

# 증착 조건이 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> 박막과 Pt박막의 물성 및 응력 변화에 미치는 영향

이 재 석 · 박 종 완  
한양대학교 공과대학 금속공학과

Effects of deposition conditions on physical properties and stresses of (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> and Pt thin films

Jae-Suk Lee and Jong-Wan Park  
Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791  
\*Korea Electronics Technology Institute

초 록 박막 공정 및 마이크로머시닝(micromachining) 기술에 의해 제작되는 마이크로 가스 센서는 고온 동작이 필수불가결하며 이 때 안정된 출력을 얻기 위해서 센서 저항 변화에 영향을 줄 수 있는 응집화 현상이 발생하지 말아야 한다. 본 연구에서는 고온 동작시 응집화의 구동력으로 작용하는 여러 요소중의 하나인 응력(stress)을 줄이기 위해서 인가 전력 밀도, 기판 온도, 증착 압력 등을 증착 변수로 하여 증착 조건이 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> 박막과 Pt박막의 제반 물성 및 응력변화에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> 박막의 증착 속도와 굴절을 값은 O<sub>2</sub> 분압과 기판 온도가 증가할수록 감소하였으며 응력은 O<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 인장에서 압축으로 전환된 후 증가하였다. Pt 박막의 경우, 인가 전력이 증가할수록 공정 압력이 감소할수록, 기판 온도가 감소할수록 증착 속도는 증가하였으며 전기 비저항은 감소하였다. Pt 박막의 응력은 인가 전력이 증가할수록, 공정 압력이 증가할수록, 기판 온도가 증가할수록 압축에서 인장의 방향으로 전환된 후 증가하였으며 박막의 전기비저항 및 증착속도에 크게 의존하는 것으로 분석되었다.

**Abstract** Using semiconductor processes and micromachining techniques, micro sensor devices have been fabricated. Thin film catalytic micro gas sensor or temperature sensor is one of those operated at elevated temperatures. So it is required to have good stability without changing resistance by vaporization or agglomeration of thin films during device operation. Stress is one of the main factors that affect the driving force for agglomeration of thin film heater at elevated temperatures. This paper reports the effects of deposition conditions on various properties including stress behavior of reactively sputtered (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> thin films and sputtered Pt films. Deposition rate and refractive index of (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> thin films were decreased with increasing the partial oxygen pressure and substrate temperature. Stresses were transferred from compressive to tensile states at early stages, then increased with increasing the partial oxygen pressure. In the case of Pt films, the deposition rate was increased and electrical resistivity was decreased with increasing the applied power density, decreasing the operation pressure and increasing the substrate temperature. The stress of Pt film was transferred from compressive to tensile state, then increased with the applied power density, operation pressure and substrate temperature. It was shown that the stress of Pt films depend on their resistivity and deposition rate.

## 1. 서 론

각종 기기의 경박 단소화에 따라 각종 센서

기기도 반도체 공정과 마이크로머시닝 기술을 응용하여 마이크로화되어 가고 있다. 이중 고온 동작이 요구되는 가스센서는 최근 빈번하

고 있는 가스 누출 및 폭발사고로 인해 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 특히 접촉연소방식의 가스센서는 LNG 및 LPG의 주성분인 탄화수소에 대한 선택성이 우수하여 관심이 집중되고 있다<sup>1-4)</sup>. 접촉 연소식 마이크로 가스 센서는 크게 촉매 부분과 열원체 부분 및 마이크로머시닝을 이용한 membrane 과 Si 기판 부분으로 구성되어 있으며 고온동작에서 안정적이고 지속적인 감도 특성을 유지하기 위해서 고온 동작시 저항 변화에 영향을 줄 수 있는 휘발이나 응집화 현상이 발생하지 말아야 한다. 이러한 응집화 현상의 구동력은 증착된 박막의 온도증가에 따른 체적 에너지에 대한 표면 에너지 비의 증가와 박막내 응력(stress)이다. 본 연구에서는 이러한 응력을 줄이기 위해서 인가 전력 밀도, 기판 온도, 증착 압력등의 증착 조건이 마이크로 가스 센서에서 접착력 향상 중간층(adhesion promoting layer: APL)으로 쓰여진 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> 박막<sup>5)</sup>과 저항 열원체로 쓰여지고 있는 Pt 박막<sup>1-4)</sup>의 제반 물성 및 응력변화에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

일반적으로 박막의 응력은 크게 2가지 원인에 의해서 발생된다. 첫 번째로 결정 격자(crystal lattice)의 변형(distortion)에 의한 진성 응력(intrinsic stress)이며 두 번째로 증착막과 기판과 증착막 사이의 열팽창 차이로 인한 열 응력이다<sup>6)</sup>. 열 응력은 이해하기 쉬우나 진성 응력은 다소 복잡한 성질을 갖는데 다음과 같은 여러 원인이 있다. 첫째로 증착막과 기판 사이의 격자 상수 차이에 의한 필연적인 계면 변형(interface distortion), 둘째로 증착시 완전한 규칙의 무변형(strain free) 격자에 함유되는 불순물, 셋째로 무결합 박막 형성에 필요한 충분한 시간을 허락하지 않는 빠른 막 성장 속도, 넷째로 sputter의 경우 impinging 된 원자나 이온들에 의한 이미 증착된 원자들의 변위(displacement)등이 있다. 이러한 응력의 기본적인 측정 방법으로 X-Ray Diffraction(XRD)을 이용해 왔으나 본 실험에서는 기판에 대한 증착막의 상대적 곡률 반경을 레이저로 측정함으로써 응력값을 계산하였다.

## 2. 실험 방법

비저항 5-10 $\Omega$ cm의 p-type (100) Si wafer를

buffered HF(NH<sub>4</sub>F : HF=9 : 1) 용액을 이용하여 30초간 자연 산화막을 제거하고 DI water로 세정한 후 기판온도 800°C, dichlorosilane(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)와 NH<sub>3</sub>의 가스 혼합비 1:3의 증착 조건으로 LPCVD를 이용하여 두께 6000Å의 SiN<sub>x</sub>막을 증착시켜 기판을 준비하였다.

준비된 기판위에 E-beam evaporation을 이용하여 100Å의 Si를 증착한 후에 Al target을 reactive sputtering시켜 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>막을 Si기판과 열원체 사이의 APL로써 얻었다. 이때 증착조건으로 인가전력은 1.65W/cm<sup>2</sup>으로, 공정 압력은 5x10<sup>-3</sup>torr로 고정하였으며 기판 온도는 200, 400, 600°C로, O<sub>2</sub>와 Ar가스의 혼합비는 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5로 변화시키면서 실험하였다. 이렇게 해서 얻은 시편은 두께와 굴절율을 측정후 Tencor사의 FLX 2320 stress measurement system을 이용하여 670nm의 파장의 레이저로 기판에 대한 박막의 상대적 곡률을 측정하여 박막응력  $\sigma_f$ 를 계산하였으며 아래에 그 관계식을 나타내었다<sup>7)</sup>.

$$\sigma_f = [E_s t_s^2] / [6(1-\nu)tR]$$

여기서 E<sub>s</sub>,  $\nu$ , t<sub>s</sub>는 각각 기판의 Young's modulus, Poisson's ratio 및 두께이고 t<sub>f</sub>는 증착막의 두께, R은 측정된 곡률 반경이다.

위에서 얻은 APL위에 다시 Pt막을 dc sputtering으로 증착시켰다. 이때 증착 조건으로 인가 전력을 4.94, 9.87, 14.8, 19.74W/cm<sup>2</sup>으로, 공정 압력을 1x10<sup>-3</sup>, 5x10<sup>-3</sup>, 1x10<sup>-2</sup>, 5x10<sup>-2</sup>, 1x10<sup>-1</sup>torr로, 기판 온도를 상온에서 100, 200, 300, 400, 500, 600°C로 변화시켜 가면서 실험하였다. APL의 경우와 동일한 방법으로 두께와 응력을 측정하고 4 point probe법으로 비저항을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

O<sub>2</sub> 함량과 기판 온도 변화에 따른 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> 박막의 두께 변화를 Fig. 1에 나타내었다. O<sub>2</sub> 함량이 0인 순수 Ar 플라즈마에서의 증착 속도에 비해 O<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 급격한 증착 속도의 저하를 나타내었다. 이는 Al target 표면이 플라즈마내의 O기와 결합하여 표면 산화막을 형성하기 때문으로 알려져 있다. 이러한 현상은 기판 온도가 증가함에 따라 더욱 두드러지며 이는 기판 온도가 증가함에 따

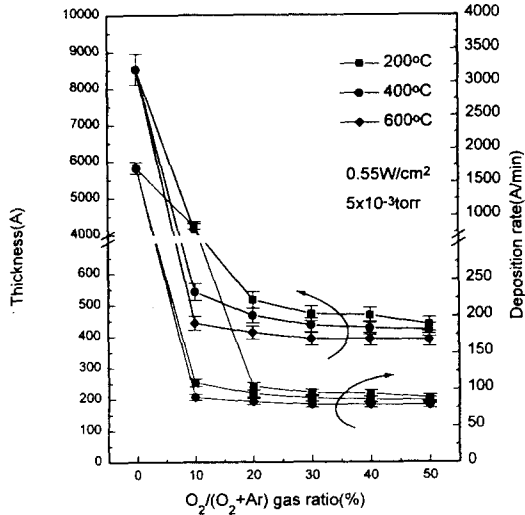


Fig. 1. Thickness and deposition rate variations of reactively sputtered (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> films as function of O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar) gas ratio.

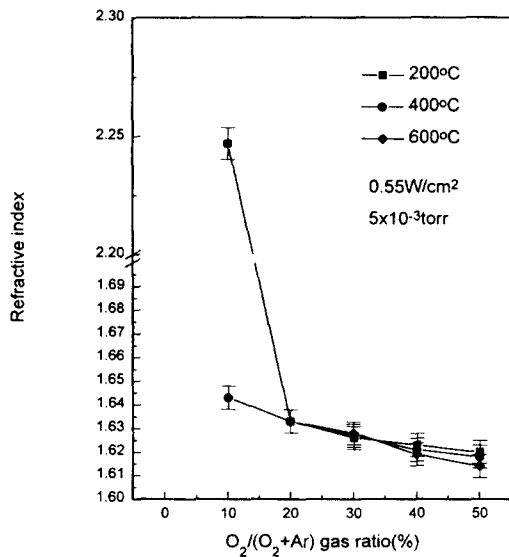


Fig. 2. The effect of O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar) gas ratio on refractive index of reactively sputtered (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> films.

라 발생하는 열 에너지가 Al-O 결합을 촉진시키기 때문으로 생각된다. Fig. 2에 O<sub>2</sub> 함량과 기판 온도 변화에 따른 굴절율 변화를 나타내었다. 결정상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 굴절율은 그 구조와 상태에 따라 1.65에서 1.77 사이의 값을 갖는다<sup>7)</sup>. O<sub>2</sub> 함량이 적은 10%의 경우 200°C의 기판 온도에서는 2.2가 넘는 굴절율 값을 보였는데 이는 Al의 산화가 완전히 이루어지지 않았기

때문으로 생각이 된다. 그러나 같은 O<sub>2</sub> 함량에서 기판 온도를 400°C와 600°C로 올렸을 때 굴절율을 값은 1.643 정도로 떨어졌다. O<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 굴절율의 값은 다소 감소하는 경향을 보였다. 결정상 SiO<sub>2</sub>의 굴절율 값은 1.42에서 1.83의 값을 가지나 비정질 박막상의 굴절율 값은 1.4 정도이기 때문에 하지층에 있는 Si이 reactive sputtering시 Al과 동시에 산화되면서 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>의 형태로 되어 굴절율 값이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 중간값을 갖게 된 것으로 여겨진다. 실제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 혼합상인 Sillimanite, Andalusite, Cyanite, Mulite 등의 굴절율은 1.638에서 1.66 정도의 값을 가지며<sup>8)</sup> 열역학적으로도 이들 상은 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 안정상이기 때문에 쉽게 생성된다<sup>9)</sup>. 기판 온도가 증가함에 따라 이러한 현상이 확실히 나타나는 것은 Al과 Si이 상호 확산하면서 산화될 수 있는 구동력이 충분히 공급되었기 때문일 것으로 생각된다.

Fig. 3은 O<sub>2</sub> 함량과 기판 온도 변화에 따른 응력 변화를 나타낸 것이다. O<sub>2</sub>:Ar 가스 비율이 1:9인 경우 기판 온도에 따라 응력값은 큰 차이를 보였는데 굴절율값으로부터 완전 산화가 이루어지지 않았으리라고 생각되는 200°C의 경우 인장 응력(tensile stress)을 나타냈으나 400°C의 경우 비교적 큰 압축 응력(compressive

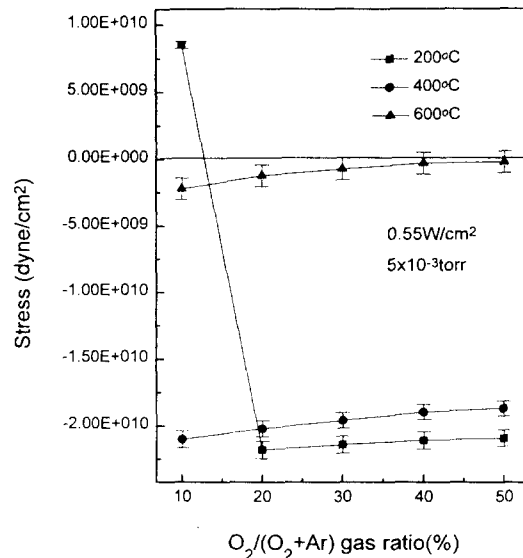


Fig. 3. Stress variation of reactively sputtered (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> films as function of O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar) gas ratio and substrate temperature.

stress)을 600°C의 경우 상대적으로 작은 값의 압축 응력을 나타내었다. O<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라 400°C와 600°C의 경우는 다소 응력이 감소하는 경향을 보였으나 200°C의 경우 O<sub>2</sub>함량 10%에서 20%로 변할 때 갑자기 인장 응력에서 매우 큰 압축 응력을 나타냈다. 이는 기관 온도가 충분치 않을 경우 Al과 Si이 상호 확산할 때 완전히 substitutional state에 존재하지 못해 큰 압축 응력을 지니게 된 것으로 생각된다. 20% 이상의 O<sub>2</sub>함량에서 기관 온도가 증가하여 Al과 Si이 완전히 상호 확산하여 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> 형태의 산화물이 되면 전반적으로 응력은 줄어드는 것으로 보이나 단순히 기관온도 증가에 따른 박막 밀도 증가 및 결함의 제거 등에 의해서도 기인될 수도 있으므로 추후 계속되는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 4에 dc magnetron sputtering법으로 증착시킨 백금 박막의 인가 전력 밀도에 따른 증착 두께, 증착 속도, 전기 비저항 및 응력의 변화를 나타내었다. 인가 전력 밀도가 증가함에 따라 증착 속도는 직선적으로 증가하는 일반적인 dc sputtering 특성을 보였다. 또한 인가 전력 밀도가 증가할수록 전기 비저항은 감소하고 응력은 압축에서 인장으로 바뀌면서 증가하는 경향을 보였는데 다른 증착변수인 공정 압력과 기관

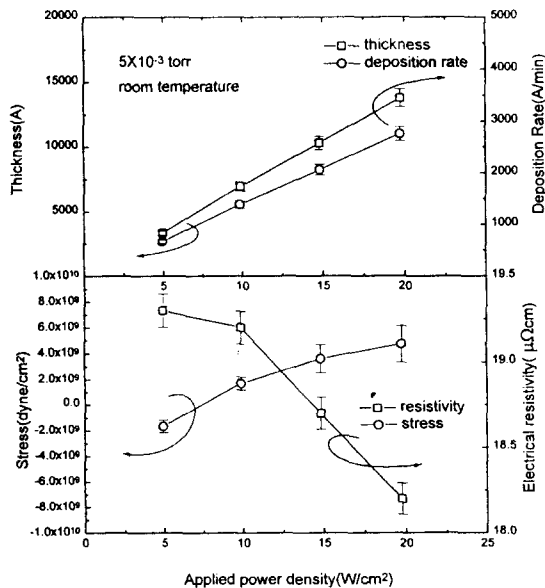


Fig. 4. Thickness, deposition rate, stress and resistivity variations of sputtered Pt films as a function of applied power density.

온도에 비해서 영향이 그다지 크지 않았다. Sputtering막의 응력 변화에 대한 Wagner<sup>10)</sup>의 연구 및 Sun<sup>11)</sup> 등의 연구에 의하면 인가 전력이 증가함에 따라 응력은 인장에서 압축의 방향으로 전환되었다. 그러나 Hoffman등<sup>12)</sup>의 sputtering막의 응력 변화에 대한 실험 결과에 의하면 본 실험 결과와 마찬가지로 인가전력이 증가에 따라 응력은 압축에서 인장으로 전환되었다. 또한 Hoffman등<sup>12)</sup>과 Sinha등<sup>13)</sup>의 실험결과에 의하면 두께가 증가하면 응력이 압축의 방향으로 증가한다. 그러나 Wagner등의 전력원은 rf diode인데 반해 Hoffman등은 본 실험과 같은 dc magnetron이었으며 공정압력도 Wagner의 경우가 약 10배 정도로 컸다. 이와 같이 인가 전력 변화에 따른 응력 변화에서 실험 결과가 다르게 나오는 것은 sputtering시의 다른 여러 조건의 종합적인 결과에 따라 응력이 변화하기 때문인 것으로 생각이 된다. 이와 같이 인가 전력이 증가하면 sputtering된 particle의 에너지가 증가하여 기증착된 박막을 조밀화시키기도 하지만 결함도 발생시킬 수 있으며 증가되는 증착 속도로 인해서 박막내의 원자들이 이동할 시간적 여유를 주지 않기 때문에 오히려 느슨한 구조가 생성될 수 있다. 그러므로 본 실험에서도 박막의 증착 속도가 표면 확산 속도보다 커서 느슨한 구조가 형성되었을 것으로 예상되나 다른 data들과 비교해 볼 때 전반적으로는 인가전력 변화에 따른 응력 변화는 다른 변수에 크게 의존하며 그 변화폭이 작다는 결론을 본 실험에서도 얻을 수 있었다.

Fig. 5에 공정 압력에 따른 증착 두께, 증착 속도, 전기 비저항 및 응력 변화를 나타내었다. 공정 압력이 증가함에 따라 1mtorr와 5mtorr에서는 큰 변화가 없었으나 10mtorr이상에서는 압력이 증가함에 따라 증착 radical의 mean free path가 짧아짐에 따라 증착 속도는 감소하였다. 공정 압력이 증가함에 따라 박막의 전기 비저항은 증가하였고 응력도 인장의 방향으로 증가하였다. 이는 Hoffman등<sup>12,14,15)</sup>의 결과와 일치한다. 이와 같이 공정압력이 증가함에 따라 응력이 압축의 방향으로 커지는 이유는 Hoffman등<sup>14)</sup>이 제시한 바와 같이 낮은 압력이 sputtering된 원자의 mean free path를 증가시키고 더욱 큰 에너지를 갖는 inert gas atom의 상태로 만들기 때문이다.

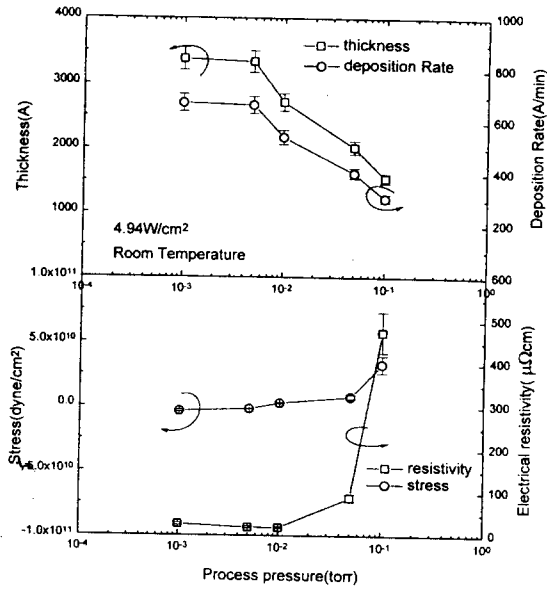


Fig. 5. Thickness, deposition rate, stress and resistivity variations of sputtered Pt films as a function of process pressure.

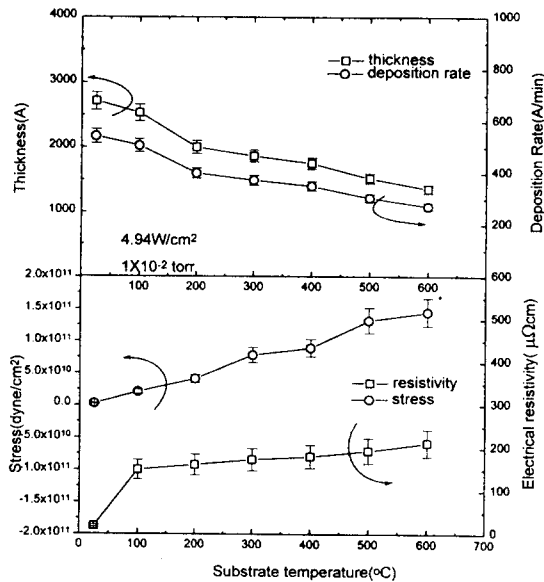


Fig. 6. Thickness, deposition rate, stress and resistivity variations of sputtered Pt films as a function of substrate temperature.

Fig. 6에 기판 온도 변화에 따른 증착 두께, 증착 속도, 전기 비저항 및 응력 변화를 나타내었다. 기판 온도가 증가함에 따라 증착 속도는 감소하는 경향을 보였는데 이는 박막의 조밀화에 기인하는 것으로 생각되며 고온의 경우 re-evaporation의 효과도 발생되었을

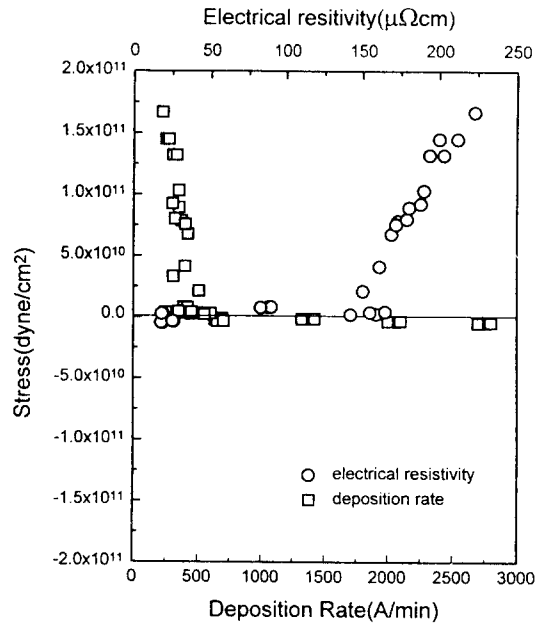


Fig. 7. Stress variation of sputtered Pt films as a function of resistivity and deposition rate.

것으로 생각된다. 기판 온도가 증가함에 따라 증착된 박막의 전기 비저항은 증가하였고 응력도 인장의 방향으로 증가하였다. 기판 온도가 증가하며 박막의 annealing과 diffusion 등에 의해 박막이 치밀해짐에 따라 전기 비저항이 낮아질 것으로 예상되었으나 반대의 결과가 나왔으며 응력 변화에 있어서도 전기 비저항 증가에 따라 같이 증가하였다. 이는 진성 응력 효과보다도 고온에서 상온까지 시편의 온도가 변할 때 생성된 기판과 증착막 사이의 열팽창계수 차이에 의한 열응력 효과가 더욱 크게 나타났기 때문인 것으로 보인다.

이와 같은 결과들을 분석해 보기 위해 Fig. 7과 같이 증착 속도와 전기 비저항의 함수로서 박막의 응력 변화를 나타내었다. 증착 속도가 500 Å/min 이하일 때 또 전기 비저항이 150 μΩcm 이상이 될 경우에 박막의 응력은 인장의 방향으로 크게 증가하는 것을 알 수가 있었다. 이는 증착 속도가 작아 인장 응력이 형성되면 박막이 느슨한 구조를 가지게 되므로 공공이나 계면 등의 전자들이 산란되거나 포획되는 site가 증가하여 전기 비저항이 증가하는 것으로 보인다. 본 실험의 결과에서 압축 응력쪽의 결과를 충분히 얻지 못했기 때문에 전기 비저항이 응력의 절대치에 비례한다고는 단정지을 수는 없으나 압축응력이 매

우 커져서 전자 산란에 기여할 수 있는 결함이 많이 생성되면 전기 비저항은 증가하기 때문에 전기 비저항과 응력의 절대치는 함수 관계를 가지는 것으로 생각된다.

이외에도 박막의 응력은 기판 bias 및 이에 따른 gas incorporation과 후속 열처리 등에 의해 매우 민감하게 변하는 것으로 보고되고 있으므로<sup>16~19)</sup> 이에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

reactive dc magnetron sputtering시킨 (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>막과 그위에 dc magnetron sputtering으로 증착한 Pt막의 물성과 응력을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>박막의 증착 속도와 굴절율 값은 O<sub>2</sub>분압이 증가할수록 기판 온도가 증가할수록 감소하였다.

2) (Al, Si)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>박막의 응력은 O<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 200°C에서 O<sub>2</sub>분압이 10%에서 20%로 변할 때 인장에서 압축으로 급격한 전환이 이루어진 후 감소하였으며 400°C와 600°C의 경우는 10%에서부터 압축 응력값을 보이다가 서서히 감소하였다.

3) Pt 박막의 증착 속도와 전기 비저항은 인가 전력이 증가할수록 공정 압력이 감소할수록 기판 온도가 감소할수록 증가하였다.

4) Pt 박막의 응력은 인가 전력이 증가할수록 공정 압력이 증가할수록 기판 온도가 증가할수록 압축에서 인장의 방향으로 전환된 후 증가하였으며 박막의 전기 비저항과 증착 속도에 의존하는 것으로 나타났다.

5) 본 실험을 통해 마이크로가스센서에 응용이 가능한 저응력의 APL막과 Pt막을 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. F.Nuscheler, Sensors and Actuators, 17 (1989)593
2. M.Gall, Sensors and Actuators B, 4 (1991)533

3. A.W.van Herwaarden, P.M.Sarro, J.W. Gardner, P.Bataillard, Digest of Technical Papers 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducer'93), (1993)411
4. P. Krebs and A. Grisel, Sensors and Actuators B, 13(1993)555
5. 이재석, 박효덕, 신상모, 박종완, 한국재료학회지, 6(1996)204
6. J. Smith, "The Basics of Thin films", MRC
7. J.C. Bravman, W.D. Nix, D.M. Barnett, D.A. Smith, "Thin films: Stresses and Mechanical properties", MRS, 1989, Pittsburgh, Pennsylvania
8. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, 70th edition
9. I. Barin, Thermodynamical data of pure substances, VCH weinheim, 1989
10. R.S. Wagner, A.K.Sinha, T.T.Sheng, H.J. Levinstein and F.B.Alexander, J. Vac. Sci. Technol., 11, 582, 1974
11. R.C.Sun, T.C.Tisone and P.D.Cruzan, J. Appl. Phys., 46, 112, 1975
12. D.W.Hoffman and J.A.Thorton, Thin Solid Films, 45, 117, 1978
13. A.K.Sinha and T.T.Sheng, Thin Solid Films, 48, 117, 1978
14. D.W.Hoffman and J.A.Thorton, Thin Solid Films, 45, 387, 1977
15. J.A.Thorton and D.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Techno. 14, 164, 1977
16. D.M.Mattox and G.J.Kominiak, J. Vac. Sci. Technol., 9, 528, 1972
17. A.G. Blachman. Metall. Trans., 2, 699, 1971
18. M. Laugier, Thin Solid Film, 79, 15, 1981
19. P.M. Alexander and R.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Technol., 9, 528, 1972