

마그네트론 코-스퍼터링에 의한 구리-니켈 합금박막 증착시 타겟의 구성방법에 따른 물성 분석

서수형, 이재엽, 박창균, 박진석
 한양대학교 전자재료 및 부품연구센터, 한양대학교 공학대학 전기공학과

Characterization of Cu-Ni alloy thin films deposited by magnetron co-sputtering as a function of target configurations

Soo-Hyung SEO, Jae-Yup LEE, Chang-Kyun PARK, and Jin-Seok PARK
 Center for Electronic Materials and Components, Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University

Abstract - A variety of target configurations in sputtering process have been proposed to deposit various structures of thin film alloys and compound films. In this study, we presented the comparative experimental results regarding to the characterization of properties of Cu-Ni thin films deposited by using a magnetron co-sputtering method, as a function of target configurations; one is using a single target with varying the area of Ni chips attached on the Cu target and another is using a dual-type target with two targets of Ni and Cu separated each other. Structural(d-spacing, crystal orientation, crystallite size, cross-sectional morphology) and electrical(resistivity) properties of deposited films are characterized and compared as a function of target configurations as well as deposition conditions.

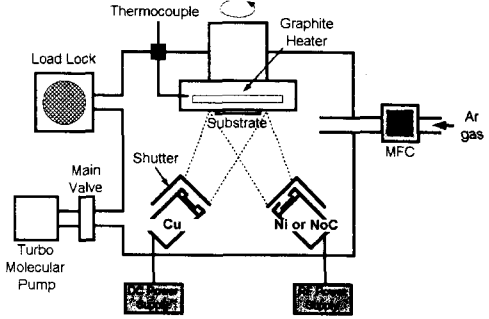


그림 1. 멀티 타겟으로 구성된 마그네트론 코-스퍼터링 증착장치의 개략도

1. 서론

스퍼터링(sputtering) 방법에 의해 금속합금 또는 기타 화합물박막을 증착하는 경우, 다양한 타겟재료의 구성방법이 제안되어 왔는데, 크게 두가지의 방법으로 구분할 수 있다. 다양한 조성으로 구성된 금속합금 또는 기타화합물 타겟을 하나의 타겟으로 사용하는 방법이 있고, 두가지 이상의 타겟재료를 동시에 스퍼터링하여 증착되는 박막을 합금화 또는 화합물화 시키는 코-스퍼터링(co-sputtering)방법이 있다. 특히 코-스퍼터링에 의한 합금 또는 화합물박막을 증착할 경우, 타겟을 구성하는 대표적 방법이 두가지가 있다. 하나는 기본 타겟재료위에 조성비를 변화시킬 재료의 면적을 변화시켜 하나의 타겟을 이용하여 구성된 두가지 이상의 물질을 코-스퍼터링하는 방법이고, 다른 하나는 두 개 이상의 타겟을 이용하여 동시에 플라즈마를 발생시켜 박막을 증착하는 방법이다. 후자의 방법은 합금 또는 화합물 박막을 증착하는데 사용될 뿐만 아니라, 다중박막을 주기적으로 증착하는 경우에도 현재 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 상기에 소개된 두가지 코-스퍼터링방법을 이용하여 Cu-Ni 합금박막을 다양한 Cu/Ni 조성비, 증착압력 및 기판온도의 범위에서 증착하고, 증착조건 및 타겟의 구성방법에 따른 박막의 구조적(결정구조, 박막의 형상 등), 전기적 물성의 변화를 비교 분석하고, 결과에 대한 물성적 이유를 규명하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에 사용된 장비는 일반적으로 사용되고 있는 기관과 타겟이 평행하게 배치된 구성과는 달리, 그림 1과 같이 기관과 타겟의 각도를 반응기의 중심축에 대해 약 35° 기울여 4개의 타겟을 하나의 반응기내에 구성한 시스템이며, 타겟에서 기관까지의 거리는 약 190mm이다. 반응기내의 초기진공은 터보분자 펌프(turbo-molecular pump)를 사용하여 10⁻⁷ Torr까지 배기할 수 있도록 설계하였다.

조성비를 변화시키는 방법으로 두가지의 타겟구성방법을 사용하였는데, 먼저 두개의 타겟을 사용하여 코-스퍼터링하기 위해 DC 캐소드에 4인치 Cu(순도 4N) 타겟을, RF캐소드에 4인치 Ni(순도 4N) 타겟을 장착하여 실험하였다. 그리고 다른 타겟 구성방법으로 상기의 Cu 및 Ni 타겟을 사용하여, Cu 타겟위에 Ni 타겟을 부채꼴형태의 칩으로 가공하여 부착(이후 NoC 타겟이라 함)하고 칩의 개수를 변화시켜 Ni의 면적비를 변화시키면서 조성비를 조절하였다. 이렇게 구성된 NoC 타겟을 RF 캐소드에 장착하여 실험하였고, 이중 타겟을 이용하는 방법에서의 증착속도와 유사한 17~20Å/min로 하였다. 한편 2개의 타겟을 이용한 조성비 조절은 Ni 타겟의 RF 인가전력을 130W 및 140W로 고정하고 Cu 타겟의 DC 인가전력을 변화시키시면서 시행하였다. 각 타겟 구성방법에 의해 증착된 박막의 조성비 확인을 위해 FE-SEM(JSM-6330F, JEOL, Japan)에 구성된 EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 사용하여 Cu와 Ni의 정량비를 확인하였다. 기관재료로는 표면 및 단면형상 관찰 그리고 조성비 분석을 위해 p-type Si (100) 웨이퍼를 사용하였고, 결정질 및 합금화 특성을 분석하기 위해 slide glass를 사용하였다. 박막의 표면 및 단면의 형상을 FE-SEM으로 50,000 ~ 100,000배의 범위에서 분석하였고, 박막의 합금화 및 배향은 XRD(Rigaku, Japan)를 사용하여 θ -2 θ scan 방식으로 30kV-40mA, 40~80° 범위에서 2°/min의 scan 속도로 측정하였다. 또한 전기적 비저항을 측정하고 증착변수에 따른 변화와 박막의 구조적 특성과의 관계도출을 시도하였다. 증착압력은 2~7mTorr로 변화시켰고, 기관온도는 상온에서 500°C까지 변화시켜 실험하였다.

2.2 결과 및 고찰

Cu 및 Ni의 조성비를 조절하기 위하여 이중타겟을 이용한 경우에는 Ni의 RF 인가전력을 130W(●) 및 140W(■)로 고정하고 Cu의 DC 인가전력을 변화시켰으며, NoC 타겟(▲)을 사용한 경우에는 Ni칩의 면적을 변화시켰다. 그 결과 두가지의 방법 모두 그림 2와 같이 조성비의 조절이 선형적으로 용이함을 알 수 있었다.

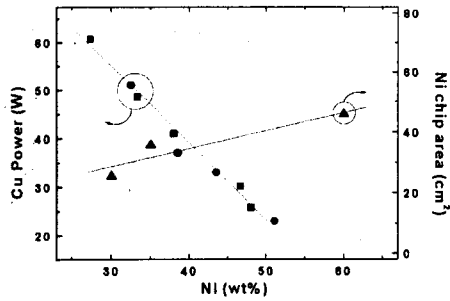


그림 2 Cu타겟의 DC인가전력 및 Ni 칩의 면적 변화에 따른 Ni의 함량변화 (●, ■: 이중타겟, ▲: NoC타겟, ☆: 열처리된 박막)

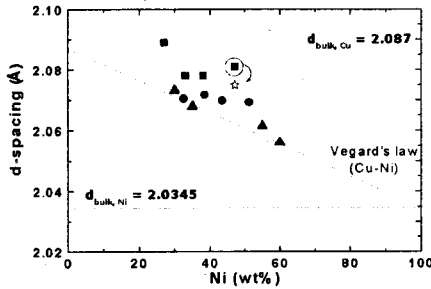


그림 3 두 가지 타겟 구성방법에 의해 증착된 Cu-Ni 박막의 Ni 조성에 따른 면간거리 (●, ■: 이중타겟, ▲: NoC타겟, ☆: 열처리된 박막)

Cu와 Ni는 면심입방체구조를 하고 있으며 전기음성도 차이가 5%이며, 원자반경차이가 2.3%로 치환형 고용체 형성이 가능하고, 전체 조성범위에서 고용이 가능한 전용고용체로 알려져 있다. 따라서 Cu와 Ni의 합금은 Ni조성의 변화에 따라 비례적으로 격자간 거리가 변화하는 베가드 법칙 (Vegard's law)을 만족한다. 그림 3은 코-스퍼터링에 의해 증착된 Cu-Ni 박막의 Ni의 중량조성비에 따른 (111)면의 면간거리(d-spacing) 변화를 보여주고 있다. 이중타겟을 이용하여 증착된 Cu-Ni 박막의 경우, Ni 함량이 증가함에 따라 면간거리가 감소하는 경향을 보여주고 있으나, 전체적으로 베가드 규칙에 따르지 못하고 벗어나는 경향을 보여주고 있다. 한편 NoC 타겟을 사용하여 증착한 Cu-Ni 박막은 베가드 규칙에 매우 근접하고 잘 따르는 경향을 보여주고 있다. 2원합금박막에서 면간거리가 베가드 규칙에서 벗어나는 경우로는 상호고용도가 낮은 경우에 발생되고 있는 것으로 알려져 있다.^[1-3] 그러나, Cu-Ni계는 앞서 언급한 것과 같이 전 조성범위에서 고용이 가능한 2원 합금계이기 때문에 이중타겟에 의해 증착된 박막이 베가드 규칙에서 벗어나는 이유는 다른 측면에 있다고 본다. 스퍼터링 증착된 합금박막에서 특정방향의 면간거리를 변화시키는 다른 원인은 박막에 내부응력이 작용되는 경우이다. 이러한 견해가 가능한 것은 이중타겟으로 증착된 박막을 200°C에서 3시간 정도 열처리하였을 때, 그림 3에 첨부한 결과와 같이 면간거리가 베가드 규칙에 보다 근접하였기 때문이다. 이때 Cu와 Ni의 조성변화는 거의 없었으며, 베가드 규칙에 의한 면간거리 값보다 큰 결과를 얻게 된 것으로 보아 기판과 수직인 방향으로 압축응력이 발생된 것을 식(1)을 통하여 알 수 있었다.^[4]

$$\sigma = \left(-\frac{E}{2\nu} \right) \left(\frac{d-d_0}{d_0} \right) \quad (1)$$

여기서 E는 박막의 영률 (Young's modulus), ν 는 포아송 비 (Poisson's ratio), 그리고 d 및 d_0 는 각각 증착된 박막과 스트레스가 없는 박막의 면간거리이다.

타겟의 구성형태에 따라 그림 3과 같이 면간거리에 차이가 나는 이유는 기판에 도달한 원자들(adatoms)의 이동도 (mobility) 차이에 의한 것으로 사료된다. 이중타겟을 사용하는 경우, 기판 근처에서 양쪽의 타겟으로부터 발생된 플라즈마가 중첩되는 영역이 형성되는데, 이 영역에서 스퍼터링된 원자들의 잦은 충돌에 의해 에너지가 감소되어 NoC 타겟을 사용하는 경우보다 원자들의 이동도가 훨씬 낮아지게 되고, 원자들이 격자자리 (lattice site)를 찾아가지 못하기 때문에 내부응력이 발생된 것으로 사료된다.^[5] 또한, slide glass 위에 증착된 Cu-Ni 박막은 두가지 타겟 구성 방법 모두, 그림 4에서 보여주는 바와 같이 면심입방체 구조의 제일 층전면인 (111)면으로 증착되었는데, 이는 (111)면이 에너지가 낮기 때문이다. 또한 Ni의 함량 증가에 따라서 배향특성의 변화는 없었으나 Ni 함량이 증가할수록 결정립 (crystallite) 크기(D)가 작아지는 것으로 보아 결정성이 감소함을 알 수 있었다. 결정립의 크기는 반가폭(FWHM) 값을 식(2)의 Scherrer식^[6]에 대입하여 계산하였다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

여기서 B는 회절피크의 반가폭(FWHM, rad)이며, λ 는 사용된 X선의 파장(CuK α = 1.5406 Å)이다. Ni 함량의 증가에 따른 결정성의 감소는 Cu 및 Ni을 동시에 스퍼터링하는 경우 10¹²K/sec의 큰 유효 냉각속도로 말미암아 불균일 핵 생성 자리의 증가가 결정립의 성장을 방해하였기 때문으로 생각된다.^[1]

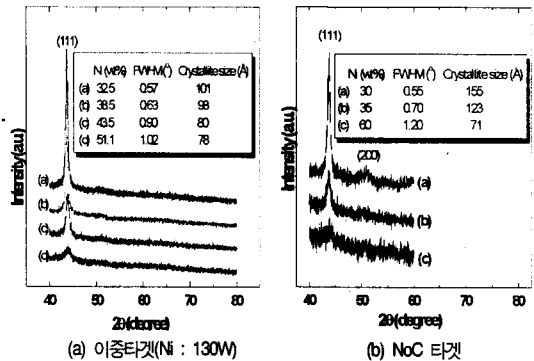


그림 4 두가지의 다른 타겟구성방법을 사용하여 증착한 Cu-Ni 박막에서 Ni 함량변화에 따른 박막의 배향특성 및 결정립 크기 변화

Cu-Ni 박막의 구조적 물성이 전기적 비저항에 어떠한 영향을 미치는가를 살펴보기 위하여 각 타겟의 구성방법에서 Ni 함량에 따른 비저항의 변화를 관찰하였는데, 그림 5에 나타난 바와 같이 이중타겟을 이용하여 증착한 박막의 경우, Ni 함량의 변화에 따라 벌크에서 나타나는 결과의 경향과 유사하지 않았다.

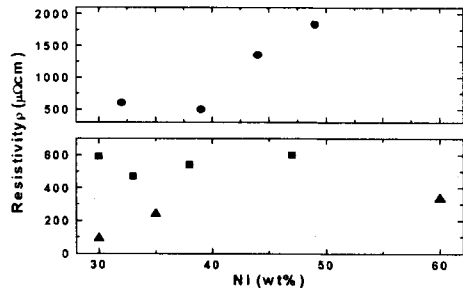
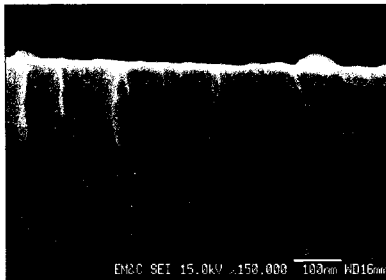
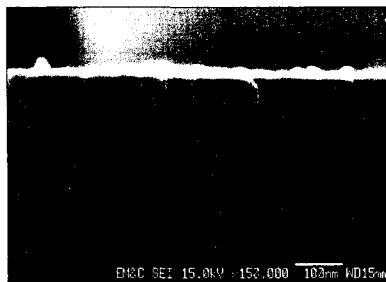


그림 5 두가지의 다른 타겟구성방법을 사용하여 증착한 Cu-Ni 박막에서 Ni 함량변화에 따른 비저항 변화 (●, ■: 이중타겟, ▲: NoC타겟)

이러한 현상은 Ni의 함량에 따른 비저항의 변화 때문으로 생각할 수 있으나, 본 연구의 경우에는 일정한 경향이 나타나지 않고 비저항의 변화가 비교적 큰 것으로 보아, 박막의 주상구조(columnar structure)로의 성장에 의한 경계 결합과 다른 내부결합에 의해 나타난 결과에 의한 것으로 예상된다. 전체적으로 비저항이 큰 이유도 결합의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 이를 판단하기 위해 박막의 단면을 FE-SEM으로 분석한 결과, 그림 6과 같이 이중타겟으로 증착한 박막은 비교적 잘 정렬된 주상구조의 형태이나, NoC 타겟의 경우에는 뚜렷한 주상구조의 형상을 갖고 있지 않고 이중타겟의 경우보다 치밀한 단면형상을 나타내었다. 일반적으로 금속박막이 주상구조로 증착된 경우, 기둥간의 경계에 수분이나 산소 등의 흡착이 용이하기 때문에 비저항을 증가시키는 요인으로 많이 알려져 있는데,^[7] 이러한 불순물의 흡착과 경계에서의 산화 등이 비저항을 높이는 역할을 한 것으로 판단된다.



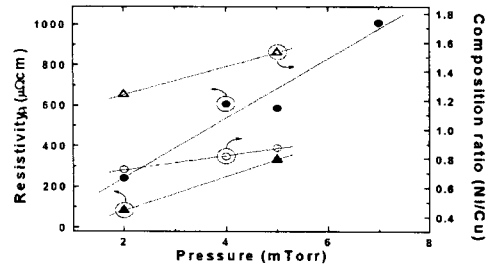
(a) 이중타겟 : Ni 40wt%



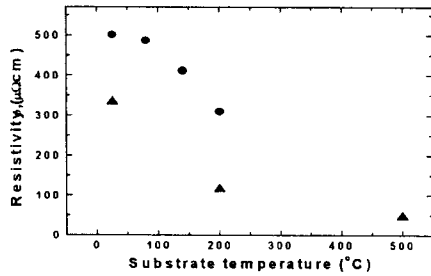
(b) NoC타겟 : Ni 30wt%

그림 6. 두가지의 다른 타겟구성방법을 사용하여 증착한 Cu-Ni 박막의 단면 FE-SEM 사진

Cu-Ni 박막 증착시 증착압력과 기판온도가 타겟구성에 따른 실험에서 어떠한 구조적 특성변화를 발생시키는지 알아보았다. 그림 7은 증착압력과 기판온도에 따른 비저항 변화를 나타낸 것이다. 우선 증착압력이 변화함에 따라 두가지 타겟 구성방법 모두, Ni/Cu의 조성비가 변화하였는데, 이는 증착압력이 낮아지면 플라즈마의 전류를 유지하기 위해 타겟의 전압이 증가하게 되어 스퍼터링 수율이 높은 Cu가 Ni보다 많이 스퍼터링되었기 때문이다. 그리고 압력이 낮아질 때 비저항이 감소하는 경향은 Cu 함량의 증가와 더불어 원자들의 이동도가 증가했기 때문으로 사료된다. 또한, EDAX 분석결과 기판온도의 증가에 따른 박막내 Cu와 Ni의 조성비 변화는 거의 없었으며, 온도 증가에 의한 원자 이동도의 증가에 의해 비저항이 감소된 것으로 사료된다. 그리고, 박막의 단면 형상관찰로부터 압력감소 및 기판온도 증가에 따라 박막이 더욱 치밀화되는 현상도 확인할 수 있었다.



(a) 압력 vs. 비저항



(b) 기판온도 vs. 비저항

그림 7. 증착압력 및 기판온도 변화에 따른 비저항 변화 (●, ○: 이중타겟, ▲, △: NoC타겟)

3. 결론

코-스퍼터링에 의한 Cu-Ni 합금박막 증착시 타겟의 구성 방법에 따라 박막의 결정구조, 박막의 형상 등의 구조적, 전기적 물성을 비교 분석하였다. 전반적으로 이중타겟으로 증착한 박막이 NoC 타겟을 이용한 경우보다 물성이 저하되는 것으로 나타났다. 이중타겟으로 증착한 경우, 원자들의 이동도 저하에 의해 내부응력이 존재하고, 잘 정렬된 주상구조로의 성장으로 인해 상대적으로 비저항이 높게 나타났다. 이는 이중타겟에 의한 박막 증착시 플라즈마의 중첩이 발생하고 그 영역에서 원자간의 충돌에 의해 원자 에너지의 감소가 결국 원자의 이동도 감소를 야기하기 때문이며, 이러한 물성 변화는 증착압력 및 기판온도에 따른 물성 분석 결과를 통해서도 확인할 수 있었다.

본 연구는 한양대 전자재료 및 부품 연구센터의 연구장비 지원과 98 전력기술 기초연구(98-078)의 지원에 의해서 수행되었음.

[참고문헌]

- [1] 이성래 등 "동시증착한 Cu-Co 미세입상 합금박막의 구조적 물성," 대한금속학회지, Vol. 33, No.5, p.585, 1995.
- [2] A.N. Pohorily, et al., "Composition dependance of transport properties in Co-Cu granular films," J. of Magnetism & Magnetic Materials, 196-197, p.43, 1999.
- [3] H. Zaman, et al., "Magnetoresistance effect in Co-Ag and Co-Cu alloy films prepared by electrodeposition," J. Electrochem. Soc., Vol.145, No.2, p.565, 1998.
- [4] M.M. Yang, et al., "Rf-diode sputtered permalloy film," J. Appl. Phys., Vol.66, No.8, p.8739, 1989.
- [5] R.F. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coatings, (2nd ed., Noyes Pub., pp. 706-707, 1994.)
- [6] B.D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, (2nd ed., Addison-Wesley, p.102, 1978.)
- [7] Donald M Mittox, Handbook of physical vapor deposition(PVD) processing, (Noyes Pub., p. 503, 1998.)