

## Ta-Al 합금박막의 열적안정성에 미치는 질소첨가 효과

조원기 · 김태영 · 강남석 · 김주한 · 안동훈

LG 전자 멀티미디어 연구소

### Effects of Nitrogen Addition on Thermal Stability of Ta-Al Alloy Films

Won Ki Cho, Tae Young Kim, Nam Seuk Kang, Joo Han Kim, Dong Hun Ann

Muliti Media Lab., LG Electronics Inc.

16 Woomyeon-Dong, Seocho-Gu, Seoul 137-140

(1997년 3월 25일 받음, 1997년 8월 22일 최종수정본 받음.)

**초록** Ar 및 Ar과 N<sub>2</sub> 분위기하에서 rf 마그네트론 스퍼터링방법으로 Ta-Al과 Ta-Al-N 합금막을 제조하였다. Ta-7.9 at.% Al 계열, Ta-26.7 at.% Al 계열과 Ta-45.5 at.% Al 계열에 Ar에 대한 질소유량비로 26 % 까지 질소를 첨가하여 Ta-Al-N 박막을 증착한 후, 300~600 °C 온도 구간에서 열처리 전후의 구조 및 전기적 특성과 열적안정성을 통하여 레지스터의 적용 가능성을 조사하였다. 구조 및 조성 분석은 X-선 회절과 Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS)로 관찰하였고 열적안정성은 4단자법(four point probe method)을 이용한 저항변화를 통하여 측정하였다. 순수 Ta에 Al을 첨가하면 확장된  $\beta$ -Ta 구조를 보였고, 질소를 첨가함에 따라서는  $TaN_{hcp}$ ,  $TaN_{fcc}$  또는  $TaN_{ic}$ 와 비정질과의 혼합상준으로 상전이를 나타내었다. Ta-Al-N 합금박막에서 가장 열적안정성이 우수하게 나타났던 질소첨가 범위는 Ta-26.7at.% Al 계열의 경우 19~36at.% N<sub>2</sub>구간이었고, Ta-45.5at.% Al 계열의 경우는 30~45at.% N<sub>2</sub>구간이었다. Ta-Al합금박막은 질소가 첨가되지 않아도 열처리 온도 및 시간에 따라 약 10% 이내의 비교적 작은 저항변화를 보여 열적안정성이 우수하지만 질소를 첨가하여 Ta-Al-N 합금박막을 형성시킬 경우, 증착된 상태에서 이미 큰 비저항을 나타내었고 열처리 동안 3% 이내의 매우 작은 저항변화를 나타내었기 때문에 레지스터용 재료로써 열적안정성에 대한 잠재력이 크다.

**Abstract** Ta-Al and Ta-Al-N films were fabricated by rf magnetron sputtering using Ta-Al target with Ar and Ar/N<sub>2</sub> gas mixture, respectively. The Ta-Al-N films were deposited with a variation of N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) flow ratio up to 26% in Ta-7.9 at.% Al, Ta-26.7 at.% Al and Ta-45.5 at.% Al series, respectively. For the study of the thermal stability of the films, all the deposited films were annealed in the range of 300 to 600°C. The structure, compositional and electrical properties of the films have been investigated using X-ray diffraction, Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS), and four-point-probe method. The structure of Ta film was changed to the expanded bct( $\beta$ -Ta) when Al was added. The phase transition of Ta-Al-N films was from  $TaN_{hcp}$  to  $TaN_{fcc}$  or the mixture of  $TaN_{ic}$  and amorphous with increasing nitrogen content. In case of Ta-Al-N, the maximum thermal stability was obtained for nitrogen composition of 19~36 at.% in Ta-26.7 at.% Al and 30~45 at.% in Ta-45.5 at.% Al series, respectively. In comparison with Ta-Al showing its resistance change of 10%, Ta-Al-N films showed a negligible variation of resistance 3%, indicating the excellent thermal stability. These experimental results showed that the Ta-Al-N films have the potential for use in reliable micro-miniature resistors.

## 1. 서 론

내열재료인 Ta 기지의 레지스터<sup>1,2)</sup> 및 잉크젯 프린터 헤드<sup>3)</sup>등의 소자재료는 최근까지도 응용분야가 확대되고 있다. 이러한 Ta은 스퍼터링 방법으로 쉽게 박막을 성막시킬 수 있으며, 합금화 및 질화물에 의해서도 순수 Ta 박막이 가지고 있는 -100ppm/°C 정도의 온도저항계수, TCR (temperature coefficient of resistance)의 큰 변화없이 높고, 넓은 범위의 비저항과 우수한 열적·화학적 안정성을 유지할 수 있기 때문에 마이크로소자의 확산 방지막<sup>4~6)</sup>, 절연 및 유전막<sup>7,8)</sup> 그리고 R-C 회로<sup>9)</sup> 등에도 응용되고 있다. 스퍼터링으로 만든 Ta과 Ta 합금 및 화합물은 여러 연

구자들<sup>1~10)</sup>에 의해 연구된 바 있다. 특히 Ta-Al 박막의 연구는 실제로 이 두 금속이 평형상태도상에서 상호 고용도가 없고, 녹는점 차이가 약 3배 정도 나기 때문에 복합타카트를 제조하거나 제조된 박막의 조성을 분석하는데 제약이 많았음을 알 수 있었다. 대부분의 경우 원형 Ta 타카트에 원형 혹은 얇고 긴 Al 조각을 골고루 분포시켜 상대적인 면적비로 조성을 조절하였다. 또한 비저항과 TCR을 조절할 수 있는 범위내에서 Ta-Al 박막에 질소 도핑의 응용성을 고찰한 연구<sup>13)</sup>에서, Ta-Al-N 합금박막은 TCR을 대략 -250ppm/°C 범위내에서 크게 변화시키지 않으면서 200~300  $\mu\Omega\text{cm}$ 의 비저항을 수 배까지 증가시킬 수 있다는 것이다. 또한 TCR 값이 일정한 구간인 plateau 구간에서 재현

성 있는 박막을 얻기 쉽다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 co-sputtering(상호 스퍼터링)방법으로 제작한 Ta-Al과 Ta-Al-N 합금박막의 레지스터로써 요구되는 특성을 알아보기위해 Al의 조성에 따라 안정한 박막을 형성하는 최적의 합금조성과 질소첨가 효과를 상 및 구조 분석 그리고 열적안정성의 확인을 통하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

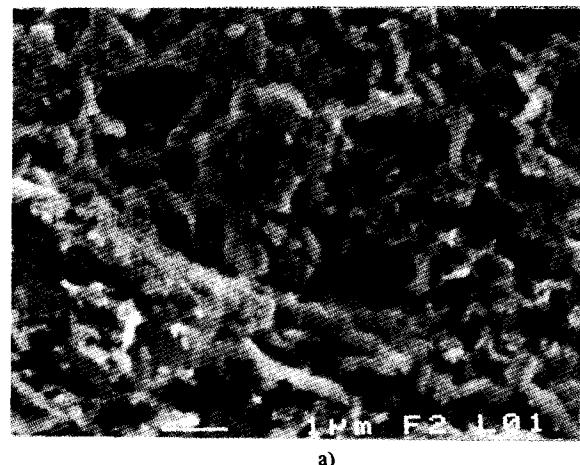
본 실험에서 Ta-Al 합금박막은 각기 다른 Ta과 Al 타케트를 이용하여 동시에 플라즈마를 형성시키고, Ar 분위기하에서 기판의 회전속도를 15rpm으로 고정한후 rf co-sputtering 방법으로 제조하였으며, Ta-Al-N 합금박막은 Ar과 N<sub>2</sub> 혼합 분위기에서 질소분압을  $1.5 \times 10^{-5}$ ~ $6.8 \times 10^{-4}$ Torr까지 변화시키면서 증착하였다. 합금박막의 조성은 Ta 음극으로의 투입 전력량을 200W(150Å/min.)로 고정시키고 Al 음극의 투입 전력량을 변화시키면서 조절하였다. 이때, 투입된 Al의 전력량에 따라 증착속도 차이가 나기 때문에 증착속도비와 실제 박막의 조성비가 계산되어 질 수 있다. 이를 기준으로 해서 3가지 계열, 즉 Ta-7.9at.% Al 계열, Ta-26.7at.% Al 계열과 Ta-45.5at.% Al 계열의 박막을 증착하였고, 조성 분석은 원소방출 분광기(ICP) 및 RBS로 측정하였으며(모든 조성은 at.%임), 기판은 구조 및 전기적 특성을 측정하기 위해 Si 웨이퍼를 사용하였다. 증착된 상태와 열처리를 통한 상형성 및 구조 분석은 Scanning Electron Microscope(SEM)과 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하였고, 비저항은 4단자법(four point probe method)을 사용하여 측정하였다. 열적 안정성을 조사하기 위해 1~ $2 \times 10^{-4}$ Torr의 진공분위기하에서 300~600°C까지 열처리를 행한 다음 열처리 온도 및 시간에 따른 저항변화로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

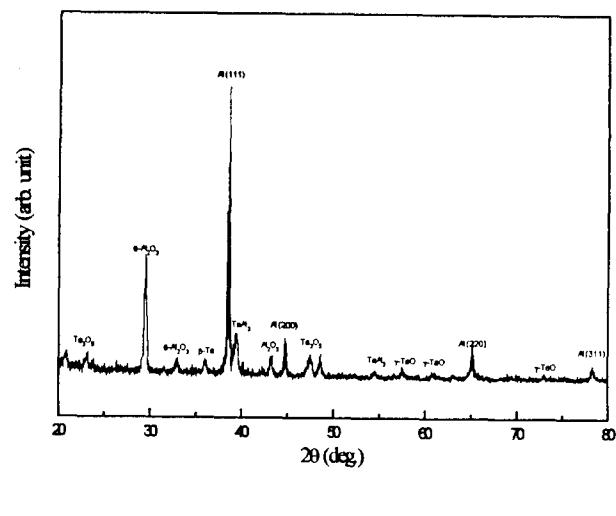
### 3.1 Ta-Al and Ta-Al-N 박막의 화학적 조성

박막제조에 있어 초기에는 순수 Ta 타케트 표면에 Al칩( $5 \times 5 \times 1$ mm)을 올려 놓고 스퍼터하였지만, 모든 Al 칩표면이 역스퍼터된 Ta 성분으로 덮여진 상태에서 스퍼터되기 때문에 Ta 타겟과 Al 칩의 면적비로 계산한 박막의 예상조성과 실제 박막의 조성과는 차이가 커졌다.

Fig. 1은 장시간 스퍼터후의 Al 칩표면의 SEM 사진으로 검은 부분의 Al위에 흰색의 Ta성분이 칩 전체에 걸쳐 분포되어 있으며 XRD 분석 결과 TaAl<sub>3</sub>임이 확인되었다. Steidel<sup>[12]</sup>에 의하면 스퍼터후 Ta-Al 복합타케트의 Al 표면에서 검출된 상은 TaAl<sub>3</sub>로 스퍼터시 초기에 역스퍼터된 Ta 성분이 타케트 표면의 Al과 결합하여 안정한 TaAl<sub>3</sub>상을 형성하여 Al의 표면을 덮은후 일정한 시간이 경과할때, TaAl<sub>3</sub>에서 스퍼터되어 분리된 Al과 타케트의 Ta 영역에서 스퍼터된 Ta이 결합하여 최종적으로 일정한 조성의 Ta-Al 박막이 형성되었다고 보고하였다. 따라서 정확한 조성을 맞추기 위해서는 약 40분 이상의 장시간 동안 예비스퍼터링(pre-sputtering)이 필요하며, Ta-Al 합금박막의 조



a)



b)

Fig. 1. a) Scanning Electron Microscope morphology of the Al chip ( $5 \times 5 \times 1$ mm) surface. b) X-ray diffraction pattern of the Al chip.

성을 용이하게 변화시키기 위해서는 복합타케트를 이용하는 것 보다 상호 스퍼터링방법이 더 유리한 것으로 여겨진다.

Fig. 2는 상호 스퍼터링법으로 증착한 합금막으로써 Al의 조성변화에 따른 Ta-Al 박막의 SEM 표면 사진으로 증착된 상태에서 26.7% Al에서는 과포화고용체로 존재하고 있다. 이는 진공증착시 일반적으로 나타나는 현상으로써 평형상태도상에서 고용될 수 있는 양보다 많은 양을 고용할 수 있다. 52.6% Al 이상의 조성에서는 고용되지 않은 Al이 석출되는 것으로 판단된다. Fig. 5의 조성에 따른 비저항곡선의 결과로 미루어 볼 때 50.8% Al까지 고용효과로 인한 비저항이 증가되었으므로 이 이하의 조성영역에서 각 계열에 질소를 첨가하여 Ta-Al-N 합금박막을 증착하였다.

Fig. 3은 실험적으로 얻어진 Ta-Al-N 3 성분계 개략도를 나타낸 것이다. Al-N은 단상의 화합물로 알려져 있고, 평형상태도상에는 존재하지 않으며, XRD 분석에서도 뚜

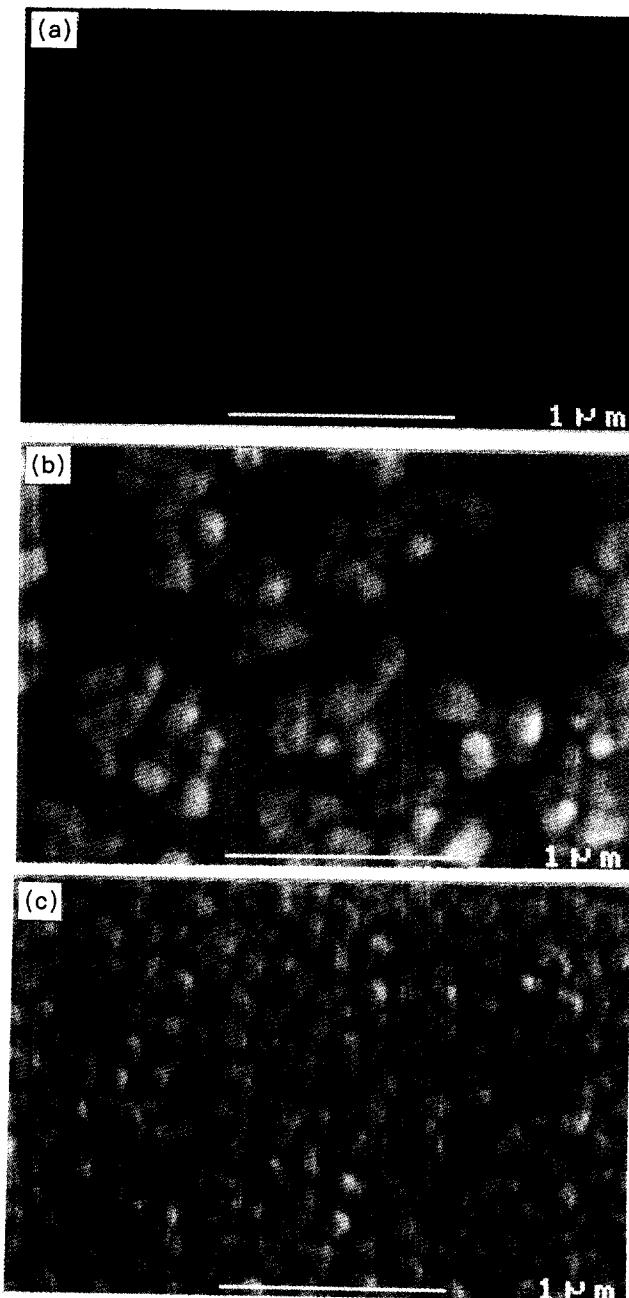


Fig. 2. Scanning Electron Microscope image of the Ta-Al alloy films. a) Ta-26.7 % Al, b) Ta-52.6 % Al, c) Ta-65.3 % Al

렷이 관찰되지 않았다. 이전 실험의 결과 Ta-N의 경우는  $N_2$  첨가에 따라 순수  $\beta$ -Ta에서 20%  $N_2$ 까지는  $\alpha$ -Ta, 20~30%  $N_2$ 에서는  $Ta_2N_{hcp}$ , 30~48%  $N_2$ 에서는  $TaN_{hcp}$ 와  $TaN_{fcc}$  혼합상이 형성되었고, 48~55%  $N_2$ 에서는  $TaN_{fcc}$  그리고 55~65%  $N_2$ 에서는  $Ta_3N_6$ 와  $TaN_{fcc}$ 의 혼합상으로 변화되고 있음을 XRD와 TEM을 통하여 관찰한 바 있다. Ta-7.9% Al 계열은 Al양이 상대적으로 작기 때문에 Ta-N 박막과 비슷한 조성거동을 보인다. 그러나 함유되는 최대 질소농도는 57%로써 TaN 박막보다는 약간 작았다.

Ta-Al-N 박막내에 존재하는 ( $Ta + Al$ )량에 대한 Al 량의 비, Al : ( $Ta + Al$ )는 Ta-26.7% Al 계열의 경우 질소 농도가 증가하더라도 일정하였고, Ta-45.5% Al 계열에서는 질소농도에 따라 증가하지만 최대질소농도는 Ta-26.7%

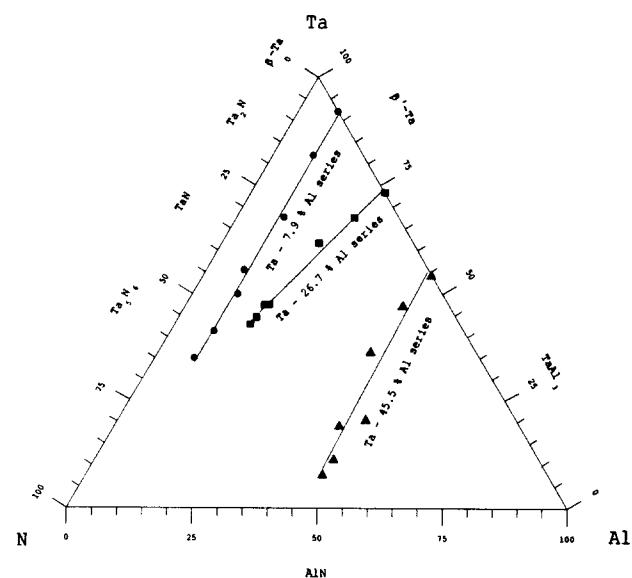


Fig. 3. Proposed ternary phase diagram for the Ta-Al-N system.

Al 계열보다 작았다. 이를 다른 관점에서 볼 때, TaN 박막에 Al이 들어갈 수 있는 최대 허용량을 고려하면 상대적으로 질소가 많이 함유된 TaN 박막에 들어갈 수 있는 Al량은 그만큼 작을 수 밖에 없는 것으로 생각된다.

### 3.2 구조적 특성

상온에서 증착한 순수 Ta 박막은  $\beta$ -Ta(bct구조)상이며 소량의 질소 또는 Al에 의해서  $\alpha$ -Ta(bulk구조인 bcc 구조)이 생성된다고 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 이것은 이들이 불순물로 작용하기 때문인데, 즉  $\beta$ -Ta의 고용한도를 넘는 불순물이 막내에 유입되면 준안정상인  $\beta$ -Ta에서 불순물의 고용한도가 더 큰 안정한  $\alpha$ -Ta로 상변태를 일으킨다.

Fig. 4에 3가지 계열의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 우선 각 계열의 0%  $N_2$ 의 경우, Ta에 Al을 첨가함에 따라 Ta-Al 합금막은 Ta-7.9% Al의 경우  $\alpha$ -Ta 피이크가 보였으며 이후 확장된 격자구조를 갖는  $\beta$ -Ta( $\beta'$ -Ta)의 과포화 고용상을 나타내었다. 또한 본 그림에는 나타나있지 않지만 62.4% Al 이상 조성에서는 대부분 Al 피이크가 관찰되었다. 이는 기지가 Al이 되기 때문이다.

Ta-7.9% Al 계열(Fig. 4c)은 TaN 박막의 XRD 경향과 유사하게 10%  $N_2$ 까지  $TaN_{hcp}$ 상(이후 hcp로 표시함), 37%  $N_2$ 까지는 hcp와  $TaN_{fcc}$ (이후 fcc로 표시함)의 혼합상이 형성되었고, 50%  $N_2$ 까지 비정질을 보인 후 57%  $N_2$ 에서는  $Ta_3N_6$ 와 fcc의 혼합상으로 변화되었다. Ta-26.7% Al 계열(Fig. 4b)의 박막은 순수 Ta의  $\beta$ -상에서 질소첨가에 따라 9%  $N_2$ 까지  $\beta'$  혹은  $\alpha$ -Ta 상으로 천이하였고, 19%  $N_2$ 에서 fcc상으로 천이된 후 36%  $N_2$ 에서 hcp상으로 변화되었다. 이 때, 면간거리는 2.581 Å으로써 통상의  $TaN_{hcp}$ 의 면간거리(2.606 Å)에 비하여 작은 값을 나타내고 있는데 이는 화학적 양론비의 질소부족 때문인 것으로 생각된다. Ta-45.5% Al 계열(Fig. 4a)의 박막은 9%  $N_2$ 까지  $\alpha$ -Ta로 천이된 다음 비정질이 형성되었다가

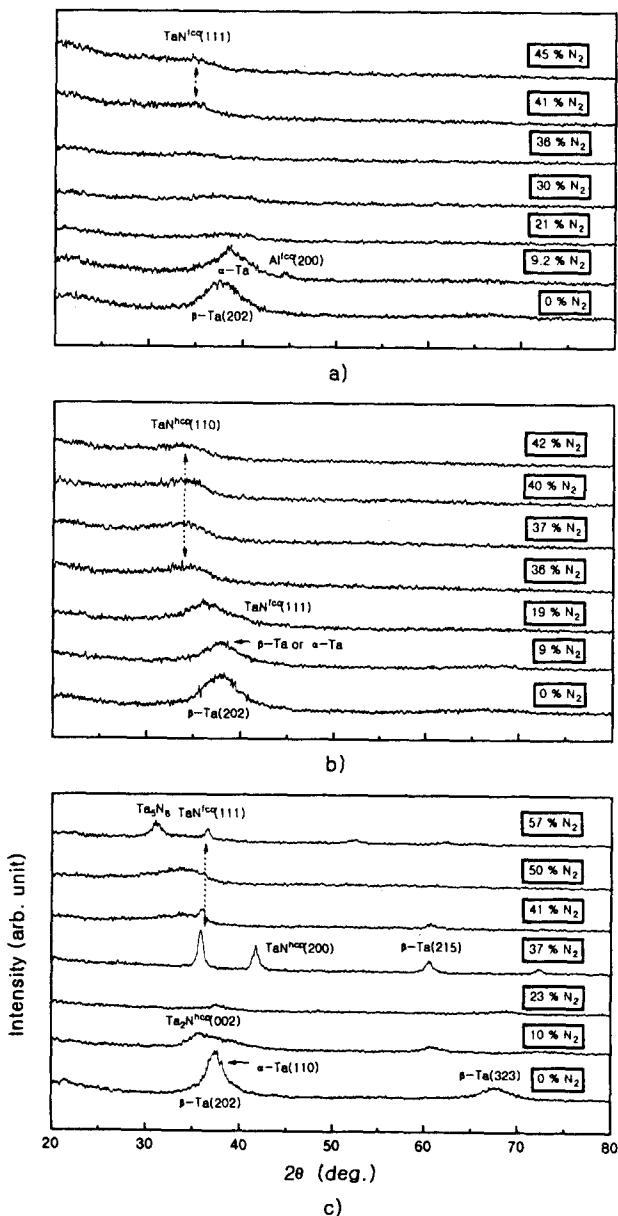


Fig. 4. XRD patterns of the Ta-Al-N alloy films with the  $N_2$  content.  
a) Ta-45.5 % Al, b) Ta-26.7 % Al, c) Ta-7.9 % Al series.

41%  $N_2$ ]상에서는 전체가 fcc상으로 천이되었다. 이상의 결과로부터 Ta-Al 합금박막의 질소첨가에 따른 전반적인 상과 구조변화를 볼때, 순수  $\beta$ -Ta 구조로부터 소량의 질소(약 10%  $N_2$ ) 첨가에 의해서는  $\alpha$ -Ta구조의 미세 결정상(결정립크기는 약 200Å임)이 형성되지만 더욱 첨가하면 비정질 혹은 Ta-N상이 형성됨을 알 수 있었다.

### 3.3 전기적 특성 및 열적안정성

#### 비저항의 변화

Fig. 5는 Al의 조성에 따른 비저항의 변화곡선과  $(Ta-Al)_{0.9}Al_{0.1}$  계열에서의 비저항 변화곡선을 나타낸 것이다. 순수  $\beta$ -Ta의 비저항은  $200\mu\Omega\text{cm}$ 였고, 초기 감소후 Al의 조성이 50.8%까지 비저항이  $250\mu\Omega\text{cm}$ 로 증가한 다음 그 이상의 조성에서 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 Al이 석출되기 전까지 과포화고용

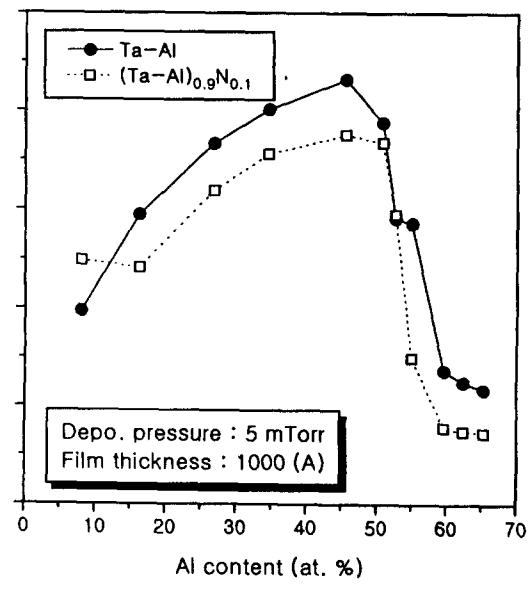


Fig. 5. Ta-Al and  $(Ta-Al)_{0.9}Al_{0.1}$  film resistivity as a function of Al content.

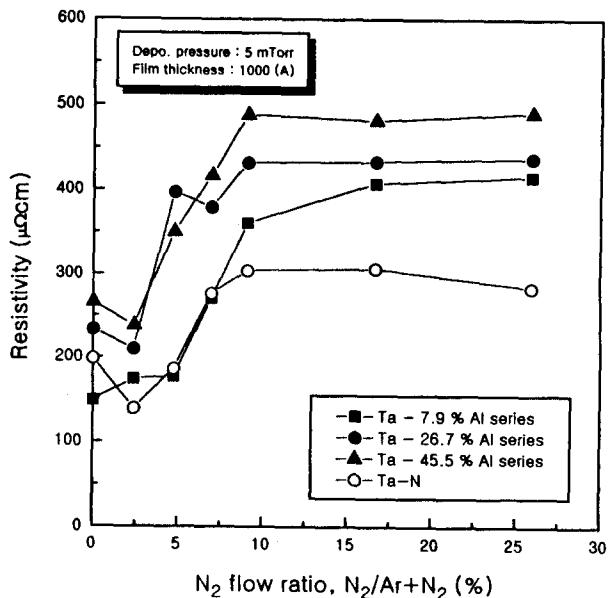


Fig. 6. Ta-Al-N and Ta-N film resistivity as a function of  $N_2$  flow ratio.

체로 존재하기 때문이며 석출후에는 전도체인 Al의 영향 때문인 것으로 생각된다. 여기에 10%의 질소를 첨가한  $(Ta-Al)_{0.9}Al_{0.1}$  계열의 박막은 구조분석에서 밝힌 바와 같이 Ta-7.9% Al 박막과 마찬가지로 bulk 구조의  $\alpha$ -Ta 구조를 나타내기 때문에 비저항이 대부분 조성에서 약 10% 정도 감소한 것으로써 Steidal<sup>[2]</sup>의 연구에서도 이러한 열역학적으로 안정한  $\alpha$ -Ta 상이 형성되면 비저항이 감소한다고 보고한 것과 잘 일치한다.

Ta-Al-N 박막의 각 계열별 비저항의 변화곡선인 Fig. 6을 보면 비저항은 모든 계열에서 박막내의 질소농도가 상대적으로 작을 경우 다소 감소하였다가 질소농도가 증가될 수록 증가한 후 일정한 값으로 포화되었다. 이러한 경향은

TaN 박막의 비저항변화 양상과 유사하며 Al 농도가 클수록 전반적으로 큰 비저항을 나타내었다. Ta-Al-N 합금박막의 전도기구를 간단한 모델로 설명한다면 다음과 같다. Ta-Al-N 합금박막은 전도체인 Ta, Al,  $Ta_2N$ , TaN과 절연체인 Al-N의 혼합상으로 AlN은 전도체의 전도통로의 단면적을 감소시키는 역할을 한다. 만약 박막내의 질소가 과도하다면 생성되는 AlN의 양이 상대적으로 많아 지게되어 결국에는 절연특성을 갖는 AlN이 금속의 전도통로를 모두 막아버리게 된다.- 이런 경우는 금속을 통한 전도 보다는 반도체의 전도기구인 AlN을 통한 터널링 효과에 의한 전도가 지배적이다. 따라서 박막내 질소가 과도해지면 비저항은 증가하고, 절연영역이 서로 연결될때까지는 TCR의 변화폭이 크지 않지만 절연영역이 연결된 후에는 음수적으로 급격히 감소한다. 따라서 TCR의 변화를 고려하면 박막내의 질소함유량 조절이 중요하다.

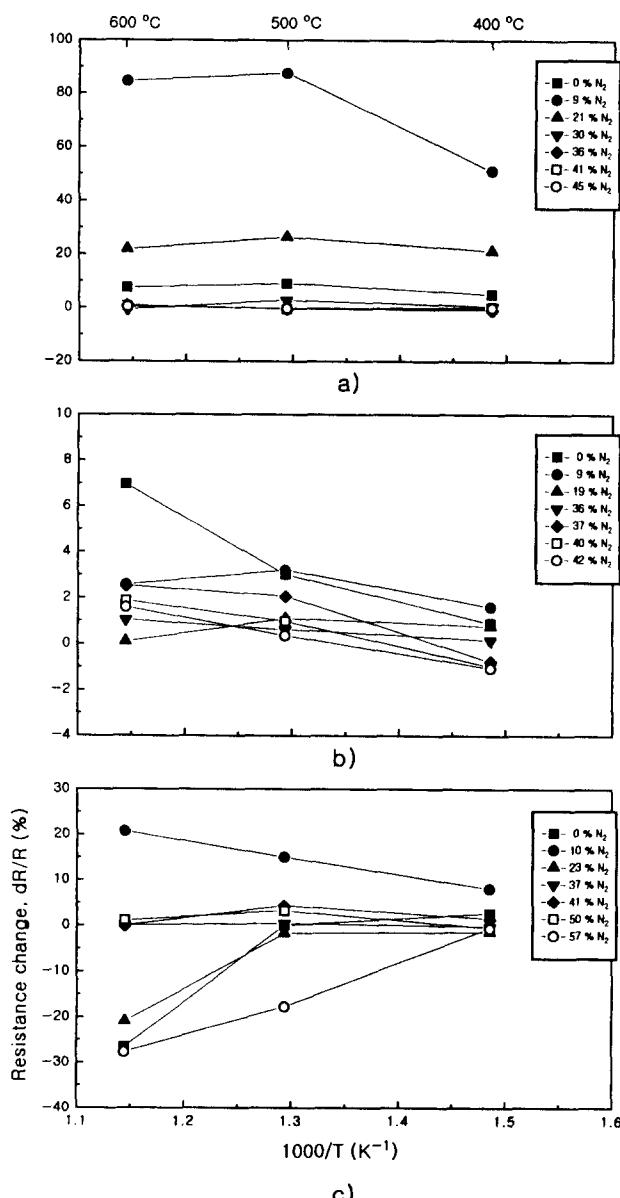


Fig. 7. The resistance change after 1hour aging as a function of  $1/T$ . a) Ta-45.5 % Al, b) Ta-26.7 % Al, c) Ta-7.9 % Al series.

### 열적안정성

Fig. 7은 400~600°C 구간에서 열처리온도에 따른 저항변화곡선을 나타낸 것이다. Ta-7.9% Al 계열의 박막은 0%  $N_2$ 의 경우 증착된 상태에서는  $\beta$ 과  $\alpha$ -Ta의 혼합상을 가지며 열처리 온도가 증가할수록  $\beta$ 상의 결정립 성장으로 인하여 비저항이 대폭 감소하였지만, 10%  $N_2$ 에서는 hcp상으로 변화되어 직선적으로 다소 비저항이 증가하였다. 37~50%  $N_2$ 구간에서 fcc와 비정질의 혼합상으로 변화 후 열처리에 따라 5% 이내의 작은 저항변화를 보였다. 이는 비정질로 변화할수록 결정상에 비해 내열특성이 향상되는 것으로 생각된다. 그러나 57%  $N_2$ 에서는 성막직후 다량의 질소에 의해  $Ta_5N_6$ 상이 생성되어 큰 비저항을 나타내지만 열처리 온도가 상승할수록 박막내에 과포화된 질소가 막외부로 방출되어 비저항이 급감하였다. 이 Ta-7.9% Al 계열은 TaN 박막의 구조 및 저항변화와 유사한 거동을 보였다.

Ta-26.7% Al 계열의 박막은 질소변화량의 전범위에 걸쳐 7% 이내의 낮은 저항변화를 보였는데, Fig. 4b)에서 보는 바와같이 Al의 첨가로 인하여 이미 증착된 상태에서 미세 결정구조를 나타냈고, 9%  $N_2$ 까지는 미세구조의 변화 없이 열처리 온도에 따라 큰 저항변화를 보이지 않았다. 19%  $N_2$ 까지 질소량을 증가시키면 fcc상으로 변화되어 모든 열처리 온도에서 1% 내외로 저항변화를 보였고, 이후 질소가 더 증가되면 hcp 구조로 변화되어 직선적으로 저항이 다소 증가하지만 그 증가폭은 3% 이내로 Ta-7.9% Al 계열 보다는 열적으로 안정한 특성을 나타내었다.

Ta-45.5% Al 계열은 증착된 상태에서 앞의 두계열의 박막보다 큰 비저항을 보였으며(Fig. 6), 상대적으로 열처리 온도 및 질소함량에 따른 각 상의 저항변화폭도 커다. 0%  $N_2$ 인 경우 9% 정도의 저항변화를 보였지만 대략 50% Al의 조성을 갖는 Ta-Al 합금막으로도 TaN 박막보다 열적으로 안정된 박막이 형성됨을 알 수 있었다. 9.2%  $N_2$ 에서는 Fig. 4a)의 XRD 분석결과,  $\beta$ -Ta이외에 Al 피이크도 관찰되었으며 열처리 온도에 따라 비저항이 크게 증가하였다. 즉, 질소첨가량이 일정량 이상으로 증가할 경우 이미 고용한도를 초과하여 과포화 상태로 고용된 Al의 일부가 모상 외부로 석출하게 되고 이때 열처리온도의 상승으로 인하여 Al의 산화물( $Al_2O_3$ ) 또는 질화물(AlN)의 형성이 촉진되어 박막의 비저항이 대폭 증가될 수 있다. 그러나 이후 21%  $N_2$ 에서는 막구조가 비정질화 되었으며 질소가 더 증가하여 41%  $N_2$ 가 되면 fcc상으로 전이하여 0%  $N_2$ (Ta-45.5% Al) 박막보다 훨씬 더 열적으로 안정된 특성을 보였다.

이상의 결과로부터 질소첨가에 의해 전반적으로 0%  $N_2$ (Ta-Al) 박막보다 비저항이 큰 Ta-Al-N 박막을 얻을 수 있었으며, hcp상 보다는 fcc상 혹은 fcc와 비정질의 혼합상을 갖는 막구조가 생성되면 열처리 온도 600°C까지도 큰 구조변화없이 유지되기 때문에 우수한 열적 안정성을 나타내었다. 따라서 레지스터용 재료로써 열처리 온도에 따라 저항변화폭이 가장 작게 나타내었던 조성범위는 Ta-26.7%

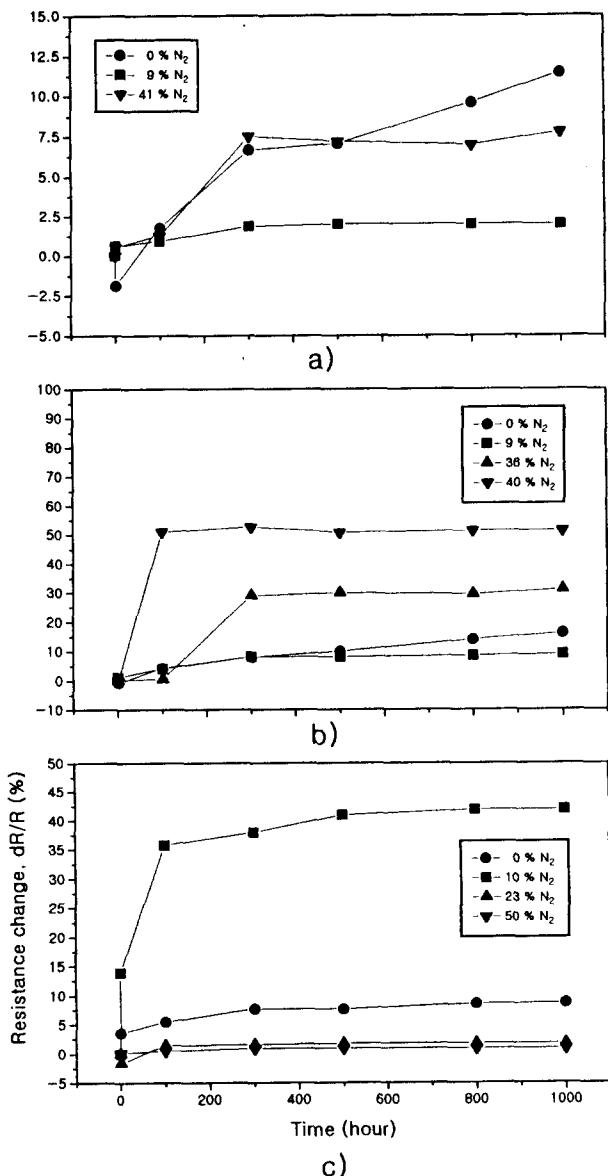


Fig. 8. The resistance change after aging at 300°C.  
a) Ta-45.5 % Al, b) Ta-26.7 % Al, c) Ta-7.9 % Al series.

Al 계열의 경우 19~36% N<sub>2</sub> 구간이었으며, Ta-45.5% Al 계열은 30~45% N<sub>2</sub> 구간이었다.

Fig. 8은 300 °C에서 열처리한 세가지 계열 박막의 열처리 시간에 따른 저항변화를 나타낸 것이다. 1000 시간동안 열처리한 결과, 열처리 시간에 따른 저항변화가 (시간)<sup>1/2</sup>에 비례하는 전형적인 열적 산화기구에 의존하였다. 즉, 열처리 초기에 저항변화가 급격히 증가한 후 시간이 경과함에 따라 그 증가의 기울기가 완만해지고 있는데 이것은 첨가된 질소에 의해 레지스터의 산화가 억제되기 때문으로 생각된다. 흥미로운 사실은 종래의 안정화(anodization) 처리를 하지 않아도 질소를 첨가함으로써 레지스터를 보호할 수 있다는 것이다.

세가지 박막계열 모두 열처리 온도에 대한 최소저항변화가 나타나는 질소범위 구간에서 열처리 시간에 따라서도 최소의 저항변화 양상을 보였으며, 특이한 점은 Ta-45.5%

Al 계열(Fig. 8a)의 9% N<sub>2</sub> 박막의 경우 Fig. 7a)에서의 열처리 온도에 따른 급격한 저항변화와는 달리 열처리 시간에 따른 저항변화에 있어서는 오히려 상당히 안정하였다는 것이다. 이것은 이미 언급한 바와같이 증착된 상태에서 석출된 Al이 열처리 초기에 산화물 또는 질화물로 바뀌어 열처리 시간에 따라 더 이상의 저항변화를 일으키지 않기 때문이다. 전체적으로 0% N<sub>2</sub>(Ta-Al)의 합금박막에서도 10% 미만의 열적안정성을 보이고 있으며, Ta-Al-N 합금박막은 Fig. 7의 온도에 따른 저항변화의 관점에서 볼 때, 소량의 질소가 첨가될 경우 열처리 온도에 대한 열적안정성은 감소하지만 fcc나 비정질의 혼합상을 갖는 구조가 나타나는 질소 범위에서는 훨씬 더 안정함을 알 수 있었다. 지금 까지의 Ta-Al-N을 스핀터 증착하여 연구한 결과, TaN 박막과 마찬가지로 높은 질소농도의 Ta-Al-N 박막은 유전체 및 화산방지막으로 사용될 수 있으며, 최적 질소농도에서 레지스터로써의 적용가능성이 Ta-Al 합금박막보다 높았다.

#### 4. 결 론

마이크로소자의 레지스터용 재료로써 Ta-Al과 Ta-Al-N 합금박막의 적용가능성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ta-Al 합금박막에서 Ta에 Al을 첨가함에 따라 확장된 tetragonal  $\beta$ -Ta 구조를 보였고, 비저항의 결과로부터 약 50at% Al 조성까지 고용되어 3.12  $\mu\Omega\text{cm}/1\text{at}\%$  Al의 고용효과를 나타내었고, 열처리 온도 및 시간에 대한 열적안정성의 결과 26.7~45.5at.% Al의 조성범위에서 10% 이내의 작은 저항변화를 보여 최적조성임을 알 수 있었다.

(2) 세가지 계열의 Ta-Al-N 박막에서 Ta-7.9% Al 계열의 박막은 Al의 양이 상대적으로 작기 때문에 Ta-N 박막과 비슷한 구조천이 및 전기적 특성을 나타내었다. 즉, 순수  $\beta$ -Ta에서부터 질소가 첨가됨에 따라 bulk 구조의  $\alpha$ -Ta로 변화후 TaN,  $\text{TaN}_x$  순으로 변화하였다. Ta-26.7% Al 계열과 45.5% Al 계열로 Al양이 증가할수록 Ta에 고용될 수 있는 최대질소량은 감소하였고, 상천이는  $\beta$ -Ta 상에서 hcp, fcc 순으로 변화하였으며, 세가지 계열의 1 at.% N<sub>2</sub>에 대한 비저항의 증가는 각각 6.91, 8.23 그리고 9.62  $\mu\Omega\text{cm}$ 로 Al의 고용효과 보다 컸다.

(3) Ta-Al-N 박막의 열적안정성이 뛰어난 구간은 미세구조가 fcc 혹은 fcc와 비정질의 혼합상을 나타내는 구간이었으며, 이를 벗어나면 열처리 온도 및 시간에 대한 저항변화가 커서 열정안정성이 감소하였다.

(4) 열적안정성의 결과, 미세소자의 레지스터용 재료로써 Ta-Al-N 합금박막의 최저저항변화를 나타냈던 조성범위는 Ta-26.7 % Al 계열의 경우 19~36% N<sub>2</sub> 구간이었고, Ta-45.5 % Al 계열은 30~45% N<sub>2</sub> 구간이었다.

(5) 비저항과 TCR을 조절할 수 있다는 점이 Ta-Al 박막의 레지스터로써 유망한 재료이다. Ta-Al-N 박막은 TaN과 Ta-Al 박막보다 열적 안정성이 훨씬 우수하였고,

또한 2~3배 정도 큰 비저항을 가지기 때문에 레지스터로 써 뿐만아니라 비정질 구조로써 확산방지막으로도 잠재력이 크다.

### 참 고 문 헌

1. D. Norwood, Proc. Int. Symp. on microelectro, pp 281 (1985).
2. L. G. Feinstein and R. D. Hutmenn, Thin Solid Films, **20**, 103 (1974).
3. A. Skumanich, V. Minkeiwicz, M. Moore, J. Eldridge and F. C. Lee, Is & T's Tenth Intern'l Congress on Advances in Non-Impact Printing Tech. 453 (1994).
4. B. Mehrotra and J. Stimmell, J. Vac. Sci. Tech. **B5** (6), 1736 (1987).
5. K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey and K. H. Kelleher, J. Appl. Phys., **71**(11), 5433 (1992).
6. M. A. Farooq, S. P. Murarka, C. C. Chang and F. A. Baiocchi, J. Appl. Phys., **65**(8), 3017 (1989).
7. S. Luby, Thin Solid Films, **32**, 61 (1976).
8. R. C. Pittetti and W. Worobey, Proc. of 21st Electronic Comp. Conf., pp 195 (1971).
9. W. H. Orr, D. O. Melroy and R. J. Moore etc., Proc. Electronic Comp. Conf. Washington, D. C., pp 602 (1970).
10. D. A. Mclean, N. Schwartz and E. D. Tidd, Proc. of the IEEE, **52**, 1450 (1964).
11. F. Huber and D. Jaffe, Proc. Electronic Comp. Conf., pp 4 (1971).
12. C. A. Sejdel, J. Vac. Sci. Tech., **6**(4), 694 (1969).
13. T. Kamo, J. Yamazaki and M. Nakamura, Fujitsu Science & Technical Journal, June, pp. 145 (1974).