 바람직하다.

높은 증착 온도 및 사용 온도(service temperature)가 반드시 화합물층을 형성하지는 않으며, 확산에 의하여 두꺼운 계면을 형성하기도 한다. 이러한 계면의 경우 조성, 잔류 응력 그리고 외부 인가 응력이 완만하게 변하게 됨으로 좋은 접착력을 보인다. 그러나, 확산 계수의 차이가 너무 크면 계면에 Kirkendall void^[10]가 형성되어 접착력이 저하되기도 한다.

증착되는 입자의 운동 에너지가 클 경우에는 박막과 기판 사이에 용해도가 거의 없더라도 입자의 높은 운동에너지로 인하여 계면에서 약간의 확산이 일어날 수 있다(pseudo-diffusion type of interface). 이는 입자가 기판으로 이온 주입되면서 많은 점결합^[11]과 응력 구배^[16]를 유발하여 확산을 촉진시키기 때문이다.

3. 계면 파괴 기구

박막과 기판의 연성/취성 성질에 따라 계면 파괴 양상이 결정되며,^[13] 주된 계면 파괴기구를

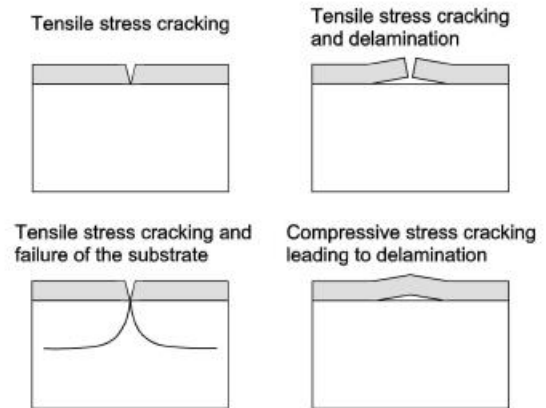


Figure 3. Schematic diagrams of the surface cracking which can lead to film detachment under compressive or tensile stresses.

Figure 3에 나타내었다. 어떤 경우에는 비록 크랙이 박막에서 생성되더라도 기판까지 전파될 수 있다. 인가되는 응력의 부호와 박막과 기판의 성질에 따른 파괴 양상을 Table 1과 2에 나타내었다.

파괴 양상은 계면 구조와 조성의 영향을 받는다. 연성 재료의 경우에는 크랙 선단(crack tip)의 응력이 소성 변형에 의하여 완화되어 파괴가 지연되지만, 취성 재료의 경우에는 크랙 선단의 응력이 완화되지 못하여 곧바로 파괴에 이르게 된다. 이러한 이유로 인하여 같은 응력 조건에서 연성 재료가 크랙을 덜 발생시키며,^[9] 크랙을 진전시키는데 더 많은 에너지가 필요하기 때문에 크랙 진전도 더디게 일어난다.

Table 1. Tensile failure modes for thin films

Film	Substrate	Interface bonding	Decohesion mechanism(s)
Brittle	Ductile	Good	Film cracking - no decohesion
		Poor	Film cracking - interface decohesion
Ductile	Brittle	Good	Edge decohesion in substrate
		Poor	Edge decohesion at interface
Ductile	Ductile	Good	Film/substrate splitting - substrate decohesion
		Poor	Edge decohesion at interface
Brittle	Brittle	Poor	Edge decohesion at interface (higher film toughness)
			Film cracking - interface decohesion

Table 2. Compressive failure modes for thin films

Film	Substrate	Interface bonding	Decohesion mechanism(s)
Brittle	Ductile	Good	Buckling propagation in film
		Poor	Buckling propagation at interface
Brittle/Ductile	Brittle	Good	Substrate splitting
		Poor	Buckling propagation at interface
Ductile	Ductile	Good	No decohesion
		Poor	Buckling propagation at interface

4. 접착력에 영향을 주는 인자들

접착은 여러 가지 인자의 영향을 받는 복잡한 현상이다. 접착력에 영향을 주는 인자들에는 다음과 같은 것들이 있다.

4.1. 박막 및 기판 재료의 영향

- 1) 박막의 종류 및 구조(structure)
- 2) 기판의 종류 및 형태(type)
- 3) 계면에서 발생하는 결합의 종류(이온, 공유, 금속, 반데르 바알스 등)
- 4) 계면에 존재하는 phase(자연 산화막, 반응물 등)
- 5) 기판의 표면 상태(표면 거칠기, 유효 접촉 면적 등)
- 6) 기판에 존재하는 오염 물질(화학 흡착물, 물리 흡착물, 유기 오염물 등)

4.2. 증착 변수의 영향

- 1) 증착 방식(박막의 순도, 조성, 결합 밀도,

균일성 등에 영향)

- 2) 오염 여부(증착 chamber의 오염도, 초기 진공도, 원료 가스의 순도 등)
- 3) 증착 온도(일반적으로 높은 증착 온도는 접착력에 좋은 영향)
- 4) 증착 속도(증착 속도는 박막의 구조와 관계됨)
- 5) 이온 충돌(일반적으로 증착 중 이온 충돌이 많으면 접착력에 좋은 영향)
- 6) 중간층 형성(연성을 가지는 중간층은 접착력에 좋은 영향)
- 7) 잔류 응력(낮은 잔류 응력은 접착력에 좋은 영향)

4.3. 사용 조건의 영향

- 1) 응력(낮을 수록, 변화가 적을 수록 접착력에 좋은 영향)
- 2) 온도(극단적인 온도 및 심한 온도 변화는 접착력에 나쁜 영향)
- 3) 습도(높은 습도는 취약한 중간 산화물층을 형성할 수 있어 접착력에 나쁜 영향)
- 4) 분위기(박막의 조성에 악영향을 줄 수 있는 분위기는 접착력에 나쁜 영향)
- 5) 장시간 반응(높은 온도에서의 장시간 사용

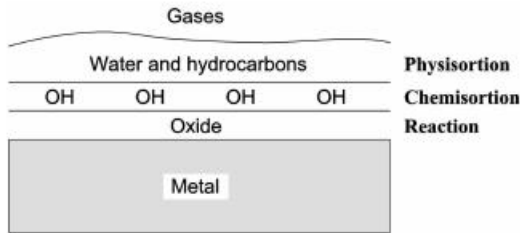


Figure 4. Surface contamination layers on a typical metal surfaces.

은 중간층의 성장을 유발)

5. 접착력 향상 기술

새로운 박막 재료가 개발되었을 때 이를 제대로 응용하기 위해서는 박막과 기판 사이의 접착력이 보장되어야 한다. 한 예로, 반도체 집적공정에서 구리(Cu) 전도선을 형성할 때, 확산 방지막인 TiN위에 구리를 CVD(chemical vapor deposition) 방법으로 증착하는데, TiN막은 원래 구리와 잘 반응하지 않는 재료이기 때문에 구리와 접착력이 좋지 않아 문제가 된다.

이처럼 제품의 수율, 수명, 신뢰도에 큰 영향을 주는 박막의 접착성은 박막을 증착하기 전에 기판을 표면처리 한다든지(표면개질) 또는 박막을 증착한 다음에 후처리를 한다든지 해서 향상될 수 있다고 알려져 있다.^[10]

5.1. 전처리(pre-treatment)

박막을 증착하기 전에 기판 표면을 세척하여 오염 물질을 없애 주거나 자연 산화막 등을 제거하는 방법으로 여러 가지 화학 약품을 이용한 습식 처리와 플라즈마, 스퍼터 및 자외선/오존(O₃)을 이용한 건식 처리 방법이 있다. 이외에도 진공 분위기 등에서 기판의 온도를 높여 장시간 방치하여 오염 물질을 증발시키는 방법과 이온 주입이나 이온 처리 방법^[11]을 이용하여 기판의 표면 성질을 바꾸어 주는 방법, 그리고 접착층 형성을 형성하여 주는 방법이 있다. 접착층 형성 방법은 Cr, Ti, Ta 등과 같이 박막과 기판 모두와 반응성이 강한 금속층을 먼저 기판에 증착한 후 박막을 증착하는 방법이다.

5.2. 즉석 처리(in-situ treatment)

박막을 증착하면서 동시에 처리하는 방법으로 기판을 높은 온도로 가열하여 안정화된 입자만 선택적으로 증착되도록 하는 방법과 증착되는 입자의 운동에너지를 증가시켜 기판과의 반응(이온 주입, 확산 등)을 촉진시키는 방법이 있다.

5.3. 후처리(post-treatment)

박막을 증착한 후에 할 수 있는 처리방법에는 연성 계면 반응물 형성(열처리를 통하여 접착력에 ductile한 계면 반응물 형성), 계면 응력 해소(열처리나 기타 방법을 통하여 잔류 응력 해소) 그리고 이온 주입(박막/기판 계면의 구조를 변화시켜 접착력을 향상)^[11]이 있다.

6. 맺음말

본 원고에서는 먼저 접착의 정의와 본질에 따른 분류를 살펴보고, 그 다음으로 계면 구조와 박막의 접착력 사이의 관계 및 박막의 접착력에 영향을 주는 인자들을 살펴보았다.

접착은 동종 또는 이종 재료간에 달라붙는 성질을 의미하는 것으로, 그 본질에 따라 모든 분자간 또는 원자간 상호 작용들의 합에 의하여 결정되는 기본접착(basic adhesion)과 단위 면적의 계면을 형성하는데 필요한 가역적인 일(reversible work)로 정의되는 열역학적 접착(thermodynamic work of adhesion), 그리고 계면 분리가 정확히 계면을 따라 일어났는지(adhesive or interfacial failure) 아닌지(cohesive failure)에 관계없이 접착되어 있는 박막을 기판으로부터 떼어내는데 필요한 일의 양으로 정의되는 실제 접착(practical adhesion)으로 분류될 수 있다.

일반적으로 연성 파괴가 일어날 경우 접착력에 유리하며, 계면 구조는 또한 접착력과 밀접한 관계가 있기 때문에 계면에 어떠한 상(phase)이 형성될 수 있는지와 계면 오염도를 최소화시키는 것이 우수한 접착력을 얻는데 반드시 필요하다. 이외에도 앞에서 언급한 접착력에 영향을 주는 인자들 모두를 조절할 수 있다면 박막의 접착력은 최적화 될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. ASTM Definition of Term Relating to Adhesion D907-70, ASTM, Philadelphia, PA, (1970).
2. K. L. Mittal, *Electrocomp. Sci. Technol.*, **3**, 21 (1976).
3. W. A. Zisman, in *Advances in Chemistry Series*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D.C., 1 (1964).
4. K. L. Mittal, in *Adhesion Science and Technology*, Vol. 9A, L. H. Lee Editor, Plenum Press, New York, 129 (1975).
5. S. Luo, M. Vidal, and C. P. Wong, in *Proc. 50th Electronic Components and Technology Conference*, 586 (2000).
6. M. L. Tarng and G. K. Werner, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2268 (1972).
7. G. G. Paulson and A. C. Friedberg, *Thin Solid Films*, **5**, 47 (1970).
8. A. Badzian and T. Badzian, *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 283 (1988).
9. M. P. Seah, *Surf. Sci.*, **53**, 168 (1975).
10. D. A. Porter and K. E. Eastering, "Phase Transformation in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold (UK) Ltd, Workingham, 88 (1981).
11. E. V. Kornelson, *Rad. Eff.*, **13**, 277 (1972).
12. G. Dearnaley, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 244 (1976).
13. M. D. Thouless, *Thin Solid Films*, **181**, 397 (1989).