

Sputtering 법으로 제조된 TaN_x 박막의 제조조건에 따른 전기저항 변화

최용락·김선화
순천향대학교 재료공학과

The Effect of the Processing Conditions on the Electrical Resistivity of Tantalum Nitride Thin Film Coated by the Reactive Sputtering

Yong-Lak Choi and Sun-Hwa Kim

Dept. of Materials Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745

(1997년 7월 16일 받음, 1997년 10월 15일 최종수정본 받음.)

초 록 현재 전기, 전자, 우주, 자동차, 무기 등의 여러 분야에서 응용되고 있는 TaN_x 다층박막저항체의 특성을 개선하기 위하여 magnetron sputtering법으로 TaN_x 박막을 제조한 후, 온도와 질소분압에 따른 전기저항 및 TCR 특성 변화를 조사하였고, 미세조직이 이들 전기적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위해 상분석과 morphology를 관찰하였다. 그 결과, TaN_x을 코팅한 박막의 전기저항은 N₂/Ar이 0.4 이상에서, 금속전도특성에서 이온전도특성으로 변화하였으며, Cr이 TCR 효과를 안정시키는 역할을 하여 TaN_x/Al₂O₃보다 TaN_x/Cr/Al₂O₃ 박막의 TCR 특성이 더 안정하게 나타났다. 또한 TaN_x/Al₂O₃ 박막과 TaN_x/Cr/Al₂O₃ 박막의 경우 모두 N₂/Ar이 0~0.4 정도에서 TCR 효과에 좋은 특성을 나타내었다. X-선 회절 실험 결과 N₂/Ar비가 1일 경우에 TaN_{0.8}이 생성되었고, 분압이 증가함에 따라 비정질이 생성되었다. morphology가 N₂/Ar이 증가함에 따라 입자의 모양이 불연속 아일랜드 형태로 변화하였으며, 이것은 질소분압에 따른 전기저항 변화와 일치하였다.

Abstract The tantalum nitride thin film has been developed for the electronic resistors and capacitors. Two kinds of multilayers of the tantalum nitride-alumina and the tantalum nitride-chromium-alumina were fabricated for this research by the reactive magnetron sputtering process. The electrical characteristics of the tantalum nitride thin film were changed from metallic to ionic property as the nitrogen gas ratio was increased. TCR of the tantalum nitride-alumina thin film was stabilized by the chromium layer. The desirable TCRs of the tantalum nitride-alumina film and the tantalum nitride-chromium-alumina film were achieved when the ratio of nitrogen gas to argon gas was below 0.4. As the ratio of nitrogen gas was increased, the morphology of the layer was changed to a discontinuous island particle. At the constant ratio of nitrogen, the particle shape was practically independent of the process working time.

1. 서 론

산업이 고도화되면서 첨단기술 분야에 대한 관심이 집중되고 있으며, 고부가가치 제품생산을 통하여 국제 경쟁력에서 우위를 차지하려는 노력이 활발히 진행되고 있다. 저항체는 모든 산업분야, 즉 전기·전자·우주·자동차·무기분야 등에서 매우 중요한 부품이며, 산업이 고도화됨에 따라 고기능·고정밀 저항체를 요구하게 된다. 고기능·고정밀 저항체를 개발하기 위해서는 저항체에 사용되는 재료의 특성이 적합하여야 하는데, 이들의 요구 특성은 비저항치가 크고, 저항온도계수가 작아야 하며, 사용분위기에서 화학적으로 안정하여야 한다. 또한 박막제조가 용이하여야 하며, 화학조성이 정확하게 제어될 수 있어야 한다. 이러한 저항체의 개발은 전기·전자 제품의 고도화뿐만 아니라, 미사일 등의 무기 분야에도 급속한 발전을 꾀할 수 있어 매우 중요한 분야로 대두되고 있다.

현재 첨단 산업분야인 전자부품, 반도체부품, 광학부품 등의 제조에는 플라즈마 코팅기술이 많이 이용되고 있으며,

플라즈마 코팅기술에는 sputtering법, ion plating법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법¹⁾ 등이 있다. 이들 방법은 밀착력, 증착속도, 증착재료등 원하는 목적에 부합되는 방법이 각기 선택되어 생산현장에서 사용되고 있다. 이 중 sputtering법이 가장 많이 응용되고 있는 분야는 전자산업 분야이며, 저온에서 증착과정을 수행할 수 있고 화학양론비를 정확히 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 계면확산이 문제가 되는 전자재료용 박막제조에 매우 적합하다^{2,3)}. 따라서 현재 새로운 저항체 재료로 각광을 받고 있는 TaN_x, Cr-SiO₂, Cr-MgF₂ 등의 재료 중 저항치가 크고, TCR(Temperature Coefficient of Resistivity)이 작으며, 박막제조시 재현성이 우수하고, 화학성분의 정확한 제어가 가능하여, 세계 각지에서 활발한 연구 대상이 되고 있는 TaN_x을 선정하여, reactive sputtering법⁴⁾으로 TaN_x을 코팅한 후 재료의 물성을 조사하고자 하였다.

도체에서 온도가 증가할 경우, 전도전자가 산란을 받아 전기저항은 증가하게 되며, 반도체에서는 이온전도가 증가하기 때문에 저항이 감소하게 된다. 이것이 저항체의 TCR

로 관측되는 것으로, 온도가 증가 또는 감소에 따라 물질의 비저항이 변화하는 것을 말한다. TaNx을 sputtering법으로 코팅할 때, 질소의 분압에 따라 Ta, TaN, TaN_{0.1}, Ta₂N, TaN_{0.8} 등의 화합물이 형성될 수 있고 이들 화합물에 의하여 비저항치와 TCR이 변화한다는 연구결과^{5,6)}가 있지만, 정확한 결정구조의 해석과 미세조직이 전기적 특성에 미치는 영향에 관한 데이터는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 현재 여러 분야에서 응용되고 있는 다층박막저항체를 제조하여 질소분압에 따른 상분석과 미세조직에 관한 조사를 행하고, 전기저항 및 저항온도계수에 미치는 영향을 정성적으로 규명하여 성능이 훨씬 우수한 저항체를 개발할 수 있는 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. TaNx/Cr/Al₂O₃ 다층박막시편 제조

TaNx/Cr/Al₂O₃ 다층박막시편은 가로, 세로가 각각 5cm, 두께 0.5mm인 회로기판용 Al₂O₃ 기판 위에 Cr을 코팅한 후, 그 위에 TaNx을 코팅하여 제조하였다. 초기진공을 3×10⁻⁶torr까지 배기한 후, 플라즈마 발생기체인 Ar을 15sccm로 고정시키고 반응성 기체로 N₂를 0~15sccm까지 변화시키며 TaNx 박막을 제조하였다. 이때 DC 출력은 350W, 기판 온도는 200℃, 작업진공은 1×10⁻²torr로 유지시켰다. Cr 코팅층은 기판 온도를 200℃로 가열하고 Ar 기체를 20sccm으로 유지한 뒤, DC 출력 200W에서 5분간 sputtering 하여 제조하였다.

본 실험에서 사용된 타겟은 CERAC사의 지름 3.018", 두께 0.2467", 99.95% 순도의 chromium 과 tantalum 타겟을 사용하였다.

2-4. 전기적 특성 측정

코팅된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 YOKOGAWA 7552 digital multimeter를 사용하여 온도 증가에 따른 저항 변화를 100±1℃가 유지된 항온조에서 측정하고, 독일 공업규격 DIN 43760에 의해 다음 식으로 TCR을 계산하였다.

$$TCR = \frac{R_{100} - R_0}{R_0} \times \frac{100}{1} \times 10^6 (ppm/^\circ C)$$

R₁₀₀ : 100℃에서의 저항
R₀ : 0℃에서의 저항

2-5. 미세조직관찰

코팅층의 상분석을 위하여 Thin film diffractometer를 사용하여 Cu target, monochromator, 50.0kV, 200.0mA, 2θ는 20~80 조건으로 회절실험을 행하였다. 그리고 응고조직을 관찰하기 위하여 SEM(JEOL, JSM-5410)으로 코팅층의 표면을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TaNx 박막의 전기적 특성

그림 1은 Ar을 15sccm으로 유지시키면서 N₂의 유입량

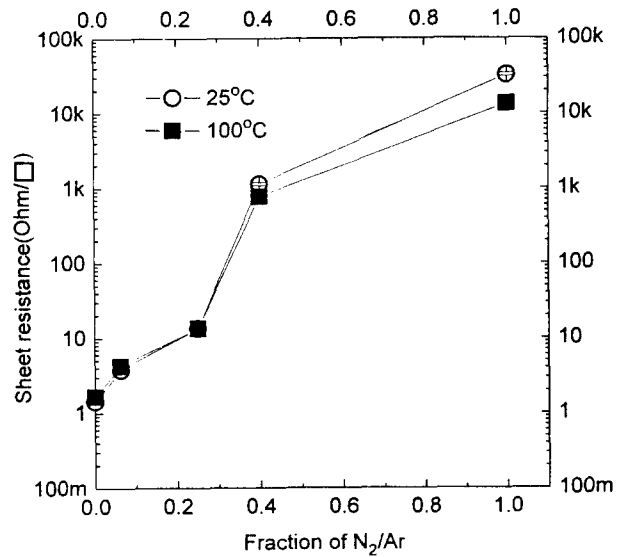


Fig. 1. Electrical resistance versus N₂/Ar of TaNx thin film.

을 조절하여 N₂/Ar 비를 0부터 1까지 변화시키면서 20분간 코팅시킨 TaNx층의 전기저항 변화를 나타낸 것이다. 25℃에서 N₂/Ar 비가 0일 때, 즉 질소화합물이 형성되지 않고 Ta만 코팅되었을 때의 저항은 1.44Ω이었으며, N₂/Ar 비를 0.0625, 0.25, 0.4 및 1 까지 변화시켜 질소화합물을 형성시킴에 따라 저항도 3.78Ω, 13.5Ω, 1135Ω, 그리고 32400Ω까지 증가하였다. 그리고 온도에 따른 저항변화를 측정하기 위하여 항온조의 온도를 100℃로 유지한 상태에서 전기저항을 측정된 결과, N₂/Ar이 0일 때 1.67Ω이었으며, 질소분압이 증가함에 따라 각각 4.12Ω, 13.9Ω, 768Ω, 그리고 13250Ω까지 저항이 증가하였다. 위의 결과에서 N₂/Ar비가 0일 경우에는 온도가 25℃에서 100℃로 증가함에 따라 저항이 29.8% 증가하였다. 이것은 순수한 Ta 박막이 금속전도 특성을 나타내기 때문에 온도 증가에 따라 저항이 증가하게 된다. 질소화합물이 형성되는 조건으로 코팅을 하면 N₂/Ar비가 0.25일 때, 25℃와 100℃에서의 저항값이 거의 같아지고, 0.4 이상으로 높아지면, 오히려 25℃에서의 저항값 보다 100℃의 저항값이 매우 감소함을 나타내었다. 이와 같이 N₂/Ar 비가 증가함에 따라 전기저항값이 도체에서 부도체 특성으로 나타나는 것으로 보아, 질소분압이 증가함에 따라 금속인 Ta 보다 금속간 화합물인 TaNx의 부피분율이 커진다는 것을 알 수 있다. 이로 인하여 질소분압이 0.4 이상에서 전기저항은 Ta의 금속전도 특성 보다 TaNx의 이온전도특성을 나타내었다. 그림 2는 TaNx/Al₂O₃ 시편에 대한 0℃에서부터 100℃까지의 TCR 변화를 나타낸 것이다. N₂/Ar 분압비가 0에서 1까지 변화함에 따라, 1592.5, 899, 296, -3233.48, -5910.49ppm/℃로 나타나 TaNx의 부피분율이 증가함에 따라 뚜렷한 부의 TCR특성을 나타내었다.

3-2. Cr coating 층이 TaNx의 TCR효과에 미치는 영향

TaNx 박막의 (-)인 TCR 특성을 안정화시키기 위해서 (+)의 TCR 특성을 가지는 것으로 알려진 Cr을 TaNx과 모재인 Al₂O₃사이에 코팅하였다. Al₂O₃ 위에 Cr을 5분간

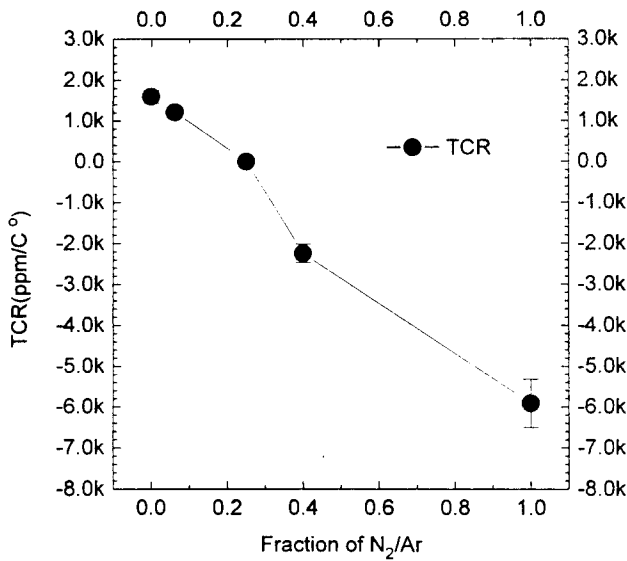


Fig. 2. TCR versus N₂/Ar of TaNx/Al₂O₃ thin film.

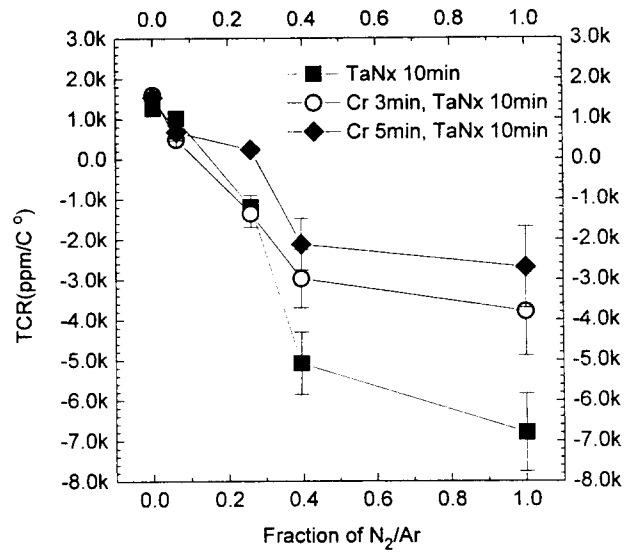


Fig. 4. TCR versus N₂/Ar of TaNx/Cr/Al₂O₃ thin film.

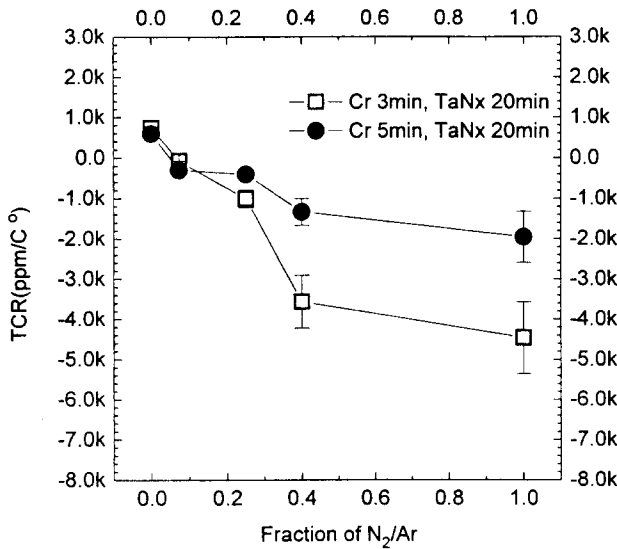


Fig. 3. TCR versus N₂/Ar of TaNx/Cr/Al₂O₃ thin film.

코팅한 후, N₂/Ar 분압비를 0에서 1까지 변화시키면서 TaNx/Cr/Al₂O₃ 코팅층을 제조하였다. 이들 시료의 전기저항을 측정된 결과, N₂/Ar 분압비가 0, 0.0625, 0.25, 0.4, 1일 때, 25℃에서 전기저항은 9.6, 14.51, 23.42, 42.66, 125.4Ω으로 나타났으며, 100℃에서는 N₂/Ar 분압비가 0, 0.0625, 0.25, 0.4, 1일 때, 8.9, 13.1, 21.44, 37.62, 82.65Ω으로 나타났다. 앞의 TaNx/Al₂O₃ 시료의 결과와 비교하여 보면, Cr을 중간층에 코팅하였을 경우 저항값이 작게 나타남을 알 수 있다.

그림 3은 TaNx/Cr/Al₂O₃ 코팅층에 대하여 0℃에서부터 100℃까지의 TCR 변화를 나타낸 것이다. Cr을 각각 3분 및 5분씩 coating한 시편위에 TaNx를 20분 coating한 것으로, Cr을 3분 coating한 것보다 5분 coating 한 것이 TCR특성이 매우 안정한 것으로 나타났다.

그림 4는 TaNx 10분, Cr 3분과 TaNx 10분, Cr 5분과 TaNx 10분씩을 각각 코팅했을 경우의 TCR 특성이다.

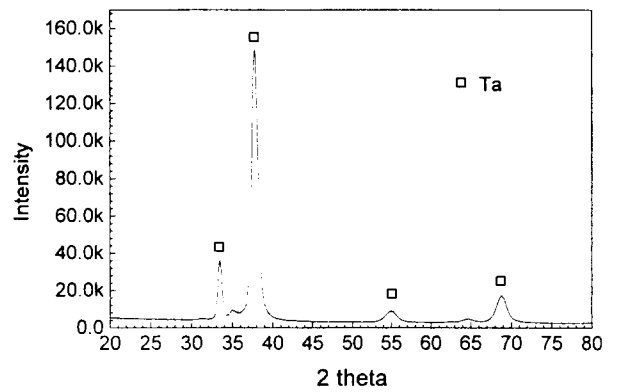


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 0.

TaNx만 코팅되었을 경우, TCR이 상당히 큰 부(-)의 특성을 나타내었으나 중간에 Cr층을 첨가함으로써 TCR특성을 다소 안정화시킬 수 있었다. 이러한 결과는 Cr의 정(positive)의 TCR 특성과 세라믹의 부(negative) 특성이 서로 상쇄되어 안정화된 것으로 생각되며, Cr층의 두께가 증가함에 따라 Cr의 positive TCR특성이 증가하여 전체 박막의 TCR이 0에 가까워지는 것을 알 수 있다. 이 실험에서는 TaNx/Al₂O₃ 및 TaNx/Cr/Al₂O₃ 모두 N₂/Ar이 0~0.4 정도에서, TCR 효과가 좋은 특성을 나타내었다. Cr층과 TaNx층의 두께 및 N₂/Ar 분압비를 적절하게 조절하면 전기저항값이 크고, 매우 안정한 TCR 특성을 얻을 수 있을 것이라 여겨진다.

3-3. 코팅층의 미세조직

전기적 특성의 변화와 미세조직의 연관성을 조사하기 위하여 주사전자현미경(JEOL, JSM-5410)과 박막용 X-선 회절분석기로 코팅층의 조직을 조사하였다. 먼저 X-선 회절 분석 결과를 보면, N₂/Ar 비가 0인 Ta 경우는 그림 5와 같이 Ta 피크가 검출되었다. 피크의 폭이 다소 넓은 것으로 미루어 매우 미세한 결정립을 갖는 조직으로 코팅된

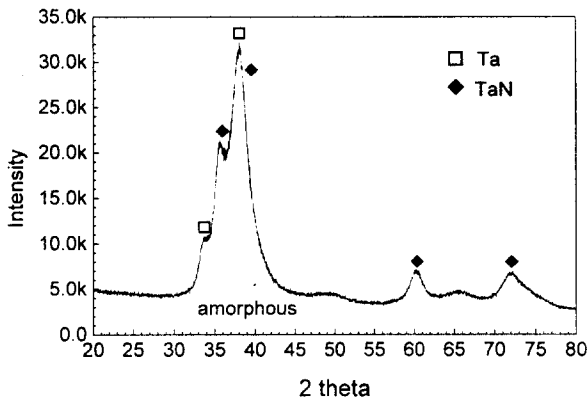


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 0.0625.

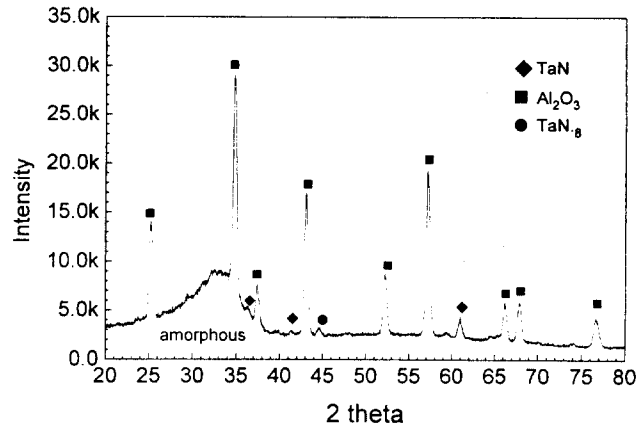


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 1.

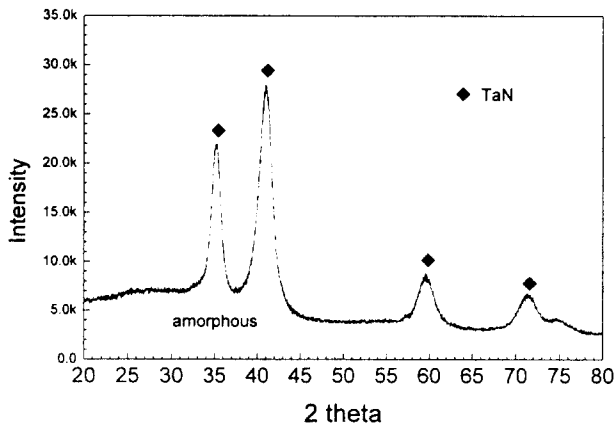


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 0.25.

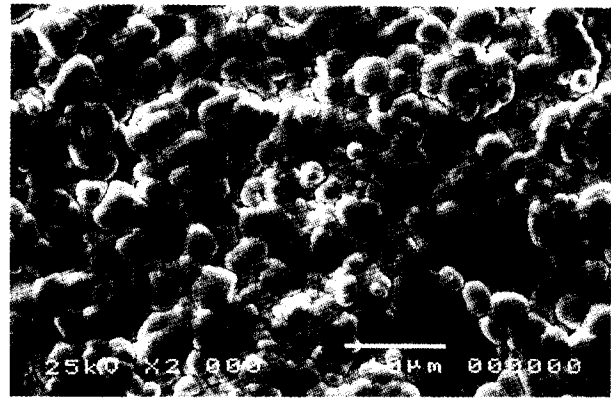


Photo. 1. Secondary electron micrographs on morphology of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 0.

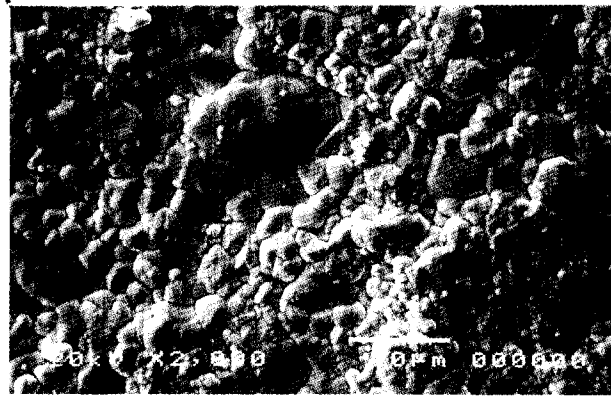


Photo. 2. Secondary electron micrographs on morphology of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 0.25.

것을 알 수 있다. N₂/Ar비가 0.0625 인 경우는 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 비정질 이외에, a=5.1918 Å, c=2.9081 Å의 육방정계를 갖는 TaN, a=3.3056 Å의 입방정계인 Ta 상이 검출되었다. 그림 7은 N₂/Ar 비가 0.25인 경우로, 비정질과 육방정계의 TaN 대신에, a=4.33 Å의 입방정 TaN 상이 검출되었다. 이 상의 피크 폭이 상당히 넓은 것으로 미루어 미세한 입자 크기로 코팅되었으며, 결정내에 스트레인 이 다소 존재하는 것으로 생각된다. 그림 8은 N₂/Ar비가 1인 경우로, 육방정계의 TaN과 다른 시편에서는 검출되지 않은 새로운 상인 TaN_{0.8}이 나타났다. 이들 결과를 살펴보면, N₂/Ar 비가 변화함에 따라 형성되는 상들이 다른 것을 알 수 있다. 비정질의 경우, 질소의 분압이 커지면서 생성되는데, 이것은 질소분율이 증가함에 따라 챔버내에 존재하는 기체들이 많아져, 박막의 형성에 영향을 미치는 것으로 사려되나 명확한 이유는 확인할 수 없었다. 그리고 이들 결과도 Ta의 경우와 마찬가지로 N₂/Ar 비가 적은 경우는 피크 폭이 다소 broad하게 나타나고 있는데, 이것은 미세한 결정립 형성에 의한 것으로 사료된다. 그리고 N₂/Ar 비가 1인 경우, 알루미늄의 피크가 검출되는데, 이것은 질소 분압이 증가하면서 기체분산효과에 의하여 코팅효율이 감소하여 코팅층의 두께가 얇아지기 때문에 기지

조직까지 X-선이 침투하였기 때문이다. 또한, N₂/Ar 비가 1일 경우, power가 높을수록 TaN_{0.8} 상 보다 비정질 상이 뚜렷이 관찰되어 TaN_{0.8} 상은 power와 N₂/Ar 비에 따라 형성여부가 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 X-선 회절 결과에서 매우 미세한 입자들이 증착되고 있는 것을 확인할 수 있으며, power와 N₂/Ar 비에 따라 코팅되는 상들이 달라짐을 알 수 있었다. 또한 N₂/Ar 비가 증가하면 전기저항이 금속 특성에서 이온특성으로 변화함을 전

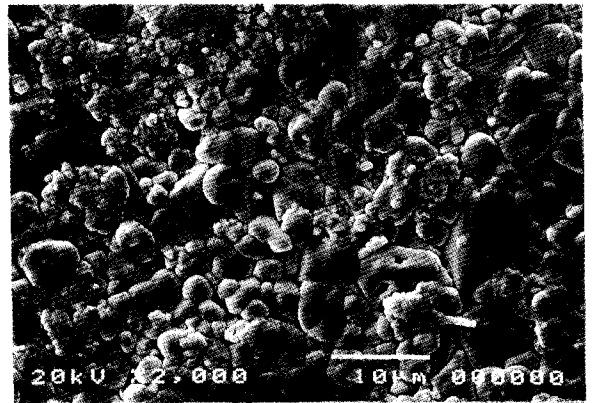
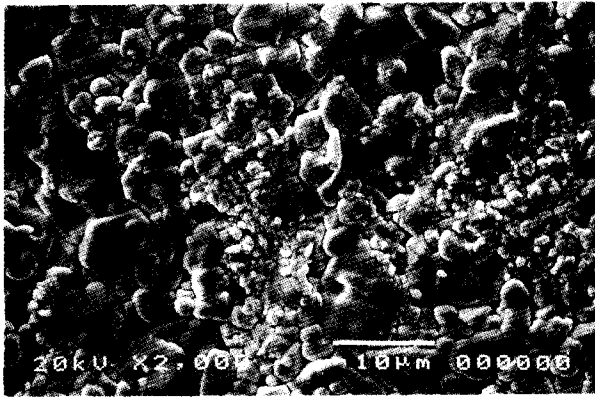
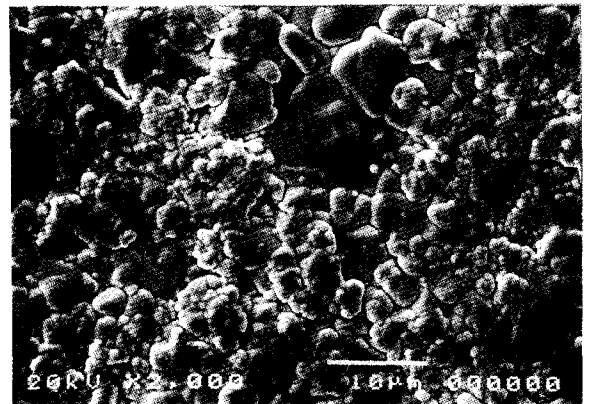
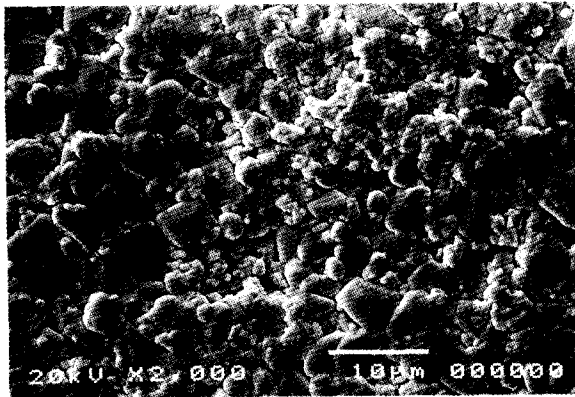


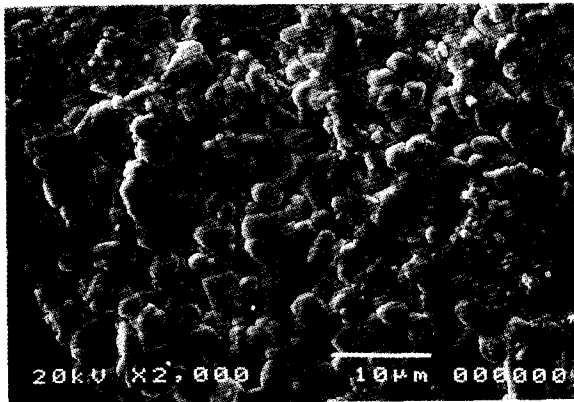
Photo. 3. Secondary electron micrographs on morphology of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 1.

(a)



(a)

(b)



(b)

Photo. 4. Secondary electron micrographs on morphology of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 1 (a) Cr 3min, TaNx 10min (b) Cr 5min, TaNx 10min.

Photo. 5. Secondary electron micrographs on morphology of TaNx thin film that N₂/Ar ratio is 1 (a) Cr 3min, TaNx 20min (b) Cr 5min, TaNx 20min.

기저항값 이외에 X-선 회절 결과로부터 확인할 수 있었다.

미세조직과 전기적 성질의 연관성을 조사하기 위하여 주사전자현미경으로 코팅층의 표면 조직을 관찰하였다. 사진 1은 Ta의 코팅조직으로 매우 치밀하고, 입계모양이 금속의 전형적인 형태를 나타내었다. coating 입자들의 크기는 1µm 이하의 미세한 입자와 10µm 이하의 다소 큰 입자가 존재하고 있는데, 주로 1µm 이하의 미세한 입자들이 형성되었다. 이것은 X-선 회절에서 얻은 결과와 일치한다.

사진 2, 3은 N₂/Ar 비가 0.25와 1인 경우로, N₂/Ar 비

가 증가함에 따라 입자의 모양이 불연속 아일랜드 형태로 변화하는 것을 알 수 있다. 이것은 앞의 X-선 회절 실험 결과에서 얻은 바와 같이 N₂/Ar의 비가 작은 경우는 금속 특성의 조직을 갖고, 질소분압이 증가함에 따라 TaNx의 부피분율이 증가하여 이온결정의 특성을 갖는 조직이 나타나기 때문이다. TaNx가 형성되는 코팅층의 조직도 Ta의 경우와 마찬가지로 미세한 입자와 다소 큰 입자들이 혼재하였으며, 입계형태만이 평평한 형상으로 변화하였다. 또한 N₂/Ar 비가 증가할수록 입자의 크기가 어느 정도 균일하여지는 것으로 나타났다.

사진 4와 사진 5는 N₂/Ar이 1인 경우에 Cr을 3분과 5분, TaNx를 10분과 20분으로 각각 조건을 달리하여 제조한 시편의 미세조직이다. 사진에서 보여주는 것과 같이, 코팅시간을 달리하여도 입자모양은 별다른 차이가 나타나지 않았으며, 이것으로 보아 일정한 질소분압에서의 미세조직의 영향보다는 Cr층 및 TaNx층의 두께에 영향을 받는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

Reactive sputtering법으로 Al₂O₃ 기판 위에 TaNx와 Cr을 코팅하여 전기적 성질과 미세조직을 관찰한 결과 다

음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al_2O_3 에 TaNx를 코팅한 박막의 전기저항은 본 실험의 제조조건에서 N_2/Ar 이 0.4 이상되면 금속전도특성에서 이온전도특성으로 변화하였다.

2) TaNx/ Al_2O_3 박막과 TaNx/Cr/ Al_2O_3 박막의 경우 모두 N_2/Ar 이 0~0.4 정도에서 TCR 효과에 좋은 특성을 나타냈다. TaNx/ Al_2O_3 보다 TaNx/Cr/ Al_2O_3 박막의 TCR 특성이 더 안정하게 나타났는데, 이것은 Cr층이 TaN 박막의 TCR 효과를 안정화시키는 것으로 나타났다.

3) X-선 회절 실험 결과, sputtering 법에 의하여 TaNx 박막에서 형성되는 상들은 비정질, Ta, TaN, TaN_x이었다. 특히 N_2/Ar 가 1일 경우에만 TaN_x이 생성되었으며, N_2/Ar 와 power가 증가함에 따라 비정질이 생성되는 것으로 나타났다.

4) 코팅층의 조직은 N_2/Ar 이 증가함에 따라 TaNx의 부피분율이 증가하면서 입자의 모양이 불연속 아일랜드 형태로 변화하였다.

5) N_2/Ar 이 일정할 경우, Cr 및 TaNx의 코팅시간에 따른 morphology와 생성되는 상들의 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 coating 시간에 따른 전기저항 변화는 coat-

ing 두께의 영향으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1995년 충남대 학·연·산 공동연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R.F. Bunshah, "Deposition Technologies for Films and Coating", Noyes Pub., Park Ridge, 1982, Ch.1
2. K.D.Leaver and B.N.Chapman, Thin Films, Whkeham Publication, London, (1971), pp. 29~38.
3. Leon Maissel and Reinhard Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, (1970), pp. 18-1~18-25.
4. K.K. Yee, Int. Met. Rev., 23 (1978) 19
5. Milton Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, (1992), pp. 451~464.
6. Yoichi Murayama, J.Vac.Sci.Technol., Vol.12, No.4, July/Aug, (1975).