

플라즈마 원자층 증착법을 이용한 하이브리드 기능성 Ru-TiN 히터 박막의 합성 및 특성 평가

Syntheses and Properties of Hybrid Functional Ru-TiN heating resistor films prepared by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition

권세훈^{a*}, 정성준^b, 정영근^a, 강명창^a, 김광호^{a,c}

^a부산대학교 하이브리드소재 솔루션 국가핵심연구센터 (E-mail:sehun@pusan.ac.kr), ^b한국과학기술원 신소재공학과, ^c부산대학교 재료공학부

초록: 플라즈마 원자층 증착법을 이용하여 Ru-TiN 박막을 합성하였다. 박막 내 Ru의 함량은 Ru의 unit-cycle의 수에 따라 선형적으로 증가하였으며, Ru 함량이 증가함에 따라 박막의 저저항을 3700 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 에서 190 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 까지 자유롭게 조절할 수 있었다. Ru의 함량이 0.40 이상인 경우, Ru과 TiN 두 물질이 교차 증착되어 서로의 결정 성장을 충분히 억제함으로서, 비정질구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, O₂ 분위기에서 열처리를 진행한 결과, Ru의 조성비가 0.40 이상인 경우 700 °C까지 면저항의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다.

1. 서론

최근 잉크젯 프린팅 기술은 디지털 프린팅 기술의 핵심 기술로 떠오르고 있다. 특히, thermal 방식의 잉크젯 프린팅 기술은 etching, thin film process, lithography 등의 반도체 공정 기술을 이용하여 제작할 수 있기 때문에, 현재 잉크젯 프린팅 기술은 대부분 thermal 방식을 채택하고 있다. thermal 잉크젯 프린팅 방법에서는 잉크를 토출시키기 위하여, 전기적 에너지를 열에너지로 전환하는 히터 물질층이 필수적으로 필요하게 되는데, 이러한 히터 물질층은 수백도가 넘는 고온 및 잉크와 접촉으로 인한 부식 및 산화 문제가 발생할 수 있는 열악한 환경에서 사용되므로, Ta, SiN과 같은 보호층을 필수적으로 필요로 한다. 그러나 최근 잉크젯 프린터의 고해상도 고속화 등과 같은 다양한 요구 증가에 따라, 잉크젯 프린터의 저전력 구동이 이슈로 떠올라 열효율에 방해가 되는 보호층을 제거할 필요성이 제기되고 있다. 지금까지는 Poly-Si, HfB₂, TiN, TaAl, TaN_{0.8} 등의 물질들이 잉크젯 프린터용 히터물질로 연구되거나 실제로 사용되어져 왔으나, 이러한 물질들을 보호층을 제거한 경우 쉽게 산화되거나, 부식되는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 히터의 기능을 만족시키면서, 산화나 부식에 대한 강한 내성을 가져 보호층을 제거하더라도 안정적으로 구동이 가능한 하이브리드 기능성(히터 + 보호층) 잉크젯 프린터용 히터물질의 개발이 시급한 실정이다.

2. 본론

2.1 실험방법

Ru-TiN 박막은 반응로에 장입된 SiO₂기판에 PEALD방법을 이용하여 증착되었다. Ru 증착을 위한 전구체로서 Ru(EtCp)₂를 사용하였고, 반응 가스로서 N₂/H₂ 플라즈마를 사용하였다. 그리고, TiN 증착을 위한 전구체로서 TDMAT 사용하였고, 반응 가스로서 N₂플라즈마를 사용하였다. 이때 플라즈마 파워는 100W로 고정하였다. Ru-TiN 증착을 위한 기판 온도는 200 °C 이었으며 공정 압력은 3 torr였다. 증착 공정은 Ru PEALD와 TiN PEALD의 조합으로 하나의 super cycle을 구성하여 반복하는 것으로 실험을 진행하였고, adhesion 특성을 고려하여 TiN PEALD 후 Ru PEALD sub cycle이 오도록 구성하였다. 또한, Ru와 TiN 박막의 싸이클당 증착 두께를 고려하여 TiN의 단위 싸이클을 한 번으로 고정하고, Ru의 단위 싸이클을 5에서 25까지 변화시키며, 실험을 진행하였다. Ru PEALD증착 공정은 Ru(EtCp)₂ vapor 공급, argon gas purge, N₂/H₂플라즈마, argon gas purge의 순서로 이루어져 있으며, TiN PEALD 증착 공정은 TDMAT vapor 공급, argon gas purge, N₂플라즈마, argon gas purge의 순서로 이루어져 있다.

2.2 결과 및 고찰

200°C, 3 torr에서 SiO₂(100nm)/Si 기판 위에 증착한 Ru-TiN 박막을 RBS와 AES를 사용하여 조성 분석 하였다. 분석결과 증착된 Ru-TiN 박막의 Ti에 대한 N의 조성비(at%N / at%Ti)는 모든 시편의 경우 1에 가까웠다. 그리고, Ru과 N은 서로 반응성이 없어 안정성이 존재하지 않고, 증착된 Ru-TiN 박막의 Ru의 조성이 변하더라도 N의 조성은 영향을 받지 않았으므로, Ru-TiN 박막 내의 Ru의 조성은 [(at% Ru) / ((at% Ti) + (at% Ru))]의 비로 나타낼 수 있어, 증착된 Ru-TiN 박막의 조성은 Ru_{8-(TiN)_{1-x}} 형태로 표현할 수 있었다. 그림 1(a)는 Ru unit cycle 수의 변화에 따른 Ru-TiN 박막 내의 Ru 조성 변화를 나타낸 것으로 Ru unit cycle수에 의해 선형적으로 조절할 수 있음을 보여준다.

그림 2(b)는 증착된 Ru-TiN 박막 내 Ru의 조성 변화에 따른 저저항의 변화를 나타내고 있다. 그래프에서 확인할 수 있는 바와 같이 Ru-TiN 박막에 Ru의 조성비가 증가함에 따라, 저저항을 3700 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 에서 190 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 까지 자유롭게 조절할 수 있음을 알 수 있다. 박막 내 Ru의 조성이 작은 경우에 저항이 크게 증가하는 현상은, 소량의 Ru이 impurtiv와 같이 박막내에 내재되어 scattering 증가에 의한 요인으로 생각된다. 반면, Ru의 조성이 증가함에 따라, 연속적인 Ru 층을 만들게 되어 저항이 점차 감소됨을 알 수 있다.

히터의 산화가 일어나게 되면 면저항의 변화를 야기하게 되므로, 히터 특성에 악영향을 미치게 된다. 따라서, PEALD로 증착한 Ru-TiN 박막의 산화 저항성을 3×10^{-3} torr, O_2 분위기에서 10분 동안 다양한 온도조건에서 Rapid Thermal Annealing(RTA)를 사용하여 annealing 후, 면저항의 변화를 4-Point probe를 통하여 확인해 보았다. 그림 2는 다양한 조성비를 가지는 Ru-TiN 박막의 열처리 온도에 따른 면저항의 변화를 보여주고 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이, Ru의 조성비가 0.40이상인 Ru-TiN 박막은 열처리 온도가 700 °C까지 면저항의 변화가 거의 없다는 것을 확인할 수 있다. 이는 표면의 Ru이 산화되더라도 전도성을 가지는 RuO_2 가 형성되게 되므로, 저항의 변화가 크지 않고, 또한, Ru 또는 RuO_2 가 산화방지막 특성을 가지고 있어, Ru-TiN 박막의 산화를 방지하기 때문인 것으로 생각된다.

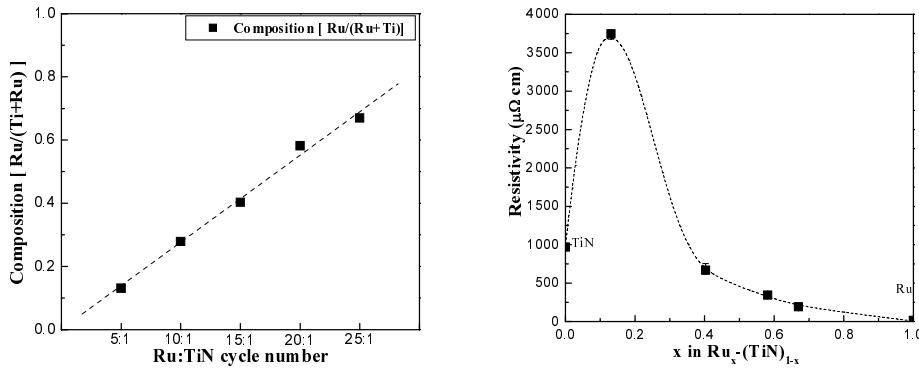


Fig. 1. (a) The composition of Ru-TiN thin films as a function of Ru unit cycle and (b) The resistivity of Ru-TiN thin films as a function of Ru intermixing ratio.

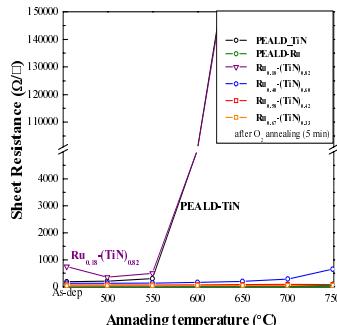


Fig. 2. The variation of sheet resistance of Ru-TiN thin films as a function of O_2 annealing temperature.

3. 결론

PEALD법으로 증착된 Ru-TiN 박막은 Ru의 unit cycle의 수를 조절하여, 최적의 히터특성을 가지도록 Ru-TiN 박막의 조성 및 비저항을 자유롭게 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, Ru-TiN 박막 내의 Ru의 혼합비를 적절히 조절하면, Ru-TiN 박막은 비정질 구조를 가지게 되어 부식에 강한 microstructure를 가지게 되고, 이러한 비정질 구조는 고온의 열처리 후에도 유지되어 높은 열적 안정성을 가지고 있음을 확인하였다. 또한, O_2 열처리 후에도 비저항이 거의 변화하지 않아, 산화에 대한 높은 저항성을 가지고 있음을 확인할 수 있어 히터물질로 사용되기에 적절한 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- J. D. Lee, J. B. Yoon, J. K. Kim, H. J. Chung, C. S. Lee, H. D. Lee, H. J. Lee, and C. K. Kim, Journal of Microelectromechanical Systems, 8 (1999), 229-236.
- S. L. Chiu, D. S. Wuu, and Y. Y. Wu, Proceedings of SPIE: Part of the SPIE Conference on Input/Output and Imaging Technologies (Taipei, Taiwan), (1998), 61-68.
- J. S. Aden, J. H. Bohórquez, D. M. Collins, M. D. Crook, A. García, and U. E. Hess, Hewlett-Packard Journal, (1994), 41-45.
- J. H. Lim, K. Kuk, S. J. Shin, S. S. Baek, Y. J. Kim, J. W. Shin, and Y. S. Oh, Proceedings of 42nd Annual 2004 IEEE International Reliability Physics Symposium (Phoenix, USA), (2004), 251-254.
- D. S. Wuu, C. C. Chan, and R.H.Horng, Journal of Vacuum Science and Technology. A, 17 (1999), 3327-3332.
- N. D. Cuong, D. J. Kim, B. D. Kang, C. S. Kim, K. M. Yu, and S. G. Yoon, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006), G164-G167.