96 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

반응성 마그네트론 스퍼터 이온플래이팅법에 의해 증착된 TiN박막의 특성에 관한 연구

이민구*, 강희수*, 김홍회, 김정수, 이원종*
한국원자력연구소
*한국과학기술원

요 약

본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터 이온플래이팅법에 의해 Co계 합금인 stellite 6B 기판 위에 증착된 TiN 박막의 증착특성을 조사하였다. 증착된 박막의 증착속도는 기판에 인가된 bias가 증가함에 따라 박막의 치밀화와 resputtering으로 인해 감소하였으며 박막의 형상은 bias가 인가되지 않은 상태에서의 open columnar 구조에서 bias가 인가된 경우 columnar 구조가 사라진 매끈하고 치밀한 구조로 변화하였다. 기판 bias가 인가된 경우 N/Ti 조성비는 거의 stoichiometry를 만족하였으며 증착된 박막의 우선성장 방위는 N_2의 양이 감소할 수록 (200)에서 (111)로, bias 증가에 따라서는 (200)에서 (111)을 거쳐 (220)으로 변화하였다. 박막의 경도는 박막이 압축응력을 나타낼수록 증가하였으며, bias가 인가된 경우 약 2000~3300kgf/㎟의 높은 경도를 나타내었다.

1. 서 론

이온 플레이팅법은 coating material과 support gas에서 형성된 high energy ions과 neutrals에 의한 연속적인 bombardment로 인해 박막에 바람직한 효과를 제공할 수 있다는 특징을 갖고 있어 재료의 기계적 특성을 향상시키기 위한 목적으로 많이 이용되고 있다. 또한 높은 경도와 낮은 마찰계수를 갖는 TiN을 이용한 이온 플래이팅에 관한 연구는 공구강의 수명연장과 내마모성 향상에 대한 많은 성공적인 사례들을 보고하여 왔다.[1~4] 본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터 이온 플래이팅법에 의해 Co계 합금인 stellite 6B 기판위에 증착된 TiN 박막의 증착특성을 조사하였다. 이를 위해 각 증착조건에 따른 증착속도와 표면 및 단면 형상의 변화를 관찰하였으며 박막의 성분과 우선방위, 그리고 잔류응력과 경도의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

Table 1은 TiN의 증착조건을 나타낸 것이며, 증착된 박막의 형상 관찰과 증착두께 결정에 SEM을 이용하였다. 박막내의 성분 분석은 AES를 이용하여 수행하였으며, Hofmann이 제안한 방법[5]을 이용하여 박막내 각 성분을 정량화 하였다. 증착조건에 따른 박막의 우선성장 방위의 변화를 X-ray회절 분석기를 이용하여 조사하였으며 특정면의 우선성장 정도를 I_{hkl}/I^{o}_{hkl}로 표시하였다. 증착박막내의 잔류응력은 $\sin^2\psi$ method[6]를 이용하여 측정하였으며 잔류응력 측정시 이용된 결정면은 (111)이었다. 잔류응력의 측정시 이용된 X-ray diffractometer는 bent graphite monochrometor가 장치된 diffractometer였고 Cu $K\alpha$ radiation을 이용하였다. 경도는 microhardness tester를 이용하여 10번 이상 측정한 data의 평균값을 이용하여 구하였다.

Table 1. Deposition conditions of TiN film.

Base pressure	$< 5\times10^{-7}$ torr
Working pressure	6×10^{-3} torr
Target power	R.F 180W, 220W
Deposition temp.	300℃, 400℃, 500℃
N_2/Ar ratio	1/10, 3/10, 5/10
Deposition time	usually 2hr.
Substrate bias	0V~-150V

3. 실험결과

3-1. 형상관찰 및 증착속도

증착된 박막은 증착조건에 따라 여러가지 구조와 형상을 나타내는데 이러한 변화의 주요 원인으로는 target power[7~8], 증착온도[9], 기판 bias[10] 등을 들 수 있다. Fig. 1은 R.F power 220W, 증착온도 500℃, N_2/Ar비 3/10인 조건에서 증착한 박막의 기판 bias에 따른 박막의 형상을 나타낸 것이다. 기판 bias가 없는 경우 박막 표면은 facet형태의 조대한 grain이 형성되었고 columnar 구조로 성장하였는데 비해 -25V의 기판 bias를 인가하여 증착한 박막은 column사이의 valley가 채

워지고 facet형태의 grain이 소멸되어 가는 중간단계를 나타내었다. 기판 bias가 -50V 이상으로 더욱 증가한 경우 박막은 facet형태의 grain이 모두 사라진 미세한 grain의 치밀하고 매끄러운 표면을 형성하였음을 볼 수 있다.

Fig. 2는 증착온도와 N_2/Ar비가 각각 500℃, 3/10일 때 기판에 인가된 bias에 따른 증착속도를 나타낸 것이다. TiN 박막의 증착속도는 bias의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 증착속도의 감소는 bias 증가로 인한 ion bombardment에 의해 증착된 박막의 일부가 resputtering되며, 표면에 흡착된 원자의 이동도가 증가하고 산소, 탄소 등의 불순물 제거에 의해 박막이 더욱 치밀해졌기 때문으로 생각된다. 특히 -100V 이상의 bias에서 증착속도가 현저히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 bias가 더욱 증가하면서 resputtering 속도가 증가하였기 때문으로 분석된다.

3-2. 성분분석

Fig. 3은 증착온도가 500℃, N_2/Ar비가 3/10 일때 기판 bias의 변화에 따른 박막내 N/Ti의 조성비 변화를 나타낸 것이다. 기판에 bias가 인가되지 않은 경우 불순물인 산소 및 탄소와 Ti와의 결합으로 인해 N/Ti가 1보다 작은 값을 보인 반면 bias가 인가된 경우 고에너지 Ar^+이온과 중성입자들의 bombardment에 의해 박막내의 불순물이 제거되면서 N/Ti가 거의 1인 stoichiometry한 조성을 나타냈다. 기판 bias가 -200V에서는 N/Ti 조성비가 다시 감소하는데 이는 Ar^+이온의 bombarding 에너지 및 current 증가로 인해 TiN 박막의 sputtering이 매우 심하게 일어나게 되어 박막내의 light element인 N이 preferred sputtering되었기 때문으로 여겨진다.

3-3. 우선방위 변화

Fig. 4는 N_2/Ar비의 변화에 따른 우선방위의 기판 bias 의존성을 I_{hkl}/I^o_{hkl}로 나타낸 것이다. 기판 bias가 0V인 경우에는 N_2/Ar비가 1/10일 때 박막은 (111) 우선방위를 강하게 나타냈으나 N_2/Ar비가 3/10, 5/10로 증가할수록 (111)면의 성장이 억제되고 (200)면의 성장이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 기판 bias가 -25V일 때는 0V인 경우에 비해 (111) 우선 방위가 감소하고 (200)면의 성장이 상당히 진행되었고 N_2/Ar비가 증가함에 따라서 (200) 우선방위를 강하게 나타내는 것을 볼 수 있고 기판 bias가 더욱 증가함에 따라서 (200)면들은 사라지고 (111) 우선방위가 다시 강하게 나타나다가 (220)으로 천이됨이 관찰된다. 이는 기판 bias가 0V, N_2/Ar비가 1/10인 경우에

는 박막내에 상당량의 불순물인 O의 함유로 인해 변형에너지가 증가하여 박막은 (111)면으로 성장하는 것으로 분석되고, N_2/Ar비가 증가함에 따라 불순물인 O의 양이 감소하면서 표면에너지 term의 증가로 인해 (200)면의 성장이 증가하는 것으로 사료된다. 기판 bias가 -25V로 증가되었을 경우에는 박막내 불순물이 제거되면서 불순물에 의한 변형에너지가 감소하고 상대적으로 표면에너지가 중요해져서 0V인 조건에 비해 (111)면의 성장이 감소한 반면 (200)면의 성장이 활발해지고 기판 bias가 -25V 이상으로 더욱 증가함에 따라서 ion bombardment에 의한 변형에너지가 증가하여 (200)면의 성장이 감소되고 (111) 우선방위가 강하게 나타나는 것으로 분석된다. 기판 bias가 임의의 값에 도달되면 박막은 매우 심한 ion bombardment에 의한 damage로 인해 결정성이 거의 나타나지 않는 amorphous-like phase가 형성되는 천이구간을 거쳐서 (220) 우선방위를 강하게 나타내었고 이러한 경향은 N_2/Ar비에 무관하게 나타났으며 이러한 경향이 나타나는 기판 bias level은 N_2/Ar비가 증가할수록 감소하였다.

3-4. 잔류응력 및 미소경도 측정

Fig. 5는 N_2/Ar비가 3/10일 때 기판 bias변화에 따른 박막내 잔류응력을 측정한 결과이다. 측정된 박막내의 잔류응력은 기판 bias가 -25V이하에서는 인장응력(tensile stress) 상태를 나타내다가 bias가 더욱 증가함에 따라 압축응력(compressive stress) 상태를 나타내었고 임의의 bias 값 이상에서는 압축응력이 감소하는 결과를 나타내었다. 기판 bias가 0V일 때 그리고 낮은 bias인 -25V일때 낮은 level의 인장응력 상태를 나타낸 것은 치밀하지 못한 columnar구조의 박막을 형성하였기 때문으로 판단되고 bias가 증가함에 따라서 박막은 columnar 구조가 사라지고 더욱 치밀해지게 되어 bias를 인가하지 않은 박막에 비해 ion bombardment에 의해 형성된 압축 잔류응력이 증가하는 것으로 분석된다.

박막의 미소경도 측정은 bulk에서와 달리 수㎛의 미소한 두께로 인해 기판의 영향이 나타나므로 이러한 기판의 영향을 최소화하고 박막만의 경도를 측정하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 fig 6에서 보듯이 여러가지 하중에 대한 경도를 측정하여 박막만의 경도가 측정되는 적정 하중을 조사하였으며 이를 통해 측정하중을 1gf로 결정하였다. Fig. 7은 N_2/Ar비가 3/10일 때 bias 변화에 따른 TiN 박막의 미소 경도를 나타낸 것으로서 측정된 경도는 bias에 따라 증가하는 경향을 보이다가 -75V 부근에서 최대값을 가지며 그 이상의 bias에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 앞의 fig. 5에서 나타난 잔류응력의 결과와 매우 유사한 결과로서 기판 bias가 인가되지 않은 경우에는 치밀하지 못한 open columnar 구조와 불순물인 산소의 함유, 그리고 인장응력 상태등으로 인해 낮은 경도를 나타내다가, bias가 인가된 경우 불순물이 제거되고 조직이 치밀해 지고 압축

잔류응력이 증가함으로 인해 박막의 경도가 증가한 것으로 여겨진다. 본 연구에서 측정된 경도는 bias가 인가되지 않은 경우 500~600 kgf/mm^2 의 낮은 값을 나타내었으나, bias가 인가된 경우 2000~3300 kgf/mm^{2}의 높은 값을 나타내었다.

4. 결 론

이상의 실험결과에서 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1. 기판에 인가된 bias가 증가함에 따라 증착속도는 감소하였는데 이는 박막의 치밀화와 resputtering으로 인한 것이다. 또한 bias가 인가되지 않은 상태에서 증착한 박막은 open columnar구조를 나타내었으며 bias가 인가된 경우 columnar 구조가 사라진 매끈하고 치밀한 박막이 형성되었다.
2. 기판 bias가 인가된 경우 N/Ti 조성비는 거의 stoichiometry를 만족하였다.
3. 증착된 박막의 우선성장 방위는 N_2의 양이 감소할 수록 (200)에서 (111)로, bias 증가에 따라서는 (200)에서 (111)을 거쳐 (220)으로 변화하였다.
4. 박막의 경도는 박막이 압축응력을 나타낼수록 증가하였으며, bias가 인가된 경우 약 2000~3300kgf/㎟의 높은 경도를 나타내었다.

참고문헌

[1] W. D. Sproul, Thin Solid Films, 118 (1984) 279.
[2] W. D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 580.
[3] J. M. Molarius, A. S. Korhonen and E. O. Ristolainen, J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 2419.
[4] S. J. Bull and D. S. Rickerby, Surf. Coat. Technol., 36 (1988) 161.
[5] S. Hofmann, J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 2789.
[6] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", addison-Wesley, Reading, MA, 2nd edn., 1978, pp 447-479.
[7] J. W. Coburn, E. Taglaver and E. Kay, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, part1 (1974) 501.
[8] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson and H. T. G. Hentzell, Thin Solid Films, 105 (1983) 367-384.
[9] M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J.-E. Sundgren and U. Helmersson, Thin Solid Films, 122 (1984) 115-129.
[10] J. E. Sundgren, B. O. Johansonn, H. T. G. Hentzell and S. E. Kalsonn, Thin Solid Films, 105 (1983) 385-393.

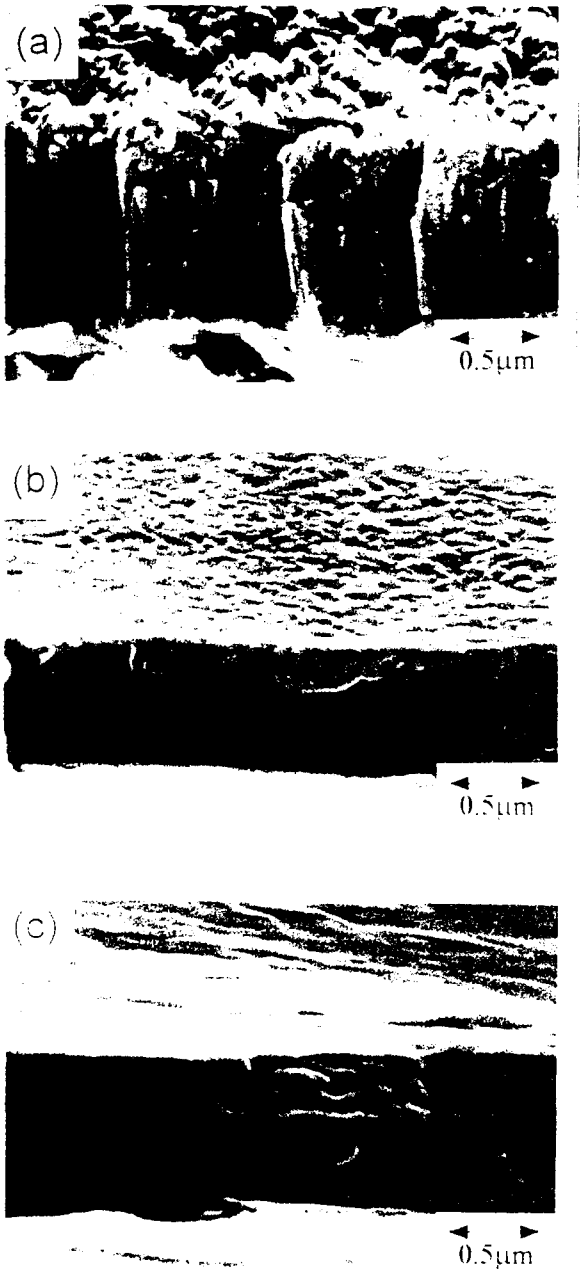

Fig. 1. SEM micrographs of TiN films deposited at 500°C and N_2/Ar=3/10 with various substrate bias : (a) 0V, (b) -25V and (c) -50V.

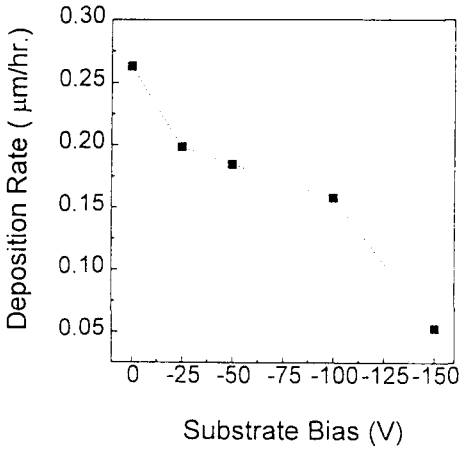

Fig. 2. Deposition rate of TiN film as a function of substrate bias (Temp.= 500°C, N_2/Ar= 3/10, target power=180W).

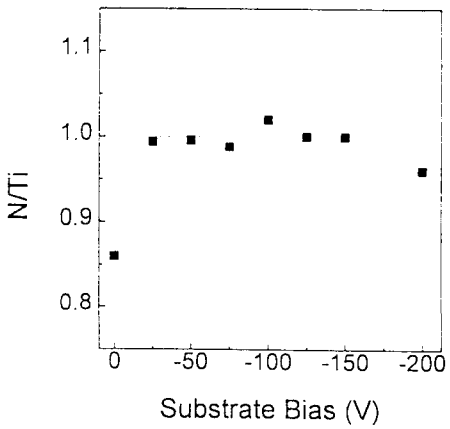

Fig. 3. Variation of N/Ti ratio of TiN film deposited at 500°C and N_2/Ar=3/10 with substrate bias.

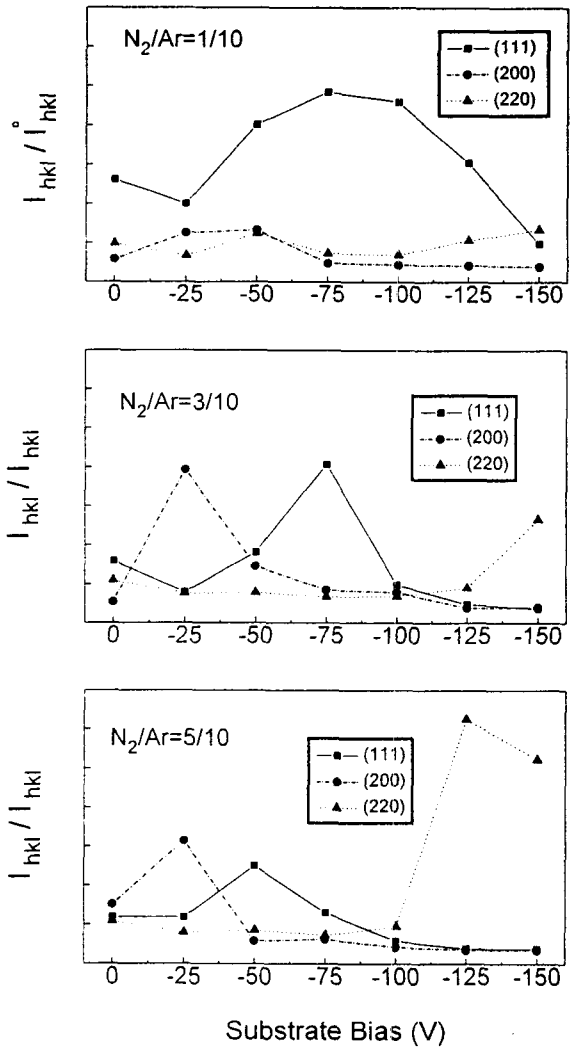

Fig. 4. Variation of texture coefficient I_{hkl}/I°_{hkl} of TiN films deposited at 500°C with substrate bias for (111), (200), (220) planes.

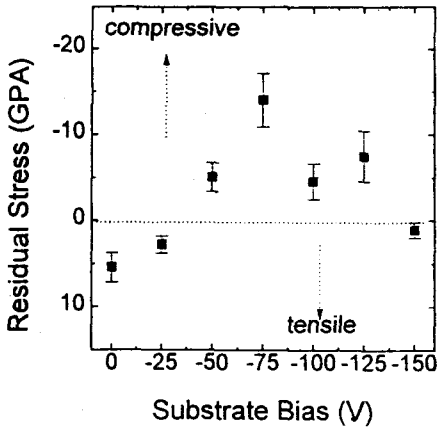

Fig. 5. Variation of residual stress of TiN film deposited at 500°C and N_2/Ar=3/10 with substrate bias.

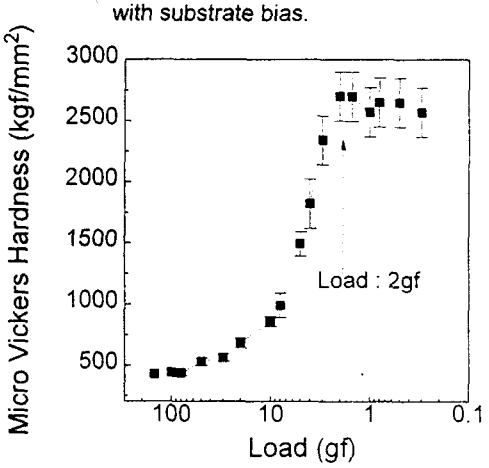

Fig. 6. Variation of micro vickers hardness of TiN film with indentor load ; N_2/Ar=3/10, temp.=500°C, and sub. bias=-100V.

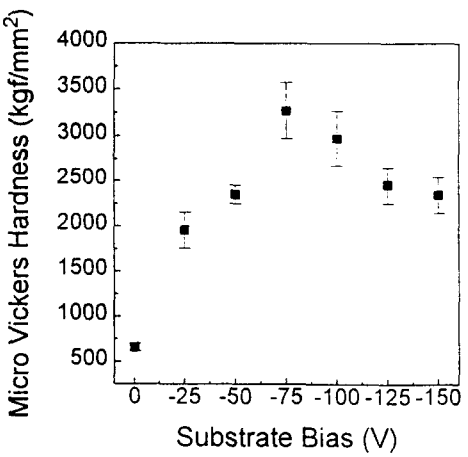

Fig. 7. Variation of micro vickers hardness of TiN film deposited at 500°C and N_2/Ar=3/10 with substrate bias.