

마그네트론 스퍼터링에 의하여 다양한 기판 위에 증착된 CrN 박막의 핵생성과 성장거동

정민재*, 남경훈, 한전건

성균관대학교 금속재료공학부 플라즈마응용표면기술연구센터

Nucleation and growth mechanism of nitride films deposited on glass by unbalanced magnetron sputtering

M. J. Jung*, K. H. Nam and J. G. Han

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sung Kyun Kwan University, 300
Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746 Korea

Abstract

For the evaluation of nucleation and growth behaviors influenced by substrate properties, such as surface energy, structure and electrical properties, chromium nitride films (CrN) were deposited on various substrates (glass, AISI 1040 steel and Si (110)) by unbalanced magnetron sputtering. X-ray diffraction and Atomic Force Microscopy (AFM) were used to study the microstructure and grain growth as a function of deposition time. The diffraction patterns of CrN thin films deposited on Si (110) exhibited crystalline structure with highly preferred orientation of (200) plane parallel to the substrate, whereas the films deposited on glass and AISI 1040 exhibited preferred orientations (200) and minor orientation (111), (311) or (220) plane. The orientation of films deposited both on glass and Si substrates did not depend on the bias voltage (Vs). The grain growth and structure of film deposited on AISI 1040 steel substrate are strongly influenced by the substrate bias in comparison with that deposited onto glass and Si substrates. The differences in the structure and grain growth of CrN films deposited onto different substrates are predominantly related to the properties of the substrate (structure and electrical conductivity).

1. 서 론

전이금속질화물(Transition Metal Nitride)은 반도체의 확산방지막이나 광학, 기계적 부품의 부식이나 마모, 마찰 등의 방지막으로 다양하게 적용되고 있다.¹⁾ 여러가지 모재 위에 증착된 전이금속질화물

의 특성은 박막의 미세구조에 상당한 영향을 받고 있다.²⁾ 그러나 최근까지는 대부분의 연구가 기초적인 성장메카니즘 보다는 박막의 기계적인 특성에 관한 것이 대부분의 주류를 이루고 있다. 또한 많은 연구가 진행되고 있지만 각기 다른 특성을 가지고 있는 기판들, 즉 다른 표면에너지, 기판의 결정구조

(비정질, 단결정, 다결정 등) 또한 기판의 전기적 특성(절연체, 반도체, 금속) 등을 가지는 모재 위에 증착된 질화물 박막의 특성에 관한 연구가 부족한 실정이다. 따라서 이 연구에 있어서는 천연금속질화물의 핵생성과 성장의 특성을 이해하기 위하여 CrN을 다른 결정구조, 표면에너지, 전기적 특성을 가지고 있는 Si(110), AISI 1040 steel 그리고 glass 위에 증착하였다. CrN 박막의 증착전에 기판의 접촉각과 성장, 핵생성에 관한 관계를 알아보기 위하여 접촉각(wetting angle)이 측정되었다. 또한 각각의 기판에 증착된 박막의 성장과 핵생성 특성을 알아보기 위하여 증착 시간별로 XRD와 AFM이 조사되었다.

2. 실험방법

증착에 우선하여 AISI 1040 steel을 기계적으로 연마하였고 모든 시편들은 아세톤이 넣어있는 초음파 세척기로 세척되어졌다. 또한 각각의 기판 위에 증착된 CrN 박막의 핵생성, 성장과 기판과의 상관관계를 알아보기 위하여 SEO 300M(접촉각 측정기)으로 약 2mm 정도의 증류수 물방울을 주사기로 떨어뜨린 후 기판의 접촉각을 측정하였다. 이를 다섯 번 연속으로 측정하여 통계적인 평균치를 적용하였다. 이후, CrN 박막은 Cr 타겟과 자동가스조절 시스템이 부착된 마그네트론스퍼터링으로 각각의 기판 위에 Table 1과 같은 조건으로 CrN 박막을 증착하였다. 이렇게 증착된 CrN 박막의 구조, 핵생성 성장을 증착시간에 따라서 XRD와 AFM으로 분석하였다.

Table 1 Conditions for CrN coating process

	Conditions
Base pressure	2×10^{-5} torr
Total working pressure	3×10^{-3} torr (Ar-40% nitrogen)
Substrates	Glass, Si(110), AISI 1040
Target power density	12W/cm ² (unipolar pulse-DC)
Distance between substrate and target	80mm
Substrate bias	0, -100V
Coating temp.	300°C
Coating time	0, 50, 90, 180, 300, 600s
Target material	Cr target(100×10mm)

3. 결과 및 고찰

3. 1. 기판특성에 따른 CrN 박막의 핵생성과 성장

증착에 우선하여 기판의 접촉각을 측정한 결과 Si(110)과 glass가 대략 같은 값인 20°C를 나타내었지만 AISI 1040 steel은 80°C 정도를 나타내고 있었다. 접촉각이 작을수록 기판과 좋은 접촉능력을 나타낸다. 따라서 이런 판이한 특성의 접촉능력은 CrN 박막의 핵생성과 성장에 영향을 미칠 것으로 판단된다. Fig. 1은 각각의 기판 위에 증착된 CrN 박막의 증착시간에 따른 XRD를 나타내고 있다. Si(110) 위에 증착된 CrN 박막은 주성장 방향이 (200)를 나타내고 있으며, glass와 AISI 1040 steel 위에 증착된 박막은 주성장 방향이 (200)와 잔여 방향이 (111) 또는 (311), (220) 구조를 가지고 있는 다결정 구조를 나타내고 있다. 일반적으로 CrN 박막의 경우에 있어서 낮은 기판온도나 박막의 두께가 작을 경우에는 박막의 표면에너지가 성장((200))을 제어하고 반면 높은 기판온도 또는 박막의 두께가 큰 경우 박막의 strain 에너지가 성장((111))을 제어한다.³⁾ 즉 표면에너지가 우세할 경우 가장 낮은 표면에너지인 (200)으로, strain 에너지가 우세할 경우 가장 낮은 strain 에너지를 가진 (111) 방향으로 성장한다. 또한 각각의 기판 위에 증착된 박막의 구조 차이의 원인은 모재의 구조도 영향을 미친다. 일반적으로 모재의 결정구조는 박막의 구조에도 상당한 영향을 미친다. 다결정 박막의 성장은 비정질 또는 다결정 모재위에 형성하는 것이 용이하고, 단결정 성장은 단결정 모재위에 성장시키는 것이 쉽다. Si 위에 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 AlN 박막의 예를 들면 AlN 입자가 Si 기판 위에 도달하였을 때 성장초기에 Si 기판 위의 자연 산화막과 결합을 하게 된다.⁴⁾ 이러한 자연 산화막과 결합된 비정질 AlN의 두께가 증가함에 따라 자연 산화막과 반응하는 AlN이 감소하게 된다. 최종적으로 대부분의 AlN 입자가 산소 반응하지 않고 결정 nuclei가 비정질 위에 성장하게 된다. 이러한 관찰된 AlN의 증착

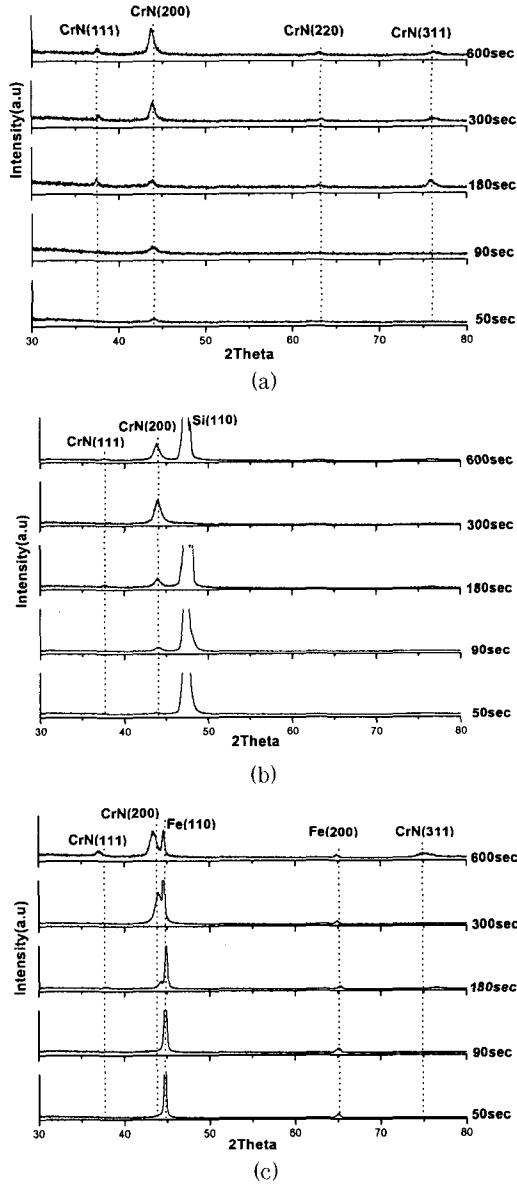


Fig. 1. XRD patterns of CrN films with various deposition time and on (a) glass, (b) Si(110) and (c) AISI1040 steel without substrate bias.

결과와 유사한 환경이기 때문에 CrN 박막에서도 적용될 것으로 생각되어진다. 위에서 언급하였듯이, 우리의 실험결과도 기판의 결정구조가 CrN 박막의 핵생성이 성장에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 우리는 기판의 접촉능력은 CrN 박막의 성장에

영향을 미칠 것으로 생각했었다. 그러나 우리의 실험 결과 접촉각과 박막의 구조에는 무관한 것으로 생각된다. 따라서 우리는 박막의 결정구조는 접촉각보다는 모재의 구조에 영향을 받는 것으로 생각된다.

Fig. 2, 3은 증착 시간에 따른 CrN 박막의 AFM 결과를 나타낸다. Grain의 크기는 접촉각과는 관계없이 선형적으로 증가함을 보이고 있다. 이는 기판과는 관계없이 증착 시간이 증가함에 따라 기판에 증착된 CrN의 adatom의 열에너지 누적효과 때문에 이동속도의 증가에 기인하는 것이다.³⁾ 또한 평균표면 거칠기 값은 증착 시간이 증가함에 따라 선형적으로 증가하게 된다. 그러나 AISI 1040 steel의 거칠기는 증착 초기에 76 Å에서 20 Å으로 급격하게 감소하게 되고 시간이 증가함에 따라 또한 서서히 증가하게 된다. 이는 AISI 1040 steel의 경우에 초기 표면조도는 기계적인 연마 시 깊게 홈이 패어져 있기 때문에 초기 nucleus는 평평한 표면보다는 홈이 패어져 있는 곳에 먼저 형성되므로 이러한 거동을 하게 된다.⁵⁾

3. 2. 기판 바이어스에 따른 CrN 박막의 nucleation and growth

기판 바이어스의 효과를 이해하기 위하여 CrN 박막을 기판 바이어스에 따라서 증착하였다. Fig. 4는 바이어스 -100V에서 증착 시간이 50, 600초 일 때 CrN 박막의 XRD 결과를 나타내고 있다. Glass와 Si 위에 증착된 박막의 성장은 거의 유사한 특성을 나타내고 있지만 AISI 1040 steel은 이와는 다른 양상을 나타내고 있다. Fig. 1과 비교해 볼 때 바이어스가 증가함에 따라 고온상인 (220)이 관찰되었다. 이 결과는 성장되고 있는 박막에 충돌하는 이온의 에너지가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. Marinov et. al.은 (220) 방향은 기판 바이어스가 증가함에 따라 나타난다고 보고하였다.³⁾ 우리가 사용한 기판은 절연체, 반도체, 도체이다. 따라서 바이어스 전압은 도체에 비하여 낮은 전기전도도를 갖고 있는 절연체나 반도체에는 효과적으로 유도되지 않은 것으로 생각된다. 따라서 우리는 금속을 제외한 절연체

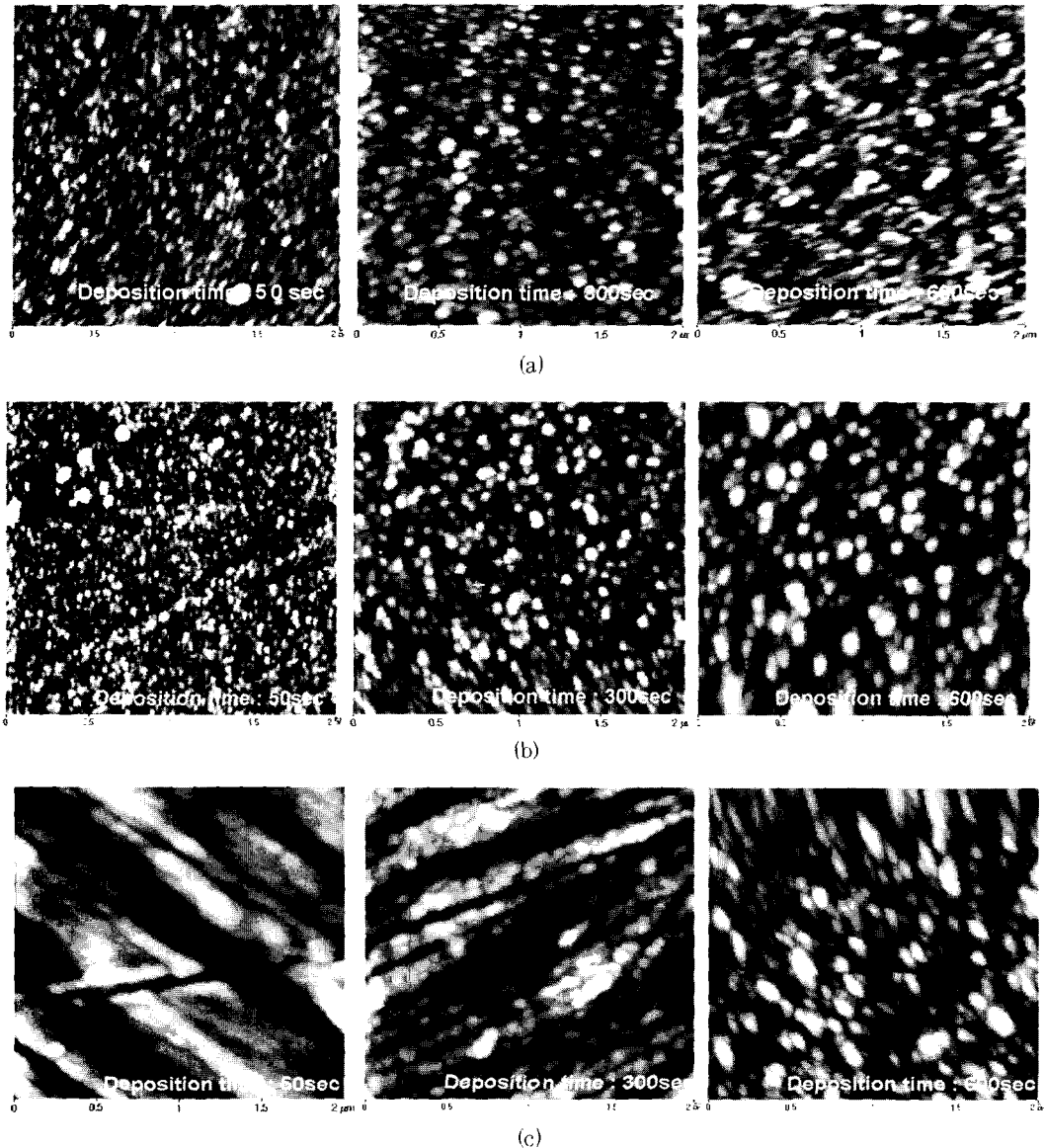
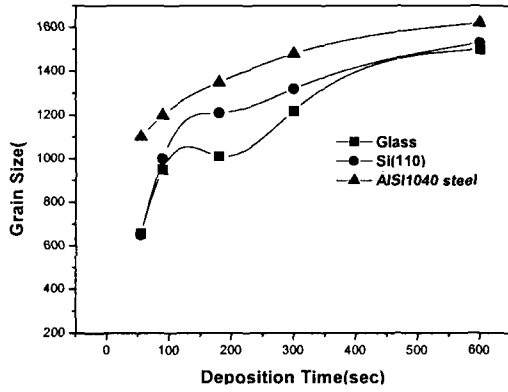


Fig. 2. AFM images of CrN films with various deposition time and on (a) glass, (b) Si(110) and (c) AISI 1040 steel without substrate bias.

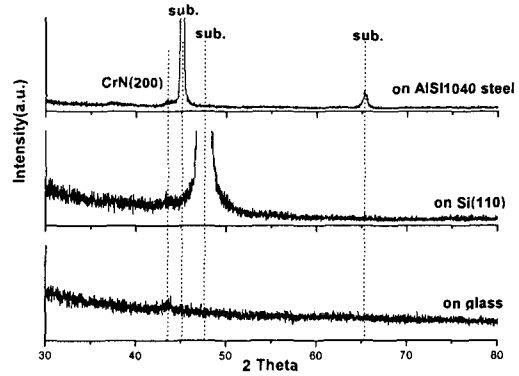
나 반도체에는 바이어스가 구조에는 영향을 미치지 않은 것으로 생각한다.

Fig. 5, 6은 기판 바이어스와 시간에 따라서 증착된 CrN 박막의 grain 성장을 나타낸 AFM data이다. Grain과 평균표면조도는 모든 시편에서 증착 시간이 증가할수록 증가되어진다. 이는 Fig. 2, 3에서 보

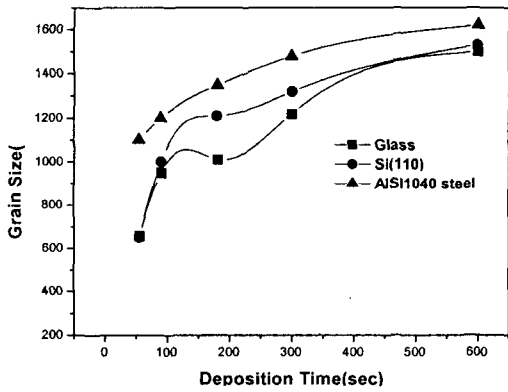
았듯이 바이어스에 관계없이 시간이 증가함에 따라 큰 에너지를 가진 입자의 에너지 누적에 따른 grain 성장과 유사한 특성을 보이고 있다. 그러나 AISI 1040 steel 위에 증착된 박막의 grain 성장 특성은 기판 바이어스에 크게 영향을 받고 있다. 이러한 결과는 바이어스가 증가함에 따라 이온 에너지 또한



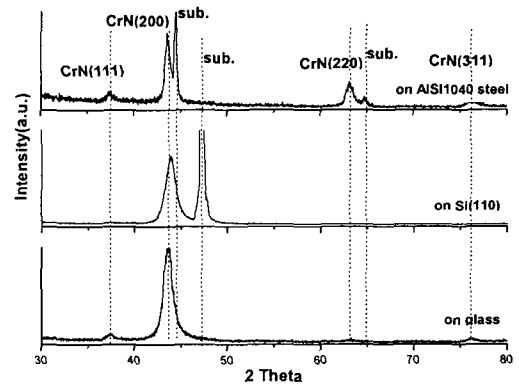
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 3. Surface roughness and grain size of CrN films with various deposition time and on various substrate without substrate bias. (a) surface roughness (b) grain size

Fig. 4. XRD patterns of CrN films on various substrate at (a) deposition time of 50sec and (b) deposition time of 600sec with substrate bias of -100V.

증가하기 때문에 grain 의 성장에 영향을 미치는 것으로 생각된다.⁶⁾ 따라서 우리는 금속 위에 증착된 CrN 박막의 구조와 grain은 낮은 전기 전도성을 갖는 Si, glass 위에 증착된 박막에 비하여 기판 바이어스에 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

4. 요약

CrN 박막이 펄스마그네트론증착법에 의하여 glass, Si(110), AISI 1040 steel 위에 증착되어졌다.

각 기판 위에 증착된 CrN 박막의 구조는 표면의 접촉특성 보다는 표면의 구조에 영향을 받는 것으로 판단되어 진다. 또한 grain의 크기는 기판에 관계없이 증착 시간이 증가함에 따라 증가한다.

AISI 1040 steel 위에 증착된 CrN 박막의 grain 성장과 구조는 glass 와 Si에 비하여 바이어스에 강하게 영향을 받는다. 이러한 결과는 glass 와 Si 보다도 금속이 높은 전기전도성을 가지고 있기 때문인 것으로 생각되어진다.

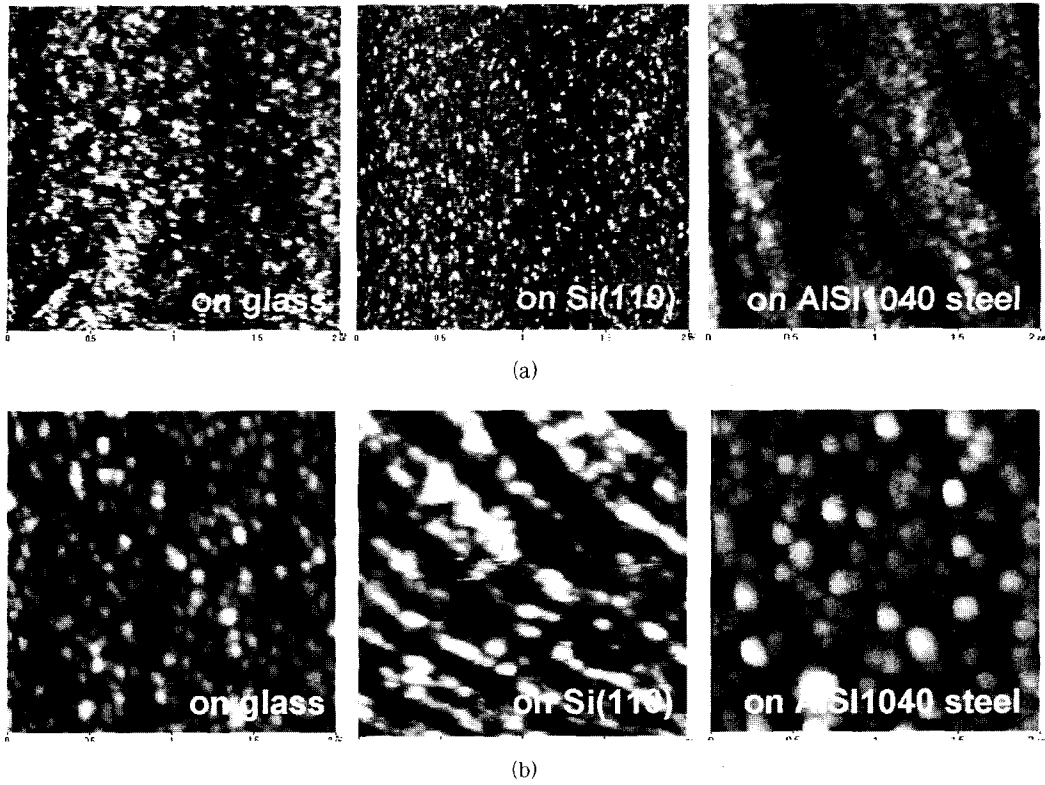


Fig. 5. AFM images of CrN films on various substrate at (a) deposition time of 50sec and (b) deposition time of 600sec with substrate bias of $-100V$.

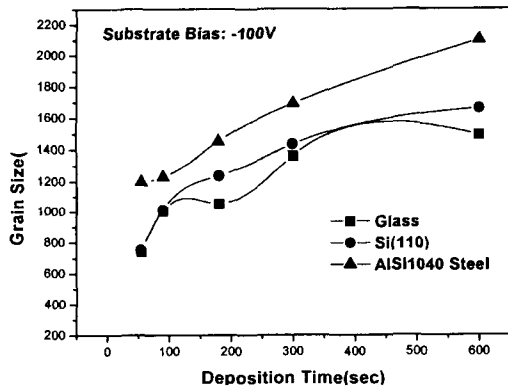


Fig. 6. Grain size of CrN films with various deposition time and on various substrate with substrate bias of $-100V$.

참고문헌

1. ZL. Hultman, Vacuum 57 (2000) 1
2. E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper, Surface and Coating Technology 86-87 (1996) 177
3. C. Gautier, J. Machet, Thin Solide Films 295 (1997) 43
4. Jae Hyong Choi, Jeong Yong Lee, Jin Hyeok Kim, Thin Solid Film 384 (2001) 166
5. T. Kautzsch, A Braun, H.-G. Wagemann, Mater. Sci. Eng. B73 (2000) 208
6. T. Kautzsch, A Braun, H.-G. Wagemann, Mater. Sci. Eng. B73 (2000) 208