

폴리이미드에 스퍼터 증착된 Cu-Cr 합금박막의 열처리 거동

임준홍, 이태곤, 김영호, 한승희*

한양대학교 재료공학과, *한국과학기술연구원

Thermal behavior of Cu-Cr Alloy Films sputter-deposited onto polyimide

J. H. Lim, T. G. Lee, Y.-H. Kim, and S. H. Han*

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 131-650, Korea

Abstract

Thermal behavior of Cu-Cr thin alloy films has been investigated by SEM, AES, and TEM. Cu-Cr alloy films containing 3wt% Cr, 8wt% Cr, and 18wt% Cr have been sputter-deposited onto polyimide substrates and heat treated at 400°C for 2hrs in the various atmosphere. Before heat treatment, Cu and Cr content in the film are uniform through the thickness and oxygen content in the film is negligible. Redistribution of Cr, Cu, and O in the film due to heat treatment depends on the Cr content and heat treatment atmosphere. These kinds of thermal behavior are ascribed to the formation of surface and interface oxides as well as internal oxidation. Hillocks are observed on the surface of Cu-Cr alloy films which have been heat treated in N₂. The hillocks are composed of large grains of Cu.

1. 서 론

Cu-Cr 합금박막은 Cu 박막보다 접착력이 우수하며, 산화에 대한 저항성, 기계적 성질 등이 향상된다는 장점 때문에 많이 연구되고 있다.¹⁻⁷⁾ 순수한 Cu와 Cr은 상호 고용도가 거의 없으나⁸⁾ 스퍼터링과 같은 진공증착 방법으로 Cu-Cr 합금박막을 제작할 경우 Cr이 과고용 되어있는 합금박막을 얻을 수 있다.^{1, 2, 4, 5)} 일반적으로 Cr의 양이 낮은 경우에 fcc 단상구조를 갖는 미세한 다결정 합금박막이 얻어진다.⁴⁾ 이때 Cu에 고용되는 Cr

의 양은 주로 합금박막 증착시의 기판온도에 따라 달라지는데 기판의 온도가 증가할수록 Cr의 한계 고용도가 감소한다.^{4, 6)} Cr이 과고용된 Cu-Cr 합금박막은 순수한 Cu박막보다 전기비저항이 크며⁵⁾ 이것은 전기분야의 응용에서 문제가 되어 Cu-Cr 합금박막을 열처리하는데 열처리 후 Cu-Cr 합금박막의 전기비저항은 열처리전에 비해 낮아진다.⁵⁾ 이때 합금박막의 미세구조도 변하게 되는데 과고용된 Cr이 석출되거나⁴⁾ Cu-Cr 합금박막의 표면 또는 계면에 Cr 산화물이 형성될 수 있으며^{4, 6)} 합금박막의 결정립이 성장한다.¹⁾ 특히 열처리에

의해 형성된 Cr 산화물은 Cu-Cr 합금박막과 기판사이의 접착력에도 영향을 주는 것으로 알려졌다.^{3,7)} 이러한 Cu-Cr 합금박막의 열처리 거동은 기판의 종류, Cr의 함량, 열처리 조건 등에 많은 영향을 받을 수 있는데 Cr함량의 영향, 분위기의 효과 등에 대해서는 연구가 거의 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 반도체 분야에서 절연층으로 많이 사용되는 폴리이미드(polyimide)위에 Cr함량을 변화시킨 Cu-Cr 합금박막을 제조한 후 여러 가지 분위기에서 열처리하여 산화거동, 계면과 표면에서의 반응 및 미세구조 변화 등을 조사하였다.

2. 실험방법

기판은 필름형태로 완전히 curing된 40 μ m 두께의 BPDA-PDA(Biphenyl tetracarboxylic phenylene diamine) 폴리이미드(UBE사의 Upilex-S 제품)를 사용하였다. 합금박막 증착전 기판을 메틸알콜로 세척, 건조한 후 지그(jig)를 이용하여 스퍼터 장치의 기판 홀더(substrate holder)에 장착한 뒤 폴리이미드 내부의 수분제거를 위해 진공상태(10^{-3} ~ 10^{-6} torr)에서 150 $^{\circ}$ C, 30분 동안 가열한 후 상온으로 냉각하였다. 직류 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 폴리이미드 필름 위에 각각 3wt% Cr, 8wt% Cr, 18wt% Cr조성을 갖는 Cu-Cr 합금박막을 증착하였다. 디스크 형태의 Cu 타겟 위에 Cr 침을 배열한 복합 타겟를 사용하였다. 초기진공은 1.5×10^{-6} torr, 증착압력은 7mtorr이며 증착하는동안 기판을 수냉시켰다. 각각 200nm 두께를 갖는 3wt% Cr, 8wt% Cr 합금박막과 100nm 두께의 18wt% Cr 합금박막을 폴리이미드 위에 증착하였다. 합금박막의 조성은 폴리이미드 필름 위에 두께 1 μ m로 증착한 Cu-Cr 합금박막에서 EDS로 측정하였다. 합금박막의 열처리는 주로 질소 분위기에서 행하였고 상온에서 400 $^{\circ}$ C로 올려 2시간 유지한 후 상온까지 노냉시키는 과정을 거쳤다. 18wt% Cr함량의 합금박막은 때에 따라 대기 또는 수소분위기에서 열처리하여 질소분위기에서 열처리한 박막과 석출물, 두께

방향의 조성변화 등을 비교하였다. 열처리에 따른 합금박막 내부의 조성변화를 알아보기 위해서 합금박막의 표면에서 두께방향으로 알곤 이온 빔에칭하면서 AES 분석(depth profile)을 하였다. AES는 Perkin-Elmer ϕ 670 model을 사용하였고 분석시 사용한 전자 빔의 에너지는 5keV, 빔 전류는 24.5~29.8nA였고 이온 빔에칭 시 사용한 알곤 이온 빔의 에너지는 3keV였다. AES분석(depth profile)할 때 장비 등의 문제로 에칭속도가 모든 시편에서 균일하게 조절되지 않았다. 합금박막의 표면관찰은 SEM을 사용하였다. 열처리 전후의 합금박막의 미세구조를 TEM을 이용하여 분석하였다. TEM시편은 폴리이미드 위에 합금박막이 증착된 시편을 폴리이미드 에칭용액인 KOH용액(1.6N)에 넣어 금속박막과 폴리이미드를 분리한 후 Ni grid(200mesh)를 사용하여 합금박막을 채취하였다. ion milling을 선택적으로 하여 합금박막 표면에 생성된 석출물의 분석을 시도하였다.

3. 실험결과

3. 1. Cu-Cr 합금박막 표면관찰

열처리전 합금박막의 표면은 조성에 관계없이 모두 깨끗하였으나 열처리한 후에는 합금박막의 표면에 다양한 크기의 석출물들이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 1은 3wt% Cr, 8wt% Cr, 18wt% Cr 합금박막을 질소분위기에서 열처리한 후 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 석출물의 크기는 3wt% Cr경우(Fig. 1a) 1.0~2.0 μ m, 8wt% Cr경우(Fig. 1b) 0.6~1.4 μ m으로 Cr양이 많을 때 크기가 다소 작고 밀도는 높아진 것을 볼 수 있다. 18wt% Cr 합금박막에서도(Fig. 1c) 석출물의 크기가 0.2~0.5 μ m로서 3wt% Cr, 8wt% Cr 시편보다 크기가 작다. 18wt% Cr시편을 수소분위기에서 2시간 동안 열처리한 경우(Fig. 1d)에는 표면에 Fig. 1c보다 작은(<0.2 μ m) 석출물들이 보다 조밀하게 분포하고 있고 1.4~3.0 μ m 크기를 갖고 둥근 형태를 지닌 어두운 부분(= 표시부분)을 볼 수 있다.

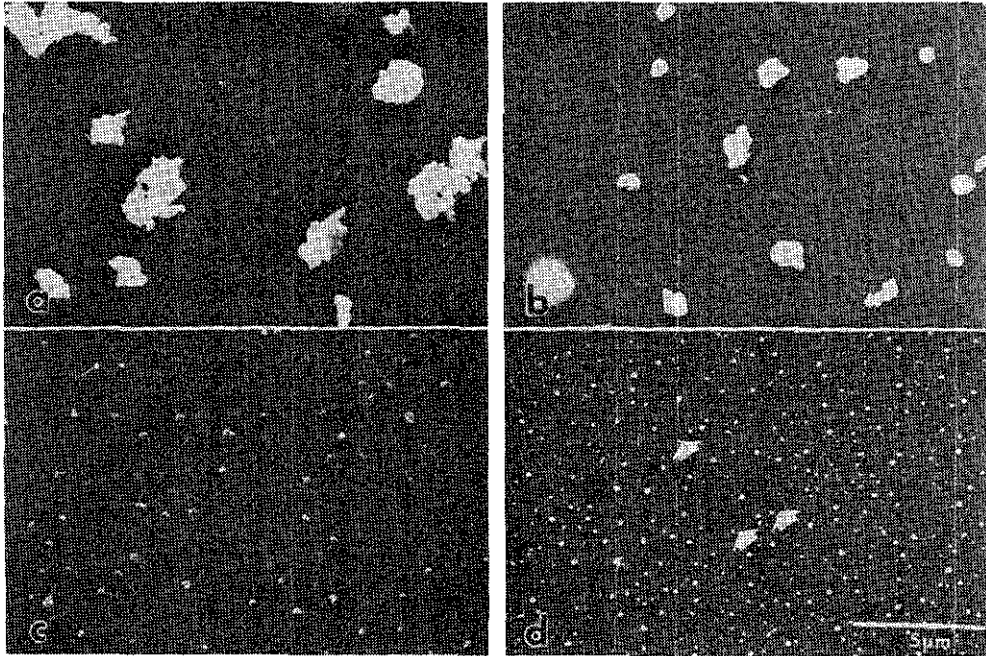


Fig. 1. SEM micrographs showing surface morphology of Cu-Cr alloy films deposited onto polyimide after heat treatment.
 (a) Cu-3wt% Cr heat treated in N_2
 (b) Cu-8wt% Cr heat treated in N_2
 (c) Cu-18wt% Cr heat treated in N_2
 (d) Cu-18wt% Cr heat treated in H_2

3. 2. 합금박막의 AES분석

합금박막과 열처리시 형성된 표면의 석출물을 이루는 원소의 상대적인 양을 비교하기 위해서 AES 분석을 하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합금박막 표면의 흡착층을 제거하기 위해 알곤으로 0.4분 이온 빔 스퍼터링한 후 분석하였다. 8wt% Cr의 시편을 질소분위기에서 열처리하면(Fig. 2a) 합금박막(matrix)과 석출물 모두 Cu와 O가 주로 존재하는 것을 알 수 있다. 석출물에서 나온 Cu와 O의 상대적인 양을 정량적으로 합금박막 내부(matrix)와 비교하기 위해서 920eV에 위치하는 Cu LMM 피크의 높이에 대한 510eV위치의 O KLL 피크의 상대적인 높이비(relative peak height)를 측정하였다. 석출물의 경우 4.07(area 2), 2.25(area 3)로서 합금박막의 1.37(area 1)보다 크다. 따라서 합금박막보다 석출물에 Cu양이 상대적으로 많음을 알 수 있다. 3wt% Cr의 경우도

같은 경향을 보였다. 18wt% Cr의 경우 질소분위기에서 열처리하였을 때(Fig. 2b) 합금박막(matrix)에서는 Cu, Cr, O 피크가 존재하나 석출물(area 2)에서는 Cr, O 피크만 나타났다. Fig. 2c는 18wt% Cr을 수소분위기에서 2시간동안 열처리한 시편에서의 AES 분석결과인데 area 1은 합금박막(matrix), area 3은 석출물 부분이며 area 2는 Fig. 1d에서 보는 바와 같이 합금박막보다 어둡게 나타난 부분(← 표시부분)에서 측정된 것이다. 합금박막과 석출물, 어두운 부분 모두 Cr, O의 피크만 나타나고 Cu 피크는 나타나지 않았다. Fig. 3은 폴리이미드 위에 각각 3wt% Cr, 8wt% Cr, 18wt% Cr 함량을 갖는 합금박막의 열처리전 시편과 질소분위기에서 400°C로 열처리한 시편을 합금박막의 표면에서 두께방향으로 AES 분석한(depth profile) 결과이다. Fig. 3의 AES 결과에서 Cr의 양이 EDS로 측정된 것보다 높게 표시된 것은 AES 측정값을 조성으로 환원할 때

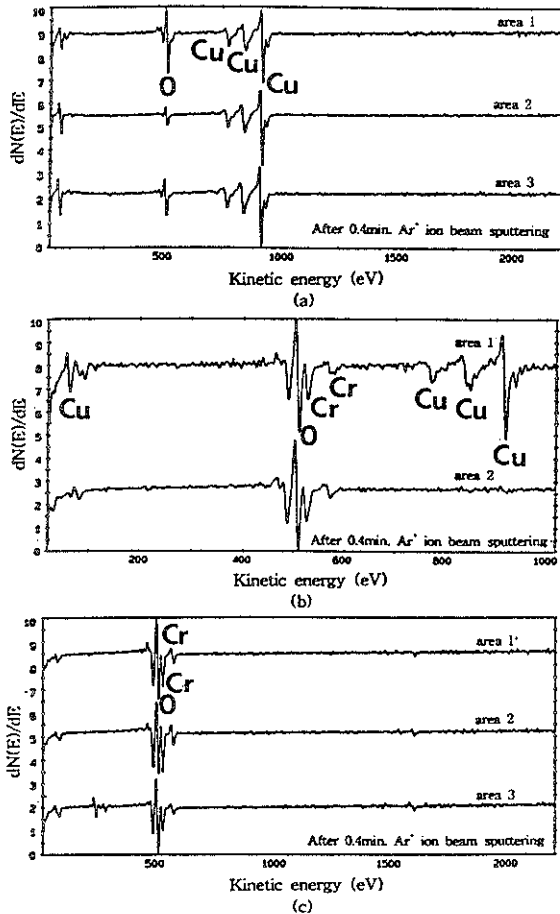


Fig. 2. Auger spectra obtained from the surface of Cu-Cr alloy films.

- (a) Cu-8wt% Cr heat treated in N_2 (area 1: matrix, area 2: precipitate, area 3: other precipitate)
 (b) Cu-18wt% Cr heat treated in N_2 (area 1: matrix, area 2: precipitate)
 (c) Cu-18wt% Cr heat treated in H_2 (area 1: matrix, area 2: dark area, area 3: precipitate)

조성에 따른 Cu-Cr 합금박막에서의 Cu, Cr 민감도(sensitivity) 대신 순수한 Cu, Cr 민감도를 사용했기 때문이다. 따라서 각 조성의 정량적인 분석에는 오차가 있을 수 있으나 원소간의 상대적인 양의 비교는 가능하다. 열처리전 시편의 경우 3wt% Cr(Fig. 3a), 8wt% Cr(Fig. 3c), 18wt% Cr(Fig. 3e) 합금박막에서 모두 두께방향으로 Cr

이 균일하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 폴리이미드의 층수와 증착전 폴리이미드의 curing 조건에 따라 폴리이미드 위에 증착된 Cr박막 내부의 산소양 변화를 AES분석한 Jenkins⁹⁾ 등의 결과에 의하면 폴리이미드의 curing된 정도와 내부에 잔류하는 수분의 양이 폴리이미드 위에 증착되는 박막내부의 산소양에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 본 실험의 경우 열처리전 시편의 합금박막 내부에서 산소양이 약 1~2at% 정도로 상당히 낮은 것으로 보아 사용한 폴리이미드의 상태가 양호하고 진공에서의 pre-heating에 의해 기판내부의 잔류수분에 의한 합금박막 내부의 산소증가가 적었다고 생각된다. 질소분위기에서 400°C로 열처리한 경우에 Fig. 1과 같이 열처리전 시편표면에서는 관찰할 수 없었던 석출물이 나타났으므로 합금박막 내부의 조성분포를 얻기 위해서 석출물이 존재하지 않는 곳(matrix)을 Ar 이온 빔으로 스퍼터링하면서 AES 분석(depth profile)을 하였다. 이 결과를 Fig. 3b, 3d, 3f에 나타내었다. Fig. 3b와 Fig. 3d의 경우 열처리전 시편과는 달리 합금박막 전체에 산소가 존재하고 있음을 볼 수 있고 3wt% Cr에서 8wt% Cr으로 Cr의 함량이 증가한 경우 산소양이 상당히 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 Fig. 3d의 경우 표면에서 두께방향으로 산소의 농도차가 존재하는 것을 확실히 볼 수 있다. 그러나 18wt% Cr(Fig. 3f)의 경우는 3wt% Cr, 8wt% Cr과는 달리 합금박막 표면과 계면에 Cr과 O의 편석(segregation)이 심하고 Cr-O 층 주위에 존재하는 Cr의 양이 합금박막 내부의 Cr양(sputter time이 4~6분 되는 깊이)보다 낮으며 합금박막 내부에서의 산소양도 열처리전 시편과 비슷한 정도로 낮다. 이는 열처리중 Cr원자의 확산이 표면과 계면으로 일어나 Cr-O상이 형성됨을 말해준다. 또한 표면층에 Cr-O층만이 형성된 것을 보여주는 AES결과(Fig. 3f)는 Cu가 검출되지 않은 Auger spectra결과(Fig. 2c)와도 일치한다. Fig. 4는 18wt% Cr의 합금박막을 각각 대기와 수소분위기에서 400°C, 2시간동안 열처리한 시편의 합금박막 내부(matrix)를 AES

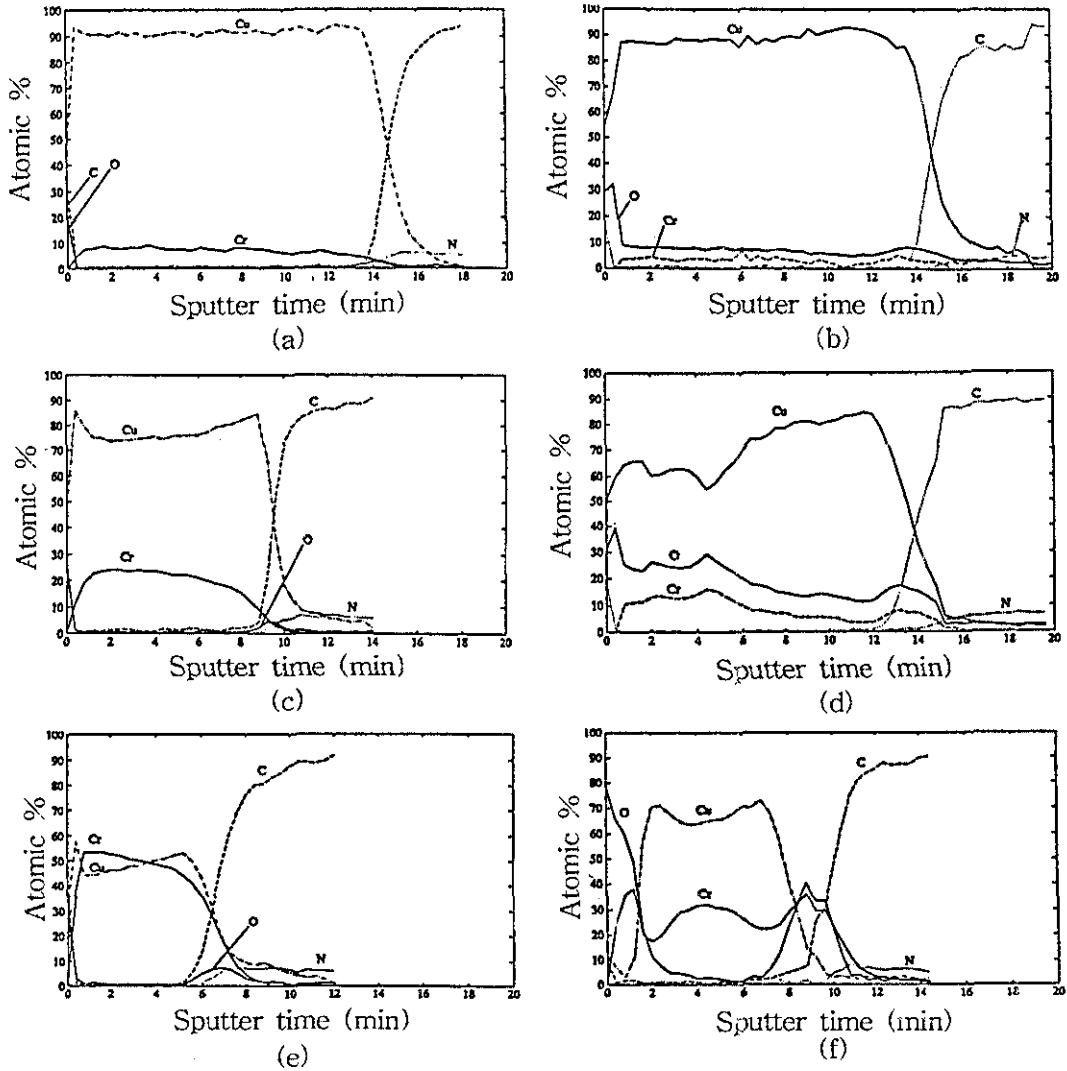


Fig. 3. Auger depth profiles of Cu-Cr alloy films onto polyimide before and after heat treatment.

- (a) as-deposited Cu-3wt% Cr film (200nm)
- (b) Cu-3wt% Cr heat treated in N₂
- (c) as-deposited Cu-8wt% Cr film (200nm)
- (d) Cu-8wt% Cr heat treated in N₂
- (e) as-deposited Cu-18wt% Cr film (100nm)
- (f) Cu-18wt% Cr heat treated in N₂

분석(depth profiles)한 결과이다. 대기에서 열처리한 경우(Fig. 4a) 합금박막의 표면에 비교적 두꺼운 Cu-O층이 먼저 형성되고 그 밑에 Cr-O층이 형성되었으며 Fig. 3f와 마찬가지로 합금박막 내부의 산소량은 낮았고 표면과 계면에서 Cr, O의 편석이 일어났다. 그러나 수소분위기에서 열처리한 경우(Fig. 4b)는 질소, 대기분위기에서 열처리

리한 시편과 같이 표면과 계면에서 Cr-O층이 형성되나 합금박막 내부의 산소량은 다소 많아지고 합금박막 중간부분의 Cr양이 상당히 낮은 것을 볼 수 있다. Fig. 5는 질소 분위기에서 열처리한 3wt% Cr, 8wt% Cr 합금박막과 각각 질소, 대기, 수소 분위기에서 열처리한 18wt% Cr 합금박막의 Cu LMM 피크를 나타낸 것이다. AES 분석

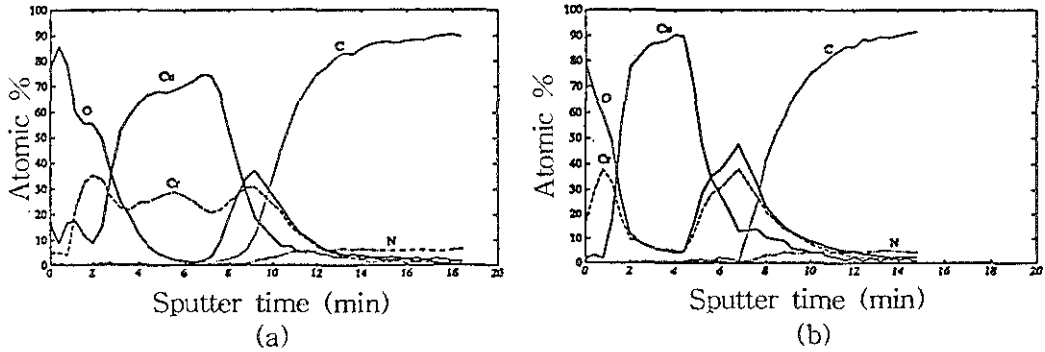


Fig. 4. Auger depth profiles of Cu-18wt% Cr (100nm) alloy film
 (a) heat treated in air
 (b) heat treated in H₂

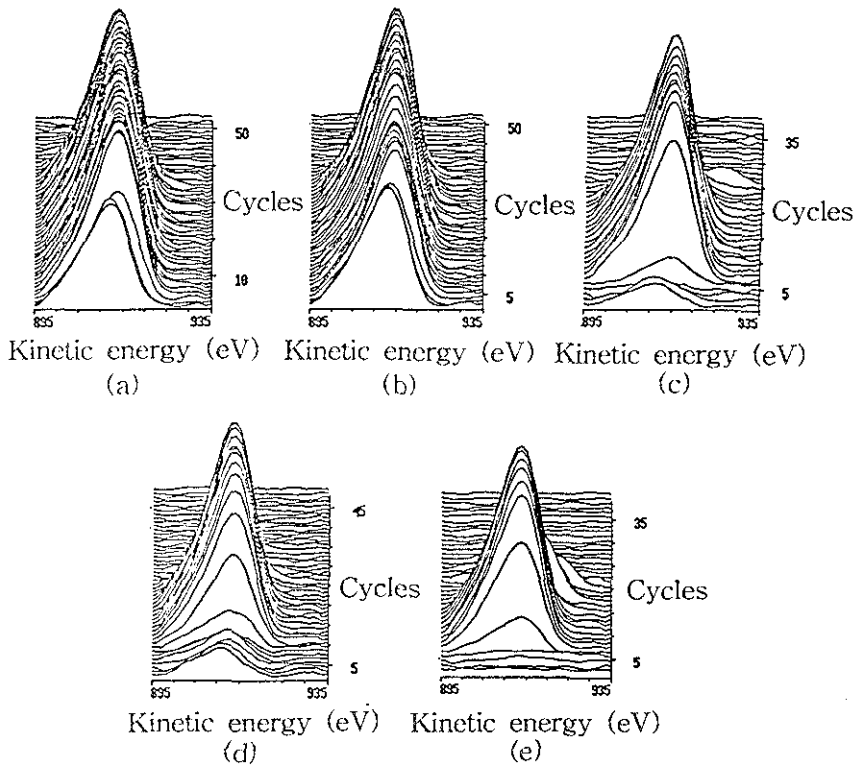


Fig. 5. Changes of Cu LMM peak as a function of cycle.
 (a) Cu-3wt% Cr film heat treated in N₂
 (b) Cu-8wt% Cr film heat treated in N₂
 (c) Cu-18wt% Cr film heat treated in N₂
 (d) Cu-18wt% Cr film heat treated in air
 (e) Cu-18wt% Cr film heat treated in H₂

(depth profile)을 할 경우 합금박막을 알곤 이온 빔 에칭하는 과정과 에칭이후에 나타나는 새로운 표면에서 오제전자를 얻는 과정이 반복되는데 한 사이클은 에칭과정과 오제전자 얻는 과정이 한번 실행된 것을 나타낸다. 따라서 사이클의 수가 작을수록 합금박막의 표면에 가깝다. Fig. 5a, 5b, 5c, 5d의 경우 5 사이클 이내의 Cu LMM 피크의 위치가 합금박막 내부의 Cu 피크 위치보다 다소 낮은 것을 볼 수 있다. Cr과 Cu가 산화물을 형성할 때 나타나는 광전자(photoelectron)의 결합에너지(binding energy)와 오제전자(Auger electron)의 운동에너지(kinetic energy) 위치변화(Table 1¹⁰⁾ 참조)를 고려할 때 위와 같이 Cu 피크 위치가 약 2.0eV정도의 낮은 위치로 이동한 것은 표면에 Cu 산화물이 형성되어 있음을 나타낸다. 그러나 수소분위기에서 열처리한 시편(Fig. 5e)의 경우 표면에서 Cu 피크 위치변화가 나타나지 않았다. AES결과(depth profile)에서도 이러한 차이를 알 수 있는데 Fig. 3f, 4a의 경우 합금박막의 표면에 가까운 층은 Cu와 O로만 구성되어 있으나 수소분위기에서 열처리한 Fig. 4b의 경우는 표면에서 Cu-O 층을 관찰할 수 없다. 또한 Fig. 5의 표면에 생성된 Cu 산화물층에서 나온 Cu 피크의 강도도 18wt% Cr의 시편(Fig. 5c, 5d)이 3wt% Cr(Fig. 5a), 8wt% Cr(Fig. 5b)에 비해 낮는데 이것은 18wt% Cr 시편의 표면에 형성된 Cr 산화물 때문에 표면에 존재하는 Cu의 양이 적기 때문이다.

3. 3. Cu-Cr 합금박막 및 석출물의 TEM분석

위 SEM 및 AES결과로 볼 때 Cr함량이 3wt%, 8wt%인 시편의 열처리 거동과 Cr함량이 18wt%인 시편의 열처리 거동이 다른 것을 알 수 있다. 이것을 자세히 분석하고자 TEM을 이용하여 미세구조를 분석하였다. 질소분위기에서 열처리한 8wt% Cr시편의 TEM 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 합금박막 내부(Fig. 6a)에는 Cu이외에 Cr₂O₃의 회절패턴이 관찰되었다. Fig. 6c를 볼 때 시편 내부에 미세한 Cr₂O₃가 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 6d는 표면쪽 석출물(Fig. 1b)을 관찰(plain view)한 것인데 이 석출물의 일부분에서 제한시야회절패턴(SADP, Fig. 6f)을 얻을 수 있었고 분석결과 순수한 Cu였다. 앞선 합금박막 내부(matrix)에서 얻은 Cu의 회절패턴이 링 형태(Fig. 6a, 7a, 7b)로 나오는 것을 감안하면 이러한 표면의 돌출된 부분은 합금박막 내부(matrix)에 존재하는 Cu의 결정립보다 상당히 큰 결정립으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러므로 8wt% Cr 시편을 질소분위기에서 열처리한 경우 표면쪽의 석출물은 조대화된 Cu의 결정립으로 이루어져 있으며 내부(matrix)에는 미세한 Cr₂O₃가 석출되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 18wt% Cr 시편을 열처리 전후에 관찰한 TEM 결과이다. Fig. 7a는 18wt% Cr시편을 열처리하기 전에 얻은 합금박막의 회절패턴이고 Fig. 7b는 질소분위기에서 열처리한 후의 합금박막(matrix) 표면쪽(Fig. 7c에서 A부분)에서 얻은 회절패턴이다.

Table 1. Binding energy(XPS), kinetic energy(AES) of Cu and its oxides and corresponding shifts (ΔE for Me \rightarrow Me_xO_y)

Element/Oxide	XPS Binding Energy(eV)	ionizing level	shift ΔE_{XPS} (eV)	AES Kinetic Energy(eV)	type of transition	shift ΔE_{AES} (eV)	Auger parameter
Cu	932.6	2p _{3/2}		918.6	LMM		1851.2
Cu ₂ O	932.8		+0.2	916.6		-2.0	1849.4
CuO	933.6		+1.0	917.9		-0.7	1851.5

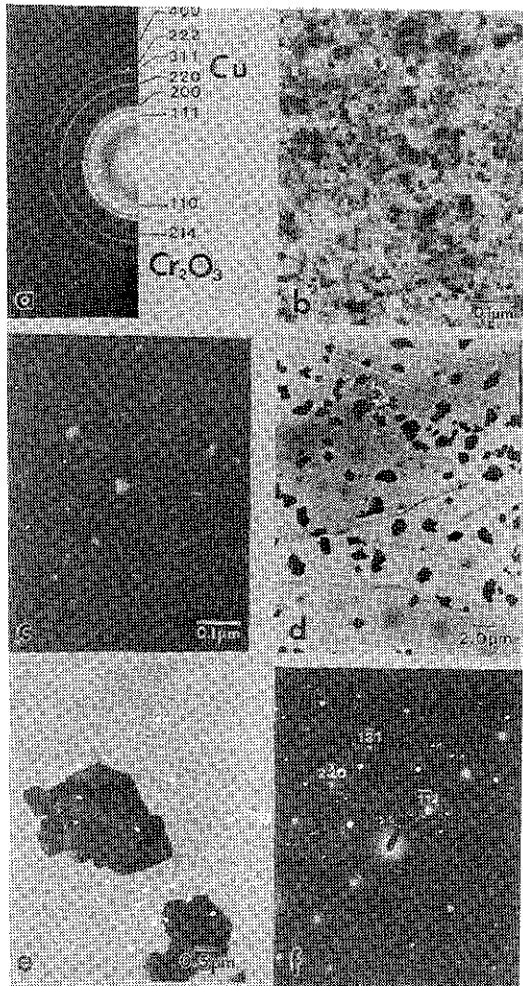


Fig. 6. Transmission electron microscopy of Cu-8wt% Cr alloy film heat treated in N_2 .
 (a) Diffraction pattern of matrix
 (b) B.F. image of a matrix
 (c) D.F. image showing Cr_2O_3 precipitates
 (d) B.F. image of the film showing the distribution of large precipitates
 (e) B.F. image of precipitates
 (f) SADP of a precipitate

열처리전의 경우 합금박막은 fcc 단상구조를 가지는 반면 열처리한 경우(Fig. 7b) 표면층 가까이에 Cu이외에 Cr_2O_3 회절패턴이 나타났다. Fig. 3f의 AES 결과를 보면 표면과 계면에 편석 되는 Cr-O 층이 존재하는 것을 볼 수 있는데 이런 Cr-O 층은 Cr_2O_3 상임을 TEM분석에서 알 수 있다. 이

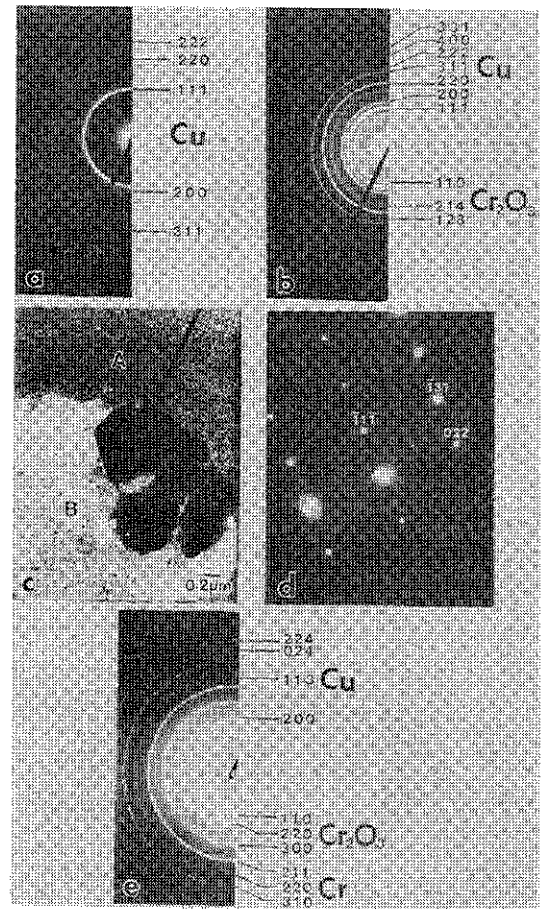


Fig. 7. Transmission electron microscopy of Cu-18wt% Cr alloy film
 (a) SADP of the as-deposited film
 (b) SADP of the film after heat treatment in N_2
 (c) B.F. image showing a part of precipitate
 (d) SADP of a precipitate
 (e) SADP of the bright region

경우 합금박막 내부의 Cr이 거의 나타나지 않는 것은 ion milling을 시편의 한쪽방향에서만 선택적으로 하였기 때문에 합금박막 표면의 Cr 산화물층이 주로 관찰되었기 때문으로 생각된다. Fig. 7c는 18wt% Cr을 질소분위기에서 열처리한 시편의 표면쪽 석출물을 관찰한 것이다. Fig. 7c에서 밝게 보이는 부분(B부분)은 두께가 가장 얇은 부분으로서 박막 전체의 두께가 작아서 시편 준비

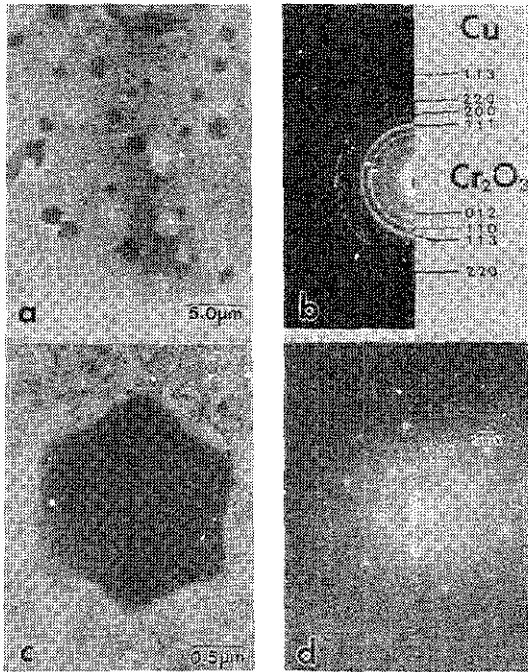


Fig. 8. Transmission electron microscopy of Cu-18wt% Cr heat treated in H₂.
 (a) B.F. image of the film
 (b) SADP of a matrix
 (c) B.F. image showing a precipitate
 (d) SADP of a precipitate

과정에서 표면의 석출물이 떨어져 나간 것으로 생각된다. 그러나 남아있는 부분의 일부분에서 Fig. 7d와 같은 제한시야회절도형을 얻을 수 있었고 분석결과 8wt% Cr과 동일하게 순수한 Cu였다. Fig. 7e는 합금박막 내부(matrix)보다 밝은 부분(Fig. 7c의 B부분)의 제한시야회절패턴(SADP)을 나타낸 것으로 Fig. 7b와는 달리 Cu와 Cr₂O₃의 회절패턴 이외에 Cr의 회절 패턴이 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것은 18wt% Cr시편을 열처리한 후에 합금박막 내부 Cu에 고용되어 있던 Cr상이 산화물 형태로 바뀌지 않고 순수한 상태로 석출되어 있는 부분이 있다는 것을 의미한다. 즉 Fig. 3f의 AES 분석에서 나타난 박막내부의 산소 양이 아주 낮은 부분(sputter time이 4~6분 되는 깊이)에서는 Cr이 Cr₂O₃가 아닌 순수한 Cr으로 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 한편 18wt

% Cr을 수소분위기에서 열처리한 시편의 내부를 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8a에서 보는 것처럼 석출물이 존재하는 것을 볼 수 있다. 석출물 이외의 합금박막(matrix)에서는 Cu이외에 Cr₂O₃의 링(ring) 회절패턴이 나타났는데 이것은 질소분위기와 마찬가지로 Cr-O층이 미세한 Cr₂O₃으로 되어있음을 말해준다. 그러나 석출물의 제한시야회절도형(SADP, Fig. 8d)에서는 합금박막(matrix)과는 달리 조대화된 Cr₂O₃ 회절패턴이 나타났다.

4. 고 찰

4. 1. 열처리에 따른 합금박막의 조성변화

위 결과들은 Cu-Cr 합금박막의 열처리 거동이 Cr의 조성분위기와 열처리 분위기에 따라 달라짐을 보여준다. 즉 8wt% Cr 시편을 질소분위기에서 열처리했을 때 박막 표면근처에 Cu 산화물(Fig. 3d, 5b)과 Cr 산화물이 형성되었으며 내부에는 Cr₂O₃(Fig. 6c)가 형성되었다. 3wt% Cr 시편은 TEM 분석하지 않았지만 앞의 SEM 관찰결과와 AES 결과에서 볼 때 8wt% Cr 시편과 유사하다고 짐작된다. 반면 18wt% Cr의 시편을 질소분위기에서 열처리했을 때 표면에 주로 Cr₂O₃가 생기며 내부에는 Cr상이 석출된 것으로 보인다. 또한 18wt% Cr의 시편을 수소분위기에서 열처리하면 Cr 산화물층이 표면에 형성될 뿐만 아니라(Fig. 8b) 합금박막 내부에도 Cr₂O₃가 석출(Fig. 8c, 8d)되는 것을 알 수 있다. 표면에서의 산화물 형성은 Cr함량, 열처리 분위기와 밀접한 관계가 있다. 열역학적으로 Cr은 Cu보다 산소와 반응을 쉽게 하므로 산소기체와 접하고 있는 표면에서 Cr의 산화물이 먼저 생길 것이다. 질소분위기는 일부 잔류산소가 포함될 수 있는 산화분위기로 생각할 수 있으므로 합금박막을 열처리하면 Cr 산화물이 표면에 우선적으로 생기겠지만(Fig. 3f, 4a) Cr양이 작은 시편에서는 Cu도 일부 산화될 것이다.(Fig. 3b, 3d) 수소분위기에서 열처리한 18wt% Cr시편의 경우 환원분위기이므로 표면에서 산소가 Cu와

반응할 확률은 작다. 그러므로 락 경우와 달리 Fig. 4b에서 보듯이 표면에 Cu 산화물이 형성되지 않았다. 박막내부의 산소농도와 미세한 산화물 석출은 산소의 확산과 표면 산화물 형성과 연관지어 설명할 수 있다. 합금박막의 산소농도가 두께 방향으로 기울기를 가지는 Fig. 3d는 산소확산의 좋은 증거이다. Cu-Cr 합금박막은 결정립이 미세한 다결정이고 주상정형태¹¹⁾로 되어 있으므로 산소는 결정립계나 주상정 입계를 통해 빠르게 박막 내부로 이동할 것이다.¹²⁾ 그러므로 Cr 함량이 작은 합금박막 내부의 산소농도의 증가나 Cr₂O₃의 형성은 Cr의 내부산화(internal oxidation) 효과로 보인다. Cr함량이 18wt%인 경우 질소나 공기 중에서 열처리했을 때 박막내부에 산소농도가 낮으며 순수 Cr이 석출되는 것은 박막표면 근처에 생긴 Cr 산화물이 산소가 내부로 확산하는 것을 방해하는 확산 장애물(diffusion barrier) 또는 부동태(passivating layer) 역할을 하였기 때문이다⁹⁾. 반면 Cr 함량이 작은 시편에서는 열처리시 산소의 확산을 방해할 만큼 연속적인 Cr 산화물층이 표면에 형성되지 않았기 때문에 산소가 내부로 쉽게 침투하여 내부산화가 일어났다. 수소분위기에서 열처리하면 Cr 산화물의 생성속도가 낮으므로 표면의 잔류산소가 박막 내부로 확산이 가능하여 박막 내부의 산소농도가 질소나 공기 중에서 열처리했을 때보다 상대적으로 높고 합금박막 내부에 Cr₂O₃의 조대화된 석출물이 형성되어 질소나 대기(Fig. 3f, 4a)와는 달리 합금박막 내부에서 Cr의 양이 상당히 낮아졌다.(Fig. 4b) 산소의 확산속도는 Cr같은 용질원자의 확산속도보다 빠르므로 이런 설명이 가능하다.¹³⁾ Cr함량이나 분위기에 관계없이 열처리 후 폴리이미드/박막 계면에 Cr과 산소가 많은 영역이 생겼다. 이는 폴리이미드의 산소원소나 폴리이미드 내부에 잔류하고 있던 수분이^{14, 15)} 박막의 Cr과 반응을 하여 Cr-O상이 생성된 것으로 보인다. 이런 내부의 산소는 표면의 산소기체와 달리 그 자체가 안정하므로 Cu와는 쉽게 반응하지 않고 반응성이 큰 Cr과 반응하는 것 같다.

4. 2. Hillock의 형성

합금박막들을 질소분위기에서 열처리한 경우 열처리전과는 달리 표면에서 돌출한 거대한 석출물을 관찰할 수 있었다.(Fig. 1a, 1b, 1c) 열처리한 8wt% Cr을 TEM으로 관찰한 결과(Fig. 6e, 6f) 석출물은 Cu였다. AES결과(Fig. 2a)에서도 석출물이 주로 Cu로 이루어져 있음을 알 수 있는데 이것은 TEM결과와 일치한다. 이처럼 박막의 일부분이 다른 부분에 비해 외부로 많이 성장하여 돌출한 hillock같은 것은 주로 Al에서 많이 연구되었는데^{16, 17)} Cu¹⁸⁾, Pb¹⁹⁾ Au²⁰⁾, Ag²¹⁾ 박막 등에서도 관찰되고 있다. 이는 주로 intrinsic stress (growth hillock)와 열응력(annealing hillock)에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻²¹⁾ 일반적으로 annealing hillock의 경우 열처리시 기판과 박막의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 박막내부의 압축응력때문에 나타난다고 알려져 있다.¹⁷⁻²¹⁾ 실제 열처리한 시편의 경우 열응력에 의해 합금박막의 표면이 불룩하게 구부러진 것을 관찰할 수 있었는데 이것은 합금박막 내부의 잔류응력이 압축응력이라는 것을 의미한다. 또한 본 실험에서 사용한 폴리이미드의 경우 Cu, Cr과의 열팽창계수 차이가 크기 때문에 열응력에 의한 hillock이 나타날 수 있다고 생각된다. hillock이 발생하는 기구는 아직까지 명확하지 않으나 입계 미끄러짐(grain boundary sliding)¹⁹⁾이나 재결정(recrystallization)^{17, 20, 21)}등으로 설명되고 있다. hillock은 박막내부의 압축응력완화(stress relaxation)의 한 방법으로 박막의 한 부분이 국부적으로 빠르게 성장한 것으로 생각할 수 있는데 이것은 2차 재결정(secondary recrystallization)^{17, 20, 22)}의 한가지 형태이다. 따라서 2차 재결정에 의해 성장한 부분은 주위의 박막(matrix)보다 매우 큰 결정립을 가지게 된다. 본 실험에서는 ion milling방법으로 hillock의 두께를 얇게 하여 표면에서 TEM관찰(plain view)하였다. 이 결과 링(ring) 회절패턴(Fig. 6a)을 갖는 다결정 합금박막(matrix)과는 다른 점도형(spot) 회절패턴(Fig. 6f)이 나타났는데 이것은 hillock을 구성하는 결

정립의 크기가 합금박막(matrix)의 결정립 크기보다 상당히 크다는 것을 의미한다. 따라서 Cu-Cr 합금박막을 열처리했을 때 나타나는 표면의 hillock들은 합금박막에서 발생하는 압축응력에 의해 합금박막의 결정립들이 다른 부분보다 빠르게 성장하여 형성된 것으로 생각된다. 그러나 18wt% Cr 경우 hillock의 AES(Fig. 2b) 결과에서는 Cr과 O 피크만 관찰되었으나 TEM에서는 Cu로 나타났는데 이것은 합금박막의 표면에 형성된 Cr_2O_3 산화층 때문이라고 생각된다. 합금박막의 표면에 Cr_2O_3 과 같은 산화층이 존재할 경우 hillock은 산화층 아래에 형성될 수 있는데 이 경우 hillock의 표면에는 산화층이 존재하나 산화층 아래에는 재결정화된 합금박막이 존재할 수 있다. AES결과(Fig. 2b)의 경우 0.4분 스피터링한 후에 측정된 것인데 Fig. 3f의 AES결과(depth profile)에서 보면 표면 Cr 산화물층에 해당된다는 것을 알 수 있다. 따라서 hillock의 표면을 AES분석하였을 경우 Cr_2O_3 에 해당하는 Cr, O 피크만 나타날 수 있다. 그러나 TEM의 경우에는 합금박막을 폴리이미드에서 분리한 후 약 15분 정도 ion milling방법으로 예칭 하였기 때문에 hillock의 내부가 관찰되어 AES결과와는 다른 Cu의 회절패턴이 나타났다고 생각된다. 더욱이 시편 준비과정에서 hillock의 상당부분이 떨어져 나갔기 때문에 TEM으로 관찰된 부분은 hillock의 일부일 것이다. 위의 결과로 판단할 때 합금박막을 같은 분위기에서 열처리할 경우에도 Cr양에 따라 합금박막 내부(matrix)의 조성변화가 달라질 뿐만 아니라 hillock의 형태에도 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

- 1) 3wt% Cr와 8wt% Cr함량을 갖는 합금박막을 질소분위기에서 열처리한 경우 합금박막의 Cr이 내부산화(internal oxidation)되어 Cr_2O_3 가 석출되었다.
- 2) 18wt% Cr을 질소분위기에서 열처리한 경

우는 Cr이 표면과 계면으로 확산하여 Cr_2O_3 층을 형성하였고 이 층이 산소의 확산방지층 역할을 하여 합금박막 내부에서는 산소양이 낮았다.

3) 18wt% Cr을 대기 중에서 열처리한 경우에는 합금박막의 표면에 다소 두꺼운 Cu 산화물이 형성되었으나 표면, 계면에서 Cr 산화물층 형성, 합금박막 내부에서의 낮은 산소양은 같은 경향을 보였다.

4) 18wt% Cr을 수소분위기에서 열처리한 경우 합금박막 내부의 산소양이 질소나 대기분위기에 비해 증가하였고 합금박막 내부에서 조대화된 Cr_2O_3 석출물의 형성에 의해 합금박막 내부(matrix)에서 Cr의 고갈(depletion)이 나타났는데 이것은 환원분위기에 의해 표면에 형성된 Cr 산화물층의 형성속도가 질소분위기보다 상대적으로 느려 산소가 합금박막 내부로 확산할 수 있었기 때문이다.

5) 3wt% Cr, 8wt% Cr, 18wt% Cr시편을 질소분위기에서 열처리한 경우 표면에 hillock이 관찰되었고 이러한 hillock은 합금박막 내부(matrix)의 Cu결정립 크기보다 상당히 큰 Cu 결정립들로 이루어져 있다.

후 기

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구지원(S307-93)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다. 또한 AES측정에 도움을 주신 한국과학기술연구원의 이정혜씨와 TEM, SEM관찰에 도움을 주신 서울대 박막재료연구실 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. S. M. Shin, M. A. Rigsbee, and J. E. Greene : Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 249
2. Jian. Li and J. W. Mayer : J. Appl. Phys., 70 (1991) 2820
3. Chin-Jong Chan, Chin-An Chang, C. E.

- Farrell, and A. G. Schrott : *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 654
4. D. McIntyre, J. E. Sundgren, and J. E. Greene : *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 3689
 5. J. Schamann, W. Brückner, and A. Heinrich : *Thin Solid Films*, 228 (1993) 44
 6. J. Kim, S. H. Wen, and D. Yee : *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 236
 7. 임준홍, 김영호, 한승희 : *한국표면공학회지*, 26 (1993) 327
 8. E. A. Brandes and G. B. Brook : *Smithells Metals Reference Book 7th ed.*, 11-210
 9. J. G. Jenkins and Robert E. Davis : *J. Vac. Sci. Technol.*, A11 (1993) 1056
 10. Janusz Nowotny and Louis-Claude Dufour : *Surface and near-surface Chemistry of Oxide Materials*, Elsevier, (1988) 114
 11. 김영호 : 91 첨단공학(신소재 분야) 연구 보고서, 교육부 (1992) 56
 12. B. G. Demczyk : *J. Vac. Sci. Technol.*, A11 (1993) 1458
 13. Per Kosfad : *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Willey & Sons, (1966) 283
 14. Denice D. Denton and Hartons Pranjoto : *Electronic Packaging Materials Science IV*, MRS, (1989) 97
 15. B. K. Furman, K. D. Childs, H. Clearfield, R. Davis, and S. Purushothaman : *J. Vac. Sci. Technol.*, A10 (1992) 2913
 16. C. Y. Chang, R. W. Vook, and Y. C. Lee : *Thin Solid Films*, 181 (1989) 57
 17. F. Ericson, N. Kristensieb. and J. -Å. Schweitz : *J. Vac. Sci. Technol.*, B9 (1991) 58
 18. C. K. Hu, D. Gupta, and P. S. Ho : *Proceedings of IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conference*, (1985) 187
 19. S. K. Lahiri : *J. Appl. Physics*, 6 (1969) 3172
 20. W. B. Pennebaker : *J. Appl. Physics*, 40 (1969) 394
 21. S. K. Sharma, S. V. M. Rao, and Narendra Krmar : *Thin Solid Films*, 142 (1986) 295
 22. J. D. Verhoeven : *Fundamentals of Physical Metallurgy*, John Wiley & Sons, (1975) 354