기판바이어스 인가에 따른 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의한 TiN 코팅

서평섭, 전성용*

목포대학교 신소재공학과

TiN Coatings by Reactive Magnetron Sputtering Under Various Substrate Bias Voltages

Pyong-Sup Seo, Sung-Yong Chun*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea

(Received December 8, 2008 ; revised December 21, 2008 ; accepted December 30, 2008)

Abstract

Reactively magnetron sputtered TiN films were deposited on Si wafers under varying bias voltage and characterized by X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy and Nanoindentation. The films deposited under an Ar + N₂ atmosphere exhibited a mixed (200)-(111) orientation with a strong (200) texture, which subsequently changed to a strong (111) texture with increasing bias voltage. The changes in texture and grain size of the TiN thin films are due to one or a combination of factors such as strain energy, surface free energy, surface diffusivity and adatom mobility. The influence of each factor depends on the processing conditions. The average deposition rate and grain size were calculated from FE-SEM images of the films indicating that the deposition rate was lower at the films deposited under bias voltage.

Keywords: Reactive magnetron sputtering, TiN coating, Substrate bias, Microstructure

1. 서 론

TiN 코팅 재료는 고경도, 내마찰 및 내마모성 등과 같은 뛰어난 물리적 특성 때문에 수많은 연구와 제가 진행되어 왔으며, 현재 각종산업분야에 응용되고 있다^{1,2)}. 이러한 TiN은 화학적으로 매우 안정할 뿐만 아니라 비교적 낮은 마찰계수를 지니고 있으며 확산층을 억제하는 배리어층으로서의 역할도 매우 우수하다. 박막 형성시의 미세구조는 표면상태와 박막의 기능적 특성을 결정하는 기본이 된다. 예를 들면 입자크기, 기공율, 막의 밀도, 충전율, 집합구조 등과 같은 미세구조 특성의 조절은 TiN 박막의 결정구조 및 기능적 응용의 신뢰도 향상을 위해 필요하다. TiN 박막 제조에 관해서는 화학기상증착법(CVD) 뿐만 아니라 마그네트론 스퍼터링, 여과 음극 아크, 이온플레이팅, 플라즈마 이온주입법

등과 같은 물리기상증착법(PVD)을 활용한 매우 광범위한 연구가 진행되고 있다^{3,4)}. 특히 마그네트론 스퍼터링을 이용한 TiN 박막의 제조 및 특성에 관한 많은 문헌들이 존재하나 TiN 박막의 증착 변수들과 기계적 특성간의 기본적인 관계에 대한 충분한 해석은 미흡한 실정이다. 일반적으로 마그네트론 스퍼터링에서 기판온도, 공정압력, 타겟파워, 기판 바이어스, 포격입자의 유속 등과 같은 증착변수들은 박막 형성 시 막의 미세구조 및 특성을 좌우한다고 알려져 있다⁵⁾. 각종 증착변수 중에서 박막의 물리적 특성은 기판에 부(-)의 바이어스 전압을 인가함으로써 변화될 수 있다. 많은 선행 연구 중에서 플라즈마 이온주입법을 이용한 바이어스 전압인가는 박막 표면의 미세구조에 영향을 미친다고 보고되고 있다. 특히 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 성막한 TiN 박막의 성장 및 제 성질에 관한 연구는 널리 보고되었으나 TiN 박막의 성막 변수와 기계적 물성간의 기본 관계에 대한 해석은 아직

*Corresponding author. E-mail : sychun@mokpo.ac.kr

불충분한 실정이다. 따라서 내마모, 마이크로 전자 디바이스 등 다양한 분야에서 나노결정구조를 갖는 TiN 박막 코팅 기술의 응용을 위해서는 적절한 공정조절을 통한 미세조직구조를 제어하는 방법에 관한 철저한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 코팅중의 기판바이어스 인가 전압 변화에 따른 TiN 코팅막의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 관찰하였다. 특히 바이어스 전압의 변화가 박막의 미세구조 및 우선 성장방위와 같은 결정구조에 미치는 인과 관계에 대해 주목하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 N-type Si(100)기판을 이용하여 10×10 mm로 시편을 제작 하였다. 시편 표면의 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸 알콜에서 10분간 세척하여 건조 후 최종 시편을 제조하였다. TiN박막은 반응성 마그네트론 스퍼터링(Reactive magnetron sputtering)법을 이용하였으며 타겟은 직경이 3인치인 순도 99.995%의 Ti 타겟을 사용하였다. 기판에 TiN 박막을 증착하기 위해서 초고순도 질소와 초고순도 아르곤을 사용하였고 Ar과 N₂ 가스의 분압조절은 MFC(Mass flow controller)에 의해 조절하였고 유량단위는 sccm으로 설정하였다.

증착 시 기판과 타겟 간 거리는 60 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. TiN 박막은 Ar과 N₂를 적절히 혼합한 분위기에서 증착하였다. 로터리 펌프와 터보펌프를 이용하여 챔버 초기압력을 1.06×10^{-3} Pa까지 도달시켰으며 진공도의 측정은 이온게이지(IG)와 바라트론게이지(MKS)를 이용하였다. 증착 전에 타겟과 기판 세척공정을 실시하였다. 타겟을 세척하기 위해 고순도 Ar을 3분간 15 sccm을 유입시켜 플라즈마 방전상태에서 타겟의 불순물 및 산화물을 제거하였고 TiN에 막의 부착력 향상을 위해 고순도 Ar을 10분간 10 sccm 유입시켜 RF 플라즈마를 이용하여 기판의 불순물 및 산화물을 제거하였다. 증착 시 인가전력, 증착시간, 기판온도를 500 W, 65 분, 300°C로 각각 고정하였으며 자세한 증착조건은 표 1에 나타내었다. 기판 바이어스 전압은 DC 전원이며 전압은 각각 0, -100, -500 V로 변화시켜 바이어스 전압에 따른 TiN박막의 성장 속도 및 특성을 관찰하였다. FE-SEM(Hitachi, S-4800)을 이용하여 시편의 표면과 단면 및 막의 두께를 측정하였다. XRD(PANalytical, X'pert Pro MRD)을 이용

Table 1. Summary of the deposition parameters

Factors	Conditions	Unit
Target power	500	W
Substrate bias voltage	0, -100, -500	V
Working pressure	0.67	Pa
N ₂ /Ar flow rate	3/10	sccm
Substrate temperature	300	°C

하여 TiN박막의 성장거동 및 우선 성장결정방위를 측정하였다. 박막의 미소경도 측정은 초정밀경도시험기인 나노인덴터(MTS System, MTS-XP)를 이용하였다. 경도는 Berkovich 다이아몬드 인덴터 팁을 이용하여 16번의 실험을 통한 평균값으로 구하였다. 나노인덴터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 10 μ m 이상을 유지하였다. 또한 모재에 영향을 끼치지 않는 범위에서 경도를 측정하기 위해 압입 깊이는 박막 두께의 10% 정도인 200 nm로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiN 박막의 미세구조

그림 1은 기판 바이어스 전압 변화에 따른 TiN 박막의 증착속도를 나타낸 것이다. 바이어스 전압 인가 시 인가하지 않은 경우 보다 증착속도(0 V, -500 V에서 각각 1.902 μ m/h, 1.736 μ m/h)가 감소함을 알 수 있다. 증착속도가 바이어스 전압에 의존하고 있음이 명확하다. 부(-)의 바이어스 전압 인가 시 낮은 증착속도가 감소하는 원인으로 강력한 리스퍼터링(resputtering)과 이온포격(ion bombardment)을 들 수 있다⁶⁾. 또한 반응성 마그네트론 스퍼터링의 경우 반응성 가스(예를 들면 N₂)가 존재하기 때문에 음극표면과 기판에서 응집 물질과 반응성 가스의 강한 상호작용을 일으킨다. 이른바 “target poisoning” 효과이다⁷⁾. 반응성 가스와의 상호작용과

Fig. 1. Growth rates of TiN films deposited under different substrate bias voltages.

Fig. 2. Surfaces and cross-sections of TiN films deposited under different bias voltages: surface (a) 0 V, (b) -100 V, (c) -500 V, cross-section (d) 0 V, (e) -100 V, (f) -500 V.

더불어 반응성 가스의 분압, 타겟 재료의 스퍼터율, 타겟의 전력밀도, 공정압력, 화합물 형성시의 저항력, 펌프의 배기능력 등이 target poisoning에 영향을 미친다. 이러한 증착변수들이 차례차례로 TiN 박막의 증착속도와 미세구조에 영향을 미친다. 바이어스 전압에 따른 TiN 박막의 증착속도 감소는 리스퍼터링, 이온포격 그리고 기판 근처에서 생성된 플라스마 이온 쉬스(sheath)에 기인한다.

그림 2는 증착 과정에서 바이어스 전압 변화가 TiN 박막의 성장에 어떠한 영향을 미치는지를 FE-SEM으로 관찰하여 비교한 결과이다. 모든 샘플에서 박막 표면에서는 피라미드 facet 형태의 TiN 입자가 관찰되었으며, 단면구조로부터 치밀한 주상구조가 기판표면부터 막 표면까지 성장하였음을 알 수 있다. TiN 박막의 두께는 바이어스 인가 전압이 증가할수록 동일한 증착시간에서 (a) 2.09 μm , (b) 2.01 μm , (c) 1.89 μm 로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 특이한 점은 평균 주상 입자크기가 바이어스 전압 증가에 따라 감소하는 경향이다.

그림 3은 FE-SEM 관찰결과로부터 주상구조를 갖는 입자의 지름방향 평균입자크기를 바이어스 전압의 변화에 따라 나타낸 것이다. 증착 중 바이어스 전압의 증가에 따라 평균 주상구조의 입자크기가 바이어스를 인가하지 않은 경우 80 nm, -500 V의 바이어스 전압을 인가한 경우 65 nm로 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 부(-)의 바이어스 전압이 증가하면, 증착 중 기판에 도달하는 이온에너지가 증가한다고 알려져 있기 때문에 보다 치밀한 미세구조

Fig. 3. Columnar grain sizes of TiN films deposited under different substrate bias voltages.

를 갖는 TiN 코팅이 가능해 졌다고 사료된다.

3.2 TiN 박막의 결정구조

천이금속 질화물을 증착 시 화학량론적 조성을 갖는 질화물 뿐만 아니라 비화학량론적인 조성의 상도 많이 혼재하여 생성된다고 알려져 있다⁸⁾. 예를 들면, TiN의 Ti_2N 상은 TiN의 대표적인 비화학량론적 화합물이다. 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 제작한 질화물의 성막결정 구조는 공정 조건에 따라 달라진다. B1 NaCl 구조를 가진 단일 위상 TiN 박막을 제조하기 위해서는 질소 분압, 전력 밀도, 기판바이어스, 기판온도 등과 같은 증착변수의 조절이 필요하다.

그림 4는 바이어스 전압에 따른 TiN 박막의 X선 회절패턴의 결과이다. 모든 TiN 박막시료에서 (111)면과 (200)면으로 배향된 X선 피크가 관찰되고 있

Fig. 4. XRD patterns of TiN films deposited under different substrate bias voltages: (a) 0 V, (b) -100 V, (c) -500 V.

다. 그림 4의 (a)와 (b) 같이 바이어스 전압이 0 혹은 -100 V 인가하여 제작한 TiN 박막의 우선 성장방위는 (200)면이나 바이어스 전압이 -500 V인 경우(그림 4(c)), (111)면이 우선 성장방위가 됨을 알 수 있다.

TiN박막 성장은 변형에너지(strain energy)가 가장 낮은 (200)면과 표면에너지가 가장 낮은 (111)면 중에서 계의 총 에너지를 낮추는 방향으로 성장할 것으로 예상할 때 본 연구에서 증착된 TiN 박막은 바이어스 전압이 증가함에 따라 이온 포격에 의한 변형에너지가 증가하여 (200)면의 성장이 감소되고 이 변형에너지를 감소시키기 위해 (111)면으로 우선 성장하였음을 알 수 있다⁹⁾. TiN 코팅을 적용한 공구강의 마모저항이 (111) 우선 배향성을 지닌 박막일 경우, 가장 큰 값을 보이는 결과를 감안하면, 바이어스 전압이 -500 V일 때, 가장 적합한 코팅 조건이라 생각된다.

특이한 점은 바이어스 전압의 증가에 따라 (111) 및 (200) 피크의 폭이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 그림 2에서의 미세구조 결과와 매우 일치하고 있는데, 바이어스 전압 인가에 따라 TiN 박막의 미세 결정화가 진행됨을 알 수 있다.

그림 5는 TiN 박막의 바이어스 전압변화에 따른 texture coefficient를 X선 회절 분석결과로부터 구한 결과이다.

$$\text{Texture coefficient}(T) = I(hkl) / [I(111) + I(200)]$$

바이어스 전압의 증가에 따라 (111)/(200) texture coefficient(조직계수 혹은 강도 비)가 증가함을 알 수 있다. 바이어스 전압이 -500 V인 경우, 바이어스 전압을 인가하지 않은 경우와 비교하여 (111)면의 texture coefficient가 증가했음을 알 수 있다. 바이어스 전압증가에 따라 TiN 박막의 우선성장 방

Fig. 5. Texture coefficients of TiN films deposited under different substrate bias voltages.

위가 (200)면으로부터 (111)면으로 변화한 가장 중요한 이유로 바이어스 인가에 따른 이온 포격 효과의 증가를 들 수 있으며 이온포격효과는 TiN박막의 표면에너지를 감소시켜 특히 (111) 면으로 우선 성장했다고 사료된다. 우선성장방위가 (200)에서 (111)으로 전환되는 본 논문의 결과는 기 보고된 연구결과^{10,11)}와 잘 일치하고 있는데 이들은 기관바이어스에 펄스전원을 이용하였고 펄스주파수와 duty의 증가에 따라 특히 이온포격효과가 증가한 것이 (200)에서 (111)으로 texture 전환의 주된 요인이라고 설명하고 있다.

TiN 박막의 texture coefficient 결과로부터 바이어스 전압에 의해 박막의 우선결정배향성이 좌우됨이 명확하다. 막 성장 도중 표면에너지와 변형에너지 간의 경쟁은 우선 선호하는 방위로의 변화를 좌우하게 된다.

3.3 TiN 박막의 나노인덴테이션

앞에서 언급했듯이 이온포격은 코팅의 미세구조, 집합조직, 잔류응력과 기계적 성질 등에 뚜렷한 영향을 미친다. 코팅재료의 강도는 화학조성 이외에 압축응력, 입자의 크기 및 결함밀도 등에 의해 주로 좌우된다. 본 실험 결과에서 박막의 경도는 크게 입자의 크기와 잔류응력에 지배적인 영향을 받고 있다¹²⁾.

그림 6은 기관 바이어스 변화에 따른 TiN 박막의 나노인덴테이션 결과를 나타낸 것이다. 측정된 경도는 바이어스 전압에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 강도 증가의 원인으로는 여러 요인들이 알려져 있다. 일반적으로 바이어스 전압을 적용하게 되면 기관 근처에서 전기장의 변화로 말미암아 기관 음극 쪽으로 진입하는 입자들의 flux나 에너지 상태가 변화하게 된다. 본 실험의 경우 기관 바이어스 전압이 인가되지 않은 경우에는 불순물인 산소의 혼입, 인장응력 상태 등으로 인해 낮은 경

Fig. 6. Variations of nanoindenter hardness of TiN films deposited under different substrate bias voltages.

도를 나타내다가, 바이어스 전압의 인가에 따라 가속된 이온 및 원자들이 기판에 포격 및 도착하게 된다. 이때 타겟 및 이온 종에 따라 상이하나 일반적으로 기판바이어스 전압이 -500 V 부터 -1 kV 사이에서 resputtering yield는 증가한다고 알려져 있다^{13,14}). 따라서 본 연구에서 얻어진 TiN박막의 나노인덴테이션 강도 증가의 주된 원인은 바이어스 전압증가에 따른 입자사이즈의 감소와 우선 성장배위의 변화 뿐만 아니라 기공과 챔버 내 잔존하는 산소와 같은 불순물의 막내 혼입방지 및 이에 따른 밀도증가에 따라, 박막의 조직은 치밀해 지고 압축 잔류응력이 증가함으로 인해 박막의 경도가 증가한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 바이어스 전압에 따른 TiN 박막의 미세구조와 결정학적 특성의 변화를 조사하였다.

1. X선 회절분석 결과 TiN 박막의 결정구조적 특징은 바이어스 전압의 인가 유무와 상관없이 모두 (111), (200)면으로 배향된 피크가 관찰되었다. 그러나 바이어스 전압의 증가에 따라 TiN 박막은 (200) 우선 방위에서 (111)우선 방위로 변화하였다.

2. 증착된 TiN 박막의 미세구조는 표면에서는 피라미드 모양의 결정립을 단면에서는 치밀한 주상구조를 나타내었다.

나노결정질 주상입자의 크기는 바이어스 전압의 증가에 따라 감소하였다.

3. 막의 나노인덴테이션 강도는 바이어스 전압의 증가에 비례하여 상승하였으며, 특히 바이어스 전압이 -500 V 일 때 가장 높은 강도 값을 나타내었다. TiN 박막 증착 시 바이어스 전압의 적용으로 향상된 박막의 특성은 리스퍼터링 및 이온포격 효과 때문이다.

후 기

본 논문은 2008학년도 목포대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. C. H. Ma, J. H. Huang, H. Chen, Surf. Coat. Tech., 200 (2006) 3868.
2. L. W. Ma, J. M. Cairney, Hoffman, P. R. Monroe, Thin Solid Films, 515 (2007) 3190.
3. C. S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov, J.E. Greene, J. Appl. Phys., 93(10) (2003) 6025.
4. M. K. Lee, H. S. Kang, W. W. Kim, J. S. Kim, W. J. Lee, J. Mater. Res., 12(9) (1997) 2393.
5. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, J. Vac. Sci. Tech., 21 (2003) S117.
6. S. Y. Chun, J. Kor. Phys. Soc., 52 (2008) 1227.
7. I. Safi, Surf. Coat. Tech., 203 (2000) 127.
8. M. K. Lee, W. W. Kim, S. J. Kim, C. K. Lee, Y. S. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 33 (2000) 2.
9. P. H. Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil, C. Mitterer, Thin Solid Films, 151 (2002) 415.
10. R. Chandra, A. K. Chawla, D. Kaur, P. Ayyub, Nanotechnology, 3053 (2005) 16.
11. P. J. Kelly, T. Braucke, Z. Liu, R. D. Arnell, E. D. Doyle, Surf. Coat. Tech., 774 (2007) 202.
12. J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering, Institute of Physics and Publishing, London (2001) 401-402.
13. M. Ohring, Materials Science of Thin Films, Academic Press, New York (2002) 614.
14. M. Sugawara, Plasma Etching, Oxford University Press, New York (1998) 185-186.