[논문] 열처리공학회지, 제22권 제5호(2009)
J. of the Korean Society for Heat Treatment, *Vol. 22, No. 5, (2009) pp. 275~281*

그림자효과를 이용하여 증착한 구리박막의 구조에 관한 연구

배창환* · 이주희* · 한창석†**
*호서대학교 혁신기술경영융합대학원 메카트로닉스공학과
**호서대학교 국방과학기술학과

A Study on the Microstructure of Sputtered Copper Thin Films Deposited by using Shadow Effect

Chang-Hwan Bae*, Ju-Hee Lee*, Chang-Suk Han†**
**Dept. of Mechatronics Eng., Graduate School of M. T. &M., Hoseo University*
***Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University, 165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea*

Abstract The microstructure of copper films prepared by a sputtering apparatus, which was fabricated to enhance the shadowing effect, was investigated by scanning electron microscopy. Black copper films were deposited on copper wires at an Ar pressure of 10 Pa. The black films had an extremely porous structure composed of separated columns. This structure is quite similar to that of black titanium films prepared by cylindrical magnetron sputtering. These results suggest that the porous structure composed of separated columns is easily formed for metal films by enhancing the shadowing effect.

(Received August 3, 2009; Accepted August 12, 2009)

Key words: *copper film, shadowing effect, porous structure, cylindrical magnetron sputtering*

1. 서 론

Ti 박막을 원통형 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 증착하면 외관상 검은색으로 보이며, 주상결정 사이에 간극이 존재하는 특이한 구조의 박막을 얻을 수 있다[1]. Ti 음극과 구리선 기판이 중심축 상에 배치된 구조의 증착장비에서 음극과 기판의 위치적인 관계에 따라 Ti 박막은 외관상 검게 보이는 현상이 일어난다. 스퍼터링된 입자가 아르곤가스 원자와의 충돌에 의한 산란을 반복하여 완전히 열화 되는 경우는 스퍼터링된 입자가 동일한 방향으로 기판에 입사하기 때문에 음극 및 기판 위치, 그리고 형상은 박막구조에 영향을 미치지 않는다. 그러나, 대부분의 경우에는 불완전하게 열화 되며, 기판에 입사되는 스퍼터 입자는 불균일한 밀도분포를 갖는다. 따라서, 본 연구에서는 외부자장 효과와 할로우 음극방전(hollow cathode discharge)을 이용할 수 있는 전극 구조인 스퍼터 장치로 그림자효과를 이용하여 증착한 구리박막의 구조를 평가하였다.

2. 그림자효과를 이용할 수 있는 스퍼터 장치의 제작

2.1 그림자효과와 장치구조와의 관계

박막 형성과정에서 대부분의 경우는 섬상구조를 나타낸다. 이 때, 섬 형상의 기하학적인 영향으로 섬의 정상부에는 다량의 스퍼터링된 입자가 입사하지만, 섬의 측면부에는 그림자가 형성되어 입사량이 감소하는 현상이 생기며, 그러한 그림자효과가 박막구조에 영향을 미친다. 스퍼터링된 입자가 기판에 수직으로 입사하면, 섬과 섬 사이의 간극을 메우기 위하여 날아오는 입자가 많게 되고, 섬으로 날아오는 입자가 기판의 법선에 대하여 비스듬히 입사하면 섬의 그림자가 길어지게 된다. 또한, 경사증착에서 볼 수 있듯이 입자의 입사각보다 주상결정이 기판의 법선방향으로 기울어지는 현상은 경사입사에 기인하기 때문에

†E-mail : hancs@hoseo.edu

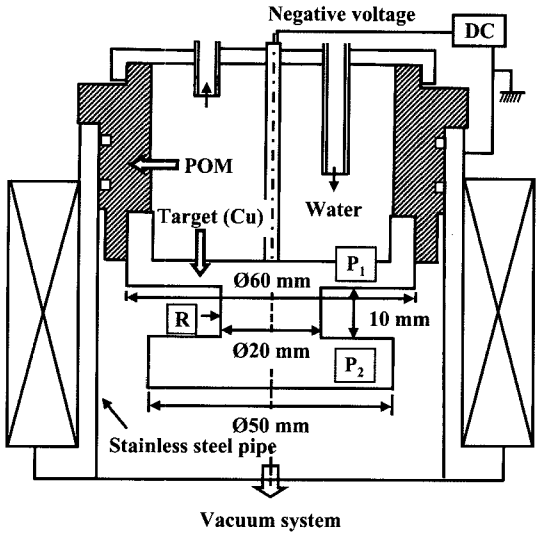

Fig. 1. A schematic representation of the sputtering apparatus developed in this study.

수직입사보다 스퍼터링된 입자가 동일한 방향으로 기판에 입사되는 경우가 기판의 법선방향으로 주상결정이 성장하기 쉽다. 이것은 스퍼터링된 입자의 입사방향을 동일하게 하는 것이 수직입사보다 그림자효과가 크다는 것을 의미한다. 따라서, 그림자효과를 보다 강하게 얻기 위해서는 스퍼터링 가스압력을 높게 설정하여 스퍼터링 되어 날아오는 입자의 밀도분포를 균일하게 하는 방안을 생각할 수 있지만, 가스압력이 너무 높으면 증착속도가 저하하기 때문에 음극-기판 사이의 거리를 짧게 하거나 기판주변을 음극으로 에워싼 구조로 하는 방안 등을 생각할 수 있다.

2.2 스퍼터장치의 구조

2극 스퍼터링 방식에서는 높은 스퍼터링 압력상태에서 증착속도를 향상시키기 위하여 음극-기판 사이의 거리를 짧게 하여도 전류밀도가 작기 때문에 증착속도를 빠르게 할 수 없다. 이것을 해결하기 위해서는 마그네트론 스퍼터링 방법을 적용하는 것이 바람직하지만, 일반적인 마그네트론 스퍼터 장치에서는 음극표면이 불균일하게 스퍼터링 되기 때문에 날아오는 입자를 동일한 방향으로 하는 것이 어렵다. 따라서, 외부자장 효과와 할로우 음극방전(hollow cathode discharge)[2-5]을 이용할 수 있는 전극구조로 하였으며, 선재기판을 사용하면 선재의 뒤쪽에도 스퍼터링된 입자가 존재하여 등방화가 촉진되기 때문에 본 실험에서도 구리선을 기판으로 이용하였다.

본 연구에서 사용한 스퍼터 장치의 구조는 Fig. 1과 같이 전자코일을 감은 스테인리스강 파이프 내에 음극부를 삽입하였으며, 음극은 직경이 P_1 : 60 mm 및 P_2 : 50 mm인 2장의 원판을 봉(R : 20 mm)으로 연결한 형태이다. 이와 같은 형상으로 한 이유는 봉의 주변에서 전자의 마그네트론 운동이 발생하며, 2장의 원판이 마주보고 있는 표면부분이 hollow 음극으로서 작용하기 때문이다. 음극은 스퍼터 증착의 용이성을 고려하여 구리봉(순도 : 99.99%)으로 제작하였으며, 음극의 총 표면적은 약 75 cm^2이다. 폴리옥시메틸렌(POM)으로 제작한 원통을 음극부 유지 및 냉각용으로 설치하고, 원통 내에 가는 스테인리스강 봉을 삽입하여 (-) 전압을 음극에 인가하였다. 기판으로는 직경이 1 mm인 pure copper wire(순 구리봉)를 사용하여 Fig. 2(b)와 같이 음극봉 표면에서 약 12 mm 간격을 두고 원주를 따라 배치하였다.

2.3 음극표면 관찰 및 방전특성

외부자장 효과와 할로우 음극방전을 이용할 수 있는 전극구조인 스퍼터장비를 이용하여 장시간 스퍼터링한 후, 음극표면을 관찰하였다. 관찰 결과, 주로 스퍼터링된 부분은 Fig. 2(a)의 굵은 선으로 나타낸 것과 같이 A부분이 B부분보다 더욱 스퍼터링 되었다.

Fig. 3은 방전특성을 측정한 결과이다. 방전전류가 100 mA 이하에서는 방전전압을 높게 하여도 방전전류는 급격하게 증가하지 않지만, 100 mA 이상에서는 방전전류가 뚜렷하게 증가하는 경향을 볼 수 있다. 주로 스퍼터링된 음극표면의 면적이 약 40 cm^2이었기 때문에 스퍼터링된 부분의 전류밀도는 방전전류가 100 mA일 때 2.5 mA/cm^2로 추정된다. 이와 같은 결과로 방전전류가 100 mA를 초과하면 2장의 구리원판 사이의 공간에 강한 hollow 음극방전이 발생하며, 이 부근에 구리선을 배치하면 고속증착 및 그림자효과를 이용한 증착을 할 수 있다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구리박막의 산화상태

전기적으로 절연된 구리선 기판을 설치하고, 아르

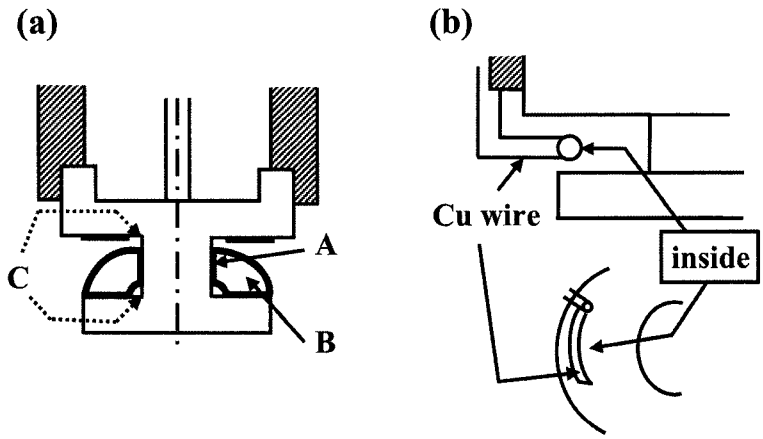

Fig. 2. (a) Hollow and magnetron cathode constructed with a rod of 20 mm in diameter and two disks. A thick line represents the surface side sputtered remarkably. (b) Copper wire set surrounding the rod.

곤 가스 압력 및 방전전류를 변화시키면서 증착을 실시하였다. 증착된 박막의 색은 구리색이 아닌 회색 및 흑색이었다. 방전전류가 100 mA 이하에서는 음극을 구성하고 있는 2장의 원판과 봉의 연결부(Fig. 2의 C부분)에 흑색의 박막이 증착되었으나, 100 mA 이상에서는 C부분에 증착되지 않았다. CuO가 흑색이기 때문에 증착 시의 산화현상을 고려하여 증착된 구리선을 묽은 황산용액에 침전시켜 표면을 관찰하였으나 색은 변화하지 않았다. 또한, 진공용기를 구성하고 있는 스테인리스강 파이프 내에 유리 기판을 설치하여 아르곤 가스압력 6.7 Pa, 방전전류 200 mA의 조건으로 60분 동안 증착하여 XRD측정을 실시한 결과, 증착된 박막의 색은 흑색이었지만, 구리 회절선만이 나타났으며 산화구리의 회절선은 나타나지 않았다. 이와 같은 결과로부터 본 장치를 이용하면 구리박막의 증착이 가능하다고 판단된다.

3.2 구조관찰

흑색에 가까운 구리박막을 얻을 수 있는 것은 방전전류가 낮아야 하기 때문에 방전전류를 50 mA로 고정하고 아르곤 가스압력만을 변화시켜 구리선에 증착하였다. 방전전압은 아르곤 가스압력에 의하여 변화하였지만, 약 340 V 부근이었고, 증착시간은 30분이다. 아르곤 가스압력 1.6 Pa의 조건에서 얻어진 박막은 은백색이며 광택이 있지만, 아르곤 가스압력의 증가에 따라 회색에서 흑색으로 변하였다. 증착된 구리선을 굽힘시험에 의해 파단시켜 SEM을 이용하여

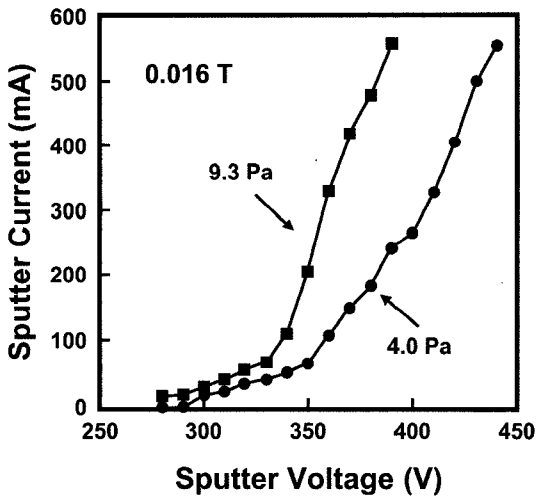

Fig. 3. Sputter current as a function of sputter voltage for the sputtering apparatus developed in this study.

관찰하였다. 박막이 형성된 위치에 따라 막두께 및 구조에 차이가 있기 때문에 음극봉과 마주보는 부분(Fig. 2(b)의 inside로 표시한 부분)과 비교 하였으며, 관찰된 SEM 이미지가 Fig. 4이다. Fig. 4의 결과를 통해 알 수 있듯이 아르곤 가스압력이 증가함에 따라 다공성 박막이 형성된다. 특히, 아르곤 가스압력이 10 Pa일 때 직경 100 nm 이하의 주상결정인 구리막이 형성되며, 각각의 주상결정 사이에 간극이 존재하고, 주상결정의 측면이 매끄러운 것을 알 수 있다. 그러나, 아르곤 가스압력이 13.3 Pa일 때는 주상결정의 측면이 약간 거친 형상을 나타낸다. Fig.

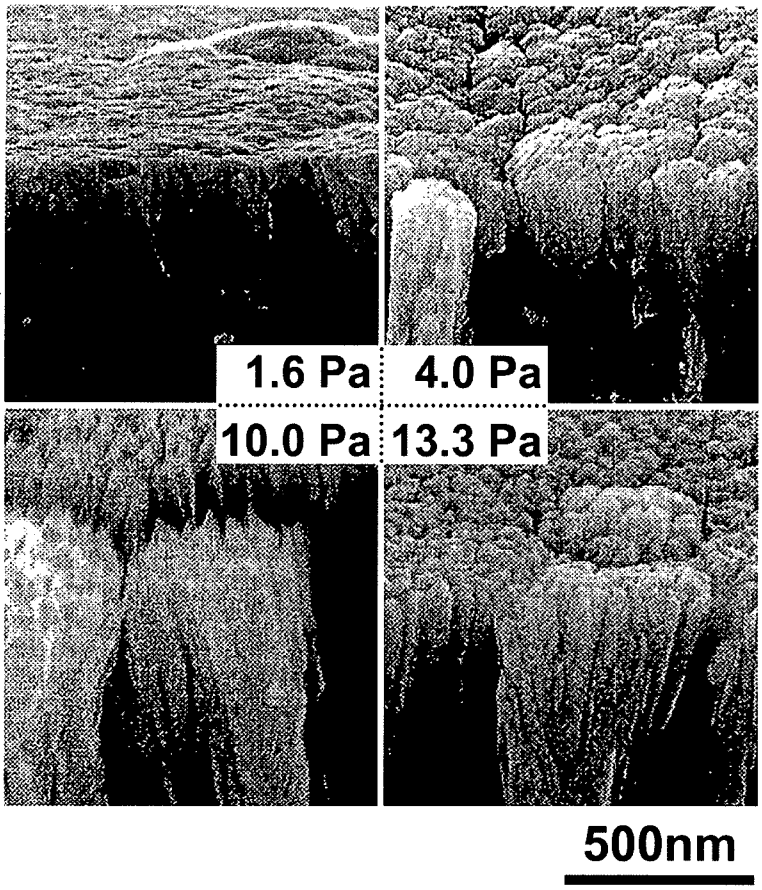

Fig. 4. Microstructures of the copper films deposited on the electrically isolated copper wire under various Ar gas conditions (sputter current: 50 mA, sputter voltage: about 340 V).

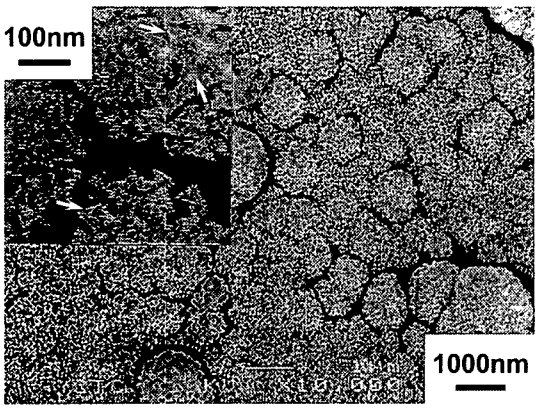

Fig. 5. Surface morphology of a copper film deposited at an Ar pressure of 10 Pa.

5는 아르곤 가스압력이 10 Pa일 때의 박막표면을 상세하게 관찰한 이미지이다. 다수의 주상결정이 2차적으로 응집되어 넓은 간격을 형성하며, 확대사진의 화살표로 표시한 것과 같이 각 주상결정의 끝부분은 삼각추 형상이며, 이 형상을 Fig. 6에 모식적으로 나타내었다. Fig. 6(a)에 나타낸 것과 같이 3각 형상의 입자는 {111}로 에워싸여져 있는 경우[6-8]가 있기 때문에 본 연구에서 관찰된 형상도 {111}로 에워싸여져 있다고 판단된다.

3.3 주상결정의 성장 이유

Oki et al.[9]은 PVD법을 이용하여 증착한 박막에 나타나는 배향성을 설명하기 위하여 흡착억제모델을 제안하였다. 이 모델은 흡착반응 억제제가 증가하면 표면에너지가 큰 결정면으로 우선흡착하며, 표면에너지가 큰 결정면의 성장속도가 표면에너지가 작은 결정면보다 상대적으로 느려진다고 설명하고 있다. 이

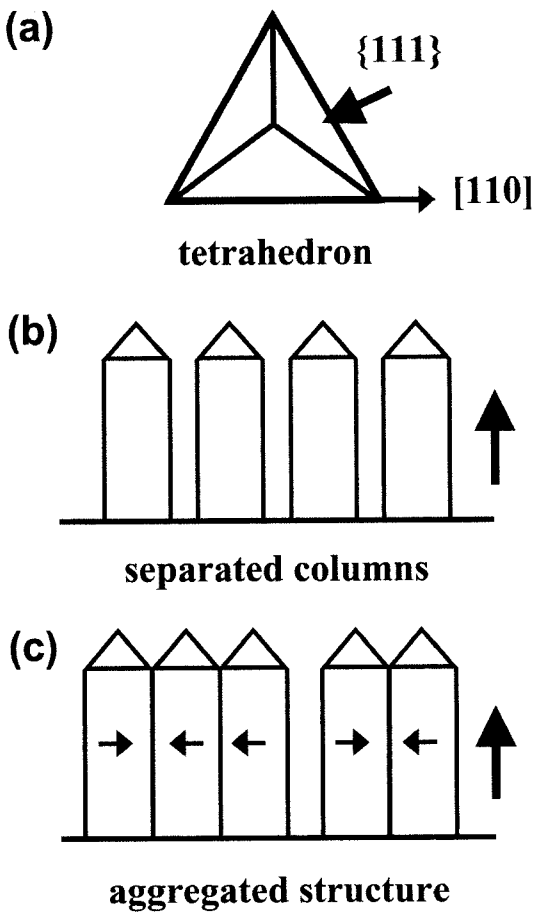

Fig. 6. (a) Typical shape of the tip of columnar crystal. (b) Growth of divided columns from the others. (c) Aggregated columnar structure.

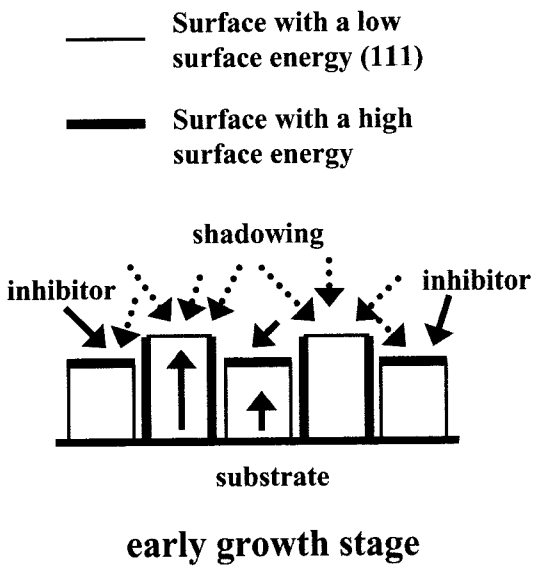

Fig. 7. Schematic representation for the columnar growth influenced by the shadowing effect and gas adsorption.

모델에 의하면, 구리의 결정구조는 fcc구조이므로 {111}의 표면에너지가 최소이기 때문에 박막성장 초기단계에서 형성된 주상결정의 선단표면이 {111}인 경우 다른 주상결정보다 성장이 빠르다고 생각할 수 있다. 이와 같이 주상결정의 성장속도가 다른 경우, Fig. 7과 같이 그림자효과에 의해서 성장이 빠른 결정립은 더욱더 성장하며, 성장이 느린 결정립은 어느 시점에서 성장이 멈춘다. 그림자효과가 뚜렷하고, 표면확산이 거의 없으면 각 주상결정 측면의 성장은 매우 느려지기 때문에 이와 같은 성장기구에서 각 주상결정 사이에 간극이 존재하는 것처럼 보이는 흑색의 구리박막이 증착되었다고 판단된다. 방전전류가 50 mA인 경우 hollow 음극방전 효과는 작지만, 방전전류를 증가시키면 강한 플라즈마 내에 기판인 선재가 배치하게 되어 주상결정의 성장이 일정하지 않게 된다.

3.4 증착조건의 변화에 따른 구조변화

그림자효과의 영향이 뚜렷하게 나타난 증착조건이 아르곤 가스압력이 10 Pa일 때라고 판단하여 증착조건을 변화시켜 구조변화를 관찰하였다. Fig. 8(a)는 방전전류를 50 mA에서 200 mA로 상승시켜 증착한 것으로 주상결정의 선단이 변화하여 둥근형태로 되어 있다. Fig. 8(b)는 방전전류를 50 mA로 하고, 기판에 이온충격을 가하기 위하여 -60 V의 바이어스 전압을 인가한 것이다. 주상결정 사이에 존재하던 간극이 사라졌으며, 주상결정 선단의 형상은 마름모에 가깝게 변화하였다. 또, Fig. 8(c)는 방전전류를 200 mA, 바이어스 전압을 -60 V로 설정한 경우로, 주상결정이 2차원적으로 응집하였기 때문에 형성되었다고 생각할 수 있는 간극이 존재하며 치밀하다. Fig. 8(d)는 hollow 음극을 구성하고 있는 원판(P_2) 윗면에 Pb를 부착하여 Cu-Pb 합금박막을 증착한 것이다. 증착조건은 Fig. 4와 동일함에도 불구하고 증착된 박막은 더욱 얇고 치밀하며, 은백색이다. 이와 같은 실험결과는 증착조건을 변화시키면 이온충격효과,

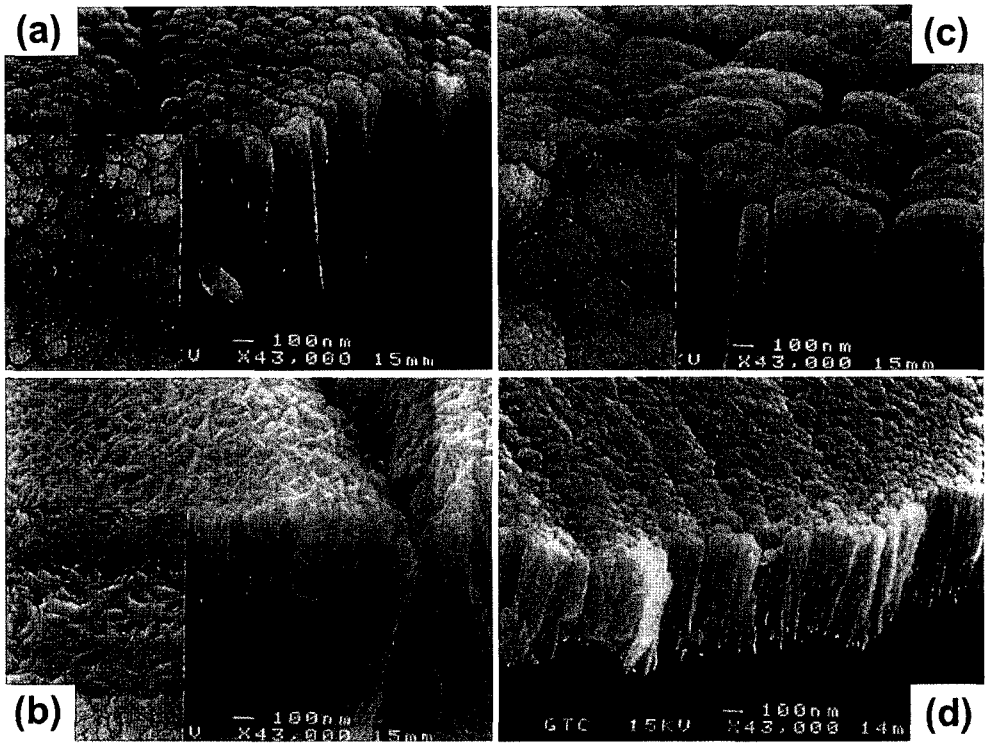

Fig. 8. Microstructure changes observed for the copper films deposited under several conditions.
(a) Sputter current (200 mA). (b) Applied bias voltage (–60 V). (c) Sputter current (200 mA) and applied bias voltage (–60 V). (d) Cu-Pb film deposited by setting a lead metal plate on the cathode surface (sputter current: 50 mA, bias voltage: 0 V).

표면확산 촉진효과 등에 의해 기판표면에 수직인 방향에 대한 주상결정의 성장이 균일하지 않게 되어 치밀화가 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서, 주상결정 사이에 간극이 존재하는 구조가 그림자효과를 적용할 수 있는 기본적인 구조라고 생각할 수 있다. 일반적으로 이와 같은 구조를 뚜렷하게 관찰할 수 없는 이유는 범용적인 스퍼터 장치로는 본 실험과 같이 그림자효과의 영향을 강하게 나타낼 수 없게 설계되어 있기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

강한 그림자효과를 적용시키기 위하여 외부자장 효과와 할로우 음극방전을 이용할 수 있는 전극구조의 스퍼터장비를 제작하여 증착한 구리박막의 구조를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방전전류 50 mA, 전압 340 V 및 아르곤 가스 압력 10 Pa의 조건으로 증착하여 흑색이며, 주상결정 사이에 간극이 존재하고 측면이 매끄러운 구리박막을 얻었다.

2. 그림자효과의 영향이 뚜렷하고, 표면확산이 없으면 주상결정 측면의 성장이 느려져 주상결정 사이에 간극이 존재하는 것처럼 보이는 흑색의 구리박막을 얻었다.

3. 본 실험을 통하여 얻은 박막과 같은 구조가 그림자효과를 적용한 경우에 형성되는 금속박막의 기본적인 구조이다.

참고문헌

1. C. H. Bae, J. H. Lee and C. S. Han : J. Kor. Soc. Heat Treat., **22** (2009) 143.
2. L. Bardos : Surface & Coatings Tech., **86/87** (1996) 648.
3. H. Koch and H. J. Eichler : J. Appl. Phys., **54** (1983) 4939.
4. K. H. Schoenbach, T. Tessnow and R. Verhappen : Plasma Science, IEEE Inter. Conf., (1996) 229.

5. K. H. Schoenbach, F. E. Peterkin and R. Verhappen : Plasma Science, IEEE Inter. Conf., (1995) 186.
6. J. Banaszek and J. Browne : Mater. Trans., **46** (2005) 1378.
7. K. A. Bertness, A. Roshko and N. A. Sanford : Physica Status Solidi. PSS. C, Conferences and Critical Reviews, **2** (2005) 2369.
8. C. P. Liu, J. J. Chang and S. W. Chen : Appl. phys., A, Materials Science & Processing, **80** (2005) 1601.
9. D. D. Wang and T. Oki : J. Vac. Sci. Tech., **A8(4)** (1990) 3163.