

《論 文》

TiN박막 성장거동에 미치는 증착온도의 영향

이인우 · 남옥현 · 김문일*

수원전문대학 열처리과

*연세대학교 금속공학과

The Effect of Deposition Temperature on the Growth behavior of
TiN deposited by PECVD

In Woo Lee · O. H. Nam · Moon Il Kim*

Dept. of Heat Treatment, Suwon Industrial College

*Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University

ABSTRACT

Extensive research has been performed on the process condition-micro structure-stress relations of TiN film. The various proposed models are mainly base on physical vapor deposition processes. Especially the study on the micro-structure and deposition condition has not been sufficient in TiN deposited by PECVD.

In this study, therefore, we discussed the morphological changes of TiN films by PECVD with different temperature and pressure, and compared it with the structure zone model.

We could find out that the oxygen and chlorine contents and the texture coefficient increased with deposition temperature, and the morphology of TiN transformed from Zone 1 to Zone T, but deposition pressure didn't remarkably affected.

1. 서 론

TiN박막은 우수한 기계적, 광학적, 전기적인 특성으로 인하여 공구용으로 사용되는 내마모 피복재료, 반도체 산업, 태양전지 등에 널리 이용되고 있다. 따라서 많은 연구자들에 의하여 TiN박막의 응용분야, 증착방법, 증착변수 및 그 특성에 관한 많은 보고가 있

으며 지금도 그 연구가 계속되고 있다.^{1,2,3,4)}

그 가운데서도 특히 증착변수-미세조직-응력에 관한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있는 것은, 박막 내부에 응력이 존재할 경우, 전자부품에 이용되는 박막에서는 전기적인 단락의 원인이 되고, 특히 절삭공구용으로 사용하는 hard coating용 TiN박막의 경우에는 박막내부에 응력이 존재하면 밀착력이 저하되고 내

마모성이 저하되는 등 기계적 성질이 나빠지기 때문이다. 이와 같은 응력의 발생원인을 규명하고자 많은 연구자들이 증착변수와 미세조직에 관하여 연구한 바 있으며, 이러한 연구 결과 박막의 응력에 미치는 변수중 미세조직이 큰 영향을 미친다는 것을 발표하였다.^{5,6)}

그러나 이와 같은 연구는 주로 ion plating, sputtering과 같은 물리증착법에 의한 TiN박막에 한정되어 연구되어 왔으며,^{5,7,8)} 증착중에 화학적 반응이 포함되는 플라즈마 화학증착법에 의해 증착된 TiN박막에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구는 TiN박막을 모재인 STD 61강에 PECVD법으로 증착하여, 일반적으로 플라즈마 화학증착에서 가장 큰 증착변수인 온도와 압력을 변화시켜 증착중에 유입되는 Cl과 O의 양이 TiN밀도에 미치는 영향을 TiN의 결정성 변화와 함께 평가하여, 이들 변화에 따른 coating층 내부의 morphology변화를 종합적으로 해석하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 플라즈마 화학장치는 진공 반응로, R. F. power공급장치 및 가스 공급장치의 3부분으로 구성되어 있으며, 플라즈마 화학반응이 진행되는 진공 반응로는 일반적으로 사용되는 planar capacitive형태의 전극을 갖고 있다.

2. 1. 시편 준비

본 실험에서 모재로 사용한 시편은 열간 다이싱강인 STD61강과 밀도 및 RBS분석을 위하여 단결정 Si wafer(100)를 사용하였다.

STD61 시편은 직경 10mm, 두께 5mm로 가공하여, 진공열처리로에서 1010℃에 1시간 용체화처리한 후 유냉하고, 이를 다시 570℃에서 2시간 템퍼링한 후 공냉하였다. 이 후 각 시편의 표면조도를 일정하게 유지하고자 emery paper #2000까지 연마한 후, 시편 표면의 불순물을 제거하기 위하여 트리클로로 에틸렌, 아세톤, 에탄올 용액에서 각각 10분간 초음파 세척을 단계적으로 수행하여 유기물, 합성수지 등의 불순물을 제거하였다.

2. 2. 증착 조건

R. F. power 120 watt, 전극간 거리 3cm, 전체유량은 100sccm으로 가스입력분율은 $N_2 : H_2 : Ar : TiCl_4 = 0.375 : 0.125 : 0.5 : 0.01$ 로 일정하게 유지하고, 증착온도를 450℃, 500℃, 550℃로 하고, 각각의 온도에 대해 압력을 1torr, 2torr, 3torr로 변화시켜 각 조건에 대해 증착시간을 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 6시간으로 증착하였다.

2. 3. 분석 방법

증착조건에 따른 TiN박막의 두께 측정은 α -Step과 표면조도계로, 무게는 10~7mg까지 측정할 수 있는 digital balance를 사용하였으며, 이들 값을 이용하여 밀도를 계산하였고, TiN박막의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경과 투과전자현미경을 이용하였다.

TiN박막의 성분변화를 알기 위해서는 EDS와 RBS 분석을, 그리고 증착층 깊이에 따른 성분 및 화학 양론비를 알기 위해서 AES분석을 행하였다. 또한 상 및 결정성의 변화를 고찰하기 위해 XRD를 이용하였고, TiN박막의 모든 회전면에 대한 peak shift와 broadening의 변화로부터 grain size의 변화를 알고자 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 성분 및 결정성의 변화

3. 1. 1. 성분의 변화

본 실험에서 증착압력 2torr에서 증착온도를 증가함에 따라 TiN박막 깊이에 따른 Ti : N의 조성변화와 불순물로 유입되는 O와 Cl양을 정량적으로 평가하기 위한 AES depth profile 결과는 Fig.1과 같이 나타났다. 증착온도에 관계없이 박막 표면에서부터 내부까지 각 성분의 분포가 거의 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 여기서 증착온도가 450℃에서 550℃로 증가함에 따라, 증착층 내부에 존재하는 Cl량은 7.0 at%에서 1.5 at%로 감소함을 알 수 있다. 이는 Ti source로 사용된 $TiCl_4$ 의 해리가 온도에 따라 증가하여, 박막성장시 박막내에 흡착된 Cl의 양이 감소함에 기인한

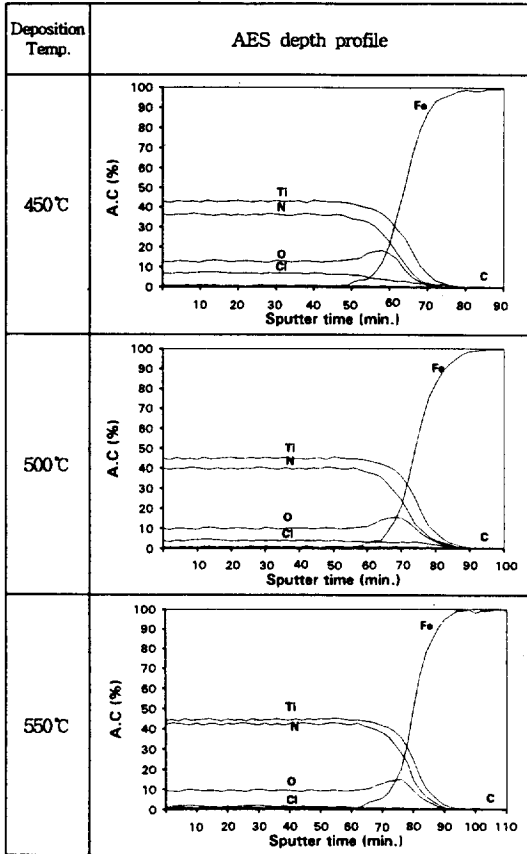


Fig.1. Auger depth profiles of TiN coating deposited on STD61 for 3 hr..

다. 이와 같은 결과는 F. H. M. Sanders의 연구⁹⁾와 정성적으로 일치한다. 또한 증착온도 500°C에서 증착압력을 달리한 TiN박막의 성분변화에서는 증착압력이 증가함에 따라 Cl양이 감소하는 것으로 나타났다.

증착온도에 따른 O양의 변화는 온도가 450°C, 500°C, 550°C로 증가함에 따라 각각 13.1 at%, 10.2 at%, 9.4 at%로 감소하였다.

증착온도가 증가함에 따라 TiN_x의 화학양론비는 450°C, 500°C 및 550°C에서 각각 0.83, 0.888, 0.955로 화학양론비가 개선이 되었다. 이는 온도의 증가가 플라즈마내의 활성화와 해리를 증가시켜, 불순물의 분해, 탈착을 촉진시키며,¹⁰⁾ Ti와 N의 결합을 증가시킨 것으로 생각된다. 그러나 증착온도 500°C에서 증착압력을 변화하였을 때의 TiN의 화학양론비는 큰 변화를 나타내지 못하였다. 따라서 본 실험조건에서 증착압력

은 TiN박막의 화학양론비에는 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

3.1.2 우선 방위의 변화

증착압력 2torr에서 3시간 동안 TiN을 증착한 시편에 대한 X선 회절분석결과를 Fig.2에 나타내었다. 여기서 증착온도에 관계없이 모두 (200)면 우선방위로 증착층이 성장하고 있음을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 기존 연구¹¹⁾와 같이 일치한다.

Fig.2로 부터 TiN박막의 각각 회절면에 대한 texture coefficient를 구하여 Fig.4에 나타내었다.

texture coefficient란 재료의 집합체 성질을 이해하기 위한 기준이 되는 수치로서 이 값이 1이 넘게 되면 우선 방위를 갖는 것을 의미하며, 우선 방위를 결정하는데 필요한 식은 다음과 같다.¹²⁾

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \cdot \frac{1}{\sum_{hkl}^n \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0}}$$

T_{hkl} : (hkl)면의 texture coefficient

I_{hkl} : 측정된 (hkl)면의 회절강도

I_{hkl}^0 : 표준시편에서의 (hkl)면의 회절강도

n : 우선방위 결정에 선택된 회절면 수

본 실험의 모든 증착조건에서 TiN박막은 (200) 우선방위를 갖고 있으며, 증착온도가 450°C에서 550°C로 증

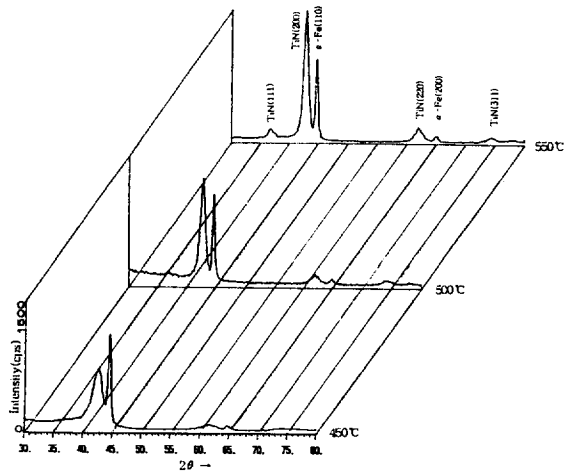


Fig.2. The X-ray diffraction patterns of the TiN coating deposited on STD61 at 2 torr.

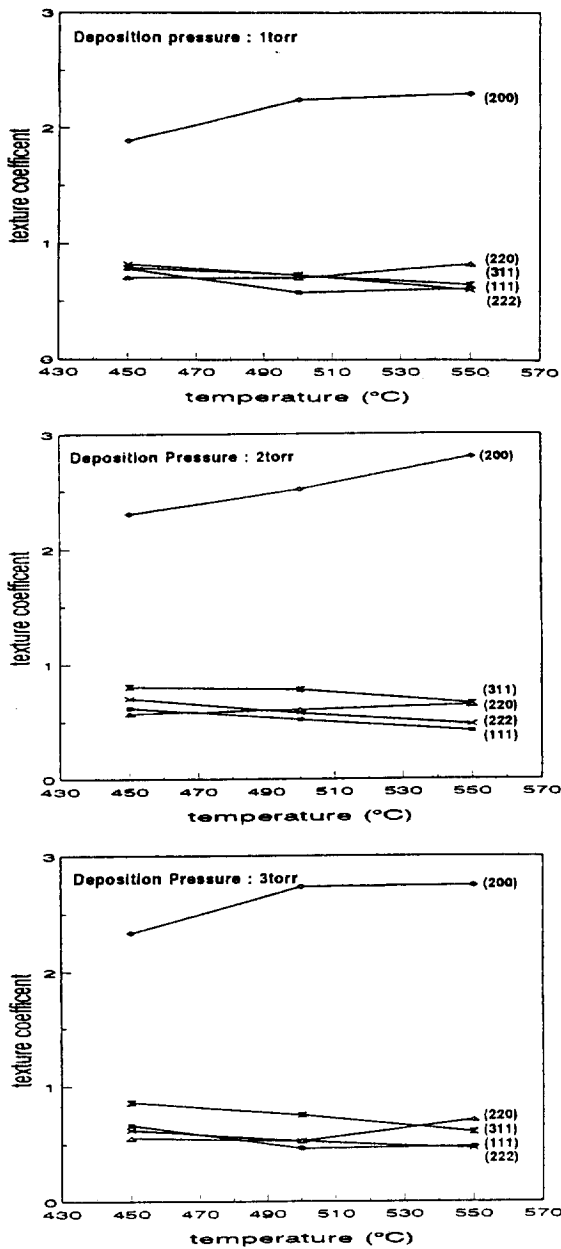


Fig.3. The effect of deposition temperature and pressure on the texture coefficients of TiN coating deposited for 3 hr.

가할수록 (200)과 (220)면의 texture coefficient는 증가하였으나, (111), (311), (222)면의 texture coefficient는 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같이 증착온도가 증가함에 따라 TiN박막의 (200)면 우선방위가 증가하는 것은, 온도의 증가에 의한 플라즈마 반응내에서의 반응종들의 에너지가 크게되어 TiCl₄해리를 활성화시켜, 이로 인하여 박막속에 흡착된 Cl양이 감소함에 의해 결정화의 증가와,¹³⁾ 흡착원자들의 열유기 이동도(thermal induced mobility)가 증가하여 모재표면에서의 shadowing effect를 극복하여, 에너지 적으로 안정한 (200) 위치로 이동함에 의한 것이라 생각된다.

3.2 증착층의 밀도 변화

시간에 따른 TiN박막의 두께증가에 따른 밀도변화는 Fig.4와 같이 증착온도에 관계없이 증착층의 두께가 0.2 μ m까지는 밀도가 급격히 증가하다가, 1 μ m에서부터는 TiN bulk의 이론 밀도값인 5.44gr/cm³보다 약간 낮은 약 5.2gr/cm³으로 변화가 거의 없이 일정해진다. 이와 같이 증착초기에 밀도가 낮은 것은 초기성장 단계에서의 공공과 기공의 trap에 의한 것으로 생각된다. 이는 앞의 AES분석에서 나타난 계면에서의 높은 산소양으로서 알 수 있다.

또 증착온도에 따른 밀도변화는 증착층의 두께가 0.6 μ m 이상에서는 거의 변화가 없었으며, 그 이하에서는 온도가 증가할수록 밀도는 증가하였다. 이는 Thornton⁵⁾이 주장한 Zone 1구조에서의 porous한 결정립계와 증착온도에 따른 증착층 내부의 산소와 염소의 함량 변화에 기인한다고 생각된다.

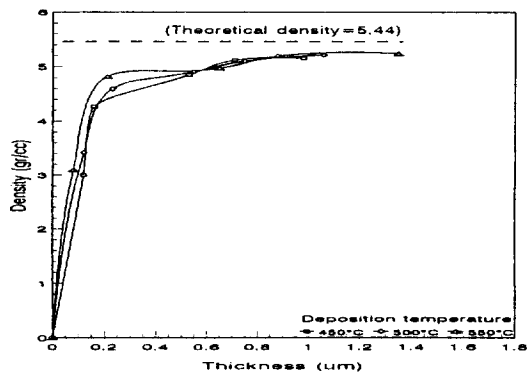


Fig.4. The density variation of TiN coating according to thickness and deposition temperature.

3.3 미세구조의 형상변화

3.3.1 미세구조의 단면형상

증착압력 1 torr와 3 torr에서 증착온도를 450℃, 500℃, 550℃로 각각 3시간동안 증착한 TiN 증착층의 단면 형상을 Photo.1과 2에 나타내었다.

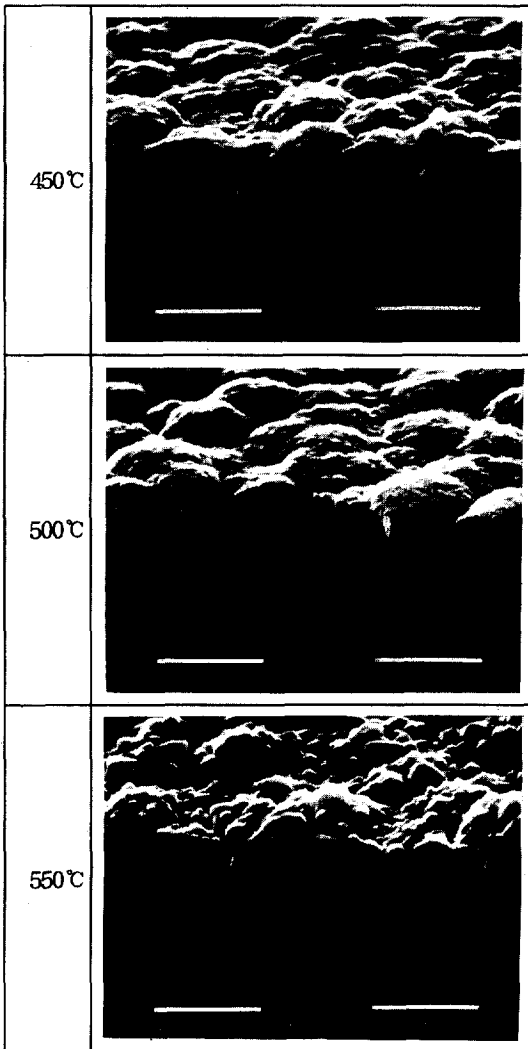


Photo.1 Cross-section micrographs of TiN coatings deposited on STD61 at 1 torr.

Photo.1에서 증착온도가 450℃와 500℃에서는 매크로 결정입(macro-grain)과 마이크로 결정입(micro-grain)이 명확하게 나타나며, 증착온도가 높은 550℃

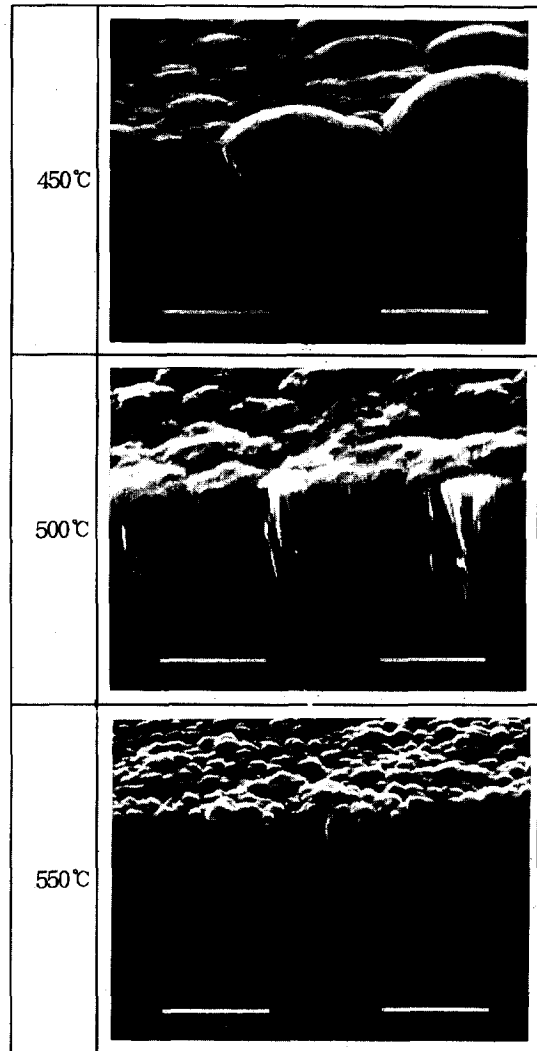


Photo.2. Cross-section micrographs of TiN coatings deposited on STD61 at 3 torr.

에서는 TiN 결정입의 성장이 마이크로 결정입 우선으로 성장하여 매크로 결정입의 흔적은 나타나지 않는다.

또 증착압력이 높은 3 torr에서 증착한 단면 형상에서는 앞에서와 같은 경향이 더욱 뚜렷이 나타나, 증착온도가 낮은 450℃에서는 구조구역모델이 전형적인 Zone 1 모델로 매크로 결정입의 성장은 Messier 등이 주장한 탄두모양의 성장(ballistic growth) 거동을 나타내고 있다. 이보다 증착온도가 높은 500℃에서는 매크로 결정입이 불분명해지면서 미세한 마이크로 결정

입이 성장하기 시작하고, 550°C에서는 TiN의 형상이 fibrous한 결정입으로 이루어진 전형적인 Zone T 구조를 나타내고 있다.

따라서 본 실험조건에 증착된 TiN의 형상은 흡착 원자의 표면이동도가 낮은 조건인 낮은 온도, 높은 압력에서는 Zone 1을, 표면이동도가 높은 조건인 높은 온도와 낮은 압력에서는 Zone T 구조로서 Thornton의 구조구역모델과 잘 일치하는 것으로 나타났다.

3. 3. 2 내부 미세결정입의 변화

본 실험에서의 증착온도에 따른 결정입의 변화를 알기 위해 XRD peak broadening결과를 가지고 Williamson-Hall plot을 작성하여 절편의 역수로서 결정입 크기를 기울기로서 TiN증착층 내부의 micro-strain의 변화를 알아본 결과는 Fig.5과 같다.

여기서 증착온도가 낮을수록 절편이 낮아지는 것으로 보아 이는 마이크로 결정입 크기는 증착온도의 증가에 따라 증가함을 의미한다. 단 450°C에서 음의 절편값이 나오는 이유는 XRD peak broadening이 결정입 미세화뿐만이 아니라 측정장치에서 발생하는 broadening에도 원인이 있기 때문인 것으로 생각이 되며, XRD로서 정확한 결정입을 구하기 위해서는 이와 같은 error를 보정해야 할 것으로 생각된다.

또 plot의 기울기로서 증착온도가 증가함에 따라 macro-strain이 2.5%에서 부터 0.4%로 현격히 감소함을 알 수 있어, hard coating용 TiN을 실제 응용하는 문제에 있어, 가장 중요한 증착층내에 축적된 잔류 응력이 증착조건에 따라 큰 변화함을 알 수 있다.

4. 결 론

플라즈마 화학증착법으로 증착압력과 온도를 변화시켜 증착한 TiN의 성분, 결정성 및 미세조직 변화에 대해 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiN의 화학 양론비는 증착온도가 증가할수록 1에 가깝게 증가하였고, 증착압력이 감소할수록 증가하였으나, 온도 증가에 비해 그 효과는 미비하였다.
2. 증착조건에 따른 TiN내에 축적된 산소와 염소의 성분은 증착온도에 따라 감소하였고, 압력에 따라

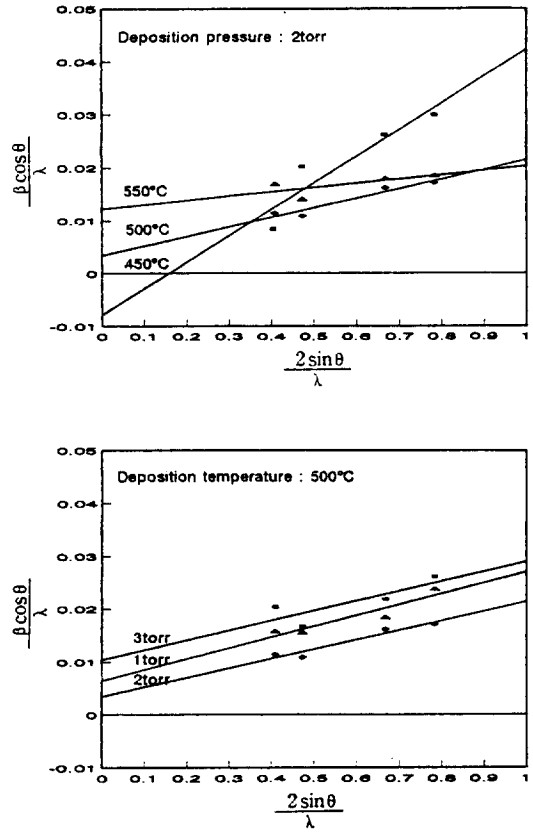


Fig.5. Williamson-Hall plots of the diffraction peak broadening at half-maximum for TiN coating deposited for 3 hr..
 (a) deposition pressure : 2torr
 (b) deposition temperature : 500°C

서는 큰 변화가 없었다.

3. 증착온도와 압력이 증가함에 따라 TiN박막은 (200)면이 우선 성장하였다.
4. 증착온도가 증가할수록 매크로 결정입 성장보다는 마이크로 결정입 성장이 우선하였으며, 450°C에서는 전형적인 Zone 1 구조를, 550°C에서는 fibrous한 Zone T 구조를 나타내었다. 또 마이크로 결정입이 작아지면서 micro-strain이 크게 증가하는 경향을 나타내어, TiN증착층의 형상에 따른 잔류응력의 변화가 예측되었다.

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. 노경준, 이정일, 이인우, 김문일 : “모재표면조건에 따른 TiN박막의 Morphology 변화”, Korean J. Cryst., Vol. 3(1992), pp.53-66
4. 고광만, 김홍우, 김문일 : 열처리공학회지, Vol. 4 (1991), pl-14
5. D. S. Rickerby and A. Mathews, “Advanced Surface Coatings”, Blackie and Son Ltd.(1991), p.302-314
6. R. C. Tucker, J. Vac. Sci. Technol., 11, (4) 725 (1974)
7. J. A. Thornton, “Coating Deposition by Sputtering”, “Films and Coating for Technology”, CEL, Sweden (1981)
8. A. J. Perry, L. Chollet, J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986), 2801
9. F. H. M. Sander and G. Verspui, Thin Solid Film 161(1988), L87
10. N. Kikuchi, Y. Oosawa and A. Nishiyama : “TiN coating by plasma CVD”, Proc. of 9th Conf. on CVD, Electrochem. Soc., Princeton, NJ, 1984, pp.728-744
11. 이종훈, 남옥현, 이인우, 김문일 : “플라즈마 화학 증착에서 증착압력에 따른 TiN박막의 성장거동”, 열처리공학회지, Vol. 5 No. 2(1992), 95-102
12. D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, Surface and Coatings Technology, 37(1989), p. 111-137
13. C. B. Zarowin : “Plasma-etch anisotropy- Theory and some verifying experiments relating ion transfer, ion energy, and etch profiles”, J. Electrochem. Soc., 130(1983), 1144