

## 열처리에 따른 Cu/Cr 다층 박막의 미세 조직 관찰

양 혁수, 김 기범

서울대학교 금속공학과

### Microstructural Observation of Cu/Cr Multilayers by Heat Treatment

H. S. Yang and K. B. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering Seoul National University, Seoul, 151-742

#### Abstract

Copper-chromium multilayers with a nominal bilayer thickness of about 400 Å (200 Å each) were prepared by dc magnetron sputtering and the evolution of microstructure during heat treatment was investigated by using x-ray diffractometry (XRD), Auger electron spectroscopy (AES) and transmission electron microscopy (TEM). It was observed that an amorphous phase with a thickness of about 40 Å was formed at the interfaces of the as-deposited Cu/Cr multilayered film using cross-sectional TEM. At elevated temperatures, the Cu(111) reflection showed increasing intensity and decreasing line-width as a result of copper grain growth. The intermixed amorphous phase disappeared after annealing at 250°C for 1 h and the multilayer structure was stable up to 400°C for 1 h annealing. At 600°C annealing, it was observed that the multilayer structure was completely destroyed and copper and chromium phases were fully intermixed.

#### 1. 서 론

Cu와 Cr의 평형 상태도를 살펴 보면 Cu와 Cr은 넓은 공용 간극을 가지며<sup>1, 2)</sup> 실온에서 Cu fcc 상으로의 Cr의 고용도는 0.02at. %, 공정 온도인 1075°C에서도 단지 <0.8at. % 정도로 극히 제한되며 Cr bcc 상으로의 Cu의 고용도는 그보다 훨씬 작아 거의 고용도가 없다고 볼 수 있다<sup>3, 4)</sup>. Cu는 낮은 전기 비저항(1.7μΩcm), Al보다 상대적으로 높은 용점(T<sub>m</sub>=1085°C), 전기적 이동(electromigration)에 대한 강한 저항성으로 배선 재료로 각

광 받고 있는 반면에 약한 산화 저항성, 유전 물질에 대한 작은 접착력, 인근 물질로의 강한 확산 경향등으로 전기적 응용 분야에 많은 제한점을 가지고 있어 이러한 단점들을 제거하는 방법에 대한 많은 연구들이 있어 왔다<sup>5, 6, 7)</sup>. 이러한 방법중의 하나로, Cu와 이웃 물질과의 접착성을 향상 시키고 산화에 대한 보호 피막의 작용을 하며, 계면의 안정성을 유지할 수 있는 원소를 선택하여 샌드위치 구조 혹은 다층 박막 형태로 제조하는 방법도 제시되었다<sup>8)</sup>. 한편, 인위적인 금속 다층 박막이나 초격자는 새로운 구조적, 기계

적, 전기적 특성을 나타내기도 하여 다양한 응용 분야를 가진다.

이러한 다층 박막의 응용시 장기적인 구조적 안정성은 매우 중요한 필요 조건이 되는데 구조적, 조성적 안정성은 화학적 구배(chemical gradient)에 의해 영향을 받으므로 상호 고용도나 화합물 생성이 없는 계에서 보다 나은 안정성을 기대할 수 있을 것이다.

이러한 관점에서, Cu와 Cr은 실온에서 서로 고용도가 거의 없으므로 다층으로 적층시 계면 반응으로 인한 표면 굴곡 없이 잘 정의된 계면을 보일 것으로 예상되며 아울러 우수한 계면 안정성을 기대할 수 있을 것이다.

본 실험에서는 Cu와 Cr의 계면 반응 연구를 통해 Cr의 확산 방지막과 접착층으로의 역할에 대한 이해를 보다 증진시키기 위하여, Cu와 Cr을 다층 박막 형태로 제작하여 열처리를 통해 Cu/Cr계면의 구조적 안정성이 유지되는 온도 범위를 알아내고, 열처리시 나타나는 미세 조직의 변화를 단면 TEM방법으로 분석하여 보았다.

## 2. 실험방법

Cu/Cr다층 박막은 3인치 타겟의 직류 마그네트론 스퍼터 장치를 사용하여 증착하였으며, 기판으로는 3000 Å의 두께를 갖는 산화된 실리콘 웨이퍼(oxidized silicon wafer)를 사용하였다. 그 까닭은 Fig. 1<sup>9, 10)</sup>에서 볼 수 있듯이 증착시 Cr과 SiO<sub>2</sub>와는 열역학적으로 서로 안정하며 반응성이 없기 때문이다. 초기 진공은  $2 \times 10^{-6}$  Torr 이하이었으며, 고순도 Ar을 사용하여 증착 압력은 5mTorr로 유지하였고, 기판은 수냉시켰다.

Cr과 Cu층은 각각 200 Å 씩, 5층을 교대로 쌓았으며 [ $5 \times [\text{Cu}(200 \text{ Å})/\text{Cr}(200 \text{ Å})]$ ], 기판과의 접착력을 고려하여 Cr을 먼저 증착하였다. Cu와 Cr의 증착 속도는 타겟에 가해 주는 전력량과 기판 회전 속도를 조절하여 얻었으며 Cu와 Cr을 증착

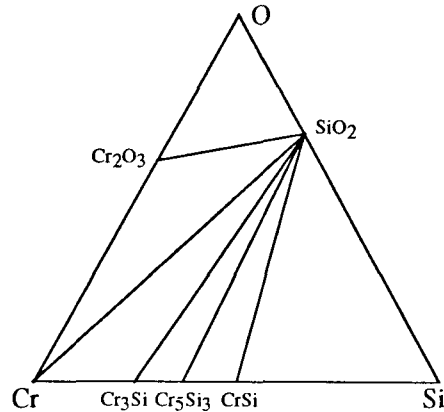


Fig. 1. Calculated isothermal section of a ternary phase diagram of Cr-Si-O. T = 300–900 K.

시 사용한 전력량은 각각 400W이었다. 열처리는 수소 분위기에서 실시하였는데<sup>11)</sup> 열처리 도중 박막의 산화를 어느 정도 방지하기 위하여 맨 위층에는 400 Å의 Cr을 더 깔아 보호 피막의 역할을 도모하였다<sup>12)</sup>. XRD로 상분석을 실시하였으며, 사용한 전력량은 50kV × 100mA 이었고  $\theta$ - $2\theta$ 모드로 스캔하였다. TEM분석은 Philips의 CM 20모델을 사용하였으며 전자 가속 전압은 200kV이었다.

단면 투과 전자 현미경 관찰을 위한 시편 준비는 Bravman과 Sinclair<sup>13)</sup>에 의하여 제시된 방법을 사용하였으며, 특히 시편 준비시 온도의 민감성을 고려하여 ion millig시 LN<sub>2</sub> cold stage를 사용하였다.

박막내의 함유 원소와 다층 박막의 내부 구조 안정성, Cr 보호층의 유효성등을 알아 보기 위하여 as-deposited, 500°C에서 1시간 그리고 600°C에서 1시간 열처리한 시편의 AES분석을 실시하였다.

분석 장비는 Perkin-Elmer사의 PHI-670모델로 두께 방향으로 박막을 아르곤 이온 빔으로 에칭하면서 깊이 방향 분포(depth-profile)를 알아 보았으며, 그때 사용한 전자 빔의 에너지는 5 keV, 빔 전류는 0.022 μA 이었고 이온 빔 에칭시 사용한 아르곤 이온 빔의 에너지는 2 keV이었다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3. 1. XRD 분석

Fig. 2는 증착된 다층 박막의 열처리시 나타나는 상의 분석을 위하여 측정된 XRD자료이다. As-deposited상태를 보면 Cu(111)의 회절 피크가 상대적으로 넓고 낮은 회절 강도의 Cr(110) 회절 피크와 겹쳐져 있는 것을 볼 수 있다. As-deposited 상태에서 Cr은 넓은 회절 피크가 나타나는 것으로 보아 매우 작은 결정립을 가짐을 알 수 있다. 박막 증착시 박막은 자유 에너지를 낮추기 위해 결정수를 최대화 하는 형태, 즉 최대 면밀도를 갖는 면으로 일반적으로 성장하게 되는데, 그 결과 fcc금속을 스퍼터로 증착시 흔히 발견되듯이 Cu는 강한 (111) 집합 조직을 가지며, Cr도 bcc금속에서 일반적으로 발견되는 (110) 집합 조직을 갖는다. 250°C에서 1시간 열처리한 시편의 경우 Cu(111) 회절 피크 폭은 별 변화가 없는 것으로 보아 아직은 Cu의 결정립 성장에 기여하기에는 Cu원자의 이동도가 작음을 알 수 있고, 300°C에서 1시간 열처리한 이후로는 점점 회절 피크의 폭이 줄어들음을 볼 수 있다. 열처리를 행함에 따라 피크의 폭이 줄어드는 것은 스트레스 완화(stress relief)와 결정

립 성장(grain growth)에 기인한다고 볼 수 있는데<sup>14)</sup> 500°C에서 1시간 열처리시 Cu(111) 회절 피크의 강도가 상당히 증가하였음을 볼 수 있고, 600°C에서 1시간 열처리시에는 회절 강도가 매우 큰 Cu(111) 회절 피크가 나타나는 것으로 보아 Cu의 결정립 성장이 상당히 일어났음을 예측할 수 있으며, 그와 함께 크롬 산화물의 회절 피크도 관찰되기 시작하였다. Cr(110) 회절 피크의 회절 강도에는 큰 변화가 관찰되지 않는데, 그 까닭은 Cr의 용융점은 1863°C로 Cu에 비해 상대적으로 매우 높아 Cr결정립은 결정립 성장이 상대적으로 억제받기 때문이며, 이러한 사실은 뒤의 TEM관찰로서 확인할 수 있었다.

위의 사실로부터 Cu와 Cr상은 600°C까지의 열처리 온도에 대하여 서로 안정하다는 것을 알 수 있으며, 열처리시 일어나는 일은 상호 확산에 의한 단순한 미세 조직의 변화만을 기대할 수 있다.

#### 3. 2. AES 분석

Fig. 3은 as-deposited상태에서의 다층 박막에 대한 AES분석 자료로서 Cu와 Cr이 교대로 잘 증착된 것을 볼 수 있다. Cr피크가 뜰 때마다 O와 C의 피크가 같이 관찰되는 것은 Cr타겟의 불순물

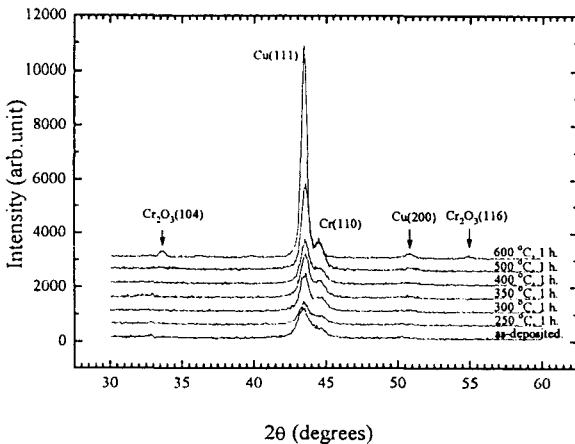


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a Cu/Cr multilayered thin film.

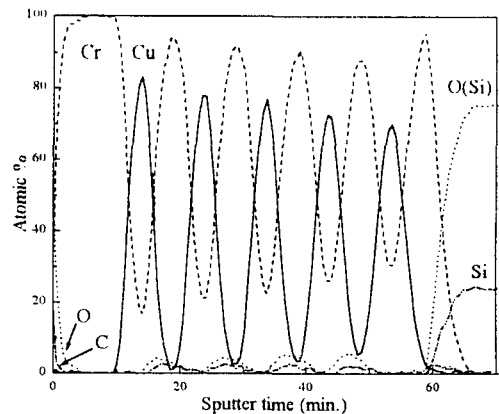


Fig. 3. Auger depth profile of an as-deposited Cu/Cr multilayered thin film.

이나 장치 내부의 잔존 기체로부터의 불순물로 여겨진다<sup>15)</sup>. O의 피크가 Cr피크의 중앙과 약간 어긋나게 위치하는 것은 Cr이 증착된 후, Cu가 증착되기 전에 Cr표면에 산소가 순간적으로 흡착되기 때문으로 여겨진다. Fig. 4의 500°C에서 1시간 열처리한 경우, Cu와 Cr의 피크가 중첩되는 것으로 보아 층의 붕괴가 일어나며 다층 박막의 구조적 안정성이 깨어지고 있음을 알 수 있고<sup>16)</sup> 맨 위층의 Cr 보호층은 약간 산화가 진행되었으나 아직 보호층으로 작용하고 있음을 또한 알 수 있다. Cr내에 존재하던 산소는 열처리를 행함에 따라 크롬 산화물의 화학양 비와 근접하기 위해 상대적으로 많은 산소의 양이 존재하며 크롬 산화물의 생성이 보다 용이한 Cr표면 쪽으로 이동하여 모이는 경향을 보여주고 있다. As-deposited 상태보다 산소량이 증가된 것처럼 보이는 것은 그래프의 x축 변위량의 차이와 한편으로는 data작업시 noise처리 문제에 기인하는 것으로 볼 수 있다. Cu와 Cr은 서로 고용도가 없어 지속적으로 다층 박막의 구조를 유지할 것이라고 생각할 수도 있으나, 뒤의 단면 TEM사진으로 분석해 본 결과 Cu의 결정립 성장으로 인해 Cr의 장벽이 붕괴될 수 있음을 알 수 있었다. 본질적으로 다층 박막 구조는 표면 에너지와 연관된 계면을 함유하고 있으므로 이러한 계면 에너지를

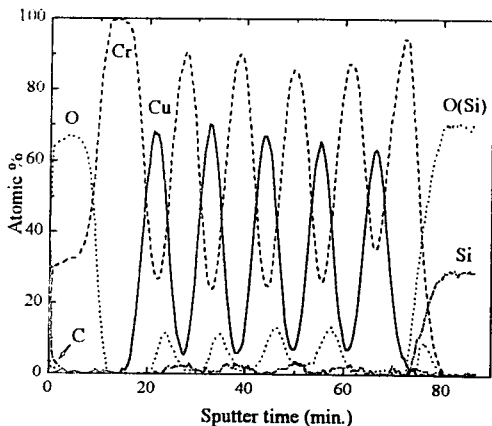


Fig. 4. Auger depth profile of a Cu/Cr multilayered thin film annealed at 500 °C for 1 h.

를 줄이기 위한 구동력과 아울러 다층 박막 내에 존재하는 고밀도의 결정 입계와 결합등에 의해 원자의 이동이 원활하게 된다고 볼 수 있다. Fig. 5의 600°C에서 1시간 열처리한 결과를 살펴 보면 Cu/Cr의 다층 구조는 완전히 붕괴되어 내부는 Cu와 Cr이 서로 혼합되어 공존함을 알 수 있다. 또한, 박막 내부의 산화를 방지하기 위해 쌓았던 맨 위층의 Cr보호층은 모두 크롬 산화물로 바뀌었고, 내부의 Cr까지도 외부로 확산하여 점차 크롬 산화물로 바뀌는 데 기여하고 있음을 뒤의 계산 결과로부터 알 수 있었다. Cr이 SiO<sub>2</sub>기판과 반응성은 없으나 Cr peak이 기판 계면에서 보이는 것은 산소와의 친화력때문인<sup>17, 18)</sup> 것으로 여겨진다.

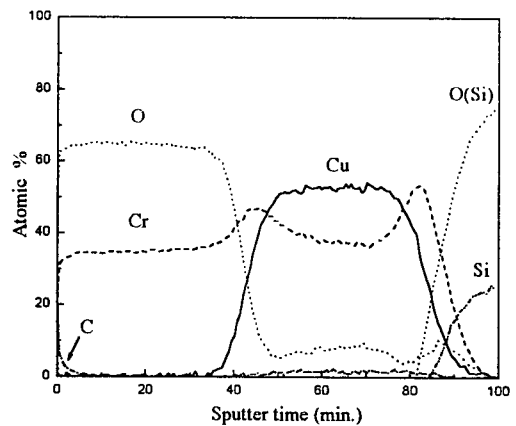


Fig. 5. Auger depth profile of a Cu/Cr multilayered thin film annealed at 600 °C for 1 h.

### 3. 3. XTEM 분석

Fig. 6과 Fig. 7은 단면 투과 전자 현미경의 명시야상 사진이다. As-deposited시편은 원래 Cu와 Cr의 결정질이 잘 정의된 계면을 이루며 적층되어 있을 것으로 예상되는데, Fig. 6을 살펴 보면 Cu와 Cr의 계면 사이에 균일하게 회색감이 도는 30~40Å 두께 정도의 층이 형성되었음을 볼 수 있다. 전자 현미경 작업시 시편의 기울기(tilting)를 변화시켜도 색대조(contrast)가 바뀌지 않는 것으로 보아 비정질이나 극도로 작은 결정립으로 구성

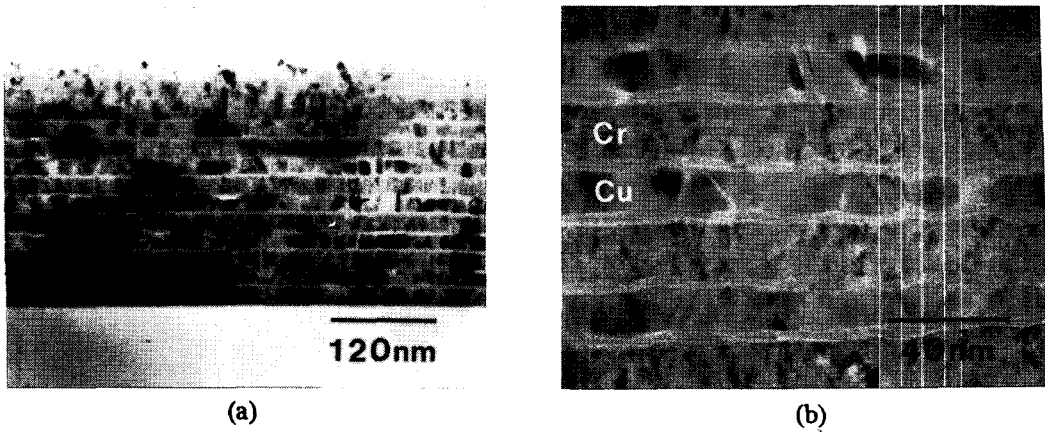


Fig. 6. (a) Cross-sectional transmission electron micrograph of an as-deposited Cu/Cr multilayered film  
 (b) magnified image of (a). The gray uniform layers at the interfaces are the amorphous layers.

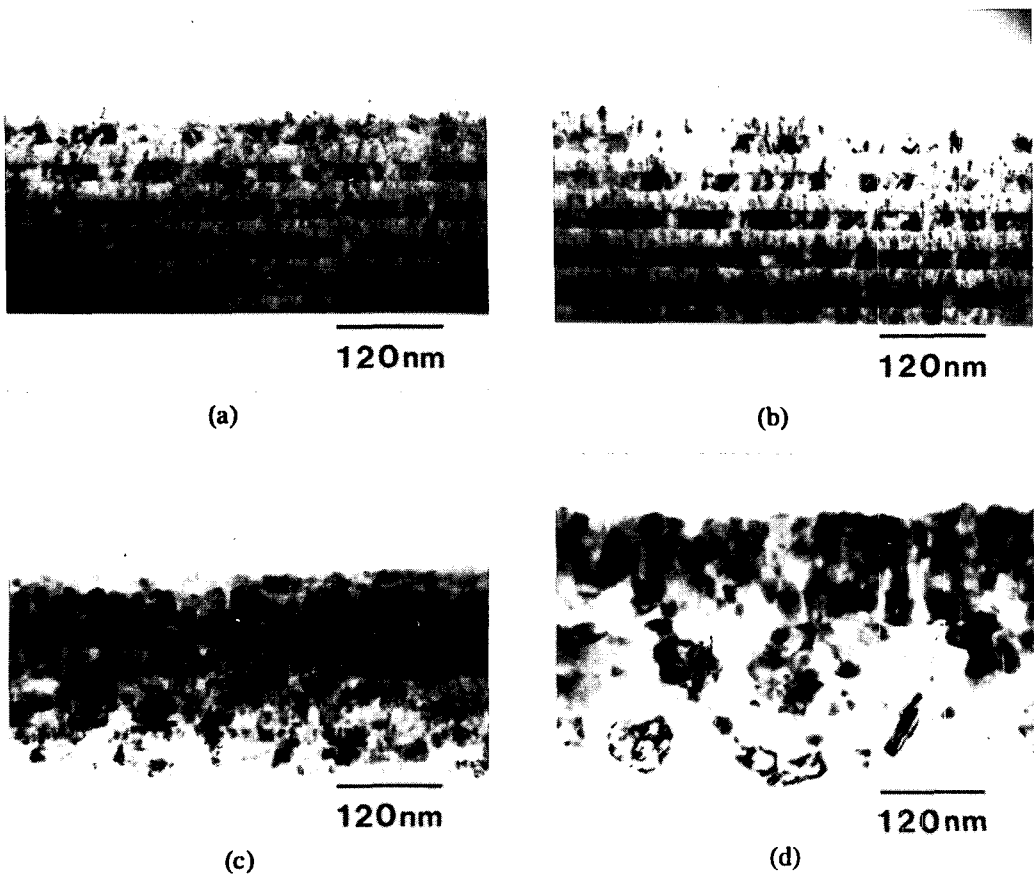


Fig. 7. Cross-sectional transmission electron micrographs of an annealed Cu/Cr multilayer-ed film:  
 (a) at 250 °C for 1 h      (b) at 300 °C for 1 h  
 (c) at 500 °C for 1 h      (d) at 600 °C for 1 h

되어 있으리라 생각되었는데, 고배율의 사진을 관측한 결과 격자 영상(lattice image)이 안 나타나는 등 비정질의 특징이 관찰되었다. 이러한 비정질상의 형성은 불순물에 의한 영향으로 생각할 수도 있으나, Fig. 3의 as-deposited 시편의 AES자료에서 알 수 있듯이 계면마다 산소 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이러한 비정질층의 형성은 산소에 의한 것이 아님을 알 수 있다. 즉, Cu와 Cr의 계면 사이에 나타난 층은 Cu와 Cr이 서로 혼합된 준안정상임을 알 수 있었다. 아울러 Cu층에서는 상당히 크고 뚜렷한 결정립 형상을 관찰할 수 있는 반면에 Cr층에서는 상당히 미세한 결정립 구조를 하고 있음을 볼 수 있는데, 이것은 앞에서도 언급하였듯이 Cr은 녹는점이 높아 증착시 기판에서 충분한 원자 이동도를 갖지 못하여 미세한 결정립을 나타내고, Cu는 상대적으로 낮은 용융점을 가져 원자의 이동이 보다 용이하여 조대한 결정립 크기를 가지기 때문으로 여겨진다. 단면 TEM 사진에서 측정해 본 결과, Cu는 약 수백 Å, Cr은 약 수십 Å의 결정립 크기를 나타내었다.

Fig. 7(a)는 250°C에서 1시간 열처리한 경우로 계면에 있던 준안정상인 비정질상이 열처리로 인하여 소멸되었음을 볼 수 있다. 열처리를 행함에 따라 비정질상 내의 Cu와 Cr의 원자들이 열적으로 여기되며 비정질상과 계면을 이루는 결정질 Cu와 Cr을 매개체(seed)로 하여 각각 Cu-Cu, Cr-Cr 원자간의 친화력을 가지고 원자들이 이동하여 상분리가 일어나며 비정질상이 소멸되는 것으로 보여진다. Fig. 7(b)는 300°C에서 1시간 열처리한 경우로 역시 계면에 비정질상은 보이지 않고 안정하게 다층 박막 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. 게재하지는 않았지만 400°C에서 1시간 열처리시에도 비슷한 결과를 나타내었다<sup>19)</sup>. Fig. 7(c)는 500°C에서 1시간 열처리한 경우로, Cu의 결정립 성장으로 Cr층이 서서히 붕괴되며 다층 박막 구조가 안정성을 잃음을 알 수 있다. 열처리 후 나타나는 Cu의 결정립 크기는 Cr층으로 인한 장벽 효과<sup>20)</sup>

로 본래 순수한 Cu내에서의 Cu의 결정립 성장으로 인한 결정립 크기보다는 작을 것으로 생각된다. Fig. 7(d)는 600°C에서 1시간 열처리를 행한 시편으로 Cu의 결정립이 조대해지며 다층 박막 구조는 완전히 붕괴되었고, Cu와 Cr은 박막 내부에서 완전히 서로 혼합되었음을 볼 수 있다.<sup>21, 22)</sup> 보호층으로 사용하였던 맨 위층의 Cr은 이미 모두 크롬 산화물로 바뀌어 보호층의 기능을 상실하였고, 내부의 Cr도 산소와의 친화력을 구동력으로 외부로 확산하여 크롬 산화물을 형성하는 데 기여함을 다음의 계산으로부터 알 수 있었다. 즉, Cr과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 체적 밀도값( $\rho_{Cr}=7.1 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Cr_2O_3}=5.21 \text{ g/cm}^3$ )을 자료로 하여, Cr이 O와 반응하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성할 때의 부피 변화 곧, 두께 변화를 알아 보았다. 맨 위층의 약 410 Å 두께의 Cr보호층이 모두 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 된다면 약 815 Å의 두께를 가지게 되는데 600°C에서 1시간 열처리한 시편의 단면 TEM 사진에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 두께는 1260 Å 정도로 측정되어 내부의 Cr도 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>형성에 참여한 것을 알 수 있으며, Cr보호층 내부의 Cu/Cr다층 구조 중 약 190 Å 정도의 두께에 해당하는 Cr이 크롬 산화물 형성에 소비된 것을 알 수 있었다.

#### 3. 4. 비정질상 형성 기구 고찰

두 금속의 계면에서 고상 반응에 의해 비정질상이 형성될 수 있음을 Schwarz와 Johnson<sup>23)</sup>이 Au-La계에서 처음 보인 후, 계면 고상 반응에 의한 비정질화 반응(solid state amorphization)을 보이는 확산쌍에 대하여 많은 연구가 있어 왔다.<sup>24, 25)</sup> 그러한 계의 특징으로는 원칙적으로 두 합금계각의 생성열을 가지고 있어야 하며 한편으로는 양의 생성열을 가지고 있더라도 원자 크기 차이나 구조 차이 등의 다른 요소에 의한 구동력이 있다면 Ta-Cu, Fe-W, Ag-Cu, Au-Fe 등의 계에서는 합금(alloy)으로 제작시 비정질상이 보고된 바가 있다<sup>26)</sup>. 그러나, 다층 박막 형태와 같은 구조처럼 상호 확산(interdiffusion)에 의해 계면에서 비정

질상이 형성되기 위해서는 계가 음의 생성열을 가져야 함이 필요 조건(necessary condition)으로 알려져 있다. 그러므로, 지금 다루고 있는 Cu/Cr 계에 대해서는 고상 비정질화 반응의 이론을 도입할 수는 없을 것이다.

Cu와 Cr을 다층 박막으로 제작시 계면에서 비정질상이 생성되는 현상에 대해 다음과 같은 기구를 생각해 볼 수 있다. 스퍼터링 증착 방법은 에너지를 띤 입자로부터 타겟의 표면 원자로의 운동량 전이(momentum transfer)를 이용하는 증착 방법으로, 기상에서 고상으로 될 때 발생하게 되는 응축열, 스퍼터링된 원자의 운동 에너지, 플라즈마 복사, 음극에서의 이온의 중성화(neutralization)와 반사(reflection)등에 의해 기판에 에너지가 가해진다.<sup>27)</sup> 음극에 입사되는 아르곤 이온은 전자(field-emitted electron)에 의해 중성화된 높은 가능성이 있으며 그 생성된 아르곤 중성 입자는 sheath에서의 전압 강하에 달하는 약 수백 eV의 에너지를 부분적으로 가지고 기판에 입사될 수 있다<sup>28)</sup>. 특히, 반사된 아르곤 중성 입자가 기상 충돌(gas phase collision)에 의해 운동 에너지를 거의 잃지 않고 기판에 도달할 수 있는 저압 공정에서 현저하다. 또한, 100~1000eV내의 에너지를 가진 입자는 고체 내에서 상당한 침투 깊이(10~100 Å)를 가지며 상호 혼합(intermixing)을 유발할 수 있는 가능성이 있으므로 이러한 기구로 인해 Cu/Cr 계면에서 Cu와 Cr의 상호 혼합이 일어나는 것으로 여겨진다. 한편, 반사(reflection, backscattering)를 통해 타겟을 떠나는 에너지 양(flux)은 스퍼터 효율(sputtering efficiency)로 측정될 수 있는데, 스퍼터 효율은 스퍼터링된 원자의 에너지와 반사된 중성 입자의 에너지의 합을 타겟 표면에 입사하는 충돌 이온의 에너지로 나눈 값으로 본질적으로 입사 이온의 에너지에는 무관하며 타겟 물질과 입사 이온의 질량비( $M_i/M_t$ )에 따라 증가한다. 즉, 중성화와 반사 과정에 대한 산란 단면(scattering cross section)은 보다 무거운 타겟 물

질을 아르곤 이온이 때릴 때 보다 크게 된다<sup>29, 30)</sup>. 예를 들면, Mo/Si<sup>31, 32)</sup>의 경우 아르곤으로 Mo타겟을 때릴 때가 Si타겟을 때릴 때 보다 에너지를 띤 아르곤 중성 입자의 더욱 많은 양이 기판에 충돌하게 되어 Mo이 Si위에 증착될 때 상호 혼합(inter-mixing)이 더 일어나 보다 두꺼운 비정질상이 계면에 형성된다. Cu와 Cr의 경우는 Ti/Si<sup>29)</sup>의 경우처럼 질량 차이가 적으므로 비슷한 입자 충격으로 인해 거의 동일한 두께의 비정질상이 계면에 형성되는 것으로 보여진다.

한편, as-deposited 상태에서 나타났던 비정질 계면이 열처리를 통해 소멸된 경우의 다층 박막 구조를 관찰한 결과, Cu와 Cr의 두께가 거의 동일하다고 관찰되었다. 그런데, as-deposited 시편에서는 비정질상을 뺀 금속층만의 두께를 보았을 때 Cu층의 두께가 Cr에 비해 상대적으로 작은 것으로 보아 비정질층은 Cu의 함량이 더욱 많은 조성을 가지고 있음을 유추할 수 있다. 전자 현미경 사진을 확대하여 측정해 본 결과 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 비정질층을 뺀 Cu만의 두께는 144 Å, 비정질층을 뺀 Cr만의 두께는 192 Å, 비정질층만의 두께는 36 Å으로 측정되었다. 그런데, 열처리 후 궁극적으로 Cu와 Cr의 두께는 이 실험의 경우 동일한 두께로 측정되었으므로 비정질층에서의 Cu와 Cr의 두께비를 계산해 보면 Cu대 Cr의 비가 5 : 1로 계산되며 결과적으로 열처리를 행한다면 Cu와 Cr층은 각각 204 Å의 두께를 갖게 될 것이다. 참고로 Fig. 7(b)의 300°C에서 1시간 열처리한 경우의 Cu와 Cr층의 두께는 210 Å으로 측정되었다. 이 계산을 바탕으로 비정질층 내에서의 Cu와 Cr의 조성을 산출해 보았다. 비정질상 내에는 Cu와 Cr, 두 원소만이 존재한다고 가정하였고 또한 Cu와 Cr은 체적 밀도(bulk density)를 갖는다고 가정하였다. 비정질상 내에서 Cu와 Cr은 5 : 1의 두께비를 가지므로 부피비도 동일하다고 보아 비정질상에서의 조성은 Cu=83.7at. % (86.2wt. %), Cr=16.3at. % (13.8wt. %)로 계산되었다.

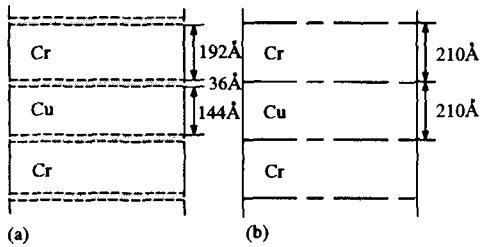


Fig. 8. Schematic diagram of a Cu/Cr multilayered film:

- (a) as-deposited  
(b) annealed at 300 °C for 1 h.

한편, Cu와 Cr의 평형 상태도를 살펴 보면 상에서 Cr으로의 Cu의 고용도는 거의 없고, Cu로의 Cr의 고용도는 0.02at.% 정도 밖에 되지 않는다. 그런데, 위의 비정질상 영역에서의 Cr의 조성은 16.3at.%로 훨씬 고용한도를 넘어선 결과를 보여주고 있으므로, 물리적인 충격에 의해 Cu와 Cr이 서로 고용한도 이상으로 공존하게 되어 단범위 규칙을 갖는 비정질상이 Cu/Cr의 다층 박막 증착시 계면에 형성되는 것으로 보여진다.

스퍼터링 증착 방법으로 다층 박막 제조시 반사된 아르곤 중성 입자의 운동량 전이에 의해 계면에 비정질이 형성되는 경우는 몇몇<sup>29, 31, 32)</sup> 보고된 바 있으나, 특정 계에서만 이러한 현상이 일어나는 이유와 상호 혼합(intermixing)의 효과로 비정질상이 형성되는 것과 결정질상이 형성되는 이유등에 대해서는 앞으로도 계속 연구가 행해져야 할 부분이다.

### 3. 5. 열처리에 따른 Cu/Cr 다층 구조 변화 고찰

Cu의 결정립 성장으로 다층 구조가 붕괴되는 과정을 Fig. 9의 도해로부터 살펴 보았다. 열처리를 행함에 따라 원자들은 열적으로 여기되며 계면에 에너지 감소를 구동력으로 하여 결정립 성장이 일어나게 되는데, 다층 박막 구조와 스퍼터링 증착시 본질적으로 내재하게 되는 결합과 계면, 결정 입계를 통해 Cu원자가 이동하며 서서히 Cu/Cr계면은

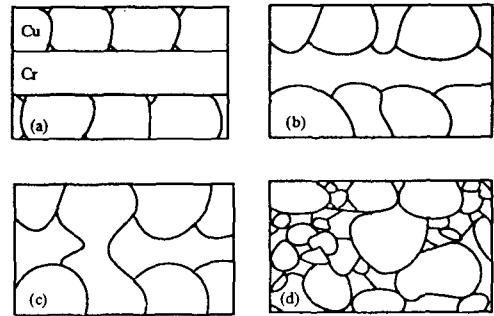


Fig. 9. Schematic diagram of the grain structure after heat treatment :

- (a) at 150°C for 1h (b) at 500°C for 1h  
(c) at 500-600°C (d) at 600°C 1h

붕괴되기 시작한다. 즉, Cu 결정립은 다층 박막 제작시 생겨난 계면에서의 선장력이 원자들의 열적 확산으로 풀리며 결정립이 타원형으로 자라나다가 이웃층의 다른 Cu결정립과 접촉이 일어나면 원자의 이동이 일어나 결국 결정 입계 면적을 줄이기 위하여 하나의 커다란 결정립을 형성하게 되며 이러한 과정을 거치며 Cu와 Cr이 서로 혼합되는 것으로 보여진다.

## 4. 결 론

1) Cu와 Cr을 다층 박막으로 제작시 as-deposited 상태에서 Cu/Cr의 계면 사이에 Cu와 Cr이 상호 혼합(intermixing)된 비정질층이 생성되었다. 비정질상의 형성 원인으로는 스퍼터링 증착 방법에 동반되는 중성 아르곤 입자의 물리적 충격에 의하여 Cu/Cr계면에 Cr이 고용한도 이상으로 약 16.3at.% 정도로 과고용되어 단범위 규칙도를 갖는 준안정상인 비정질이 형성되었다고 생각할 수 있다.

2) 250 °C에서 1시간 열처리시 as-deposited 상태에서 형성되었던 비정질상이 계면과 인접하고 있는 결정질을 매개로 하여 상분리가 일어나며 비정질상은 소멸되어 잘 정의된 계면을 갖는 다층 박막 구조를 나타내었다. 다층 박막 구조는 400 °C에서



1시간 열처리시에도 안정한 구조를 나타내었으며, 500°C에서 1시간 열처리 후에는 다층 박막 구조가 Cu의 결정립 성장으로 붕괴되고 있음을 관찰할 수 있었다.

3) 600°C에서 1시간 열처리시 Cu/Cr의 다층 박막 구조는 Cu의 결정립 성장으로 완전히 붕괴되어 Cu와 Cr이 서로 혼합된 형태를 보였다. 보호층으로 사용한 맨 위층의 Cr은 완전히 크롬 산화물로 변화하였으며 내부의 크롬도 산소와의 친화력으로 외부로 확산하여 일부는 이미 크롬 산화물 생성에 소비되었다.

## 후 기

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구 지원(CAMR-S410-94)에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다. 또한, XRD측정에 도움을 주신 표준 과학 연구소의 김 창수 박사님과 AES측정에 도움을 주신 한국 과학 기술 연구원(KIST)의 이 정혜씨, TEM시편 제작에 도움을 주신 국립 공업 기술원의 윤 중구 박사님께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin : Binary Alloy Phase Diagrams, T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker Vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1986) 819
2. A. G. Dirks and J. J. van den Broek : J. Vac. Sci. Technol., A 3 (1985) 2618
3. D. McIntyre, J. -E. Sundgren, and J. E. Greene : J. Appl. Phys., 64 (1988) 3689
4. C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, K. Holloway, D. A. Smith, and R. G. Schad : J. Vac. Sci. Technol., A 10 (1992) 1706
5. W. R. LaFontaine and C. -Y. Li : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 203 (1991) 163
6. D. Adams, R. L. Spreitzer, S. W. Russell, N. D. Theodore, T. L. Alford and J. W. Mayer : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 337 (1994) 231
7. P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes, and S. P. Murarka : J. Appl. Phys., 75 (1994) 3627
8. J. Schumann, W. Br ckner, and A. Heinrich : Thin Solid Films, 228 (1993) 44
9. R. Beyers, R. Sinclair, and M. E. Thomas : J. Vac. Sci. Technol., B 2(4) (1984) 781
10. R. Beyers : J. Appl. Phys., 56(1) (1984) 1427
11. S. K. Lay and R. K. Lewis : Thin Solid Films, 131 (1985) 197
12. D. -Y. Shih, J. Parasczak, N. Klymko, R. Flitsch, S. Nunes, J. Lewis, C. Yang, J. Cataldo, R. McGouey, W. Graham, R. Serino, and E. Galligan : J. Vac. Sci. Technol., A 7 (1989) 1402
13. J. C. Bravman and R. Sinclair : J. Electron Microsc. Tech., 1 (1984) 53
14. U. Admon, I. Dahan, M. P. Dariel, G. Kimmel, J. Sariel, A. Shtechman, B. Yahav, L. Zevin, and D. S. Lashmore : Thin Solid Films, 251 (1994) 105
15. J. Laszlo, D. Marton, and J. Giber : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B18 (1987) 662
16. P. Madakson : J. Appl. Phys., 70 (1991) 1374
17. R. L. Spreitzer, S. A. Rafalski, D. Adams, S. W. Russel, Z. Atzmon, J. Li, T. L. Alford, and J. W. Mayer : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 337 (1994) 631

18. S. W. Russell, T. L. Alford, and J. W. Mayer : J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 1380
19. D. -Y. Shih, C. -A. Chang, J. Paraszczak, S. Nunes, and J. Cataldo : J. Appl. Phys., 70 (1991) 3052
20. J. E. Burke : Trans. AIME, 180 (1949) 73
21. C. -A. Chang : J. Appl. Phys., 53 (1982) 7092
22. J. E. E. Baglin and F. M. d'Heurle : Ion Beam Surface Layer Analysis, O. Meyer, G. Linker, and F. K ppeler Vol. 1, Plenum, New York, (1976) p 385
23. R. B. Schwarz and W. L. Johnson : Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 415
24. K. Samwer : Phys. Rep., 161 (1988) 1
25. W. L. Johnson : Materials Interfaces, D. Wolf and S. Yip, Chapman & Hall (1992) 516
26. G. J. Van der Kolk, A. R. Miedema, and A. K. Niessen : J. Less-Common Met., 145 (1988) 1
27. J. A. Thornton : Thin Solid Film, 54 (1978) 23
28. J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol., 15(2) (1978) 171
29. I. J. M. M. Raaijmakers, and K. -B. Kim : J. Appl. Phys., 67(10) (1990) 6255
30. P. Sigmund : Can. J. Phys., 46 (1968) 731
31. A. K. Petford-Long, M. B. Sterns, C.-H. Chang, S. R. Nutt, D. G. Stearns, N. M. Ceglio, and A. M. Hawryluk : J. Appl. Phys., 61(4) (1987) 1422
32. K. Holloway, K. B. Do, and R. Sinclair : J. Appl. Phys., 65(2) (1989) 474