

## Reactive Magnetron Sputter Ion Plating법으로 증착된 TiN 박막의 특성에 관한 연구

이민구, 김홍희, 김선재, 이창규, 김영석

한국 원자력 연구소

## A Study on the Characteristics of TiN film deposited using Reactive Magnetron Sputter Ion Plating

M. K. Lee, W. W. Kim, S. J. Kim, C. K. Lee and Y. S. Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon, 305-353, South Korea

### Abstract

TiN films were deposited onto Stellite 6B alloy (Co base) by the reactive magnetron sputter ion plating. As the bias increases, TiN film changes from columnar structure to dense structure with great hardness and smooth surface due to densification and resputtering by ion bombardment. The content of oxygen and carbon impurities in the TiN film decreases greatly when the substrate bias is applied. The preferred orientation of the TiN films changes from (200) to (111) with decreasing  $N_2/Ar$  ratio, and from (200) to (111) and then (220) with increasing the substrate bias. The change of the preferred orientation is discussed in terms of surface energy and strain energy which are related to the impurity contents and the ion bombardment damage. The hardness of the TiN film increases with increasing compressive stress generated in the film by virtue of ion bombardment. It becomes as high as up to  $3500\text{kgf/mm}^2$  when an appropriate substrate bias is applied.

### 1. 서 론

표면 코팅은 렌즈나 거울의 광학코팅, 전기적인 코팅을 위한 금속코팅, 경도를 증가시키고 내마모성 향상을 위한 내화 코팅, 그리고 내 부식, 내 산화를 위한 보호 코팅에 이르기까지 다양한 분야에 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 그 중에서 ion plating은 증착이

이루어지는 기관 표면이 증착전과 증착이 진행되는 동안 코팅 재료와 support gas에서 형성된 높은 에너지의 이온들과 중성입자들의 연속적인 충격을 받게 되어, 박막 형성 시 바람직한 효과를 제공할 수 있다는 특징을 갖고 있기 때문에, 다른 공정에 비해서 우수한 접착력 및 surface coverage를 제공할 수 있고, 기공이 없고 균일한 양질

의 박막을 형성할 수 있는 것으로 알려져 왔다. 따라서 ion plating 공정은 박막의 밀도, 전기전도도, 연성과 경도, 인장강도, 마모저항성, 부식 저항성 등 여러 측면에서 박막의 성질을 바람직한 방향으로 개질 하는데 성공적으로 이용되어 왔다<sup>2-4)</sup>. 그러므로 ion plating 공정은 재료의 기계적 성질을 향상시키는데 가장 효과적인 공정이라고 판단되며 높은 경도 값을 갖는 TiN을 이온 플레이팅 법으로 코팅하였을 때 터빈 블레이드의 내 침식성을 효과적으로 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터 이온 플레이팅법 (reactive magnetron sputter ion plating)에 의해 터빈 블레이드 재료인 12Cr steel과 Stellite 6B(Co base) 기판 위에 증착된 TiN 박막의 증착 특성을 조사하였다. 이를 위해 증착 온도, N<sub>2</sub>/Ar gas비 그리고 기판 bias 전압에 따른 증착 속도와 표면 및 단면 형상의 변화를 관찰하였으며 박막의 성분과 상 및 우선방위, 그리고 잔류응력과 경도의 변화를 조사하였고 그들의 상관 관계를 논의하였다.

## 2. 실험 및 실험장치

Fig. 1은 본 연구에서 설계, 제작한 반응성 마그네트론 스퍼터 이온 플레이팅 장치의 대략도이다. 본 연구에서 사용한 모재는 Co계 합금인 Stellite 6B이며, 0.3 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder까지 미세 연마하였다. 미세 연마한 시편은 에틸 알콜과 아세톤으로 초음파세척을 한 뒤 건조시켜 load lock system을 이용하여 chamber내로 장입하였다. TiN 증착 시 사용된 N<sub>2</sub>와 Ar gas의 순도는 99.9999%이고, Ti target(직경 : 3inch, 두께 : 1/4 inch)의 순도는 99.99%이었다. 증착 전 sputter cleaning으로 시편 및 target 표면에 형성되어 있는 산화막 및 불순물을 제거하였다. TiN의 자세한 증착 조건은 table 1에 나타나 있다.

증착된 박막의 표면 및 단면형상 관찰 그리고

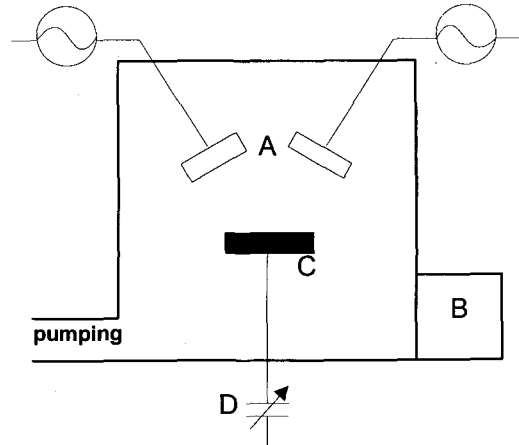


Fig. 1. Experimental apparatus for TiN ion plating ; A : target, B : load lock system, C : substrate and D : DC substrate bias.

Table 1. Deposition conditions of TiN film.

Base pressure	$< 5 \times 10^{-7}$ torr
Working pressure	$6 \times 10^{-3}$ torr
Target power	RF 180W, 220W
Deposition temp.	300 $^{\circ}$ C, 400 $^{\circ}$ C, 500 $^{\circ}$ C
N <sub>2</sub> /Ar ratio	1/10, 3/10, 5/10
Deposition time	usually 2hr.
Substrate bias	0V ~ -150V

증착 속도 결정을 위해 SEM 을 이용하였다. 단면 관찰을 위한 시편은 TiN 박막이 증착 된 시편을 diamond cutter를 이용하여 박막 층 바로 아래까지 절단한 뒤 액체 질소 속에서 취성 파괴시켜 준비하였다. TiN 박막내의 정성 및 정량 분석은 AES (Auger electron spectroscopy, Perkin-Elmer SAM 4300)를 이용하여 수행하였다. N의 KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub> transition과 Ti의 L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>23</sub> transition에 의한 383eV peak의 overlapping으로부터 N을 분리하기 위해 Hofmann이 제안한 방법<sup>5)</sup>을 이용하였다.

Chamber내의 잔류 가스의 성분 분석은 quadruple mass spectrometer (VG Instrument, SX300)를 이용하여 수행하였다. 증착 박막의 상

구조는 Cu K $\alpha$  radiation을 이용한 X-ray 회절 분석기로 분석하였으며 증착 조건에 따른 박막의 우선성장 방향의 변화를 조사하였다. 이때 튜브 전압과 튜브 전류는 40keV, 80mA로 일정하게 하였고 4°/min.의 scan speed를 이용하여 30~80°의 2 $\theta$  영역에서 peaks를 관찰하였다. 특정 면의 우선성장 정도는  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$ 로 표시하였으며, 여기서  $I_{hkl}$ 은 (hkl)면에 대한 측정된 강도,  $I_{hkl}^0$ 은 (hkl)면에 대한 표준강도(JCPDS data)를 나타낸다. 증착 박막내의 잔류응력은  $\sin^2\psi$  method<sup>6)</sup>를 이용하여 측정하였다. 잔류응력 측정시 이용된 결정면은 (111)이었다. 잔류응력 측정시 이용된 X-ray diffractometer는 bent graphite monochromator가 장치된 Rigaku社의 diffractometer였고 Cu K $\alpha$  radiation을 이용하였다. 경도 측정은 Shimadzu社의 DUH 200 microhardness tester로서 최소 0.01g까지 load를 가해줄 수 있는 장치를 이용하였다. 기판의 영향이 없는 순수한 박막 경도를 측정할 수 있는 load는 예비실험을 통해 1g로 정하였다. 측정오차를 최소화하기 위해 10번 이상 측정된 data의 평균값을 이용하여 박막의 경도를 구하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3. 1. 단면 및 표면형상과 증착 속도

Fig. 2는 R.F power 220 W, 증착 온도 500°C, N<sub>2</sub>/Ar비 3/10인 조건에서 증착한 박막의 기판 bias에 따른 표면 및 단면 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 채워지고 facet형태의 grain이 소멸되어 가는 중간단계를 나타내었다. 기판 bias가 -50V 이상으로 더욱 증가한 경우 박막은 facet형태의 grain이 모두 사라진 미세한 grain의 치밀하고 매끄러운 표면을 형

성하였음을 볼 수 있다. 기판에 bias가 인가되지 않은 (a)의 경우 박막은 line-of-sight 증착 특성으로 인해 columnar 구조로 성장한 반면 bias가 인가된 (b), (c)의 경우에는 높은 에너지의 이온들과 활발한 증성입자들의 충격에 의해 박막표면에서 resputtering이 일어나고 resputtered된 물질 중 일부는 기체분자들과의 산란에 의해서 박막 위에 무작위 적으로 재증착 되어 column과 column사이의 valley를 채워줌으로써 보다 매끄럽고 치밀한 구조의 박막이 형성된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 증착 온도와 N<sub>2</sub>/Ar비가 각각 500°C, 3/10일 때 기판에 인가된 bias에 따른 증착 속도를 나타낸 것이다. TiN 박막의 증착 속도는 bias의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 증착 속도의 감소는 bias 증가로 인한 이온충격에 의해 증착된 박막의 일부가 resputtering되며, 표면에 흡착된 원자의 이동도가 증가하고 산소, 탄소 등의 불순물 제거와 박막이 더욱 치밀해졌기 때문으로 생각된다. 특히 -100V 이상의 bias에서 증착 속도가 현저히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 bias가 더욱 증가하면서 resputtering 속도가 증가하였기 때문으로 분석된다.

#### 3. 2. 성분분석

Fig. 4는 기판 bias가 인가되지 않았을 때 N<sub>2</sub>/Ar비에 따른 박막내의 성분변화를 온도에 따라 나타낸 것이다. N<sub>2</sub>/Ar비가 증가함에 따라 N/Ti 조성비가 증가함을 보여주고 있다. 박막 내에는 Ti와 N외에도 C와 O가 불순물로 함유되어 있으며 특히 산소가 주된 불순물임을 알 수 있다. 이러한 산소가 박막 내에 함유될 경우 TiN 고유의 색깔인 golden yellow가 아닌 갈색을 나타내었고, 그 양의 변화에 따라 색깔이 매우 민감하게 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 산소와 탄소와 같은 불순물이 함유될 경우 경도나 마모 저항성 등의 박막 특성을 악화시킬 것으로 판단된다. 기본

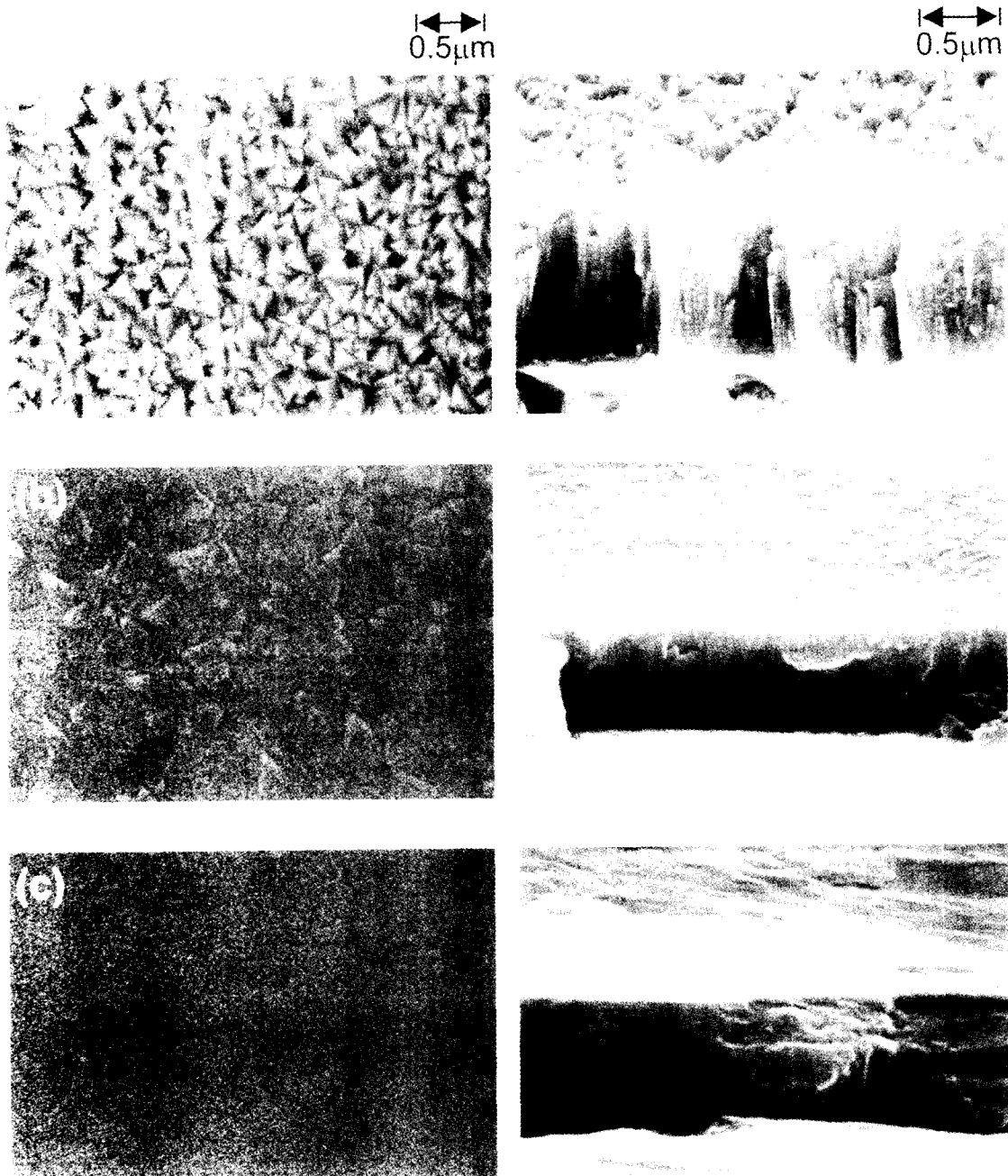


Fig. 2. Surface and cross-section SEM micrographs of TiN film deposited at 500°C and  $N_2/Ar=3/10$  with various substrate bias : (a) 0V, (b) -25 V and (c) -50 V.

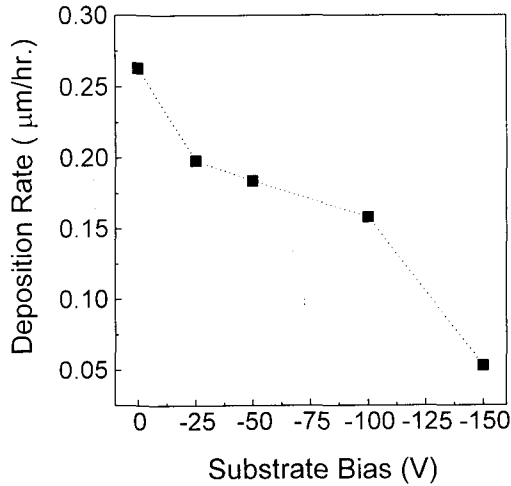


Fig. 3. Deposition rate of TiN film as a function of substrate bias (substrate temp.=500°C,  $N_2/Ar=3/10$ , target power=180 W).

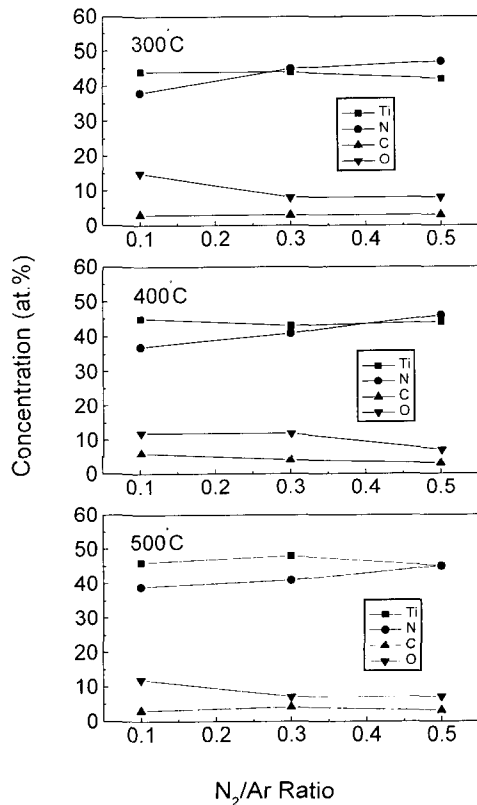


Fig. 4. Variation of TiN film composition with  $N_2/Ar$  ratio and deposition temperature.

압력을  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하로 유지하였음에도 불구하고 산소 함량을 7 at.% 그리고 탄소 함량을 3 at.% 이하로 감소시킬 수 없었다.

본 연구에서는 이러한 산소의 발생원인을 규명하기 위해 quadruple mass spectrometer를 이용하여 반응 chamber내의 가스 성분 분석을 실시하였다. Fig. 5는 전체압력 6 mtorr,  $N_2/Ar$ 비 1/10, 증착온도 500°C, R.F 180W 조건에서 실제 증착을 실시하면서 시간의 경과에 따른 반응 chamber내의 아르곤과 질소를 제외한 가스 성분 변화를 나타낸 그림이다. 반응 chamber내에 존재하는 불순물로서는  $H_2O^+$ ,  $HO^+$ ,  $O^+$  그리고  $C^+$ 가 분석되었으며  $H_2O^+$ 를 제외하고는 그 양이 매우 적은 것으로 나타났다. 이 불순물 가스의 분압은 증착 시간이 지남에 따라 점점 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 시간이 지남에 따라 pumping 및 baking

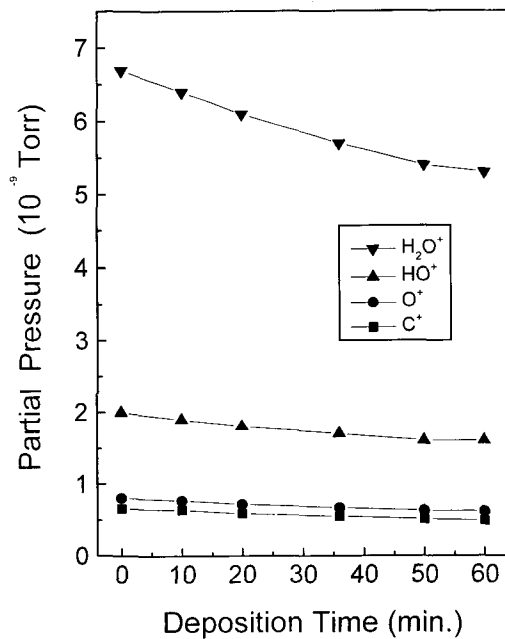


Fig. 5. Variation of gas composition within the process chamber analyzed by quadruple mass spectrometer as time goes during deposition of TiN film (deposition condition : substrate temp.=500°C,  $N_2/Ar=1/10$ , target power=180 W).

효과 또는 일부 Ti와의 반응에 의해 그 양이 점점 감소하는 것으로 분석된다. 산소의 원천으로는 수증기 ( $H_2O$ )와  $O_2$ 가 있다. 그런데 mass spectrometer에 의한 분석에서  $O_2^+$ 가 나타나지 않았고  $HO^+$  및  $O^+$ 의 양이  $H_2O^+$ 보다 매우 작은 것으로 보아서 분석에서 나타난  $HO^+$  및  $O^+$ 는  $H_2O$ 의 분해에 의해 형성된 것임을 알 수 있다. 따라서 TiN 박막내 함유된 산소의 원천은 chamber 외부로부터의 공기에 의한 누출 ( $O_2$ )이 아니라 chamber벽에 흡착되어 있다가 outgassing되어 나오는 수증기 ( $H_2O$ )임을 알 수 있다. 이러한 산소는 그 양이 적더라도 Ti와의 높은 반응성에 의해 박막 내에 쉽게 함유된 것으로 판단된다.

TiN 박막 내에 존재하는 산소 및 탄소와 같은 불순물은 기판 bias의 인가에 의해 상당히 효과적으로 제거되었다. Fig. 6은 증착 온도가  $500^\circ C$ ,  $N_2/Ar$ 비가 3/10으로 일정하게 유지하고 기판에 bias를 인가하지 않은 경우와  $-25V$ 를 인가한 경우에 증착된 TiN 박막의 AES spectra이다. 기판에

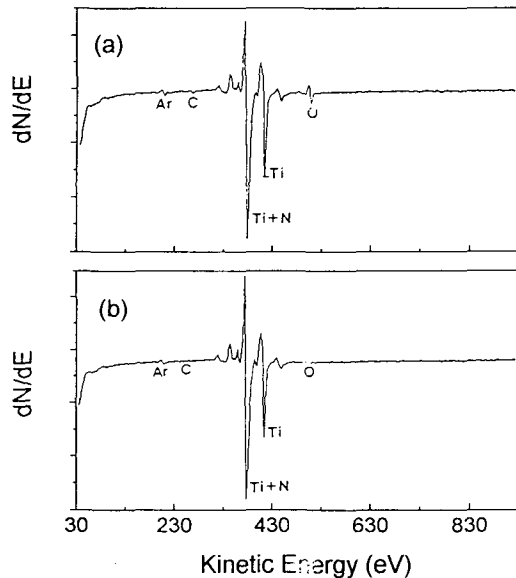


Fig. 6. AES spectra of TiN films deposited at  $500^\circ C$  and  $N_2/Ar=3/10$ : (a) sub. bias=0V and (b) sub. bias= $-25V$

bias를 인가한 경우 불순물인 산소나 탄소가 검출되지 않았다. 이것은 bias에 의해 고에너지의 아르곤이온과 중성입자들의 충격에 의해 성장 박막위에 비교적 약하게 결합되어 있던 산소 및 탄소 원자들이 sputtering되어 제거되었기 때문으로 생각된다. Fig. 7은 증착 온도가  $500^\circ C$ ,  $N_2/Ar$ 비가 3/10일 때 기판 bias의 변화에 따른 박막 내 N/Ti의 조성비 변화를 나타낸 것이다. 기판에 bias가 인가되지 않은 경우 산소 및 탄소가 Ti와의 결합으로 인해 N/Ti가 1보다 작은 값을 보인 반면 bias가 인가되어 박막내의 불순물이 제거되면서 N/Ti가 거의 1인 조성을 나타냈다.

### 3. 3. 상 및 우선방위 변화

Fig. 8은 증착된 TiN 박막(두께  $0.5\mu m$ )의  $N_2/Ar$ 비의 변화에 따른 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다.  $N_2/Ar$ 비가 0.75/10 이상은 TiN 단상만이 형성된 반면 0.5/10 이하에서는  $\alpha$ -Ti 상이 나타났다. 증착 박막의 우선 성장 방위는 증착 조건에 매우 민감하다. 특히 PVD의 경우 외부에서 가해주는 물리적인 조건에 의해 우선 성장 방위가 민

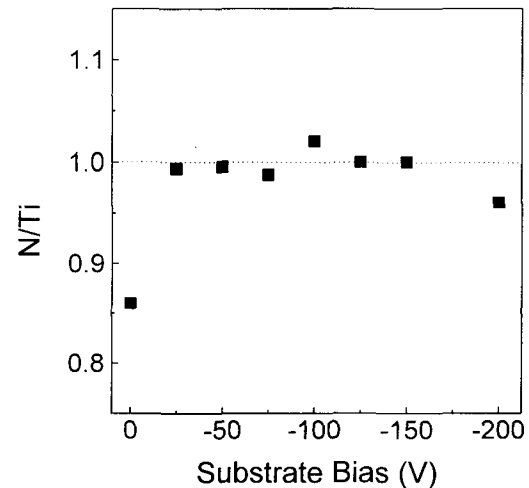


Fig. 7. Variation of N/Ti ratio of TiN film deposited at  $500^\circ C$  and  $N_2/Ar=3/10$  with substrate bias.

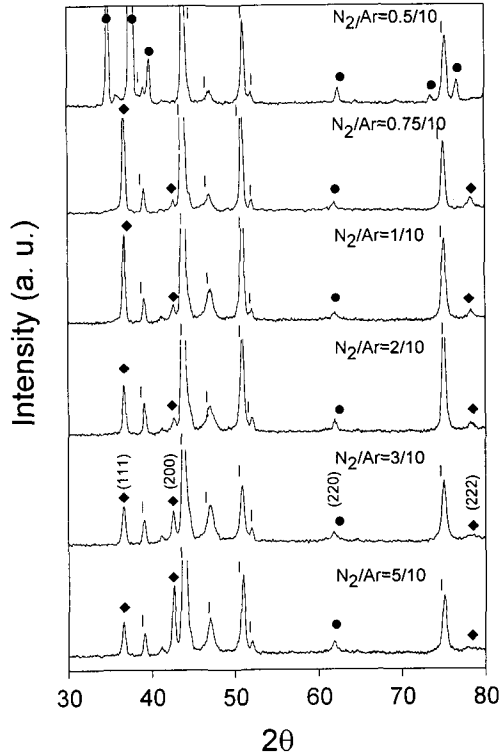


Fig. 8. XRD patterns of TiN films deposited at 500°C and sub. bias=0 V for various  $N_2/Ar$  ratio (◆ - TiN, ● - Ti, ☆ - stellite substrate).

감하게 변할 수 있다. 본 연구에서 증착된 TiN 박막의 우선 방위는  $N_2/Ar$ 비가 증가함에 따라서 (111)에서 (200)으로 변화함을 관찰할 수 있었고, 이러한 경향은 Fig. 9에 나타난  $N_2/Ar$ 비에 따른  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$ 의 측정으로 좀 더 명확하게 제시하였다.  $N_2$ 의 분압이 증가할 수록 (111) plane의 경우  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$ 가 점차로 감소한 반면 (200)의 경우에는 점점 증가함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 본 연구에서 사용된 모든 기판온도에서 나타났으며 또한  $N_2/Ar$  분압비에 따른  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$ 의 의존도는 온도가 낮을수록 큰 것으로 나타났다. 우선 방위의 변화는 증착 조건에 매우 민감하기 때문에 이에 대한 명확한 해석을 한 보고는 아직까지 없었으나, 이제까지 제시된 대부분의 보고들은<sup>7-9)</sup> 표면에너지 (surface energy)와 변형에너지 (strain energy)의 견

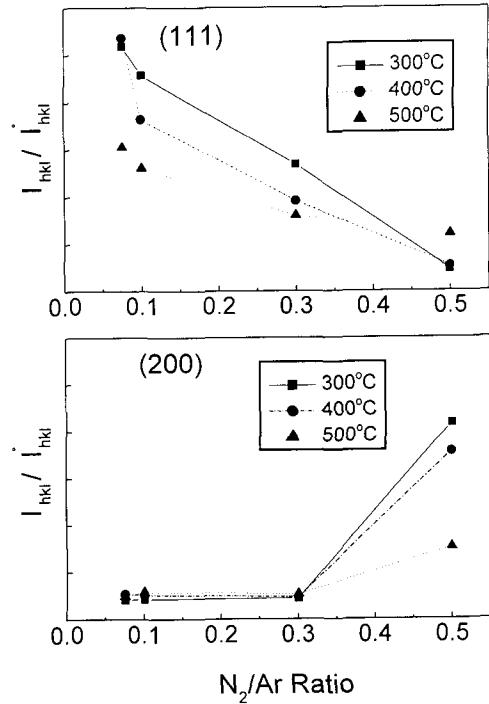


Fig. 9. Variation of  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$  with  $N_2/Ar$  ratio for various temperature.

지에서 해석되고 있다. Pelleg 등은 NaCl-type의 결정구조를 갖는 TiN 박막의 경우 sublimation energy와 broken bond 수의 이론적 계산을 통해 (200)면의 표면에너지가 가장 낮고 변형에너지의 경우는 (111)면이 가장 낮다고 보고하였다. 성장 박막은 표면에너지가 가장 낮은 (200)면과 변형에너지가 가장 낮은 (111)면 중에서 계의 총 에너지를 낮추는 방향으로 성장할 것으로 예상할 수 있다. 즉 증착 조건이 변형에너지가 작아서 표면에너지가 지배적 역할을 한다면 (200)면으로 성장할 것이고 변형에너지가 지배적이라면 (111)면으로 성장할 것이다. 본 연구에서 증착된 TiN 박막의 경우 성분 분석 결과에서 보았듯이  $N_2$  분압이 감소함에 따라 박막내의 불순물인 O의 양이 10at.%에서 15at.%로 증가함에 따라서 격자 내에서 발생한 변형에너지는 증가하며 이 변형에너지를 감소시키기 위해 (111)면으로 우선 성장하고,

$N_2$  분압이 증가되어 박막 내 불순물 함유량이 감소되어 변형에너지 term이 중요하지 않게 되면 표면에너지를 감소시키기 위해서 (200)면으로 우선 성장하는 것으로 해석된다.

$N_2/Ar$ 비의 변화에 따른 우선방위의 기판 bias 의존성을 알아보기 위해  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$ 를 측정하였고 이것에 대한 결과가 Fig. 10에 제시되었다. 기판 bias가 0 V인 경우에는  $N_2/Ar$ 비가 1/10일 때 박막은 (111) 우선방위를 강하게 나타냈으나  $N_2/Ar$ 비가 3/10, 5/10로 증가할수록 (111)면의 성장이 억제되고 (200)면의 성장이 증가하는 것을 관찰

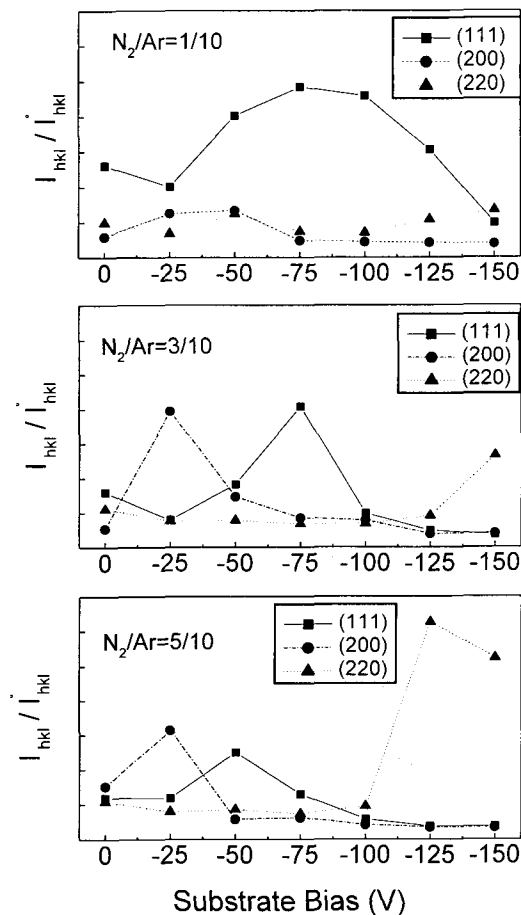


Fig. 10. Variation of  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$  of TiN films deposited at 500°C with substrate bias for (111), (200), (220) planes.

할 수 있다. 그러나 기판 bias가 -25 V일 때는 0 V인 경우에 비해 (111) 우선 방위가 감소하고 (200)면의 성장이 상당히 진행되었고  $N_2/Ar$ 비가 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 천이 됨이 관찰된다. 기판 bias가 0 V,  $N_2/Ar$ 비가 1/10인 경우에는 박막 내에 상당량의 불순물인 O의 함유로 인해 변형에너지가 증가하여 박막은 (111)면으로 성장하는 것으로 분석되고  $N_2/Ar$ 비가 증가할수록 불순물인 O의 양이 감소하면서 표면에너지 term의 증가로 인해 (200)면의 성장이 증가하는 것으로 사료된다. 기판 bias가 -25 V로 증가되었을 경우에는 박막내 불순물이 제거되면서 불순물에 의한 변형에너지가 감소하고 상대적으로 표면에너지가 중요해져서 0 V인 조건에 비해 (111)면의 성장이 감소한 반면 (200)면의 성장이 활발해지고 기판 bias가 -25 V 이상으로 더욱 증가함에 따라서 이온 충격에 의한 변형에너지가 증가하여 (200)면의 성장이 감소되고 (111) 우선방위가 강하게 나타나는 것으로 분석된다. 기판 bias가 임의의 값에 도달되면 박막은 매우 심한 이온 충격에 의한 손상으로 인해 결정성이 거의 나타나지 않는 amorphous-like phase가 형성되는 천이구간을 거쳐서 (220) 우선방위를 강하게 나타내었고 이러한 경향은  $N_2/Ar$ 비에 무관하게 나타났다. Amorphous-like film이 (220) textured film으로 변하는 이유는 아직 모른다. 기판 bias에 따른 우선방위의 변화 경향, 즉, (111)→(200)→(111)→amorphous-like→(220), 은  $N_2/Ar$ 비가 증가할수록 낮은 bias level로 이동함이 관찰된다.

#### 3. 4. 잔류응력 및 미소경도 측정

일반적으로 이온 플레이팅의 경우 내부 잔류응력은 박막의 성장시 박막의 미세구조에 심한 영향



을 줄 수 있는 이온 충격에 의해 지배된다고 보고 되고 있다<sup>10)</sup>. Fig. 11은 각 N<sub>2</sub>/Ar비에서 기판 bias 변화에 따른 박막 내 잔류응력을 측정된 결과이고, Fig. 12는 2θ와 sin<sup>2</sup>ψ의 선형성을 나타낸 것이다. 측정된 박막내의 잔류 응력은 기판 bias가 -25 V이하에서는 인장응력(tensile stress) 상태를 나타내다가 bias가 더욱 증가함에 따라 압축응력(compressive stress) 상태를 나타내었고 임의의 bias 값 이상에서는 압축응력이 감소하는 결과를 나타내었다. 앞에서 TiN 박막의 표면 및 단면 관찰을 통해서 bias가 인가되지 않은 경우 columnar structure를 나타내었고 bias가 증가함에 따라 columnar 구조가 사라지고 매끄럽고 치밀한 박막이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 기판 bias가 0 V 일 때 그리고 낮은 bias인 -25 V일때 낮은 level

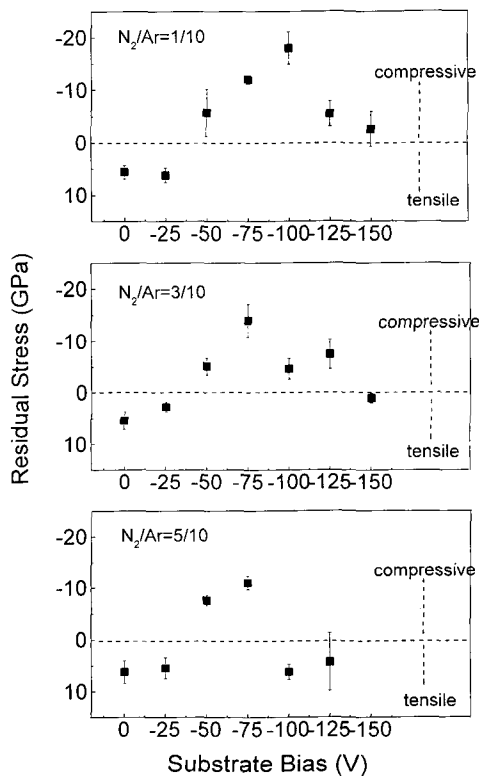


Fig. 11. Variation of residual stress of TiN films deposited at 500°C with substrate bias.

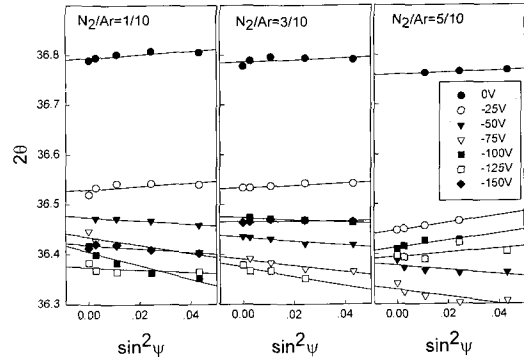


Fig. 12. 2θ vs. sin<sup>2</sup>ψ plots for the (111) XRD peaks of TiN films deposited at 500°C with substrate bias.

의 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 이온 충격에 의해 형성된 압축 잔류응력이 증가하는 것으로 분석된다.

박막의 미소경도 측정은 bulk에서와 달리 수 μm의 미소한 두께로 인해 기판의 영향이 나타나므로 이러한 기판의 영향을 최소화하고 박막만의 경도를 측정하는 것이 중요하다. 박막의 경도를 측정하는 방법으로는 모재의 영향을 최소화 하기 위해 압입 두께가 박막 두께의 10% 이하가 되도록 박막을 두껍게 입히거나<sup>11)</sup>, 측정된 박막과 기판의 복합 경도 값에서 박막만의 경도 값을 분리해 내는 방법 등이 있다<sup>12-14)</sup>. 본 연구에서는 여러 가지 하중에 대한 경도를 측정하여 박막의 경도만이 측정되는 적정 하중을 결정하는 방법을 이용하였다. Fig. 13은 하중을 1g으로 일정하게 하였을 때 기판 bias 변화에 따른 TiN 박막의 미소 경도를 나타낸 것으로서 측정된 경도는 bias에 따라 증가하는 경향을 보이다가 -75 V 또는 -100 V 부근에서 최대 값을 가지며 그 이상의 bias에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 기판 bias가 인가되지 않은 경우에는 치밀하지 못한 open columnar 구조와

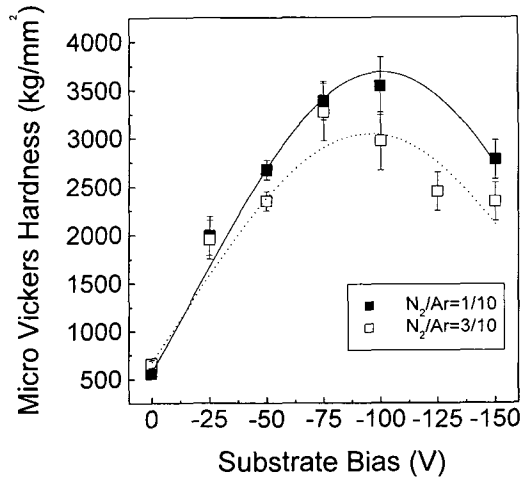


Fig. 13. Variation of micro Vickers hardness of TiN films deposited at 500°C with substrate bias.

불순물인 산소의 함유 그리고, 인장응력 상태 등으로 인해 낮은 경도를 나타내다가, bias가 인가된 경우 불순물이 제거되고 조직이 치밀해 지고 압축 잔류응력이 증가함으로 인해 박막의 경도가 증가한 것으로 여겨진다. 잔류응력과 박막의 미소경도와의 관계는 Fig. 14에 나타내었고 서로 비례 관계를 잘 만족하고 있음을 보여준다. 본 연구에서

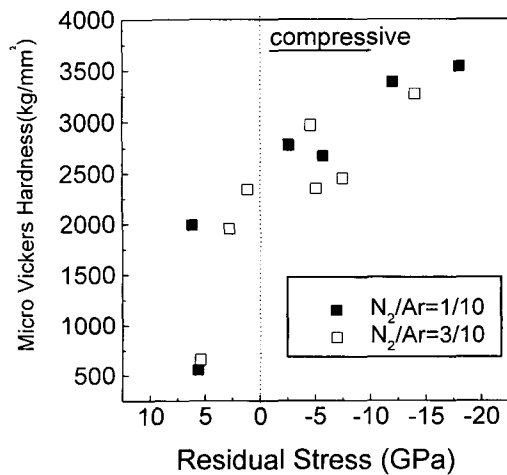


Fig. 14. Residual stress vs. micro Vickers hardness plots for TiN films deposited at 500°C.

측정된 경도는 bias가 인가되지 않은 경우 500~600kg/mm<sup>2</sup>의 낮은 값을 나타내었으나, 적절한 bias가 인가된 경우 3500kg/mm<sup>2</sup>의 높은 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

이상의 실험 결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

1) 기판에 bias가 인가되지 않은 상태에서 증착된 박막은 전형적인 columnar 구조를 나타냈으며 bias가 인가된 경우 이온 충격 (ion bombardment)에 의한 resputtering이나 densification에 의해 columnar 구조가 사라진 매끈하고 치밀한 박막이 형성되었다.

2) 기판 bias가 인가되지 않은 상태에서 증착된 박막 내에는 산소가 주된 불순물로 존재하였으며, 이 산소는 chamber의 벽으로부터 outgassing하는 수증기 (H<sub>2</sub>O)로부터 분해된 것이었다. 기판 bias가 인가된 경우 박막 내에는 불순물이 검출되지 않았으며 N/Ti 조성비는 거의 stoichiometry를 만족하였다.

3) 증착된 박막은 TiN 단일 상이었고, 박막의 우선성장 방위는 N<sub>2</sub>의 양이 감소할 수록 (200)에서 (111)로, bias 증가에 따라서는 (200)에서 (111)을 거쳐 (220)로 변화하였다.

4) 박막의 경도는 박막이 압축 응력을 나타낼수록 증가하였으며, 이온 충격에 의해 유발된 변형 에너지의 증가, 즉 압축 응력의 증가는 (111) 우선방위 정도를 증가시켰다. 적절한 bias가 인가된 경우 약 3500kg/mm<sup>2</sup>의 높은 경도를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. N.A.G. Ahmed, Ion plating technology, John Wiley & Sons Ltd., UK, 127 (1987)

2. R.D. Bland, G.J. Kominiak, and Mattox, J. Vac. Sci. Technol., 11 (4), 671 (1974)
3. G. Mah, P.S. McLeod and Williams, J. Vac. Sci. Technol., 11 (4), 663 (1974)
4. G. W. White, Res. Dev. Ind., 24(7), 43 (1973)
5. S. Hofmann, J. Vac. Sci. Technol., A4, 2789 (1986)
6. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA, 2nd ed., p. 447 (1978)
7. Joshua Pelleg, L.Z. Zevin and S. Lungo, Thin Solid Films, 197, 117 (1991)
8. D.S. Rickerby, A.M. Jones and B.A. Bellany, Surf. Coat. Tech., 37, 4375 (1989)
9. U.C. Oh and Jung Ho Je, J. Appl. Phys., 74 (3), 1692 (1993)
10. D. S. Rickerby, J. Vac. Sci. Technol., A(4), 2809 (1986)
11. E. Hummer and A. J. Perry, Thin Solid Films, 101, 243 (1983)
12. B. Jonnson and S. Hogmark, Thin Solid Films, 114, 257 (1984)
13. P. J. Burnett and T. F. Page, J. Mat. Sci., 19, 845 (1984)
14. P. J. Burnett and D. S. Rickerby, Thin Solid Films, 148, 41 (1987)