

## 저항열원체 Pt 박막의 밀착력과 응집화 현상

이재석 · 박효덕\* · 신상모\* · 박종완

한양대학교 금속공학과

\*전자부품종합기술연구소 센서기기 연구팀

### Adhesion and Agglomeration Phenomena of Pt Film of Resistance Heat Source

Jae-Suk Lee, Hyo-Derk Park\*, Sang-Mo Shin\*, Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, HanYang University, Seoul 133-791

\*Sensor Instrument Team, Korea Electronics Technology Institute

요 약 각종 전자부품에 이용되는 백금막의 밀착력과 응집화현상에 대해 연구하였다. 온도저항계수(TCR)의 열화 없이 밀착력을 향상 시키기 위해서 Al, Si의 산화물을 adhesion promoting layer로 이용한 결과 매우 우수한 밀착력과 TCR을 보였다. 질소분위기 600-900°C의 온도범위에서 행한 열처리를 통해 응집화현상을 관찰한 결과 응집화는 기판거칠기에 따라 다른 양상을 보였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 기판거칠기가 작은 adhesion promoting layer를 이용한 시편의 경우 고온인 900°C에서 응집화 현상이 발생되었다. 표면거칠기가 큰 Al-Si 산화물을 adhesion promoting layer로 이용한 시편의 경우 비교적 저온인 600°C에서 응집화 현상이 발생했으며 800°C이상의 열처리의 경우 중앙응집체와 응집체고갈지역이 형성되는 현상을 나타내었다.

**Abstract** The adhesion and agglomeration phenomena of Pt films used in various electronic components were studied. In order to improve adhesion without deteriorating the temperature coefficient of resistance(TCR). Al, Si oxide was used as a adhesion promoting layer. That showed good adhesion and high TCR. Through heat treatment of 600-900°C in N<sub>2</sub> the agglomeration of Pt films depended on the roughness of substrate. The Pt films deposited on the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and other smooth adhesion promoting layers agglomerated at 900°C. But those deposited on the Al, Si oxide adhesion promoting layer with rough surfaces agglomerated at a relatively low temperature of 600°C. The formation of extraordinary central agglomerates and agglomerates-depleted zone were found by the heat treatment above 800°C

### 1. 서 론

최근 들어 각종 센서기기 및 이의 재료개발에 관한 연구가 지속적으로 연구되어 오고 있다. 이러한 센서중에 Si 반도체 공정과 micro-machining을 이용한 microsensor에 관한 관심도 매우 높아가고 있는 실정이다. 이러한 박막기술을 이용한 센서중 가스센서와 온도센서<sup>1-5)</sup> 등의 가열원으로서 RuO<sub>2</sub>, PdAg, PtAg, PtAu, AuPt막등이 쓰여지고 있으며<sup>6)</sup> 이 중에서 Pt막은 온도저항계수(Temperature Coefficient of Resistance:TCR)가 크고 직선성도 좋으며 열적안정성도 우수하여 이들 센서기기

및 여러 가지 전자부품의 저항열원체로 많이 이용되고 있다. 그러나 Pt막은 기판으로 사용되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si wafer나 SiO<sub>2</sub>/Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 와의 밀착력(adhesion)이 좋지 않은 단점을 갖고 있다. 이를 개선하기 위해 Cr이나 Ta같은 금속막을 기판과 Pt막 사이의 adhesion promoting layer로 이용하는 것이 일반적이나 이들 금속막을 이용할 경우 TCR의 감소를 초래하여 센서의 감지특성을 저하시킨다. 따라서 본 연구에서는 여러가지 방법으로 adhesion promoting layer를 Si wafer위에 형성시킨 후 TCR과 밀착력을 측정하고 Pt막의 응집화 현상을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

비저항 5-10 $\Omega$ cm의 p-type(100) Si wafer를 HF buffer(NHF : HF=9 : 1) 용액을 이용하여 30초간 자연산화막을 제거하고 DI water로 세정한 후 Table 1과 같은 방법으로 adhesion promoting layer를 증착하였다. Profilometer를 이용하여 증착된 adhesion promoting layer의 평균표면거칠기( $R_a$ )를 측정하였다. 이 중 우수한 특성을 보인 F시편에 대하여 Auger분석을 행하였다.

A-H까지의 방법으로 형성된 모든 시편의 adhesion promoting layer위에 E-beam evaporation으로 Pt 박막의 2000 $\text{\AA}$  증착하였다. 이때 초기 진공은  $1.3 \times 10^{-4}$  pascal이었고 기판 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ , E-beam power는 1.8kW였다.

Table 1. Glue Layer Preparation Methods for Specimen A-H

Specimen	Adhesion Promoting Layer Preparation
A	LPCVD : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 4,000 $\text{\AA}$
B	Wet oxidation : SiO <sub>2</sub> , 4,000 $\text{\AA}$
C	Wet oxidation : SiO <sub>2</sub> , 4,000 $\text{\AA}$ Reactive sputtering : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 400 $\text{\AA}$ (Al target, 0.4W/cm <sup>2</sup> , 3mtorr, Ar : O <sub>2</sub> =1 : 1)
D	Wet oxidation : SiO <sub>2</sub> , 4,000 $\text{\AA}$ E-beam evaporation : Si 100 $\text{\AA}$ Reactive sputtering : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 400 $\text{\AA}$ (Al target, 0.4W/cm <sup>2</sup> , 3mtorr, Ar : O <sub>2</sub> =1 : 1)
E	Wet oxidation : SiO <sub>2</sub> , 4,000 $\text{\AA}$ Thermal evaporation : Al 400 $\text{\AA}$ Wet oxidation : 600 $^{\circ}\text{C}$ , 30min, wet O <sub>2</sub> , 0.5l/min
F	Wet oxidation : SiO <sub>2</sub> , 4,000 $\text{\AA}$ E-beam evaporation : Si 100 $\text{\AA}$ Thermal evaporation : Al 400 $\text{\AA}$ Wet oxidation : 600 $^{\circ}\text{C}$ , 30min, wet O <sub>2</sub> , 0.5l/min
G	Wet oxidation : SiO <sub>2</sub> , 4,000 $\text{\AA}$ E-beam evaporation : Ti 100 $\text{\AA}$
H	Wet oxidation : SiO <sub>2</sub> , 400 $\text{\AA}$ Reactive sputtering : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 400 $\text{\AA}$ (Al target, 0.4W/cm <sup>2</sup> , 3mtorr, Ar : O <sub>2</sub> =1 : 1) E-beam evaporation : Ti 100 $\text{\AA}$

이와 같이 형성된 시편의 밀착력을 상대평가 하기 위하여 screen printer와 초음파를 이용하였다. Screen printer의 경우 cellophane tape의 끝을 기판 끝에 접촉시킨 후 일정한 속도로 기판위를 운행하는 squeeze로 cellophane tape를 기판에 접촉시킨 후 다시 squeeze를 반대 방향으로 이동 탈착시켜 테스트하였다. 초음파실험의 경우 50 $^{\circ}\text{C}$  acetone 용액에 시편을 담근 후 5분간 초음파를 인가하여 테스트하였다.

증착된 Pt 박막의 응집화 현상을 관찰하기 위해서 질소분위기에서 승온속도 5 $^{\circ}/\text{min}$ , 유지온도 600, 700, 800, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 한 후 노냉하였다. 열처리된 시편의  $R_a$ 와 표면형상을 profilometer와 SEM으로 측정, 관찰하였다. 증착된 Pt박막의 TCR 값은 시편 양단에 크기 1mm $\times$ 1mm, 두께 1 $\mu\text{m}$ 의 Au Pad를 내고 Au wire를 본딩한 후 Si oil 중에서 온도를 증가시키면서 이 때 변화하는 R 값의 변화를 측정하여 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

A에서부터 H까지 시편의 밀착력 실험의 상대적 결과와 평균표면거칠기( $R_a$ ) 및 TCR 특성을 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 이 때 판단기준은 6.5배의 저배율 현미경(stereo scope)검사를 통하여 Pt막의 잔유 정도를 계산하여 상대비교하였다. Cellophane tape실험과 초음파실험 두 경우에서 모두 A, B 시편

Table 2. The Results of the Adhesion Test, Surface Roughness, and TCR of the Specimens A-H.

Specimen	Adhesion Test		R.( $\text{\AA}$ )	TCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$ )
	Cellophane Test	Acetone Test		
A	poor	poor	21	3812-3843
B	poor	poor	18	3819-3840
C	good	good	41	3810-3852
D	good	good	102	3820-3851
E	pair	good	69	3815-3844
F	excellent	excellent	123	3806-3847
G	excellent	excellent	33	3216-3327
H	excellent	excellent	45	3233-3319

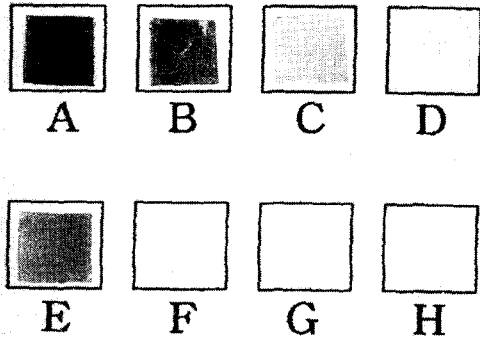


Fig. 1. Optical microscope images of the specimens A-H after the adhesion test

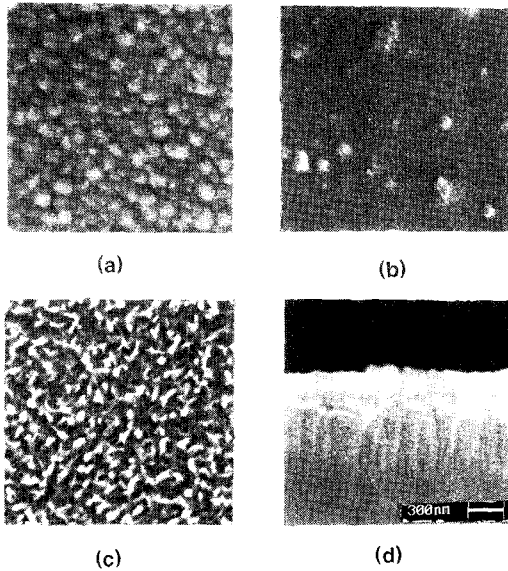


Fig. 2. SEM images of the specimens prior to Pt deposition; (a) specimen D, (b) specimen E, (c) specimen F, and (d) specimen F(cross sectional view)

이 열악한 밀착력을 C, D, E시편이 중간정도의 밀착력을, F, G, H 시편이 좋은 밀착력을 나타내었다. 일반적으로 Pt막의 adhesion promoting layer가 금속인 경우 매우 좋은 밀착력을 나타낸다. 본 실험의 경우에서도 Ti를 adhesion promoting layer으로 이용한 G와 H 시편의 밀착력은 매우 우수하였으나 TCR은 다른 시편에 비해 다소 감소함을 알 수 있었다. 이와 같이 금속을 발열체의 adhesion promoting layer으로 쓸 경우 박막의 밀착력은

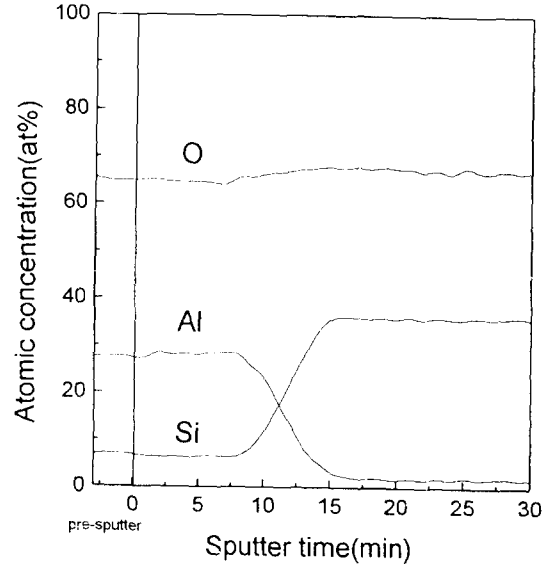


Fig. 3. Depth profile of Auger electron spectroscopy of the specimen F

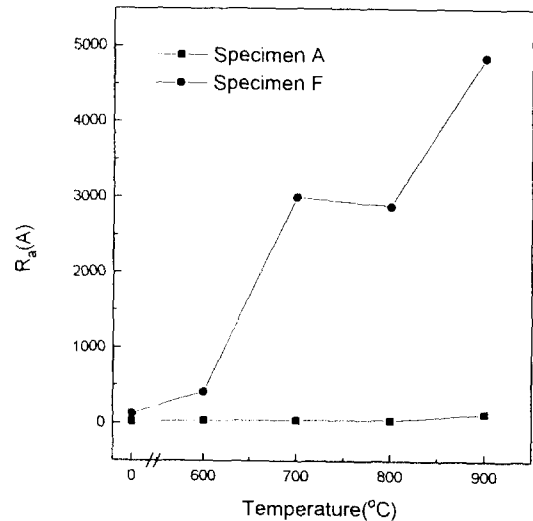


Fig. 4. The surface average roughness variations of the specimen A and F as a function of annealing temperature (annealing time 1hr)

증가되지만 adhesion promoting layer가 발열체의 일부로 작용하기 때문에 전기 저항 및 TCR 성질에 변화가 발생되어 발열체의 특성을 저하시키는 원인이 된다. 그러므로 비금속 부도체를 adhesion promoting layer으로 이용하는 것이 좋다. 비금속과 금속박막의 밀착력은 두 물질간의 접촉각(wetting angle)과 접촉 표면적 및 계면에너지가 매우 중요한 요소이다. Fig. 2에 50Å 이상의  $R_a$  값을 지닌 D, E,

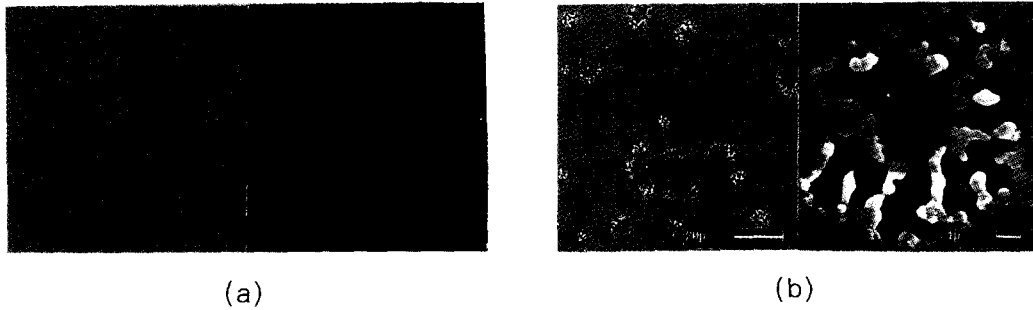


Fig 5. SEM images of the top surface of the specimen A after heat treatment; (a) 800°C and (b) 900°C

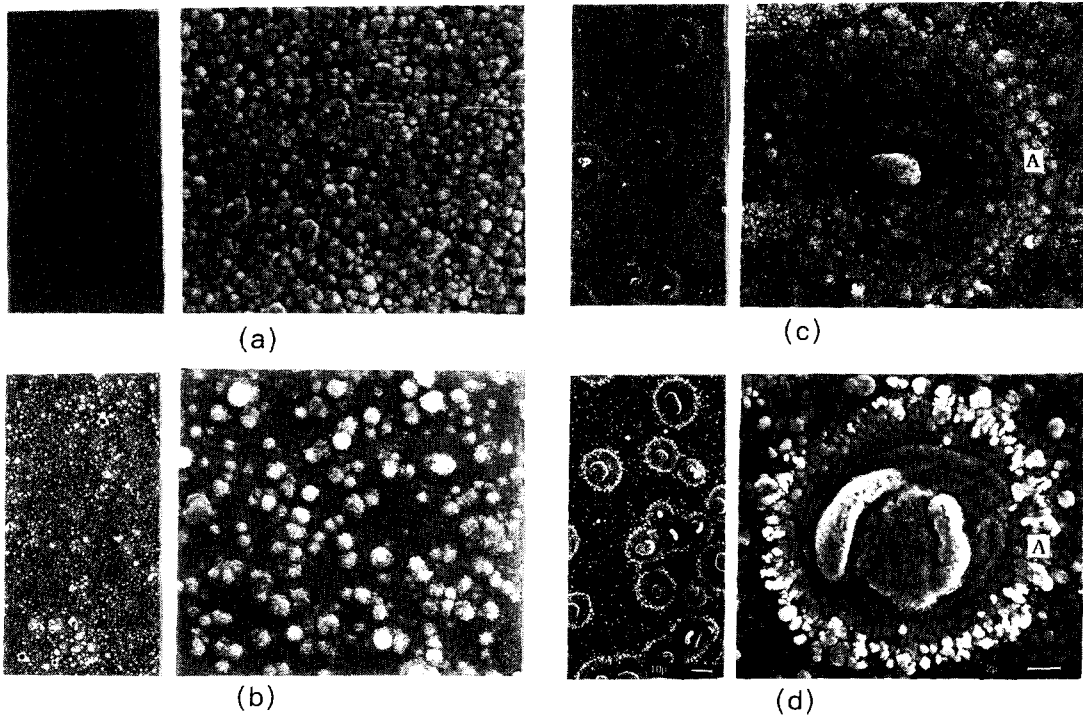


Fig. 6. SEM images of the top surface of the specimen F after heat treatment; (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C

F의 표면과 단면 SEM 사진을 나타내었으며 R값에 대응하는 굴곡과 요철을 가진 형상임을 알 수 있었다. R값과 밀착력을 비교해 볼 때 표면거칠기 정도는 박막의 밀착력과 상호 비례관계가 있음을 알 수 있다. 표면 거칠기가 가장 큰 F시편의 밀착력이 우수한 것으로 나타났으며 이러한 표면 거칠기는 중착된 Al이 산소분위기 열처리시 산화되는 동안에 Si이 Al으로 확산됨에 따라 열역학적으로 더욱 안정한 Al-Si-O의 삼원계 산화물의 형태가 되기 때문으로 생각된다. 이를 분석하기 위해

Auger분석과 XRD분석을 행하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Si이 완전히 Al막 안으로 확산되어 산화된 것을 알 수 있으나 XRD 결과로는 적절한 구조를 밝혀낼 수는 없었다. 또 앞서 기술한 바와 같이 adhesion promoting layer의 종류에 따라 wetting angle 및 계면에너지의 차이가 존재할 수 있으므로 이 또한 밀착력에 영향을 미칠 것으로 생각되며 가장 큰 변수가 될 수도 있기 때문에 추후 이에 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 4에 시편 A와 F의 열처리온도에 따른  $R_c$  변화를 나타내었으며 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 시편 A를 800, 900°C에서 시편 F를 600, 700, 800, 900°C로 열처리 한 후 관찰한 SEM 사진을 나타내었다. 시편 A의 경우 온도증가에 따른 뚜렷한 표면거칠기의 증가가 수반되지 않았지만 시편 F의 경우 매우 급격한 표면거칠기의 증가가 일어남을 알 수 있었다. 이들 현상은 Fig. 5와 6에 나타났듯이 SEM관찰을 통해서도 확인할 수 있었다. LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  위에 바로 Pt을 증착한 시편 A의 경우 600°C에서 800°C까지 뚜렷한 응집화 현상을 관찰할 수 없었으며 900°C 열처리의 경우 응집화가 부분적으로 일어났음을 관찰할 수 있었다. 이는 박막상의 Pt은 bulk상에 비해 잔유응력이 존재하여 열역학적으로 불안정한 준안정상태이므로 계의 에너지가 증가하면 이에 대응하기 위해 자신의 에너지를 낮추는 방향 즉 표면에너지 낮추고 증착시 형성된 스트레스를 완화하는 방향으로 그 형상(morphology)이 변형되었기 때문이다. 시편 A가 800°C까지 응집화가 이루어지지 않은 이유는 평편한 adhesion promoting layer가 굴곡이 심한 것에 비해 상대적으로 단위체적당 작은 표면적을 제공하기 때문에 전체 표면에너지도 상대적으로 작아 응집에 필요한 구동력이 크기 못하였기 때문이다. 또한 온도가 증가함에 따라 응집이 수반되는 확산에 있어서 900°C에서 각 원자들의 확산속도가 응집에 필요한 임계값을 넘었기 때문으로 생각된다. 시편 F의 경우는 Fig. 2의 (c)와 Table 2의  $R_c$  값을 통해서 알 수 있듯이 기판이 상대적으로 큰 표면적을 제공하기 때문에 단위 체적당의 표면에너지도 상대적으로 커서 응집에 필요한 충분한 구동력을 제공하여 비교적 저온에서부터 응집이 시작되었음을 알 수 있다. 600°C 열처리시편의 경우 증착막의 거칠기가 증가하였음을 알 수 있었으며 700°C 열처리시편은 부분적인 응집화가 이루어졌음을 관찰할 수 있었다. 800°C 열처리시편의 경우 수십  $\mu\text{m}$  간격으로 수  $\mu\text{m}$  크기의 커다란 응집체가 형성되었으며 이들 중앙응집체 주변은 응집체가 적은 응집체고갈지역(agglomerate deplete zone)이 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 응집체고갈지역과 일반소지의 경계에는 다른 지역

에 비해서 다소 많은 양의 응집체가 모여있는 환상(環狀)응집체군을 관찰할 수 있었다. 이렇게 경계에 응집체가 성장하는 것은 응집체가 표면에 에너지를 줄이기 위해 Ostwald ripening<sup>7, 8)</sup>과 같은 표면확산기구를 통해 더 큰 응집체를 이루기도 하지만 cluster-mobility coalescence<sup>7, 9-10)</sup> 기구에 의해서 응집체가 이동하는 도중 속도가 느린 응집체들이 경계면에 file up되면서 그 크기가 증가하다가 응집체 크기가 어느 수준이 되면 이동도가 응집체 고갈지역을 통과하지 못할 정도로 떨어져 정체됨에 따라 Fig. 6에 (c)와 (d)에 "A"에 표시한 경계지역 환상응집체군이 발달되는 것으로 보여진다. 900°C 열처리시편의 경우 이러한 현상을 더욱 분명하게 나타나 중심응집체와 환상응집체군은 더욱 성장되었음을 알 수 있었다. 이는 900°C가 800°C에 비해서 Pt의 원자확산 및 cluster확산에 필요한 환상응집체군의 성장과 함께 동시에 중심응집체로 이동-확산 통합되었기 때문이라고 생각된다.

이러한 응집화 현상은 밀착력과 마찬가지로 단순히 표면거칠기만의 함수로는 볼 수 없으며 전술한 바와 같이 접촉각과 계면에너지와 함수관계에 대해 계속되는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

시편 F는 TCR의 감소없이 좋은 밀착력을 보였지만 600°C의 비교적 낮은 온도에서부터 응집이 시작되는 문제점을 나타내어 센서기기와 같이 고온에서 작동되는 전자기기에 응용에 있어서 추후 계속되는 연구가 필요한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

백금막의 밀착력과 응집화현상을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al-Si 산화물을 adhesion promoting layer로 이용한 결과 TCR의 감소없이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 산화물을 이용한 경우에 비해서 좋은 밀착력을 나타내었다.

2) Ti을 adhesion promoting layer으로 이용한 결과 우수한 밀착력을 보였으나 약 15% 정도의 TCR 감소를 초래하였다.

3)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 산화물 위에 증착된 백금막은 900°C 열처리에서 응집화되었다.

4) Al, Si 산화물 위에 증착된 백금막은 600°C에서부터 응집이 시작되었으며 800°C 이상에서는 중앙응집체, 응집체고갈지역, 환상응집체군이 형성됨을 관찰할 수 있었다. Pt막의 응집개시온도는 adhesion promoting layer의 표면거칠기에 의존함을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. A.W. van Herwaarden, P.M. Sarrom, J.W. Gardner, P.Bataillard, Digest of Technica Papers 7th International Conference on Solid-state Sensors and Actuators(Transducer'93), 411(1993).
2. P.Krebs and A. Grisel, Sensors and Actuators B, 13, 555(1993)
3. M. Gall, Sensors and Actuators B, 15-16, 260(1993)
4. J. H. Visser, M. Zanini, L. Rimai, R.E. Soltis, A.Kovalchuk, D.W. Hoffman, E.M. Logothetis, U. Bonne, L.T. Brewer, O.W. Bynum, M.A.Richard, The Fifth International Meeting on chemical Sensors, Technical Disgest 11-14 July, 468(1994)
5. R. Price, Met. Rev. 19, 78.
6. A. Dziedzic, L.J. Golonka, B.W. Licznanski and G. Hielscher, Sensors and Actuators B, 18-19, 535(1994)
7. R.W. Vook, Int. Met. REv. 27(4), 209 (1982)
8. P.Wynblatt and T.M.Ahn, Sintering and Catalysis, New York, Plenum, 83(1975)
9. D. Kashchiev, Surf. Sci., 55, 477(1976)
10. D. Kashchiev, Surf. Sci., 86, 14(1979)