

TiN 박막의 미세조직 및 밀착력에 미치는 입사이온빔 에너지의 효과

백창현 · 홍주화[†] · 위명용
충북대학교 공과대학 재료공학과

Effect of Incident Ion Beam Energy on Microstructure and Adhesion Behavior of TiN Thin Films

C.H. Baeg, J.W. Hong[†] and M.Y. Wey

Dept of Materials Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea

Abstract Effect of incident ion beam energy on microstructure and adhesion behavior of TiN thin films were studied. Without ion beam assist, TiN film showed (111) growth mode which was thought to have the lowest deformation energy. As the ion beam assist energy increased, TiN film growth mode was changed from (111) to (200) mode. On the Si(100) substrate the critical incident energy for growth mode change was 100 eV/atom, however the critical assist energy was 121 eV/atom on the STD61 substrate. Grain size of TiN films increased with the assist ion beam energy. Finally, adhesion strength of TiN films bombarded above the critical ion assist energy showed 4-5 times higher values than that with lower bombard ion energy

(Received May 26, 2005; accepted July 12, 2005)

key word: Ion beam, Assist energy, TiN, Film orientation, Scratch test

1. 서 론

최근의 박막성장은 에너지를 가진 입자를 사용함으로써 밀착력 향상, 경도와 연성, 광학적 특성, 결정립도, 형상 등에 많은 변화를 갖고 왔다. 근래 이용되는 대다수의 증착방법들은 박막의 특성을 변화시키기 위하여 박막 성장에 에너지를 갖는 입자를 사용한다. 이때, 플라즈마를 이용하지만 박막성질의 변화에 의한 메커니즘을 이해하는 데는 많은 제한이 있다. 특히, 플라즈마의 이용시 난제로 대두되는 입자 에너지, 흐름, 가스압력, 기판 온도 등과 같은 복잡한 매개변수들이 존재함으로써 공정 조절에 어려움이 뒤따르고 박막특성 제어가 용이하지 않음으로 인하여 섬세한 박막의 특성 제어와 고밀도화 박막 제조에 문제점을 갖고 있었다[1-3].

본 연구에서는 이러한 여러 가지 변수들의 독립적인 조절이 용이하고 높은 밀도를 갖는 박막의 제조가 가능하고 박막의 재현성 및 제어성이 우수하며 저온에서의 성막이 가능한[2-4] 초고진공용 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)를 이용하여 TiN 박막

을 제조하였다. 경질코팅 재료로서 널리 이용되고 있을 뿐만 아니라[5-7] 반도체의 확산방지막으로 이용되고 있는 TiN 박막은 다른 다원계 박막에 비하여 구조가 간단하기 때문에 본 연구에서 수행하고자 하는 박막과 모재간 계면구조와 밀착력에 미치는 영향에 대한 연구에 적합하다.

본 연구에서는 IBAD를 이용하여 입사에너지의 변화에 따른 박막과 모재간 계면구조의 변화, 밀착력의 변화 및 그에 미치는 영향을 연구·조사하였다.

2. 실험방법

실험에 이용한 시편은 Si-wafer(001방향)와 열간금형 공구강(STD61)으로서, Si 시편은 20×20 mm, 강재시편은 지름이 25 mm, 두께가 3 mm인 디스크 형태의 시편을 이용하였다. 다음의 Table 1은 강재

Table 1. Chemical composition of STD61 steels

Elem.	C	Cr	Si	Mo	V	Fe
wt%	0.4	5.25	1.0	1.25	1.05	Bal.

[†]E-mail : jhhong@chungbuk.ac.kr

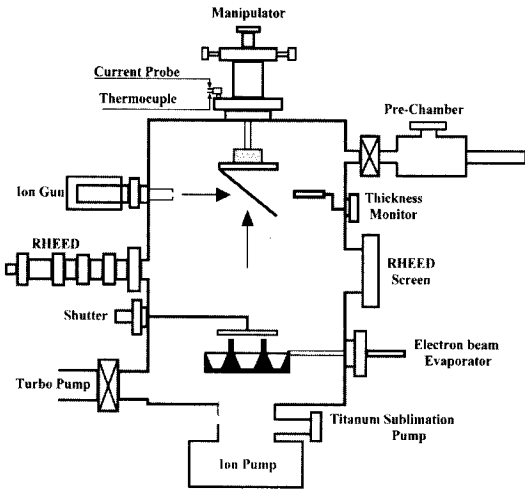


Fig. 1. Schematics of ion beam assisted deposition (IBAD) apparatus.

시편의 화학조성을 나타낸 것이다.

강재시편은 진공분위기 하에서 1020°C에서 약 1 hr. 오스테나이트화한 후 공냉시킨 다음에 540°C에서 2 hr. 템퍼링처리하였다. 증착전 각각의 시편은 5~10분간 초음파 세정을 실시하여 표면오염물질을 제거후 증착을 실시하였다.

IBAD하에서의 증착조건은 다음과 같다. 박막 증착 전 초기 진공도는 5×10^{-10} Torr 이하였으며, 증착시 진공도는 $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr를 유지하였다. 이온 에너지는 0.5~3 kV, 이온전류는 0~20 μ A, 증착률속도는 0.3 Å/sec였다. 기판의 온도는 상온으로 유지하였다.

증착된 박막의 여러 가지 물리적·기계적 성질들

은 XRD(Scin Tag DMS-200 Diffractometer), SEM, RBS, AFM, Scratch tester(Revestest, CSEM) 등을 이용하여 측정하였다.

XRD측정시 2 θ 범위는 20~100°, 50 kV, 150 μ A로 측정하였으며, 스크래치시험은 10 mm/min의 이동속도, 하중은 0~100 N/min의 연속하중으로 측정하였다.

Fig. 1은 본 실험에 이용된 IBAD 증착장치의 개략적인 모식도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석

상온에서 STD61과 Si(001) 기판위에 TiN 박막을 증착시켜 박막 구조와 박막 성장 기구에 대해서 알아보았다. Fig. 2는 STD61 기판위에 증착시킨 TiN 박막을 XRD 측정된 것으로서 질소이온빔의 전류밀도와 초기 입사에너지의 함수로서 박막의 XRD 피크를 분석하여 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가함에 따라 박막의 성장방위는 (111), (200)에서 (200)만 존재하게 된다. 또한, 입사 에너지의 경우도 에너지가 증가함에 따라 (111)에서 (200)으로 변화함을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 ion dose 량이 적거나 이온에너지가 작을 경우에는 (111) 우선방위의 구조를 갖지만, ion dose 량이 크거나 에너지값이 커질 경우는 (200) 우선방위를 갖게 됨을 알 수 있다.

이러한 박막 성장 유형이 기판의 영향을 받는지

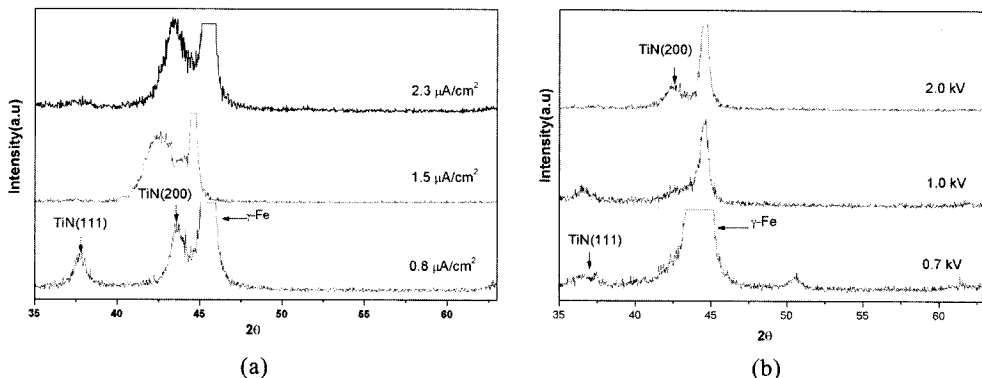


Fig. 2. XRD patterns of TiN thin films(50 nm) on SKD61 steel as a function of current density (a) and primary energy (b) of ion beams.

Table 2. Growth mode of TiN thin film on SKD61 steel with assisted energy

Energy (kV)	Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Assisted energy (eV/atom)	Crystal structure
0.7	0.8	15	(111), (200)
1	1.5	41	(111), (200)
2	2.3	123	(200)
2	2.6	143	(200)

여부를 확인하기 위하여 Si 기판위에 TiN 박막을 증착시켜서 측정하였으나, Si 기판에 증착시킨 TiN 박막의 경우도 SKD61 기판위에 증착시킨 경우와 거의 유사한 성장유형을 보여주었다. 즉, 낮은 이온에너지, 낮은 전류밀도에서는 (111) 성장방위를, 높은 이온에너지, 높은 전류밀도에서는 (200) 성장방위를 나타냄을 확인하였다.

본 논문에서는 이온에너지와 이온 flux의 두 함수로 나타내는 박막의 성장방위 현상을 이 두 가지 함수를 모두 포함하는 Assisted energy라는 개념으로서 정리하여 나타내었다.

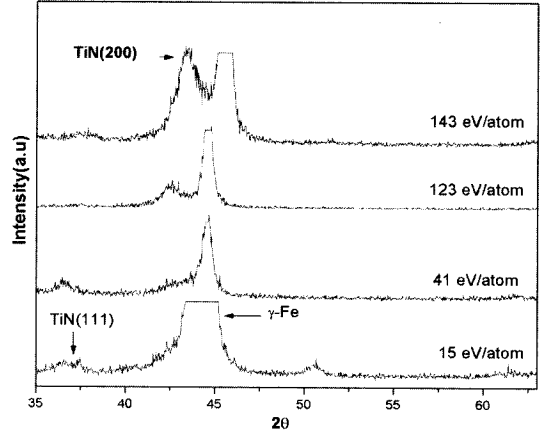


Fig. 3. The XRD patterns of TiN films(50 nm) on SKD61 steel as a increasing assisted energy.

즉, Assisted energy는 TiN 박막에 도달하는 원자수에 대한 총 에너지의 비로서 정의되며, 다음의 식으로 나타내어진다.

$$\text{Assisted energy} = \frac{\text{ion energy} \times \text{ion flux}}{2 \times \text{atom flux}} \quad (1)$$

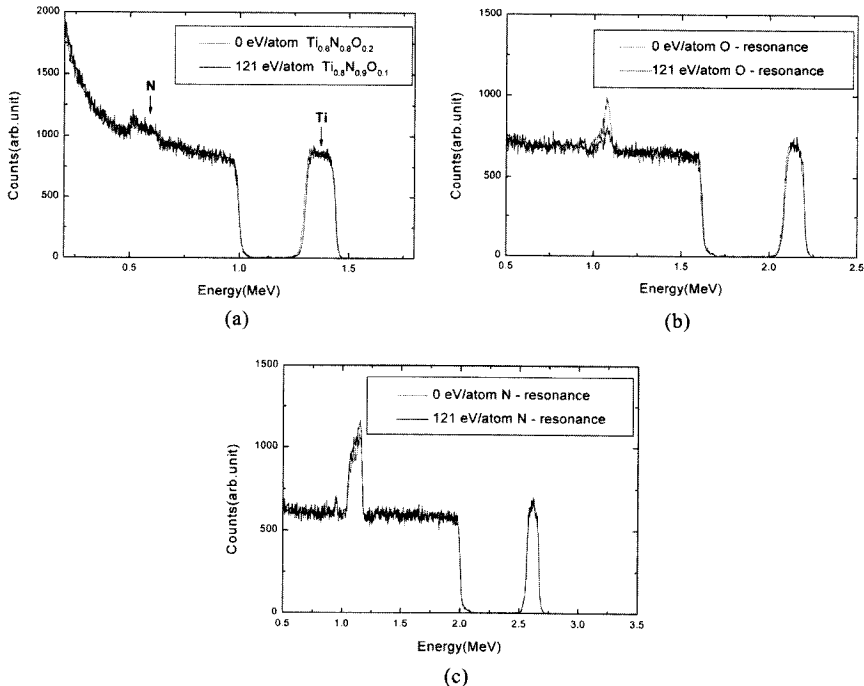


Fig. 4. (a) RBS spectra of TiN thin films(100 nm) on Si(001) at various assisted energy (b) O-resonance, and (c) N-resonance.

Assisted energy 개념으로 STD61 기판에 증착된 TiN 박막의 XRD 패턴을 Table과 그래프로 정리하여 보면 다음과 같다.

Table 2와 Fig. 3은 Assisted energy가 123 eV/atom 이하인 경우는 (111), (200) 구조가 공존하지만, 그 이상이 되면 (200)만 존재하는 것을 나타낸다. Si 기판의 경우는 약 105 eV/atom 이상일 때는 (200) 구조를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통하여 TiN 박막의 성장방위는 기판과 무관하며 Assisted energy에 의해 체계적인 변화를 보여준다는 것을 알 수 있다.

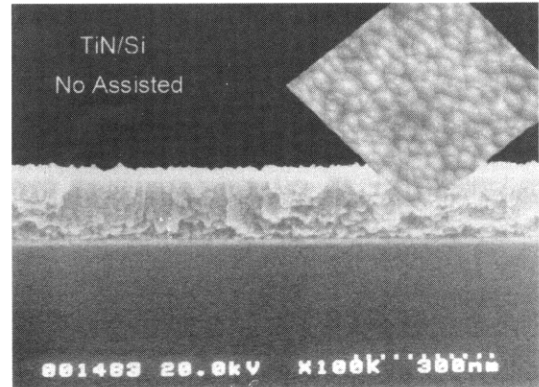
3.2 박막 조성분석

Assisted energy 변화에 따른 박막 표면 구성성분의 변화를 RBS를 이용하여 연구하였다.

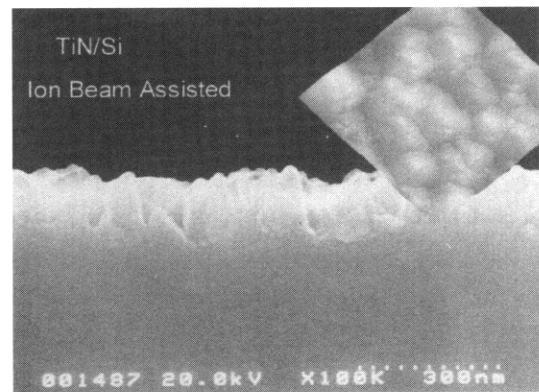
Fig. 4는 assisted energy 121 eV/atom으로 제작한 TiN 박막과 assisted energy 0 eV/atom인 질소 분위기하에서 제작한 박막을 분석한 RBS 스펙트럼이다. (a)는 assisted energy가 121 eV/atom일때와 0 eV/atom일때 산소와 질소의 양이 다르며, (b)는 산소의 스펙트럼으로서 assisted energy가 0 eV/atom일때가 121 eV/atom일때보다 박막에 산소가 많이 존재함을 알 수 있다. (c)는 질소원자의 resonance 스펙트럼으로서 121 eV일때 박막에 더 많은 양의 질소가 분포함을 알 수 있다. 즉, 박막내에 존재하는 질소원자의 양이 박막의 성장방위에 큰 기여를 한다고 판단되어진다. Assisted energy가 0 eV/atom인 경우는 박막에 질소이온의 양이 적음으로 인하여 Ti이 결합을 하지 못함으로써 내부에 많은 공공과 미세공극을 형성하게 되고, 이러한 미세결합들은 박막 내부에 인장응력을 형성하게 만드는 원인으로 작용한다. 그러나, assisted energy가 증가함에 따라 박막내부의 미세결합이 감소하고 인장응력이 감소하게 되어 결과적으로 내부에 압축응력을 증가시키는 결과를 초래한다. 따라서, 이러한 변화는 박막내의 strain energy를 변화시켜서 박막의 성장방위를 변화시키게 되는 것이다. STD61의 경우도 이와 유사한 경향을 나타내었다.

3.3 박막 미세조직

Fig. 5는 IBAD에 의하여 Si 기판위에 증착시킨 TiN 박막의 단면과 표면을 나타낸 사진이다.



(a) no assisted



(b) ion beam assisted

Fig. 5. Cross-sectional SEM image of TiN/Si(100) by IBAD.

(a)는 질소이온빔을 assist하지 않은 것으로 XRD 분석결과 (111) 방향성을 갖는 박막시편이다. (b)는 질소이온빔을 assist한 시편의 단면 및 표면부 사진이다. 질소이온빔을 assist하지 않은 시편의 경우 assist한 것과 비교하여 치밀하지 못한 주상정 구조를 나타내고 있다. 또한, 기공성의 주상정 조직은 인장응력하에서 나타나는 것으로서 이러한 인장응력은 박막에 생성된 미세공극끼리 상호작용하는 인력에 의해서 생성되는 것이다[8]. 그러나, 질소이온빔을 assist한 시편의 단면사진은 박막내에 미세공극이 사라져 보다 치밀한 주상정 조직을 보여주고 있다. 이것은 인장응력의 사라짐을 의미하며, 이러한 조직을 갖는다는 것은 질소이온빔으로부터 TiN 박막의 질소성분을 더 충전시키고 질소이온의 bombarding effect로 인하여 박막내의 인장응력의 완화에 따른 것이라 할 수 있

다. 또한 assisted energy가 증가함에 따라 박막의 결정립이 크게 증가하는 것을 AFM 표면 관측 사진을 통하여 알 수 있다. 이온빔을 조사하지 않은 시편의 결정립 크기는 대략 $0.25 \mu\text{m}$, 이온빔을 조사한 경우는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 이상의 결정립 크기로 측정되었다.

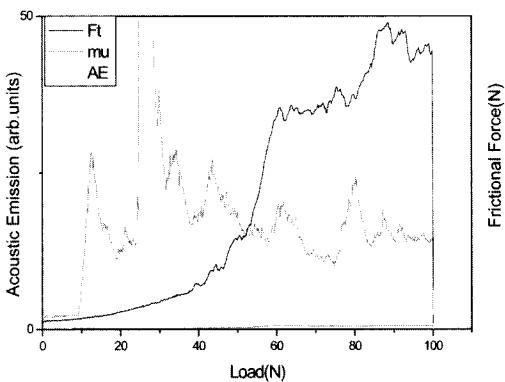
Thorton의 박막 미세구조 분류에 따르면[9], (a)는 원자간 힘을 건디면서 인장응력이 최대치를 이루는 zone T에 해당된다. IBAD에 의한 증착의 경우 기판온도가 상온이지만, 증착률이 낮기 때문에 Ti 원자가 기화되면서 표면원자가 적절한 위치를 찾아서 결정성장을 이루었다고 판단된다.

(b)는 zone 2에 가까운 것으로서 박막의 응력이 (a)에 비하여 매우 낮은 값까지 완화된 것으로 판단된다. 또한, 질소이온빔의 조사로 상호혼합되어 박막과 모재와의 경계를 구분하기 어려울 정도로 결합상태

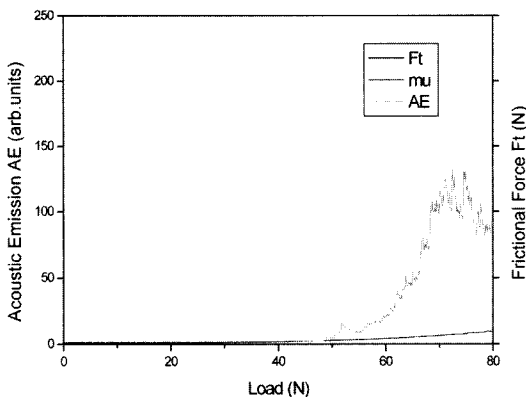
가 매우 우수함을 알 수 있다.

3.4 밀착력

본 실험에서는 박막의 밀착력 측정을 위하여 스크래치 시험기(CSEM, Revestest, switzerland)를 사용하였다. 밀착력측정은 $0\sim 80 \text{ N}$ 까지 하중을 연속적으로 변화시켜서 실시하였다. Fig. 6은 STD61 기판 위에 IBAD법으로 증착시킨 TiN 박막의 밀착력 시험 결과를 나타낸 것이다. 스크래치 시험을 위하여 TiN 박막을 $1.5 \mu\text{m}$ 까지 증착시켜서 밀착력 시험을 실시하였다. 이온빔을 조사하지않은 (a)의 경우는 스크래치 시험을 시작하자마자 곧바로 박막이 파손되었으며, 밀착력과 마찰력 또한 매우 나쁘게 나타났다. 그에 반하여 이온빔을 조사한 (b)의 경우는 밀착력이 약 50 N 의 값을 나타내었고, 마찰력 또한 매우 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 SEM과 AFM 사진을 통하여 관찰한 조직에서 드러난 바와 같이 높은 이온에너지를 갖는 질소이온이 충돌에 의하여 박막을 치밀하게 하고, 모재와 강하게 결합시켰음을 보여주는 것이다, 또한, (b)의 경우 임계 하중 값을 지난 후에도 급격한 박막의 파손이 이루어지지 않고 완만한 구배를 보여주고 있고, 마찰력도 매우 완만한 증가를 보여주고 있다. 이는 질소이온이 박막의 bombarding을 넘어 모재 깊숙이 침투하여 모재의 표면 질화도 이루어진 것으로 사료된다.



(a) no assisted



(b) ion beam assisted

Fig. 6. Acoustic emission and frictional force signals by scratch testing of TiN/STD61 deposited by IBAD

4. 결 론

본 연구에서는 박막의 재현성이 우수하고 여러 매개변수 조절이 용이한 IBAD를 이용하여 TiN 박막을 제조하여, TiN 박막의 구조와 조성, 밀착력등의 물성을 측정 평가하였다.

1. TiN 박막은 assisted energy가 증가함에 따라 (111)에서 (200) 방위로 성장방위가 변화하였다. 그러나 기판의 종류와는 무관함을 보여주었다.

2. 이온빔조사가 이루어지지 않는 경우, TiN 박막은 가장 낮은 변형에너지를 갖는 (111) 면으로 성장하였다.

3. 이온빔조사가 이루어진 경우, Si(100)일때는 assisted energy가 100 eV/atom 을 초과할 때 가장 낮은 표면에너지를 갖는 (200) 면으로 성장하였으며,

STD61 시편의 경우는 121 eV/atom을 초과할 때 (200) 면으로 성장하였다.

4. 박막의 결정립 크기는 assisted energy에 큰 영향을 받는다. 즉, Assisted energy가 증가함에 따라 결정립크기는 비례적으로 증가한다.

5. Assisted energy를 임계값 이상으로 조사한 시편의 밀착력은 그렇지 않았던 박막에 비하여 박막의 밀착력이 약 4~5배정도 높은 값을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2004학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of Chungbuk National University in 2004).

참고문헌

1. G. K. Hubler, C. A. Carosella, E. P. Donovan, D. Vanvechten, R. H. Bassel, T. D. Andreadis, and P. Mueller, Nucl. Instrum. and Methods **B46** (1990) 384.
2. R. A. Kant, B. D. Sartwell, I.L.Singer and R. G. Vardiman, Nucl.Instrum. and Methods **B7/8** (1993) 915.
3. M. Satou, Y. Andoh, K. Ogata, Y. Suzuki, K. Matsuda and F. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **24** (1985), 656.
4. W. Ensinger and B. Rauschenbach, Nucl. Instrum. and Methods, **B80/81** (1993) 1409.
5. T. Hirsch and P. Mayer, Surf. Coat. Tech., **36** (1988) p. 729.
6. H. E. Hintermann, Wear, **100** (1984) 381.
7. D. Dowson, Wear, **103** (1985) 189.
8. J. A. Thorton and D. W. Hoffmann, J. Vac. Sci. and Tech., (1985) 576.
9. F. M. D'Heurle and J. M. E. Harper, Thin Solid Films, **171** (1989) 81.