

# 플라즈마 보조 유기금속 화학기상 증착법에 의한 MCN(M=Ti, Hf) 코팅막의 저온성장과 그들의 특성연구

부진호<sup>1\*</sup> · 허철호<sup>1</sup> · 조용기<sup>2</sup> · 윤주선<sup>2</sup> · 한전건<sup>2</sup>

<sup>1</sup>성균관대학교 화학과, 플라즈마 응용 표면기술 연구센터, 수원 446-740

<sup>2</sup>성균관대학교 재료공학부, 플라즈마 응용 표면기술 연구센터, 수원 446-740

(2006년 9월 15일 받음)

Ti(C,N) 박막을 온도범위 200 - 300 °C에서 tetrakis diethylamido titanium 유기금속 화합물을 전구체로 이용하여 pulsed DC 플라즈마 보조 유기금속 화학기상 증착법(PEMOCVD)으로 합성하였다. 본 연구에서는 플라즈마 특성을 서로 비교하기 위하여 수소(N<sub>2</sub>)와 헬륨/수소(He/H<sub>2</sub>) 혼합기체를 각각 운반기체로 사용하였으며, 전구체 이외에 질소(N<sub>2</sub>)와 암모니아(NH<sub>3</sub>) 기체를 반응기체로 사용하여 서로 다른 플라즈마 화학조건에서 얻어지는 박막내의 탄소함유량(C content)의 변화를 비교하여 탄소가 가장 적게 함유된 저온 코팅막 합성공정을 찾으려고 하였다. 이를 위하여 증착시 서로 다른 pulsed bias 전압과 기체종류 하에서 여기된 플라즈마 상태의 라디칼종들과 이온화 경향을 *in-situ* optical emission spectroscopy(OES)법으로 플라즈마 진단분석을 실시하였다. 그 결과 He/H<sub>2</sub> 혼합기체를 N<sub>2</sub>와 함께 사용할 경우 라디칼 종들의 이온화를 매우 효과적으로 향상시킴을 관찰하였다. 아울러 NH<sub>3</sub> 기체를 H<sub>2</sub> 또는 He/H<sub>2</sub> 혼합기체와 같이 사용할 경우는 CN 라디칼의 생성을 억제하여 결과적으로 Ti(C,N) 박막내의 탄소함량을 크게 낮출 수 있었고, CN 라디칼의 농도가 탄소 함유량과 많은 관련이 있음을 알았다. 이 결과는 바로 박막의 미세경도와도 연관이 되며, bias 전압과 기체종류에 크게 의존하여 Ti(C,N) 박막의 미세경도가 1250 - 1760 Hk<sub>0.01</sub> 사이에서 나타났고, 최대치(1760 Hk<sub>0.01</sub>)는 600 V bias 전압과 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 기체를 사용한 경우에 얻어졌다.

Hf(C,N) 박막 역시 tetrakis diethylamido hafnium 전구체와 N<sub>2</sub>/He-H<sub>2</sub> 혼합기체를 이용하여 pulsed DC PEMOCVD 법으로 기판온도 300°C 이하, 공정압력 1 Torr, 그리고 bias 전압과 기체 혼합비를 변화시키면서 증착하였다. 증착시 *in-situ* OES 분석결과 플라즈마 내의 질소종의 함유량 변화에 따라 증착속도가 크게 변화됨을 알 수 있었고, 많은 질소기체를 인입하면 질소종이 많아지지만 증착률은 급격히 감소하였고 박막내 탄소의 함량이 커지면서 막질이 비정질로 바뀌고 미세경도 또한 감소함을 알 수 있었다. 이는 *in-situ* 플라즈마 진단분석이 전체 PEMOCVD 공정에 있어서 대단히 중요하고, Ti(C,N)과 Hf(C,N) 코팅막의 탄소함량과 미세경도는 플라즈마내의 CH과 CN radical종의 세기에 크게 의존함을 의미한다. 그리고 Hf(C,N) 박막의 경우도 Ti(C,N) 박막의 경우와 유사하게 최대 미세경도값(2460 Hk<sub>0.025</sub>)이 -600 V bias 전압과 10% 질소기체 혼합비를 사용한 경우에 얻어졌고, 이는 박막이 주로(111) 방향으로 성장됨에 기인한 것으로 사료된다.

**주제어** : Ti(C,N)과 Hf(C,N) 코팅막, PEMOCVD, 플라즈마 진단분석, OES, 미세경도, 저온증착

## I. 서 론

화학기상증착(CVD) 공정의 경우 주요 증착원이 할로젠 화합물(TiCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub> 등)로 분해온도가 높아 600~800 °C의 고온공정이 요구되며, 특히 저온화를 위해 플라즈마 보조 화학기상 증착(PECVD)의 경우 온도저하에 따른 박막내 Cl<sub>2</sub> 가스 침투증가로 기능저하가 일어나며, Cl<sub>2</sub>의 공해유발이 문제시되고 있어 이의 극복을 위한 무공해 저온 코팅공정 기술개발이 절실히 요망된다 [1-4]. 플라즈마 보조 유기금속 화학기상 증착(PEMOCVD) 공정은 복잡한 모양을 가진 기질위에 증착이 가능하며 낮은

공정온도 및 물리기상증착(PVD) 공정에 비해 우수한 표면조도와 고집적 반도체 배선공정에서 우수한 층덮힘(step coverage) 등의 장점을 가지고 있어 반도체 공정에 많이 응용되어 왔다 [2]. 또한 400 °C이하의 저온에서 분해가 가능한 전구체를 이용한 열보조 유기금속 화학기상 증착(thermal MOCVD) 공정은 저온 무공해 공정으로 TDEAT(tetrakis diethylamido titanium)나 TDMAT(tetrakis dimethylamido titanium)와 같은 전구체를 이용하여 TiN의 합성이 Feingold 등[1]에 의해 연구되었고, 또한 두 공정의 복합형으로 Rie 등[2]에 의해 제안된 PEMOCVD 공정은 300 °C이하의 저온 공

\* [전자우편] jhboo@skku.edu

정이 가능하고 시편을 회전시키지 않아도 균일성을 유지하며 우수한 층덮힘 등의 장점을 지니고 있어서 차세대 무공해 코팅공정에 주로 이용될 것으로 기대되고 있다. 그러나 전구체인 TDEAT나 TDMAT는 에틸 및 메틸 리간드를 포함하고 있어 기존의 할로젠 화합물보다 탄소함량이 많다는 문제점 때문에 TDEAT나 TDMAT에 의한 TiN 합성은 탄소가 불순물로 작용되는 Ti(C,N)으로 주로 형성되고 있으며, 따라서 반도체 공정에서는 순수한 TiN의 합성에 NH<sub>3</sub>를 이용함으로써 탄소를 줄이고 있고 Ti(C,N)의 물성에 관한 연구도 활발히 이루어져 우수한 특성의 Ti(C,N) 합성이 이루어지고 있다 [3-7]. 또한 TDMAT에 의해 합성된 TiN, Ti(C,N)은 대기중에 노출되었을 때 산소에 의한 산화가 TDEAT에 의한 TiN, Ti(C,N)보다 빨리 이루어지며 층덮힘 현상도 TDEAT가 우수한 것으로 나타난다고 보고되어 있다 [6]. 그러므로 전구체와 반응하여 화합물 형성에 사용되는 기체로 N<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>가 이용되고 있으며, NH<sub>3</sub>는 탄소량을 줄이는 효과는 있으나 경질 피막에 있어 N<sub>2</sub> 보다 경도저하를 나타낸다.

그러나 PEMOCVD 공정은 기상반응이 매우 복잡하여 반응식이 아직까지 완전하게 정립되지 않은 상태이며, 이러한 기상반응에 대한 연구는 Optical Emission Spectroscopy(OES)를 이용하여 주로 이루어지고 있다 [2-3]. 현재 PEMOCVD 공정에 방전을 일으키기 위해 DC나 pulsed DC 및 RF를 주로 이용하고 있으며, 이중 pulsed DC는 방전조건 변화를 통한 정확한 이온 및 전자 전류의 제어와 시편상에 존재하는 공간전하의 제거로 미세 아크의 감소, 이온 세정의 균일도 증가, 저전도성 물질의 코팅, 시편온도 제어특성이 뛰어나다 [2-3]. 전구체의 수송 및 방전상태를 유지하기 위해 H<sub>2</sub>, Ar, He 등의 기체가 이용되고 있으며, 특히 He은 물질의 수송 능력이 뛰어난 기체이다 [8-9].

따라서 본 연구에서는 PEMOCVD 공정기술을 이용 200℃~300℃의 저온에서 고밀착력의 내식·내마모성 경질피막인 Ti(C,N)과 Hf(C,N) 코팅막을 합성하고, 플라즈마를 in-situ로 평가하여 플라즈마에서 발생하는 화합물이 표면반응에 어떠한 영향을 미치고 있는지를 연구함으로써 이러한 기상반응과 표면반응을 통한 플라즈마와 표면과의 연관성을 정립하는 연구를 수행하였다. 본 실험에 사용된 전구체로는 TDEAT(Ti[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)과 TDEAH(Hf[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)를 증착원료로 사용하였고,

He/H<sub>2</sub>의 혼합가스와 H<sub>2</sub>를 운반기체로, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>를 반응성 기체로 각각 사용하여 Ti(C,N)과 Hf(C,N) 코팅막을 합성하였다. 그리고 모든 반응상태에 따른 플라즈마 진단을 OES를 통해 in-situ로 분석하여 기상반응에서 전구체의 분해로 야기되는 라디칼과 여기종, 이온, 중성 분자가 박막에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러 박막의 조성과 결합상태 및 대기 중에 노출되었을 때 화학적 안정성 파악을 XPS 및 RBS로 측정하여 박막의 물리화학적 특성을 관찰하였다.

## II. 실험방법

본 연구는 직접 제작한 PEMOCVD 장치를 가지고 수행하였다. 진공용기는 SUS 304를 이용 이중벽을 갖는 원통형(직경 30 cm, 높이 50 cm)으로 제작하였고, 내부에는 hot wall 가열방식의 칸탈 저항발열체로 열을 공급하여 시편을 가열할 수 있도록 하였으며 아울러 진공용기 내 외벽에는 냉각수를 흘려주는 직접 냉각방식을 택하여 히터에 의한 과열을 막도록 설계하였다. 연구에 사용된 시편은 Si(100)과 D2 steel을 사용하였으며, 시편의 세정은 아세톤, 메탄올로 각각 5분간 초음파 세정하고 암모늄세정을 10분간하여 진공용기 안에 장착하였다. 진공용기는 hot-wall 방식으로 가열하여 기판을 300℃ 이하로 유지하여 Ar을 진공도 0.2 Torr 분위기에서 펄스전압을 -700 V(10 kHz, duty 30%)로 인가하여 플라즈마 세정을 10분 동안 실시하였다. Ar 세정 후 N<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 10분동안 플라즈마 처리를 실시하였다. 증착공정은 진공도를 1 Torr로 유지하였으며, He(90%)와 H<sub>2</sub>(10%) 혼합가스와 H<sub>2</sub>를 운반기체로 사용하였고, 반응성 기체로 N<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>를 사용하였다.

Table 1. Deposition parameters of Ti(C,N) and Hf(C,N) coating processes.

	Ti(C, N)	Hf(C, N)
Discharge voltage	-500V~-700V	-500V~-700V
Pulse duration	30%~-50%	30%~-50%
Pulse frequency	10~40kHz	15.5kHz
Pressure	1 Torr	1 Torr
Substrate temperature	200℃~300℃	200℃~300℃
Deposition time	1h	1h
He/H <sub>2</sub> flow	100sccm	100sccm
N <sub>2</sub> flow	10sccm	0~60sccm

기관에 인가한 바이어스 전압은 -500 V, -600 V, -700 V로 인가하였으며, 펄스전압은 주파수 10~40 kHz, duty 30%로 고정하였다. Table 1은 본 실험의 공정변수이다.

박막의 결합상태와 성분은 XPS를 이용하여 측정하였으며, 미세경도는 micro knoop hardness tester를 이용하여 10 gf와 25 gf로 측정하였다. 또한 박막의 미세구조는 XRD로 조사하였으며, 이때의 X선원은  $CuK\alpha$ 선으로 파장이 1.5405 Å이고 전류는 300 mA에 가속전압은 40 kV였다. RBS 분석은 2 MeV Tandem형 가속기(NEC-6SDH2)로 N-resolution 방법[10]을 이용하여 박막의 조성과 두께, 증착율을 측정하였다. 입사이온은 3.698 MeV  $He^{++}$ 을 이용하였고, 이때 산란각은 165°, 선량은 10  $\mu C$ 이고 에너지 분해능은 20 keV였다. 박막의 조성과 두께는 random spectrum을 RUMP 프로그램으로 분석하였다. 플라즈마의 거동은 정전탐침(single Langmuir probe)과 OES(SPEX 270M)로 분석하였으며, OES 장치는 분해능을 0.1 nm로 하여 250~800 nm의 범위에서 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 Ti(C,N) 코팅막 합성

##### (1) 플라즈마 진단

플라즈마 내에서 유기금속화합물의 ligand를 효과적으로 해리시키거나 충돌에 의한 라디칼의 형성을 제어하는 공정조건은 박막의 합성에 있어 중요한 의미를 갖는다. 각 원자간 결합 에너지가 3.0~4.3 eV인 유기금속화합물이 플라즈마 내에서 충돌에 의한 해리와 새로운 라디칼이나 가스분자들에 의한 여기와 이온화 등이 이루어지고 이에 따르는 기상반응은 매우 복잡하다. 이러한 각각의 기상반응에 대한 플라즈마 진단은 OES를 통해 분석하였으며, 본 연구의 박막 합성공정에 대한 여러 기상반응은 공정조건에 따라서 다르게 나타났고 각 혼합기체계에 따른 전자온도(Te)는 PECVD공정에 있어 열에너지와 함께 박막 합성과 유기금속화합물의 분해에 있어 중요한 인자임을 알았다. 먼저 He/ $H_2$ 인 혼합기체와  $H_2$ 를 운반기체로 100 sccm을  $N_2$ ,  $NH_3$ 를 각각 20 sccm으로 인입하여 1 Torr의 압력하에서 바이어스를 -500 V로 인가하여 플라즈마의 전자온도(평균값)를 측정하였

다. He/ $H_2$ - $N_2$ 의 혼합계는 4.7 eV,  $H_2$ - $N_2$  혼합계는 3.7 eV를 나타냈고 반응성 기체인  $N_2$ 와  $NH_3$ 의 인입에 대해서  $NH_3$ 는 플라즈마의 전자온도를 더욱 높여 He/ $H_2$ - $NH_3$ 의 혼합계에서 5.3 eV,  $H_2$ - $NH_3$ 의 혼합계에서 5.1 eV로  $NH_3$ 에 의해 높은 전자온도가 측정되었다. 따라서 전자온도는 He/ $H_2$ 의 혼합기체가  $H_2$ 에 비해 높게

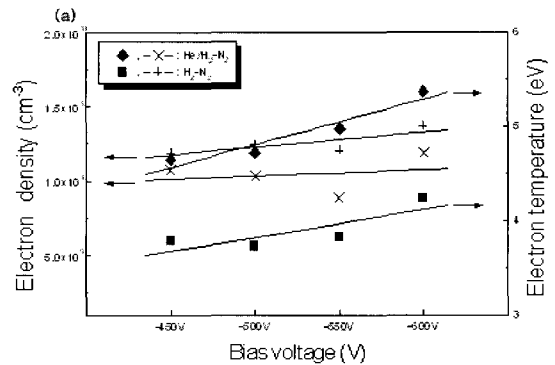


그림 1a. 바이어스에 따른 가스 혼합계 중 운반기체인 He/ $H_2$  및  $H_2$ 와 같은 양의  $N_2$ 를 인입한 혼합계에 대한 플라즈마 변수 측정결과.

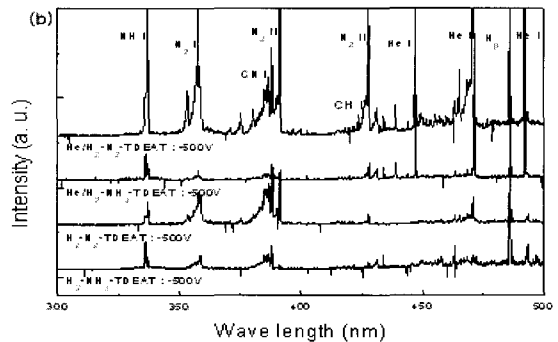


그림 1b. Ti(C,N) 합성시 플라즈마 상태에 대한 OES 관측결과.

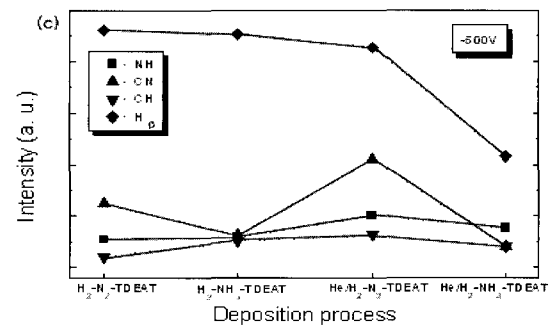


그림 1c. 각 반응에 대한 상대적인 플라즈마 방출세기 비교.

나타났으며, NH<sub>3</sub>에 의해 더욱 높아지는 현상을 관찰할 수 있었다.

그림 1a에 바이어스에 따른 가스의 혼합계 중에서 운반기체인 He/H<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>와 같은 양의 N<sub>2</sub>를 인입한 혼합계에 대한 플라즈마 변수를 측정하여 나타내었다. 먼저 평균 전자온도는 He/H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 반응에서 ~5 eV, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 반응에서는 ~4 eV에서 측정되어 바이어스에 의해 전자온도가 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 운반기체의 차이에 의해 전자온도의 차이가 1 eV 정도로 나타나고 있다. 그러나 평균 전자밀도는 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>에서  $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ~  $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 로  $8.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  ~  $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 으로 나타난 He/H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>에서 보다 높게 나타나고 있다. 이러한 결과로부터 여러 혼합계에 따른 플라즈마의 평균 전자온도와 평균 전자밀도는 서로 상반되는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Ti(C,N)의 합성에 대한 플라즈마 상태에 대해 OES를 통해 관측하였고 (그림 1b), 관찰된 species는 Table 2에 측정된 파장과 천이를 정리하였다. CN, CH, NH의 라디칼들과 N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, He, H<sub>2</sub>, H Balmer series를 관측하였다 [10-12]. 운반기체와 반응성 기체의 반응을 분석한 결과 정전담침으로 측정된 플라즈마 밀도와 마찬가지로 반응성 기체인 NH<sub>3</sub>의 인입으로 전체적인 이온화가 떨어지고 He/H<sub>2</sub> 혼합기체보다는 H<sub>2</sub>에서 이온화가 감소하는 것을 알 수 있었다. 그림 1b는 OES로 관찰한 스펙트럼이며, 그림 1c에 각 반응에 대한 상대적인 플라즈마 방출세기를 비교하였다. 운반기체와 반응성 기체의 혼합계에 따른 방출세기 변화는 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT 반응에서 CN 라디칼의 방출세기가 크게 증가하였고 NH<sub>3</sub>의 인입으로 CN 라디칼의 방출세기가 감소하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 플라즈마내의 이온과 전자밀도가 감소하여 결과적으로 충돌할 수 있는 확률과 upper state로의 전이확률이 상대적으로

감소하여 여기상태에서 기저상태로 떨어지는 확률이 감소됨에 기인한다. 따라서 방출되는 빛의 세기는 감소한다. 이에 반해 CH 라디칼은 H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-TDEAT 반응에서 증가하고 있는 것을 확인할 수 있으며, CH 라디칼은 NH<sub>3</sub>가 유기금속화합물내의 하나의 리간드와 치환하면서 HNEt<sub>2</sub>나 -H 기[3]의 발생과 이 라디칼의 재분해 및 재결합을 통한 CH<sub>x</sub>와 유기금속화합물 리간드의 에틸기가 충돌에 의해 해리되어 생성되는 CH<sub>x</sub>이다 [7]. 이는 플라즈마의 상태와 무관하게 CH<sub>x</sub>의 농도가 많아짐으로 여기상태로의 전이확률이 커져 방출세기가 미소하게 증가함을 의미하고 있다. 그러나 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT 반응에서는 이러한 기상에서의 치환작용이 없어 CH 라디칼의 농도는 반응성 기체가 인입되지 않은 상태와 비슷하다. 또한 NH<sub>3</sub>로 인한 NH 라디칼의 방출세기가 미소한 증가를 나타내고 있는데, 이는 리간드의 해리에 의해 발생하는 NH 라디칼은 NH<sub>3</sub>의 해리로 인해 농도가 더욱 증가하게 되며 방출세기의 증가도 같이 이루어짐을 암시한다.

(2) Ti(C,N) 합성에 바이어스 및 반응성 기체들이 미치는 영향

H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, TDEAT의 혼합계의 반응에서 바이어스를 -500 V로 하여 합성한 Ti(C,N) 박막을 XPS로 분석하였으며, 그림 2는 Ti(C,N)의 Ti 2p와 C 1s에 대한 X-선 광전자 고분해능 스펙트럼으로 Ti 2p의 455.7 eV에서 나타나는 스펙트럼으로부터 Ti-N 결합이 형성되었음을 알 수 있다. 그런데 H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-TDEAT의 반응에서 합성한 Ti(C,N)은 455 eV ~ 460 eV의 넓은 영역에서 Ti 2p<sub>3/2</sub> 스펙트럼이 관찰되는데, 이는 합성 후 Ti(C,N) 박막이 대기중에 노출되어 있는 동안 박막 내부로 산소가 침투되어 나타나는 현상이다 [3,13]. 그러나 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT의 반응인 경우는 H<sub>2</sub>-TDEAT의 반

Table 2. Observed Species of Plasma by Optical Emission Spectroscopy.

Species	Wavelength(nm)	Transition	Remark
He	388.67, 4473.15, 501.57	3p-2s, 4d-2p, 4p-2s	
H <sub>2</sub>	470.95, 492.88		
H	434.0, 486.13, 656.28	2p-5s, 2p-4s, 2p-3s	H <sub>γ</sub> , H <sub>β</sub> , H <sub>α</sub>
CN	388.19, 387.14	B <sup>2</sup> Σ-X <sup>2</sup> Σ	violet system
CH	431.27	A <sup>1</sup> η-X <sup>1</sup> Σ	4300 Å system
NH	336.01, 337.0	A <sup>3</sup> Σ-X <sup>3</sup> η	3360 Å system
N <sub>2</sub>	357.69, 375.54, 380.49	C <sup>3</sup> η-B <sup>3</sup> η <sub>g</sub>	second positive system
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	*391.44, 423.05, 427.81	B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> -X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub>	first negative system

응에 비해  $TiO_2$ 의 결합이 미소하게 나타나고 있다. 이는  $Ti(C,N)$ 의 산화에 대해서  $N_2$ 를 반응성 기체로 사용한 실험인 경우가 다른 반응들 보다 내산화성이 우수함을 의미한다. 그리고  $H_2-N_2-TDEAT$ 의 반응에서 합성한 박막이 다른 반응들 보다는 조직이 치밀하고 경도가 높다는 것을 알 수 있으며, SEM 분석으로도 매우 매끄러운 표면을 형성한다는 것을 확인하였다. 따라서 여러 혼합계에 따른 박막의 치밀도를 보면  $H_2-N_2-TDEAT > H_2-TDEAT > H_2-NH_3-TDEAT$ 의 순으로 나타나고 있다. C1s에 대해서 284.5 eV[14-16]]에서 강한 C-C 결합이 나타났고, 285.2 eV[15-16]]에 C-H 결합이 형성되며, C-N 결합은 미소하지만 286 eV[17]]에서 나타나고 있다.  $H_2-TDEAT$ 의 반응인 경우 다른 반응보다 넓은 면적의 Ti 2p<sub>3/2</sub> 스펙트럼이 관찰된 이유는 아마도 기상반응에서 유기금속화합물의 해리가 적은 것에 기인 하리라 사료되며 탄소함량이 큰 유기금속화합물이 시편에 직접 흡착하는 확률이 커짐에 따라 박막이 성장을 하

면서 탄소량이 많이 나타남을 암시하고 있다. 실제로 반응성 기체에 따라서  $H_2-N_2-TDEAT$  반응 보다는  $H_2-NH_3-TDEAT$  반응에서 보다 적은 탄소함량을 나타내고 있으며, 이는 그림 1b에서 본 CN 라디칼의 플라즈마 방출세기와 비교하여  $H_2-NH_3-TDEAT$  반응에서 CN 라디칼의 방출세기가 감소하고 있고 따라서 박막의 탄소함량과 CN 라디칼의 방출세기가 직접적인 상호관계가 있음을 의미한다.

그러므로 본 연구에서는 PEMOCVD에 의한 저온에서 경질피막 합성 공정에 대한 기상반응을 OES로 in-situ monitoring을 통해 이해하였고, 혼합계의 반응을 통해 합성한 박막의 물리적 특성을 미세경도를 측정하여 살펴 보았다. XPS 분석을 통한 화학적 특성은  $H_2-N_2-TDEAT$  반응에서 합성한 박막이 다른 반응에서 보다 화학적으로 안정하다는 것을 확인하였으며, 물리적 특성도 우수하게 나타나고 있고  $Ti(C,N)$ 의 미세경도는 혼합계에 따라 다르게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그림 3a는 여러 반응에 바이어스를 -600 V로 인가하여 합성한  $Ti(C,N)$  박막의 미세경도 변화를 나타낸 것으로 평균적인  $Ti(C,N)$ 의 미세경도는 1250 Hk<sub>0.01</sub>~1760 Hk<sub>0.01</sub>의 경도를 나타내었다. 전체적으로 운반기체 H<sub>2</sub>를 사용한 경우는 He/H<sub>2</sub>의 혼합기체를 사용한 실험에서 보다 높은 미세 경도를 나타내었고, 반응성 기체인 N<sub>2</sub>가 인입되면 NH<sub>3</sub>에 비해 경도가 높게 나타나  $H_2-N_2-TDEAT$  반응에서 가장 높은 1760 Hk<sub>0.01</sub>의 미세경도를 얻을 수 있었다. 이는  $Ti(C,N)$ 의 화학적 특성에서  $H_2-N_2-TDEAT$  반응이 화학적으로 안정하다는 결과와 일치하며, 다른 반응에서 보다 치밀한 박막을 형성하고 있다는 것을 의미한다. 그러므로 혼합계의 반응에서 NH<sub>3</sub>에 의한 효과는 박막의 탄소 성분 제거효과는 다소 있지만 박막의 경도에 미치는 영향은 오히려 경도를 감소시키고 있다는 점이다. 따라서 이러한 현상은 OES에 의한 분석에서 유추할 수 있으며, 기상에서 발생하는 CH 라디칼 및 HNet<sub>2</sub> 등이 어떤 화합물을 형성하여 기상에서 박막으로 침투해 박막내 유기화합물을 형성함으로써 경도저하 효과를 나타낸다고 판단된다. 이러한 박막내의 유기화합물은 nitride 나 carbon nitride와 다르게 성장하여 박막의 불순물로 작용된다. 또한 NH<sub>3</sub>의 반응은 화학적 안정성과 막의 치밀함이 떨어져 N<sub>2</sub>에 의한 반응보다 경도의 감소효과를 일으키게 된다. 그리고 플라즈마 내의 유기화합물에 의한 polymer가 형성[17]되어 박막을 합성하면 metal 시편에 이중 물질인

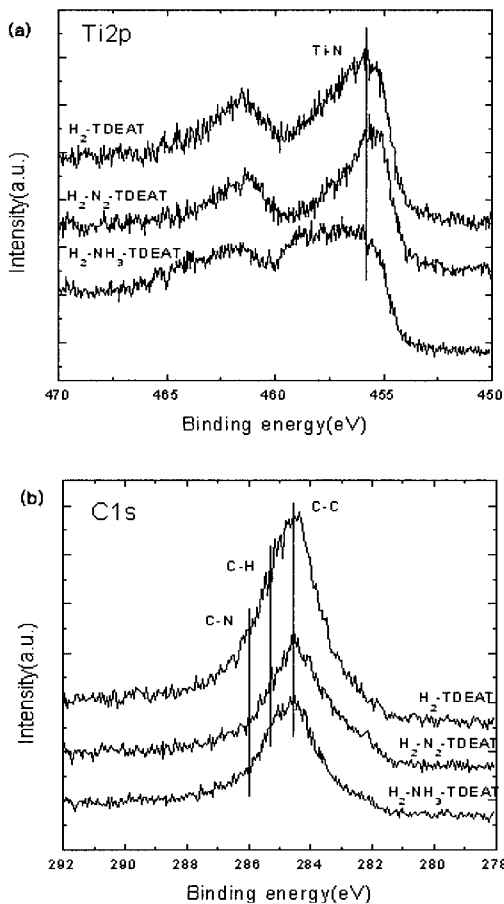


그림 2.  $Ti(C,N)$  박막의 Ti 2p와 C 1s에 대한 X-선 광전자 고분해능 스펙트럼; (a) Ti 2p, (b) C 1s.

polymer에 의한 밀착력의 저하요인으로 작용된다. 그러므로 기상반응에서 관찰한 species와 박막의 경도와와의 관계에서 CH 라디칼은 박막의 경도에 영향을 미치며, CH 라디칼의 플라즈마 방출세기가 크면 즉, CH 라디칼의 농도가 많으면 박막의 경도가 떨어지는 경향을 나타내었다. 그림 3b는 XPS 결과로부터 얻은 Ti/C, Ti/N 그리고 Ti/O의 조성비 변화를 여러 plasma chemistry에 대해 나타낸 것으로 Ti(C,N) 박막내 탄소함유량 변화에 따라 경도가 많은 영향을 받고 있음을 보여준다.

Ti(C,N) 박막의 표면 형태는 SEM으로 확인한 결과 각각의 반응에 의해서 합성된 Ti(C,N)의 표면형상은 매우 미려하게 나타났다. 공정조건에 따라 표면의 돔 모양의 형체가 나타난다. NH<sub>3</sub>의 인입에 의해 이 돔 형체는 나타나고 있으며, 운반기체로 He/H<sub>2</sub>을 사용할 때에도 나타나고 있다. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT 반응의 표면 형상이 H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-TDEAT에서의 표면 형상보다 더욱 더 미려하며, 운반기체에 대해서도 He/H<sub>2</sub> 보다는 H<sub>2</sub>를 사용한 실험에서 더 미려한 표면이 얻어지고 있다. 그림 4(a)~

(d)는 각각의 조건에 따른 Ti(C,N) 박막의 표면 SEM 사진들이다. Ti(C,N)의 표면은 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT의 반응에서 가장 미려하고(그림 4a), 화학적 안정성과 물리적인 특성인 경도가 우수하게 나타나고 있으며, 저온에서 경질피막의 합성은 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT의 반응으로 피막을 합성하는 것이 가장 우수한 반응조건으로 사료된다. Ti(C,N) 박막을 5 μm의 step과 3 μm × 5 μm의 hole이 형성된 Si wafer에 합성하여 증착된 현상을 관찰하였다. 그림 5는 step(a)과 hole(b)이 형성된 Si wafer에 증착된 Ti(C,N) 박막의 SEM 단면사진이며, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT의 혼합계에 의해 합성된 박막은 85% 이상의 step coverage를 갖고 있다. 단면 사진으로부터 박막의 결정 구조가 columnar structure로 성장하지는 않았으며 미세한 grain들로 형성된 fine grain structure임을 알 수 있다. 따라서 PEMOCVD에 의한 박막의 표면은 기존의 PVD 공정에 의한 표면 보다 매우 미려함을 알 수 있고 복잡한 형태의 시편이나 중형비가 큰 동공에 대해서도 증착률이 우수함을 알 수 있다.

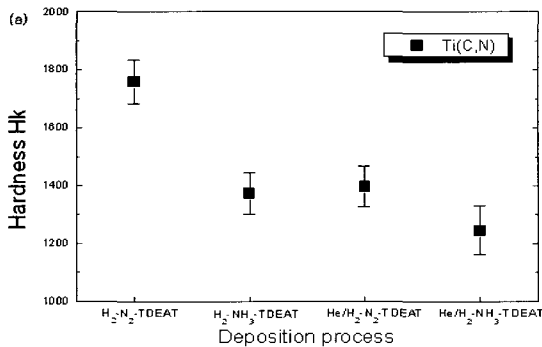


그림 3a. 여러 plasma chemistry 조건하에서 합성한 Ti(C, N) 박막의 미세경도 변화

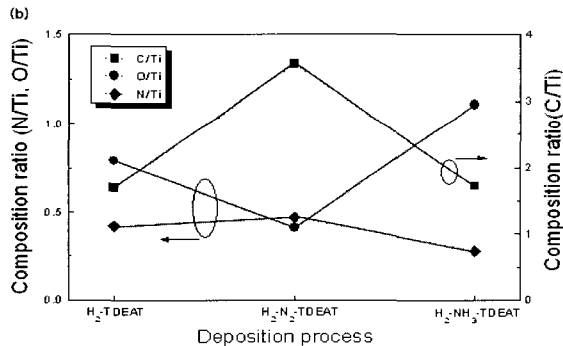


그림 3b. XPS 결과로부터 얻은 Ti/C, Ti/N 그리고 Ti/O의 조성비 변화를 여러 plasma chemistry에 대해 나타낸 것.

### 3.2 Hf(C,N) 코팅막 합성

#### (1) 플라즈마 진단

Hf(C,N) 박막의 합성에 관한 OES분석은 380 nm -

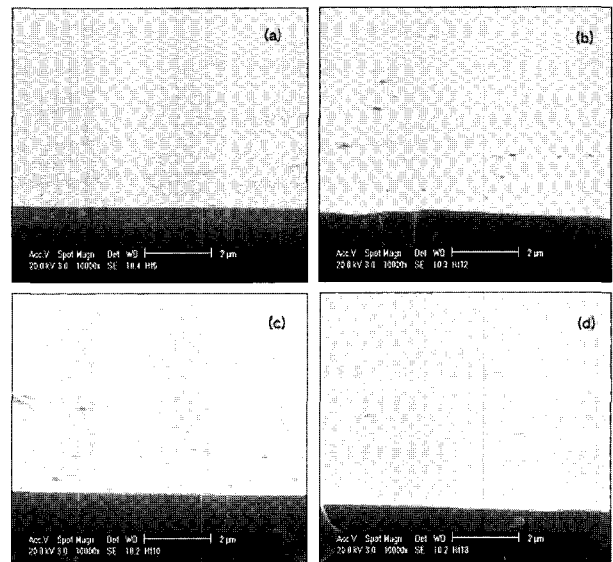


그림 4. 각각의 조건에 따른 Ti(C,N) 박막들의 표면 SEM 사진; (a) H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT 반응, (b) H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-TDEAT 반응, (c) He/H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT 반응, (d) He/H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-TDEAT 반응.

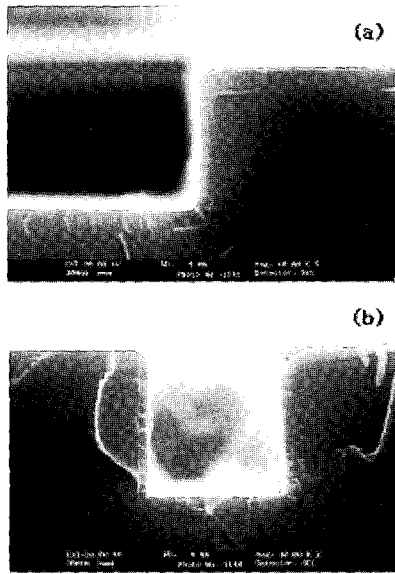


그림 5. Step(a)과 hole(b)이 형성된 Si wafer에 증착된 Ti(C,N) 박막의 SEM 단면사진.

510 nm의 파장영역에서 분석하였으며, 플라즈마내  $N_2$ ,  $N_2^+$ , H, He, CH, CN 라디칼과 Hf 등의 여기종을 검출하였으며  $Hf^+$ 은 검출[9-12,18]하지 못하였다. 유기금속 화합물의 분해로 생성되는 CH, CN 라디칼 등은 박막의 합성에 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있으며, 그림 6a에 본 연구에서 관찰한 운반기체와 유기금속 화합물의 OES 스펙트럼을 나타내었다. 많은 스펙트럼 라인 중에 박막 내에 탄소성분의 source로 사료되는 라디칼을 분석한 결과  $CH^+$  스펙트럼은 Douglas-Herzberg system인  $A^1\Pi-X^1\Sigma$ 라인이며 [9,18], CH 스펙트럼은 3900 Å system의  $B^2\Sigma-X^2\Pi$  라인이다 [9,18]. 그리고 CN 스펙트럼은  $B^2\Sigma-X^2\Sigma$ 의 violet system이다 [18]. 그림 6b는 바이어스에 따른 금속과 CN, CH 라디칼의 방출세기를 상호 비교 분석한 것으로 -700 V에서 CN 라디칼의 방출세기가 급증하고 있는 것을 관찰할 수 있는데 이는 바이어스가 증가함에 따라 CN 라디칼 증가가 두드러지며 미세경도 상승의 원인이 되는  $-C\equiv N$  결합이 작용됨을 의미한다 [10-12,18].

$N_2$ 를 인입했을 때 OES 스펙트럼은  $N_2$ ,  $N_2^+$ 의 peak이 주로 나타나며 이들의 방출세기가 강하게 관찰됐다. 이러한 방출세기의 증가는 다른 여기종들의 여기정도를 증가시키며, 박막 표면의 ion bombardment를 더욱 증가시켜 증착율에 크게 영향을 주고있다. 관찰된  $N_2$  스펙트럼은 second positive system인  $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$  라인과

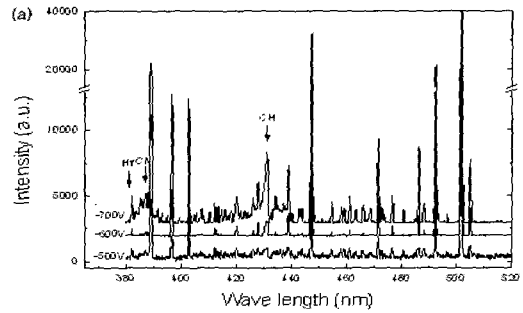


그림 6a. 본 연구에서 관찰한 운반기체와 유기금속 화합물의 OES 스펙트럼.

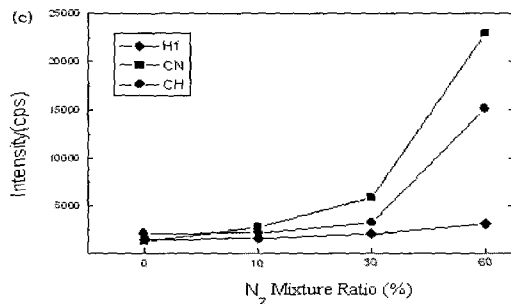
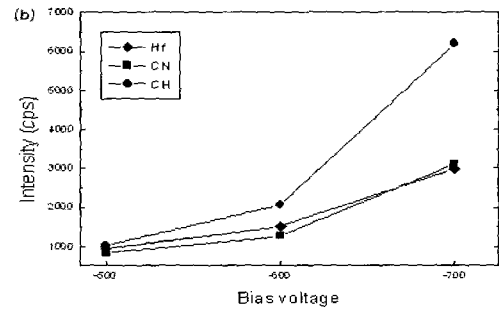


그림 6b 및 6c. 바이어스(b) 및  $N_2$  인입(c)에 따른 Hf 금속과 CN, CH 라디칼의 방출세기 상호 비교 분석 결과.

$B_2\Sigma^+u-X^2\Sigma^+_g$  라인인  $N_2^+$ 이다 [10-12]. 그림 6c는  $N_2$ 의 인입에 따른 Hf, CN, 그리고 CH 라디칼의 방출세기를 비교한 것이다.  $N_2$  혼합비가 증가하면서 CN, CH 라디칼의 방출세기가 급증하고 있으며, 특히 10% 이상의  $N_2$  혼합비로 인입되면 CN 라디칼의 방출세기가 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 박막의 탄소와 질소의 함유량에 관계가 깊으며 RBS를 통한 성분분석과 일치하는 결과를 얻었다.

- (2) Hf(C,N) 합성에 바이어스와 반응성 기체들이 미치는 영향
- 유기금속 화합물 전구체( $Hf[N(C_2H_5)_2]_4$ )와 운반기체

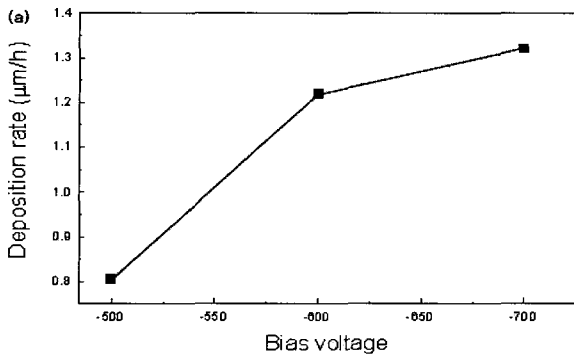


그림 7a. 바이어스에 변화에 의한 증착을 변화도시.

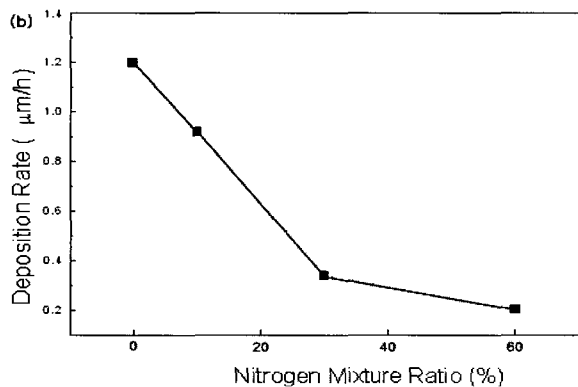


그림 7b. 질소 혼합비 변화에 의한 증착을 변화도시.

(He+H<sub>2</sub>)의 반응에서 합성한 박막을 RBS 분석으로 박막의 구성 성분비와 증착율을 조사하였으며, 바이어스 전압에 따라 Hf(C,N)의 증착율이 증가하였고 -500 V와 -600 V 사이에서 급격하게 증가하였으며, -600 V 이상의 바이어스에 의한 증착율은 미소하게 증가하여 -700 V에서 1.3 μm/h의 증착율을 얻었다 (그림 7a). 바이어스의 증가는 플라즈마 내의 유기금속 화합물의 분해와 라디칼의 형성을 더욱 촉진하며, 활성종들의 여기와 이온화에 따른 플라즈마 에너지 증가와 함께 낮은 결합에너지 상태를 형성한다. 이러한 플라즈마 상태를 통해 시편의 표면에 흡착 및 반응하는 입자의 flux는 증가되어 증착율 증가에 영향을 준다 [17,19]. 이러한 영향을 더욱더 상세히 조사하기 위하여 바이어스를 -600 V로 고정하여 반응성 기체인 질소를 운반기체에 대해 10%, 30%, 60%의 혼합비율로 인입하여 Hf(C,N)를 합성하였다. 질소 인입의 영향은 질소혼합비가 10%에서 Hf(C,N)의 증착율이 0.9 μm/h이었고, 혼합비를 60%으로 증가하면 0.2 μm/h의 증착율을 나타내었다. 이러한 결과로부터 반응성 기체인 질소혼합비에 따라 증착율이

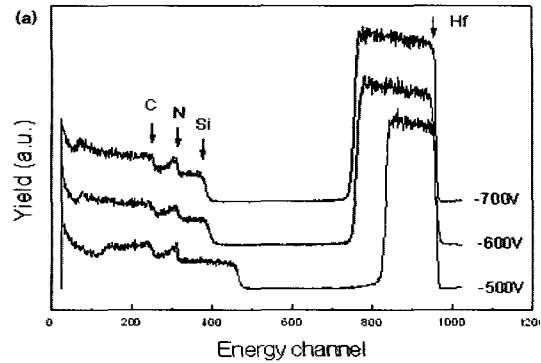


그림 8a. 바이어스를 변화시켜 증착한 Hf(C,N) 박막들의 RBS 분석 스펙트라.

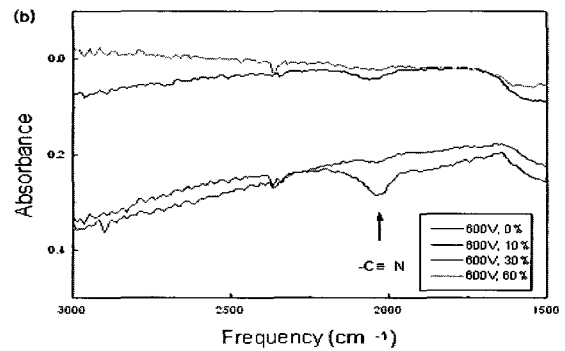


그림 8b. N<sub>2</sub> 혼합비를 변화시켜 증착한 Hf(C,N) 박막들의 FT-IR 분석 스펙트라.

감소하고 있음을 알 수 있다 (그림 7b). 이는 Hf(C,N)의 합성과정에서 질소 인입시 질소에 의한 활성화 및 이온화가 이루어져 플라즈마내의 질소이온에 의한 스퍼터링 효과와 플라즈마의 에너지 증가로 인한 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌로 인한 표면 에너지증가로 표면에서 화학증착된 화합물의 탈착을 증가시켜 증착율의 감소를 야기하고 있음을 의미한다 [17].

RBS에 의한 조성분석에서 바이어스를 -600 V로 인가하였을 때 Hf(C,N) 박막은 N-rich, C-rich인 박막이었으며, 박막내의 성분비가 Hf : N : C = 1 : 1.2 : 1.4

Table 3. Variation of Hf(C,N) film compositions deposited on STD11 substrate.

Bias voltage	Composition	Nitrogen Mixture Ratio	Composition
	Hf : N : C		Hf : N : C
-500V	1 : 1.3 : 2.0	10%	1 : 1.3 : 2.3
-600V	1 : 1.2 : 1.4	30%	1 : 3 : 8
-700V	1 : 1.4 : 2.2	60%	1 : 3 : 8



인 비교적 양질의 박막이 형성되었고 전반적으로 박막의 성분비가 바이어스에 의해 크게 영향을 받지 않고 있다 (그림 8a 및 Table 3 참조). 그리고 N<sub>2</sub>의 인입에 따라 박막내의 C와 N의 함량이 증가되었고, 특히 탄소성분의 증가폭은 매우 컸다. 여기서 박막의 탄소함량은 박막의 특성에 매우 민감하게 작용하며[3,13], 탄소함량이 많아지면 금속 화합물이 형성되기보다는 유기물에 의한 중합 현상이 더 주요한 반응으로 작용한다. Table 3은 바이어스와 N<sub>2</sub> 혼합비를 변화시키면서 성장시킨 Hf(C,N) 박막들에 대한 RBS 조성분석 결과를 나타낸 것이다. N<sub>2</sub> 혼합비가 10% 이상에서는 박막내에 불순물로 작용하게 될 유기화합물의 증가가 뚜렷하게 나타나고 있다. 이러한 유기화합물(polymeric carbon)의 양이 많아짐은 박막의 특성 향상에 역효과를 야기한다 [17]. 그리고 N<sub>2</sub> 혼합비 변화에 따라 합성된 Hf(C,N) 박막들에 대한 FT-IR 분석에서 파장이 2150~1980 cm<sup>-1</sup>의 넓은 영역에서 -C≡N 고체상의 결합을 확인하였으며[16,20-21], 이는 유기금속화합물과 운반기체만의 실험에서는 나타나지 않았던 결합이었다. N<sub>2</sub> 혼합비가 10%에서 큰 흡수율을 나타내었고, 10% 이상에서는 -C≡N의 흡수율이 적었다(그림 8b). RBS 분석결과에서 질소 혼합비에 따른 Hf(C,N)의 탄소 성분의 증가가 10% 이상에서는 급격하게 나타나고 있으며 FT-IR 결과에서는 -C≡N의 결합은 작아지고 있다. 이러한 결과로 부터 N<sub>2</sub> 인입에 따른 박막의 탄소함량 증가가 polymer carbon의 형성을 통한 탄소성분의 증가로 나타나고 있음을 알 수 있다.

Hf(C,N) 박막의 미세구조 분석에서 바이어스의 증가에 따른 XRD 스펙트럼은 RBS 결과와 마찬가지로 큰 차이를 나타내고 있지 않으며, 2θ가 33~34°영역에서 Hf(C,N) (111)면에 기인한 봉우리와 39~40° 영역에서 Hf(C,N)(200)면에 기인한 봉우리가 주로 관찰되지만 비교적 넓은 봉우리들로써 나타나고 있는 것으로 보아 결정성은 좋지 않은 것으로 판단된다 (그림 9a). 이는 Hf(C,N) 박막들이 아주 미세한 결정구조[9]로 구성되었음을 암시하며, 바이어스에 의한 박막의 구조 변화는 없고 (111) 면에 기인한 봉우리가 (200) 면에 기인한 봉우리 보다 상대적으로 더 강하게 나타나는 것으로 보아 Hf(C,N) 박막의 주된 성장방향은 [111] 방향일 것으로 예상된다. 즉, 에너지에 따른 우선 성장 방향은 (200) 면이 상대적으로 유리하지만 에너지가 높아지거나 박막에

N<sub>2</sub> 함유량이 30~40 at.% 이상이 되면 성장방향성이 (111) 면으로 성장하게 되어 Hf(C,N) 박막 성장의 주 배향면이 (111)면으로 달라질 수 있음을 의미하며, 따라서 경도에도 어느정도 영향을 미칠 것이라 예상할 수 있다 [22-23]. 실제로 경질피막 합성에 대한 경도 실험에서 얻어진 Hf(C,N) 박막은 N-rich로 -500 V와 -600 V의 바이어스에서는 1,500 Hk<sub>0.025</sub>~1,600H Hk<sub>0.025</sub>의 미

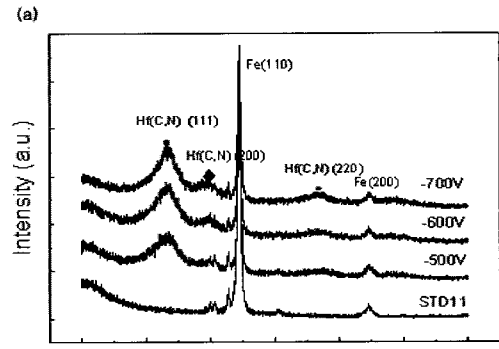


그림 9a. 바이어스를 변화시켜 증착한 Hf(C,N) 박막들의 XRD 분석 스펙트라.

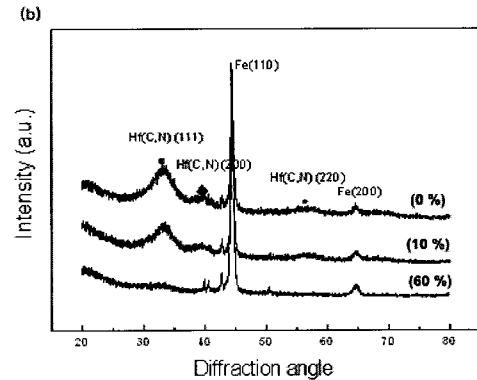


그림 9b. N<sub>2</sub> 혼합비를 변화시켜 증착한 Hf(C,N) 박막들의 XRD 분석 스펙트라.

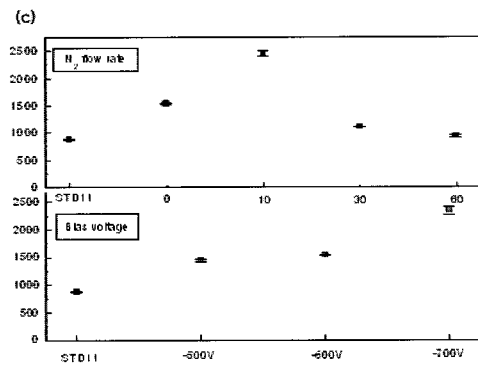


그림 9c. 바이어스 및 N<sub>2</sub> 혼합비를 변화시켜 증착한 Hf(C,N) 박막들의 미세경도 변화.

세경도를 나타내지만,  $-700$  V의 바이어스에서는  $2,300$   $Hk_{0.025}$ 의 미세경도를 나타내었다. 그리고  $N_2$ 의 함량이  $30\sim 40$  at.% 정도인 경우 바이어스 증가는 표면에너지를 증가시켜 박막 합성시 보다 치밀한 박막을 형성하게 하여 미세경도의 증가[23]를 나타내었다. 그림 9c는  $N_2$  혼합비 및 바이어스 변화에 의한 경도값 변화를 나타내었다.

한편  $N_2$ 의 인입에 따른 XRD분석 (그림 9b)에서는 과다한  $N_2$  인입시 결정성이 없어지고 비정질화 되고 있는 것을 알 수 있었고, 이는 박막 내에 polymeric carbon에 의한 영향으로 사료되며, 금속과의 결합과 고분자 결합이 박막 내에 함께 존재함으로 박막의 특성저하를 야기시켰다. 이러한 결과는  $Hf(C,N)$  박막의 경도저하를 일으키는 원인이 되며 모재와 박막과의 밀착력에도 큰 영향을 주고 있다. Scratch test 결과 박막의 밀착력은  $1$  N 이하였다.  $Hf(C,N)$  박막의 미세경도는  $N_2$  혼합비가  $10\%$ 인 공정에서  $Hf(C,N)$ 의 미세경도가  $2,461$   $Hk_{0.025}$ 를 나타내고 있다 (그림 9c). 그러므로  $Hf(C,N)$  박막내에  $-C\equiv N$  결합이 형성됨에 따라서 유기금속화합물과 운반기체만의 반응에서 보다 우수한 미세경도를 나타내고 있다. 앞서 언급한 바와 같이  $N_2$  혼합비가  $10\%$  이상 인입되었을 때 증착율의 감소와 미세경도의 저하가 있었다 (그림 9c). 이는 박막 내에 polymeric carbon의 형

성이 박막의 미세경도를 저하하는 원인이 됨을 의미하고 있다.

그림 10은  $Hf(C,N)$ 의 표면사진이며 표면에  $1\sim 2$   $\mu m$ 의 돔이 형성되어 있으며, 이 돔 형태가 바이어스 증가로 인해 돔이 점차 사라지는 것을 관찰하였다. 그림 10(a)는  $-500$  V의 바이어스 전압으로 합성한 표면사진이며 많은 양의 돔이 관찰되었다. 그러나  $-700$  V에서는 그림 10(b)처럼 비교적 적은 양의 돔이 관찰되었다. 이는 표면에 대한 ion bombardment에 의한 돔의 붕괴 [17] 및 ion bombardment에 의한 표면 에너지 증가가 원인이 되어 바이어스 증가에 따라 보다 매끄러운 표면을 형성하였다고 사료된다. 그러나  $N_2$  인입시  $Hf(C,N)$ 의 표면조도는 유기금속화합물과 운반기체만의 반응에서 관찰한 돔이 거의 없어지고 매끄러운 표면 형상을 지녔다. 그림 10(c), (d)는  $-600$  V의 방전전압에서  $N_2$  혼합비를  $10\%$ ,  $60\%$ 로 인입한 박막의 표면사진이며, 그림 10(a), (b)와 비교하여 보면 돔이 거의 사라짐을 관찰할 수 있다. 따라서 바이어스에 의한 효과는 거의 차이가 없이 서로 비슷하며,  $N_2$  인입에 의한 plasma polymerization 반응이 크게 작용됨에 따라 박막 중합체에 의한 표면형상이 주로 나타난다고 사료된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 전구체로 TDEAT와 TDEAH를 사용하여  $He/H_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ 의 가스와의 혼합계에서  $Ti(C,N)$ 과  $Hf(C,N)$  박막을 PEMOCVD법으로 저온에서 합성하였다. 여러 혼합계에 의한 기체반응을 OES를 통해 분석하였으며,  $Ti(C,N)$ 과  $Hf(C,N)$  박막 합성에 미치는 기상 반응의 인자를 분석하였다. 또한 이러한 기체반응에서 얻어진 박막들의 성분변화와 화학적 안정성을 파악하였고 물리적 특성인 미세경도를 측정 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. OES를 통한 플라즈마 진단에서 CN 라디칼은 박막의 탄소함량과 상관관계를 나타내며, CH 라디칼은 박막의 미세경도와 상관관계를 이루고 기상에서 유기화합물의 농도가 많아지면 경도저하 효과를 나타내었다.
2. 반응성 기체인  $NH_3$ 는 탄소 함량을 줄이는 효과가 있지만 박막의 경도를 감소하는 경향이 있었다. 또한 기상에서 MO 화합물의 리간드와  $NH_3$ 가 치환되

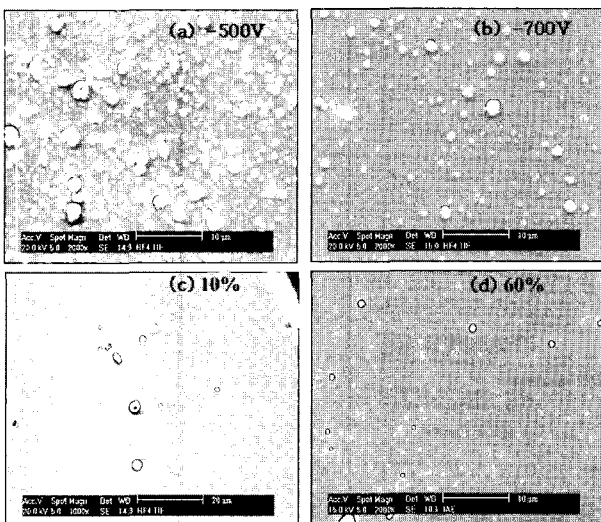


그림 10. 서로 다른 바이어스 전압 및  $N_2$  유량비 조건 하에서 증착한  $Hf(C,N)$  박막들의 SEM 표면 사진; (a)  $-500$  V 바이어스 전압, (b)  $-700$  V 바이어스 전압, (c)  $-600$  V,  $10\%$   $N_2$  혼합비, (d)  $-600$  V,  $60\%$   $N_2$  혼합비.

면서 CH 라디칼의 방출세기를 증가시켰으며, CN 라디칼의 농도 감소와 함께 박막의 성분변화를 초래하였다.

3. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT의 반응이 화학적으로 다른 혼합계보다 안정하였으며 경도가 가장 우수하게 나타났다. 여러 혼합계에 의해 합성된 표면을 SEM으로 관찰한 결과 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT의 반응에서 매우 미려한 표면을 나타냈다.
4. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TDEAT의 반응에서 바이어스를 -600 V 인가하면 최대 1,760 Hk<sub>0.01</sub>의 경도를 얻었으며, 여러 반응에 나타난 Ti(C,N)의 미세경도는 1250 Hk<sub>0.01</sub>~1,760 Hk<sub>0.01</sub>로 나타났다.
5. Hf 함유 유기금속화합물과 운반기체의 반응에서 바이어스의 효과는 증착율의 증가와 미세경도의 증가를 나타냈으며, C와 N 성분은 -600 V를 인가하였을 때 가장 적게 나타났다.
6. 반응성 기체인 N<sub>2</sub> 혼합비에 의한 효과로 증착율 감소와 탄소성분의 함량 증가를 나타냈으며, OES 실험 결과 기상에서 CN 라디칼의 형성이 확인되었으며 이 species가 박막형성에 크게 기여하는 것으로 나타났다.
7. N<sub>2</sub> 혼합비가 10%에서 -C≡N 결합이 나타나 금속과 결합이 이루어져 미세경도의 상승요인으로 작용함을 알 수 있고 바이어스가 -600 V인 조건에서 합성한 Hf(C,N)의 미세경도는 최대 2,460 Hk<sub>0.025</sub>로 나타났다. 그러나 혼합비를 더 증가시키면 -C≡N 결합이 사라지고 polymeric carbon으로 사료되는 유기화합물이 형성되어 박막의 특성을 저해하였다. 그리고 OES 실험에서 CH와 CN 라디칼의 방출세기는 박막의 탄소함량과 유기화합물 형성에 대한 정보를 제공하였다.
8. 본 연구에서 시도한 플라즈마 보조 유기금속 화학기상 증착 (PEMOCVD) 공정은 복잡한 모양을 가진 기질위에 저온에서 분해가 가능한 전구체를 이용 박막증착이 가능한 저온 무공해 공정으로 300 °C이하의 저온 공정이 가능하고 SKD11과 같이 온도에 매우 민감한 시편표면에 균일성을 유지하며 우수한 충딤힘을 갖는 코팅막을 쉽게 얻을 수 있는 장점을 지니고 있어서 차세대 저온 무공해 코팅공정에 주로 이용될 것으로 기대된다.

## 참고문헌

- [1] K. A. Feingold, S. Nakahara, and S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* **71**, 15 (1992).
- [2] K. -T. Rie, J. Wöhle, and A. Gebauer, *Surface and Coatings Technology* **59**, 202 (1993).
- [3] T. R. Cundari and J. M. Morse, Jr., *Chem. Mater.* **8**, 189 (1996).
- [4] B. H. Weiller, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4975 (1996).
- [5] C. -K. Wang, L. -M. Liu, and M. Liao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4274 (1996).
- [6] S. -K. Park, J. -H. Yun, and K. -J. Nam, *Kor. J. of Mat. Res.* **6**, 1 (1996).
- [7] S. Peter, R. Pintaske, G. Hecht, and F. Richter, *Journal of Nuclear Materials* **200**, 412 (1993).
- [8] K. -T. Rie, A. Gebauer, and J. Wöhle, *Surface and Coatings Technology* **74-75**, 362 (1995).
- [9] F. Richter, S. Peter, R. Dintaske, and G. Hecht, *Surface and Coatings Technology* **68-69**, 719 (1994).
- [10] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *"The identification molecular spectra"*, Chapman and Hall Ltd, Fourth edition, 1976.
- [11] J. Reader and C. H. Coruss, *"Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions"*, NSRDS, Dec 1980.
- [12] V. Shogun, A. Tyablikov, and St. Schreiter, *Surface and Coatings Technology* **98**, 1382 (1998).
- [13] M. Eizenberg, K. Littau, S. Ghanayem, and M. Lio, *J. Vacuum Science Technology* **A13**, 590 (1995).
- [14] X. -Y. Zhu, M. Wolf, T. Huett, and J. M. White, *J. Chem. Phys.* **97**, 5856 (1992).
- [15] R. Hauert, A. Gilsenti, and S. Metin, *Thin Solid Films* **268**, 22 (1995).
- [16] J. S. Cornelle, P. J. Chen, C. M. Truong, W. S. Oh, and D. W. Goodman, *J. Vacuum Science Technology* **A13**, 1116 (1995).
- [17] K. -T. Rie, J. Wöhle, and A. Gebauer, *Surface and Coatings Technology* **98**, 1534 (1998).

- [18] H. Berndt, A. -Q. Zeng, H. -R. Stock, and P. Mayr, *Surface and Coatings Technology* **74-75**, 369 (1995).
- [19] C. Jimenez, S. Gilles, C. Bernard, and R. Madar, *Surface and Coatings Technology* **76-77**, 237 (1995).
- [20] M. Zhang, P. Wang, and Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4893 (1997).
- [21] F. L. Freire Jr., G. Mariotto, C. A. Achete, and D. F. Franceschini, *Surface and Coatings Technology* **74-75**, 382 (1995).
- [22] U. C. Oh and J. H. Je, *J. Appl. Phys.* **74**, 1 (1993).
- [23] B. O. Johansson, J. E. Sundgren, and U. Helmersson, *J. Appl. Phys.* **58**, 15 (1985).

## Low Temperature Growth of MCN(M=Ti, Hf) Coating Layers by Plasma Enhanced MOCVD and Study on Their Characteristics

Jin-Hyo Boo<sup>1\*</sup>, Cheol Ho Heo<sup>1</sup>, Yong Ki Cho<sup>2</sup>, Joo Sun Yoon<sup>2</sup>, and Jeon-G. Han<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry and Center for Advanced Plasma Surface Technology,  
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

<sup>2</sup>*School of Materials Engineering and Center for Advanced Plasma Surface Technology,  
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

(Received September 15, 2006)

Ti(C,N) films are synthesized by pulsed DC plasma enhanced chemical vapor deposition (PEMOCVD) using metal-organic compounds of tetrakis diethylamido titanium at 200 – 300 °C. To compare plasma parameter, in this study, H<sub>2</sub> and He/H<sub>2</sub> gases are used as carrier gas. The effect of N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> gases as reactive gas is also evaluated in reduction of C content of the films. Radical formation and ionization behaviors in plasma are analyzed *in-situ* by optical emission spectroscopy (OES) at various pulsed bias voltages and gas species. He and H<sub>2</sub> mixture is very effective in enhancing ionization of radicals, especially for the N<sub>2</sub>. Ammonia (NH<sub>3</sub>) gas also highly reduces the formation of CN radical, thereby decreasing C content of Ti(C,N) films in a great deal. The microhardness of film is obtained to be 1,250 Hk<sub>0.01</sub> to 1,760 Hk<sub>0.01</sub> depending on gas species and bias voltage. Higher hardness can be obtained under the conditions of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases as well as bias voltage of 600 V.

Hf(C,N) films were also obtained by pulsed DC PEMOCVD from tetrakis diethyl-amido hafnium and N<sub>2</sub>/He-H<sub>2</sub> mixture. The depositions were carried out at temperature of below 300 °C, total chamber pressure of 1 Torr and varying the deposition parameters. Influences of the nitrogen contents in the plasma decreased the growth rate and attributed to amorphous components, to the high carbon content of the film. In XRD analysis the domain lattice plain was (111) direction and the maximum microhardness was observed to be 2,460 Hk<sub>0.025</sub> for a Hf(C,N) film grown under -600 V and 0.1 flow rate of nitrogen. The optical emission spectra measured during PEMOCVD processes of Hf(C,N) film growth were also discussed. N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, H, He, CH, CN radicals and metal species(Hf) were detected and CH, CN radicals that make an important role of total PEMOCVD process increased carbon content.

**Keywords** : Ti(C,N) and Hf(C,N) coating layers, PE-MOCVD, Plasma diagnostics, OES, Microhardness, Low temperature coating process

\* [E-mail] : jhboo@skku.edu