

졸-겔 방법으로 제조한 TiN 박막에 관한 연구

김왕섭* · 선호님 · 김경용 · 김병호*

한국과학기술연구원 세라믹스공정실

*고려대학교 재료공학과

(1992년 2월 27일 접수)

A Study on the TiN Thin Film by Sol-Gel Method

Wang Sup Kim*, Hyo Nim Sun, Kyong Yong Kim and Byong Ho Kim*

Ceramic Processing Lab., KIST

*Dept. Mater. Sci. Eng., Korea Univ.

(Received February 27, 1992)

요 약

디에탄올아민(DEA)을 첨가하고 티타늄테트라이소프로폭사이드(TTIP)를 가수분해 및 축중합 반응시켜 TiO₂ sol 용액을 제조하였다. 최적의 물과 TTIP의 몰비는 2이고 TiO₂ sol 용액의 농도는 0.7몰이었다. Si(100) 기판에 제조된 TiO₂ sol 용액을 dip coating하고 NH₃ gas하에서 1100°C, 5시간 반응시킨 경우 균열이 없고 균일한 금색의 TiN 박막을 만들 수 있었다. 제조된 TiN 박막은 시차열분석기, 열중량분석기, XRD기, 광학현미경을 사용하여 분석하였다.

ABSTRACT

TiO₂ sols were prepared by hydrolysis and polymerization of titanium tetra-isopropoxide (TTIP) in the presence of diethanolamine (DEA). The optimal mole ratio of water to TTIP is 2 and the concentration of the TiO₂ sol 0.7 M. Golden TiN films without cracks were obtained by dipping Si(110) wafers into the TiO₂ sol and followed by nitridation in NH₃ at 1100°C for 5 h. The TiN films were studied by an optical microscope, DTA, TGA and X-ray analysis.

1. 서 론

졸-겔법을 이용한 박막 제조에 대한 연구가 최근에 활발하게 진행 중이다¹⁻⁴⁾. 금속알루미늄을 이용한 박막 제조방법으로는 딥 코팅법과 스핀 코팅법이 있으며, 이러한 방법에 의해 생성되는 박막은 저온에서는 비정질상태로 존재하지만 적절한 열처리를 함으로써 결정질로 전이되며 이것을 특정 분위기하에서 열처리하면 비산화물 박막까지 제조할 수 있다. 박막의 두께는 50~200 nm로 전자 부품 등에 응용이 가능하며 졸 용액의 점도나 기판 인상 속도 등을 달리하여 두께를 조절할 수 있다. 또 한번 코팅한 것을 열처리 후 재코팅하는 multi coating법을 이용하여서도 두께를 증가시킬 수 있다^{5,6)}. TiN 박막은 높은 경도, 우수한 연마특성, 높은 용점, 금색 광택

및 전도성을 가지는 매우 중요한 핵심 재료이며 전도막, 반도체의 Diffusion barrier, 절삭공구 등에 사용된다⁷⁾. 지금까지는 기판위에 CVD, Sputtering 및 Ion Implantation 방법으로 TiN 막을 형성시키는 연구가 진행되어 왔으나 설비와 기판의 형태가 제한되어 있어 광범위하게 응용되지 못하였다. 이와같은 난점을 극복하기 위하여 본 실험에서는 졸-겔 방법에 의한 딥 코팅으로 TiN 박막을 제조하였다. 본 연구에서는 티타늄 알콕사이드를 수화 및 축중합 반응시켜 Titania 졸 용액을 제조하여 점도 특성을 관찰하고 Si(100) Substrate를 TiO₂ 졸 용액에 Dip coating한 후 NH₃ gas 분위기하에서 열처리하여 TiN 박막을 제조하고 TTIP의 농도에 따른 두께 변화 및 반응온도에 따른 상분석 그리고 광학현미경을 사용하여 박막의 표면을 관찰하여 균열이 없고 균일한

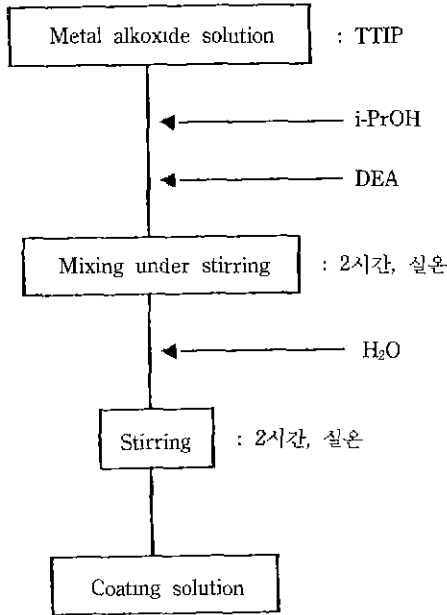


Fig. 1. Experimental procedures for preparation of coating solutions.

금색의 TiN Coating 박막을 제조하기 위한 최적의 공정조건을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. Coating 용액 제조

졸-겔 코팅용액 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다. 코팅 용액 제조시 용매로서 i-PrOH(isopropyl alcohol; Aldrich 99.5%, HPLC grade; $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)를 사용하였다. 먼저 flask에서 0.4~1.2 mol의 TTIP(titanium tetra-isopropoxide; Aldrich 97%; $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)를 천천히 i-PrOH에 희석하고 여기에 DEA(Diethanolamine; Fluka, 99%; $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$)를 몰비로 TTIP/DEA = 1만큼 천천히 가하고 2시간 실온에서 교반하여 맑은 용액을 만든다. 이때 첨가된 DEA는 코팅 용액을 안정하게 해주는 것으로서 DEA를 첨가하지 않거나 그 양이 너무 적은 경우 용액은 응집 또는 침전이 생기고 투명한 용액을 만드는 것이 불가능하게 된다. 이 용액에 증류수를 몰비로 $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP} = 1 \sim 2$ 만큼 첨가하여 2시간 동안 교반시켜서 코팅용액을 만들었다. 증류수나 DEA를 첨가할 때는 매우 천천히 행하여 용액이 혼탁하게 되지 않도록 주의할 해야 한다. 이와같은 방법으로 만든 코팅용액의 조성을 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 모든 시약은 Reagent grade로서 사전 정제없이

Table 1. Compositions of Coating Solutions

No.	Composition (mol)		
	TTIP	DEA	H ₂ O
1	0.4	0.4	0.4
2	0.4	0.4	0.8
3	0.5	0.5	0.5
4	0.5	0.5	1.0
5	0.6	0.6	0.6
6	0.6	0.6	1.2
7	0.7	0.7	0.7
8	0.7	0.7	1.4
9	0.8	0.8	0.8
10	0.8	0.8	1.6
11	1.0	1.0	1.0
12	1.0	1.0	2.0
13	1.2	1.2	1.2
14	1.2	1.2	2.4

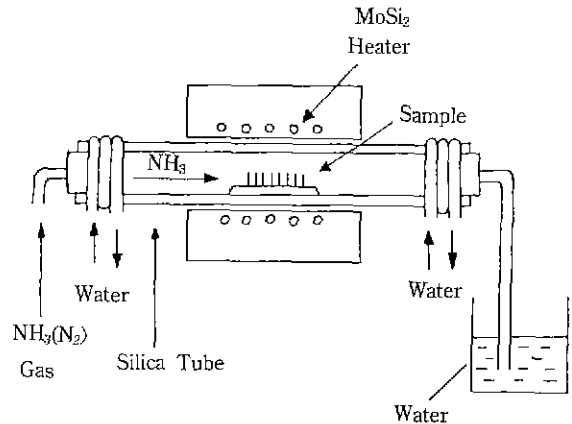


Fig. 2. Schematic figure of the experimental apparatus for heat treatment.

사용하였다.

2.2. TiN 박막의 합성

2.2.1. Dip coating

Coating용 기판은 Si(100) wafer를 사용하였다. 먼저 기판을 TCE(Trichloroethylene), Aceton, Ethanol, DI water의 순으로 각각의 용액에 3분 동안 담그고 초음파 세척기로 세척한 후 건조시켰다. 제조된 coating 용액에 자체 제작한 dip-coater를 사용하여 기판을 담그고 30초간 방치하였다. 그 후 0.2 cm/sec의 속도로 수직 인상하여 실온에서 4분간 건조시킨 후 100°C oven에서 건

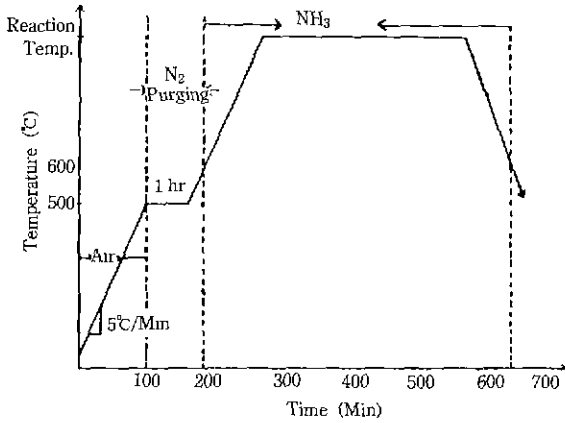


Fig. 3. Heat treatment Schedule.

조시켜 Si 기판위에 coating된 막을 gel화 시켰다. Sol 용액은 습도와 온도에 민감하게 영향을 받기 때문에 전 실험과정 중 온도와 습도를 25°C, 50%가 되도록 제어 하였다.

2.2.2. TiN 박막의 합성

코팅과 건조가 완료된 막을 Fig. 2의 tube furnace에서 NH₃와 반응시켜 TiN 박막을 합성하였다. TiN 박막의 열처리 조건은 Fig. 3과 같다. 이때 승온속도는 5°C/min 였다. 500°C에서 1시간 유지시킨 것은 코팅 막에 존재 하고 있는 유기물이 빠른 온도상승으로 인하여 급격하게 제거되면 막에 기공이나 균열과 같은 결함이 존재하여 TiN 박막에 결함을 야기시킬 염려가 있기 때문이다. NH₃ 는 120 ml/min로 흘려주었다. 반응온도와 시간은 900, 1000, 1100°C에서 각각 1, 5시간으로 하였다.

2.3. 물성측정

조성변화에 따른 코팅용액의 점도특성을 알아보기 위하여 각 조성을 Brookfield Viscometer(Model DV-II)를 사용하여 shear rate 0.2~1 sec⁻¹의 범위에서 점도를 측정하였다. Coating된 막의 열적 거동을 알아보기 위하여 14번 조성을 건조시켜 얻은 분말을 사용하여 온도에 따른 변화상태와 무게감량을 관찰하기 위해 1400°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열하면서 시차열분석 및 열중 량분석을 하였다. 사용된 열분석 기기는 Rigaku사의 model-881H이다. 박막의 두께는 Ellipsometer를 사용하여 측정하였고 Coating된 박막의 표면은 광학현미경(Model Olympus LH-50)을 사용하여 관찰하였다. Coating된 막 이 반응이 진행됨에 따라 어떠한 상전이를 일으키는가를 조사하기 위해 Philips사의 APD 1700을 이용하여 X-ray 분석을 행하였고 형성된 TiN 박막의 d₍₁₁₁₎ vs. TTIP

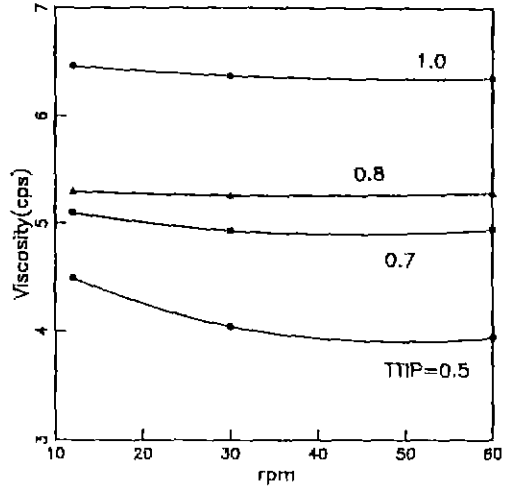


Fig. 4. Viscosity vs. rpm of each coating solution.

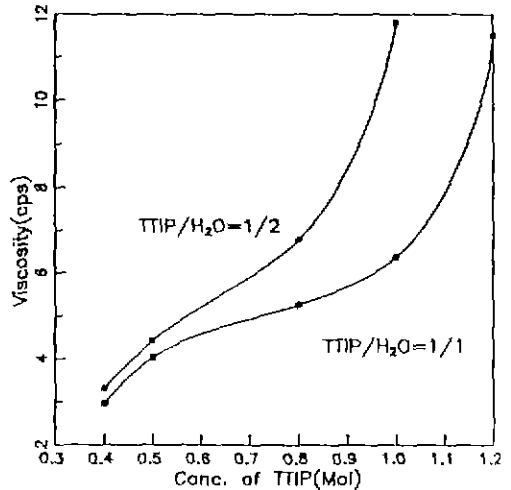


Fig. 5. Effect of conc. of TTIP on viscosity of coating solution.

농도와와의 관계를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Coating 용액의 특성

Fig. 4는 각 조성의 점도와 shear rate와의 관계(shear rate=2× rpm/60)를 나타낸 것으로서 조성에 관계없이 측정범위내에서 점도가 shear rate에 거의 무관한 Newtonian flow 거동을 나타내고 있다. Fig. 5는 TTIP의 농도변화에 따른 코팅용액의 점도특성을 나타낸 것이다. TTIP의 농도가 증가할수록 코팅용액의 점도도 증가한다.

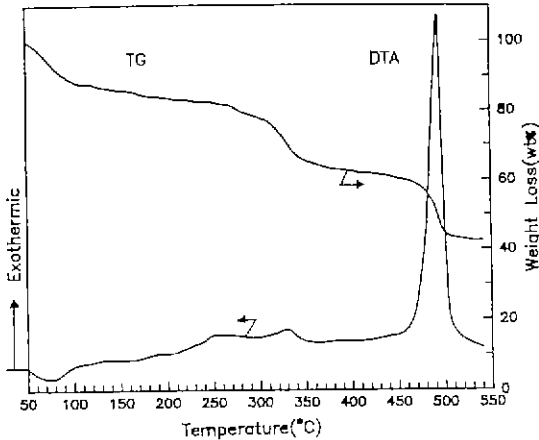


Fig. 6. Result of thermal analysis of dried gel.

TTIP의 농도가 0.7몰 이하의 작은 농도의 범위에서는 H₂O의 농도에 따른 점도변화가 거의 없으나 TTIP의 농도가 그 이상으로 증가하면 H₂O의 양이 커질수록 점도가 크게 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 TTIP와 H₂O의 농도가 증가함에 따라 가수분해와 축중합의 정도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

3.2. 코팅 용액의 열분석

Fig. 6의 50~100°C에서 나타나는 중량 감소와 흡열 peak는 잔류하고 있는 solvent와 H₂O가 제거되는 현상과 관계가 있다고 판단된다. 건조 분말에 남아있는 유기물은 300°C 부근과 500°C 부근에서 주로 제거되는 것을 알 수 있다. 특히 500°C 부근에서의 중량감소는 큰 발열반응을 초래하여 반응물 부근의 온도를 상승시키기 때문에 이 열에 의해 유기물 제거가 self-acceleration되고 있음을 알 수 있다. coating되어 있는 막의 내부에 존재하고 있는 유기물이 너무 급격하게 제거되면 막과 기판이 분리되거나 막에 기공이나 균열과 같은 결함이 존재하여 최종 생성된 TiN 박막에 결함을 야기시킬 염려가 있으므로 이 온도부근에서는 특히 승온속도를 낮게 제어해야 한다고 판단된다.

3.3. 박막 분석

Fig. 7은 TTIP/H₂O=1/2인 sol 용액을 사용하여 coating된 것을 1100°C에서 5시간 반응시켜 형성시킨 TiN 박막의 두께와 TTIP 농도와의 관계를 나타낸 것으로서 TTIP 농도가 증가될수록 박막의 두께가 증가된다는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 5에서 설명한 것과 같이 TTIP 농도가 증가할수록 용액의 점도가 증가하고, 용액의 점

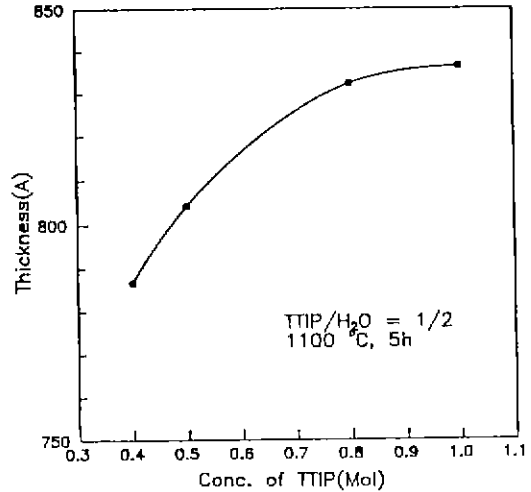


Fig. 7. Effect of conc. of TTIP on the thickness of TiN film.

도가 증가할수록 coating된 박막의 두께도 증가하기 때문이다. Fig. 8은 coating된 박막의 표면을 광학현미경으로 관찰하고 배율 1300으로 촬영한 것이다. (a)는 코팅 후 건조시킨 박막의 표면이며 (b)에서 (e)까지는 1100°C, 5시간 반응시켜 생성된 TiN 박막의 표면이다. coating된 박막의 균열은 기판과 박막과의 열팽창계수 차이에 기인한다고 알려져 있으나 본 연구에 의하면 coating된 박막의 균열은 (a)에서 보는 것과 같이 기판 상의 이물질이나 기판의 결함과 같은 것이 원인이 됨을 알 수 있다. 이와같이 형성된 균열은 반응 중에 크게 전파되고 분리되는 양상을 보인다. 따라서 박막의 균열을 억제하기 위해서는 일차적으로 coating된 기판의 충분한 세척이 필수조건이라고 생각된다. Fig. 8의 (b), (c), (d)는 각각 TTIP의 농도가 0.4, 0.7, 1.0 Mol이고 TTIP/H₂O=1/1인 용액을 coating한 후 1100°C에서 5시간 반응시킨 박막의 표면으로 TTIP의 농도가 증가할수록 균열의 정도가 커지고 있음을 알 수 있다. 그러나 TTIP/H₂O가 감소하면 고농도에서도 균열의 발생이 억제된다. Fig. 8의 (e)는 TTIP의 농도가 0.7 Mol이고 TTIP/H₂O=1/2인 시편의 표면으로 (c)와 비교하여 보면 이러한 경향을 알 수 있다. 그러나 TTIP 농도가 0.8 Mol 이상에서는 TTIP/H₂O=1/2인 경우에도 균열이 발생하였다. 그리고 coating된 막이 열처리 과정에서 어떠한 상전이를 일으키는가를 알기 위하여 같은 조성의 건조 gel을 반응시켜 XRD 분석을 행하였다. Fig. 9는 각 온도에서 1h 반응시킨 시편의 XRD pattern이다. Fig. 10과 11은 1시간 반응시킨 경우 반응온도에 따라 생성되는 상의 상대적 비율과

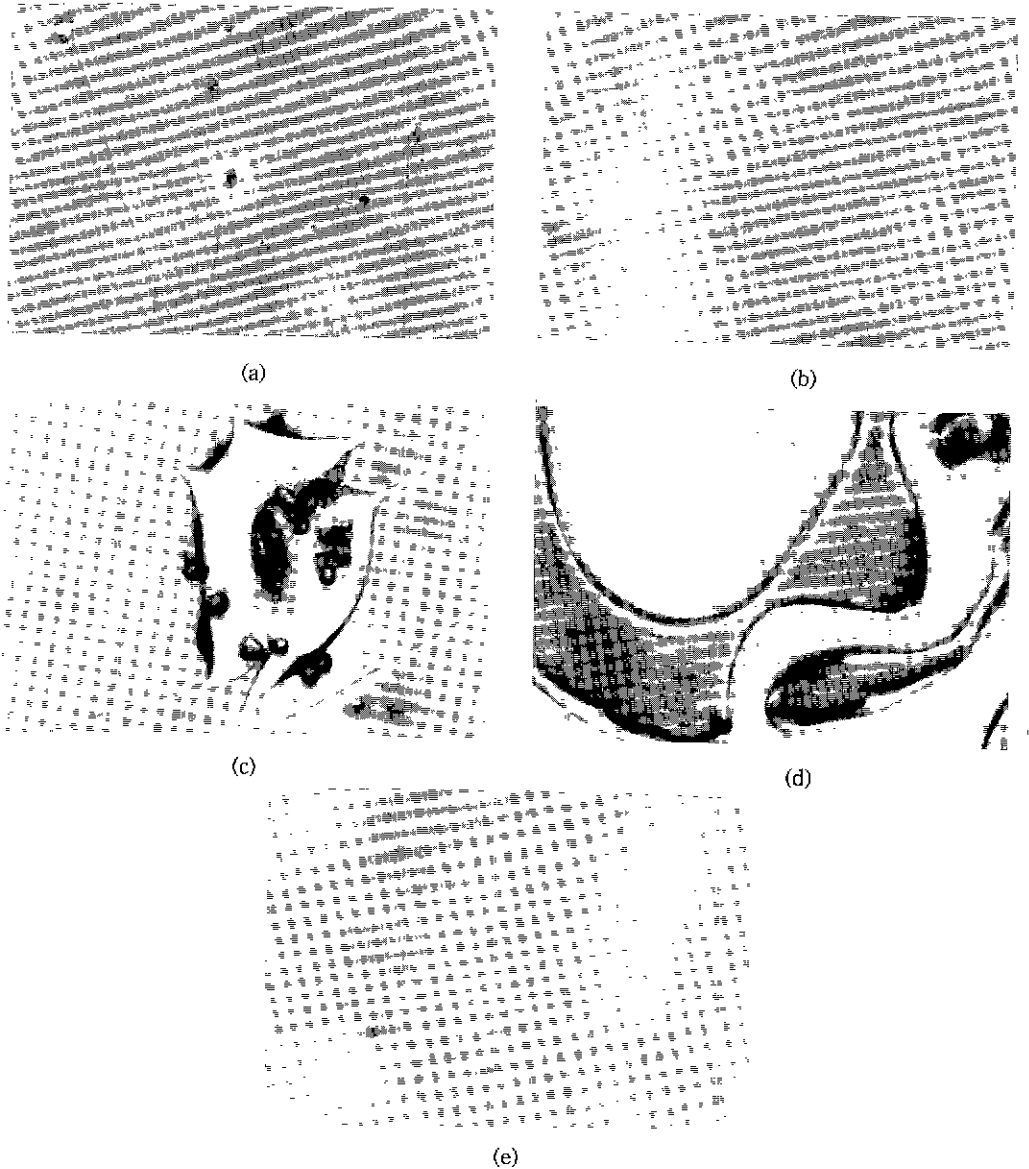


Fig. 8. Photographs of optical microscope ($\times 1300$) of coated film.
 (a) Coated surface (not treated) of No. 1 composition, (b) Reacted surface (1150°C , 5 h) of No. 1 composition,
 (c) Reacted surface (1150°C , 5 h) of No. 7 composition, (d) Reacted surface (1150°C , 5 h) of No. 11 composition,
 (e) Reacted surface (1150°C , 5 h) of No. 8 composition

TiN상의 d_{200} 변화를 나타낸 것이다. Fig. 10과 11에 5 h이라고 표시된 점은 1100°C 에서 5시간 반응시킨 경우이다. Fig. 10을 보면 Anatase는 약 300°C 부터 형성되기 시작하며 700°C 부근에서 rutile로 상전이를 일으키고 900°C 이상에서는 소멸된다. TiN은 rutile의 형성과 함께 형성되기 시작한다. 900°C 이상에서는 rutile이 TiN으로 변화하여 1100°C 5시간 반응시킨 경우는 TiN 단일상만이

관찰되었다. Fig. 11은 TiN의 (200)면의 d-spacing을 반응온도에 따라 조사한 것이다. 반응온도가 증가하여 반응이 진행될수록 d-spacing이 증가하여 1100°C 5시간 반응시킨 경우는 JCPDS상의 TiN (200)면의 d-spacing인 2.12에 접근해 가는 것을 알 수 있다. TiN은 화학양론적 화합물이 아니고 Ti 격자의 interstitial site에 N이 침입형으로 고용되는 것으로서 일반적으로는

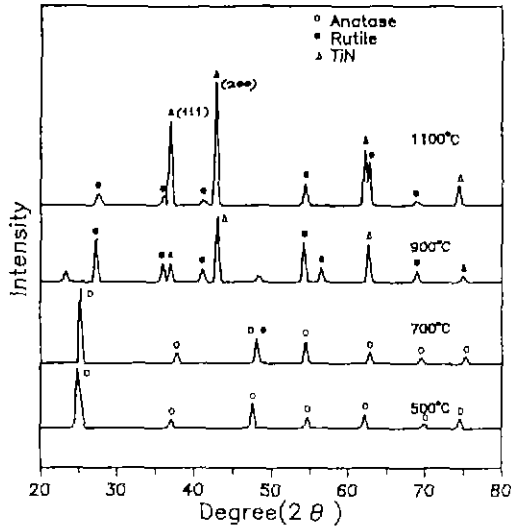


Fig. 9. XRD pattern of dried gel at reaction temperature.

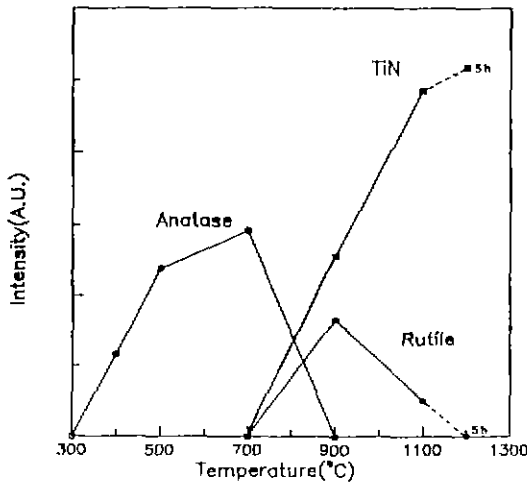


Fig. 10. Relation between phases produced and reaction temperature of dried gel.

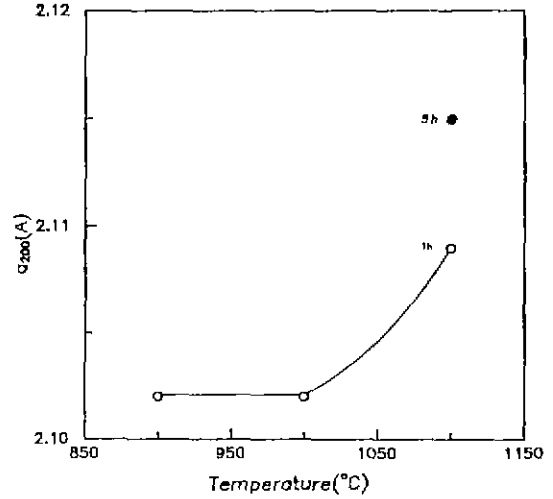


Fig. 11. Relation between d_{200} and reaction temperature of dried gel.

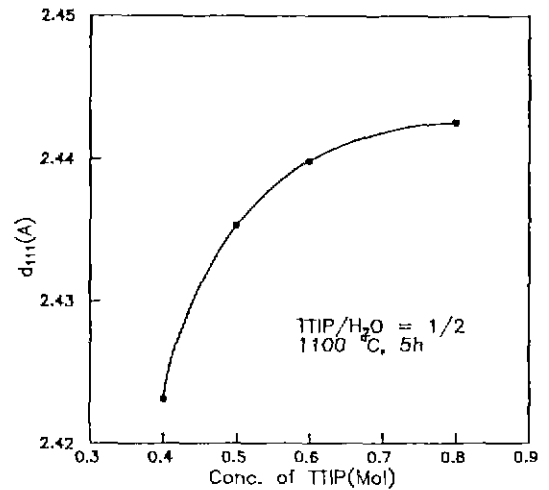


Fig. 12. Effect of conc. of TTIP on the d_{111} of TiN film.

TiN_{1-x}로 표시된다. 따라서 반응온도와 시간이 증가하면 N의 고용량이 증가되고 이에 따라 TiN의 격자상수 및 d-spacing도 증가되는 것이라고 생각된다. Fig. 12는 TTIP/H₂O=1/2인 sol 용액을 사용하여 coating된 것을 1100°C에서 5시간 반응시켜 형성시킨 TiN 박막의 (111)면의 d-spacing과 TTIP 농도와와의 관계를 나타낸 것이다. 이론적으로는 TTIP의 농도가 증가하면 sol 용액 중에 중합되어 있는 Ti polymer의 분율이 높아질 뿐이기 때문에 생성된 TiN의 격자상수와 TTIP 농도와는 직접적

관계가 없을 것으로 판단하였으나 실제로는 TTIP의 농도가 증가할수록 생성된 TiN의 격자상수도 증가하였다. Fig. 11에서 설명한 바와 같이 격자상수가 증가한다는 것은 Ti의 격자틈새에 고용되는 N의 양이 증대되는 것과 관계가 있기 때문에 TTIP의 농도가 높은 것이 TiN 박막형성에 유리하다고 판단될 수 있다. 이상의 내용을 종합해 보면 균열의 발생을 억제하기 위해서는 TTIP의 농도가 작을수록, TTIP/H₂O가 감소할수록 유리하다. 그러므로 본 실험의 범위내에서 TiN 박막형성에 가장

유리한 sol 용액 조성으로 TTIP/H₂O=0.7/1.4인 8번 조성을 선택하였다.

4. 결 론

1) Sol-Gel법에 의해 제조된 Titania coating 용액의 점도 특성은 shear rate에 무관한 Newtonian 거동을 하고 TTIP의 농도가 증가할수록 점도도 증가함을 알 수 있었다.

2) Titania sol 용액을 사용하여 dip coating법으로 TiN 박막을 합성하기 위한 최적조건은 coating 용액 0.7 몰 농도이며 수화용 물의 비는 1 mole of TTIP/2 moles of H₂O였다. Coating의 조건은 25°C, 상대습도 50%하에서 0.2 cm/sec인 인상속도로 하였고 건조는 100°C oven에서 10분간 행하고 열처리는 1100°C, 5시간 NH₃ gas하에서 행하였다. 이 결과 균열이 없고 균일한 금색의 TiN 박막을 만들 수 있었다.

3) Coating 용액을 건조시켜 만든 분말과 열처리한 박막을 X-ray 분석한 결과 반응온도가 증가하여 반응이 진행될수록 d-spacing이 증가함을 알 수 있었다. 건조분말인 경우에는 TiN (200)면의 d-spacing이 2.12에 접근해감을 알 수 있었고 박막인 경우에는 건조분말인 경우와는 달리 TiN (111)면의 peak intensity가 (200)면의 peak intensity보다 크게 나타났다. 이것은 형성된 박막이 기판인 Si(100)의 영향으로 (111)방향으로 pre-

ferential-oriented되어 있다는 사실을 말해준다.

REFERENCES

1. Y. Takahashi and Y. Matsuoka, "Dip Coating of TiO₂ Films Using a Sol Derived from Titanumisopropoxide-Diethylamine-H₂O-Isopropylalcohol System," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2259-2266 (1988).
2. K. Kamiya, K. Tanimoto and T. Yoko, "Preparation of TiO₂ Fibers by Hydrolysis and Polycondensation of Ti(O-i-C₃H₇)₄," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 402-404 (1986).
3. K. Kamiya, T. Yoko and M. Bessho, "Nitridation of TiO₂ Fibers Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Mater. Sci.*, **22**, 937-941 (1987).
4. K. Kohno and M. Konishe, "Nitridation of TiO₂ Coating Films Applied on SiO₂ Glass by the Sol-Gel Method," *日本セラミックス協會學術論文誌*, **98**(11), 1283-1286 (1990).
5. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, p. 840 (1990).
6. *Sol-Gel Production of High Performance Ceramics and Glass*, Inter. Conference: Gorham Advanced Materials Institute Dec. p. 10-12 (1989).
7. K. Kamiya and T. Nishijima, K. Tanaka, "Nitridation of Sol-Gel Derived Titanium Oxide Films by Heating in Ammonia Gas," *J. Am. Ceram. Sci.*, **73**(9), 2750-2752 (1990).