

論文

플라즈마 화학증착법에서 증착변수가 TiN 증착에 미치는 영향(III)

—r.f. power 및 전극간 거리를 중심으로—

金忠煥·愼榮植·金文一

연세대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Deposition Parameters on TiN by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition(III)

—Influence of r.f. power and electrode distance on the TiN deposition—

C.H. Kim, Y.S. Shin, M.I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University 120-749

ABSTRACT

To investigate the influence of r.f. power and electrode distance on the TiN deposition, TiN films were deposited onto STC3, STD11 steel and Si-wafer from gas mixtures of $TiCl_4/N_2/H_2$ using the radio frequency plasma assisted chemical vapor deposition.

The crystallinity of TiN film could be improved by the increase of r.f. power and the decrease of electrode distance. The TiN coated layer contains chlorine, its content were decreased with increasing r.f. power as well as decreasing electrode distance.

And the thickness of deposited TiN was largely affected by r.f. power and electrode distance. The hardness of deposited TiN reached a maximum value of about Hv 2,000.

1. 서론

플라즈마 에너지를 보조에너지원으로 이용하는 플라즈마 화학증착법(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition : PACVD)은 두가지의 기본적인 작용이 플라즈마내에서 일어난다^{1,2)}.

첫째, 높은 에너지를 가지는 전자의 충돌로 여기, 이온화, 분해등의 과정을 통하여 활성화된 분자, 기(radical), 원자 등이 생성되어 일반적인 화학증착법에서는 불가능한 낮은 온도에서의 증착반응을 가능하게 한다. 둘째, 박막 성장시, 표면에서의 이온충돌 효과로

인하여 박막의 물성에 영향을 주게 된다.

이에 본 연구에서는 $TiCl_4/N_2/H_2$ 의 반응기체를 이용하여 플라즈마를 발생시키는 직접적인 에너지원인 r.f. power 및 power density에 영향을 주는 전극간 거리의 변화가 증착층의 결정성, 증착층의 잔류불순물의 거동, 증착두께 및 생성결정의 경도변화에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

본 연구에서는 증착용 모재로서 고탄소 공구강인 STC 3 강 (KS 규격), 합금 공구강인 STD 11 강 (KS 규격)과 실리콘 웨이퍼를 사용하였다.

STC 3 강과 STD 11 강은 10 mm×10 mm×6 mm로 기계가공하였으며, 지름 4 mm, 길이 5 mm의 구멍을 뚫은 시편에 열전대를 삽입하여 처리온도를 측정하였다.

또한 시편은 내부응력에 의한 박막의 박리를 막기 위해서 STC 3 강과 STD 11 강에 대해 각각 790°C, 900°C에서 1 시간 동안 어닐링하여 사용하였다.

시편은 사포지 100, 220, 400, 600, 800, 1,000, 1,200 #까지 연마한 후 2,000 mesh의 알루미나 분말로 표면을 정마한 후, 아세톤으로 세척하고 10 분간 초음파 세척기로 불순물과 유지분을 제거하였다.

실리콘 웨이퍼는 10 mm×10 mm로 잘라 아세톤으로 세척한 후 10 분간 초음파 세척을 행하였다.

2.2. 실험방법

증착실험은 증착온도 500°C, 증착압력 2 torr, 증착시간 3 시간, 가스 입력분율 $TiCl_4 : N_2 : H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$, 총유량 200 sccm의 조건하에서 전극간 거리를 3 cm로 고정시키고 r.f.power를 40, 70, 100, 130 watts로, 또한 r.f.power를 70 watts로 고정시키고 전극간 거리를 2, 3, 4, 5 cm로 변화시키면서 증착을 행하였다.

2.3. X선 회절분석 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석

플라즈마 화학증착시의 증착층의 상 및 결정성을 관찰하기 위해서 X선 회절분석을 하였다. 회절분석은 Rigaku사의 Rotaflex model을 이용하였으며 monochrometer [단결정 graphite(002)면]을 사용하여 Cu-K β 선 및 백 그라운드(back ground)를 제거하고 Cu-K α 선으로 30 kV, 40 mA, scanning speed는 4°/min의 조건하에서 X선 회절시험을 행하였다.

증착층내의 성분분석은 EDS를 이용하여 조사하였다. EDS 분석기기에서 사용되는 Be window는 원자번호 10 번 이하의 원소로부터 방출되는 X선을 흡수하므로 이들 원자의 검출을 불가능하게 한다. 그러므로 Ti와 Cl의 조성분석만을 행하였다.

2.4. 주사전자 현미경 관찰

실리콘 웨이퍼 위에 증착된 시편을 액체질소로 온도를

를 낮추어 취성과괴한 후, 주사전자 현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 증착층의 두께 및 단면조직을 측정 관찰하였다.

2.5. 미소경도 측정

증착층의 경도는 디지털 경도계인 Matsuzawa Dmh-1(Ryokosha Hrr-242)를 이용하여 측정하였으며, 이때 하중은 10 g으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 증착층의 X선 회절분석

r.f. power의 변화에 따라 STC 3 강위에 플라즈마 화학증착된 TiN 증착층의 X선 회절분석 결과를 Fig.1에 나타내었다.

Fig.1에 따르면 r.f.power가 증가함에 따라서 TiN (200) 피크의 강도는 증가하고 피크의 반가폭은 감소하였다. 이는 TiN 증착층의 결정성이 향상됨에 기인하는 것으로 사료된다.

Dennis W. Hess²⁾에 의하면 표면에 이미 흡착되어 있는 입자는 시편 표면으로 충돌하는 이온들로부터 운동량을 전달받아서 mobility가 증가하므로 표면확산이 촉진되며, 또한 이온충돌은 시편표면에 순간적인 국부 가열을 일으킨다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서 r.f.power의 증가가 TiN 증착층의 결정성을 향상시키는 이유는 이온 충돌의 증가에 의해서 표면에 흡착되어 있는 활성화된 분자, 기(radical)의 분해를 촉진하고 이들과 분해된 원자들의 운동량을 증가시켜 에너지적으로 안정한 자리로의 이동을 용이하게 하며, 반응생성물의 탈착을 증가시키기 때문이라고 생각된다.

플라즈마 화학증착시, 증착온도의 증가는 TiN 증착층의 결정성을 향상시킨다는 F. Sanders, N. Kikuchi^{3,4)}의 연구결과를 고려하면 r.f.power의 증가는 증착온도의 증가와 같이 TiN 증착층의 결정화에 영향을 주는 것으로 사료된다.

Fig.2는 전극간 거리의 변화에 따라 STC 3 강위에 플라즈마 화학증착된 TiN 증착층의 X선 회절분석 결과를 나타내었다.

Fig.2에 의하면 전극간 거리가 감소함에 따라서 TiN 증착층의 결정성은 향상되었다. 이와 같은 결과는 r.f.

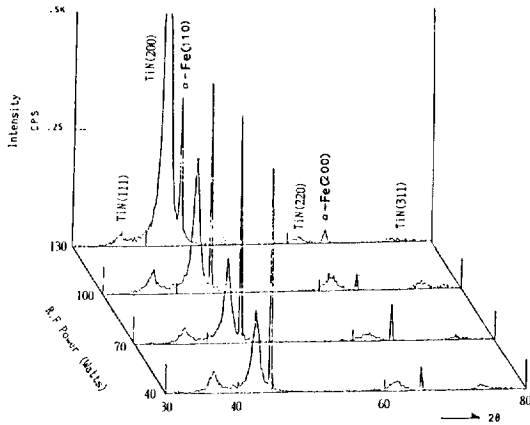


Fig.1. X-ray diffraction results of the TiN deposited at different r.f.power.
 (Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; electrode distance, 3 cm ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2 : H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

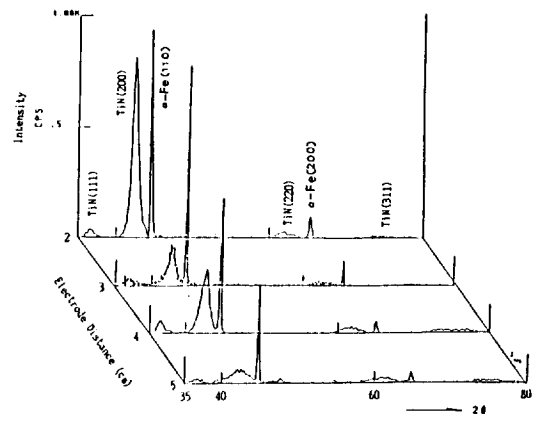


Fig.2. X-ray diffraction results of the TiN deposited at different electrode distance.
 (Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; r.f.power, 70 watts ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2 : H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

power의 증가와 같은 경향을 보이고 있다.

이는 일정한 r.f.power에서 전극간 거리가 감소함에 따라 두 전극사이에서 발생하는 플라즈마의 부피는 감소하게 되므로 power density는 증가하게 된다. 따라서 power density의 증가는 r.f.power의 증가와 같은 역할을 하게 되어 TiN증착층의 결정성이 향상되는 것으로 추측된다.

일반적으로 증착된 TiN박막은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드의 상대강도와는 다른 경향을 보이고 있다. Dennis T. Quinto⁵⁾ 등의 연구에 의하면 CVD(Chemical Vapor Deposition)에서는 (220), AE(Activated Evaporation)에서는 (111), IP(Ion Plating)에서는 (111), MS(Magnetron Sputtering)에서는 (200)등 각기 다른 증착 프로세스에 의해 TiN박막의 우선 방향이 다르게 나타난다고 보고하였으며, 동일한 증착 프로세스에서도 압력, 전압등 증착조건에 따라서 우선방향이 변화한다는 보고⁶⁾도 있다.

본 실험에서는 TiN 표준시편의 X선 회절강도(JCPDS)와 r.f.power 70 watts, 전극간 거리 2 cm 및 r.f.power 130 watts, 전극간 거리 3cm의 처리조건의 상대강도 값을 비교한 그림을 Fig.3에 나타내었다.

두 조건 모두 TiN(200)의 강화 회절강도를 나타내었으며 이는 TiN이 NaCl형 fcc구조이므로 에너지적으로 가장 안정한 (200)면으로 성장한다고 보고한 M.R. Hilton⁷⁾의 연구결과와 잘 일치하고 있다.

3.2. 증착층의 성분분석

EDS를 이용하여 r.f.power 및 전극간 거리에 따라서 실리콘 웨이퍼 위에 플라즈마 화학증착된 TiN 증착층내의 Cl 및 Ti의 함량변화를 분석하였으며, 그 결과를 Fig.4와 Fig.5에 나타내었다.

Fig.4로부터 r.f.power에 따라 Cl과 Ti의 함량은 변화하고 있으며, r.f.power가 증가함에 따라 Cl 함량은 14at%에서 8at%로 감소하였고 Ti 함량은 86at%에서 92at%로 증가하였다.

이와 같이 r.f.power의 증가에 따라 Cl이 감소하는 이유는 시편표면에서 이온 충돌이 증가하여 표면에 흡착된 활성화된 분자, 기의 분해를 촉진시켜 TiN 형성을 향상시키며 반응하여 생성된 Cl화합물의 탈착이 증가하기 때문이라고 생각된다.

또한 Fig.5의 결과에 의하면 전극간 거리가 감소함에 따라서도 Cl함량은 18at%에서 9at%로 감소하는 경향을 나타내었고 Ti함량은 82at%에서 91at%로 증가하였다. 이는 전극간 거리가 감소함에 따라 power density

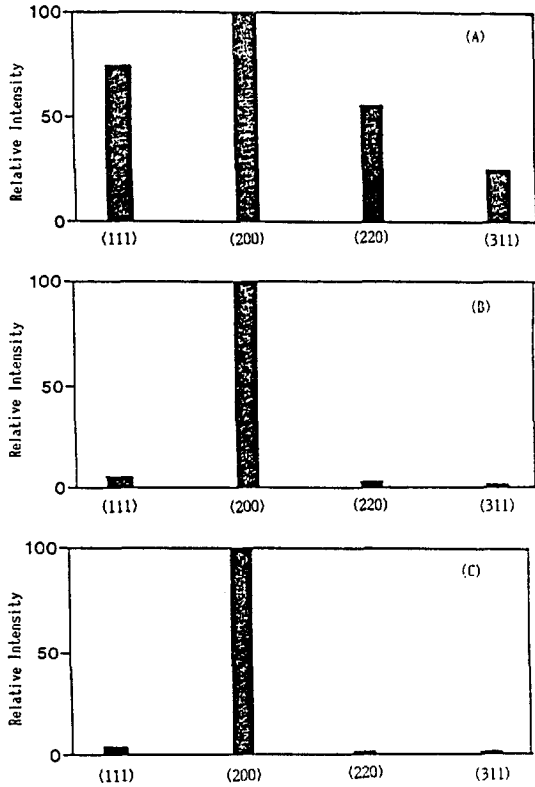


Fig. 3. Comparison of relative intensity of TiN standard with that of TiN film deposited on STC 3 steel.

(A) JCPDS 6-0642 (B) 70 watts, 2 cm (C) 130 watts, 3 cm (Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; total flow rate, 200 sccm, gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2 : H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

는 증가하므로 r.f.power의 증가와 같은 역할을 하는 것으로 생각된다.

N. Kikuchi¹¹⁾의 연구결과에 의하면 d.c.글로우 방전으로 화학증착된 TiN 증착층내의 Cl은 증착층내에서 격자결함을 유발시켜 결정성을 저하시킨다고 보고하였다. 이는 앞의 X선 회절분석 결과와 잘 일치하고 있다.

3.3. 증착층의 두께변화

r.f.power에 따라 실리콘 웨이퍼 위에 플라즈마 화학증착된 TiN 증착층의 두께변화를 Fig.6에 나타내었다.

Fig.6에 의하면 r.f.power의 증가에 따라서 증착층

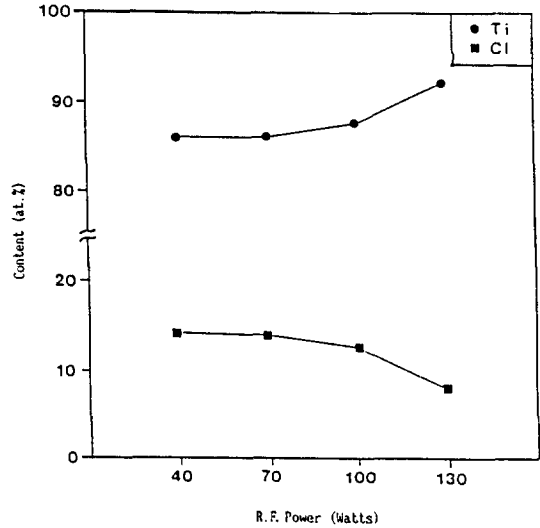


Fig. 4. Variation of titanium and chlorine content of TiN coating with r.f. power

(Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 Torr ; deposition time, 3 hrs. ; electrode distance, 3 cm ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

의 두께는 증가하였다. T. Bell^{8,9)}에 의하면 플라즈마내에서 생성되는 active species의 형성속도는 전자 밀도와 전자의 평균에너지에 밀접한 관계가 있다고 하였다. 이때 전자밀도는 플라즈마내에서 소비되는 power density에 의존하게 된다. 따라서 r.f.power의 증가는 power density를 증가시키므로 입력기체중에 화학반응에 참여할 수 있는 충분한 에너지를 가진 활성화된 분자, 기(radical), 원자의 수를 증가시키고 이온 충돌의 증가에 의해서 반응물의 흡착 및 표면확산의 증가로 TiN 증착반응이 빠르게 진행되기 때문에 증착두께가 증가하는 것으로 사료된다.

Masaki Aoki¹⁰⁾등의 연구에 의하면 $TiCl_4/H_2/NH_3$ 의 반응기체를 사용하여 TiN 증착시 r.f.power의 증가에 따라 증착속도는 증가하였다고 보고하였으며 이는 본 실험결과와 잘 일치하고 있다.

한편 r.f.power가 증가할수록 전극표면의 중심부에서는 TiN증착이 거의 일어나지 않았다. 이는 r.f.power가 높을수록 전극 가장자리에서의 TiN증착반응이 활발히 진행되어 특히 반응 기체중 $TiCl_4$ 가 중심부까지 원

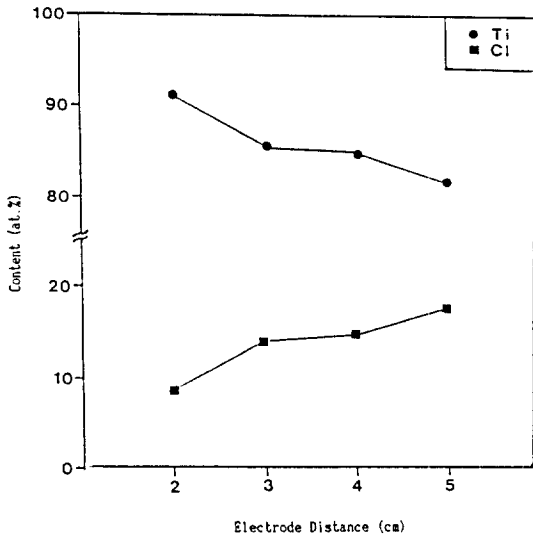


Fig. 5. Variation of titanium and chlorine content of TiN coating with electrode distance.
 (Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; r.f. power 70 watts ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

하기 때문이라 생각된다.

Fig. 7에 전극간 거리에 따른 실리콘 웨이퍼 위에 플라즈마 화학증착된 TiN 증착층의 두께변화를 나타내었다. 전극간 거리가 2 cm에서 3 cm로 증가할 때, 증착층의 두께가 감소하는 것은 power density가 감소하기 때문이며 3, 4, 5 cm로 증가함에 따라 증착두께가 오히려 증가하는 것은 외벽으로의 반응기체의 손실이 적어지기 때문이라고 추측된다.

Photo. 1은 r.f. power 70 watts, 전극간 거리 4 cm의 증착조건에서 실리콘 웨이퍼 위에 플라즈마 화학증착된 TiN 증착층의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 이 단면 사진으로부터 TiN 증착층은 주상조직으로 성장함을 알 수 있다.

3.4. 증착층의 미소경도 측정

STC 3 강과 STD 11 강위에 증착된 TiN 증착층의 표면경도를 r.f. power 및 전극간 거리에 따라서 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

r.f. power 및 전극간 거리가 증가함에 따라 증착층의 표면경도는 증가하였고 모재가 STD 11 강이 STC 3 강보다 경도가 높게 나왔다. 이론적으로 연한 모재의 영향

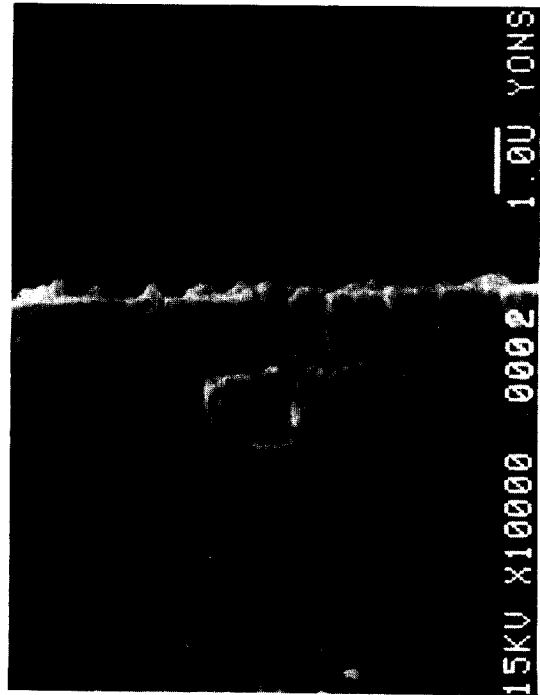


Photo. 1 SEM micrograph of cross section of the TiN deposited on Si-wafer by PACVD.
 (Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; r.f. power, 70 watts ; electrode distance, 4 cm, total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2 : H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

을 받지 않는 증착층의 최소두께는 다음과 같이 표시된다.

$$t = 1.5d \dots\dots\dots(1)^{11)}$$

여기서 t는 증착층의 두께이며, d는 Micro-Vickers 경도의 압흔 흔적의 대각선 길이이다.

A. J. Perry의 연구¹¹⁾에 의하면 Ion-Plating법으로 TiN & TiC 증착시, TiC의 경우는 증착층의 최소두께가 위의 식과 잘 일치하고 있는데 반하여 TiN의 경우는 이와는 다르게 대략 $t=d$ 와 일치한다고 하였다.

그러므로 본 실험에서 플라즈마 화학 증착된 TiN 증착층의 표면경도는 증착두께에 의해 연한 모재의 영향을 받게 된다. 따라서 r.f. power 및 전극간 거리가 증가함에 따라 TiN 증착층의 표면경도가 증가하는 이유로는 표면경도에 영향을 미치는 여러 요인들 중 증착두께

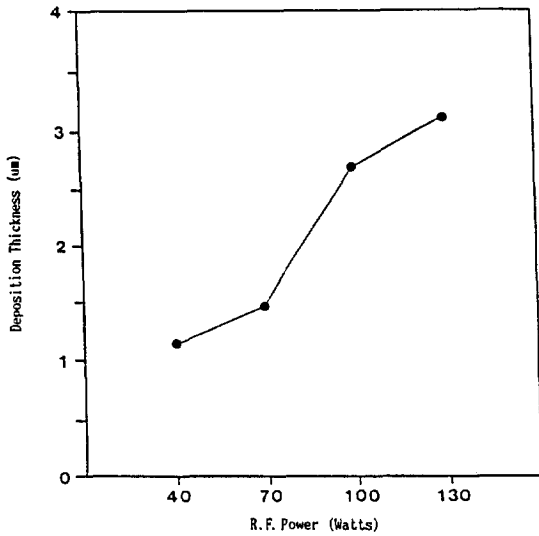


Fig. 6. Variation of deposition thickness with r.f. power
(Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; electrode distance, 3 cm ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

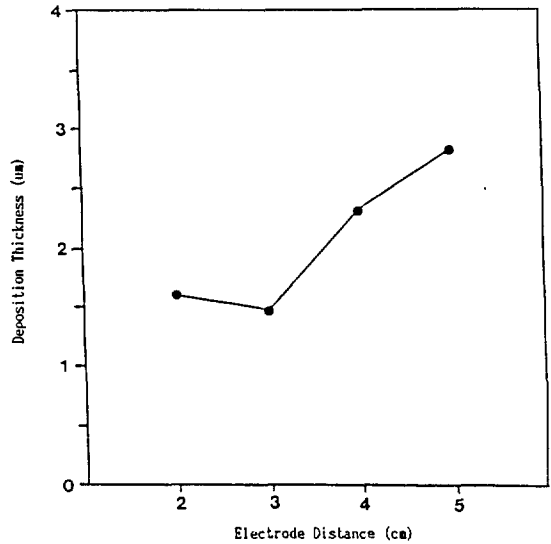


Fig. 7. Variation of deposition thickness with electrode distance.
(Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; r.f. power, 70 watts ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $TiCl_4 : N_2 : H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

에 의한 영향이 크게 작용하는 것으로 생각되어지며, 따라서 모재 경도가 높은 STD 11 (Hv 427) 강에서 STC 3 (Hv 218) 강보다 높은 경도값을 나타내었다. 표면경도 변화는 앞의 증착두께와 유사한 경향을 보였다.

TiN 증착층의 최대 평균 경도값은 약 Hv 2,000 을 나타내었다.

4. 결 론

플라즈마 화학증착법으로 TiN 증착시, r.f. power와 전극간 거리가 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. r.f. power의 증가와 전극간 거리의 감소는 TiN 증착층의 결정성을 향상시킨다.
2. TiN 증착층내에 존재하는 Cl 함량은 r.f. power의 증가와 전극간 거리의 감소에 따라 감소하며 Ti 함량은 증가하였다.

3. r.f. power가 증가함에 따라서 증착층의 두께는 증가하지만 전극간 거리의 증가에 따라 증착층의 두께는 감소하였다가 증가하였다.

4. r.f. power와 전극간 거리가 증가할수록 경도는 증가하였다. 이는 증착두께에 기인하며 증착두께와 유사한 경향을 나타내었다. TiN 증착층의 최대 평균 경도값은 약 Hv 2,000 이었다.

5. 후 기

본 연구는 (주) 통일의 연구비 지원으로 수행중인 과제의 일부분이며, 연구가 진행되도록 협조하여 주신 문성균 사장님을 비롯한 관계 임직원 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. R.F. Bunshah and C.V. Deshpande : J. Vac.

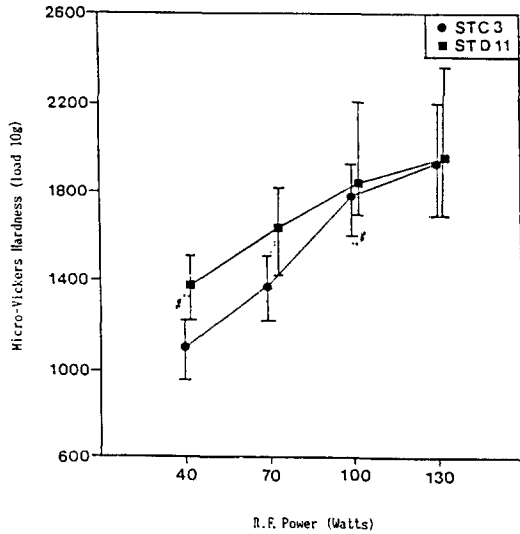


Fig. 8. Micro-Vickers hardness for TiN films as a function of r.f. power.

(Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; electrode distance, 3 cm ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $\text{TiCl}_4 : \text{N}_2 : \text{H}_2 : \text{Ar} = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

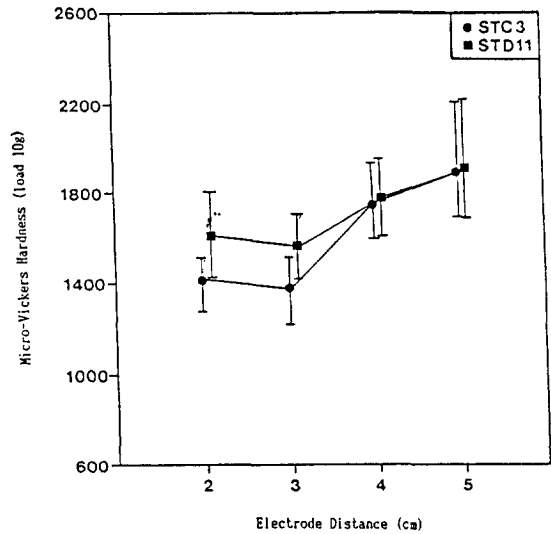


Fig. 9. Micro-Vickers hardness for TiN films as a function of electrode distance.

(Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; deposition time, 3 hrs. ; r.f. power, 70 watts ; total flow rate, 200 sccm ; gas inlet fraction $\text{TiCl}_4 : \text{N}_2 : \text{H}_2 : \text{Ar} = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$)

Sci. Technol. A 3(3), May/June, 1985, pp 553-560.

- Dennis W. Hess : Ann. Rev. Mater. Sci., 16, 1986, pp 163-183.
- F.H.M. Sanders : Thin solid film, 139 (1986), pp 247.
- N. Kikuchi, A. Nishiyama : Proc. of the 9th int. conf. on chemical vapor deposition, 1984, pp 728.
- R.C. Krutenat : "Metallurgical coating", Elsevier applied science, London, Vol. 1, 1987, pp 19.
- R.C. Krutenat : "Metallurgical coating", El-

sevier applied science, London, Vol. 4, 1987, pp 169-181.

- M.R. Hilton and L.R. Narasimhan : Thin Solid Film, 139 (1986), pp 247-260.
- Alexis T. Bell : J. Vac. Sci. Technol., 16(2), Mar/Apr, 1978, pp 418-419.
- Alexis T. Bell : Proc. of the 6th int. conf. on chemical vapor deposition, 1977, pp 205-207.
- MASAKI AOKI : Thin Solid Films, 137 (1986), 149-150.
- E. HUMMER AND A. J. PERRY : Thin Solid Films, 101 (1983), pp 245.