

이온선 조사의 열충격 효과에 의한 grain 성장

김 성 수, 송 중 한, 채 근 화, 주 장 현 우 정 주
이 임 렬, 황 정 남, 김 현 경*, 문 대 원*

연세대학교 물리학과

*한국 표준 연구소

Grain Growth By The Thermal Spike Effect of the Ion Irradiation.

S. S. Kim, J. H. Song, K. H. Chae, J. H. Joo,
J. J. Woo, R. Y. Lee, C. N. Whang, H. K. Kim*, and D.W.Moon*

Dept. of Physics, Yonsei University

**Korea Standards Research Institute*

Abstract

The relation between the ion irradiation induced grain growth and the basic parameters involved in ion beam mixing process was studied. TEM micrographs showed that a significant grain growth has been induced by Ar^+ irradiation at room temperature. The grain size increases rapidly in low dose region, while it approaches a saturated value in high dose region, and it has close relationship with nuclear energy deposition and thermodynamic properties such as cohesive energy (H_c) and heat of mixing (H_m). A model for the grain growth based on the thermal spike induced atomic migration was developed and applied to interpret experimental results.

1. 서 론

최근, 이온선 기술의 급속한 발전으로 인해 재료의 표면 및 계면 개질에 대한 연구가 크게 관심을 끌고 있다.

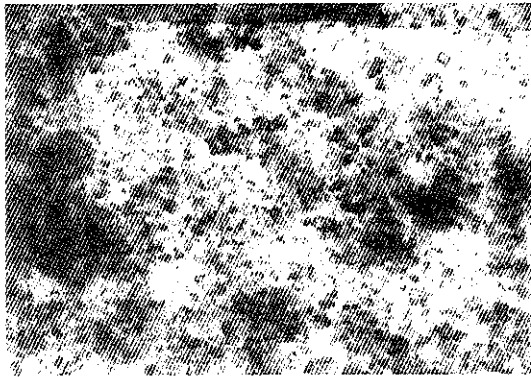
물성 개질에 자주 사용되는 이온선 혼합법은 원하는 물질을 두층 또는 여러 층으로 진공 증착시킨 다음 Ar^+ 와 같이 질량이 큰 불활성 기체를 증착된 박막층에 조사시켜 경계면에서 화합물 또는 비정질 상태의 박막을 생성시키는 방법이다. 이 이온선 혼합법은 평형 상태에 존재하지 않는 준안정상태의 구조를 가진 혼합물을 만드는 장점¹⁾이 있다. 그러나 대부분의 이온선 혼합법은 이온 조사, 상 특성과 상 변태

현상으로 인한 구성입자의 공간적 재분배에 영향을 미치는 변수에 주로 관심을 보여왔었고, grain의 성장과 같은 표면 미세 구조의 개질에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 상태이다. 최근, 단일 금속 및 합금²⁻⁵⁾에 이온을 조사하는 과정에서, 이온선량이 증가함에 따라 grain의 크기가 선형적으로 커지고 있음이 관측되었다. 이에 맞춰, 이온 조사에 의한 grain의 성장을 설명하기 위해 몇몇 모델⁶⁻⁸⁾이 제시된 바 있다. 그러나, 이온선량, 단위 길이당 침전에너지 및 혼합열과 같은 이온선 혼합에 관련된 변수를 이 현상과 관련지으려는 시도는 거의 없었다. 이 연구에서는 우리의 실험 결과와 열 충격 혼합에 기초한 모델을 비교함으로써 이온 조사에 의한

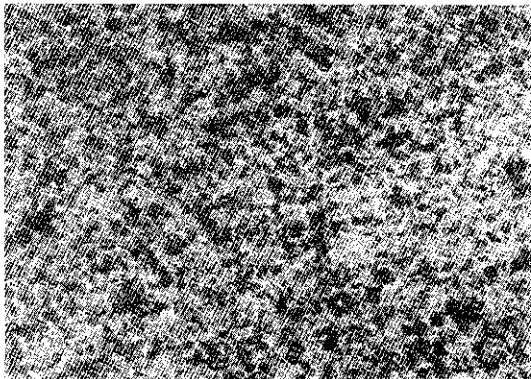
grain의 성장을 구조적으로 분석하고자 한다. 즉, grain성장을 이온선량, 침전 에너지 및 혼합열 등의 함수로써 설명하고자 한다.

2. 실험 방법

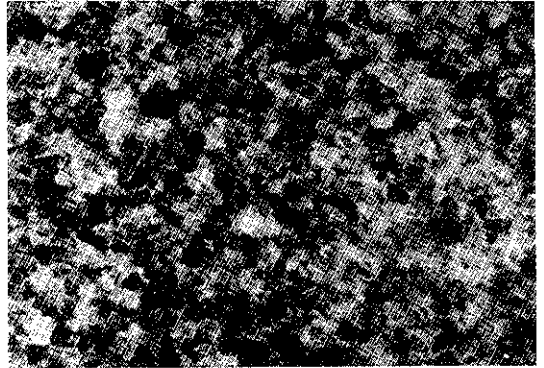
NaCl 단결정위에 Pd/Si, Pd/Cu, Al/Pd 의 이중박막을 상온에서 전자선 증착 한 후 150 keV 가속기를 사용하여 상온, 2×10^{-7} Torr 의 진공도에서 이온선 혼합을 수행하였다. 상층박막의 두께는 80keV Ar⁺의 평균 도달거리와 거의 같도록 증착하였다. 평균 전류 밀도가 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 인 이온선을 이온선량을 $1 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 에서 $2 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 까지 변화시켜가면서 이온선 혼합을 수행하였고 다시 이 시료를 증류수에 담가 NaCl 기판을 제거하였다. 이렇게 혼합된 시료 표면의 grain 성장을 조사하기 위하여 박막의 미세구조를 전자 현미경 (TEM)을 사용하여 분리된 박막의 bright field image 및 selected area diffraction (SAD)을 구하였다. TEM 사진상의 grain의 크기는 사진 위에 임의로 정의된 면적내의 grain의 갯수를 헤아림으로써 측정하였다.



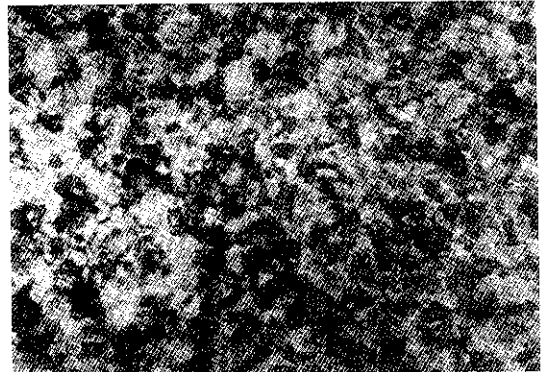
(a)



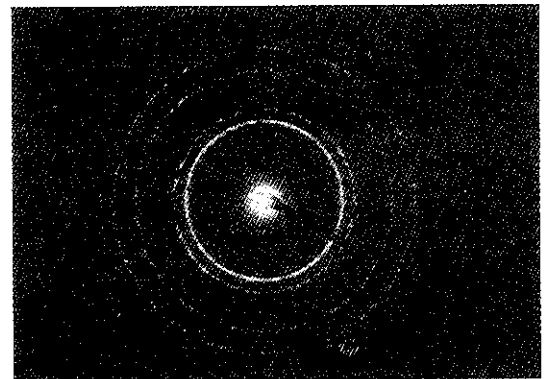
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 1. TEM bright field image and diffraction pattern. 80 keV Ar⁺ ion are implanted into Pd/Si structure at room temperature:

- (a). as deposited.
- (b). $1 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$.
- (c). $5 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$.
- (d). $1.5 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$.
- (e). Diffraction pattern of (d).

3. 결 과

그림 1은 Pd/Si 시료에 대한 TEM 사진(bright field image)이다. 이온을 조사하지 않은 시료(Pd/Si)는 평균 지름이 80 Å인 grain으로 구성되어 있다. 이 grain들은 상온에서 Ar⁺ 이온의 조사에 의해 그 크기가 변하는데, 이온조사량을 증가시키에 따라 grain의 크기가 80 Å에서 220 Å으로 증가하였다. 더욱 많은 이온선량을 조사하면 반점이 있는 고리(spotty ring)가 생기는데 이는 grain의 성장을 의미한다.

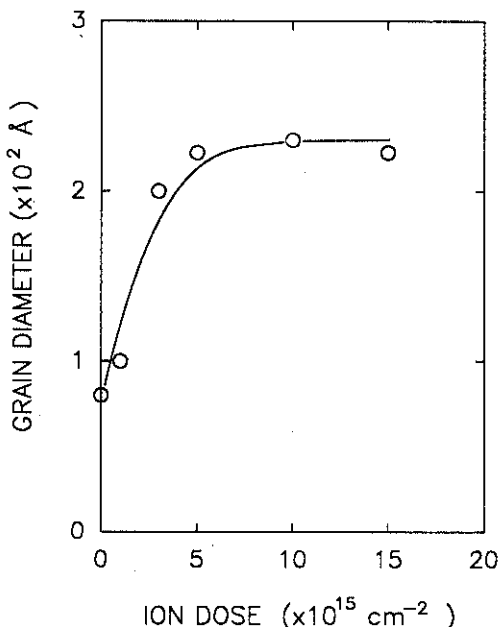


Fig. 2. TEM bright field image of as-deposited and Ar⁺ irradiated (a) Pd/Cu and (b) Al/Pd samples. The incident ion energy and dose are 80 keV and 1 × 10¹⁶ Ar⁺/cm², respectively.

그림 2에 이온선량과 평균 grain 직경과의 관계를 나타내었다. 낮은 이온선량에서는 grain이 빠르게 성장하지만 높은 이온선량에서는 성장이 포화상태에 도달함을 볼 수 있다.

이온조사법은 물질의 화학적인 배열 및 구조를 많이 변화시킨다. 더우기 이온 조사에 따른 물질의 미세 구조의 변화와 원자의 공간적 재분배는 응집에너지(ΔHc)와 혼합열(ΔHm)^{9,10}과 같은 열역학적인 성질과 밀접한 관계를 가진다. 따라서 이온조사에 의

한 grain 성장에 있어서의 열 역학적인 효과를 기술하기 위해 이온선 혼합된 Pd/Cu (ΔHm = -0.14 eV/atom), Pd/Si (ΔHm = -0.45 eV/atom) 및 Al/Pd (ΔHm = -1.04 eV/atom)의 두층 구조에 대하여 grain 성장을 조사하였다.

그림 3은 Pd/Cu와 Al/Pd 시료의 이온선 혼합 전후의 bright field TEM 사진이다. 그리고 표 1에 시료들의 평균 grain 크기를 표시하였다. 우리가 D² - Do²로 grain 성장을 정의할 때, (여기서 Do는 혼합되지 않은 시료의 grain의 직경이고 D는 1 × 10¹⁶ Ar⁺/cm²의 이온선량으로 혼합된 시료의 평균 grain 직경이다.) grain의 크기는 혼합열이 증가함에 따라 꾸준히 증가하는 것으로 나타나고, grain 크기의 균일도는 점점 나빠지는 것을 알 수 있다.

4. 논 의

이 연구에서의 특이한 점은 grain의 성장이 이온 조사에 따른 변수 및 열역학적인 성질들과 밀접한 관계가 있다는 것이다. 이 결과를 설명하기 위하여 이온선 혼합시 경계면 이동을 야기시키는 열 충격에 관한 모델을 설정 하였다. 우리는 이온조사에 의한 원자의 재배치를 설명하는 데 주로 사용¹¹)되었던 이온선 혼합법과 열 확산 현상 사이의 유사성을 이용하였다. 열 여기에 의한 grain 성장(thermal activated normal grain growth)은 다음과 같이 기술된다¹²)

$$D^2 - Do^2 = 4M\kappa t \quad (1)$$

여기서, κ 는 grain의 경계 에너지, 부피 및 경계면의 두께에 의해 결정되어지는 상수이다. 그리고 M은 grain 경계에서의 원자의 확산 계수(Γ)와 비례 관계가 있는 grain 경계 이동도이다.¹²) 따라서 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D^2 - Do^2 \propto 4\Gamma t \quad (2)$$

Johnson등¹⁰)은 이온선 혼합과 열확산사이의 유사성을 이용하여 경계이동을 유도시키는 열충격에 의한 이온선 혼합을 ($4\Gamma t$)에 대한 현상학적인 공식을 제안했다. 그들은 원통형 열충격시 단위 길이당 발생하는 충격영역내에서 충격에 의한 원자도약의 총갯수에 대한 Vineyard¹²) 표현을 사용했다. 그리고 Darken¹³) 효과를 도입하여 ΔHc, ΔHm와 같은 열

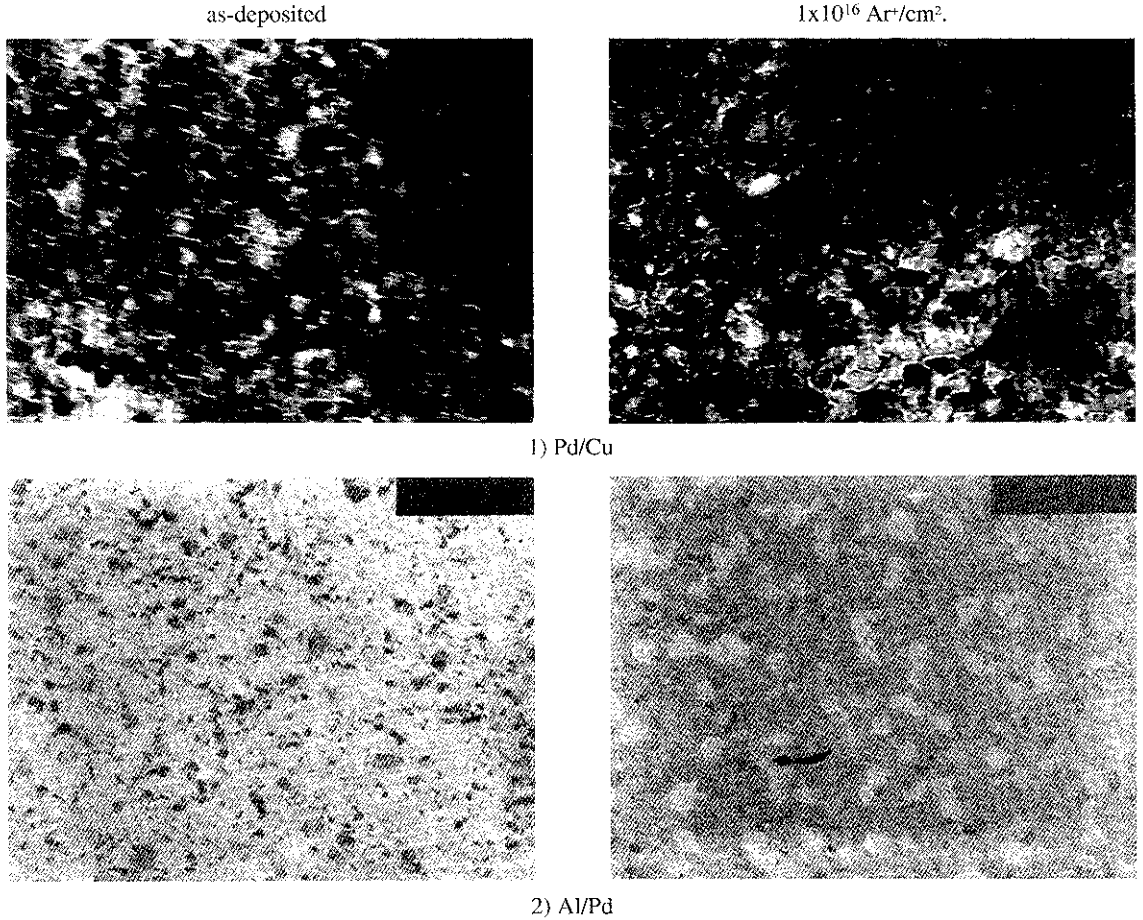


Fig. 3. Average grain diameter as a function of ion dose for 80 keV Ar^+ ion irradiation on Pd/Si thin film.

역학적 변수들을 포함하도록 바꾸었다. 즉,

$$4\Gamma t \propto \frac{F_D^2}{\Delta H_C^2} \left[1 + C \frac{\Delta H_m}{\Delta H_C} \right] \phi \quad (3)$$

여기서 F_D 는 침전에너지, ϕ 는 이온선량 그리고 C 는 이온선 혼합실험으로부터 결정된 ($C=27$) 실험적 fitting상수이다. 이온조사에 의한 grain 성장이 열 충격에 의한 것이라 가정할때 grain의 성장은 식(2)와 (3)을 결합함으로써 기술될 수 있다.

$$D^2 - D_0^2 \propto \frac{\Delta F_D^2}{\Delta H_C^2} \left[1 + C \frac{\Delta H_m}{\Delta H_C} \right] \phi \quad (4)$$

이 제안의 타당성을 검증하기 위해 참고문헌 2에 제시된 실험결과와 우리의 Pd/Si 시료에 대한 결과를 사용하여 ϕ 에 대한 ($D^2 - D_0^2$)의 의존도를 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 보는 바와 같이 초기성장영역에서는 식(4)로부터 예상하듯이 grain이 이온선량에 따라 선형적으로 성장하고 있음을 보여준다. 이온선의 에너지를 Ar^+ (210KeV), Kr^+ (310KeV), Xe^+ (560KeV)로 증가시키에 따라 초기성장영역 및 성장이 중지된 상태인 높은 이온선량영역에서의 선기율이 각각 증가함을 알았다. 입사 이온의 에너지와 질량은 단위 길이당 침전에너지 (F_D)와 밀접한 관계가 있다. 따라서 식(4)에서 예상했던바와 같이, Ar^+ (210KeV), Kr^+ (310KeV), Xe^+ (560KeV)에 대한 침전에너지(F_D)값에 의해 포화상태의 grain 크기의 증가가 결정되어진다.

그림 5는 $(F_D/\Delta H_C)^2$ 의 함수로서 Ni 다결정의 이온선량 1×10^{16} ions/cm²일 때의 grain 성장이 이루어지고 있음을 보여준다. 그것은 grain 성장이 F_D^2 에 비례한다는 것을 명백히 보여준다.

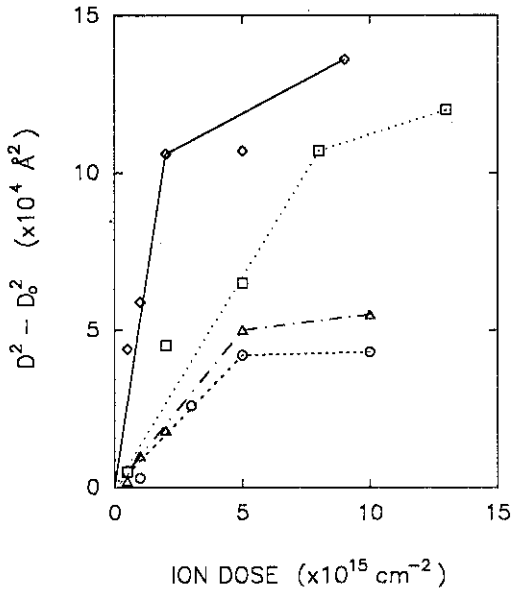


Fig. 4. Ion irradiation induced grain growth in Ni polycrystalline thin films(calculated from ref. [2]) and in Pd/Si thin film, as a function of ion dose. Δ :Xe⁺ (560 keV) Ni, X:Kr⁺ (310 keV) Ni, \circ : Ar⁺ (210 keV) Ni, and \square : Ar⁺ (80 keV) Pd/Si.

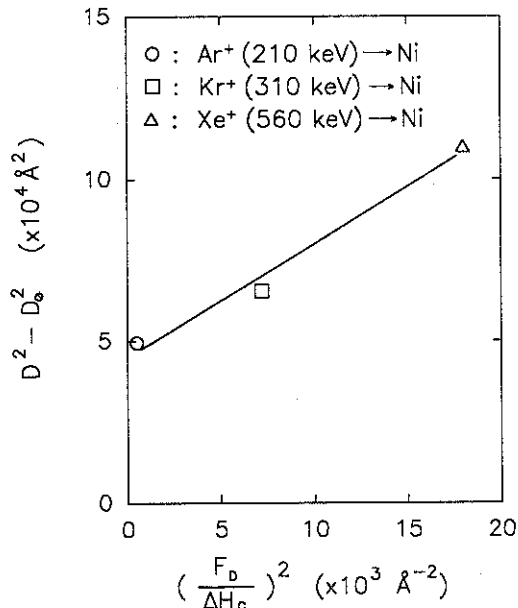


Fig. 5. Ion irradiation induced grain growth in Ni polycrystalline thin films as a function of $(F_b/\Delta H_c)^2$. The incident ion dose is 5×10^{15} ions/cm² for all the data.

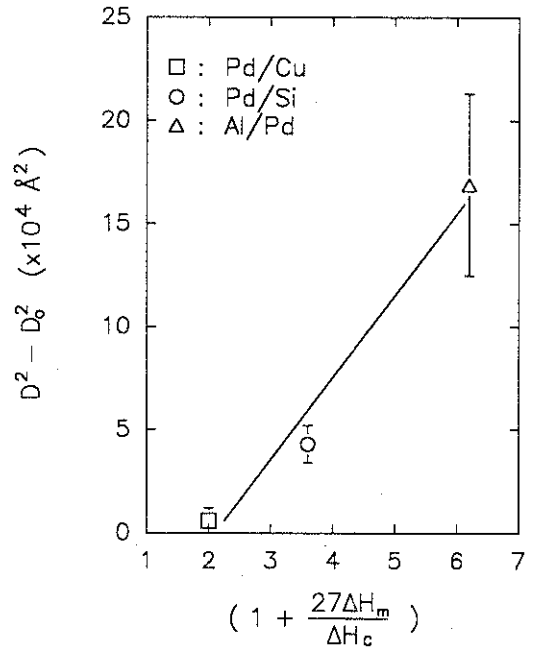


Fig. 6. Ion radiation induced grain growth Pd/Cu (\square), Pd/Si (\circ), and Al/Pd (\triangle) bilayered thin films as a function of $(1 + 27 \Delta H_m / \Delta H_c)$. The incident Ar⁺ energy and dose are 80 keV and 1×10^{16} Ar⁺/cm², respectively.

열충격에 의해 원자 이동을 야기시켜 grain이 성장한다는 것은 열충격에 의해 원자의 재분배가 일어난다는 것과 동일한 현상임을 그림 4와 5에서 보여 주고 있다. 따라서 이온 조사에 의한 grain의 성장에 있어서의 열역학적인 효과는 또한, 식(4)에서와 같이 또한 원자 이동을 일으키는 열 충격에 의해 기술될 수 있다. 이를 검증하기 위하여 표 1의 값을 이용하여 Pd/Cu, Pd/Si 및 Al/Pd 계에서의 grain 성장과 $(1 + C \Delta H_m / \Delta H_c)$ 의 관계를 그림 6에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 grain이 $(1 + C \Delta H_m / \Delta H_c)$ 의 값에 따라 정확히 선형적으로 성장하지는 않지만 단조적으로 성장하고 있음을 알 수 있다. 최근 Liu¹⁴⁾는 동시 증착된 합금박막에서의 이온 조사에 의한 grain 성장이 응집 에너지와 같은 재료의 성질에 의해 영향을 받는다고 주장했다. 그림에도 불구하고 이온선 혼합된 두층 및 다층 박막에서의 grain 성장에 대한 열역학적인 효과를 연구한 예는 없었다. 이 논문은 그 현상에 대한 첫번째 논문이다.

표 1. 시료의 이온선 혼합전 및 혼합 후의 평균 grain 크기

계	ΔH_m (eV/atom) ^{a)}	ΔH_c (ev/atom) ^{b)}	평균 grain 크기		$D^2 - D_0^2$ ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$)
			이온선 조사전 $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ($D_0, \text{ \AA}$)	($D, \text{ \AA}$)	
Pd/Cu	-0.14	-3.84	190 ± 10	210 ± 15	0.8
Pd/Si	-0.45	4.71	80 ± 26	220 ± 45	4.2
Al/Pd	-1.04	4.72	85 ± 40	420 ± 80	16.9

a) Heat of mixing of $A_{50}B_{50}$ ref(15).

b) Cohesive energy of $A_{50}B_{50}$ calculated using $H_c = 0.5 (H^A_c + H^B_c) + H_m$, where H^A_c and H^B_c are obtained from ref.(16).

5. 결 론

수 있다.

이온 조사에 의한 grain 성장과 이온선 혼합과정에 관련된 기본 변수와의 관계를 연구했다.

상온에서 Ar^+ 이온 조사에 의하여 grain이 성장되었음을 TEM사진으로부터 알 수 있다. 이 grain의 크기는 낮은 이온선량에서는 빠르게 증가하다가 이온선량이 많을때 어떤 일정한 양으로 수렴한다. 이온 조사는 화학적 배열과 재료의 미세구조를 변화시키기 때문에 이온조사에 의한 grain의 성장은 응집 에너지 (ΔH_c)와 혼합열 (ΔH_m)과 같은 열역학적인 성질들과 밀접한 관계를 가진다. 즉, grain은 혼합열이 다른 물질에 대해 각각 다른 성장율을 보였다.

이 결과를 설명하기 위해서 우리는 이온선 혼합시 열 충격에 의한 원자이동 현상에 기초를 둔 모델을 설정하였다. 이 모델은 열 확산과 이온선 혼합과정에서의 열확산 이론을 이용한 것이다.

식(4)로부터 예상하듯이 초기성장과정에서는 grain이 이온선량과 1차 비례하여 성장하는 것을 실험 결과로부터 볼 수 있었다. 또한 높은 이온선량에서 성장이 중지된 grain 크기의 증가는 입사 이온의 에너지와 질량에 밀접한 관계가 있는 길이당 침전된 에너지와 관계한다는 것을 알 수 있다.

열충격에 의해 원자 이동을 야기시켜 grain이 성장한다는 것은 열충격에 의해 원자의 재분배가 일어난다는 것과 동일한 현상이므로 이온 조사에 의한 grain 성장의 열역학적인 효과는 식(4)에서와 같이 또한 원자 이동을 일으키는 열 충격에 의해 기술될

후 기

이 연구는 한국과학재단 및 서울대 반도체 연구소의 지원을 받아 수행되었음.

6. 참 고 문 헌

1. B. X. Liu, Phys. Stat. Sol. (a) 94, (1986) 11
2. J. C. Liu and J. W. Mayer, Nucl. Instr. and Meth. B19/20, (1987) 538
3. B. Y. Tsaur and M. Maenpaa, J. Appl. Phys. 52, (1981) 728
4. A. M. Ibrahim and D. A. Thomson, Nucl. Instr. Meth. B7/8, (1985) 566
5. P. Wang, D. A. Thomson and W. W. Smeltzer, Nucl. Instr. Meth. B7/8, (1985) 97
6. A. M. Ibrahim, Nucl. Instr. Meth. B29, (1988) 650
7. J. C. Liu, M. Nastasi, and J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 62, (1987) 423
8. D. E. Alexander, G. S. Was, and L. E. Rehn, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 157, 1(1990)55
9. Y. T. Cheng, M. Van Rossum, M. A. Nicolet, and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 45, (1984) 185
10. M. Van Rossum, Y. T. Cheng, M. A. Nicolet, and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 46, (1985) 610

-
11. S. M. Myers, Nucl. Instr. Meth. 168, (1980) 265
 12. P. G. Shewmon, Transformation in Metals (McGraw-hill, NY, 1969) p. 121.
 13. P. G. Shewmon, Diffusion in Solids (Mcgeaw-hill, NY, 1963) p. 126.
 14. J. C. Liu, Ph. D. thesis, Cornell University, 1989.
 15. A. R. Miedema, Phil. Techn. Rev. 36, (1976) 217
 16. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th ed. (Wiley, NY, 1976) p. 74.