

UBM Sputtering System에 의한 안경테용 TiN막 제작에 있어 Oxygen 영향 연구

박문찬 · 이종근* · 주경복** · 이화자** · 김응순*** · 최광호****

신흥대학 안경광학과, *부천대학 디지털정보전자과, **초당대학교 안경광학과, ***(주)인텍, ****남서울대학교 교양학부
투고일(2009년 1월 25일), 수정일(2009년 2월 15일), 게재확정일(2009년 3월 6일)

목적: Magnetron의 세기를 비대칭으로 한 unbalanced magnetron sputtering 장치를 설계· 제작하고, 이 장치를 사용하여 sus304시편 위에 TiN을 코팅할 때 산소영향을 연구하고자 한다. **방법:** 코팅막의 두께를 알기 위해 실리콘 웨이퍼 위의 코팅막을 SEM으로 단면을 관찰하였고, TiN 코팅막표면의 성분을 분석하기 위하여 XPS를 사용하였으며, 표면안쪽의 성분을 관찰하기 위해 depth profile을 하였다. **결과:** XPS depth profile 데이터로부터 티타늄과 질소 뿐만 아니라 산소가 일정한 양으로 존재하며, 산소의 양은 약 65 at.%의 큰 양이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 두께에 따른 색상변화는 세 개의 피크가 모여서 형성이 된 Ti 2p_{3/2} 피크의 모양이 두께에 따라 약간 다르다는 것을 알 수 있었다. **결론:** 코팅 중에 산소가 섞여 순수한 TiN보다는 TiO₂, TiN, TiO_xN_y 세가지 조합에 의해 색이 결정되는 것을 알 수 있었다.

주제어: UBM sputter, TiN 코팅, XPS, depth profiling

서 론

1963년 D.M. Mattox에 의해 개발된 이온도금 기술은 물리적 증착법의 일종으로 모재의 표면 또는 증착층에 매우 높은 에너지를 갖는 이온들의 충돌에 의해 계면이나 코팅층이 변화되는 증착 과정을 총칭하는 것으로 밀착력, 증착층의 조직, 증착층의 밀도, 잔류응력 등에 변화를 유발시킨다. 이온도금 기술은 습식코팅법의 가장 큰 문제 중의 하나인 폐수처리에 대한 염려가 없으므로, 일본의 경우 1970년대 초 전해도금에 의한 폐수의 공해문제가 대두되었을 무렵 무공해도금법으로 도입되었다. 이온도금 기술이 우리나라에 도입된 것은 1980년대 후반이며, TiN 코팅을 이용하여 황금색 코팅으로 시계류가 이온 도금을 주도 하였으나, 현재는 시계류, 주방용품, 장식품, 절삭공구류, 치기공구, 금형 등에 쓰이고 있다^[1,2].

안경테제조업 분야에서는 1989년경부터 이온도금 설비를 도입 가동하여 시제품을 생산하였으나 코팅 막질이나 부가가치 양면에서 기대에 못 미쳤다. 코팅 막질에서는 학문적인 연구가 거의 없었으며, 부가가치 면에서는 이온도금 설비의 고가와 안경테 제조회사의 영세한 규모로 인해 기대에 못 미쳐 현재는 이온도금안경테가 생산되지 않고

있다^[3].

그러나 이온도금의 한 방법인 이온 플레이팅(ion plating) 방법에 의한 코팅 박막은 코팅층에 드롭렛(droplet)의 형성으로 코팅층의 특성을 크게 저하시키며, 미세 핀홀(pin-hole)과 같은 결함이 존재하게 되어 내식성 향상에 문제가 되고 있어 부식전위가 낮은 모재상에 코팅된 경우 부식환경에서 갈바니 접합이 이루어져 핀홀을 통한 모재의 부식을 국부적으로 촉진하게 되는 문제점을 야기되고 있다.

이로 인해 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 사용되어 지고 있다^[4]. Magnetron sputtering 방법은 타겟 표면에 평행하게 자기장을 형성시킴으로써 전자가 타겟 주위에 머무르게 함으로써 이온화를 증진시켜 높은 sputtering 속도를 이끌어낸다. 그러나 기관은 플라즈마 영역 바깥에 위치하기 때문에 박막의 미세구조를 제어하기에는 불충분하다.

이러한 제한을 극복하기 위해 최근엔 UBM(Unbalanced Magnetron) sputtering이 개발 되었다. UBM 자석은 외부 자석의 세기가 중앙에 위치한 자석보다 상대적으로 강해,

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.

자기장이 내부자석보다 외부 자석에 의해 완전히 닫혀진 구조가 아니라 일부 자기장의 방향이 기판을 향한다. 이러한 방법은 증착 속도를 증가시킬 수 있으며 반응성 금속 박막의 독특한 제품의 특성을 얻을 수 있다^{5,6}.

따라서 본 연구에서는 UBM sputter방법을 사용하여 sus304위에 TiN박막을 코팅하였고, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)의 wide survey scan과 depth profile과 high resolution scan으로 TiN박막 코팅에 있어 발생하는 산소 영향을 분석하였다.

UBM sputtering 장치제작

1. UBM cathode 제작

그림 1(a)는 Cathode에 장착되어 있는 unbalanced magnetron의 계략도이며, 위에서 본 그림을 나타낸 것이다. N극에서 S극으로 자기장이 작용하고, 면에 수직으로 전기장이 형성된다. 그리고 자석 표면에 hopping electron이 형성되고 unbalanced magnetic field가 cathode에 형성된다. 그림 1(b)는 두 종류의 영구 자석을 사용한 unbalanced magnetron의 배열과 그에 따른 자기장들을 점선으로 나타냈다.

2. UBM sputtering 장치제작

본 실험에 사용된 장치는 closed-field unbalanced magnetron sputtering 장비를 사용하였다. 그림 1에서 진공장치는 $\sim 10^{-3}$ torr의 압력은 rotary pump와 molecular booster pump로 뽑아냈었고, $\sim 10^{-6}$ torr 이하의 압력은 diffusion pump로 뽑아 base pressure를 1.0×10^{-6} torr 까지 뽑아 챔버의 압력을 유지하였다. 그리고 타겟에 공급되는 power

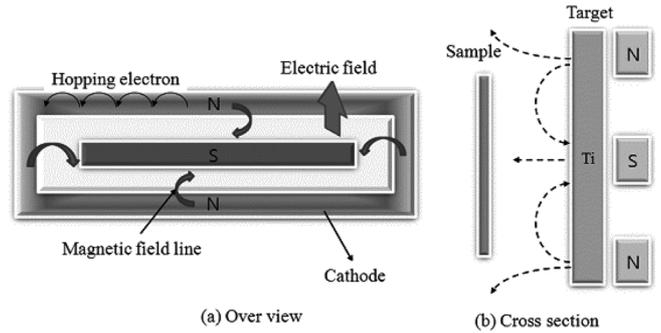


Fig. 1. Schematic of electron hopping and electric field at the surface of target in the magnetron source.

는 pulse DC power를 사용하여 플라즈마를 발생시키도록 하였으며, sample holder에 박막 코팅을 효율적으로 하도록 bias power를 인가하였다. 또한 개스는 아르곤, 질소, 산소, 아세틸렌을 연결하여 mass flow controller를 통해 개스의 유량을 조절하도록 하였다.

실험방법

시편은 현재 안경테 모재 재료로 많은 사용하는 sus304를 사용하였고, 분석하기에 편하게 20×20 mm 크기로 절단한 후, 시편위쪽은 시편 치구에 걸기 위해 지름 2 mm의 구멍을 내었다. 또한 코팅박막의 두께측정을 위해서 실리콘웨이퍼를 20×20 mm 절단하여 같은 거리에 장착하였다.

UBM sputtering 장비는 진공장치부, 배기부, 전원공급장치부, 시편가열장치부 및 시편치구부로 구성되어있다. 양극인 시편치구는 박막의 균일성을 높이기 위해 회전하도록 제작하였고, 음극인 타겟은 Ti를 사용하였으며 개스는 질소를 사용하여 TiN박막을 제작하였다.

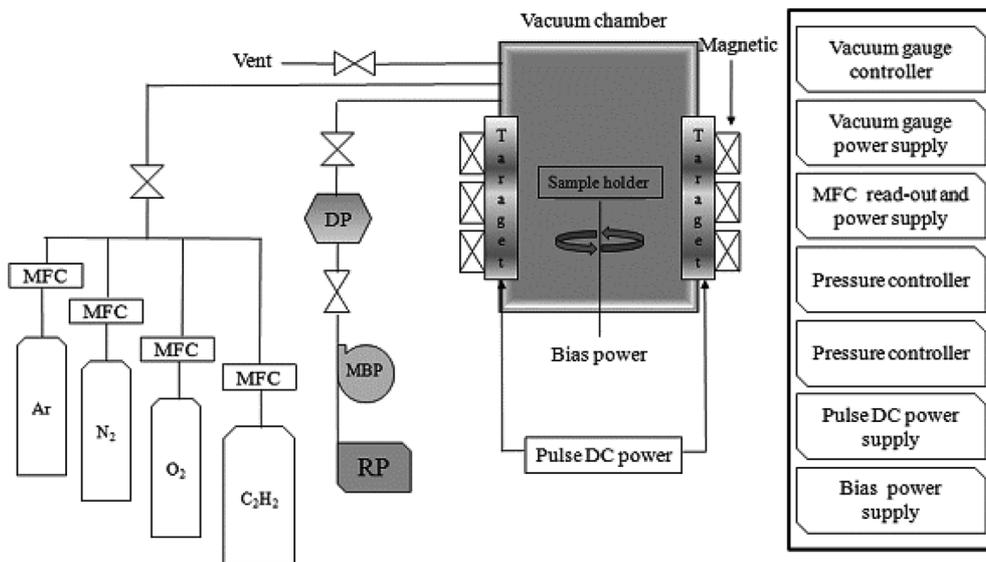


Fig. 2. Schematic diagram of the closed-field unbalanced magnetron sputtering system.

시편은 진공장치 장입 전 알코올과 아세톤 속에서 10분 간 초음파 세척을 하였다. 시편과 타겟간의 거리는 55 mm를 유지하였으며, base pressure는 1×10^{-6} torr 까지 배기한 후 아르곤 개스 175 sccm과 N₂ gas 350 sccm을 주입시키고 실온에서 pulsed DC power 750W를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 이때 working pressure는 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ torr이며, DC bias는 50V로 고정하였다. 증착 시간은 3분, 5분, 7분, 9분이며 박막두께는 약 1.0 μm , 2.0 μm , 3.0 μm , 4.0 μm 이었다.

먼저 코팅막의 두께를 알기 위해 실리콘 웨이퍼 위의 코팅막을 SEM으로 단면을 관찰하였고, TiN 박막표면의 화학성분과 결합상태를 분석하기 위하여 XPS를 사용하였으며, 표면안쪽의 화학성분을 관찰하기 위해 XPS depth profile을 하였다.

결과 및 분석

1. 하드 코팅막의 두께 및 성분과 구조

그림 3은 3분 동안 코팅한 TiN시료 단면에 대한 SEM 사진으로 배율은 15000배이다. 경계면의 아랫부분은 결정 방향이 (111)인 실리콘 웨이퍼의 단면이고 윗부분은 TiN 코팅막으로 코팅막의 두께는 약 1.0 μm 임을 알 수 있으며, SEM 사진으로부터 코팅막은 조밀하며 기둥 구조를 가짐을 알 수 있었다.

2. XPS wide survey scan

그림 4는 TiN 박막(1.0 μm)을 아르곤 개스를 사용하여 10초 에칭 후에 관찰한 XPS의 wide scan survey data이며, 표 1은 원소 피크에 대한 결합에너지와 FWHM과 at.%.를 나타내고 있다. 그림 4에서 x축은 결합에너지(eV)이며, y축은 count(arbitrary unit)이다. Ti 2p가 456eV에서, N 1s가 396 eV에서 각각 peak이 나타나며, 그 외에도 O 1s가 528 eV에서 peak 나타나고, C 1s와 argon 2p의 peak는

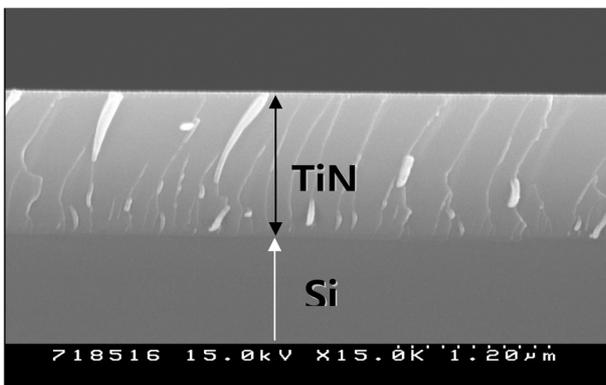


Fig. 3. SEM image of TiN film (1.0 μm) on Si wafer.

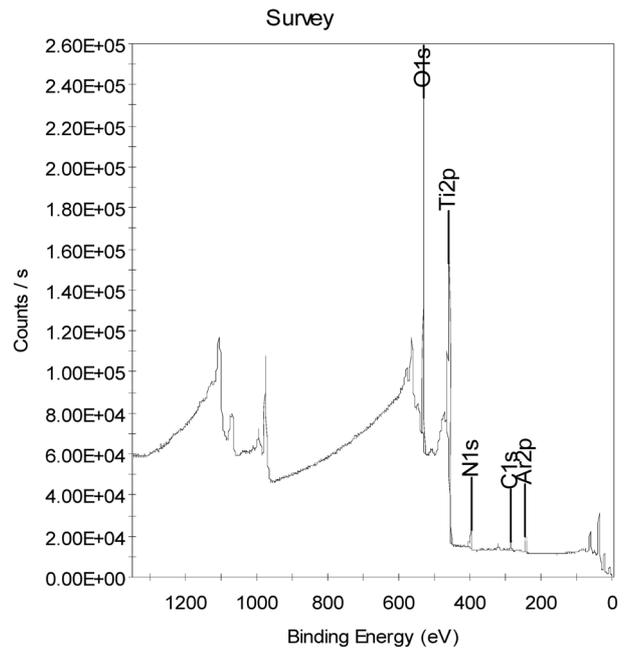


Fig. 4. XPS wide scan survey data of TiN thin film on sus304 substrate.

Table 1. Elemental ID and Quantification of TiN film (1.0 μm) on sus304 substrate

Name	Peak BE	FWHM eV	At.%	SF
O1s	531.33	3.21	58.42	2.930
Ti2p	458.76	5.56	28.08	7.910
Ar2p	243.50	4.10	2.62	3.040
N1s	398.23	3.64	6.92	1.800
C1s	285.49	1.78	3.96	1.000

285 eV와 248 eV에서 각각 나타나 보인다. 아르곤은 2.6 at.% 미량으로 스퍼터 개스인 아르곤 개스로부터 나타났으며, 탄소 역시 3.0 at.%인 미량으로 시료재질이 sus304로부터 나왔으며, 산소의 양은 58 at.%로 상당한 양이 검출되었다. 큰 양의 산소가 표면층의 TiO₂에서 나오는 것인지 아니면 시료 전체적으로 분포해 있는지 정확히 알기 위해 depth profile을 하였다.

3. depth profile

그림 5는 코팅박막 두께가 약 4.0 μm 인 TiN박막을 depth profiling한 데이터이다. 시료를 400초 동안 아르곤 개스를 사용하여 에칭하면서 깊이에 따른 성분조성비를 관찰한 것이다.

연한청색선은 O를, 청색선은 Ti를, 녹색선은 N을, 붉은색선은 C를 나타낸다. 연분홍색선은 Fe를 나타내는데, 이는 시료의 두께가 얼마인지 알기 위해 sus304의 주성분인 Fe를 입력하여 관찰하였다. C는 표면에서 약 30 at.%로 깊

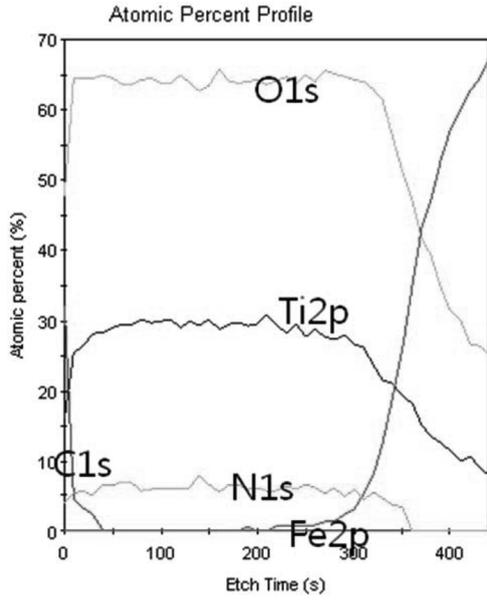


Fig. 5. XPS depth profiles of TiN film (4.0 μm) on sus304 substrate.

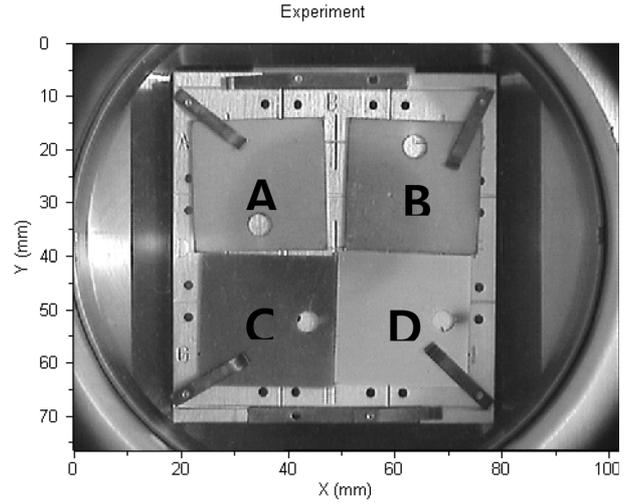


Fig. 6. Color change pattern of TiN thin film on sus304 with respect to about 1.0 μm (A), 2.0 μm (B), 3.0 μm (C), 4.0 μm (D), respectively.

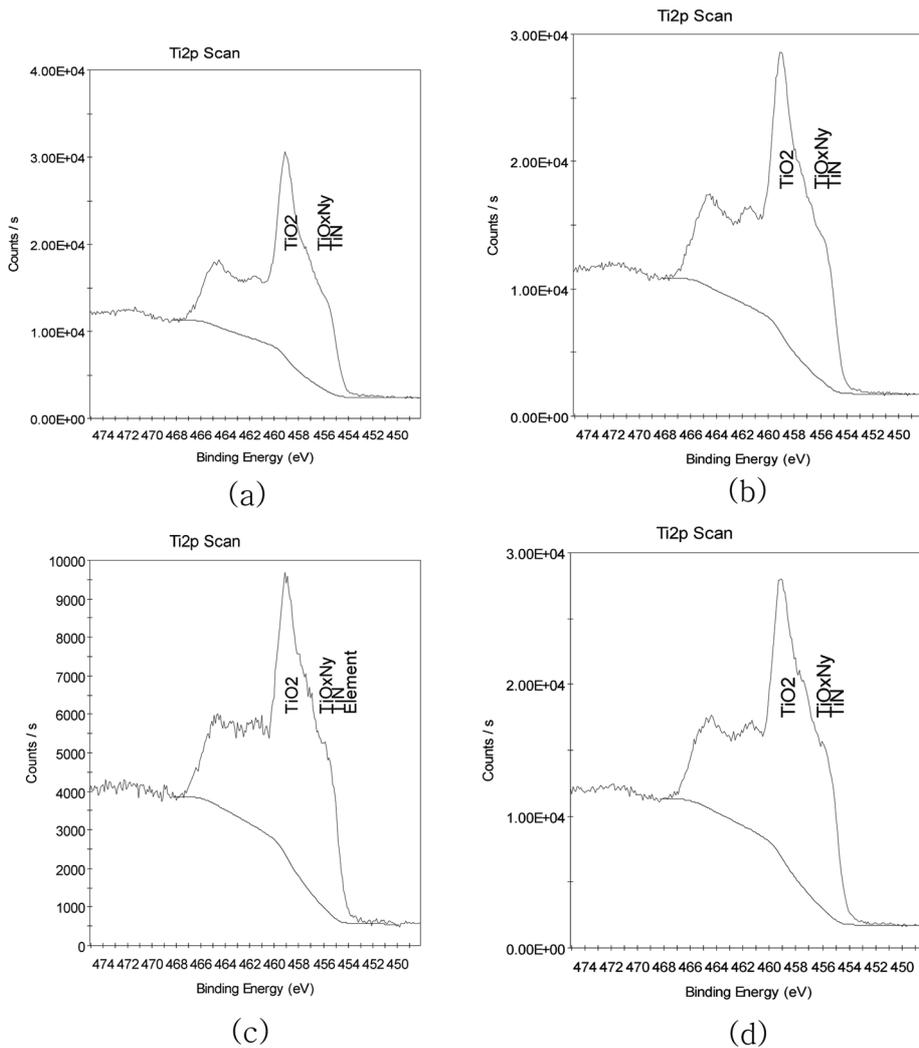


Fig. 7. Ti 2p peaks of TiN thin films on sus304 with respect to about 1.0 μm (a), 2.0 μm (b), 3.0 μm (c), 4.0 μm (d), respectively.

이에 따라 급격히 감소하며 10초 후에는 거의 0에 가까운 것을 알 수 있었다. O와 Ti와 N은 10초까지 증가 후 일정하다가 약 300초 후에 점점 감소하는 것을 알 수 있었으며, Fe는 약 300초에서 나타나다가 약 300초부터 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다.

이로부터 표면 100 nm까지는 산화물과 불순물탄소가 있음을 알 수 있었다. 그 안쪽으로 Ti와 질소 뿐만 아니라 산소가 일정한 양으로 존재하며, 산소의 양은 약 65 at.%의 큰 양이 존재한다. TiN 코팅에 있어서 산소 영향에 관한 연구가 최근에 논문^[7]에서 다루어왔으며, 그 원인으로서는 주로 base pressure에 연관이 되어있으며, 표면처리와 개스 순도에 의해서도 결정된다고 보고되어지고 있다.

4. 두께에 따른 색상변화

그림 6은 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, 연보라, 남색으로 바뀐다.

코팅시간에 따라 색상이 변하는 것을 분석하기 위해 XPS의 Ti peak의 자세하게 관찰한 것이 그림 7에 나타나 있다. 그림 7은 약 1.0 μm (a), 2.0 μm (b), 3.0 μm (c), 4.0 μm (d)에 대한 각각의 Ti 피크를 high resolution scan한 것이다. 오른쪽 큰 피크는 Ti 2p_{3/2} 피크이며, 세 가지의 피크들이 모여서 형성이 된 피크로, 자세히 관찰하며 각각의 피크의 크기와 모양이 약간 다르다는 것을 알 수 있었다. 오른쪽 세가지 피크는 그림에 표시한 것처럼 왼쪽부터 TiO₂, TiO_xN_y, TiN을 나타내는 것을 결합 에너지로부터 알 수 있었다.

이로부터 시간에 따른 색상변화는 코팅 중에 O가 섞여 TiO₂, TiN, TiO_xN_y 세가지 조합에 의해 결정된다는 여겨지며, 이에 관한 연구는 저자가 제출한 다른 논문^[8]에서 자세히 다루고 있다.

결 론

magnetron의 세기를 비대칭으로 한 unbalanced magnetron sputtering 장치를 설계·제작하고, 이 장치를 사용

하여 sus304모재 위에 TiN을 코팅하였다.

먼저 코팅막의 두께를 알기 위해 실리콘 웨이퍼 위의 코팅막을 SEM으로 단면을 관찰하였고, TiN 코팅막표면의 성분을 분석하기 위하여 XPS를 사용하였으며, 표면안쪽의 성분을 관찰하기 위해 depth profile을 하였다.

XPS depth profile 데이터로부터 티타늄과 질소 뿐만 아니라 산소가 일정한 양으로 존재하며, 산소의 양은 약 65 at.%의 큰 양이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

시간에 따른 박막 색상변화는 XPS세 개의 피크가 모여서 형성된 피크의 모양이 두께에 따라 약간 다르다는 사실로부터 알 수 있었으며, 코팅 중에 산소가 섞여 순수한 TiN보다는 TiO₂, TiN, TiO_xN_y 세가지 조합에 의해 박막의 색이 결정되는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Mattox, D. M., "Design consideration for ion plating", Sendia Corp Report No. SC-R-65-997, (1966).
- [2] 김선규, "표면공학", 두양사, 서울, pp. 295-332(2003).
- [3] 강현식, "안경재료학", 신광출판사, 서울, pp. 231-244 (2005).
- [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] Nakano, T., Hoshi, K., and Baba, S., "Effect of background gas environment on oxygen incorporation in Tin films deposited using UHV reactive magnetron sputtering", Vacuum., 83:467-469(2009).
- [8] 박문찬, 이종근, 주경복, "UBM sputtering system에 의한 TiN 막의 색상과 경도에 관한 연구", 한국안광학회지, 14(1):발간예정(2009).

Effect of Oxygen Incorporation in the Fabrication of TiN Thin Film for Frame by UBM Sputtering System

Moon Chan Park, Jong Geun Lee*, Kyung Bok Joo**, Wha Ja Lee**,
Eung Soon Kim*** and Kwang Ho Choi****

Department of Ophthalmic Optics, Shinheung College, *Dept. of Digital Information Electronics, Bucheon College,
Department of Ophthalmic Optics, Chodang University, *(Inc.) Intec,
****Department of General Education, Namseoul University
(Received January 25, 2009: Revised February 15, 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 effect of oxygen incorporation in the fabrication of deposited 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 survey spectra, the compositional depth-profile of deposited films was examined by an XPS apparatus. **Results:** From the data of XPS depth profile of films, it could be seen that the element O as well as the elements Ti and N present in the surface of the film and the relative percentage of the element O was constant at 65 at.% with respect to the depth of film. **Conclusions:** The color change with thickness of the films had something to do with the change of Ti $2p_{3/2}$ peak intensity and shape mixed of TiO_2 , TiN, TiO_xN_y compound.

Key words: UBM sputter, TiN coating, XPS, depth profiling