

Ion Beam을 이용한 사파이어(Al_2O_3) 표면개질 및 금(Au) 박막증착: 접합성 향상 및 접합기구에 대한 연구

박재원 · 이광원 · 이재형 · 최병호

한국원자력연구소 핵물리공학과
(1999년 6월 26일 접수)

Ion beam induced surface modifications of sapphire and gold film deposition: studies on the adhesion enhancement and mechanisms

Jae-Won Park, Kwang-Won Lee, Jae-Hyung Lee, and Byung-Ho Choi

Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Physico-Engineering Division

(Received June 26, 1999)

요 약 - 열역학적 평형하에서 금(Au)은 사파이어(Sapphire: 단결정 Al_2O_3)와 반응을 하지 않으므로 서로 접합하지 않으나 사파이어표면을 7 keV Ar⁺ 이온으로 에칭한 후 금박막을 증착하였을 때 열처리 없이도 대단히 강한 접합(>70 MPa)이 얻어졌다. 접합기구를 규명하기 위해 고 해상도 오제전자분광기(Auger Electron Spectroscopy: AES)로 금박막 위에서 Auger 전자의 탈출깊이(escape depth)와 박막두께를 이용하여 분석한 결과 강하게 접합된 금/사파이어 쌍의 입계에 Au-Al-O 화합물이 1~2 원자층 범위내에서 형성되어 있었다. 한편 Auger 분석결과 사파이어표면을 7 keV Ar⁺ 이온으로 조사하였을 때 사파이어 표면에 금속알루미늄이 일부 형성되어 있음이 발견되었다. 이 이온조사로 인한 환원은 선택적 에칭으로 인한 것으로 TRIM(Transport of Ions into Matter) 계산 결과와도 일치하는 것이다. 따라서 금박막과 이온조사된 사파이어 사이의 강한 접합은 이온조사로 인한 사파이어표면의 불순물 제거 및 비화학양론적인 산화알루미늄의 형성 그리고 스퍼터링된 금 입자가 사파이어 표면에 충돌할 때의 운동에너지가 구동력이 된 Au-Al-O 화합물의 형성으로 결론될 수 있다.

Abstract - Gold (Au) is not supposed to react with sapphire (single crystalline Al_2O_3) under thermodynamic equilibrium, therefore, a strong adhesion between these two dissimilar materials is not expected. However, pull test showed that the gold film sputter-deposited onto annealed and pre-sputtered sapphire exhibited very strong adhesion even without post-deposition annealing. Strongly and weakly adhered samples as a result of the pull testing were selected to investigate the adhesion mechanisms with Auger electron spectroscopy. The Au/ Al_2O_3 interfaces were analyzed using a new technique that probes the interface on the film using Auger electron escape depth. It revealed that one or two monolayers of Au-Al-O compound formed at the Au/Sapphire interface when the Au/sapphire couple showed a very strong adhesion. The ion bombardment effect was studied in-situ with AES in the UHV chamber. It showed that metallic aluminum was detected on the surface of sapphire substrates after irradiating for 3 min. with 7 keV Ar⁺ ions. These results agree with TRIM calculations that yield preferential ion-beam etching. It is concluded that the formation of Au-Al-O compound, which is responsible for the strong metal-ceramic bonding, is due to ion-induced cleaning and reduction of the sapphire surface, and the kinetic energy of depositing gold atoms, molecules, and micro-particles as a driving force for the interfacial reaction.

1. 개 요

금속박막을 세라믹 모재에 접합하는 기술은 현재 전개되고 있는 기술분야, 즉 microelectronics, magnetic and optical devices, protective coatings, 그리고 절연

체를 구조재로 사용하는 분야 등에 널리 사용되고 있다. 이러한 적용에 있어 두 재료를 강하게 접합시키는 기술은 가장 기본적인 요소라 할 수 있다. 두 개의 다른 재료가 접합하여 서로 강하게 결합하기 위해서는 상호 경계면에서 기계적 잠금기구(mechanical locking

mechanism)가 없는 한 화학적 반응이 필요하다. 그러나 많은 경우에 금속과 세라믹은 열역학적 평형하에서 서로 반응성이 없기 때문에 접합이 잘 되지 않는다. 그 중에도 금(Au)박막을 사파이어(단결정 Al_2O_3)에 증착하여 입계에서 강한 결합을 이루는 것은 Au_2O_3 와 Al_2O_3 의 생성자유에너지가 각각 +39 kcal/mol 및 -378 kcal/mol[1] 여기서 금이 Al_2O_3 를 환원할 수 없기 때문에 열역학적평형하에서는 불가능하다. 이와 같이 금속과 세라믹이 서로 반응하지 않을 때 세라믹의 표면을 개질하여 비화학양론비적 조성으로 바꾸어 계면에서의 반응을 도모하고자 하는것은 접합성 향상을 위해 바람직한 연구 방향이라고 할 수 있다 [2,3].

상호 경계면에서 두 재료가 반응을 하게되면 두 재료와는 다른 매개층(Intermediate layers)이 계면에 생기게 되어 서로 다른 두 재료를 강하게 결속시키는 역할을 하게 된다. 그러나 이 매개층이 너무 두껍게 형성되면 강한 결합 이외에 이 제3의 재료에 대한 특성과약이 따로 필요하며 또 본래의 재료설계 목적과는 다를 수가 있으므로 바람직하지 않을 수 있다. 따라서 계면에서의 매개층 두께를 최소화하면서 강한 결합을 얻는 것이 보다 바람직하다고 할 수 있으며, 이를 위해 되도록이면 표면층을 얇게 개질시켜 반응이 일어날 수 있는 두께를 제한하는 것이 필요하다. 근접 표면층을 개질하기 위해 파장이 수백 nm 이하인 excimer laser 조사나 이온충돌(Ion bombardment)방법 [2,3]을 사용할 수 있으나, 본 연구는 보다 표면에 근접한 층들을 개질시킬 수 있는 저에너지(7 keV) 이온을 사용하여 사파이어 표면을 개질하여 증착된 금박막과의 반응성 증가를 도모하였고, 강한 결합이 얻어졌을 때 접합기구를 이해하기 위해 AES기술을 사용, 금 박막위에서 오제전자의 탈출깊이(escape depth)를 이용하는 새로운 기법으로 계면반응을 분석하였다.

2. 실험절차

표면이 (2110) 결정면에서 약간 기운 광학적 표면마무리가 된 사파이어 모재(Saphikon)를 표면의 유기불순물과 격자결함을 제거하기위해 1350°C에서 약 3일간 소둔열처리 하였고 일부는 as-received 상태로 사용하였다. 5 keV에서 약 99%의 Ar⁺이온이 표면에 도달하기 전에 중성 Ar으로 바뀌는 특징을 가진 Paulus & Reverchon형 이온총을 사용하여 30도의 경사각으로

7 keV 및 1 mA으로 충돌시켜 사파이어표면을 개질한 후 바로 금모재를 이온빔으로 스퍼터링하여 약 80 nm 두께의 박막을 증착하였다. 이온총은 글로우방전이 발생 하는 곳에서 수 mm 떨어진 곳에 양극 및 음극판을 설치한 것으로 이온총출구와 개질하고자하는 표면과의 거리는 약 23 mm였으며 표면에서의 평균전류밀도는 약 1.3 mA/cm²였다. 진공용기내 처음 압력은 약 1×10^{-6} Torr 이었고 이온충돌 및 박막증착 도중의 압력은 약 1×10^{-4} Torr였다.

박막증착 후 박막과 모재의 접합강도는 에폭시수지로 알루미늄핀과 박막표면을 수직되게 부착시켜 알루미늄핀에 인장하중을 가했을 때 미끄러지지 않게끔 설계한 치구로 물려서 표면에 수직한 방향으로의 인장력을 가하여 측정하였다. 금과 에폭시는 잘 부착하지 않으므로 금박막 표면에 구리박막을 약 20 nm 정도 증착하여 접합매개체로 이용하였으며 에폭시로 코팅된 알루미늄핀의 부착을 위하여 150°C에서 약 1.5시간 가열하였고 열처리로 인한 잔류응력이 실험결과에 미치는 영향을 최대한 방지하기 위하여 서열 및 서냉을 하였다. 에폭시수지의 알루미늄핀과 구리박막과의 접합강도는 약 70~75 MPa였으므로 이것이 금박막과 사파이어 사이의 접합력 측정의 한계였다. 접합강도는 동일조건의 시험편 5개를 측정하여 그 평균값을 취하였다.

사파이어표면의 이온충돌로 인한 개질효과는 이온총이 부착된 10^{-9} Torr의 AES 내에서 In-situ로 행하였다. 3 keV 및 7 keV의 이온에너지로 약 3~4분 가량 처리하여 표면의 화학적 변화를 AILVV 오제전자로 분석하였다.

인장시험 결과 강하게 또는 약하게 접합된 시험편의 박막/모재간의 계면을 분석하기위해 AES를 사용하였다. 이 분석을 위하여 약 10 nm 두께로 박막을 증착하여 오제용기 내에서 표면과 약 53° 각도로 500 eV Ar⁺ 이온빔을 조사하여 금박막을 스퍼터링하여 사파이어모재가 일부 드러나게 하였다. 스퍼터링 후 금박막의 모서리 부분을 profilometer로 측정한 결과 직선에 가까운 경사면을 형성하여 박막의 대략적 두께는 모서리위에서 정할 수 있어 두께가 약 0~2 nm 정도되는 곳을 분석장소로 하여 탈출깊이가 약 2 nm 정도인 AILVV 오제전자를 사용하여 상호경계면에서 Al이 어떤 화학상태에 있는지를 분석하였다. 이 과정은 SEM으로 관찰하여 정했고, 기본 원리는 그림 1에 묘사하였다. 금박막 위에서 계면을 측정하는 이 방법은 세라믹을 AES분석할 때 정확한 분석을 방해하는 전자충적으로 인한 charging 문제를[4] 해

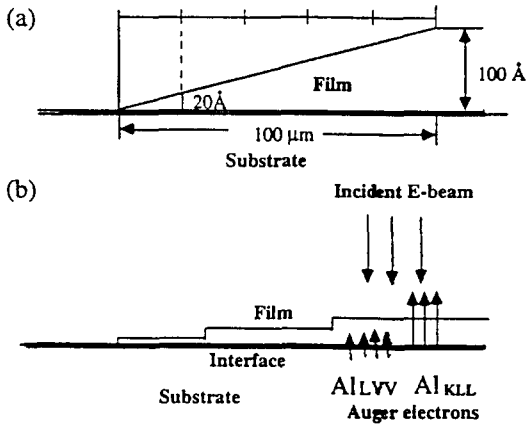


그림 1. (a) Sputter-etching에 의해 금박막에 형성된 Wedge 단면, (b) 오제전자의 탈출깊이와 박막두께 사이의 관계(박막두께 10 nm은 수십 원자층에 불과하나 Wedge 길이는 100 μm 여서 Wedge 위의 원자층들은 ledge 형태여야함).

결할 수 있기도 하다. AES 분광선(spectra)은 전자의 운동에너지를 0.5 eV 단위로 “운동에너지 대 $d\{N(E)\}$ ”로 plot 하고 이 미분된 분광선의 최소점을 특정 오제전자의 운동에너지로 표시했다. 본 실험에서 사용한 오제전자의 참고운동에너지는 AILVV가 금속 알루미늄 및 Al_2O_3 에서 나올 때 각각 54 및 68 eV이었고, AIKLL은 각각 1388 및 1396 eV이었다. Al_2O_3 에서 나온 OKLL은 506 eV이었으며, Au NVV는 71 eV 및 240 eV이었다.

3. 결 과

인장접합시험 결과 접합강도는 “표 1”에 요약하였듯이 사파이어모재가 as-received상태일 때 매우 약하고(4.7 Mpa), 스퍼터링이나 열처리로 표면을 청정했을 때 상당한 증가(41.9, 31.7 Mpa)를 보이고, 열처리로 표면을 청

표 1. Pull testing 결과

모재 상태	접합강도 (MPa)/오차	비고
as-received	4.7 \pm 4.7	계면에서 분리
as-received/이온에칭	41.9 \pm 15.6	계면에서 분리
1350°C (3일간)	31.7 \pm 13.9	계면에서 분리
1350°C (3일간) 이온 에칭	70.4 \pm 10.5	에폭시에서 분리

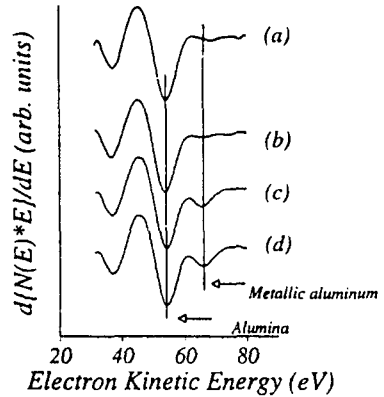


그림 2. Ar+ 이온으로 조사한 Al_2O_3 의 AILVV오제분광선: (a) as-received, (b) 3 keV/70 nA, 3분, (c) 7 keV/130 nA, 3분, (d) 7 keV/13 nA, 4분.

정한 후 이온빔으로 표면을 개질하였을 때는 대단히 강한 접합, 즉 에폭시에서 분리(>70 MPa)가 되었다.

이온빔으로 사파이어표면을 조사하였을 때 사파이어의 환원은 그림 2의 (b)에서 보듯이 3 keV/70 nA Ar+ 이온으로 3분간 조사하였을 때는 전혀 발생하지 않았으며, 7 keV/130 nA의 Ar+ 이온으로 3분이상 조사하였을 때 그림 2의 (c) 및 (d)에서 보듯이 상당한 환원이 발생하였다. 이것은 AILVV 오제전자의 운동에너지가 금속상태(68 eV) 및 Al_2O_3 상태(54 eV) 사이에 약 14 eV의 차이가 있다는 것을 이용하여 분석한 것이다. 이 결과는 3 keV와 7 keV에서 TRIM [5] 소프트웨어로 계산한 결과와 정성적으로 일치하는 것이다. 사파이어표면에서 1~1.5 nm 깊이 까지의 Al과 O의 스퍼터링율(sputter yields)을 TRIM으로 계산한 결과는 O이 Al보다 약 6% 더 많은 것으로 나타났으며 3 keV에서는 전체 스퍼터링율이 7 keV에 비해 약 25% 더 적은 것으로 나타났다. 따라서 3 keV에서는 많은 이온이 조사될 경우 선택적 스퍼터링이 발생할 가능성이 있다고 추정된다.

금박막과 사파이어모재 사이의 계면을 분석하기 위해 AIKLL 오제전자를 사용하여 금박막을 스퍼터링한 후 생겨난 모서리의 두께가 2 nm 이하인 박막위에서 분석한 결과는 그림 3에서 보여진다. 그림 3의 맨 밑에 있는 분광선은 금속 Al에서 나온 선으로 다른 오제분광선과 비교하기위한 참고선이며, 그 다음의 분광선은 오제전자의 탈출깊이와 유사한 두께의 금박막위에서 분석한 것으로 입계근처에서 나온 선이다. 그 위에 있는 선들은 오제전자의 탈출 깊이보다 얇은 박막위에서 탐지한 선들

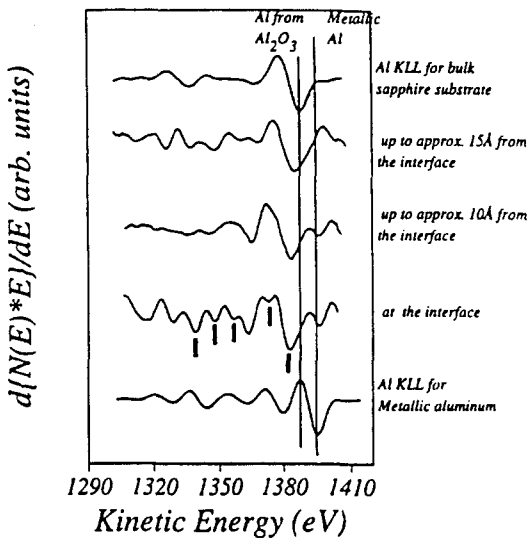


그림 3. AIKLL오제전자로 금박막위에서 임계를 분석한 결과: 금박막의 두께가 약 2nm였을 때 금속 Al 성분을 지닌 복잡한 미세선이 나타남. 이 미세선은 금과 비화합양론 비적인 Al_2O_3 사이의 반응에 의한 것으로 추정됨.

이고, 맨 위의 선은 사파이어모재에서 나온 선이다. 분석하는 위치에서의 금박막의 두께가 줄어 들수록, 즉 sampling depth내에 사파이어 모재가 더 많이 포함될수록 Al_2O_3 에서 나온 선과 비슷해 지는 것을 볼 수 있다. 맨 밑에서 두 번째 선을 관찰하면 사파이어 모재에서 나온 선과 금속 알루미늄에서 나온 선과는 다른 미세선(fine structure)들을 발견할 수 있는데 이 선들이 바로 금박막과 이온조사된 사파이어사이의 계면반응에서 나온 것으로 추정된다. 따라서 이 선들을 비교하면 계면반응은 1~2 원자층에 국한된 것을 알 수 있다. 한편 아무런 표면처리를 하지 않은 사파이어에 금박막을 증착하였을 때는 이러한 변화는 탐지되지 않았다.

4. 고 찰

AILVV의 운동에너지 54 eV 및 68 eV는 이 오제전자의 탈출깊이가 약 0.5 nm 정도로 표면의 1~2 원자층에 대한 정보만을 나타낸다. 따라서 그림 2에서 보듯이 7 eV Ar^+ 이온으로 조사하였을 때 약간의 금속 Al선이 나타난 것은 금속 Al에서 나온 AILVV오제전자의 sensitivity factor는 Al_2O_3 의 경우 보다 훨씬 크기 때문에 이온조사로 인한 사파이어의 환원이 표면층에서도 일

부분에 국한되는 것이라는 것을 알 수 있게한다. 이 결과는 Al_2O_3 의 산소 스퍼터링율이 7 keV Ar^+ 이온으로 조사한 경우 알루미늄보다 약 6% 정도 더 크다는 것을 제시한 TRIM계산과도 잘 일치하는 것이다. Kim *et al.* [6]은 400 eV Ar^+ 으로 조사하였을 때 생성자유에너지(ΔG^0)가 -60 kcal/mol 이상인 세라믹은 선택적 에칭으로 인한 환원이 발생하나 -118 kcal/mol 이하인 세라믹은 선택적 에칭이 발생하지 않은 것으로 보고 하였다. 그러나 McIntyre *et al.* [7]은 ΔG^0 가 -242 kcal/mol인 Fe_3O_4 (magnetite)은 1~4 keV Ar^+ 이온으로 충돌했을 때 환원한다고 보고 하였다. 따라서 그림 2의 ΔG^0 가 -377 kcal/mol이나 되는 Al_2O_3 도 이온충돌로 인해 환원한다는 결과는 이온충돌로 인한 선택적 에칭과 생성자유 에너지 사이엔 직접적인 관계가 없다는 것을 나타낸다. 한편 전자빔의 조사로 인해라도 세라믹의 환원[8]이 발생할 수 있으나 본 연구에서 Al_2O_3 의 AES분석에 사용된 전류밀도는 환원이 발생하는 한계전류밀도(threshold current density)인 $7.8 C/cm^2$ [8] 이하였으므로 금속 Al이 오제분광선에 나타난 것은 전자조사로 인한 환원과 는 무관한 것이다.

본 연구에서 사파이어에 증착된 금박막을 이온빔으로 에칭하여 금박막의 모서리부분에서 AIKLL 오제전자의 탈출깊이(Auger electron escape depth)를 이용하여 계면반응을 분석하였다. 그러나 Ar^+ 이온이 에칭을 위해 금박막에 충돌했을 때 과연 계면에는 어떤 영향을 미쳤는지 자세한 분석이 필요할 것이다. TRIM code를 사용하여 이온에칭을 위해 사용한 500 eV Ar^+ 이온이 여러가지 두께의 금박막위에 충돌하였을 때 계면에서의 원자 이동을 계산하였다 [5]. 그림 4의 (a)와 (b)는 가

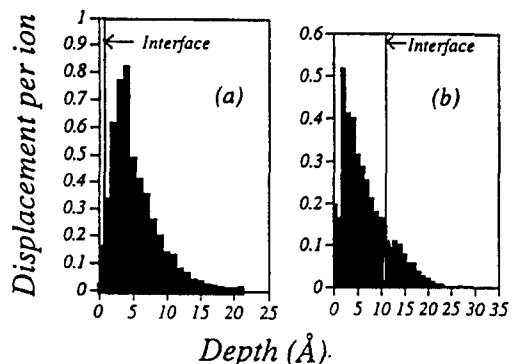


그림 4. 500 eV로 이온조사된 사파이어 표면의 깊이방향 원자이동 profile (a) 0.1 nm 두께, (b) 1.1 nm 두께.

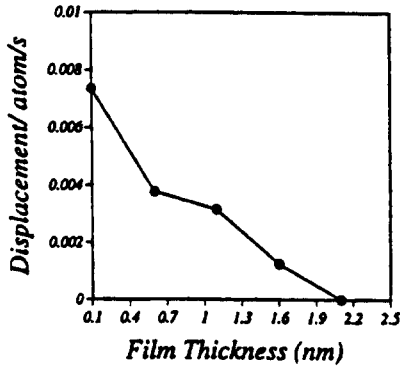


그림 5. 여러 가지 두께의 금박막위에 이온이 조사되었을 때 입계에서의 이온당 원자이동(TRIM version 95).

0.1 nm 및 1.1 nm 두께의 금박막이 사파이어 위에 있을 때 500 eV Ar⁺ 이온충돌당 원자이동(atomic displacements = vacancies + replacement collisions)의 깊이방향 분포를 TRIM으로 계산한 결과이다. 원자이동이 표면(surface)보다는 표면에 근접한 곳(sub-surface)에서 가장크고 박막두께가 1.1 nm 일 때 대부분의 결합은 박막에 국한된다. 중요한 것은 계면에서의 원자이동인데 각각 이온당 0.3, 0.1였다. 그림 5는 박막의 두께가 계속 증가했을 때 계면에서의 원자이동을 계산한 결과인데, 2.1 nm 일 때 계면에서의 원자이동이 거의 없다는 것을 나타낸다. 따라서 500 eV Ar⁺로 금박막을 에칭한 후 2 nm 두께의 박막위에서 AIKLL로 분석한 결과 이온에칭으로 인한 영향이 전혀없는 것으로 결론내릴 수 있다. 이 계산을 위하여 사용한 Au, O, Al의 이동을 위한 에너지는 각각 20, 40, 18 eV였고, 계면에서의 결합은 에칭이 10 nm의 박막위에서 점차 이루어져 왔으므로 에칭기간동안 단위시간당 발생한 결합을 합한 것이다.

5. 결 론

- (1) 이온충돌된 사파이어 위에 증착된 금박막의 접합 강도는 아무런 표면처리를 하지 않은 사파이어에 비해 증착후 열처리 없이도 약 15배 이상 더 증가한다.
- (2) 7 keV Ar⁺ 이온으로 사파이어 표면에 충돌하였을 때, 선택적 에칭으로 말미암아 산소가 부족한 화학양론비적인 산화알루미늄이 표면에 형성된다.
- (3) 금박막과 사파이어의 강한 결합은 박막증착 전 이온충돌로 인한 표면 불순물의 제거와 동시에 형성된 사파이어 표면의 비화학양론적인 Al₂O₃와 스퍼터링된 금 원자, 이온, 또는 미세입자(micro-particles)가 사파이어표면에 도달할 때 가지는 운동에너지가 구동력이 된 계면에서의 반응으로 계면에서 1-2원자층의 Au-Al-O의 형성으로 인한 것으로 결론된다.

참고문헌

- [1] J. E. MacDonald and J. G. Eberhart, *Tran. Met. Soc., AIME* **233**, 512 (1965).
- [2] J. W. Park, A. J. Pedraza, D. H. Lowndes and W. R. Allen, *J. Mater. Res.*, **12**(11), 3174 (1997).
- [3] J. E. E. Baglin, A. G. Schrott, R. D. Thompson, K. N. Tu and A. Segmueller, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **19/20**, 782 (1987).
- [4] J. W. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**(2), 292 (1997).
- [5] J. K. Ziegler, TRIM (The TRansport of Ion into Matter) code version 95, IBM Research (1995).
- [6] K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy, and N. Winograd, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **5**, 351 (1974).
- [7] N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk, *Anal. Chem.* Vol. **49**, 1521 (1977).
- [8] J. W. Park, A. J. Pedraza, and W. R. Allen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**(2), 286 (1996).