



초고진공 UBM 스퍼터링으로 제조된 라멜라 구조 TaN 박막의 연구

이기락^{a*}, C. S. Shin^b, I. Petrov^b, J. E. Greene^b, 이정중^a

^a서울대학교 재료공학부, ^b미국 UIUC 대학교 재료공학부

Lamellar Structured TaN Thin Films by UHV UBM Sputtering

G. R. Lee^{a*}, C. S. Shin^b, I. Petrov^b, J. E. Greene^b, J. J. Lee^a

^aMaterials Science and Engineering Department, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

^bMaterials Science and Engineering Department, University of Illinois at Urbana-Champaign,
 104 S Goodwin, Urbana, IL, USA 61801

(Received 15 March 2005 ; accepted 11 April 2005)

Abstract

The effect of crystal orientation and microstructure on the mechanical properties of TaN_x was investigated. TaN_x films were grown on SiO₂ substrates by ultrahigh vacuum unbalanced magnetron sputter deposition in mixed Ar/N₂ discharges at 20 mTorr (2.67 Pa) and at 350°C. Unlike the Ti-N system, in which TiN is the terminal phase, a large number of N-rich phases in the Ta-N system could lead to layers which had nano-sized lamella structure of coherent cubic and hexagonal phases, with a correct choice of nitrogen fraction in the sputtering mixture and ion irradiation energy during growth. The preferred orientations and the microstructure of TaN_x layers were controlled by varying incident ion energy E_i (=30 eV~50 eV) and nitrogen fractions f_{N₂} (=0.1~0.15). TaN_x layers were grown on (0002)-Ti underlayer as a crystallographic template in order to relieve the stress on the films. The structure of the TaN_x film transformed from B1-NaCl δ-TaN_x to lamellar structured B1-NaCl δ-TaN_x + hexagonal ε-TaN_x or B1-NaCl δ-TaN_x + hexagonal γ-TaN_x with increasing the ion energy at the same nitrogen fraction f_{N₂}. The hardness of the films also increased by the structural change. At the nitrogen fraction of 0.1~0.125, the structure of the TaN_x films was changed from δ-TaN_x + ε-TaN_x to δ-TaN_x + γ-TaN_x with increasing the ion energy. However, at the nitrogen fraction of 0.15, the film structure did not change from δ-TaN_x + ε-TaN_x over the whole range of the applied ion energy. The hardness increased significantly from 21.1 GPa to 45.5 GPa with increasing the ion energy.

Keywords : TaN, Sputtering, Lamellar, Stress, Hardness

1. 서 론

TaN_x 박막은 커팅공구나 내마모 코팅, 박막 레지스터, 그리고 회로의 diffusion barrier로서 널리 사용되고 있는 재료이다. TiN과 같이 잘 알려진 IVB-VA족 코팅과는 달리, VB-VA 화합물인 TaN은 준안정상이다. Ti-N의 평형상태도가 단지 tetragonal Ti₂N과 NaCl-structure TiN만의 화합물인데 반하여¹⁾, Ta-N 시스템은 평형상태도가 상당히 복잡하다. 평형상들로 bcc α-Ta, solid-solution α-Ta(N), hexagonal

γ-Ta₂N, hexagonal ε-TaN등이 있을 뿐만 아니라, 그 외 β-Ta, bcc β-Ta(N), hexagonal Ta₂N, hexagonal WC structure θ-TaN, cubic B1 NaCl-structure δ-TaN, hexagonal Ta₅N₆, tetragonal Ta₄N₅, orthorhombic Ta₃N₅ 등과 같은 다양한 준안정상들도 존재하고 있다^{2,3)}.

이렇게 Ta-N 시스템이 복잡하기 때문에, TaN_x 박막의 물리적, 화학적 성질은 증착 시의 여러 가지 공정조건에 따라 현저한 영향을 받는다. 본 논문에서 우리는 TaN 박막 증착시 이온 에너지와 질소 분율을 조정, 변화시켜가면서 이에 따른 박막의 미세구조와 결정성, 그리고 기계적 성질의 변화를 연

*Corresponding author. E-mail : withrak@yachoo.com

구하였다.

TaN 박막의 증착은 Reactive DC, RF-마그네트론 스퍼터링법^{4,7)}, 이온 빔 증착법⁸⁾, 화학기상증착법(CVD: chemical vapor deposition)^{9,10)} 등의 여러 가지 방법들로 연구되어지고 있지만, 이 중에서도 마그네트론 스퍼터링법은 경질 박막이나 직접 회로의 상용 공정과의 호환성으로 가장 각광받고 있는 방법 중의 하나이다.

본 연구에서 TaN 박막은 초고진공(ultrahigh vacuum: UHV) UBM(UnBalanced Magnetron) 스퍼터링 장비를 사용하여, Ar/N₂ 가스 플라즈마 상태로 20 mTorr의 압력과 350°C의 온도에서 실리콘 옥사이드 기판 위에 증착되었다. TaN_x 박막의 우선 결정방위와 미세구조는 스퍼터링 증착시 이온 에너지 E_i(=30~50 eV)와 질소 분율 f_{N₂}(=0.1~0.15)을 조정함에 따라서 다양하게 변화하였다.

2. 실험방법

모든 TaN_x 박막들은 참고문헌¹¹⁾에서 기술한 초고진공(UHV) DC 마그네트론(UBM: unbalanced magnetron) 스퍼터링 장비에서 증착되어졌다. 샘플 장입 부위인 load lock chamber내의 진공은 50 l·s⁻¹ 터보 펌프를 사용하여 압력을 5×10⁻⁸ Torr(7×10⁻⁶ Pa) 이하로 세팅을 하였고, 기판 증착 직전 챔버의 초고진공은 500 l·s⁻¹ 터보 펌프를 사용하여 5×10⁻¹⁰ Torr(7×10⁻⁸ Pa)의 초고진공 상태를 유지하였다. 타겟은 순도 99.97%, 지름 6.35 cm의 Ta 타겟을 사용하였으며, 기판과의 거리는 10 cm로 세팅하였다. 스퍼터 증착은 150 W의 일정한 파워 하에 Ar (99.999% pure) 가스와 N₂(99.999%) 가스를 주입하여 공정압력 20 mTorr(2.67 Pa)의 일정한 공정압력 속에서 플라즈마 상태를 유지하였다. 질소의 분율은 0.1~0.15 사이로 변화시켜 가면서 증착하였다. 증착중의 압력은 capacitance manometer를 통하여 제어하였으며, 자동 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 일정한 압력으로 유지되었다. 증착중 electrostatic probe를 사용하여 ion flux density(J_i), electron temperature(T_e), plasma potential(V_p), floating potential(V_f) 등의 플라즈마 성질을 측정하여 이온 에너지 값을 계산하였고, Unbalanced magnetron 의 외부 자장을 180 G까지 변화시켜 가면서 이온에너지 값을 조정하였다.

기판은 표면위에 400 nm 두께의 비정질 SiO₂가 입혀진 10×10×0.5 mm³ 크기의 Si(001) wafer를 사용하였다. 모든 TaN 박막은 플라즈마 가열을 포함, 기판온도(Surface temperature: T_s) 350°C의 일정한

온도로 유지되어 증착되었다. 기판온도는 Si 기판 위에 thermocouple을 달아 측정하였으며, 또한 pyrometer로 측정하여 비교 보정함으로써 정확한 온도를 일정하게 유지하였다. 모든 TaN 박막의 두께는 0.4 μm로 증착하였다.

증착된 샘플들의 미세구조와 화학적 성질등은 x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) 등을 통하여 분석하였고, 기계적 성질은 Nano-indentation 분석을 통하여 경도를 측정하였다. XRD 분석은 Cu K_α radiation (λ=0.15418 nm)를 사용하여 0.1°의 간격으로 ω-2θ XRD 스캔을 실행하였고, 막의 두께는 field-emission gun Hitachi S4700 microscope 장비에서 cross-sectional SEM을 통하여 측정하였으며, TEM 분석은 120 kV에서 Philips CM12 microscope 장비에서 측정하였다. TaN 박막의 경도는 AFM 분석을 in-situ로 할 수 있는 Hysitron Tribo Scope 장비를 사용하여 Nano-indentation 값을 측정하였다. 기준값 조정을 위하여 TaN 박막과 동일한 두께를 가진 epitaxial TiN(001) layers를 사용하여 정확한 경도값으로 보정을 하였다. 적어도 다섯번 이상의 인덴테이션 측정을 하여 평균값을 측정하였으며, 멀티플 loading 사이클을 이용하여 1, 2, 3, 5, 7, 9 mN의 피크들을 가한 후 피크 값의 10%를 다시 unloading함을 반복하였다. 마지막 unloading 부분에서는 피크의 10% 구간에서 100초간 유지를 하여 경도수치가 측정되고 교정되도록 하였다. 경도 H 값과 탄성계수 E 값은 Oliver and Pharr 방법¹²⁾을 사용하여 계산하였다. 경도의 안정 값은 박막의 표면으로부터 약 20 nm에서 80 nm 사이에서 측정하였는데, 이는 이보다 깊은 두께에서는 막보다 연한 SiO₂ 기판의 영향을 받게 되며, 이보다 얇은 두께에서는 표면 조도등의 불확실성에 의하여 데이터값이 불안정해지기 때문이다. 막의 스트레스 값은 XRD sin²ψ technique^{13,14)}과 Stoney formula를 통하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

온도 350°C에서 질소 함량 f_{N₂}=0.1~0.125, 그리고 E_i=30 eV~50 eV의 범위에서 변화시켜가면서 증착한 TaN 막의 XRD ω-2θ 스캔을 그림 1(a)에 나타내었다. 질소 함량 f_{N₂}이 0.1~0.125인 범위에서는 이온에너지 E_i를 증가시킴에 따라서 B1-NaCl-structure δ-TaN과 hexagonal ε-TaN의 복합상이 δ-TaN + hexagonal γ-TaN으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 그러나 질소 함량 f_{N₂}=0.15인 경우의 XRD

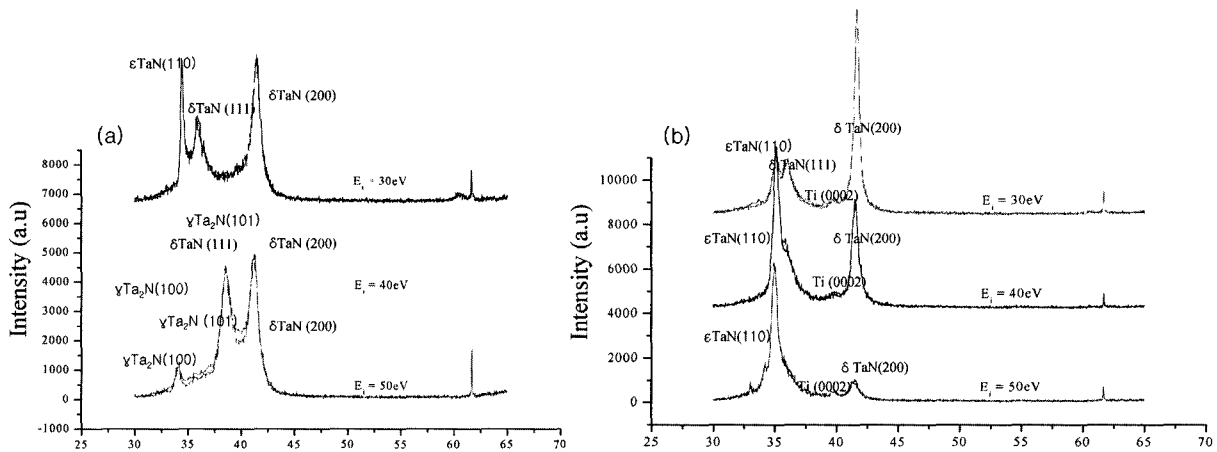


Fig. 1. X-ray Diffraction ω - 2θ scans from 400-nm-thick TaN layers grown on SiO_2 with $E_i = 30\sim 50$ eV at (a) $f_{N_2} = 0.1\sim 0.125$, (b) $f_{N_2} = 0.15$.

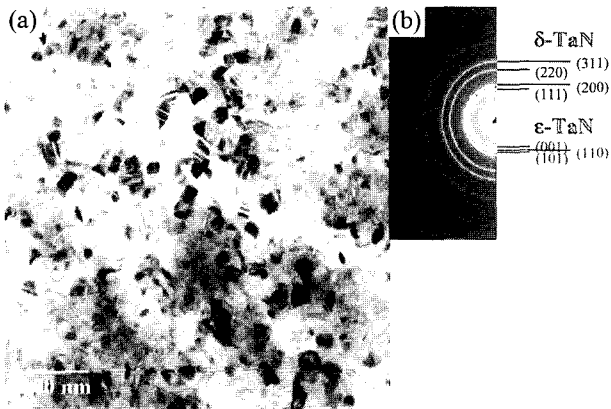


Fig. 2. Transmission Electron Microscopy (TEM): (a) bright field plan-view micrograph, (b) SAED pattern.

ω - 2θ 스캔을 그림 1(b)에서 보면, 위의 경우와 달리 이온에너지를 30에서 50으로 증가시키는데도 불구하고 모든 영역에서 cubic $\delta\text{-TaN}$ 과 hexagonal $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}$ 의 복합상을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 hexagonal $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}$ 상이 질소 함량이 적은 범위 (0.15 미만)에서만 존재하기 때문이다.

그림 2는 이온에너지 30 eV, 질소분율 0.1, 온도 350°C 에서 Ti 중간층 위에 400 nm의 두께로 증착된 cubic $\delta\text{-Ta}_2\text{N}$ 과 hexagonal $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}$ 의 복합상을 가진 TaN 박막의 TEM 사진이다. 그림 2(a)는 cubic $\delta\text{-Ta}_2\text{N}$ 과 hexagonal $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}$ 의 복합상이 나노 사이즈의 라멜라 구조를 형성한 것을 보여주고, 그림 2(b)의 SAED 패턴을 보면, $\delta\text{-Ta}_2\text{N}$ 의 111, 002, 022, 311 diffraction 링과 $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}$ 의 110, 001, 101 diffraction 링이 선명하게 나타내며, 111- $\delta\text{-Ta}_2\text{N}$ 이 주요 결정 성장 방향임을 알 수 있다.

본 연구에서 우리는 이온 에너지와 질소 함량에 따른 경도와 잔류 응력의 경향을 연구하였다. 그림

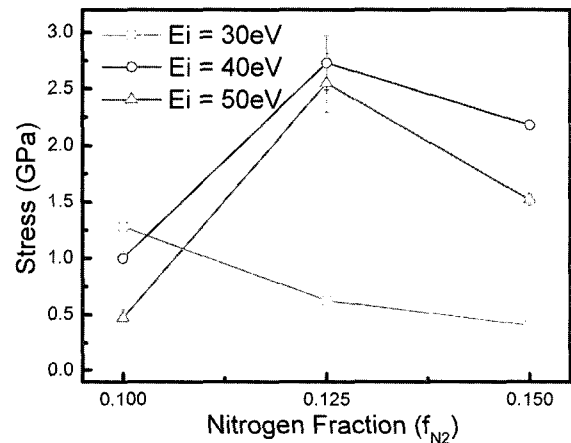


Fig. 3. Stress as a function of Ion Energy and Nitrogen Fraction.

3은 XRD $\sin^2\psi$ technique과 Stoney formula에 의해 구해진 잔류 응력 σ 를 보여주며, 그 값은 전 범위에 걸쳐서 0.4 GPa에서 2.7 GPa의 값을 나타내었다. HCP basal 면과 FCC $\delta\text{-Ta}_2\text{N}$ 111(NaCl 결정은 2 원자의 FCC)면은 2차원적으로 같은 구조이므로, $\delta\text{-Ta}_2\text{N}(111)$ 과 $\text{Ti}(0002)$ 의 close-packed 방위에서 $d_{\delta\text{-Ta}_2\text{N}} = 0.3068$ nm, $d_{\text{Ti}} = 0.2953$ nm로서 그 misfit는 대략 3.9%이다. 이러한 이유로 박막 성장 면의 잔류 응력을 감소시키기 위하여 TaN 박막을 증착하기 전, Si 기판 위에 온도 350°C , 저에너지 Ar^+ 플라즈마 상태에서 35 nm의 두께로 Ti를 중간층으로 삽입하였다. 35 nm 두께의 0002-Ti 중간층 위에 바로 400 nm 두께의 Ta_xN_y 박막을 증착한 막의 SEM 사진을 그림 4에서 볼 수 있다.

그림 5는 이온 에너지에 따른 경도 H 값의 변화를 보여주는데, 이온에너지가 20 eV 이하인 경우에서의 경도와 비교해보면, 이온에너지가 30 eV~50 eV 일 경우는 전체적으로 경도가 현저하게 향상되었음

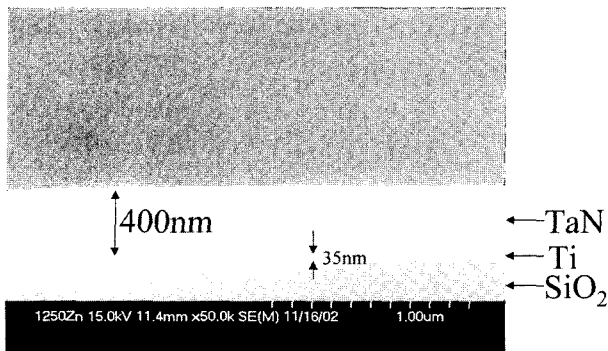


Fig. 4. Scanning Electron Microscopy (SEM) of TaN layers on SiO₂ substrate with Ti interlayer to relieve the stress.

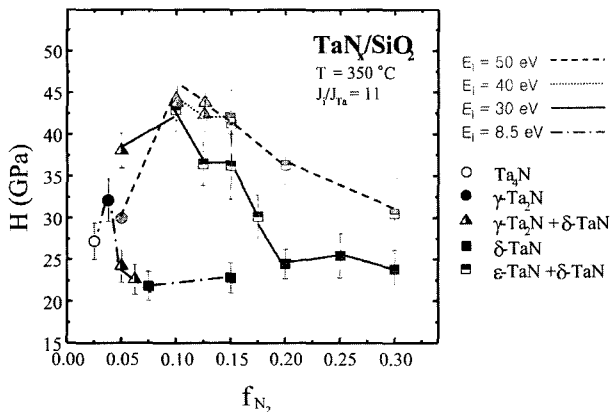


Fig. 5. Hardness as a function of Ion Energy and Nitrogen Fraction.

을 알 수 있다. 질소 분율 0.1~0.15인 경우 이온에너지를 증가시킴에 따라 경도 값은 21.1 GPa에서 45.5 GPa까지 증가하였는데, 이러한 경도의 증가는 높은 이온에너지 상태에서의 높은 잔류 응력으로 인한 영향, 그리고 cubic δ -TaN과 hexagonal ϵ -TaN 또는 cubic δ -TaN과 hexagonal γ -TaN의 매우 미세한 나노 사이즈 라멜라 구조의 형성에 따른 영향 등이 복합적으로 작용한 것으로 보여진다.

4. 결 론

UHV UBM 스퍼터링을 사용하여 Ar/N₂ 플라즈마 상태에서 이온 에너지와 질소분율을 각각 변화시키며 증착한 TaN의 특성을 연구하였다. 이온 에너지를 증가시킴에 따라, 질소 분율 0.1~0.125인 경우는 박막의 미세구조가 B1-NaCl-structure δ -TaN과 hexagonal ϵ -TaN의 복합상에서 cubic δ -TaN과 hexagonal γ -TaN의 복합상으로 변화하였고, 질소 분

율 0.15인 경우는 30 eV~50 eV의 이온 에너지 범위에서 cubic δ -TaN과 hexagonal ϵ -TaN의 복합상 상태로 유지되었다.

경도 값은 이온 에너지를 증가시킴에 따라 21.1 GPa에서 45.5 GPa로 현저하게 증가하였으며, 이는 cubic δ -TaN과 hexagonal ϵ -TaN, 또는 cubic δ -TaN과 γ -TaN의 라멜라 구조의 multi-layer 효과, 나노 사이즈의 미세 결정립 효과와 잔류 응력 등이 경도 값의 증가에 복합적인 영향을 미친 것으로 보여진다.

참고문헌

1. J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, A. Rockett, S. A. Barnett, J. E. Greene, in *Physics and Chemistry of Protective Coatings*, Edited by J. E. Greene, W. D. Sproul, and J. A. Thornton (American Institute of Physics, New York), 149 (1986) 95.
2. T. B. Massalski, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. Massalski (ASM International, Ohio), (1990) 2703.
3. N. Terao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10 (1971) 248.
4. D. Gerstenberg, C. J. Calbick, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 402.
5. X. Sun, E. Kolawa, J.-S. Chen, J. S. Reid, M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films*, 236 (1993) 347.
6. B. Mehrotra, J. Stimmell, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5 (1987) 1736.
7. C.-S. Shin, D. Gall, P. Desjardins, A. Vailionis, H. Kim, M. Odén, I. Petrov, J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 3808.
8. K. Baba, R. Hatada, K. Udoh, K. Yasuda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 127/128 (1997) 841.
9. X. Chen, H. L. Frisch, A. E. Kaloyeros, B. Arkles, J. Sullivan, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17 (1999) 182.
10. M. H. Tsai, S. C. Sun, C. E. Tsai, S. H. Chuang, H. T. Chiu, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 6932.
11. I. Petrov, F. Adibi, J. E. Greene, W. D. Sproul, W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 10 (1992) 3283.
12. W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564.
13. I. C. Noyan, T. C. Huang, B. R. York, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 20 (1995) 125.
14. Y. W. Kim, J. Moser, I. Petrov, J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (1994) 3169.