



직류 및 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 HfN 코팅막의 미세구조 및 기계적 물성연구

장훈, 전성용*

목포대학교 신소재공학과

Microstructure and Mechanical Properties of HfN Films Deposited by dc and Inductively Coupled Plasma Assisted Magnetron Sputtering

Hoon Jang and Sung-Yong Chun*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 58554, Korea

(Received 13 April, 2020 ; revised 27 April, 2020 ; accepted 29 April, 2020)

Abstract

For deposition technology using plasma, it plays an important role in improving film deposited with high ionization rate through high density plasma. Various deposition methods such as high-power impulse magnetron sputtering and ion-beam sputtering have been developed for physical vapor deposition technology and are still being studied. In this study, it is intended to control plasma using inductive coupled plasma (ICP) antennas and use properties to improve the properties of Hafnium nitride (HfN) films using ICP assisted magnetron sputtering (ICPMS). HfN film deposited using ICPMS showed a finer grain sizes, denser microstructure and better mechanical properties as ICP power increases. The best mechanical properties such as nanoindentation hardness of 47 GPa and Young's modulus of 401 GPa was obtained from HfN film deposited using ICPMS at ICP power of 200 W.

Keywords : Inductively coupled plasma, Inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering, Hafnium nitride

1. 서 론

HfN (Hafnium Nitride) 코팅막은 TiN, CrN, TiAlN과 같은 금속질화물과 동일한 암염구조 결정 구조를 갖고 있기 때문에 고경도, 고탄성률 및 내마모성이 요구되는 기계물성적 응용분야 뿐만 아니라 유전체 분야와 같은 전자 디바이스 응용분야에서의 활용도 주목받고 있는 실정이다[1-3]. 우수한 특성을 갖는 HfN의 결정구조는 스퍼터링법으로 제조 시 일반적으로 암염구조 δ -HfN 결정상이 얻어

진다고 보고되고 있다[4].

이렇게 다양한 응용분야에서의 활약이 기대되는 HfN 코팅막은 널리 일반적으로 사용되어온 DC (Direct Current) 및 RF (Radio Frequency) 마그네트론 스퍼터링법으로 부터 중간주파수(Mid-frequency)와 하이파워 임펄스(High-power impulse) 마그네트론 스퍼터링 등으로 발전하고 있는 실정이다[5-7]. 이렇듯 마그네트론 스퍼터법은 뛰어난 재현성과 밀착력뿐만 아니라 높은 성막속도와 낮은 기판온도에서도 코팅이 가능하기 때문에 가장 널리 사용되고 있다[8].

그러나 한편 낮은 코팅온도가 요구되는 플렉시블 디스플레이나 투명전도성 폴리머 기판용 코팅막 제조는 어렵다는 단점을 갖고 있다. 따라서 본 연구

*Corresponding Author: Sung-Yong Chun

Department of Advanced Materials Engineering, Mokpo National University
Tel: +82-61-450-2495 ; Fax: +82-61-450-2490
E-mail: sychun@mokpo.ac.kr

에서는 위와 같은 단점을 극복하기 위해 고이온화 플라즈마를 방전시켜 낮은 증착 온도에서도 전자 디바이스용 코팅이 가능한 유도결합형 플라즈마 마그네트론 스퍼터링법(ICPMS, Inductively Coupled Plasma assisted Magnetron Sputtering)에 주목하였다.

ICPMS법은 음극인 고체원료 타겟과 기판 사이에 ICP 안테나를 설치하여 ICP를 생성시키는 방법으로 플라즈마 이온화율과 이온포격(ion bombardment) 효과를 증가시켜 코팅막의 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 특히 랭뮤어 프로브(Langmuir probe)를 이용한 플라즈마 밀도 측정 결과에 따르면 ICPMS법을 이용한 경우 종래의 일반적인 dcMS (direct current magnetron sputtering) 법에 비해 플라즈마 밀도가 $10^9/cm^3$ 에서 $10^{12}/cm^3$ 로 약 1,000배 가까이 상승한다고 보고되고 있기 때문에 코팅막의 물성향상 및 제어를 위한 ICP의 응용은 앞으로 더욱 주목받을 것으로 기대된다[9].

ICP를 이용한 TiN, CrN, NbN, VN 코팅막의 제조 및 물성연구에 대한 연구는 본 연구실에서 다수 보고한 바 있으나 현재까지 조사한 바에 따르면 dcMS법과 ICPMS법으로 제조된 HfN 코팅막의 물성을 비교하거나, ICPMS법으로 코팅 중 ICP 파워 증가가 HfN 코팅막의 미세구조 및 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 관찰한 연구결과는 보고된 바 없다[10-12]. 따라서 본 연구에서는 dcMS법과 ICPMS법으로 HfN 코팅막을 제조하였고 또한 코팅 중 ICP 파워가 HfN 코팅막의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 특히 주목하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Si(100) 기판을 사용하였고, 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸알코올에서 각각 10분간 세척을 실시한 후 건조하였다. 본 실험에서는 더 체계적인 연구결과를 얻기 위해 같은 챔버와 dc 전원을 이용하여 dcMS법과 ICPMS법으로 HfN 코팅막을 각각 제조하였다. 다만 ICPMS법으로 코팅막 제조를 위해 챔버 내부에 ICP 발생을 위한 원형 안테나 코일에 RF 파워를 인가하고 ICP 파워를 변화시켰다. 보다 상세한 ICPMS 증착 방법은 기존에 발표된 연구논문에서 보고한 바 있다[1-3]. 출발원료로는 직경 3", 두께 1/4", 순도 99.995%의 Hf 타겟과 초고순도 N_2 와 Ar 가스를 사용하였고 각각의 유량은 5 sccm 과 31 sccm으로 고정하였다. 모든 코팅막은 기판 바이어스 전압은 -100 V로 고정하여 진행하였다. 증착 시 기판과 타겟 간 거리는

60 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보 분자펌프를 사용하여 챔버 초기압력을 약 1.3×10^{-3} Pa까지 배기시켰으며 진공도의 측정은 이온 게이지와 바라트론 게이지를 이용하였다. 또한 증착 전에 타겟과 기판의 세척을 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다. HfN 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰과 3차원적 모폴러지와 표면 거칠기 측정을 위해 FE-SEM (S-4800, Hitachi)과 비접촉식 AFM (Thermo-Microscope, Auto Probe CP Research) 을 이용하였다. 또한 코팅막의 밀도와 기계적 물성 측정을 위해 코팅 전후 질량 차를 이용한 겔보기밀도 측정법과 Scanning Probe Microscopy (Dimension ICON, Bruker)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

dcMS, ICPMS 장비를 이용하여 3가지 증착 조건에서 HfN 코팅막을 제조하였고 표면 및 단면의 미세구조, 3차원 모폴러지와 표면 거칠기, 경도 및 영률 등과 같은 미세구조와 기계적 특성에 대해 관찰하였다.

3.1 표면 및 단면 미세구조

dcMS와 ICPMS 장비를 이용하여 ICP 사용과 파워가 HfN 코팅막의 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 표

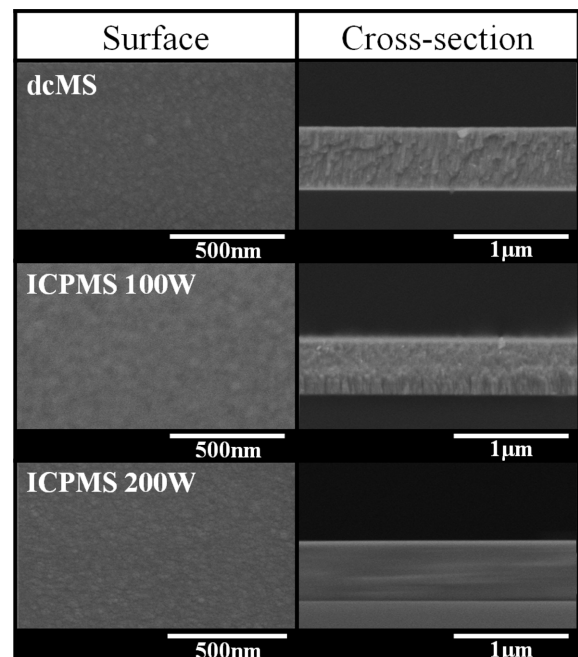


Fig. 1. Surface and cross-section FE-SEM image of HfN films deposited using dcMS and ICPMS with various ICP powers.

면과 단면사진을 그림 1에 나타내었다. dcMS법으로 제조된 HfN 코팅막의 경우 불규칙한 크기의 결정립 생성에 따른 거친 표면과 주상구조를 갖는 단면의 미세구조가 관찰된다. ICPMS법으로 ICP 파워 100 W에서 제조된 코팅막의 경우 완만한 언덕과 같은 표면과 기판 표면부터 약 200 nm 근처까지 주상구조를 갖는 단면의 미세구조가 관찰된다. 한편 ICPMS법으로 200 W 에서 제조된 HfN의 코팅막의 경우 미세한 결정립으로 구성된 표면과 주상구조가 모두 사라지고 매우 치밀해 보이는 단면의 미세구조가 관찰되었다. 이렇듯 ICPMS법의 사용과 ICP 파워는 코팅막의 미세구조 결정에 영향을 미치는 커다란 공정 변수임을 알 수 있다. 결정립의 미세화와 주상구조 감소로 치밀한 미세구조를 갖는 HfN 코팅막 제조가 가능해진 주된 원인으로 낮은 입사 에너지와 높은 이온화율이라는 장점을 갖는 ICP의 생성과 이에 따른 입자의 이동도(adatom mobility) 증가를 들 수 있다.

3.2 3차원 모폴러지 및 표면 거칠기

dcMS와 ICPMS 장비를 이용하여 ICP 사용과 파워가 HfN 코팅막의 3차원 모폴러지와 표면 거칠기에 미치는 영향을 밝히기 위해 AFM 분석을 실시하였다. 그림 2에 dcMS법과 ICPMS법으로 제조한 HfN 막의 모폴러지 결과를 나타냈다. 위 결과를 보면 ICP 사용과 파워 증가에 따라 HfN 코팅막의 표면은 매끈해짐을 알 수 있다. dcMS법으로 제조된 HfN 코팅막의 표면 거칠기 (Ra)는 15.7 nm인 반면, ICPMS법으로 ICP 파워 100 W와 200 W 에서 제조된 코팅막의 Ra는 각각 12.1 nm와 5.9 nm로 크게 감소하였다. 유사한 결정구조를 갖는 전이금속 질화물인 NbN 코팅막에서도 ICP 파워 증가에 따라 NbN 코팅막의 표면 거칠기는 최대 약 67% 까지 감소한다고 보고된 바 있다[13].

3.3 밀도

dcMS와 ICPMS 장비를 이용하여 ICP 사용과 파워가 HfN 코팅막의 치밀화에 미치는 영향을 밝히기 위해 밀도를 측정하였고 그 결과를 그림 3에 나타냈다. dcMS법으로 제조된 HfN 코팅막의 밀도는 13.04 g/cm³ 반면, ICPMS법으로 ICP 파워 100 W와 200 W 에서 제조된 코팅막의 밀도는 각각 13.19 g/cm³과 13.44 g/cm³로 증가하였다. 참고로 HfN의 이론 밀도는 13.84 g/cm³로 그림 1의 미세구조 결과처럼 ICPMS법의 사용과 ICP 파워 증가는 코팅막의 치밀화에 영향을 미치는 커다란 공정 변수임을 알 수 있다[14].

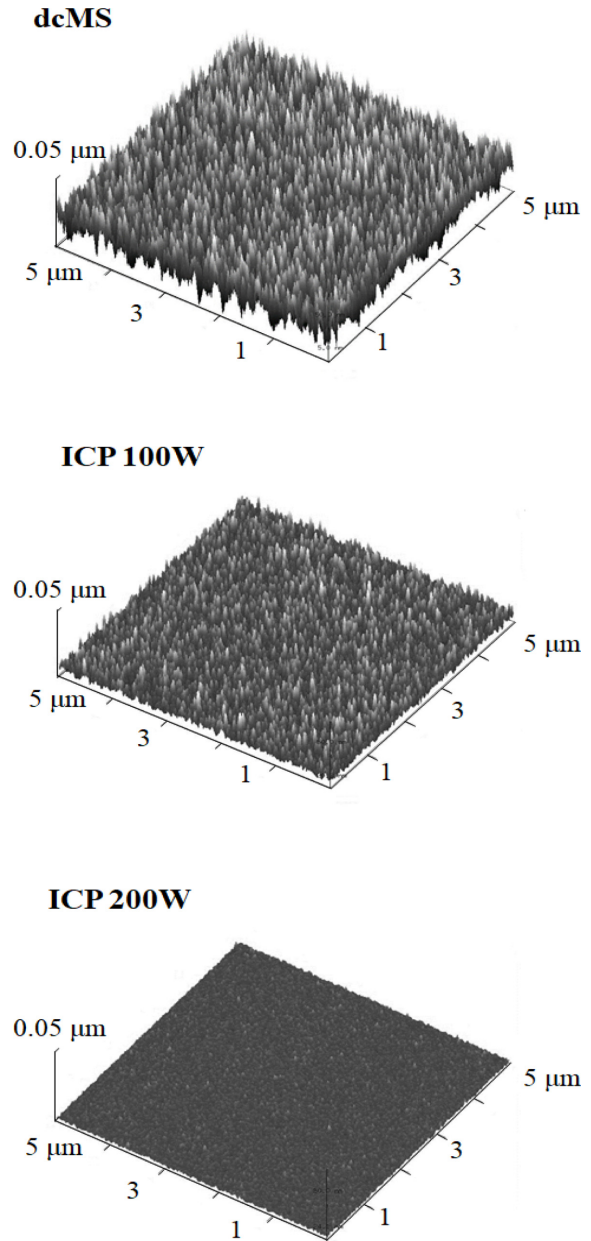


Fig. 2. AFM surface morphologies of HfN films deposited using dcMS and ICPMS with various ICP powers.

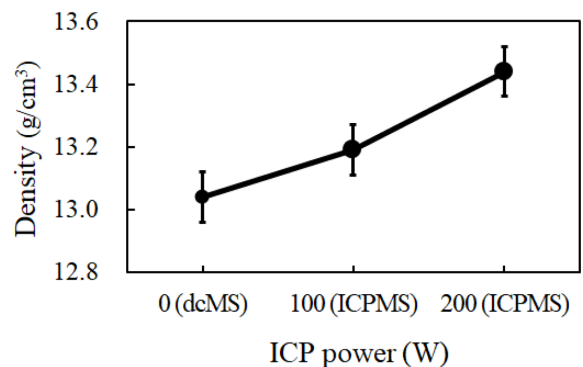


Fig. 3. The density of HfN films using dcMS and ICPMS with various ICP powers.

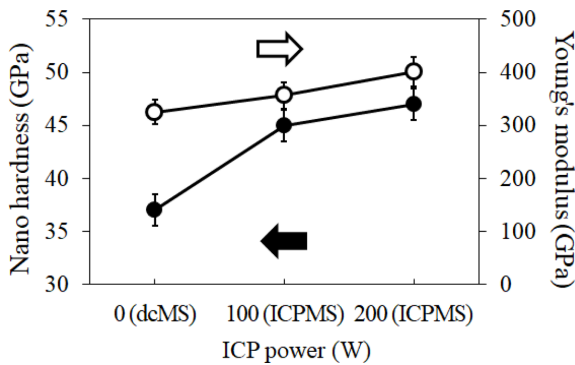


Fig. 4. The nanoindentation hardness and Young's Modulus of HfN films using dcMS and ICPMS with various ICP powers.

3.3 나노인덴테이션 경도 및 영률

dcMS와 ICPMS 장비를 이용하여 ICP 사용과 파워가 HfN 코팅막의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 나노인덴테이터 장비를 이용하여 측정하였고 얻어진 나노인덴테이션 경도와 영률 결과를 그림 4에 나타냈다. 수백 nm 이하의 두께를 갖는 얇은 코팅막의 경도 측정은 기존의 마이크로 비커스 경도계로는 불가능할 뿐만 아니라 인덴테이션 크기 효과로 인해 정밀한 측정이 매우 어려운 실정이다. 따라서 1 μm 미만의 두께를 갖는 코팅막의 정밀한 나노인덴테이션 경도 측정을 위해 압입 깊이가 얕을수록 측정된 경도 값이 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크기 효과를 배제하기 위하여 측정 위치는 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화하였다.

그림에서 알 수 있듯이 ICP 사용 및 파워 증가에 따라 얻어진 HfN 코팅막의 나노인덴테이션 경도 및 영률은 연속적으로 증가함을 확인할 수 있다. dcMS법으로 제조된 HfN 코팅막의 나노인덴테이션 경도와 영률은 각각 37 GPa, 325 GPa 이었으나, ICPMS법으로 ICP 파워 100 W와 200 W에서 제조한 HfN 코팅막의 나노인덴테이션 경도와 영률은 각각 45 GPa, 357 GPa와 47 GPa, 401 GPa 로 증가하였다. 즉 ICPMS 200 W에서 제조된 코팅막의 경도와 영률은 dcMS법으로 제조된 HfN 코팅막에 비해 약 23~27% 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 ICP 파워 증가에 따른 HfN 코팅막의 기계적 물성 향상은 코팅막의 결정립의 미세화와 밀도상승과 같은 복합적인 요소에 의해 일어났다고 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 dcMS와 ICPMS 장비를 이용하여

ICP 사용과 파워가 코팅막의 물성 변화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 3가지 조건에서 HfN 코팅막을 제조하였다. ICP 사용과 파워 증가에 따라 제조된 HfN 코팅막의 미세구조와 기계적 물성은 매우 크게 변화함을 알 수 있었다. 우선 dcMS법으로 제조한 코팅막에서는 가장 거친 15.7 nm의 Ra 표면 거칠기와 주상구조를 갖는 미세구조가, 중간의 ICPMS법으로 ICP 파워 100 W에서 제조된 코팅막에서는 12.1 nm로 표면거칠기가 감소하였고, 마지막 ICPMS법으로 ICP 파워 200 W 이상에서 제조된 HfN 코팅막에서는 5.9 nm로 가장 매끄러운 표면과 기공 없이 치밀한 미세구조가 얻어졌다. 기계적 물성인 나노인덴테이션 경도와 영률은 dcMS법으로 제조한 코팅막에서 각각 37 GPa, 325 GPa, ICPMS법으로 ICP 파워 100 W에서 제조한 코팅막에서 각각 45 GPa, 357 GPa, 그리고 ICPMS법으로 ICP 파워 200 W에서 제조한 코팅막에서 각각 47 GPa, 401 GPa로 가장 우수한 기계적 물성을 갖는 HfN 코팅막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF2019H1D8A1105567).

References

- [1] S. Y. Chun, A Comparative Study of TiN Coatings Deposited by DC and Pulsed DC Asymmetric Bipolar Sputtering. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 44(5) (2011) 179-184.
- [2] S. Y. Chun, J. W. Beak, A Comparative Study of CrN Coatings Deposited by DC and Asymmetric Bipolar Pulsed DC Sputtering. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 47(2) (2014) 86-92.
- [3] S. Y. Chun, T. Y. Lee, A Comparative Study of TiAlN Coatings Deposited by DC and Pulsed DC Asymmetric Bipolar Magnetron Sputtering. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 47(4) (2014) 168-173.
- [4] W. Lengauer, D. Rafaja, G. Zehetner, and P. Ettmayer, *Acta Materialia*, The hafnium-nitrogen system: Phase equilibria and nitrogen diffusivities obtained from diffusion couples. *Acta Materialia*, 44(8) (1996) 3331-3338.
- [5] Y. S. Fang, K. A. Chiu, H. Do, L. Chang, Reactive sputtering for highly oriented HfN film growth on Si (100) substrate. *Surf. Coat. Technol.*, 377

- (2019) 1-6.
- [6] T. Kanzawa, N. Setojima, Y. Miyata, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, Evaluation of hafnium nitride thin films sputtered from a hafnium nitride target. *Vacuum*, 83(3) (2008) 589-591.
- [7] W. Tillmanna, N. Dias, D. Stangier, M. Tolan, M. Paulus, Structure and mechanical properties of hafnium nitride films deposited by direct current, mid-frequency, and high-power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 669 (2019) 65-71.
- [8] J. Musil, J. Vlček, A Perspective of Magnetron Sputtering in Surface Engineering. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 112(1-3) (1999) 162-169.
- [9] T. H. Kim, G. Y. Yeom, A Review of Inductively Coupled Plasma-Assisted Magnetron Sputter System. *Appl. Sci. Converg. Technol.*, 28(5) (2019) 131-138.
- [10] K. Feng, Z. Li, Effect of microstructure of TiN film on properties as bipolar plate coatings in polymer electrolyte membrane fuel cell prepared by inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 544 (2013) 224-229.
- [11] D. H. Seo, S. Y. Chun, Growth Behavior of Nanocrystalline CrN Coatings by Inductively Coupled Plasma (ICP) Assisted Magnetron Sputtering. *J. Korean Ceram. Soc.*, 49(6) (2012) 556-560.
- [12] S. Y. Chun, S. Y. Lee, Effect of Inductively Coupled Plasma on the Microstructure, Structure and Mechanical Properties of VN Coatings. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 49(4) (2016) 376-381.
- [13] S. Y. Chun, Effect of Inductively Coupled Plasma on the Microstructure, Structure and Mechanical Properties of NbN Coatings. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48(5) (2015) 205-210.
- [14] D. Thorsteinsson, J. Gudmundsson, Growth of HfN Thin Films by Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering. *AIP Advances* 8 (2018) 1-14.