빗각 증착으로 제조된 TiN 박막의 특성

정재훈, 양지훈*, 박혜선, 송민아, 정재인

포항산업과학연구원 융합소재연구본부

Properties of TiN Films Fabricated by Oblique Angle Deposition

Jae-Hun Jung, Ji-Hoon Yang*, Hye-Sun Park, Min-A Song, Jae-In Jeong

Hybrid Materials Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology,
Pohang 790-330, Korea

(Received June 26, 2012 ; revised June 28, 2012 ; accepted June 28, 2012)

Abstract

Oblique angle deposition (OAD) is a physical vapor deposition where incident vapor flux arrives at non-normal angles. It has been known that tilting the substrate changes the properties of the film, which is thought to be a result of morphological change of the film. In this study, OAD has been applied to prepare single and multilayer TiN films by cathodic arc deposition. TiN films have been deposited on cold-rolled steel sheets and stainless steel sheet. The deposition angle as well as substrate temperature and substrate bias was changed to investigate their effects on the properties of TiN films. TiN films were analyzed by color difference meter, scanning electron microscopy, nanoindenter and x-ray diffraction. The color of TiN films was not much changed according to the deposition conditions. The slanted and zigzag structures were observed from the single and multilayer films. The relation between substrate tilting angle (α) and the growth column angle (β) followed the equation of $\tan\alpha = 2\tan\beta$. The indentation hardness of TiN films deposited by OAD was low compared with the ones prepared at normal angle. However, it has been found that H^3/E^2 ratio of 3-layer TiN films prepared at OAD condition was a little higher than the ones prepared at normal angle, which can confirm the robustness of prepared films.

Keywords: Oblique angle deposition, Cathodic arc deposition, TiN films, Indentation hardness

1. 서 론

질화티타늄(titanium nitride; TiN)은 뛰어난 물리적 특성과 인체에 무해한 특성을 가지고 있어 생체 재료나 내부식 및 내마모 재료의 코팅에 널리 응용되고 있으며, 미려한 색상 구현을 통해 미적 기능성 향상을 위한 표면처리 분야에도 적용되고 있다¹⁻³⁾. TiN 박막의 제조에는 물리증착 및 화학증착 방법이 주로 이용되고 있으며 물리증착 방법 중 음극 아크 증착(cathodic arc deposition) 방법은 타 공정 에 비해 높은 이온화율과 에너지를 가지고 있어 박막과 기판 사이의 밀착력이 좋고, 박막이 치밀하며

증착 속도가 빠르다는 장점이 있다⁴⁾. TiN 박막의 특성 향상을 위해 지금까지는 주로 질소 가스 유량이나 바이어스 전압 그리고 기판온도와 같은 공정 변수 제어를 통한 연구가 지배적이었으나 이들 공정변수만으로는 다양한 특성을 동시에 만족시키는 결과를 도출하는데 한계가 있다.

공정 및 증착 변수 외에 박막의 조직을 제어하는 방법으로 빗각 증착(oblique angle deposition; OAD) 기술이 있다. OAD 방법은 타겟(증발원)에 대해서 기판을 평행하게 배치하는 일반적인 코팅방법과는 달리 기판의 수직성분과 타겟의 수직성분이 이루는 각도가 0° 이상이 되도록 조절하여 기판을 기울인 상태로 코팅하는 방법을 말한다. OAD 방법을 이용하면 기판으로 입사하는 증기가 초기에 생성된

*Corresponding author. E-mail : jhyang72@rist.re.kr

핵(seed)에 의해 shadowing이 발생하면서 증기가 수직으로 입사하는 normal 증착과는 다른 형상의 성장 조직을 만들어지게 된다. 최근에는 OAD 방법을 이용하면서 기판을 회전시키는 소위 스킴각 증착(glancing angle deposition; GLAD) 방법을 이용하여 기울어진 기둥 조직은 물론 나선형 기둥, 지그재그(zigzag) 구조 등 다양한 인위적인 구조의 형성이 가능하여 그 응용을 넓혀가고 있다⁵⁻⁸⁾.

일반적으로 OAD 방법에 의해 성장 조직이 변하기 위해서는 고진공 공정이 필요한 것으로 알려져 있다⁶⁾. 이는 저진공에서 증착이 이루어질 경우 용기 내에 존재하는 분위기 가스에 의해 증기가 산란되어 shadowing 효과가 사라지기 때문이다. 따라서 지금까지는 주로 10^{-4} torr 이하에서 공정이 가능한 전자빔이나 저항가열원에 의한 증착 실험이 주를 이루었다.

본 연구에서는 OAD 방법을 적용하면서 음극 아크증착을 이용하여 TiN 박막을 제조하고 그 특성을 비교하였다. OAD 방법을 이용한 단일층의 박막은 기판과의 거리 차이로 인해 기판의 부위에 따른 두께 편차가 발생하게 된다. 이를 해결하기 위해 각도를 완전히 반대로 하여 2층 이상을 제조함에 의해 두께 편차를 줄인 다층의 형태로도 박막을 제조하였다. 다층의 경우는 제1층을 $+45^\circ$ 에서 제조하였다면 제2층은 기판의 기울어진 각도를 반대로 하여 -45° 에서 제조하고 제3층은 다시 $+45^\circ$ 에서 제조하는 식으로 박막을 제조하였다. 이렇게 제조된 TiN 박막은 미세조직 변화와 함께 색상변화 및 박막 조직의 배향성을 분석하였고, 경도와 탄성계수 등의 물성을 평가하고 증착조건에 따른 차이를 비교하였다.

2. 실험장치 및 방법

TiN 박막은 아크 소스가 장착된 아크증착 시스템을 이용하여 제조하였다. 본 연구에서 사용된 아크 증착 시스템의 개략도는 그림 1과 같다.

Fig. 1. Schematic diagram of arc deposition system.

아크증착 시스템은 아크 소스와 시편 홀더, 가스 주입구, 시편 가열장치 그리고 배기 장치로 구성되어 있고, 아크 소스에는 지름이 120 mm이고 순도 99.5%인 Ti 타겟이 부착되어 있다. 시편과 타겟 간의 거리는 30 cm이고 시편은 양방향으로 각도를 조절할 수 있는 기판홀더에 장착되어 -90° 부터 $+90^\circ$ 까지 위치 조절이 가능하다. 시편은 알코올과 아세톤으로 초음파 세척 된 냉간압연강판(이하 강판)과 스테인리스 강판(이하 SUS 강판)을 사용하였다. 세정이 끝난 시편은 진공용기에 장착하고 10^{-6} torr 이하로 배기한 후에 아르곤 가스를 진공용기 내에 주입하여 7×10^{-4} torr의 압력에서 아크소스에 70 A의 아크 전류를 발생시키고 시편에 -400 V의 직류 전압을 인가하여 5분간 청정을 실시하였다. 시편 청정이 끝나면 시편에 인가되었던 전압을 차단하고 질소 가스를 진공용기 내에 주입하여 TiN 박막을 제조하였다.

표 1에 시편번호 및 코팅조건을 나타내었다. 아르곤 가스와 질소 가스의 유량은 40 및 32 sccm으로 고정하였다. 비교를 위해 각도를 조절하지 않은 시편 3개를 제조하되 바이어스 및 기판온도를 변화시켜 제조하였다. OAD 시편은 45° 의 각도에서 단일 및 3층으로 이루어진 다층막을 제조하였고, 상

Table 1. Experimental conditions of TiN films prepared d by cathodic arc deposition

No.	Ar (SCCM)	N ₂ (SCCM)	Temp. (°C)	Bias (V)	Oblique angle (°)	Remarks
1	40	32	R.T.	No	0	
2	40	32	R.T.	100	0	
3	40	32	200	No	0	
4	40	32	R.T.	No	$+45^\circ$	OAD (Single Layer)
5	40	32	R.T.	No	$+45^\circ$	OAD (Multi Layer)
	40	32	R.T.	No	-45°	
	40	32	R.T.	No	$+45^\circ$	

온 및 바이어스를 인가하지 않은 조건에서 제조하였다.

TiN 박막의 색상변화는 색차계(color difference meter)를 이용하여 분석하였고, 표면과 단면 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 사용하여 관찰하였다. TiN 박막의 결정 구조는 x-선 회절기(X-ray diffraction; XRD)를 이용하여 분석하였으며 경도(hardness) 및 탄성계수(modulus)는 nanoindenter로 측정하였다⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

TiN 박막을 제조한 후 우선 색차계를 이용하여 시편에 따른 색상 변화를 관찰하였다. 그림 2는 색차계를 이용하여 TiN 박막의 색차를 분석한 결과를 보여주는 그래프이다. 여기서 L^* 값은 명도(brightness; 0-100)를 나타내며, a^* 는 green-red line(redness; 붉은색의 정도)의 값을 b^* 는 blue-yellow line(yellowness; 노란색의 정도)의 값을 나타낸다. 그래프에서 볼 수 있듯이 L^* , a^* , 그리고 b^* 값의 미세한 차이는 있었지만 공정변수 변화에 따른 TiN 박막의 색상 변화는 크지 않았다. 색상 비교를 위해 표준시편으로 금 박막을 제조하여 L^* , a^* , 그리고 b^* 값을 측정하고 그림 2의 그래프에 점선으로 표시하였다. 금 박막의 L^* , a^* , b^* 값은 각각 88.1, 10.83, 그리고 40.43으로 측정되었다. TiN 박막의 경우 금에 비해 L^* 와 a^* 는 조금 작은 값을 보였으며 b^* 는 조금 크게 나타났다. 이로부터 본 연구에서 제조한 TiN 시편은 금에 비해 명도는 낮고 조금 더 노란색에 가까운 색상을 보이는 것으로 나타났다.

그림 3은 TiN 박막의 표면과 단면의 형상을 SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. TiN 박막의 표면 사진을 보면 다수의 거대입자(macro particle)가 존재

Fig. 2. Change of L^* , a^* , b^* value of TiN films.

Fig. 3. Surface and cross sectional SEM images of TiN films.

하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 거대입자는 아크 공정에서 일반적으로 관찰되는 현상이다¹⁰⁾. 이러한 거대입자의 수와 크기는 증착 조건이 변하더라도 크게 달라지지 않음을 알 수 있었으며, TiN 박막 표면에 존재하는 거대입자로 인해서 정확하게 표면 거칠기를 측정하는 것이 어려웠다.

각도를 조절하지 않고 코팅한 TiN 박막은 상온에서 -100 V의 전압을 인가하여 제조한 2번 시편이나 기판의 온도를 200°C로 하여 제조한 3번 시편 모두 미세구조에는 큰 차이를 보이지 않으며 물리 증착으로 제조된 박막에서 전형적으로 관찰되는 주상정 조직이 기판에 수직인 방향으로 성장하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 OAD를 이용하여 코팅한 4번 시편은 일정한 각도로 기울어진 주상정의 조직이 뚜렷하게 나타나고 있다. 3층으로 제조한 5번 시편은 지그재그 구조가 선명하게 나타나고 있다. 4번이나 5번과 같이 기울어진 형태의 성장 조직이 나타나는 이유는 시편의 각도를 조절함에 의해 shadowing에 의한 증기의 도달 방향이 달라지기 때문이며 궁극적으로 박막의 성장 양태가 달라지고 있음을 의미한다.

그림 4는 빗각의 각도 증가에 따른 성장 조직의 변화를 관찰하기 위해 각도를 변화시켜 제조한 TiN 박막의 단면 SEM 사진이다. 그림 4에서 빗각의 각도가 증가함에 따라 기판의 수직 성분분에 대해서 성장 조직의 기울기가 커지는 것을 알 수 있다. TiN 박막 조직의 기울기는 빗각의 크기 보다는 작은 각도로 기울어지는데 이는 증착 초기 생성된 핵이 성

Fig. 4. Change of growth morphology according to the oblique angle.

Fig. 5. XRD data of TiN thin films.

장하여 입사 증기를 shadowing할 때 입사각 보다는 작은 각도로 성장하도록 유도하기 때문인 것으로 알려져 있다⁶⁾. Nieuwenhuizen 등에 따르면 입사 각도와 성장 조직의 각도는 $\tan\alpha = 2\tan\beta$ 의 관계가 있다는 실험식을 보고하였다¹¹⁾. 여기서 α 는 증기의 입사 각도이고 β 는 성장 조직의 기울기를 나타낸다. 본 연구의 결과도 Nieuwenhuizen 등이 보고한 식과 유사한 결과를 나타내었다. 증기의 입사각, 즉 빔각의 크기가 증가할수록 박막의 표면 거칠기가 증가한다는 보고가 있지만 TiN 박막의 SEM 사진에서 표면 거칠기의 주목할 만한 변화는 관찰되지 않았다¹²⁾.

그림 5는 TiN 박막의 결정성을 분석한 XRD 결과이다. OAD를 적용하지 않고 코팅한 TiN 박막은 (111)면과 (200)면의 피크 강도가 비슷하거나 (111)면의 피크 강도가 큰 반면, 빔각으로 코팅한 TiN 박막은 (111)면의 피크보다 (200)면의 피크 강도가 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 경향은 단층은 물론 다층에서도 유사하게 나타났다. 이로부터 OAD 방법에 의해 결정성장 방위의 제어가 가능함을 알 수 있다.

OAD 방법을 이용한 TiN 박막의 구조 변화가 물성에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위해서 nanoindenter를 이용하여 경도와 탄성계수를 측정하였다.

Fig. 6. Change of hardness (a) and modulus (b) of TiN films.

그림 6은 TiN 박막의 경도(a)와 탄성계수(b)의 측정결과를 보여 주는 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 대부분의 TiN 시편의 경도가 25 GPa 이상인 것을 확인할 수 있으며, 시편에 100 V의 전압을 인가한 경우와 기판 온도를 200°C로 유지한 상태에서 제조한 TiN 박막은 경도가 30 GPa 근처까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.

OAD로 코팅한 단층의 TiN 박막은 경도가 24.8 GPa로 가장 작은 값을 보였고 탄성계수는 323.1 GPa로 기준시편((1)번 시편)에 비해 다소 감소하는 것으로 나타났다. 한편, OAD로 코팅한 3층의 TiN 박막은 경도의 경우는 (1)번 시편과 유사한 값을 보였으나, 탄성계수는 (1)번 시편보다 작은 값을 보였다.

TiN 박막을 비롯한 경질박막은 경도가 높아지면

Fig. 7. H^3/E^2 ratio of TiN films.

탄성계수도 같이 증가하여 응력에 의한 박막의 박리나 탈락 현상이 발생하고 따라서 박막의 수명이 현저히 저하되는 경우가 있다. 이 때문에 박막의 수명과 관련된 신뢰성 지수를 따로 정의하여 이용하고 있는데 그 지수는 보통 H^3/E^2 의 계산 값을 이용한다. 여기서 H는 경도이고 E는 탄성계수이다.

그림 7에 그림 6에서 측정된 경도와 탄성계수로 부터 신뢰성 지수를 계산하고 그 값을 그래프로 나타내었다. 3층으로 이루어진 다층의 TiN 박막이 낮은 탄성계수 값으로 인해 0.19의 가장 높은 신뢰성 지수를 보였다. 이는 다층의 TiN 박막에 형성된 기울어진 column 조직이 박막의 응력을 완화시켜 나타난 현상으로 판단된다.

본 연구를 통해 음극 아크증착 공정에서도 빗각 증착을 이용하면 박막의 구조변화는 물론 박막의 물성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 경도와 신뢰성 지수를 동시에 증가시킬 수 있는 가능성을 보여주는 것이다.

4. 결 론

음극 아크증착 장치에서 빗각 증착 방법을 이용하여 단일 및 다층의 TiN 박막을 제조하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiN 박막의 색상은 기판온도나 바이어스 전압 또는 빗각 증착 조건에 관계없이 큰 차이를 보이지 않았고, 표준시편으로 제조한 금 박막에 비해 명도는 떨어지고 yellowness는 증가하는 경향을 보였다.
2. TiN 박막은 빗각이 아닌 조건에서는 기판에 수직한 방향의 주상정 조직이 발달하였으나 단일층의 빗각 증착에서는 기울어진 주상 조직이 뚜렷하게 나타났고 다층의 박막에서는 지그재그 형태의 성장 조직을 보였다.

3. 빗각의 각도가 커짐에 따라 성장 조직이 이루는 각도가 증가하였으며 그 관계식은 Nieuwenhuizen 등이 보고한 $\tan\alpha = 2\tan\beta$ 의 관계식과 유사하였다. 여기서 α 는 증기의 입사각도이고 β 는 성장 조직과 기판 수직 방향이 이루는 각도이다.

4. TiN 박막의 조직은 (111)면과 (200)면이 주로 관찰되었고 비교시편인 normal angle 증착에서는 (111)면의 강도가 크게 나타났으나 빗각 증착에서는 반대로 (200)면의 강도가 큰 것으로 나타났다.

5. 빗각 증착에 의한 TiN 박막의 경도는 오히려 감소하는 경향을 보였으나 다층 박막의 경우 경도는 유지하면서 탄성계수가 감소하여 박막의 신뢰성을 나타내는 H^3/E^2 지수는 증가하는 것으로 나타났으며 이는 기울어진 성장 조직이 박막의 응력을 완화시켜 나타난 현상으로 판단되었다.

본 연구결과를 통해 빗각 증착에 의해 TiN 박막의 미세조직은 물론 경도나 탄성계수 등을 변화시킬 수 있는 것을 확인하였으며 향후 이에 대한 추가 연구를 진행할 예정이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. F. Arias, Y. C. Arango, A. Devia, Appl. Surf. Sci., 253 (2006) 1683.
2. U. Illmann, R. Ebert, G. Reisse, Thin Solid Films, 241 (1994) 71.
3. V. Valvoda, Surf. Coat. Technol., 80 (1996) 61.
4. D. Arias, A. Devia, J. Velez, Surf. Coat. Technol., 204 (2010) 2999.
5. John J. Steele, Michael J. Brett, J Mater. Sci., 18 (2007) 367.
6. Matthew M. Hawkeye, Michael J. Brett, J. Vac. Sci. Technol., A 25 (2007) 5.
7. Y.-P. Zhao, D.-X. Ye, Proc. of SPIE, Vol. 5219.
8. K. M. A. Sobahan, Y. J. Park, Adv. Nat. Sci., 1 (2010) 045005.
9. M. Ben Daia, P. Aubert, J. Appl. Phys., 87(11) (2000) 7753.
10. J. Kourtev, R. Pascova, Thin Solid Films, 287 (1996) 202.
11. J. M. Nieuwenhuizen, H. B. Haanstra, Philips Tech. Rev., 27 (1966) 87.
12. M. Joe, M.-W. Moon, J. Oh, K.-H. Lee, K.-R. Lee, Carbon, 50 (2012) 404.