

이온선 혼합법에 의한 Pd/Cu계의 금속간 화합물 형성에 관한 연구

고신대학 의학부 의예과교실

김수길

Formation of Intermetallic Compounds in Pd/Cu System using Ion Beam Mixing Method

Soo Kil Kim

*Department of Premedical Sciences
Kosin Medical College, Pusan 602-702, Korea*

= Abstract =

A 1200 Å thick layer of Cu and a 200 Å thick layer of Pd(top layer) were evaporated onto a clean slide glass. Evaporated Pd/Cu thin films were irradiated with various doses of 80 keV Ar⁺ ions at room temperature to produce intermetallic compounds. In order to study the mixing effect of ion beams on Pd/Cu bilayers, RBS and XPS studies have been used.

RBS analysis shows that the mixing efficiency of Cu was significantly higher than that of Pd by a factor of 3. The greater mixing behavior is occurred when the Ar⁺ ion dose was increased. RBS and XPS analyses show that the initial phase formed by irradiation of 3×10^{15} Ar⁺/cm² was Cu₃Pd, while increasing dose of Ar⁺ ions gave the subsequent phase of Cu₃Pd₂.

Key Words : Pd/Cu Intermetallic compounds, Ion beam mixing

서 론

가속기를 이용한 이온 주입법²⁾은 1970년대 중반 이후에는 금속이나 절연체의 물성을 개

질시키는데 사용되고 있다¹⁾. 즉 가속기를 이용하여 금속표면에 이온을 주입시키면 이온이 주입된 부분의 성분과 구조가 변하게 되어 금속의 물성이 바뀌게 된다. 따라서 가속기를

사용한 이온주입법을 이용하면 고진공에서 증기압이 낮은 박막 형태의 새로운 물질, 자기적 특성이 특이한 신소재, 고온초전도체 특성을 나타내는 박막 부식을 방지하거나 마모율을 감소하거나 산화를 방지 또는 촉진시킬 수 있는 박막 신소재를 제조할 수 있다. 따라서 1980년 이후에는 이온 주입법의 장점을 살리면서 표면($<1\mu\text{m}$)을 개질시킬 수 있는 이온선 혼합법(ion beam mixing method)이 개발되었다⁵⁾. 진공 증착이나 전자선 증착에 의해 A와 B 두 물질로 이루어진 이중박막층을 만든 다음 화학적으로 안정되고 원자량이 큰 이온(Ar^+ , Xe^+ , Kr^+)을 가속시켜 A/B 이중 박막에 충격시키면 충돌 캐스케이드(collision cascade) 또는 조사증강된 확산(radiation enhanced diffusion) 등에 의해 AmBn의 금속간 화합물을 형성시키는 것이다. 본 연구에서는 Pd/Cu 이중 박막에 대한 이온선 혼합 과정을 분석하고 또한 Ar^+ 이온 충격을 가한 Pd/Cu계 시료의 이온선 혼합효과를 RBS(Rutherford backscatteringspectroscopy)와 XPS(x-ray photo spectroscopy) 등을 이용하여, 형성된 금속간 화합물의 성장과정 및 구조 등을 규명하고자 한다.

실험장치 및 방법

1. 100 keV 가속기⁶⁾

물질 내부에서 손실되는 핵 저지능(nuclear stopping power)은 입사된 이온에 따라 다르며 증착된 박막의 두께가 수백 Å일 때 Ar^+ 이온으로 혼합층을 만들려면 수 십 keV의 에너지가 필요하다. Pd/Cu 이중 박막의 이온선 혼합을 위하여 사용한 100 keV 가속기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 가속기는 이온을 생성시키는 이온원, 생성된 이온을 추출, 집속, 가속시키는 추출전극, 정전 집속 렌즈, 가속관으로 구성되어 있으며 재차 이온선을 집속시키기 위한 이중 정전 4극자 렌즈(electrostatic quadruple doublet lens), 자기 질량 분석기, 이온선 혼합함(ion beam mixing chamber) 등으로 구성되어 있다. 이 장치는 보통 80 keV에서 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 이온선을 낸다.

2. 이온선 혼합함에서의 증착 조건 및 이온선 혼합

본 연구의 주된 시료인 Pd/Cu/Si에 대한

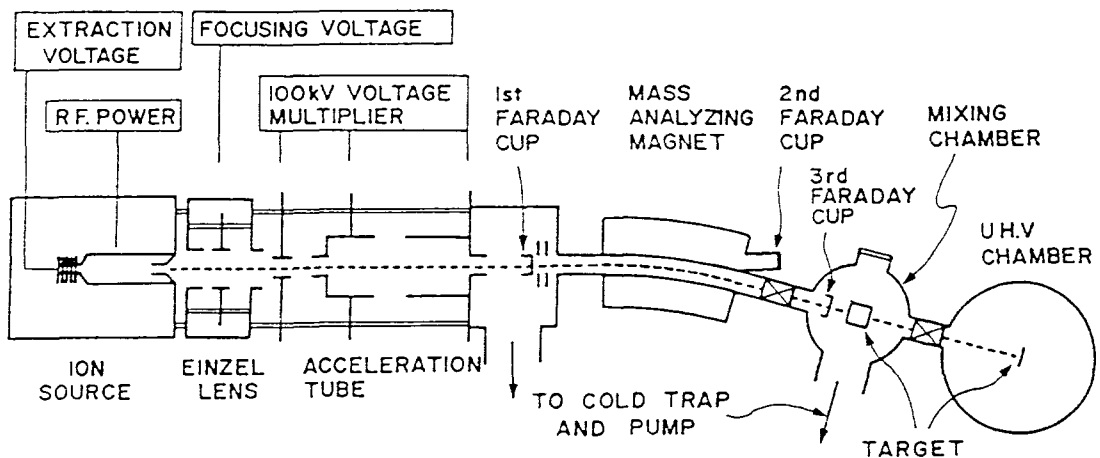


Fig. 1. Schematic diagram of 100 keV accelerator.

이온선 혼합을 조사하기 위하여 Si 기판을 초음파 세척기로 트리클로에틸렌, 아세톤, 및 $18M\Omega$ 의 탈이온 증류수 등으로 연속적으로 세척한 후 혼합함에 넣었다. 이 때 박막 증착 및 이온주입에 의한 기판의 온도상승을 막기 위하여, 열 흡수체 역할을 하는 구리로 된 시료고정대위에 열 전도성 화합물(Dow Corning Co. 342 heattransfer compound)로 접착시켰다. 그 후에 Cu를 초당 $1\text{\AA}$ 의 증착 속도로 Si기판위에 $200\text{\AA}$ 증착시키고 진공상태를 계속 유지시키면서 Pd를 초당 $1\text{\AA}$ 의 증착 속도로 각각 $150\text{\AA}$, $350\text{\AA}$ 로 증착시켰다. 이 때 증착된 박막의 두께는 수정진동자로 측정하였다. 또 증착하는 동안 기판을 분당 5회전시켜 균일한 증착막이 생성되도록 하였으며, 진공도는 기본 압력이 1×10^{-6} Torr에서 증착하는 동안 5×10^{-6} Torr로 증가하였다. 이와같

이 증착된 Pd/Cu/Si의 시료에 Ar^+ 이온을 주입시키기 위하여 시료를 아래로 이동하여 이온선 중심부근에 위치하도록 하였고, 또한 균일한 혼합층을 생성시키기 위하여 Ar^+ 이온을 시료에 주입시켜 이온선혼합을 수행하였다. 혼합의 이온선량에 따른 의존성을 조사하기 위하여 Ar^+ 이온을 $1 \times 10^{15} \sim 1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 범위로 변화시켜 주입하였다.

3. Rutherford backscattering spectroscopy 측정

증착된 박막의 깊이에 따른 혼합분포(mixing profile)를 분석하기 위하여 1.4 MeV 의 He^+ 이온선은 2MeV 의 Van der Graaff 가속기로부터 추출되어 자기적으로 질량분석이 된 뒤 평행 집속되어 1m^2 인 반점(spot)으로 조사되었다. 후방 산란된 He^+ 이온의 에너지는 표

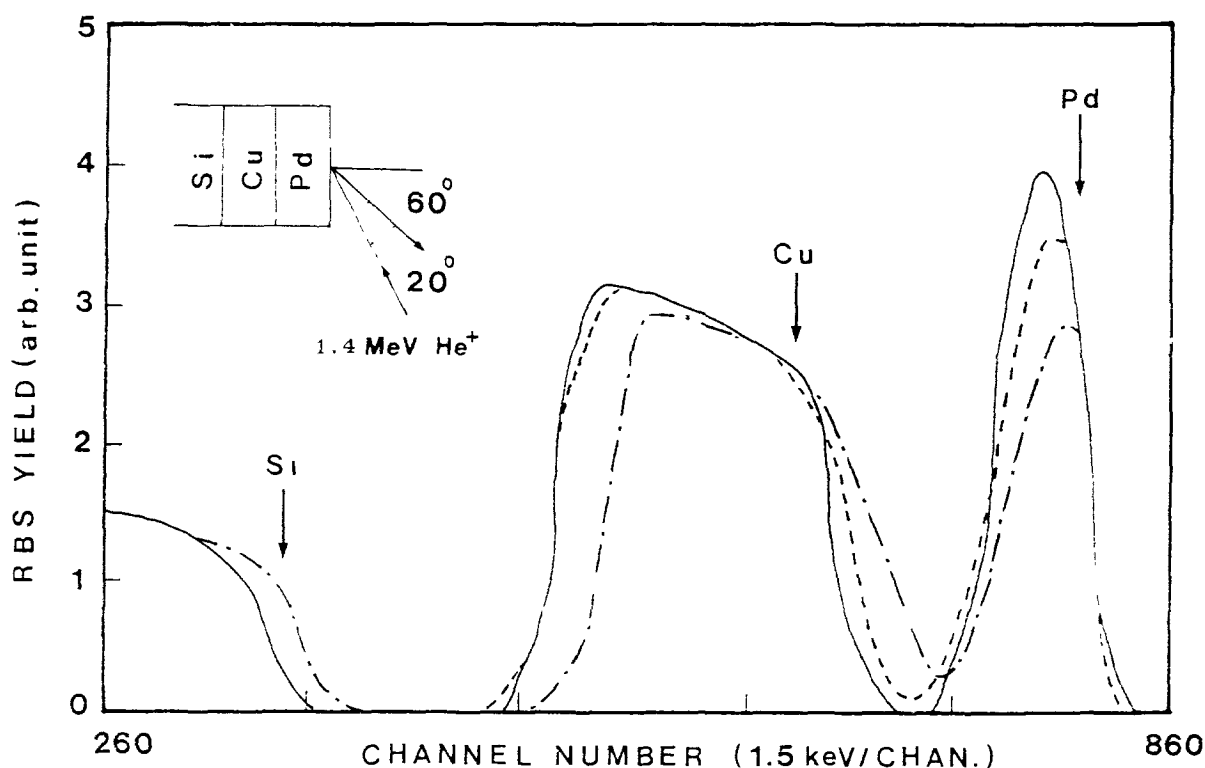


Fig. 2. The RBS spectra of Pd(400 Å)/Cu(1200 Å) bilayered system after irradiation with 6×10^{15} , $3 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ and before irradiation

면 장벽 검출기(surface barrier detector)를 사용하여 분석하였다. 이때 검출기는 시료로부터 10cm 떨어져 있었고 실험실 산란각은 160°였다. 이 RBS 분석장치의 분해능은 약 16 keV이다.

4. X-ray photoelectron spectroscopy 측정

이온선 혼합법에 의해서 Pd/Cu 박막에 어떤 종류의 금속간 화합물이 어느 깊이에 생성되었는지를 알기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. XPS실험에 사용한 표면 분석기는 VSW-WPS/Auger system이며 X-ray 원으로는 $Al(K_{\alpha})$ 을 사용하였다. 에너지 분석기는 MC-D(multichannel detector) 방식의 CHA(concentric hemispherical analyzer)로서, XPS실험에서의 측정 모우드는 pass energy를 일정하게 유지하는 FAT(fixed analyzer transmission energy)모우드였다. Pd/Cu박막을 Ar^{+} 이온으로 시간을 증가시키면서 sputtering하여 박막의 깊이에 따라 생성된 금속간 화합물의 조성비를 XPS로 측정하였다. Sputtering할 때 Ar^{+} 이온의 에너지는 0.7keV였으며, 1×10^{-4} Torr정도의 Ar^{+} 분위기에서 수행하였다.

실험 결과 및 분석

1. 이온 혼합 메카니즘

본 연구에서는 Pd/Cu 이중층의 이온선 혼합과정을 RBS스펙트럼을 이용하여 분석하였다. 즉 이온을 주입시키지 않은 시료의 전형적인 RBS 스펙트럼과 $6 \times 10^{15} Ar^{+}/cm^2$ 및 $3 \times 10^{16} Ar^{+}/cm^2$ 의 이온선량을 가진 80keV의 Ar^{+} 이온을 주입시킨 시료들에 대한 스펙트럼이 Fig. 2에 나타나 있다. 이 때 He^{+} 이온의 입사 에너지는 1.4MeV였다. 그리고 모든 스펙트럼은 이온을 주입시키지 않은 시료에서 얻어진 Si의 임의 스펙트럼(random spectrum)에 대하여 규격화 되어 있다. 또 이 그림에는 Pd와

Cu 그리고 Si원소를 나타내는 신호를 화살표로 표시하였다. 이 그림을 통해서 Cu의 스펙트럼이 Ar^{+} 이온의 충격으로 인하여 퍼지는 것을 관측할 수 있다. 또 이온선량이 증가함에 따라 Pd가 튀겨 나옴으로 인하여 Pd신호의 높이(signal height)는 점차적으로 낮아지고 Cu의 낮은 에너지단(Low energy edge)은 보다 높은 에너지 쪽으로 이동하였다. 반면에 Cu의 peak 신호 아래의 면적은 이온선량과는 무관하게 동일한 값으로 나타났다. Ar^{+} 이온 충격으로 인하여 Pd의 낮은 에너지 단의 위치는 보다 낮은 에너지 쪽으로 이동하였고 이에 반하여 Cu의 높은 에너지 단은 보다 높은 에너지 쪽으로 이동하였다. 이러한 여러가지 사실들을 통해 볼 때 실온상태에서 Ar^{+} 이온 충격을 Pd/Cu의 이중층에 가하여 주면 그 경계면에서 원자들이 뒤섞이게 되며 그 결과 상호 혼합이 이루어지는 것을 분명히 알 수 있다.

상호혼합에관한 정량적인 분석은 RBS computer모의 실험(simulation)에 의해 이루어졌다. 즉 컴퓨터를 이용하여 스펙트럼을 구하고자 할 때, 이온을 주입시키지 않은 시료의 스펙트럼과 일치시키기 위해 장치의 분해능, 에너지의 스트래글링 분해능(energy straggling resolution), 박막의 두께 등을 적절히 조절하여 스펙트럼을 구하였으며 그 다음 이온을 주입시킨 시료의 스펙트럼은 상호확산도에 의한 변화폭을 오차함수 형태로 가정하여 분석하였다. 혼합변화폭 $\Delta\Omega^2 = 2Dt$ 는 Cu의 높은 에너지단 위치와 Pd의 낮은 에너지단위치에 맞추어 조절하였다. 혼합변화폭 $\Delta\Omega^2 = \Omega^2(\phi) - \Omega^2(0)$ 으로 정의되고 여기서 $\Omega^2(\phi)$ 와 $\Omega^2(0)$ 는 이온선량 ϕ 의 충격 후 측정된 변화폭과 충격전 변화폭을 나타낸다. 그리고 Cu와 Pd의 혼합 변화폭에 대한 실험값이 Fig. 3과 Fig. 4에 나타나 있다. 이러한 그림들을 통해서 볼 때 상호혼합의 양이 이온선량에 따라 증가하는 것을 명확히 알 수 있다. 혼합율(mixing efficiency) η 는 기울기 $d(\Delta\Omega^2)/d\phi$ 의 두 배가 되는 양으로 정의한다. Pd/Cu계에 있어서의 Cu와 Pd의 혼합율을 구

한 결과 그 값이 각각 $(4.49 \pm 0.85) \times 10 \text{ \AA}^4$ 과 $(1.47 \pm 0.06) \times 10 \text{ \AA}^4$ 였다. 즉 Cu의 혼합율이 Pd보다 약 세 배 정도 더 크다. Cu가 Pd보다 더 빨리 혼합되는 이러한 현상은 가벼운 원소 Cu와 무거운 원소 Pd사이의 이온 혼합 메카니즘의 차이 때문인 것으로 생각된다.

2. 이온선 혼합에 의한 상형성(phase formation)

이온선 혼합 현상규명에 있어서 혼합 메카니즘 규명에 못지않게 중요한 것은 이온선 혼합에 의해 실온에서 초기상 형성 및 상변태과정에 대한 규명이다. 그러나 Fig. 2에서는 금속간 화합물 $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ 형성을 의미하는 명확한 step이 보이지 않는다. 왜냐하면 $400 \text{ \AA}$ 의 Pd층은 균일한 화합물층을 형성하기에는 너무 두껍기 때문이다. 대체로 이온의 평균 도달거리는 평균 손상거리보다 더 크고 이온선

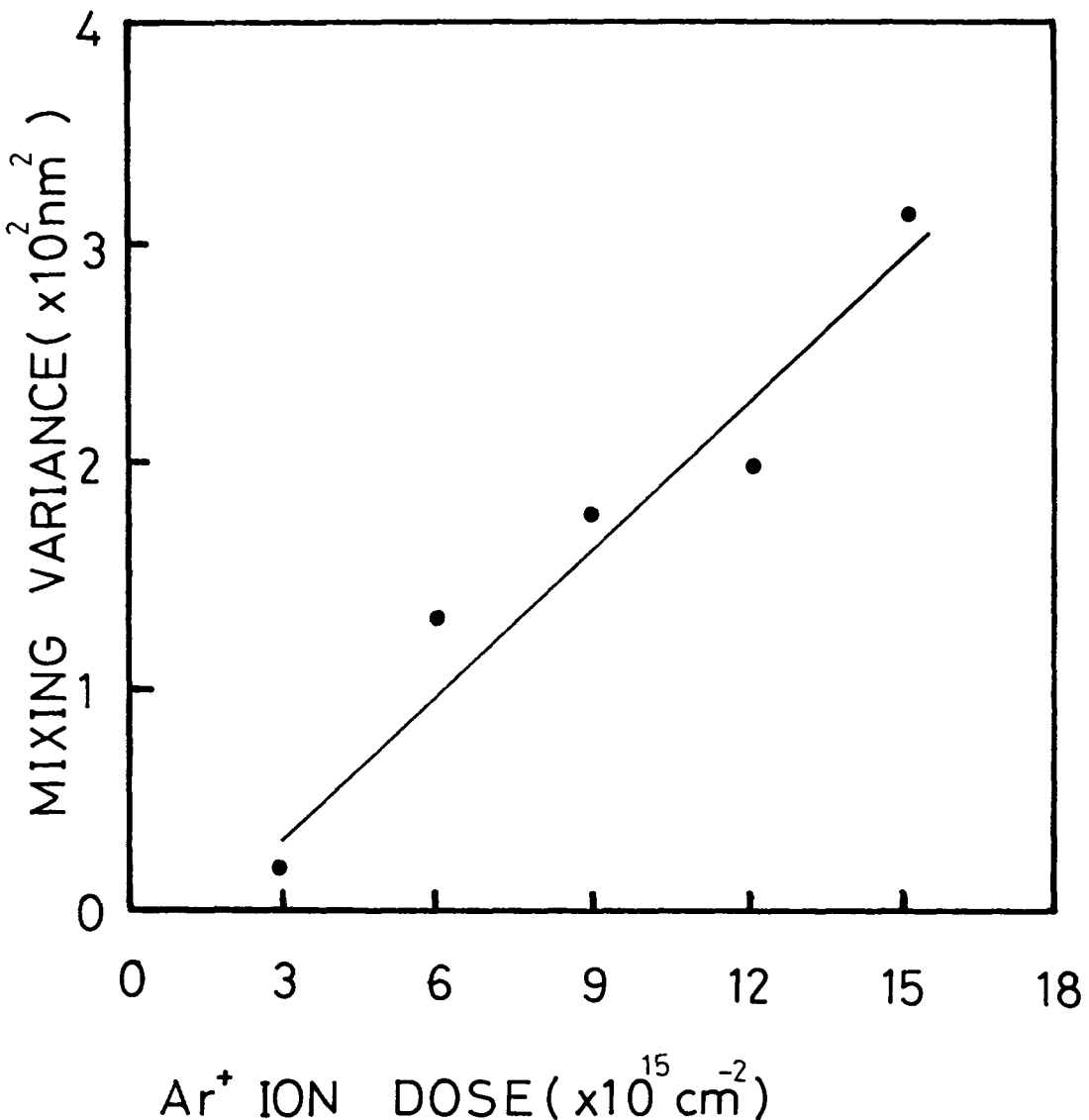


Fig. 3. The experimental mixing variance of Cu as a function of Ar⁺ ion dose

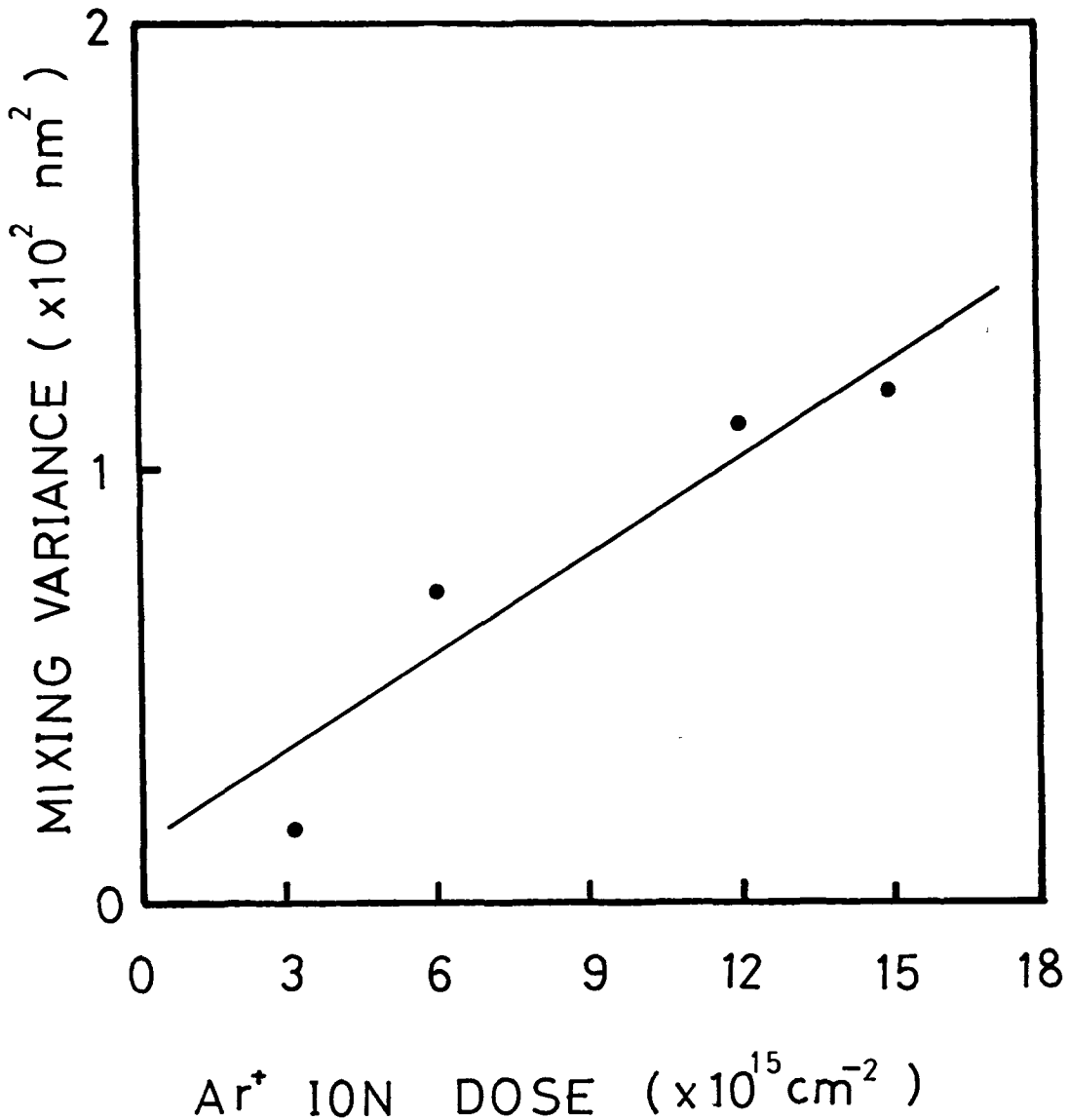


Fig. 4. The experimental mixing variance of Pd as a function of Ar⁺ ion dose.

혼합율은 상층에서의 Ar⁺의 평균 손상거리와 상층의 두께가 일치될 때 최대값을 가진다. 그러므로 앞의 경우와는 다르게 1200 Å Cu층 위에 200 Å의 Pd를 증착시켜서 만든 시료에 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 에서 $3 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 사이의 이온 선량을 가진 80keV Ar⁺이온을 혼합시켰다.

Fig. 5는 이온선량 $3 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 을 조사시

킨 시료의 RBS 스펙트럼이다. 비교를 위해서 이온을 조사시키지 않은 시료의 스펙트럼도 같이 표시하였다. RBS 실험에서 He⁺이온의 입사에너지는 1.35MeV이었고 시료를 입사방향과 60° 기울여 설치하였다. 스펙트럼 상에서 Cu신호의 높은 에너지 단 부분에 Cu₃Pd₂와 Cu₃Pd 상의 정확한 생성(correct yields)위

치가 화살표로 표시되어 있다. 화합물의 생성이 층층이 이루어지면 RBS신호의 산출량(yield)에 급격한 변화가 일어나게 되고 화합물들의 생성위치에 명확한 step이 생기게 된다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 $3 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온선량을 조사한 시료의 Cu신호상에 Cu_3Pd 상태의 생성 위치에 명확한 step이 보이는데 이것은 Ar^+ 이온의 충격으로 인하여 Cu_3Pd 상태의 화합물이 층층이 생성된 것을 나타낸다.

이온선 혼합에 의한 초기상 형성 및 상변태 과정의 정확한 규명은 RBS로 충분하지 못하므로 본연구에서는 XPS 분석을 통하여 상형성 및 변태 과정을 조사연구하였다. Fig. 6과 Fig. 7은 $\text{Pd}(200) \text{ \AA} / \text{Cu}(1200 \text{ \AA})$ 이중층에 3

$\times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온선량을 조사시켜 만든 시료에 대하여, sputtering시간을 증가시키면서 $\text{Al}(K\alpha)$ X-ray source로부터 찍은 XPS 스펙트럼이다. 이 그림들은 각각 Pd $3d_{5/2}$ 와 Cu $2p_{3/2}$ 의 XPS core-level스펙트럼이며, 그림상의 a),b),c)는 각각 10분, 20분 그리고 40분 sputtering 후에 측정된 XPS 스펙트럼을 나타낸다. Pd $3d_{5/2}$ 의 경우 0.14eV, Cu $2p_{3/2}$ 의 경우 0.24eV의 chemical shift 현상을 관측할 수 있다. 이 현상은 Cu와 Pd사이에 상(phase)이 다른 금속간 화합물이 형성되었음을 나타낸다. 각 금속간 화합물의 상을 알아보기 위하여 Pd $3d_{5/2}$ 와 Cu $2p_{3/2}$ 의 상대적 면적비를 구하여 정량적 분석 방법으로 분석하였다. 10분, 20분 그리고 40분 sputtering한 뒤의

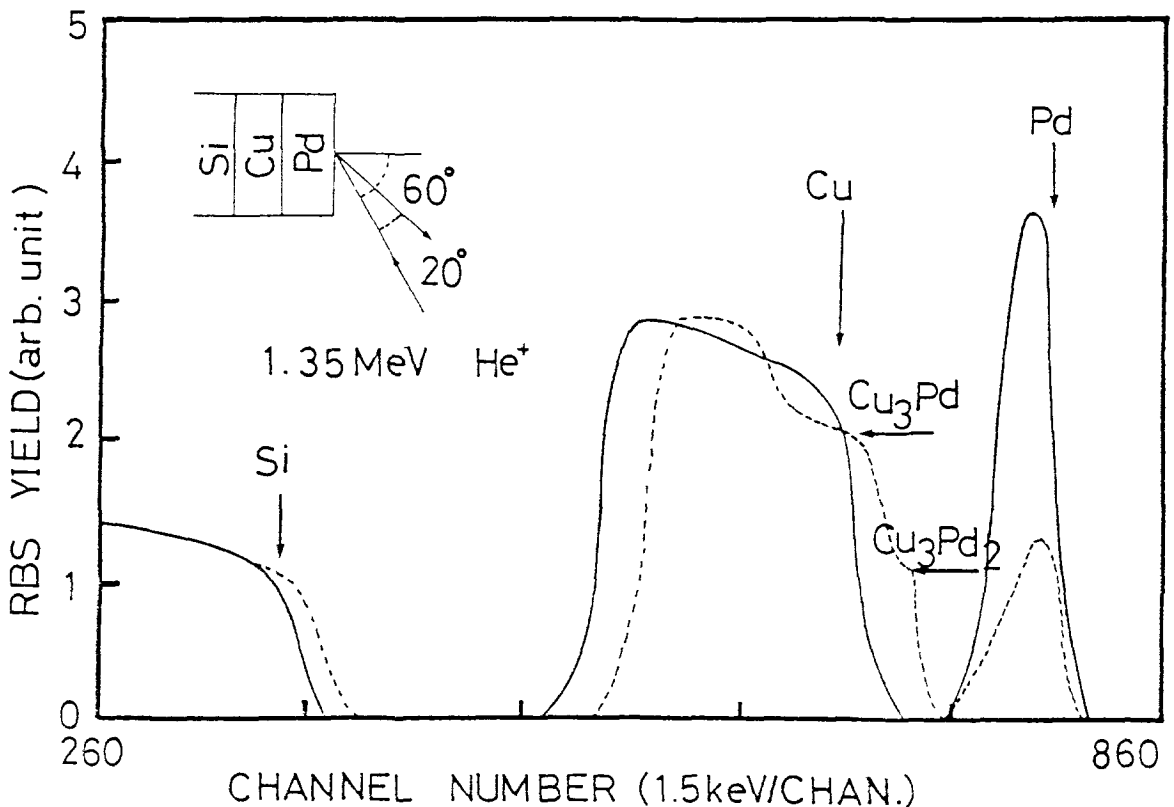


Fig. 5. The RBS spectra of $\text{Pd}(200 \text{ \AA})/\text{Cu}(1200 \text{ \AA})$ bilayered system after irradiation with $3 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ and before irradiation. The correct yields for the Cu_3Pd and Cu_3Pd_2 phase are marked at high energy signal of Cu

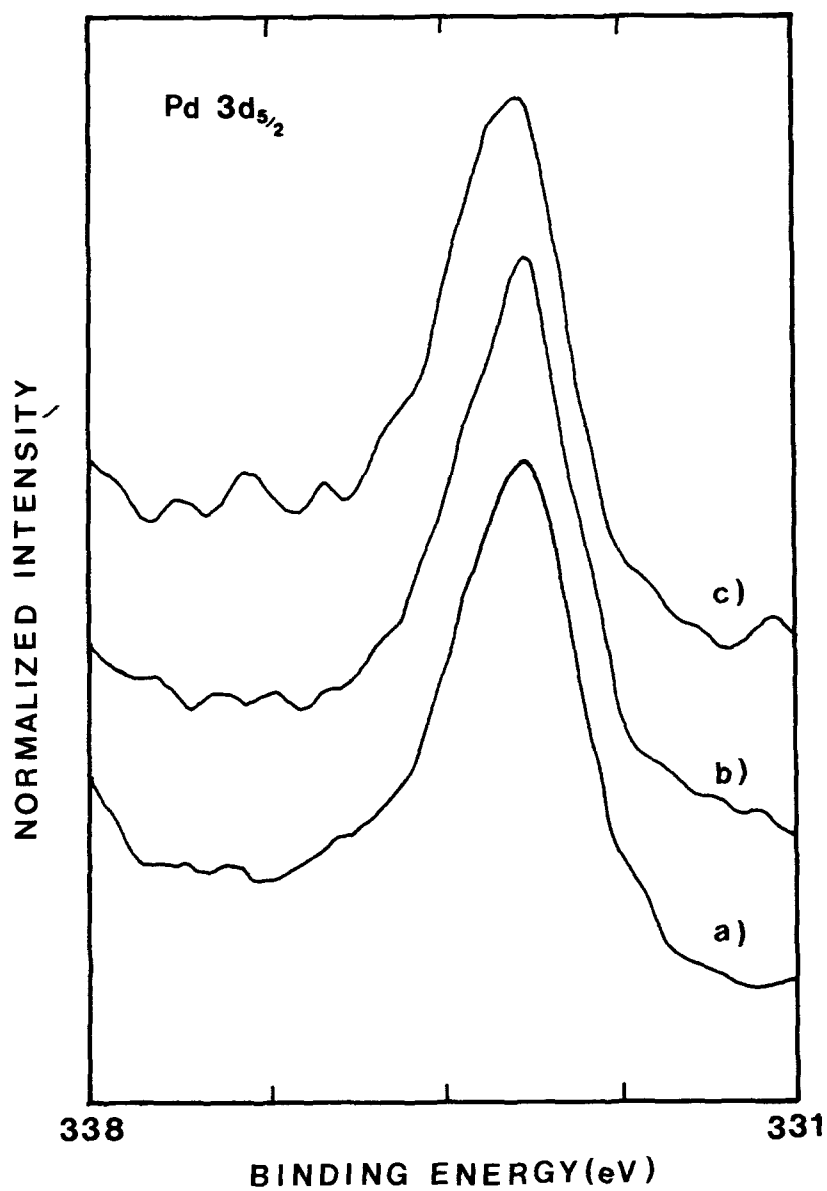


Fig. 6. The XPS core-level spectra of Pd 3d_{5/2} resulting from three different sputtering times : a) 10 minutes, b) 20 minutes, and c) 40 minutes

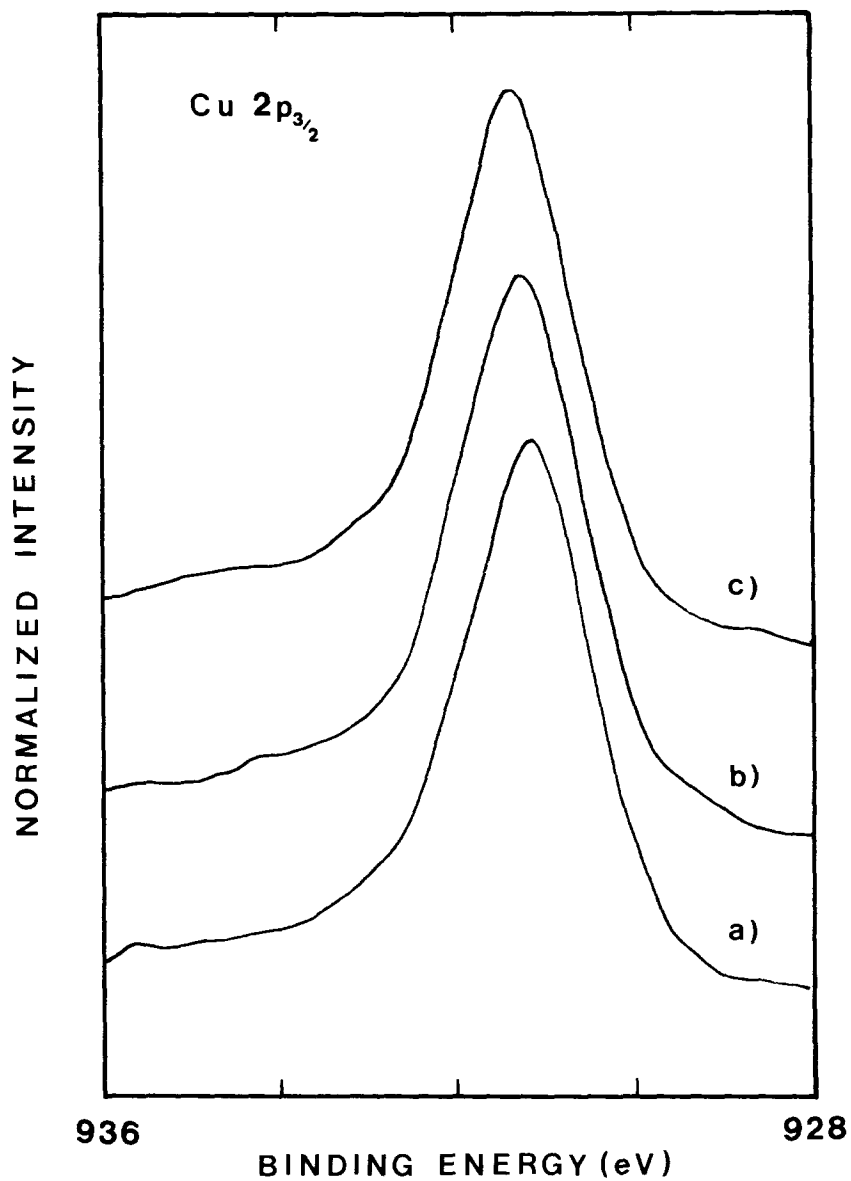


Fig. 7. The XPS core-level spectra of Cu 2p_{3/2} resulting from three different sputtering times : a) 10 minutes, b) 20 minutes, and c) 40 minutes

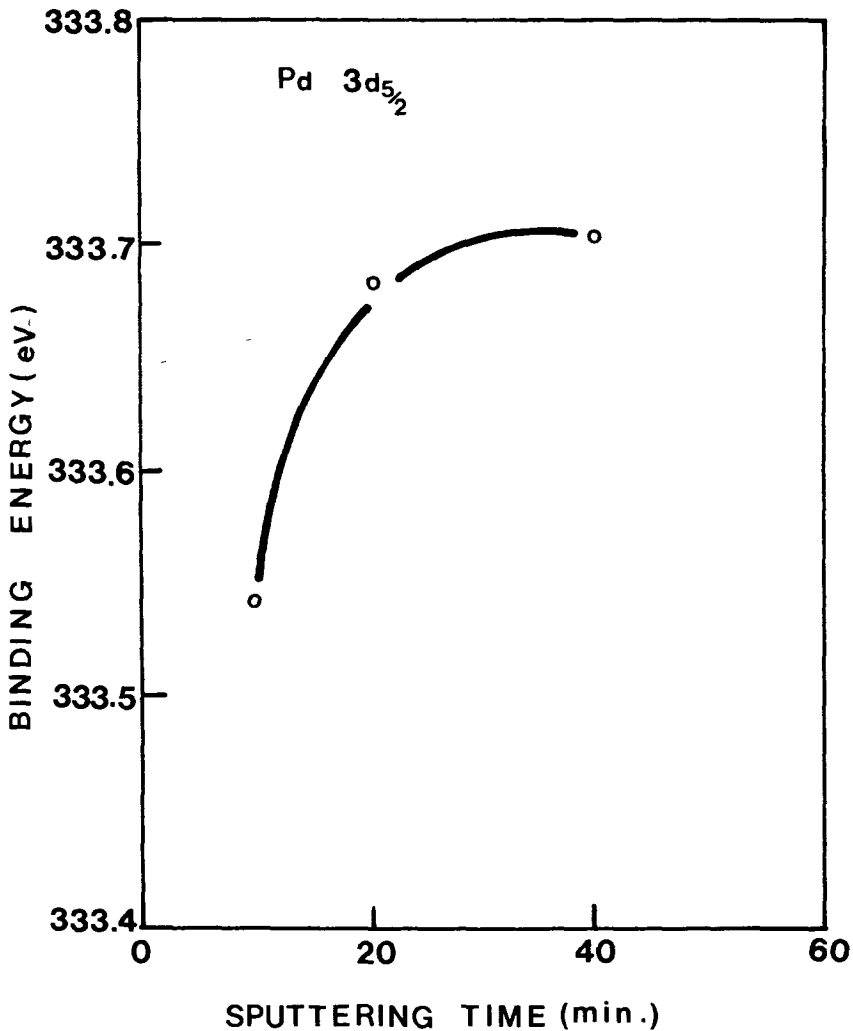


Fig. 8. The binding energy of Pd 3d_{5/2} peak is plotted as a function of sputtering time.

Pd와 Cu의 면적비를 구한 결과 각각 1:1.5, 1:2.5 그리고 1:4.5의 값으로 나타났다. 이로부터 Pd/Cu 이중층에 표면으로 들어가면서 Cu₃Pd₂, Cu₃Pd, Cu₄Pd가 차례대로 생성되었음을 알 수 있다. Fig. 10는 Pd가 전자띠(valence-band)의 XPS 스펙트럼이다. 그림상의 a), b), c)는 각각 10분, 20분, 40분 sputtering 한 후에 측정된 XPS 스펙트럼이

다. Pd는 d-band에 원자당 약 0.36의 holes을 가지고 있으며, Pd/Cu계인 경우 Cu의 전자가 Pd의 전도띠(conduction-band)에 기여하여 Pd의 d-band를 채우게 된다. 금속간 화합물의 경우 Pd에 대한 Cu의 atomic percentage가 증가하면, Cu가 Pd의 d-band를 채우려는 경향이 더 강해진다. Fig. 11는 Pd가 전자띠의 peak 위치를 표시한 그림으로

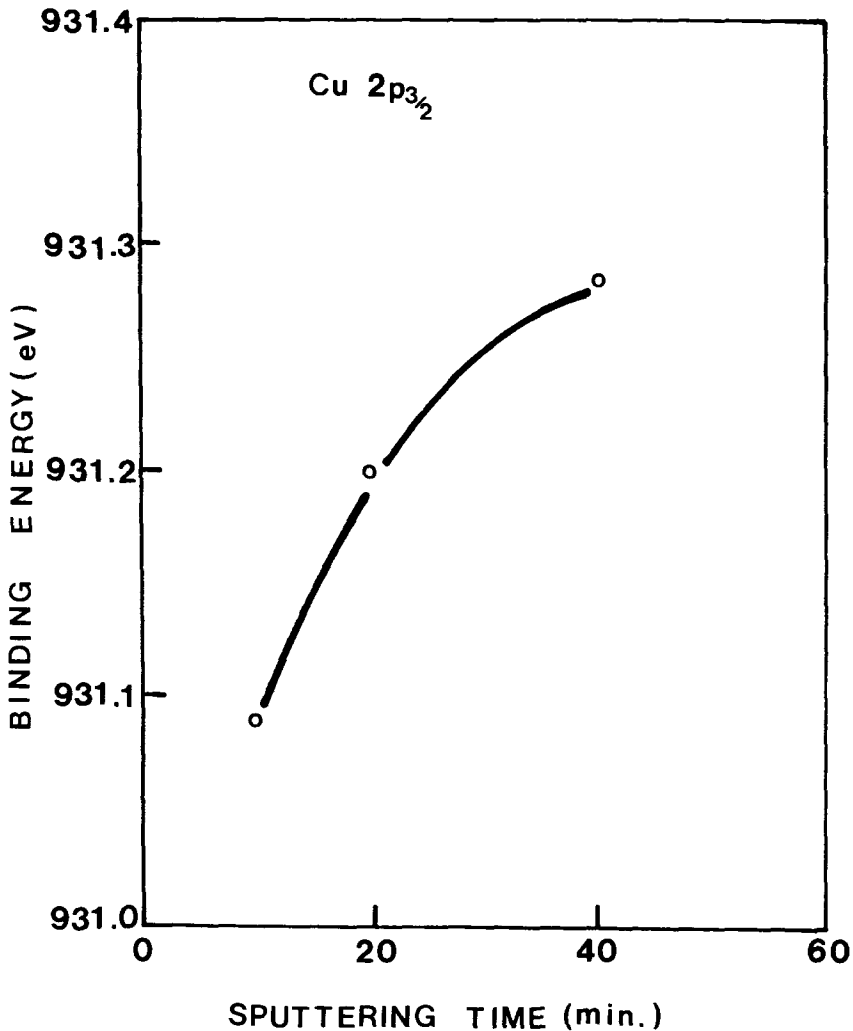


Fig. 9. The binding energy of Cu $2p_{3/2}$ peak is plotted as a function of sputtering time.

sputtering 시간이 증가함에 따라 결합에너지가 점점 깊어져 가는 것을 보여 주는데, 이는 Pd원자에 대한 Cu의 atomic percentage가 증가하는 것을 의미한다. 따라서 이 그림을 앞에서 정량적으로 분석한 Pd/Cu간의 phase결과를 잘 뒷받침해 주고 있다.

RBS와 XPS 분석결과를 요약하면 낮은 이온선량에서는 Cu_3Pd 상이 초기상으로 형성된

다음 이온선량을 증가시키면 Cu_3Pd 상이 Cu_3Pd_2 상으로 전이됨을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 Pd/Cu이중층의 이온선 혼합을 수행하기 위하여 100 keV 가속기, 이온선 혼합함 등과 같은 장치를 이용해서 Pd/Cu이중층에 Ar^+ 이온을 주입하여 Cu_3Pd , Cu_3Pd_2

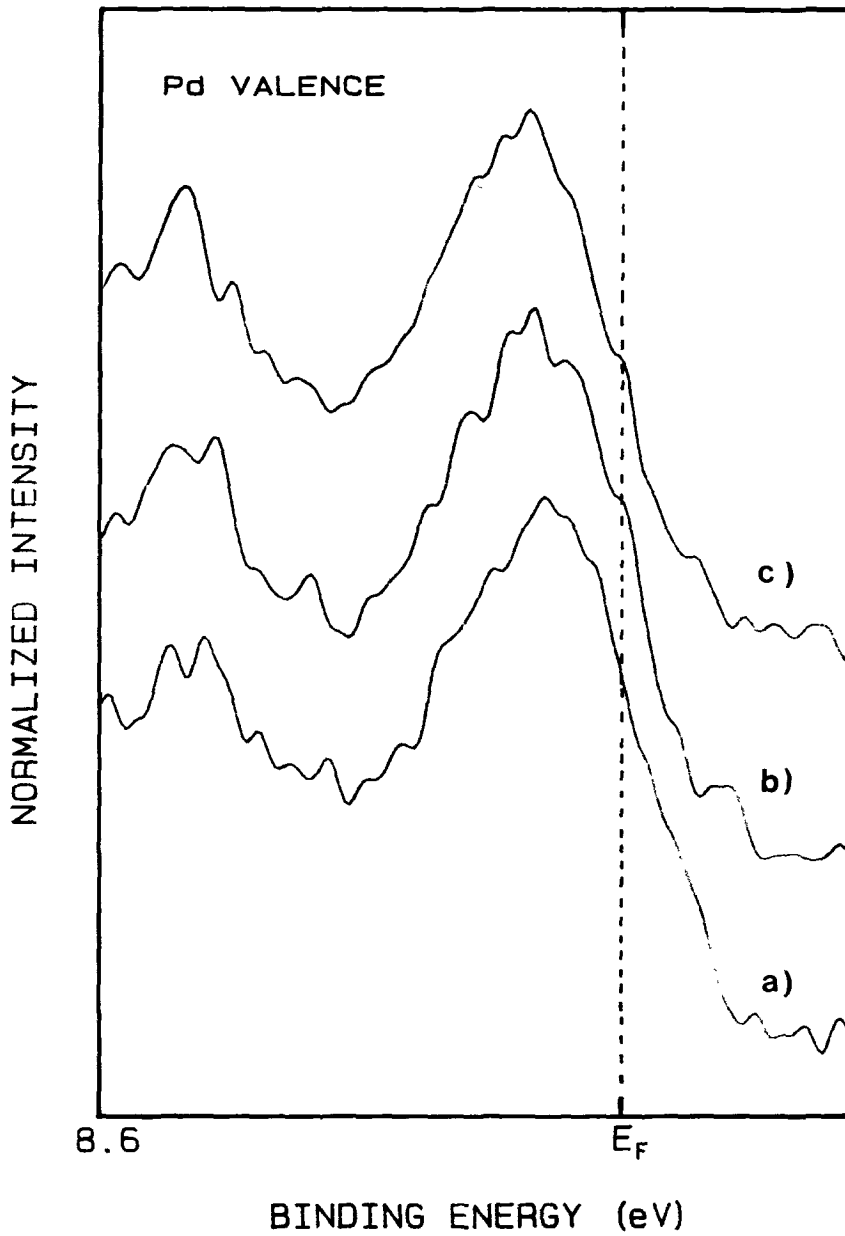


Fig. 10. The XPS valence-band spectra of Pd resulting from three different sputtering time : a) 10 minutes, b) 20 minutes, and c) 40 minutes.

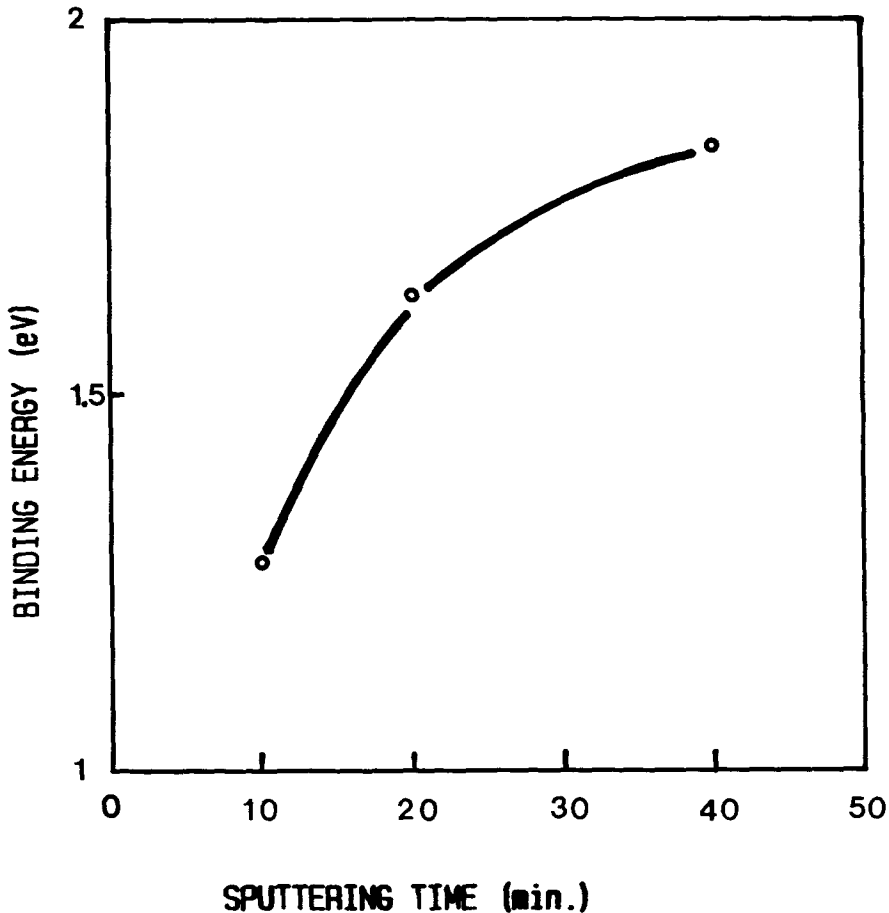


Fig. 11. The binding energy of the peak position of Pd valence-band is plotted as a function of sputtering time.

등과 같은 금속간 화합물이 형성되는 것을 관찰하였다. 또한 본 연구를 통해 이온선 혼합 과정에서 금속간 화합물이 형성되는 메카니즘을 규명할 수 있었다. 이러한 본 연구의 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

첫째, Pd/Cu 이중층의 이온선 혼합에 대한 메카니즘은 RBS 분석을 통해서 규명하였다. Pd/Cu 계에 있어서 Cu와 Pd의 혼합율을 구한 결과 그 값이 각각 $(4.49 \pm 0.85) \times 10^4 \text{ \AA}$ 와 $(1.47 \pm 0.06) \times 10^4 \text{ \AA}$ 이었다. 즉 Cu의 혼합율이 Pd보다 약 세 배 정도 더 크다. Cu가 Pd보다 더 빨리 혼합되는 이러한 현상은 가벼운

원소 Cu와 무거운 원소 Pd의 이온 혼합 메카니즘의 차이 때문인 것으로 생각된다.

둘째, Pd/Cu 계에서 형성되는 금속간 화합물의 초기 상형성 및 상변태를 RBS와 XPS 분석을 통하여 조사하였다. Pd(200 Å)/Cu(1200 Å) 계에 이온선량에 따라 이온선 혼합을 하여 RBS와 XPS 스펙트럼 분석을 한 결과 $3 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온선량에서 Cu_3Pd 와 Cu_3Pd_2 의 금속간 화합물의 생성을 관측할 수 있었다.

위의 분석 결과로부터 내린 결론은 다음과 같다. Cu_3Pd 의 격자상수가 Cu_3Pd_2 의 격자상수보다 Cu의 격자상수($a=3.615 \text{ \AA}$)에 더 가

까운 값을 가지므로 계면에너지가 낮아 Cu_3Pd 상이 초기상으로 나타난다고 본다. 그리고 이온선량을 증가시키면 Cu_3Pd 가 Cu_3Pd_2 보다 복잡한 구조를 가지고 있으므로 이온선 충격에 의해 불안정하게 되어 가장 간단한 구조인 Cu_3Pd_2 상으로 전이된다고 생각된다.

REFERENCES

1. Brown WL : Ion Implantation and Beam Processing, edited by Williams JS, Poate JM, Sydney, Academic Press, 1994, pp.100
 2. Carter G, Grant WA : Ion Implantation of Semiconductors, London, Edward Arnold, 1976, pp.179
 3. Davies JA : Surface Modification and Alloying. edited by Poate JM, Foti G, Jacobson DC, New York, Plenum Press, 1983, pp.189
 4. Kim HK : Ph. D. Thesis, Yonsei Univ., 1989
 5. Nicolet MA : Ion Mixing and Surface Layer Alloying, Park Ridge, Noyes Publication, 1984
 6. Woo JJ : Ph. D. Thesis, Yonsei Univ., 1985
-