

Magnetron sputtering법으로 제조된 Al-1%Cu/Tungsten Nitride 다층 박막

이기선 · 김장현* · 서수정* · 김남철

공주대학교 공과대학 신소재공학부

*성균관대학교 공과대학 금속재료공학부

Deposition process of Multi-layered Al-1%Cu/Tungsten Nitride Thin Film

Kee Sun Lee, Chang Hyun Kim*, Soo Jung Suh* and NAMCHUL Kim

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Kongju, 314-701, Korea

Division of Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746, Korea

(2000년 5월 23일 받음, 2000년 7월 31일 최종수정본 받음)

초 록 표면 탄성과 디바이스의 전극재료로 사용되는 Al-1%Cu(4000 Å)/tungsten nitride 박막을 magnetron sputtering 법으로 제조하고 전기저항을 평가한 결과 비정질상의 tungsten nitride 박막을 제조할 수 있었고, 비정질 형성을 위해서 질소비($R = N_2/(Ar+N_2)$)가 10~40% 정도 필요하였다. Tungsten nitride 박막의 잔류응력은 비정질이 형성되면서 급격히 감소되었다. 이러한 비정질 박막위에 Al-1%Cu 합금막이 형성되었다. 다층막은 453K에서 4시간 동안 열처리함으로써 3.6 $\mu\Omega$ -cm의 저항을 나타냈는데, 이는 박막내 결정립 성장과 결정 결함의 감소에 기인하였다.

Abstract As a power durable-electrode in SAW filter, Al-1%Cu/tungsten nitride multi-layer thin film was fabricated by magnetron sputtering process. Tungsten nitride films had the amorphous phase at the nitrogen ratio, R, ranging from 10~40%. The amorphization could be controlled by nitrogen ratio, $R = N_2/(N_2 + Ar)$ as a sputtering process parameter. Residual stress in tungsten nitride abruptly decreased with the formation of amorphous phase. Al-1%Cu thin film was deposited on the amorphous tungsten nitride. After the multi-layered thin film was annealed for 4 hours at 453K, the resistivity decreased as 3.6 $\mu\Omega$ -cm, which was due to grain growth and reduced crystal defects.

Key words : Conductor in SAW device, sputtering, tungsten nitride, residual stress, Al-Cu thin film

1. 서 론

표면탄성과(Surface acoustic wave, SAW) 필터는 휴대용 전화기에 RF 회로내에서 폭 넓게 사용되고 있다.^{1,2)} 입력 전기 신호가 piezoelectric 기관상에서 표면 탄성과(SAW)로 변환되는데, 기관에는 순수한 Al 전극이 사용되고 있다. 필터가 작동되는 동안에 전극은 표면탄성과로 인해서 반복 응력(repetitive stress)을 받게 된다. 응력의 크기는 주파수에 근사적으로 비례하는데³⁾, 이 응력의 크기는 대략 10~100MPa로 보고되고 있다.^{4,5)} 표면 탄성과에 의한 반복 응력은 Al 원자의 이동을 유발하여 공극(void)의 성장이나 Al 전극내 hillock의 주요 요인이 되며, 이는 결국 SAW 필터의 성능 저하로 이어진다고 보고되고 있다.⁴⁾ 따라서, 고주파수 및 고전력에서 전달 수 있는 SAW 필터의 개발을 위해서는 전극의 개발이 선행되어야 한다. 지금까지 보고된 주요한 전극재료로서 고배향성 집합조직을 갖는 Al 전극막⁶⁾, Al-Cu 합금막^{3,4)}, Al-Ti, Al-W 합금막 및 Al-Cu/Cu/Al-Cu 합금 다층막^{7~9)} 등이 있다. 이 중에서 집합조직을 갖는 Al막은 재현성을 얻기 어렵고, Al-Cu 합금막은 반복 응력에 비교적 약하며, 기타 합금막은 열처리 할 때 whisker 혹은 침상의 석출물이 출현하여 전극의

단선을 유발하는 문제점을 갖고 있었다. 특히 고온 공정은 매우 불리한데, Curie 온도 이상의 고온 공정은 기관의 분극 특성을 퇴화시킬 수 있기 때문이다. 실제로 약 300℃를 넘지 않도록 요구되고 있다. 뿐만 아니라 위의 특성을 만족하면서도 박막의 전기저항이 낮아서 손실(loss)을 증가되지 않아야 하는 등의 여러 가지 물리적 성질이 동시에 만족되어야 하는 복잡한 기능이 요구된다. 이 연구에서는 높은 반복 응력에서 견딜수 있는 전극재료를 제조하기 위한 시도로서 Al-1%Cu/tungsten nitride 다층 박막의 제조를 시도하였다. 많은 후보 중에서 tungsten nitride가 선정된 이유는 습식각(wet etching)이나 건식각(dry etching)이 용이하여 device를 구현하기 쉽고, 저항이 비교적 낮아서 추가적인 캐패시터의 역할을 하지 않기 때문이다. 또한, 기관에서 유발되는 반복응력은 tungsten nitride 박막에서 수용이 예상되며, Al-1%Cu 합금막은 전기저항을 감소시키는 데 유리하다. 이렇게 하기 위해서 질소 함량을 변화시켜 tungsten nitride를 비정질 상태로 제조하였다. 비정질의 형성은 탄성계수 및 강도를 증가시키고, Al-1%Cu 합금막의 결정조직을 치밀화하여 낮은 전기저항을 갖도록 하는 목적에서 비롯되었다. 이 연구의 한계는 박막의 구형과 정 및 전기저항 변화로 한정하였다.

2. 실험 방법

기판은 실리콘 wafer 및 LiTaO₃를 사용하였다. 전처리 작업으로써 증류수내에서 수세한 후 아세톤 용액내에서 초음파 세정을 실시하였다. 타겟 재료는 99.9% 순도의 W과 Al-1%Cu를 사용하였다. 증착을 위해서 초기 진공도는 rotary pump와 diffusion pump를 사용하여 $(1\sim 2)\times 10^{-6}$ Torr.까지 유지하였다. Sputtering power는 50~200watt까지 변화하였다. tungsten nitride 박막 제조에서 질소의 함량은 Ar+N₂ gas 분위기에서 W 타겟의 sputtering에 의해 reactive sputtering법으로 제조되었다. 박막내의 질소 농도는 유입 가스의 질소 비율 $N_2/(N_2+Ar)$ 에 의해 조절되었고 10~40%까지 변화되었다. 기존의 보고¹⁰⁾에 따르면 이러한 질소 농도 범위내에서 비정질 박막의 제조가 가능하였기 때문이다. tungsten nitride와 Al-1%Cu 박막 제조시에 증착 압력 (working pressure)을 1.5mTorr.에서 4mTorr.까지 변화시켰다. 이와 같이 증착 압력과 power를 변수로 조절하여 박막의 미세조직을 제어하려고 시도하였다. 박막내의 잔류응력은 박막의 곡률을 laser scan 방법으로 측정하여 평가하였다. 박막의 결정구조는 X-ray diffraction법으로 조사되었는데, 이때 2 θ 는 25~80° 범위로 한정되고, target은 CuK α 가 사용되었다. 박막의 조성 변화는 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 통해서 분석되었다. 박막의 열처리온도는 약 403~473K이며, 추후 응용시에 기판의 큐리온도를 감안하면 저온일수록 유리하다. 따라서, 열처리온도를 453K의 저온으로 고정하고 시간을 30분에서 12시간까지 변화하면서 진공 분위기하에서 실시하였다. 박막의 전기저항은 4단자법 (four point probe method)으로 평가되었다. 박막의 미세조직은 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘 wafer를 기판으로 하여 reactive sputtering된 tungsten nitride 박막에 대한 X-ray diffraction 시험 결과이다. 압력을 2mTorr., power를 100watt로 유지하고 질소농도 비율에 따른 결정상변화를 조사한 회절 peak로써, 질소가 약 10t%일 때는 그림 1(a)와 같이 순수 tungsten peak 대신에 비정질상으로 변화되며 10~40at% 범위까지 질소 농도의 증가와 함께 비정질 형성 경향이 강하게 나타났다. 보고에 따르면¹⁰⁾ 40% 이상에서는 결정상인 W₂N 상이 나타나므로 이 연구에서는 40%로 한정하였다. 따라서 실험 결과는 기존의 보고와 대체로 일치하였다. Tungsten nitride를 CVD법으로 제조할 수도 있으나¹¹⁾ 이 연구에서는 PVD법을 채택함으로써 비정질을 얻을 수 있었다. Tungsten nitride 박막을 결정질이 아닌 비정질로 형성시키려는 이유는 첫째로, 박막 제조시에 발달하는 잔류응력의 감소 가능성 때문이며, 둘째로, Al-1%Cu 박막 형성시에 하부 기판층으로 사용함으로써 columnar형 결정 대신에 치밀한 저항이 낮은 결정조직을 발달하

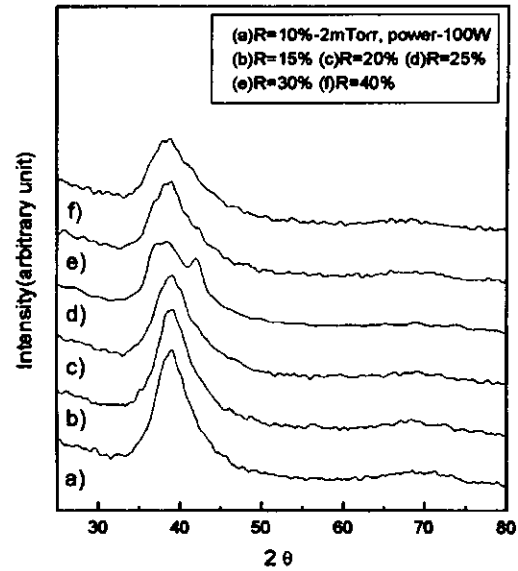


Fig. 1. X-ray diffraction results of tungsten nitride reactively sputtered with 2mTorr. and power 100watt.

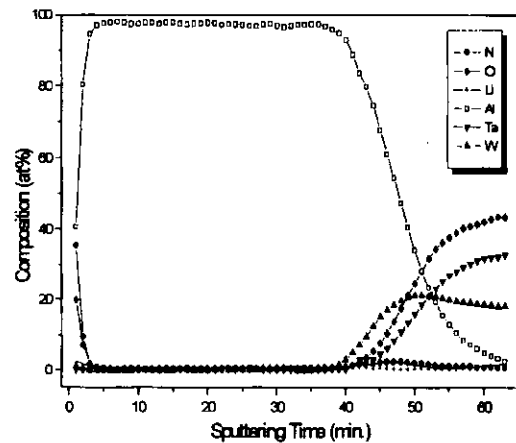


Fig. 2. AES depth profile in Al-1%Cu/W₇₀N₃₀/LiTaO₃ multi-layered structure vacuum annealed for 2hours at 453K.

도록 유도하기 위함이다. Columnar 결정조직은 void channel과 같은 결함을 발생시켜 전극막의 저항을 증가시키며, 박막의 강도를 감소시킬 것으로 예상되기 때문이다. 셋째로, 탄성계수 및 강도의 증가로 기판의 탄성 변형과 전극막의 변형을 유사하게 하여 기판과 박막의 계면에서 균열의 발생을 억제하려는 목적이 있다. 결과적으로 tungsten nitride를 물리 증착법에 의해 비정질 박막으로 얻을 수 있었다.

그림 2는 오제이 분광 분석기 (AES)로 진공중에서 열처리된 Al-1%Cu/W₇₀N₃₀/LiTaO₃ 박막 시편의 표면을 reverse sputtering 하면서 박막의 깊이에 따른 정량분석을 실시한 결과이다. 표면에서부터 순수한 Al-1%Cu가 균일하게 형성되어 있으며, 하부에는 tungsten nitride 층이 존재함을 알 수 있다. 다만 박막의 두께가 얇아서 Al과의 ion mixing effect에 의해서 계면이 명확하게 나타나지는 않았다. Al-1%Cu 전극막내 Cu의 농도가 낮기 때문에 열처리에 따른 편석 혹은 농도의 국부적 변화는 나타나지 않았다.

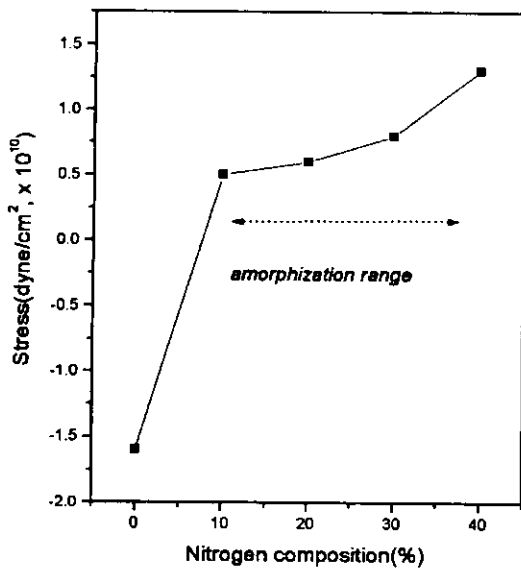


Fig. 3. Residual stress change in tungsten nitride as a function of nitrogen composition.

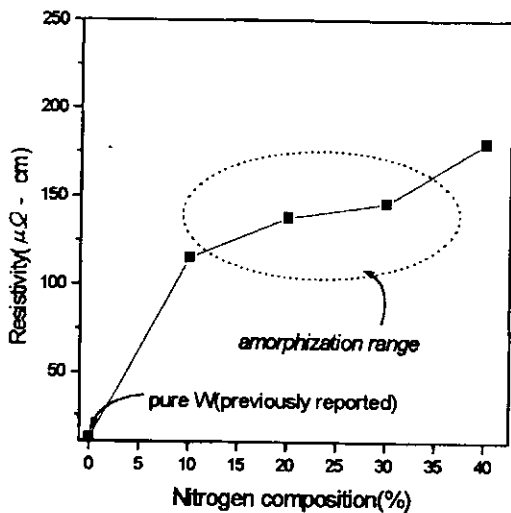


Fig. 4. Resistivity change in tungsten nitride as a function of nitrogen composition.

그림 3은 질소 압력비에 따른 tungsten nitride 박막의 잔류응력 변화이다. 순수한 텅스텐 박막은 압축응력을 나타냈고, 질소가 첨가됨에 따라서 급격히 감소되었다. 잔류응력은 질소의 농도가 비정질이 형성되는 10%까지는 급격히 감소되었고, 10~40% 범위내에서 일정하였다. 따라서, 비정질상의 형성이 박막의 잔류 응력 감소와 밀접한 관련이 있었다. 이러한 낮은 잔류응력은 SAW device용 박막으로 매우 바람직한 결과이다. 기판으로부터 전달되는 반복 응력이 전극막에 전달되어 전극막의 파괴로 이어지기 때문에 가능한 박막에는 낮은 응력이 요구된다. 일반적으로 박막내 intrinsic stress의 주요 요인으로써 박막과 기지의 열팽창 계수 차이, Ar 등의 잔류기체, 박막과 기지의 격자 상수 차이, 재결정, 공극-전위 및 상변태 등이 있는데, 비정질의 경우에는 격자상수의 차이가 적고, 재결정에 따른 응력의 발달이 무시될 수 있으므로 낮은 응력을 나타낸 것으로 추

정할 수 있다.

따라서, 질소 농도의 증가는 결정질이 아닌 비정질 상을 형성하므로 비정질 형성 구간에서 잔류응력은 보다 낮게 나타나는 것이고, 비정질이 형성되면 잔류응력이 질소의 농도 변화에 크게 의존하지 않는 것으로 보아 잔류 응력은 질소의 농도보다는 비정질 상의 형성과 깊은 관련성이 있었다.

그림 4는 질소 압력비에 따른 tungsten nitride 박막의 전기저항 변화를 나타낸다. 질소 농도가 10%까지는 급격하게 증가하다가 40%까지는 완만하게 증가하고, 40% 이상에서는 다시 급격히 증가하는 경향을 나타냈다. 비정질 박막은 약 $170\mu\Omega\text{-cm}$ 의 저항을 나타냈다. 이러한 경향은 3 단계로 나누어 생각할 수 있다. 처음에 저항의 급격한 증가는 결정질 텅스텐에 대한 질소의 농도가 증가하기 때문에 나타나는 합금화 현상이며, 다음으로 결정질에서 비정질상으로 구조가 변화하면서 비정질의 높은 전기저항 효과가 나타난 것이다. 마지막으로 과잉의 질소 농도로 인해 비정질이 다시 결정화가 이루어지면서 결정질 tungsten nitride의 높은 질소 농도가 저항을 증가시킨 것으로 보인다.

그림 5는 field-emission형의 주사전자현미경으로 관찰한 Al-1%Cu(4000 Å)/tungsten nitride(100 Å)/Quartz 박막의 평면 미세조직을 나타낸다. 열처리하기 전에 미세조직은 거칠고 상당한 부분에서 미세한 기공 형태의 결함들이 관찰되었다. 그러나, 열처리 시간이 경과함에 따라서 표면의 조직들은 매끄럽고 분명한 결정립들을 나타냈으며, 국부적으로 결정립들이 수천 Å 정도까지 성장된 것으로 관찰되었다. 이러한 실험적 사실들은 열처리에 따른 저항 감소의 주요 요인이 결정립 성장이라는 것을 뒷받침해주었다.

그림 6은 열처리 시간에 따른 Al-1%Cu(4000 Å)/Si 박막의 X-ray diffraction 결과이다. 열처리 시간의 증가에 따라 회절면의 강도변화는 거의 나타나지 않았고, 대신에 2θ 값이 감소되는 현상이 나타났다. 이러한 결과를 두가지 측면에서 추정할수 있는데, 첫째로 N. Kimura 등¹¹⁾이 지적한 바와 같이 용질 원자인 Cu 원자들이 열처리 중에 결정립계로 편석되기 때문에 결정립내 용질이 감소되면서 회절각이 변화될 수 있다. 둘째로, 잔류 응력이 열처리에 의해 완화(relaxation)되면서 변화될수도 있다고 추정된다. 적어도 회절각의 변화와 저항의 변화가 어떤 관련성이 있다고 판단된다.

그림 7은 열처리 시간에 따른 Al-1%Cu(4000 Å)/tungsten nitride(50,100,200 Å) 박막의 전기저항 변화를 나타낸다. 열처리 시간이 증가할수록 저항은 감소하였다. 그러나 열처리 시간이 약 4시간을 경과하면 거의 일정하였는데, 박막의 저항은 약 $3.6\mu\Omega\text{-cm}$ 로 나타났다. 이러한 현상을 G. P Zone $\rightarrow \theta \rightarrow \theta' \rightarrow \theta''$ 과도 같은 석출현상과 관계가 있을 것으로 생각할 수도 있으나 Cu의 조성 1wt%가 충분히 상온 고용도 범위내에 있다는 점을 고려할 때 석출의 가능성은 희박하다고 추정된다. 대신에 N. Kimura 등¹²⁾은 고용되어 있던 Cu 원자들이 $\alpha\text{-Al}$ 의 결정립계로 편석되거나 편석된 Cu 원자들이 (Al,Cu)의 금속간 화합물을 형성하기 때문이라고 보고하였다. 그러나 일반적으로 편석

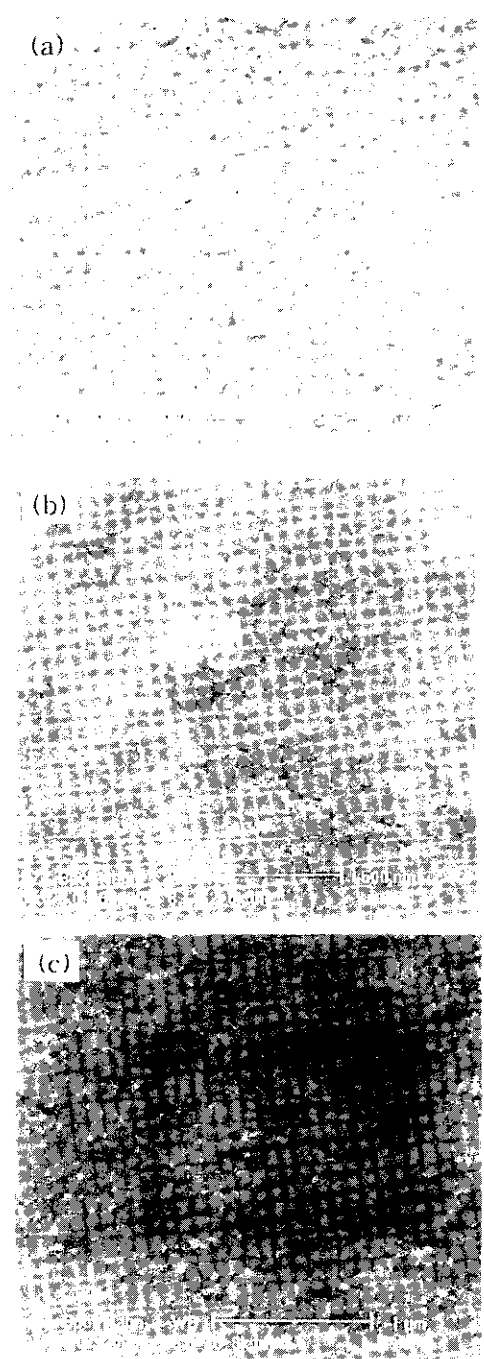


Fig. 5. Scanning electron micrographs of amorphous tungsten nitride and Al-1%Cu/W₆N₁₅ thin film. (a) as deposited (b) annealed for 40min. (c) annealed for 4h.

은 고용도가 낮은 불순물의 경우에 심각하게 나타난다는 사실을 고려할 때 가능성이 희박하고, 저항이 순수한 Al의 저항에 비교될 만큼 감소되지 않았다는 점은 이러한 가능성을 더욱 감소시킨다. 석출 현상은 더욱 기대하기 어렵다. 먼저 X-ray diffraction 결과로부터 석출 가능성을 확인하지 못했고, Cu의 조성이 1wt%인 점을 고려한다면 4시간은 석출하기에 너무 짧은 시간이기 때문이다.

따라서, Cu의 편석이나 석출에 기인한 저항의 감소보다는 열처리 중에 결정립 성장에 따른 박막내 결함의 감소 및

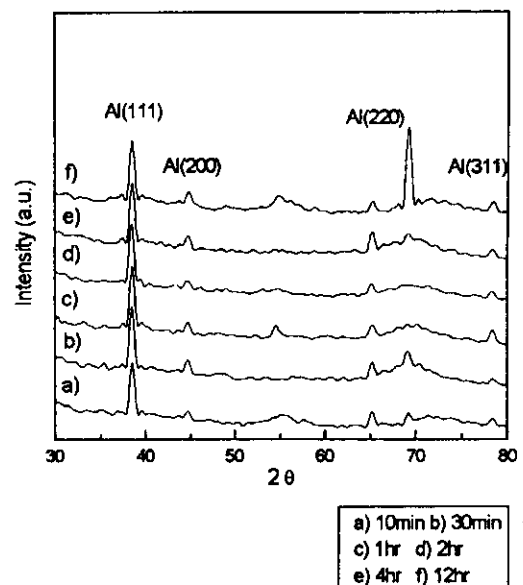


Fig. 6. X-ray diffraction results in Al-1%Cu(4000 Å) thin film as a function of annealing time.

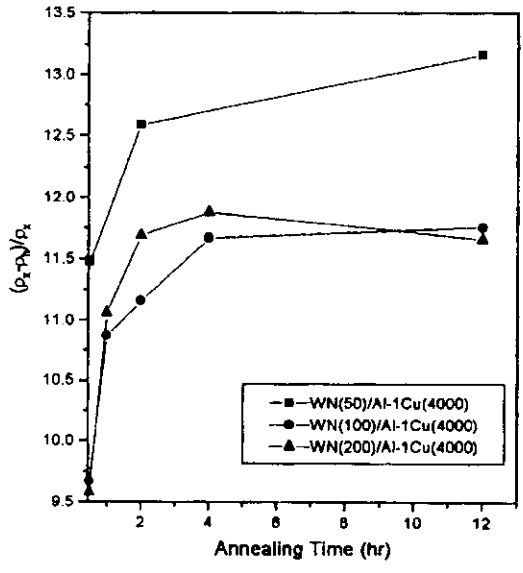


Fig. 7. Effect of annealing time on resistivity change in Al-1%Cu(4000 Å)/tungsten nitride(50, 100, 200 Å) thin film.

잔류응력의 완화가 저항의 감소로 나타난 것이고, 이것이 2θ의 변화로 나타난 것이라고 해석된다.

그림 8은 투과전자 현미경으로 Al-1%Cu(2500 Å)/Si 박막을 열처리 한 후 단면의 미세조직을 관찰한 결과이다. Al-1%Cu 합금 박막에는 어떤 석출물도 관찰되지 않았다. 결정립 크기는 폭이 1000~1200 Å이고, 결정립계의 곡률 등으로 볼 때 결정립 성장이 일어난 것을 알 수 있었다. 또한, 이러한 결정으로부터 얻은 제한시야 회절도형(selected area diffraction pattern)이 순수한 Al으로 판명됨에 따라 석출 현상은 일어나지 않은 것으로 판단되었다.

이상의 실험 결과를 정리하면 Al-1%Cu/tungsten nitride 다층 박막의 경우 열처리에 의해서 저항이 감소될 수 있으며, 이는 결정립 성장 및 결함의 감소 및 박막내 잔류응력의 완화와 밀접한 관련이 있다고 판단되었다.

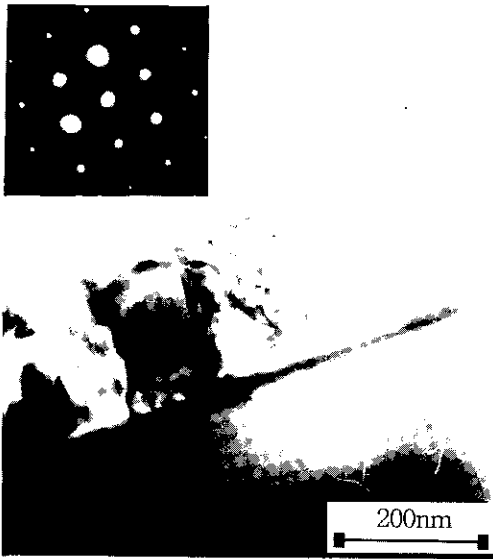


Fig. 8. Cross-section transmission electron micrographs and SADP after annealing Al-1%Cu/Si thin film.

4. 결 론

Magnetron Sputtering 법으로 Al-1%Cu(4000Å)/tungsten nitride 박막을 제조하고 전기저항을 평가한 결과 비정질상의 tungsten nitride 박막을 제조할 수 있었고, 비정질 형성을 위해서 질소비($R = N_2/(Ar+N_2)$)가 10~40% 정도 필요하였다. Tungsten nitride 박막의 잔류응력은 비정질이 형성되면서 급격히 감소되었다. 이러한 비정질 박막위에 Al-1%Cu 합금막을 형성시키고, 이를 453K에서 열처리함으로써 박막내 결정립 성장이 발생되었다. 결정립 성장은 박막내의 결정 결함의 감소로 이어져 저항을 감소시켰으며, 약 $3.6\mu\Omega\text{-cm}$ 의 전기 저항을 갖는 박막을 구현할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1998년 학술진흥재단의 기초중점연구연구 지원 신소재연구분야(과제명: RF 고주파 고전력 이동통신용 압전 SAW device 연구개발, 과제 계약번호: 1998-017-E00142) 과제로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C.C. W.Ruppel, A. Fiseberauer, et. al, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectri. Freq. Control.* **40**, 438 (1993).
2. M. Hikita, Y. Tabuchi, N. Shibakaki and T. Takaki, *Electron. Lett* **28**, 2507 (1992).
3. J.L. Latham, W.R. Shreve, et. al, *Thin Solid Film* **64**, 9 (1979).
4. Y. Ebata and S. Morishita, *IECE Trans.* J67-C, 278 (1984).
5. T. Kawakatsu, T. Okada, H. Ieki, and Y. Satoh, *Jpn. Appl. Phys.*, **34**, 2688 (1995).
6. A. Kamijo, and T. Mistuzuka, *J. Appl. Phys.*, **77**, 3799 (1995).
7. J. Yamada, A. Yuhara, *Proc. Int. Symp. SAW Devices for mobile Communication*, in Sendai, 148 (1992).
8. Noritoshi KIMURA, Mashahiro NAKANO and Katsuo SATO, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1017 (1998).
9. T. Nishihara, H. Uchishiba, O. Ikata and Y. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2688 (1995).
10. K.S. Lee, *Korean J. Materials Research*, **10**(1), 29 (2000).
11. C.W. Lee, Y.T. Kim and J.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(5), 31, 619 (1994).
12. N. Kimura, M. Nakano, M. Nakazawa and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3101 (1997).