

.....

論 文

.....

플라즈마 화학 증착에서 증착압력에 따른 TiN 박막의 성장거동

이 증훈 · 남옥현 · 이인우* · 김문일

연세대학교 금속공학과

*수원전문대학 열처리과

The Study on the Behavior of TiN Thin Film Growth
According to Deposition Pressure in PECVD Process

Z.H. Lee, O.H. Nam, I.W. Lee* and M.I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*Department of Heat Treatment, Suwon Industrial College

ABSTRACT

In this study, we tried to describe the quantitative model of TiN film structure which was deposited by PECVD process. The macro-grain growth behavior was studied at the various deposition pressures and times.

As a result, It was confirmed that TiN films had the typical Zone I structure, and macro-columnar grains were, without reference to the deposition pressure, grown ballistic type by the growth-death competition following the equation, $Y = aX^2$, approximately obtained by regression analysis. Also, the thickness and the crystallization of TiN thin films were increased, the chlorine contents were decreased according to the decreasing of deposition pressure.

1. 서 론

오늘날 박막은 우수한 전기적, 기계적 특성 및 광학적 특성 등으로 인하여 전자, 전기, 광학 및 기계 산업 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 이들 박막에 있어 그동안의 연구는 증착물질과 증착법, 그리고 이에 따른 박막특성 및 응용분야 등에 대해 주로 진행되어 왔다^{1,2)}.

그 가운데서도 특히 박막의 증착방법-구조-성질에 관한 상호관계에 대한 연구가 많이 시도되어 다양한 모델이 제시되었으나^{3,4)}, 아직까지 이에 대한 규명은 현재까지도 미흡한 실정이다. 이러한 이유 중 하나는 박막의

성질이 증착변수에 따라 크게 변하기 때문이다.

지금까지 박막의 형상 연구에서 제시된 모델은 주로 흡착원자의 표면 이동도를 가장 중요한 변수로 다루었으며, 1977년 Thornton⁵⁾은 Movchan 과 Demchishin⁶⁾이 1969년에 최초로 제안한 M-D 모델을 발전시켜 증착온도 이외에 스퍼터링 가스 압력을 추가한 새로운 구조 구역 모델(structure Zone model)을 제시하였으며, 이를 Fig.1 과 같이 나타내었다.

특히 R. Messier 등⁵⁻⁷⁾은 낮은 이동도를 갖는 Zone I 에서 증착층의 미세구조를 연구하여 Fig.2 와 같이 각 결정립이 포물선 형태인 탄두모양(ballistic model)으로 성장하며, 이때 결정립의 성장은 $Y = aX^n$ [Y ; 박막 성

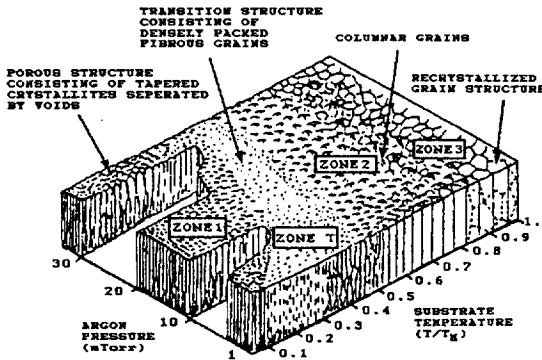


Fig.1. Structure zone model by Thornton.

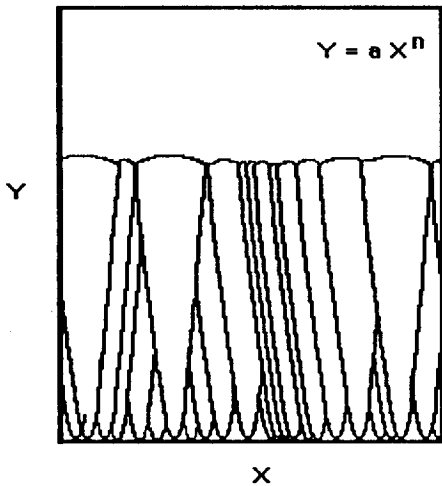


Fig.2. The typical construction of geometrical morphology.

장방향으로의 결정립 크기, X; 박막 성장방향에 수직방향으로의 결정립 크기, a, n; 상수]식에 따른다는, 정량적 모델을 제시하였다.

이와 같은 정량화에 대한 연구는 일반적으로 물리증착법에 대해 진행되었으며 주로 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 시도되어 왔다⁷⁾. 그러나 본 연구에서는 화학반응이 포함된 플라즈마 화학증착법으로 TiN 박막을 증착하여, 기존에 물리증착법에 대해서 제시된 모델과 비교하고 그 구조의 정량화를 시도하였다.

또한 플라즈마 power density에 영향을 미치는 변수인 증착압력이 박막의 성장거동에 미치는 영향을 고찰하여 기존의 정성적인 구조 구역 모델과 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 플라즈마 화학증착 장치는 진공반응로, R.F. power 공급장치 및 가스 공급장치의 세 부분으로 구성되어 있으며, 플라즈마 화학증착 반응이 진행되는 진공반응로는 일반적으로 사용되는 planar capacitive 형태의 전극을 갖고 있다.

2.1. 시편 준비

본 실험에서 모재로 사용한 시편은 열간 다이싱강인 STD 61과 단결정 Si wafer(100)를 사용하였다.

STD 61 시편은 직경 9.5 mm, 두께 5 mm로 가공하여, 진공 열처리로에서 1010°C, 1시간 처리 후 유냉하고 다시 570°C에서 2시간 템퍼링한 후 공냉하였다. 이후 각 시편의 표면조도를 일정하게 유지하고자 emery paper #2000 까지 기계적 연마를 한후 시편표면의 불순물을 제거하기 위하여 세제를 이용하여 먼지등을 제거한후, 트리클로로 에틸렌, 에탄올, 아세톤 용액에서 10분간 초음파 세척을 단계적으로 수행하여 각각 유기물, 유지분과 합성수지를 제거하였다.

2.2. 증착조건

증착온도 510°C, RF Power 90 Watt, 전극간거리 2 cm, 전체유량 200 sccm, 가스입력분율은 H₂:H₂:Ar:TiCl₄ = 0.375:0.125:0.5:0.01로 기타 다른 변수는 일정하게 유지하고, 증착압력은 일반적으로 플라즈마 화학증착에서 행하는 압력범위인 0.3-3 Torr 중에서 0.5, 1.5, 2.5 Torr를 택하여 각각 증착시간 15, 30, 60, 90, 120, 180, 360분 증착하였다.

2.3. 분석방법

증착층의 표면과 단면형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였으며, TiN 박막의 상(phase) 및 결정성을 조사하기 위하여 X선 회절시험을 행하였으며, TiN 박막의 성분분석을 위하여 EDS를 사용하였다. EDS 분석은 Be window를 사용하기 때문에 증착층내의 질소를 제외한 Ti, Cl, Fe, Si 등의 분석을 위해 사용되었다⁸⁾.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. TiN 박막의 초기 성장

본 실험에 의해 증착된 TiN의 초기 성장과정을

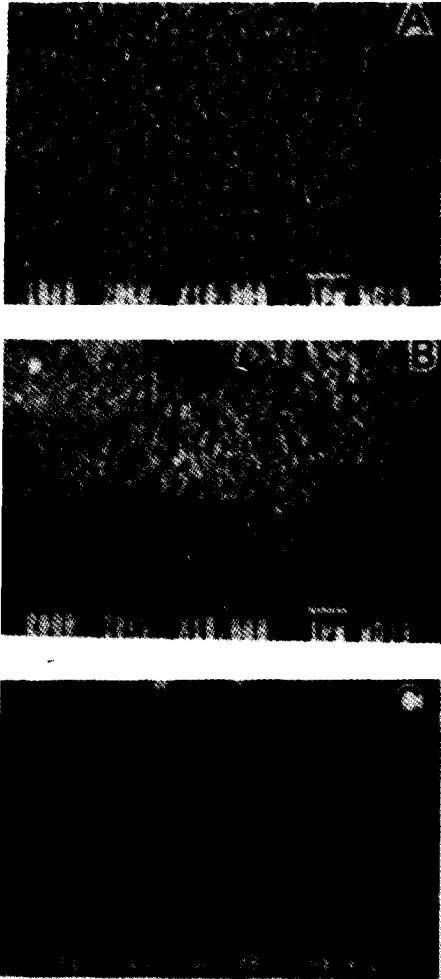


Photo 1. SEM micrographs of the surface morphology according to growth steps of TiN coatings on Si wafer. (deposition pressure = 1 Torr) deposition time : (A) 10 min. (B) 20 min. (C) 120 min.

Photo 1에 나타내었다. Photo 1은 Si 기판위에 10, 20, 120분 증착한 경우의 표면 SEM 사진으로 초기 island 단계(A) hole 단계(B), 그리고 continuous film 형성 단계(C)의 세 가지 성장과정을 대별하여 나타내고 있다. 그러나, steel 모재의 경우에는 초기 island 단계가 매우 빠르게 진행되어 사진을 얻기가 어려웠다. 이는 steel 모재가 그 표면의 미세한 거칠기, 결정입계, 그리고 탄화물 또는 질화물로 인하여 Si 기판보다 더 많은 핵생성 장소를 제공하기 때문이라 사료된다.

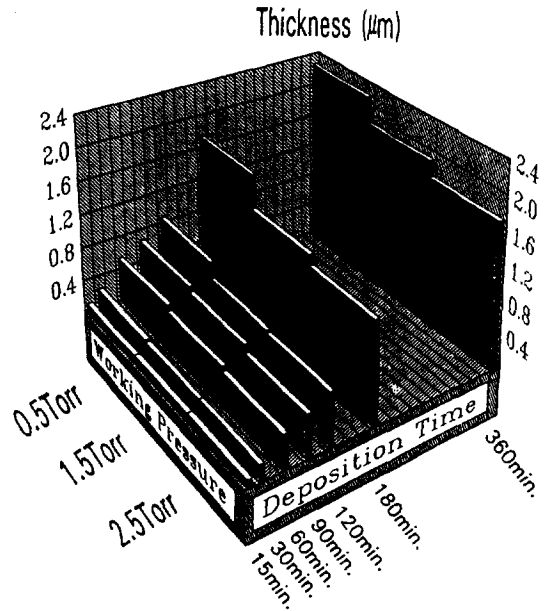


Fig. 3. The dependence of film thickness on the deposition pressure and time.



Photo 2. SEM micrographs of the surface grain structures of TiN coatings deposited on STD 61 steels. (deposition time 180 min./deposition pressure 0.5 Torr) (A) growth grain (B) death grains

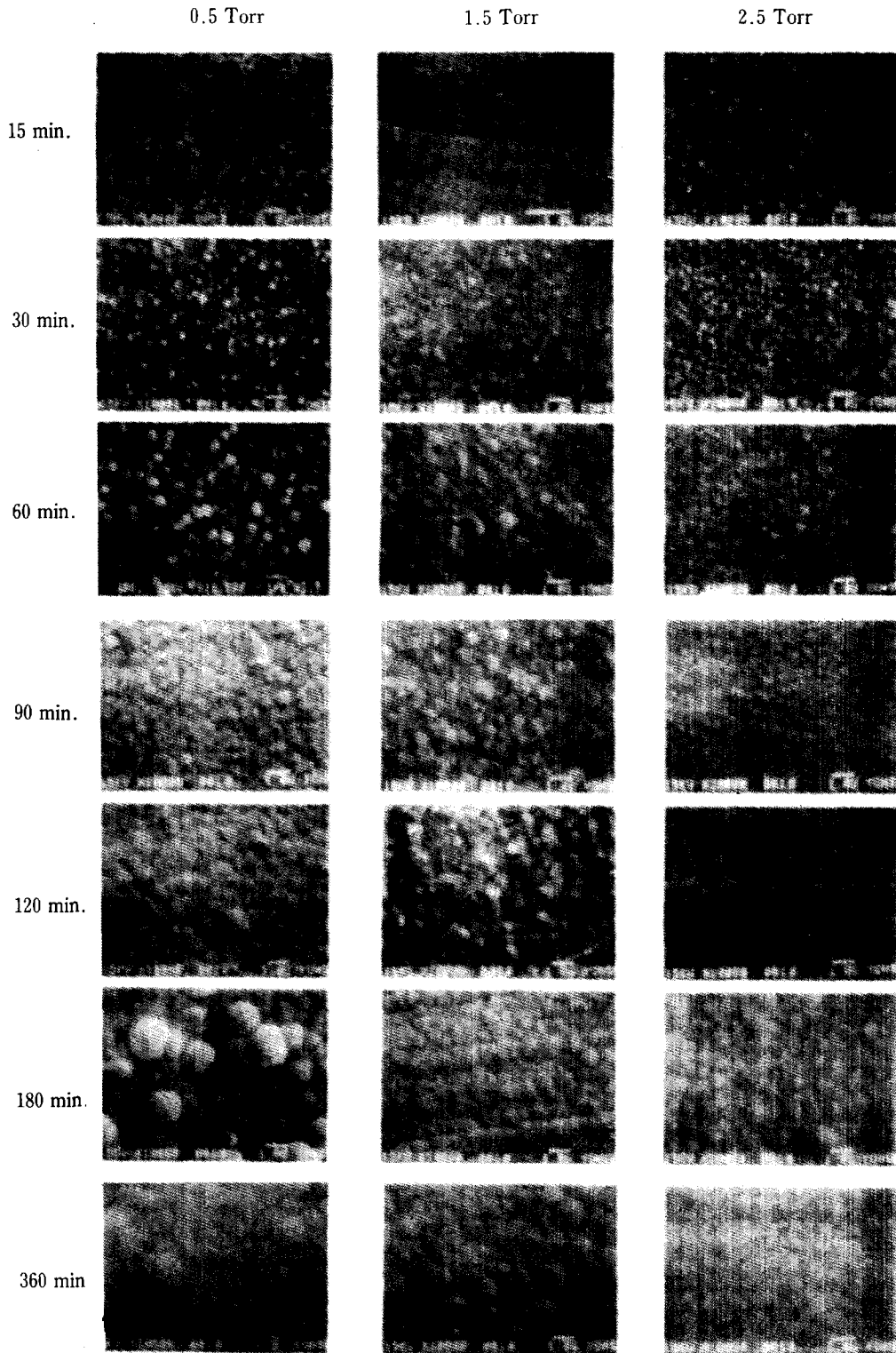


Photo 3. SEM micrographs of the typical surface grain morphology of TiN coatings.

3.2. 증착층의 두께 변화

주사 전자 현미경을 이용하여 증착압력을 0.5, 1.5, 2.5 Torr에서 각각 증착시간을 15, 30, 60, 90, 120, 180, 360분 처리한 시편에 대한 증착층의 두께 측정결과를 Fig.3에 나타내었다. 여기서 증착시간에 따른 증착층 두께의 변화는 증착압력에 관계없이 증가하는 동일한 양상을 나타내었다. 이때 동일한 증착시간에서 증착압력이 감소할수록 증착층의 두께가 증가하는 것은 본 증착조건하에서 압력의 감소는 R.F. power 증가와 동일한 영향을 플라즈마에 미쳐, 반응가스들의 해리 및 활성화가 촉진되었기 때문에 증착반응에 필요한 증착종의 수가 증가하여 증착속도가 향상된 것으로 생각된다¹⁰⁾.

3.3. 표면 및 단면형상

3.3.1. 표면형상

증착압력 0.5 Torr에서 180분 증착한 시편의 대표적 표면형상은 Photo 2와 같다. 여기서 나타나는 dome형상의 grain들은 낮은 이동도의 증착조건인 Zone 1구조의 전형적인 표면형상이며, 아래의 확대된 사진을 보면, Messier 등이 제안한 모델⁹⁾과 같이 하나의 커다란 dome형상의 macro-grain 안에 micro-grain, nano-grain으로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 또한 각 grain들의 경쟁적인 성장에 의해 우월하게 성장하는 macro-grain(A)와 소멸해 가는 grain(B)을 관찰할 수 있다. 본 연구에서 grain의 성장거동을 명확히 연구해

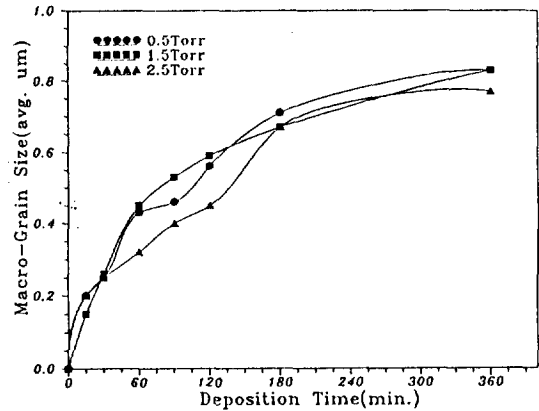


Fig.4. The dependence of macro-grain size on the deposition time.

보고자 기존 주사 전자 현미경으로도 관찰이 용이하고 경계 구분이 비교적 명확한 macro-columnar grain을 연구 대상으로 삼았다. 위와 같은 대표적인 표면형상 관찰을 기초로 하여 0.5, 1.5, 2.5 Torr의 각 증착압력에 대해 증착시간을 15, 30, 60, 90, 120, 180, 360분으로 변화시키며 증착한 시편표면의 주사 전자 현미경 사진을 Photo 3에 나타내었다. 세 증착압력에서 모두 macro-grain의 크기는 증착시간이 경과함에 따라 증가하였으며, 이러한 표면형상 관찰을 기초로 하여 증착시간에 따른 macro-grain의 크기 변화를 Fig.4에 나

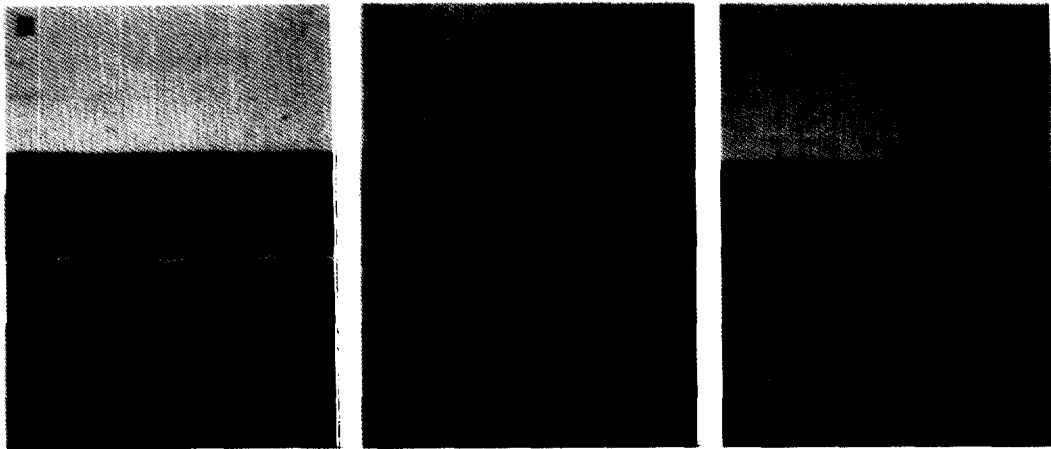


Photo 4. Cross-section micrographs of TiN coatings deposited on steels for 180 min. deposition pressure : (1) 0.5 Torr (2) 1.5 Torr (3) 2.5 Torr.

타내었다. 증착반응의 초기에는 급격하게 macro-grain의 크기가 증가하다가 점점 완만하게 성장함을 알 수 있으나, 동일한 증착시간에서 증착압력에 따른 평균 macro-grain의 크기는 큰 차이를 나타내지 않았다.

3.3.2. 단면형상

TiN 박막의 단면형상에 대한 주사전자현미경 사진을 Photo 4에 나타내었다. 세 가지 반응압력에서 증착한 TiN 박막의 macro-columnar grain들이 모두 void를 포함한 불분명한 경계를 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 단면형상과 증착조건으로 볼 때, 본 실험에서 증착된 TiN 박막은 정성적 구조 구역 모델의 Zone 1구조에 해당함을 알 수 있다. 그러나 Zone 1구조의 전형적 특성인 grain의 불분명한 경계로 인하여 macro-grain의 성장 형태는 명확하게 나타나지 않았다.

따라서 실제 단면형상 관찰에서 macro-grain의 성장거동을 명확히 관찰할 수 없었으므로, 증착층의 두께와 표면 macro-grain의 크기를 이용하여 그 성장형상을 나타낸 결과는 Fig.5와 같다. 이 그림으로부터 macro-grain은 포물선 모양의 탄두형태로 성장함을 알 수 있으며, 그 동안의 연구에 의해 R. Messier가 제안한 grain의 성장 모델인 $Y = aX^n$ 을 본 연구결과에 적용하여 성장거동을 정량화하기 위하여 회귀분석을 하였고, 그 결과로 얻은 회귀식을 Fig.6에 나타내었다. 증착압력 0.5 Torr에서 $Y = 13.8254X^{2.07959}$, 1.5 Torr에서는 $Y = 6.64694X^{1.68463}$, 2.5 Torr에서는 $Y = 11.673X^{1.97592}$ 를 얻었으며, 이들은 모두 $Y = aX^n$ 형태의 지수함수에 따라 성장함을 알 수 있었고, 이때 증착방법 및 증착조

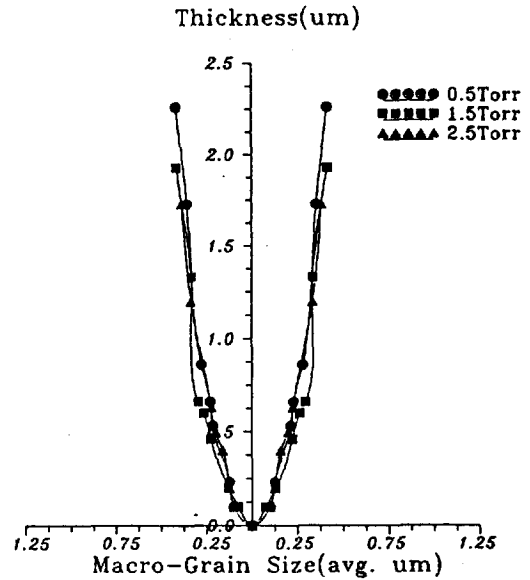


Fig.5. The dependence of macro-grain size on the film thickness.

건에 따른 변수인 지수 n은 2에 근사하였다. 이상의 연구결과로부터, 본 실험조건에서 플라즈마 화학증착에 의한 TiN 박막의 macro-grain은 탄두모양으로 성장하는 것을 확인하였고, 그 정량적인 성장은 근사식 $Y = aX^2$ 형태의 지수함수적인 거동을 나타낼 수 있었다. 그러나 이때 압력의 변화는 박막의 형상에 큰 영향을 주지 않았으며, 이는 증착압력의 감소에 의한 충

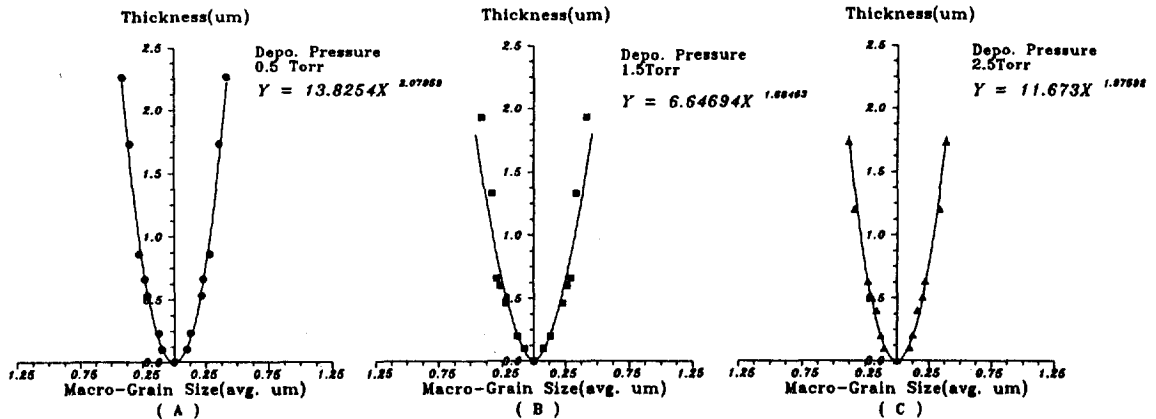


Fig.6. The regression analysis of macro-grain size variations depended on the film thickness.

SERIES 11 SANSUNG ELECTRO-MECHANICS CO. MON 12-PLG-91 16:50 CURSOR: 0.000keV * 0
 SERIES 11 SANSUNG ELECTRO-MECHANICS CO. MON 08-JUL-91 16:16 CURSOR: 0.000keV * 0
 SERIES 11 SANSUNG ELECTRO-MECHANICS CO. MON 12-PLG-91 16:50 CURSOR: 0.000keV * 0

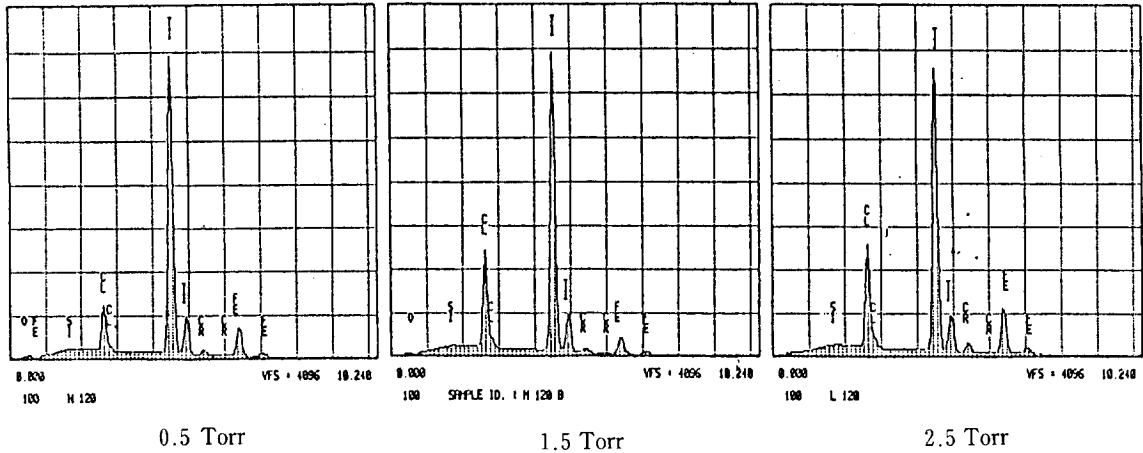


Fig. 8. EDS spectra of TiN coatings deposited on steels for 120 min.

돌유기 표면이동도의 증가가 외형적 형상을 변화시킬 만큼 크지 않다고 생각할 수 있다.

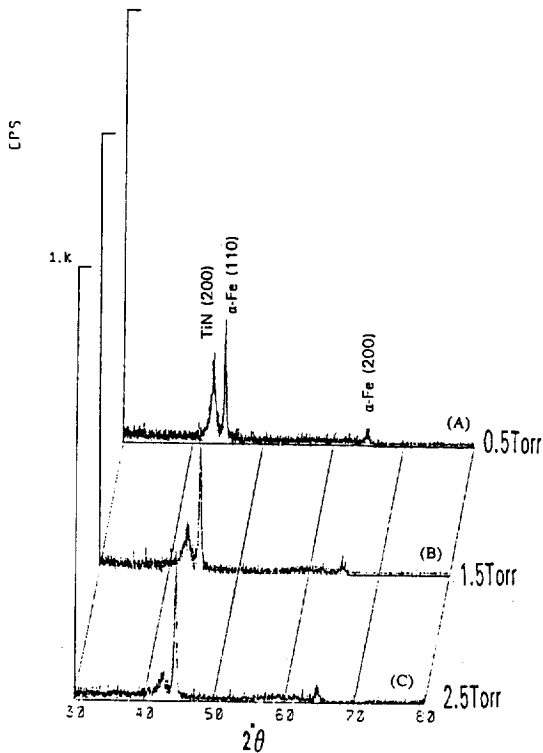


Fig. 7. The X-ray diffraction patterns of the TiN.

3.4. 결정성

TiN이 증착된 시편(증착시간 120분)의 X선 회절분석 결과를 Fig.7에 나타내었다. 여기서 증착압력에 관계없이 모두 TiN(200) 피크만이 검출됨을 알 수 있는데, 이는 TiN이 NaCl형 구조이므로 TiN(200)면이 기하학적으로 가장 조밀한 면이고 에너지적으로도 가장 안정한 면에 해당되기 때문이다¹¹⁾.

한편 동일한 증착시간에서 증착압력이 감소할수록 모재 α-Fe(110)피크는 일정한 반면, TiN(200)의 상대강도는 증가하여 결정화 정도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 압력이 낮아짐에 따라 흡착원자들의 표면이동도가 증가하여 모재 표면에서의 shadowing effect를 극복하기 때문이며, 또한 동일한 시편에 대한 EDS 분석 결과인 Fig.8에서 증착압력이 증가함에 따라 염소의 상대적인 양이 증가한다는 사실을 미루어 볼 때 증착압력이 증가할수록 플라즈마 반응내에서 반응종들의 에너지가 작아지게 되어 TiCl₄ 활성화, 해리도를 감소시키고, 박막속에 흡착된 염소의 탈착을 감소시켜 박막의 결정화를 감소시킨다는 Zarowin 등의 연구^{12,13)}와도 일치하고 있다.

4. 결론

플라즈마 화학 증착법으로 0.5, 1.5, 2.5 Torr에서 증착한 TiN 박막의 성장거동 및 성분을 고찰하여 다음

과 같은 결론을 얻었다.

1) 증착된 TiN 박막의 표면형상은 dome 형태의 결정립들로 이루어져 있고, 이 결정립은 macro, micro, nano-grain으로 구성되어 있으며, macro-columnar grain은 경쟁적으로 성장함을 알 수 있었다. 또한 본 증착조건하의 TiN 박막은 전형적인 Zone 1구조임을 확인하였다.

2) Macro-columnar grain의 성장단면은 탄두모양이었으며, 증착압력에 관계없이 macro-columnar grain은 R. Messier에 의해 제안된 성장식 $Y = aX^n$ 에서 지수 n 은 2에 근사함을 알 수 있었다.

3) 본 증착실험 조건하에서 증착압력이 감소함에 따라 증착두께 및 TiN 박막의 결정성은 증가하였으며 박막에 함유된 불순물인 염소의 양은 감소하였다.

이상의 결과로부터, 압력의 감소에 의한 평균 자유행로와 sheath electric field의 증가효과는 증착층의 성분변화에는 영향을 미치나, 외형적 형상에는 큰 영향을 미치지 못하는 것을 확인하였다. 이는 본 증착조건에서 압력의 감소에 의한 충돌유기 이동도의 증가가 TiN 결정의 형상을 변화시키기에는 미약함을 의미한다.

5. 참 고 문 헌

1. J.E. Sundgren and H.T.G. Hentzell, *J. of Vac. Sci. Technol.*, A4(5), Sep/Oct 1986, pp.2259-2273.
2. M. Wittmer and H. Melchior, *Thin Solid*

- Films*, 93 (1982), pp.59-63.
3. B.A. Movchan and A.V. Demchishin, *Phys. Met. Metallogr. USSR* 28, 83 (1969).
4. J.A. Thornton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7, 239 (1977).
5. Russell Messier, *J. of Vac. Sci. Technol.*, A4(3), May/Jun 1986, pp.490-495.
6. J.E. Yehoda, R. Messier, *J. of Vac. Sci. Technol.*, A4(3), May/Jun 1986, pp.490-495.
7. D.J. Strolowitz, A. Mazor, B.G. Bukiet, *J. of Vac. Sci. Technol.*, A6(4), Jul/Aug 1988, pp.2371-2380.
8. D.B. Williams: "Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science", Phillips Electronic Instruments, Inc., Revised 1987, pp.55-88.
9. D. Briggs and M.P. Seah: "Practical Surface Analysis", John Wiley and Sons Inc., New York, 1983, ch.3-5.
10. C.B. Zarowin, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983), 1144.
11. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan and G.A. Somorjai, *Thin Solid Films*, 139 (1986), pp.247-260.
12. C.B. Zarowin, *J. of Vac. Sci. Technol.*, A(2) 1984, 1537.
13. T. Arai, H. Fujita and K. Oguri, *Thin Solid Films*, 165 (1988), 139-148.