

UBM Sputtering System에 의한 TiN막의 색상과 경도에 관한 연구

박문찬 · 이종근* · 주경복**

신흥대학 안경광학과, *부천대학 디지털정보전자과, **조당대학교 안경광학과
투고일(2009년 1월 25일), 수정일(2009년 2월 20일), 게재확정일(2009년 3월 6일)

목적: Magnetron의 세기를 비대칭으로 한 unbalanced magnetron sputtering 장치를 설계·제작하고 sus304시편 위에 TiN박막을 증착하여 색상과 경도에 관한 연구를 하고자 한다. **방법:** 증착된 박막표면의 화학조성을 양적으로 분석하기 위하여 XPS high resolution scan과 curve fitting을 수행하였으며, 박막 표면의 경도를 측정하기 위해 nano indentation 장비를 이용하였다. **결과:** 박막 두께가 두꺼워지면 박막의 색상은 처음에는 연한 금색, 시간이 지남에 따라 어두운 금색, 연보라, 남색으로 바뀌었다. 두께에 따른 박막의 색상변화는 박막에 TiO_xN_y , TiO_2 , TiN과 같은 세 가지 화합물의 조성변화에 기인함을 알 수 있었으며, TiO_xN_y 의 조성변화가 두께에 따른 색상변화에 가장 큰 영향을 미치는 것을 여겨졌다. **결론:** TiN박막의 비커스 경도가 TiN의 일반적인 경도보다 수치가 작은 것은 박막이 TiN, TiO_2 , TiO_xN_y 세가지 물질 섞여 있기 때문이라고 여겨지며, 두께에 따른 박막의 경도가 점점 커지다가 줄어드는 것은 두께에 따른 TiN 양과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

주제어: UBM sputter, TiN 코팅, XPS, 경도

서 론

안경테 제조회사에서 금속안경테 모재 위에 금속박막을 코팅하므로 내부식성, 내마모성, 내 굽힘성을 향상시키며, 부착력이나 경도와 같은 기계적 특성을 좋게 한다. 이 때 사용하는 코팅방법은 금속이온이 들어있는 전해질 수용액을 전기분해시켜 금속피막을 입히는 습식도금방법이다. 습식도금법은 설비가 저렴하고 도금 재료값도 저렴하다는 장점이 있으나 박막의 조밀도가 다른 도금법에 비하여 낮고 박막내의 핀홀(pin-hole)이 많아 부착력과 내부식성, 내마모성과 같은 기계적 특성의 기능성 저하가 문제로 대두되어왔고, 코팅 공정시 생기는 유해 유독한 폐기물을 만들기 때문에 공해문제가 대두되어왔다^[1,2].

이를 개선하기 위해 PVD(physical vapor deposition)인 진공가열증착이나 전자빔 진공가열장치이나 이온보조 증착장치를 사용해도 되나, 모재와 코팅막사이의 부착력을 크게 향상시키고 초경질 피막을 얻기 위해서는 이온플레이팅법을 사용해왔다. 일반적으로 사용하는 아크 이온플레이팅(AIP; Arc ion plating) 기술은 다른 코팅법에 비하여 높은 이온화율과 이온에너지로 인해 우수한 밀착력과 치밀한 코팅층을 형성할 수 있으나, 코팅층에 드롭렛

(droplet)의 형성으로 코팅층의 특성을 크게 저하시키는 것이 큰 문제가 되었다^[3].

최근에는 magnetron sputtering 법에 많은 관심을 가지고 있으며, 이는 다른 PVD 방법보다 박막의 높은 부착력, 박막의 조성을 쉽게 제어할 수 있다는 장점 등으로 인해 여러 가지 박막의 형성에 광범위하게 사용되고 있다^[4]. Magnetron sputtering 방법은 타겟 표면에 평행하게 자기장을 형성시킴으로써 전자가 타겟 주위에 머무르게 함으로써 이온화를 증진시켜 높은 sputtering 속도를 이끌어낸다. 그러나 기판은 플라즈마 영역 바깥에 위치하기 때문에 박막의 미세구조를 제어하기에는 불충분하다. 이러한 제한을 극복하기 위해 최근엔 UBM(Unbalanced Magnetron) sputtering이 개발되었다. UBM 자석은 외부 자석의 세기가 중앙에 위치한 자석보다 상대적으로 강해, 자기장이 내부 자석보다 외부 자석에 의해 완전히 닫혀진 구조가 아니라 일부 자기장의 방향이 기판을 향한다. 이러한 방법은 증착 속도를 증가시킬 수 있으며 반응성 금속박막의 독특한 제품의 특성을 얻을 수 있다^[5,6].

또한 본 연구에서 사용한 코팅재료인 TiN박막은 우수한 밀착력과 내마모성을 가지고 있고 초경질 피막을 얻을 수 있으며 화학적 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 산소영

교신저자 연락처: 박문찬, 480-701 경기도 의정부시 호원동 117번지 신흥대학 안경광학과
TEL: 031-870-3523, FAX: 031-870-3529, E-mail: mcpark@mail.shc.ac.kr

*본 연구는 2008년도 경기도 중기첨 산학 공동기술개발지원사업에 의하여 수행하였음.

향으로 인해 다양한 색상을 야기할 수 있어 안경테의 코팅재료로서 적합하다고 여겨진다^[1].

따라서 본 연구에서는 UBM sputtering 방법을 사용하여 sus304위에 TiN을 코팅하였고, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)의 high resolution과 curve fitting을 통해서 TiN 박막의 산소영향으로 인한 두께에 따른 색상변화를 분석하였으며, 두께에 따른 피막의 경도를 nano indentation 장비를 이용하여 분석하였다.

이 론

1. 경도 측정^[7]

UBM sputtering 장치를 사용하여 만든 TiN박막의 경도 측정을 위해 nano indentation 방법을 사용하였다. 이 방법은 다이아몬드 압자를 μN 의 미세하중으로 박막시편 표면에 눌렀을 때 생기는 반발력과 압입 깊이를 측정하고, 이를 압흔 면적으로 계산하여 탄성계수와 경도를 구한다.

그림 1은 nano indentation 방법의 전형적인 힘-변위 곡선으로 h_{max} 는 최대 하중(P_{max}) 시 최대 압입 깊이를, h_{f} 는 하중이 제거될 때의 최종 압입 깊이를, h_{c} 는 최대 하중에서의 재료와 압자의 접촉 깊이를, E 는 박막의 영률을 각각 나타낸다.

시편의 경도는 압입 하중과 압자에 의해 시편 표면에 압입된 투영접촉면적으로 나눈 값으로, 그 관계는 다음과 같다.

$$H = \frac{P}{A} \quad (1)$$

여기서 접촉투영면적 A 는 H_{c} 의 함수로 실험적으로 얻는다. h_{c} 는 최대 하중 시 최대 압입 깊이 h_{max} 와 하중이 제거

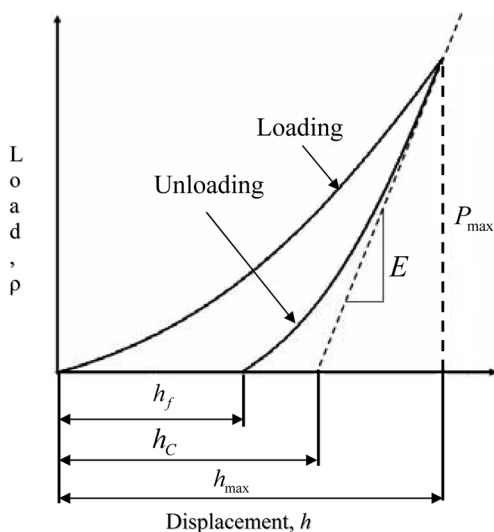


Fig. 1. Indentation load vs. depth curve.

될 때의 최종 압입 깊이 h_{f} 의 차이로 표시할 수 있다.

$$h_{\text{c}} = h_{\text{max}} - h_{\text{f}} \quad (2)$$

$$h_{\text{c}} = h_{\text{max}} - \varepsilon \frac{P_{\text{max}}}{S} \quad (3)$$

P_{max} 는 최대 하중 값을 나타내며, ε 는 nano indenter의 tip의 형상계수로 1.034인 Berkovich tip을 사용하였으며, S 는 stiffness로 최대하중을 변위로 미분하여 얻을 수 있다. 여기서 구한 경도는 다음 식을 통해 비커스 경도로 환산할 수 있다.

$$H_{\text{v}}[\text{kgf/mm}^2] = \frac{0.9065 \times 10^3}{9.80665} \times H_{\text{IT}}[\text{GPa}] \quad (4)$$

여기서 $H_{\text{IT}}[\text{GPa}]$ 는 nano indentation에 의해서 구한 경도값이다.

실험방법

Magnetron의 세기를 비대칭으로 한 unbalanced magnetron sputtering 장치를 설계·제작^[8]한 장치를 사용하였으며, 이장치는 진공장치부, 배기부, 전원공급장치부, 시편 가열장치부 및 시편치구부로 구성되어있다. 양극에 시편으로 현재 많이 사용되는 안경테 소재의 한 종류인 sus304 소재를 사용했으며, 음극인 타겟은 Ti를 사용하고 개스는 질소와 산소를 사용하여 sus304소재 위에 TiN박막을 제작하였다.

시편재료는 분석하기에 편하게 $20 \times 20 \text{ mm}$ 크기로 절단한 후, 시편위쪽을 시편 치구에 걸기 위해 지름 2 mm의 구멍을 내었다. 또한 코팅박막의 두께측정을 위해서 실리콘 웨이퍼를 $20 \times 20 \text{ mm}$ 절단하여 같은 위치에 장착하였다.

시편은 진공장치 장입 전 알코올과 아세톤 속에서 10분간 초음파 세척을 하였다. 시편과 타겟간의 거리는 55 mm를 유지하였으며, base pressure는 1×10^{-6} torr 까지 배기한 후 아르곤 가스 175 sccm과 질소 가스 350 sccm를 주입시키고 실온에서 pulsed DC power 750W를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 이때 working pressure는 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ torr이며, DC bias 전압은 50V로 고정하였다. 증착시간은 3분, 5분, 7분, 9분이며 박막두께는 약 1.0 μm , 2.0 μm , 3.0 μm , 4.0 μm 이었다.

박막두께에 따른 색상변화를 알기 위해 XPS Ti 2p를 좀더 자세하게 관찰하였으며, TiN 코팅박막표면의 화학성분과 결합상태를 분석하기 위하여 XPS를 사용하였다. 박막 표면에 여러 가지 산화물과 불순물을 제거하기 위해 약 10초 동안 에칭한 후, XPS survey scan과 depth profile을 하였다. 박막의 경도를 측정하기 위해 다이아몬드 압자를 시편 표면에 눌러 생기는 압입 깊이를 측정해 경도를 구

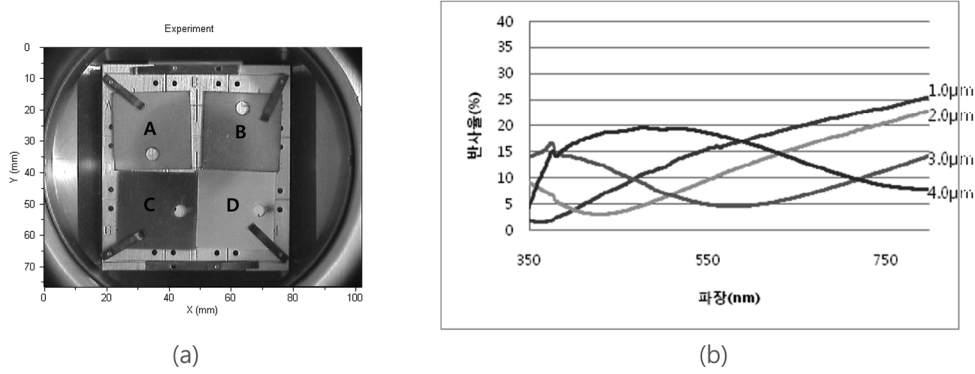


Fig. 2. (a) color change pattern and (b) measured reflectance of TiN thin film on sus304 with respect to about 1.0 μm(A), 2.0 μm(B), 3.0 μm(C), 4.0 μm(D), respectively.

하는 nano indentation 장비를 사용하였다.

그림 2(a)는 코팅두께가 약 1.0 μm(A), 2.0 μm(B), 3.0 μm(C), 4.0 μm(D)에 대한 색상변화를 현미경으로 찍은 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 처음에는 연한 금색, 시간이 지남에 따라 어두운 금색, 연보라색, 남색으로 바뀌었다.

결과 및 분석

1. 두께에 따른 색상

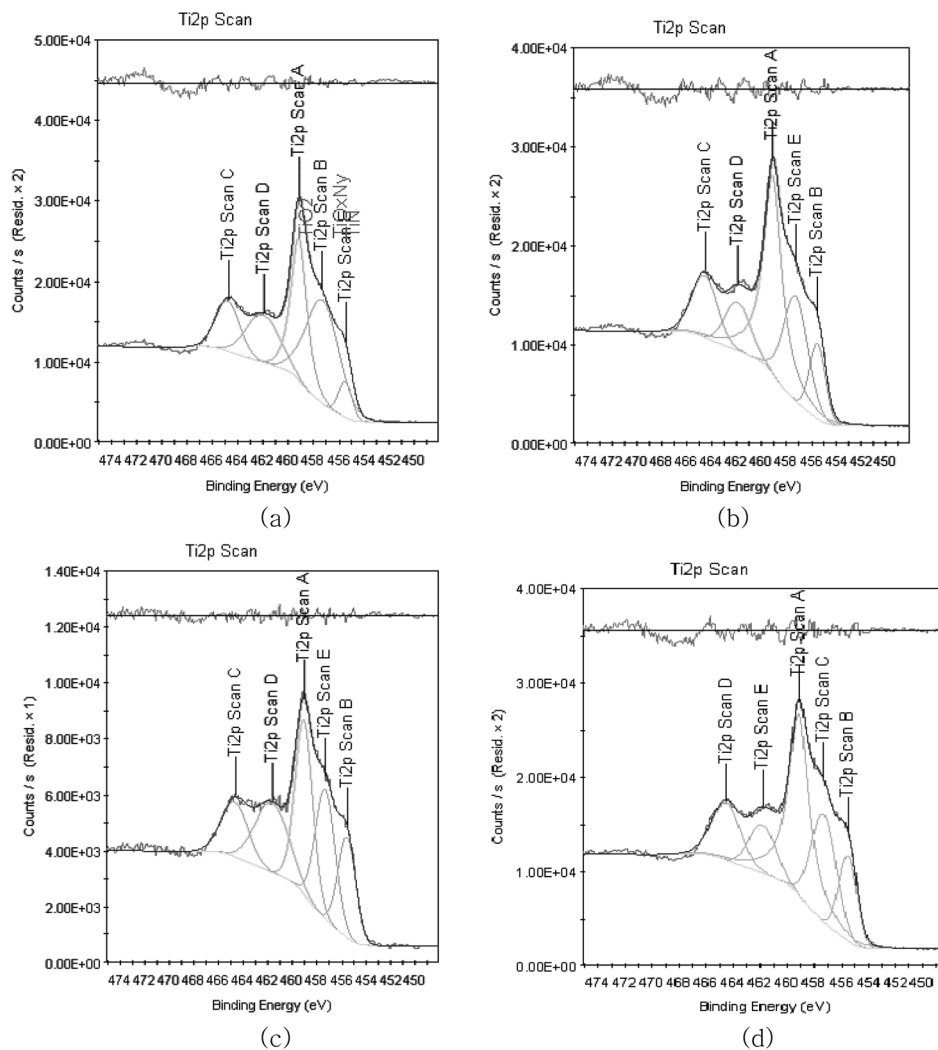


Fig. 3. High resolution XPS scans of the films of thickness (a) 1.0 μm, (b) 2.0 μm, (c) 3.0 μm, (d) 4.0 μm, respectively.

Table 1. Relative percentage of the components of high resolution Ti 2p peaks of the films of thickness (a) 1.0 μm , (b) 2.0 μm , (c) 3.0 μm , (d) 4.0 μm , respectively

Name	Peak BE	FWHM eV	At. %	SF
Ti2p Scan A	459.17	1.55	27.49	7.91
Ti2p Scan B	457.3	3.2	37.82	7.91
Ti2p Scan C	464.72	2.2	12.83	7.91
Ti2p Scan D	461.97	3	16.62	7.91
Ti2p Scan E	455.49	1.24	5.24	7.91

(a)

Name	Peak BE	FWHM eV	At. %	SF
Ti2p Scan A	459.12	1.76	42.72	7.91
Ti2p Scan B	455.52	1.51	10.43	7.91
Ti2p Scan C	464.51	2.37	13.78	7.91
Ti2p Scan D	461.89	2.3	10.34	7.91
Ti2p Scan E	(a) 457.26	2.36	22.74	7.91

(b)

Name	Peak BE	FWHM eV	At. %	SF
Ti2p Scan A	459.08	1.76	28.25	7.91
Ti2p Scan B	455.58	1.71	15.88	7.91
Ti2p Scan C	464.62	2.54	12.81	7.91
Ti2p Scan D	461.63	3.13	20.11	7.91
Ti2p Scan E	457.34	1.9	22.96	7.91

(c)

Name	Peak BE	FWHM eV	At. %	SF
Ti2p Scan A	459.17	1.8	40.49	7.91
Ti2p Scan B	455.54	1.57	12.88	7.91
Ti2p Scan C	457.33	2.19	22.74	7.91
Ti2p Scan D	464.47	2.48	13.64	7.91
Ti2p Scan E	461.82	2.23	10.25	7.91

(d)

두께에 따른 색상 변화를 좀 더 자세히 관찰하기 위해 spectrophotometer를 이용하여 반사스펙트럼을 그림 2(b)처럼 얻었다. 그림 2(a)의 (A)와 (B)에 대한 반사 스펙트럼의 차이점은 전체적으로 반사율이 약간 작아지나 보라색근처에서는 반사율이 커지는 것을 알 수 있다. 이는 눈으로 보기에는 (B)스펙트럼이 어두운 금색으로 보이나 보라색이 조금 섞여있다는 것을 알 수 있었다. 두께가 두꺼워지면 보라색근처의 스펙트럼이 많이 커짐에 따라 연한 보라색을 띠며 좀 더 두꺼워지면 남색의 스펙트럼이 커짐에 따라 남색을 나타내었다.

2. 두께에 따른 XPS curve fitting

두께에 따른 색상 변화를 분석하기 위해 TiN 박막을 XPS survey scan을 한 후 Ti 2p 스펙트럼을 자세하게 관찰하기 위해 high resolution scan을 하였다. 이 후 curve fitting에 의해서 Ti 2p 스펙트럼은 5개의 피크가 중첩된 피크를 분리하였다. 그림 3은 1.0 μm , 2.0 μm , 3.0 μm , 4.0 μm 의 두께에 대한 각각의 XPS high resolution scan과 curve fitting에 의한 5개의 피크들이다. 가장 왼쪽에 있는 피크와 왼쪽에서 두 번째 피크는 Ti 2p_{1/2}들이며, 오른쪽 3개의 피크는 Ti 2p_{3/2}에서 나온 것이다. 오른쪽 3개의 피크 중 가장 왼쪽 피크는 binding energy가 459 eV 근처로 TiO₂에서 유래되었고, 그 옆 피크는 결합에너지가 457 eV

근처로 TiO_xN_y에서 유래되었고, 마지막 피크는 결합에너지가 455.5 eV 근처로 TiN에서 유래되었다.

Curve fitting 결과, 5개에 대한 피크는 at.%가 표 1과 같이 나와 있는데 오른쪽 3개에 대한 피크는 상대적인 비율을 고려할 필요가 있어 표 2의 괄호 안에 1.0 μm , 2.0 μm , 3.0 μm , 4.0 μm 의 두께에 대한 TiO₂, TiN_xO_y, TiN의 상대적 비율을 표시해 놓았다.

이로부터 TiO_xN_y의 피크는 처음 두께에서 상대적인 비율은 54 at.%로 두께가 두꺼워짐에 따라 약 30 at.%로 줄어든 다음, 그 이후에는 거의 변화가 없다. 반면에 TiN 피크는 처음 두께에서 7 at.%로 시작해서 14 at.%, 24 at.%, 17 at.%로 점점 증가하다가 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

두께에 따른 TiN의 색상변화는 고진공에서 챔버안에 존

Table 2. Relative percentage of the components of high resolution Ti 2p_{3/2} peaks of the films of thickness (a) 1.0 μm , (b) 2.0 μm , (c) 3.0 μm , (d) 4.0 μm , respectively

	1.0 μm	2.0 μm	3.0 μm	4.0 μm
TiO ₂	27.49(39)	42.72(56)	28.25(43)	40.49(53)
TiO _x N _y	37.82(54)	22.74(31)	22.11(33)	22.74(29)
TiN	5.24(7)	10.43(14)	15.88(24)	12.88(17)

Table 3. Berkovich indenter hardness and Vickers hardness from the films of thickness (a) 1.0 μm , (b) 2.0 μm , (c) 3.0 μm , (d) 4.0 μm , respectively

	H_{IT}	H_v
1.0 μm	19.0	1763
2.0 μm	19.4	1791
3.0 μm	20.1	1854
4.0 μm	19.3	1780

재하는 산소 개스의 영향으로 TiO_xN_y , TiO_2 , TiN과 같은 세가지 화합물이 공존하므로 일어남을 알 수 있었다. 또한 TiN이 금색이며 점점 양이 증가하고, TiO_2 는 투명하므로 TiO_xN_y 가 색상변화에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 여겨졌다.

3. 색상에 따른 경도

표 3은 nano 압입 시험기로부터 얻은 경도와 이를 비커스 경도로 환산한 값이다. 여기에 사용한 nano 압입 시험기는 MTS NANO G200의 CMS(continuous Stiffness Measurement) 모듈로 압입 깊이에 따른 경도를 구했다.

박막의 비커스 경도는 약 18000[kgf/mm²]으로 TiN의 일반적인 경도보다 수치가 작은 것은 박막에 TiN, TiO_2 , TiO_xN_y 세가지 물질 섞여 있기 때문이라고 여겨졌다. 그

림 4(a)는 시료박막 두께에 대한 TiN 상대적인 비율을 나타냈으며, 4(b)는 시료박막 두께에 대한 경도를 나타냈는데, 그림에서 보는 것처럼 두 곡선의 경향은 비슷하므로 두께에 따른 경도가 점점 커지다가 줄어드는 것은 두께에 따른 TiN 양과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

결론

Magnetron의 세기를 비대칭으로 한 unbalanced magnetron sputtering 장치를 설계·제작하여 sus304모재 위에 TiN박막을 제작하였다.

두께가 두꺼워지면 처음에는 연한 금색, 시간이 지남에 따라 어두운 금색, 연보라, 남색으로 바뀐다. 두께에 따른 TiN의 색상변화는 고진공에서 챔버안에 존재하는 산소 개스의 영향으로 TiO_xN_y , TiO_2 , TiN과 같은 세가지 화합물이 공존하므로 일어남을 알 수 있었다. 또한 TiN은 금색 상이며 점점 양이 증가하고 TiO_2 는 투명하므로, TiO_xN_y 가 색상변화에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 여겨졌다.

TiN박막의 비커스 경도가 약 1800[kgf/mm²]으로 TiN의 일반적인 경도보다 수치가 작은 것은 박막이 TiN, TiO_2 , TiO_xN_y 세가지 물질 섞여 있기 때문이라고 여겨졌다. 박막두께에 따른 경도가 점점 커지다가 줄어드는 것은 두께에 따른 TiN 양과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] 강현식, “안경재료학”, 신광출판사, 서울, pp. 231-244 (2005).
- [2] 김선규, “표면공학”, 두양사, pp. 295-332(2003).
- [3] Mattox D. M., “Design consideration for ion plating” Sendia. Corp. Report. No. SC-R-65-997, (1966).
- [4] Kim N. Y., Son Y. B., Oh J. H., Hwangbo C. K., and Park M. C., “TiNx layer as an antireflection and antistatic coating for display” Surface and Coatings Technology, 128-129: 156-160(2000).
- [5] Sharma P., Sreenivas K., and Rao K. V., “Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering” J. Appl. Phys., 93(7):3963-3970(2003).
- [6] Ding X. Z., Zeng X. T., Liu Y. C., and Zhao L. R., “Effect of oxygen incorporation on structural and properties of Ti-Si-N nanocomposite coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering”, J. Vac. Sci. Technol. A24(4): 974-977(2006).
- [7] 이재철, 안성훈, “초음속 저온분사법에 의해 적층된 알루미늄 층의 재료 물성”, 한국정밀공학회지, 23(10): 88-95(2006).
- [8] 박문찬, 이종근, 주경복, 이화자, 김응순, 최광호, “UBM sputtering system에 의한 안경테용 TiN 막 제작에 있어 Oxygen 영향 연구”, 한국안광학회지, 14(1):발간예정(2009).

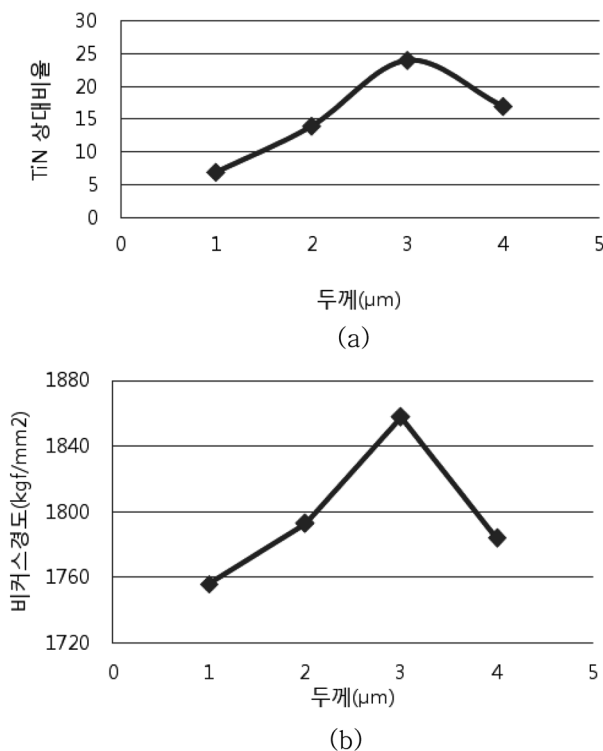


Fig. 4. Vickers hardness and TiN relative percentage from the films of thickness (a) 1.0 μm , (b) 2.0 μm , (c) 3.0 μm , (d) 4.0 μm , respectively

The Study of Color and Hardness of TiN Thin Film by UBM Sputtering System

Moon Chan Park, Jong Geun Lee* and Kyung Bok Joo**

Department of Ophthalmic Optics, Shinheung College

*Department of Digital Information Electronics, Bucheon College

**Department of Ophthalmic Optics, Chodang University

(Received January 25, 2009; Revised February 20, 2009; Accepted March 6, 2009)

Purpose: TiN films were deposited on sus304 by unbalanced magnetron sputtering system which was designed and developed as unbalancing the strength of the magnets in the magnetron electrode. The color and hardness of deposited TiN films was investigated. **Methods:** The cross sections of deposited films on silicon wafer were observed by SEM to measure the thickness of the films, the components of the surface of the films were identified by XPS, the components of the inner parts of the films were observed by XPS depth profiling. XPS high resolution scans and curve fittings of deposited films were performed for quantitative chemical analysis, Vickers micro hardness measurements of deposited films were performed with a nano indenter equipment. **Results:** The colors of deposited films gradually changed from light gold to dark gold, light violet, and indigo color with increasing of the thickness. It could be seen that the color change come from the composite change of three compound, TiO_xN_y , TiO_2 , TiN. Especially, the composite change of TiO_xN_y compound was thought to affect the color change with respect to thickness. **Conclusions:** Deposited films had lower than the value of general TiN film in Vickers hardness, which was caused by mixing three TiN, TiO_2 , TiO_xN_y compound in the deposited films. The increasing and decreasing of micro hardness with respect to thickness was thought to have something to do with the composite of TiN in the films.

Key words: UBM sputter, TiN coating, XPS, hardness