

기판온도와 열처리온도의 변화에 따른 Au/Cr, Au/Ni/Cr 및 Au/Pd/Cr 다층박막의 AES 분석

유광수[†] · 정형진

한국과학기술연구원 광전세라믹스연구실
(1993. 4. 10. 접수)

AES Analysis of Au, Au/Cr, Au/Ni/Cr and Au/Pd/Cr Thin Films by the Change of Substrate Temperature and Annealing Temperature

Kwang Soo Yoo[†] and Hyung Jin Jung

Electro-Optic Ceramics Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791 Korea

(Received Apr. 10, 1993)

요약 : 저항가열식 진공증착기를 이용하여 실온(ambient temp.)과 250°C에서 알루미늄 기판 위에 Au/Cr, Au/Ni/Cr 및 Au/Pd/Cr 박막을 제조하였으며, 공기 중에서 300°C, 450°C, 600°C의 온도로 각각 1시간 동안 열처리하였다. Au, Ni(또는 Pd) 및 Cr 박막의 두께는 각각 1000Å, 300Å, 및 50Å이었다. 박막 제조시 기판의 온도와 박막 제조 후 열처리 온도는 각 층의 상호확산으로 인하여 박막의 면저항값에 영향을 주었다. Auger depth profile 분석결과, Au/Cr 시스템에서는 기판의 온도를 250°C로 하여 박막을 제조할 때 이미 Cr은 Au 표면으로 확산되었으며, 열처리 후에는 Au의 분포도만 변화하였다. Au/Ni/Cr 과 Au/Pd/Cr 시스템의 경우 Ni와 Pd 모두 확산현상이 발견되었으며, 특히 Ni(약 45 at.%)는 Au 박막 표면으로 확산되어 산화되었다.

Abstract : Thin films of the Au/Cr, Au/Ni/Cr and Au/Pd/Cr systems were deposited on alumina substrates at ambient temperature and 250°C in a high-vacuum resistance heating evaporator and annealed at 300°C, 450°C and 600°C for 1 hour in air, respectively. The film thicknesses of Au, Ni(or pd), and Cr were 1000Å, 300Å, and 50Å, respectively. The substrate temperature during deposition and the post-deposition annealing temperature affected the sheet resistance of thin-films due to the inter-diffusion of each layer. As a result of Auger depth profile analysis, in the Au/Cr system Cr already diffused out to Au surface during deposition at the substrate temperature of 250°C and Au distribution changed after heat treatment. In the Au/Ni/Cr and Au/Pd/Cr systems, diffusion phenomena of Ni and Pd were found and especially Ni (approximately 45 at.%) diffused out to Au surface and oxidized.

Key words : AES analysis, Au thin film, Inter-diffusion.

1. 서론

박막기술은 전자부품의 경박단소화의 추세에 따라 첨단산업의 핵심기술로서 컴퓨터, 오디오, 비디오 등 각종 가전제품과 전자산업기에서 여러 가지 용도로 이용되고 있다. 특히 Au 박막은 비저항이 낮고, 내식성이 강하며, 화학적으로 안정하다는 장점 때문에 전자산업에 있어서 전기적 도체로서 널리 이용되어 왔으며, 이에 대한 연구도 많이 되어 왔다.¹⁻³ Au 박막은 도체로서 뿐만 아니라 화학센서로서도 이용되고 있는데, 가스분자가 Au 박막의 표면에서 흡착될 때 나타나는 저항값의 변화현상을 이용한 것으로 낮은 농도의 수은이나 H₂S 가스를 감지하는 데 쓰인다.^{4,5} Au 박막센서는 앞으로 반도체 제조시 사용하는 hydride와 halide의 반응성 기체와 할로젠 유기화합물과 같은 환경오염물의 누출을 감지할 수 있는 센서로서도 이용될 전망이다.

그러나 Au 박막은 Si 웨이퍼나 세라믹 기판에 잘 부착되지 않는다. 부착력(adhesion)은 박막의 내구성을 평가하는 중요한 인자가 되는데, 이를 극복하기 위하여 기판과 Au 박막 사이에 adhesive layer로서 Cr 또는 Ti 박막을 입히기도 한다.⁶ 이 경우, 화학센서로 사용되는 Au 박막은 주기적으로 400℃ 정도로 가열하여 박막 표면에 흡착된 가스들을 제거시켜 주어야 하는데, 장시간 사용하면 Cr이 Au 다결정의 입계(grain boundary) 또는 격자(lattice)를 통과하여 확산되어 Au 표면으로 나와 Cr₂O₃를 형성하여 센서의 감도를 저하시키는 원인이 된다.^{7,8} 이러한 Cr의 산화는 IC 제조 공정에서도 화학식각이라든가 리드선 연결시 방해로 받게 된다. 따라서 Au layer와 adhesive layer 사이에 adhesive layer의 확산을 막아 주는 barrier layer를 필요로 하게 된다.

화학센서용 Au 박막 제조시 기판과의 부착력을 증진시키기 위하여 Cr 박막을, Cr의 Au 표면으로의 확산 및 산화를 방지하기 위하여 Au와 Cr층 사이에 Ni 또는 Pd층을 사용하여 제조한 Au 박막센서에 대한 부착력, 표면 미세구조 관찰, 가스감도 등의 특성은 이미 고찰⁹된 바 있으며, 본 논문에서는 이와 같은 시스템에서의 각 층 사이의 확산반응, 저항특성 등을 연구하였다. 모든 박막은 저항가열 진공증착법을 이용하여 제조하였으며, 각각의 시스템에 대하여 체계적으로 AES

(Auger electron spectroscopy)를 이용한 다층박막의 depth profile을 관찰, 면저항의 변화와 비교하여, 박막 증착시 기판의 온도와 박막 제조 후 열처리 온도가 Au 박막의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2. 1. 박막제조

기판은 박막증착용 알루미늄(25.4mm×76.2mm×0.6mm)를 사용하였으며, 박막재료로는 기능성막으로 Au(99.999% 순도, Wilkenson)를, barrier layer로는 Ni 또는 Pd(grade 1, Johnson Matthey)를, 그리고 adhesive layer로 Cr(unknown purity)를 사용하였다. 모든 금속과 기판은 탈이온흡착수로 세척한 다음 trichlorotrifluoroethane(Freon TF solvent, Van Waters & Rogers Inc.)으로 다시 세척하여 사용하였다. Au/Cr 시스템은 분리된 두 개의 W boat에 각각의 금속을 담아 탈진공시키지 않은 상태로 저항가열식 진공 증착기로 10⁻⁶ Torr 이하에서 연속적으로 증착하였다.¹⁰ Au/Ni/Cr 또는 Au/Pd/Cr 시스템의 경우에는 Cr과 Ni(또는 Pd) 박막을 먼저 증착하고, 나중에 chamber를 열어 source를 Au로 교체한 다음 다시 10⁻⁶ Torr의 진공으로 유지시킨 후 Au 박막을 증착하였다. 박막의 두께는 증착시 진공증착기 속에서 quartz crystal oscillator(Inficon, Leybold-Heraeus Co.)로 조절·계측하였으며, 증착 후에 profilometer(Dektak II, Sloan Inc.)를 이용하여 확인하였다. 박막의 두께는 Au가 1000Å, Ni와 Pd가 300Å, Cr이 50Å이었으며, 증착속도는 Au가 3Å/sec, Ni와 Pd가 1.5Å/sec, Cr이 0.5Å/sec였다. 이때, 균일한 양질의 박막을 얻기 위해서 서터를 사용하여 quartz crystal oscillator로 원하는 증착속도를 일정하게 유지시킨 다음에 증착이 되도록 하였다. 박막은 기판에 열을 가하지 않은 상태, 즉 ambient temperature(38℃, 이하 "실온"이라 함)에서와 기판을 250℃로 가열한 상태에서 증착하였으며, 박막 제조 후 열처리는 공기 중에서 300℃, 450℃, 600℃의 온도로 각각 1시간 동안 행하였다.

2. 2. AES 분석

박막의 특성을 나타내는 면저항은 표준 4점탐침법¹¹(FTP 5000, Veeco Instrument Inc.)으로 측정하였으

며, 다층박막의 depth profile은 Auger system (Model: ϕ -670 AES/SAM, Perkin-Elmer)를 이용하여 관찰하였다. Depth profiling은 Ar 이온 빔을 이용하여 sputtering시켜 가며 재료의 표면을 분석함으로써 원소의 깊이방향의 분포를 조사할 수 있는 방법으로, 다층박막의 경우에 각 층의 원소의 종류 및 양을 측정할 수 있다. 특히, 본 분석에서는 각 금속원소의 스펙트럼을 3차원으로 그려, 열처리 전·후의 분포상태를 한눈으로 쉽게 확인할 수 있도록 하였다. 본 AES 표면분석은 분석하는 동안에 표면층의 변화를 최소화하기 위

하여 10^{-9} Torr의 UHV chamber 내에서 행하였으며, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 크기의 면적에 sputter Ar ion beam은 3keV의 에너지를, analysis e-beam은 약 50nA에서 5keV의 에너지를 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 면저항

일반적으로 금속박막의 전기적 특성은 면저항(Ω/\square)과 비저항(resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$)을 측정하여 평가

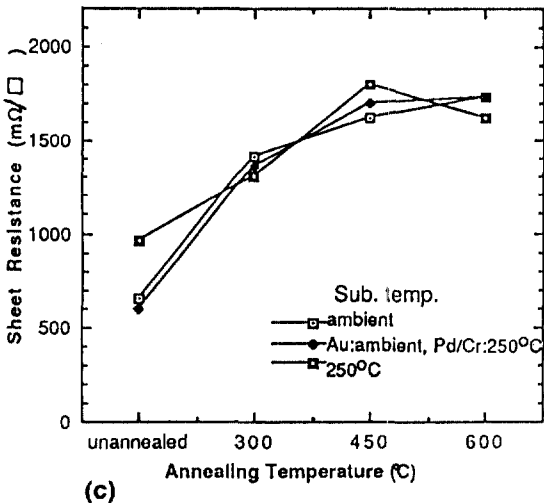
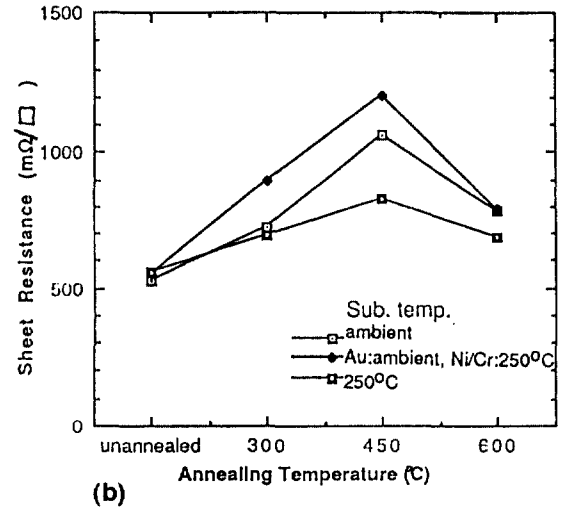
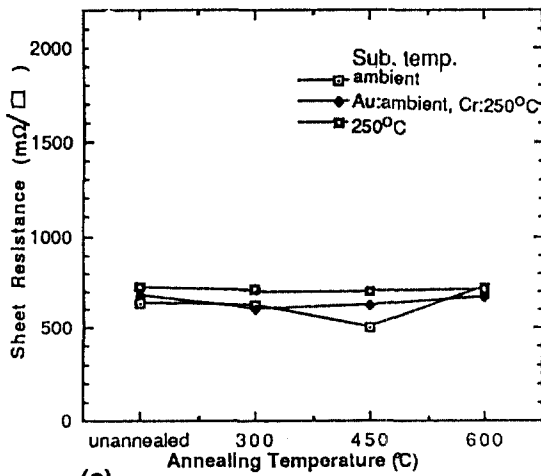


Fig. 1. Sheet resistances of thin-films on alumina substrate as a function of the annealing temperature : (a) Au/Cr, (b) Au/Ni/Cr and (c) Au/Pd/Cr systems.

한다. 본 연구에서는 면저항을 측정하였는데, 각 시스템의 열처리 온도에 따른 면저항값의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 Au/Cr 시스템으로서 열처리하지 않았을 때의 면저항값을 비교하여 보면, 기판의 온도를 250°C로 하였을 때 면저항값이 가장 높았으나 실온에서 제조된 값과 큰 차이는 없었다. Au/Cr 시스템에서는 열처리에 따라 저항의 변화는 크지 않았으며, 특히 박막 제조시 기판의 온도를 250°C로 하였을 때에는 열처리에 관계없이 거의 일정하였다. Munitz와 Komem¹²은 Au/Cr 시스템에서 열처리 후에 Cr의 확산으로 인하여 저항값이 증가한다고 보고하였는데, 이때 필요한 activation energy를 계산한 결과, 입계를 통한 확산에 0.9eV, 격자를 통한 확산에 1.8eV가 소요된다고 하였으며, 많은 연구자들이 Au 입계를 통한 Cr의 확산에 대한 실험을 하였다.^{13,15} 그러나 본 연구에서 제조한 박막의 경우는 Cr의 두께가 50Å로 Au

1000Å에 비하여 매우 적은 양으로 250°C에서 증착한 박막은 증착되는 동안에 이미 Cr의 확산이 완료되었기 때문에 열처리 후에도 큰 변화가 없다고 생각한다. 바로 이러한 이유를 규명하기 위하여 AES 분석을 하였으며, 다음 절에서 설명하겠다.

Au/Ni/Cr 시스템과 Au/Pd/Cr 시스템(Fig. 1 (b) & (c) 참조)에서는 기판의 온도에 상관없이 모두 열처리 온도를 증가시키기에 따라 면저항값은 크게 증가하다가 감소하는 현상을 보이고 있다. 면저항의 최대값은 Au/Ni/Cr 시스템에서는 증착시 기판온도에 상관없이 모두 450°C에서 나타났으며, Au/Pd/Cr 시스템의 경우 세 금속 모두 250°C에서 증착한 것은 450°C에서 나타났고, 나머지는 600°C까지 포물선 형태로 계속 증가하고 있다. 열처리 후 면저항값의 증가현상은 각 금속들간의 상호확산에 기인한 것으로 생각되며, 어느 온도 이상에서 감소하는 현상은 Cr, Ni, Pd 등이 완전

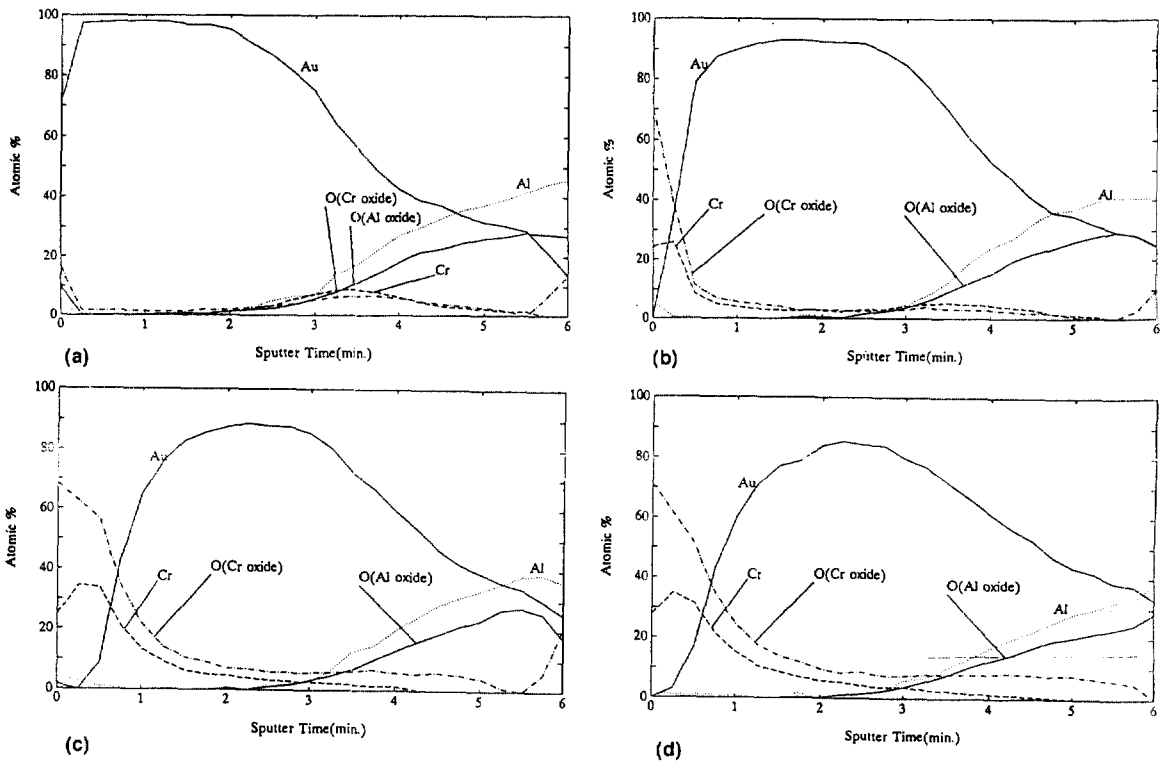


Fig. 2. AES atomic concentration profiles of the Au/Cr/alumina system : (a) deposited at ambient temperature and unannealed, (b) deposited at 250°C and unannealed, (c) deposited at 250°C and annealed at 450°C and (d) deposited at 250°C and annealed at 600°C.

히 확산되어 표면으로 나와 산화되는 과정에 Au와 이론 solid solution으로부터 제거되어 Au 박막의 면저항값은 감소하게 되는 것으로 사료된다. 이 현상은 다른 연구자들의 Au/Cr 박막의 연구결과와도 일치한다.^{16,17}

3. 2. AES 분석

본 연구에서는 이러한 면저항값의 변화현상과 연계하여 AES를 이용하여 그 이유를 규명하고자 하였으며, 과연 Ni와 Pd가 barrier layer로서 작용을 하였는지 관찰하였다. Fig. 2에 Au/Cr 시스템의 기판온도 및 열처리 온도의 변화에 대한 AES atomic concentration profile을 나타내었으며, Fig. 3과 Fig. 4에서는 AES 분석결과 열처리 후 표면으로의 확산이 현저하게 나타난 Au/Ni/Cr 시스템의 표면 스펙트럼, depth profile, 3 dimensional profile 및 atomic cocentration profile을 비교 관찰하였고, Fig. 5에서는 Au/Pd/Cr 시스템의 열처리 전·후의 atomic concentration profile을 보여 주고 있다.

Au/Cr 시스템의 경우 Fig. 2(a)와 (b)를 보면, 실온에서 박막을 제조하였을 때에는 Cr층과 Au층이 서로 반응하지 않은 상태로 분리되어 있음을 알 수 있으나, 기판의 온도를 250℃로 하였을 때에는 열처리를 하지 않았음에도 불구하고 Au 박막 증착 동안에 Cr은 Au 표면으로 확산되어 이미 완전히 산화가 된 상태임을 알 수 있다. 이는 250℃에서 제조한 박막을 열처리한 시편인 Fig. 2(c)와 (d)에서 Au 박막 표면 근처에 Cr의 oxide를 나타내는 산소의 농도가 약 70at.%로 일정하게 존재하는 것으로부터 확인할 수가 있다. 이때 Cr의 농도는 약 25~35at.%였다. 다만 열처리를 함에 따라 Au가 Cr과 상호확산되어서 Au의 depth profile이 변화할 뿐이다. 따라서 Au/Cr 시스템에서는 열처리 온도가 변화함에 따라 면저항값은 큰 차이가 없는 이유가 규명되었다. 만약 Cr층의 두께가 50Å보다 훨씬 두꺼웠다면, 열처리를 함에 따라 depth profile과 면저항값은 변화할 것으로 사료된다.

Fig. 3과 Fig. 4에서는 열처리 전후의 AES 분석결과

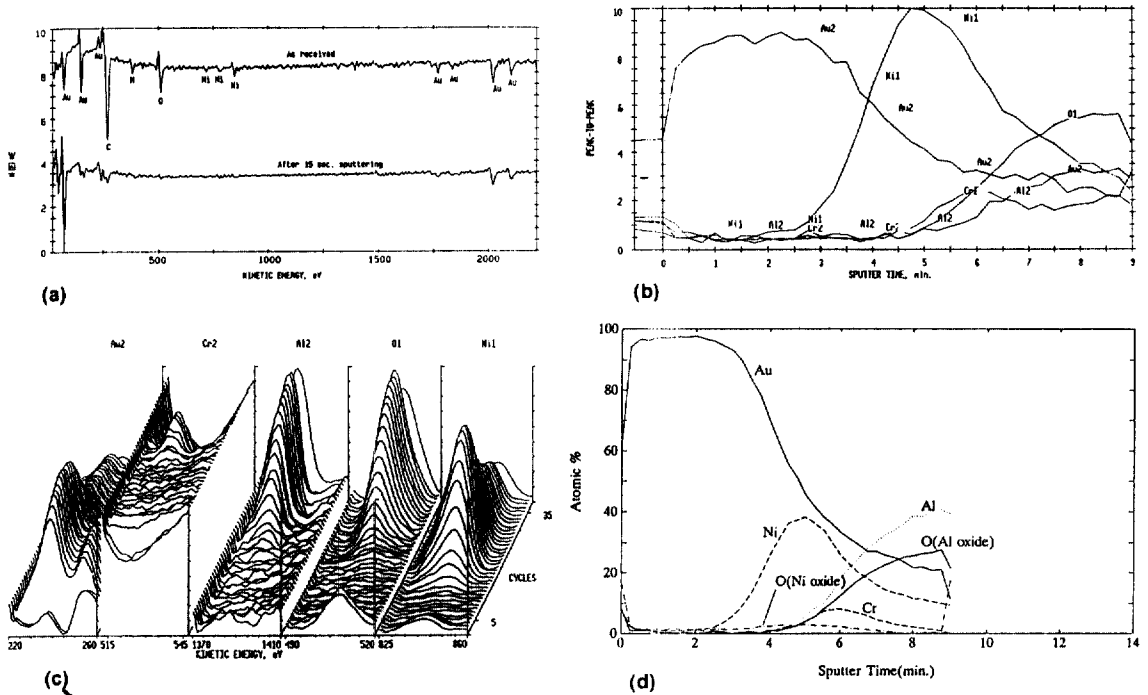


Fig. 3. AES results of an unannealed Au/Ni/Cr/alumina specimen (Au deposited at ambient temperature, and Ni and Cr deposited at 250℃) : (a) surface spectra, (b) depth profiles, (c) 3 dimensional profiles and (d) atomic concentration profiles.

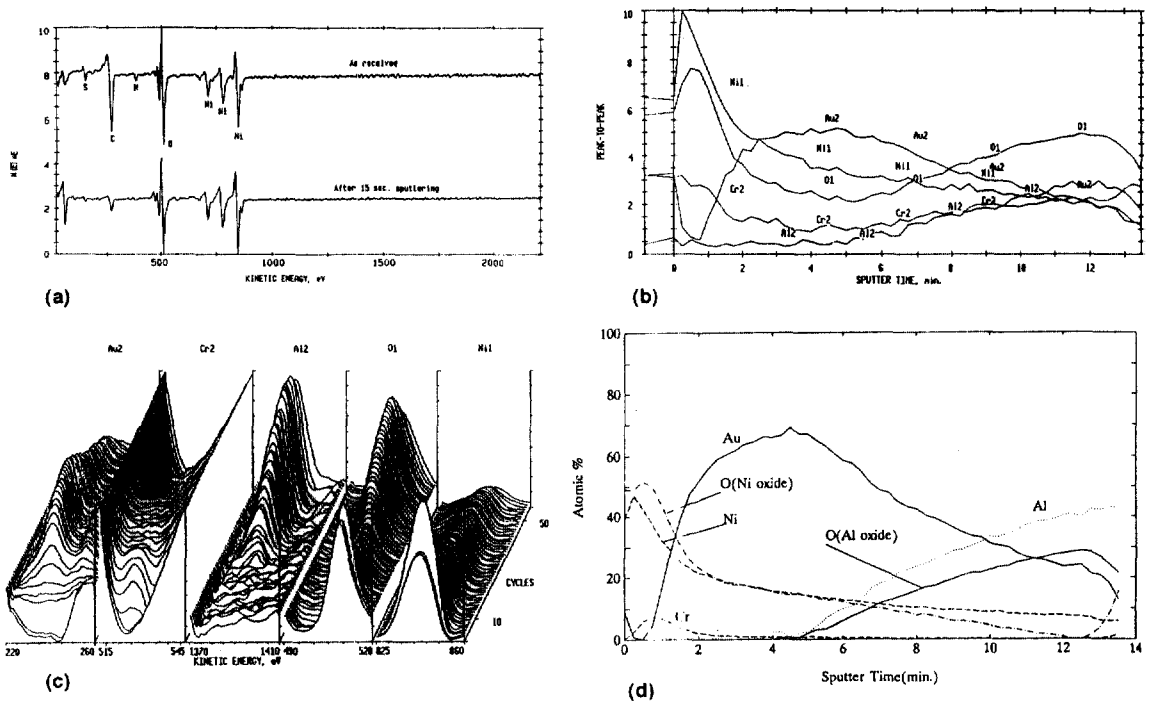


Fig. 4. AES results of a specimen annealed at 450°C for Fig. 3.

가 현저하게 차이가 있는 Au/Ni/Cr 시스템에 대하여 대표적으로 AES 분석 전 과정을 보여 주고 있다. Fig. 3과 Fig. 4에서, (a)는 박막의 표면에 공기 중에서 오염되었을 불순물을 제거하기 위하여 15초 동안 sputtering하기 전후의 표면 Auger 스펙트럼이다. 공기 중에서 박막 표면에 부착되었던 C, N, O 등이 sputtering을 통하여 제거되었음을 알 수 있다. 이와 같이 표면을 깨끗하게 처리한 시편에 대한 Auger peak-to-peak depth profile이 Fig. 3과 Fig. 4의 (b)에 있으며, (c)는 이것을 알기 쉽게 3차원 분포도를 그린 것이며, (d)는 atomic concentration profile이다. Fig. 3과 Fig. 4를 자세히 비교하여 보면, Cr은 물론 Ni도 Au 박막 표면으로 확산되어 나왔으며, Ni는 산화되었으며, Cr에 대해서는 Cr의 oxide 원소를 확인할 수 없었다. 열처리 후에 Au의 depth profile은 Au/Cr 시스템에서와 비슷한 모양으로 변화하였다. 450°C에서 열처리한 다음에는 Au 박막 표면 근처에 Ni의 농도가 약 45at.%, Cr이 약 8at.%까지 증가하였다.

Au/Pd/Cr 시스템에서도 barrier layer로서 사용한 Pd층 역시 Cr이 Au 표면으로의 확산을 방지하지

못하였으나, Ni의 경우와는 달리 Au와의 상호확산 속도가 늦어 표면까지 확산되지는 못하였으며, Pd는 산화되지 않은 상태로 존재하였다(Fig. 5 참조). 450°C에서 열처리 후 Au 박막 표면 근처에 Cr의 농도는 약 35at.%, 산소의 농도는 약 70at.%로서, Au/Cr 시스템에서와 비슷하였다. Genut와 Komem¹⁸의 보고에 의하면, Cr의 Au 박막을 통한 확산(out-diffusion)은 barrier layer로서 CeO₂ 세라믹스를 사용하여도 방지할 수 없으며, Au의 Cr층을 통한 확산(in-diffusion)은 방지할 수 있는 것으로 알려졌다.

4. 결론

일반적으로 박막 제조시 기관의 온도를 올리면 상호 확산으로 인하여 면저항값은 증가하였다. 열처리 온도를 증가시킬 때, 박막의 면저항값은 Au/Cr 시스템에서는 큰 변화가 없었으며, Au/Ni/Cr과 Au/Pd/Cr 시스템에서는 급격히 증가하다가 감소하는 경향을 보였다.

AES 분석결과 Au/Cr 시스템의 경우 250°C에서 박

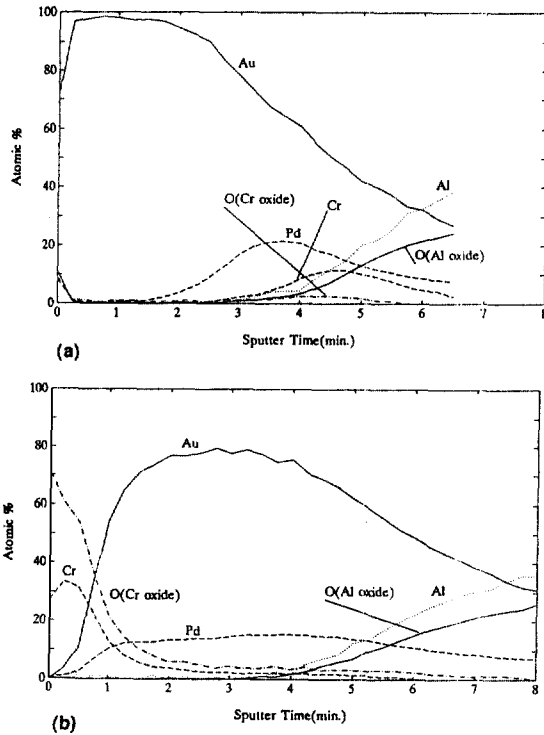


Fig. 5. AES atomic concentration profiles of an Au/Pd/Cr/alumina specimen (Au deposited at ambient temperature, and Pd and Cr deposited at 250°C) : (a) unannealed and (b) annealed at 450°C.

막 제조시 이미 Cr은 Au 표면으로 모두 확산되었으며, 열처리 후에는 Au의 atomic concentration profile만 변화하였다. 이 분석 결과 Au와 Cr의 상호확산은 동시에 이루어지는 것이 아니라, Cr의 확산이 먼저 이루어지고 Au가 나중에 확산되는 것임을 발견하였다. 열처리 후 Au 박막 표면 근처에서의 Cr의 농도는 약 35at.%였으며, Cr의 oxide를 나타내는 산소의 농도는 70at.%였다.

Au/Ni/Cr과 Au/Pd/Cr 시스템에서의 AES 분석은 Ni와 Pd 모두 본래 의도하였던 barrier layer로서의 역할을 다하지 못하였음을 보여 주었다. 열처리 후 Ni의 경우는 Au 박막 표면으로 확산이 진행되어 그 농도가 약 45 at.%에 달하였으며, 표면에서 산화되었다. Pd는 Au 박막의 표면까지 확산되지 않았으나, Cr이 Au 표면으로 확산되는 것을 방지하지는 못하였다.

감사의 글

박막 제조에 편의를 제공해 준 미국 Arizona State University, Center for Solid State Science의 Materials Preparation Lab.과 Professor W. S. Glaunsinger에게 감사드리며, AES 분석을 위하여 수고해 주신 KIST 특성분석센터의 한승희 박사님께도 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Gao and K. L. Merkle, *J. Mater. Res.*, **5**, 1995 (1990).
2. L. R. Zawicki and N. C. Thomas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 383(1982).
3. D. Summers, *Solid State Technol.*, p. 137, Dec. 1983.
4. U. S. patent No. 4,724,008 and 3,714,562, Arizona Instrument Corporation, U.S.A. 1988.
5. P. R. Buseck and R. C. Hanson, *Science*, **178**, 611 (1973).
6. R. E. Hampy, F. G. Yost and F. P. Ganyard, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 25(1979).
7. M. Genut, *Thin Solid Films*, **144**, 221(1986).
8. P. H. Holloway, D. E. Amos and C. C. Nelson, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3769(1976).
9. K. S. Yoo, I. W. Sorensen and W. S. Glaunsinger, *J. Vac. Sci. Technol.*, Submitted, 1992.
10. K. J. Klabunde, "Thin Films from Free Atoms and Particles", p. 15, Academic Press, New York, U.S.A. 1985.
11. "Sheet Resistance Measurements", ASTM Designation F 390-78(Reapproved 1984), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, U.S.A. 1984.
12. A. Munitz and Y. Komem, *Thin Solid Films*, **71**, 177 (1980).
13. J. M. Poate, *Solid State Technol.*, p. 227, April 1982.
14. P. H. Holloway and C. C. Nelson, *Thin Solid Films*, **35**, L13(1976).
15. C. A. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1331(1980).
16. J. R. Rairden, C. A. Neugebauer and R. A. Sigsbee, *Metal. Trans.*, **2**, 719(1971).
17. R. E. Hampy, F. G. Yost and F. P. Ganyard, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 25(1979).
18. M. Genut and Y. Komem, *Thin solid Films*, **144**, 211 (1986).