

논문 21-7-12

## Hard Coating 응용을 위한 DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 증착한 TiN 박막의 특성에 대한 연구

### Characteristic Properties of TiN Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering Method for Hard Coatings

김영렬<sup>1</sup>, 박용섭<sup>1</sup>, 최원석<sup>2</sup>, 홍병유<sup>1,a</sup>

(Young Ryeol Kim<sup>1</sup>, Yong Seob Park<sup>1</sup>, Won Seok Choi<sup>2</sup>, and Byungyou Hong<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Titanium nitride (TiN) thin films are widely used for hard coatings due to their superior hardness, chemical stability, low friction and good adhesion properties. In this study, we investigated the effect of DC power on the characteristics of TiN thin films deposited on Si and glass substrates by DC magnetron sputtering using TiN target. We made TiN films of 300 nm thickness with various DC powers. The structural properties of films are investigated by x-ray diffractions (XRD) and tribological properties are measured by nano-indentation, nano-scratch tester. The rms roughness was measured by atomic force microscopy (AFM). In the result, TiN films had the smooth surface and exhibited (111) directions with the increase of DC Power. Also, especially in case of 175 W DC power, TiN film exhibited the maximum hardness about 8 GPa, and the critical load near 25.

**Key Words** : Sputtering, TiN, Hardness, Adhesion

#### 1. 서론

Titanium Nitride (TiN) 박막은 현재 hard coating 분야에서 가장 많이 연구되고 사용되고 있는 물질이다. TiN은 화학적으로 안정하고 강한 산으로부터 산화되는 것을 잘 막아주고, 낮은 마찰계수[1]와 낮은 마모율을 보여준다. 또한 잔류응력과 경도특성[2]이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한, 이러한 특성들을 이용하여 TiN 박막은 부식을 방지 하는 소재[3]로 사용되고, 기계나 절삭기구의 보호용 코팅재로 널리 사용되고 있다. 특히 최근 반도체 산업에서는 금속의 열 확산을 방지하는 용도로도 사용[4,10,11]되어지고 있으며, TiN은 금

(Ag)과 유사한 색을 띄기 때문에 문고리, 안경테, 시계줄등의 장식용 코팅의 소재로써도 널리 사용되고 있다.

TiN 박막을 성장시키는 방법에는 물리 기상 증착법 (PVD)과 화학 기상 증착 방법 (CVD)이 있는데[9], 그중에서도 PVD 방법 중의 하나인 스퍼터링 방법이 가장 널리 이용되고 있으며, 플라즈마 소스로써 DC/RF power를 이용하고 있다[2]. 또한 스퍼터링 방법 중에서도 순수한 Ti target을 이용 기존의 Ar 가스에 N<sub>2</sub> 가스를 더 주입하여 성장시키는 방법[2]인 reactive 스퍼터링법을 가장 널리 이용되고 있으며, 화학적으로 안정화된 TiN 박막을 증착시키고자 할 때에는 TiN target을 직접 사용하여 증착시키는 방법 또한 연구되어지고 있다.

본 연구에서는 TiN 박막의 합성을 위하여 TiN target을 사용한 DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하였으며, 스퍼터링 변수로 DC power를 선택하였으며, DC power의 크기 변화에 따라 합성되어지는 TiN 박막의 구조적·물리적인 특성들의 변화를 고찰하였다.

1. 성균관대학교 정보통신공학부  
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)

2. 한밭대학교 전기공학부

a. Corresponding Author : byhong@skku.edu

접수일자 : 2008. 4. 7

1차 심사 : 2008. 6. 17

심사완료 : 2008. 6. 23

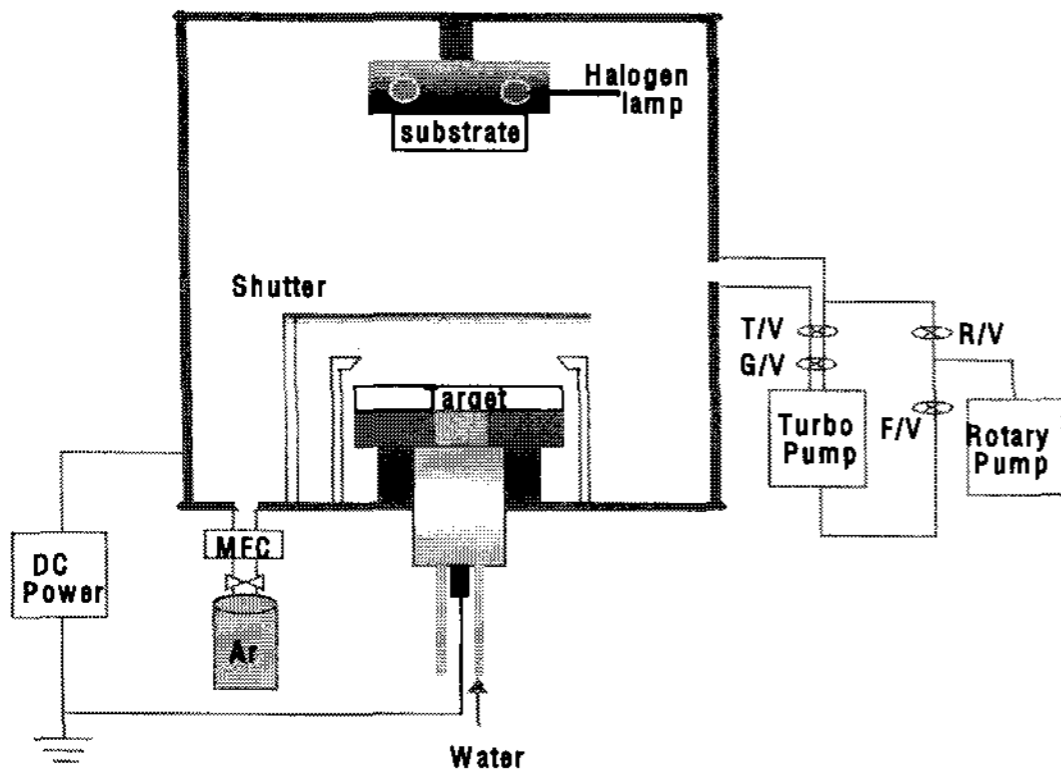


그림 1. DC 마그네트론 스퍼터링 장치의 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of DC magnetron sputter.

표 1. 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 TiN 박막 증착 조건.

Table 1. Deposition condition of TiN thin film using magnetron sputtering method.

Sputter parameters	Sputter condition
Target	TiN
Substrate	Si wafer, glass
Working pressure [Pa]	1.33
Base pressure [Pa]	$6.65 \times 10^{-3}$
Ar gas flow rate [sccm]	100
The distance between target and substrate [mm]	60
DC power [W]	100, 120, 150, 175
Thickness [nm]	$300 \pm 30$

## 2. 실험

본 실험에서 TiN 박막은 그림 1에서 보듯이 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 합성하였으며, 실험을 위한 기판으로는 p-type Si 웨이퍼와 corning glass를 사용하였으며, TiN 박막을 증착하기 전에 기판들은 아세톤, 메탄올, DI water에서 초음파 세척기를 사용하여 각각 10분 동안 세정하고 HF 용액 처리를 45초간하여 자연 산화막을 제거하였다. 박막을 증착하기 전에 pre-sputtering을 10분 동안 실시하여 target 있는 불순물들을 제거하였다. TiN 박막을 DC power를 100 W부터 175 W 까지 25 W 단위로 변화시켰으며, Ar 100 sccm을 주입하고, 공정 압력을 1.33 Pa로 고정시켰으며,

상온에서 모두 300 nm 두께로 증착하였다. 자세한 공정 조건은 표 1에 나타내었다.

박막의 두께는 surface profilometer ( $\alpha$ -step) 을 이용하여 측정하였다. 그리고 증착률을 고려한 모든 TiN 박막의 두께는 300 nm 임을 확인하였다. TiN 박막의 구조적 특성분석은 X-Ray Diffraction (XRD)를 이용하였고, tribological 특성은 nano-indentation, nano-scratch tester를 이용하여 관찰하였으며, 표면 거칠기는 Atomic force microscopy (AFM)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

DC power를 변화시켜 가면서 만든 샘플의 두께는 surface profilometer ( $\alpha$ -step)를 이용하여 측정하였다. 샘플의 성장속도는 박막의 두께를 시간으로 나누어서 구했으며 아래의 그림 2를 통해서 알 수 있다. DC 파워가 증가함에 따라 증착률은 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는, DC 파워가 증가함에 따라 높은 에너지를 얻은 Ar 입자들이 target을 때리게 되어 타겟으로부터 보다 많은 입자들이 스퍼터링이 되어 나오고, 기판에 도달되어지는 입자 또는 이온들의 증가는 증착률을 증가시킨다[5].

박막의 결정 방향성과 결정도는 그림 3에서 보듯이 XRD를 통해서 분석을 하였다. DC 파워가 증가함에 따라서 TiN peak의 intensity가 커지는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 DC 파워의 증가에 따라 보다 높은 에너지가 이온에 전달되기 때문에 TiN 타겟에서 나오는 Ti와 N이온의 높은 에너지가 결정성 향상에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. TiN 박막의 결정 성장 방향성은 주로

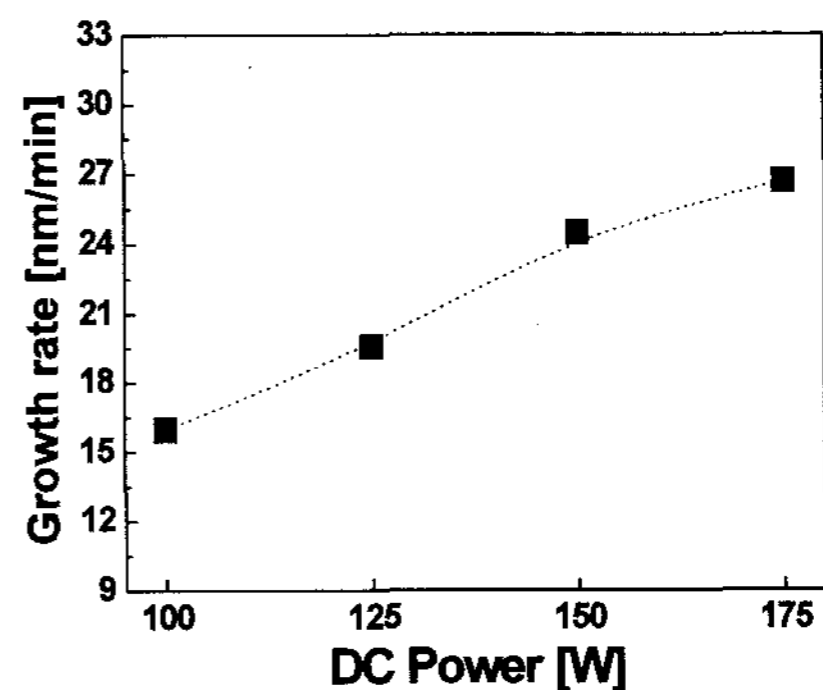


그림 2. DC 파워변화에 따른 박막의 성장 속도.  
Fig. 2. Growth rate according to the variation of DC power.

(111) 방향으로 나타나는 것을 알 수가 있으며,  $2\theta$ 가  $33^\circ$  부근에서 나타나는 넓은 peak은 Si substrate에 의해 나타나는 peak으로 보여진다[6]. 그러나 DC 파워가 증가함에 따라 결정성이 증가되어지만 175 W 조건에서도 그 intensity가 매우 뚜렷하지 않고 작은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 특히 100 W DC 파워에서 합성되어진 TiN 박막은 비정질 형태로 형성되었음을 확인할 수 있다.

AFM 분석을 통하여 박막의 표면 이미지와 rms 표면 거칠기를 측정하였다. 박막의 rms 표면 거칠기는 2 nm 내 외의 낮은 값을 가졌으며, 이는 XRD에 의해 계산되어진 박막내 입자의 크기가 작은 값을 나타내는 비정질이기 때문일 것이라 판단되어진다. 결과에서 보듯이, DC 파워가 증가함에 따라 다소 표면 거칠기가 증가하는 것은 박막의 결정성 증가에 따른 박막의 grain size가 커지기 때문이며[7], 결정성 증가에도 불구하고 175 W 조건에서는 TiN 박막의 낮은 표면 거칠기는 DC 파워가 증가함에 스퍼터링되어진 이온들의 에너지가 증가하여 더욱 활발한 resputtering이 일어나게 되며, 스퍼터링 후 열적 relaxation 단계에서 안정적인 결합의 증가로 인해 더욱더 부드러운 표면을 형성한다고 판단되어진다.

TiN 박막의 경도는 나노-인덴테이션 장비를 가지고 측정을 하였다. DC 파워의 증가에 따라 박막의 강도 향상되는 것을 확인하였으며, 175 W DC 파워에서 가장 큰 8.7 GPa의 경도 값을 나타내었다. 이러한 결과는, DC 파워의 증가에 높은 에너지를 얻은 이온들이 스퍼터링에 의해 박막 내부에는 implantation과 박막 표면에서 resputtering에 의해

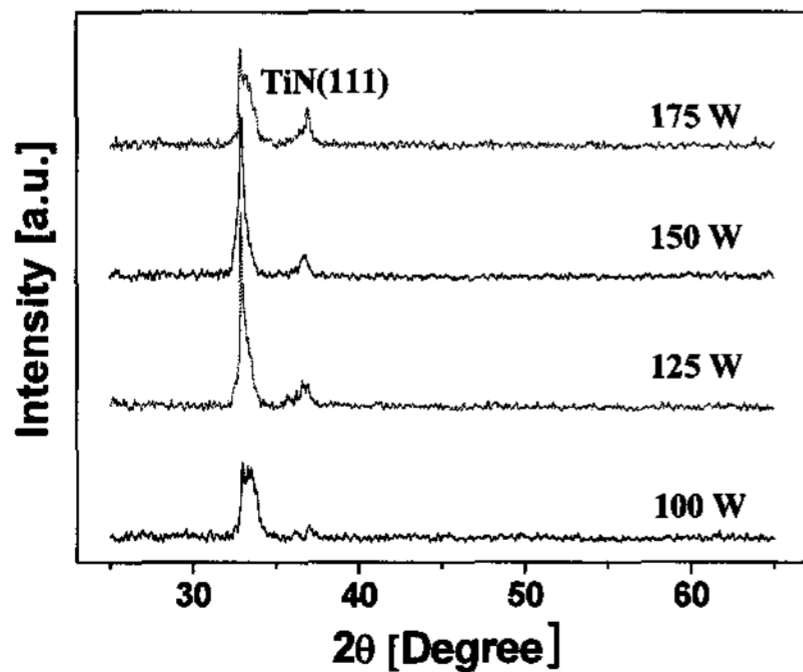


그림 3. DC 파워변화에 따른 TiN 박막의 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD patterns of the TiN films according to the variation of DC power.

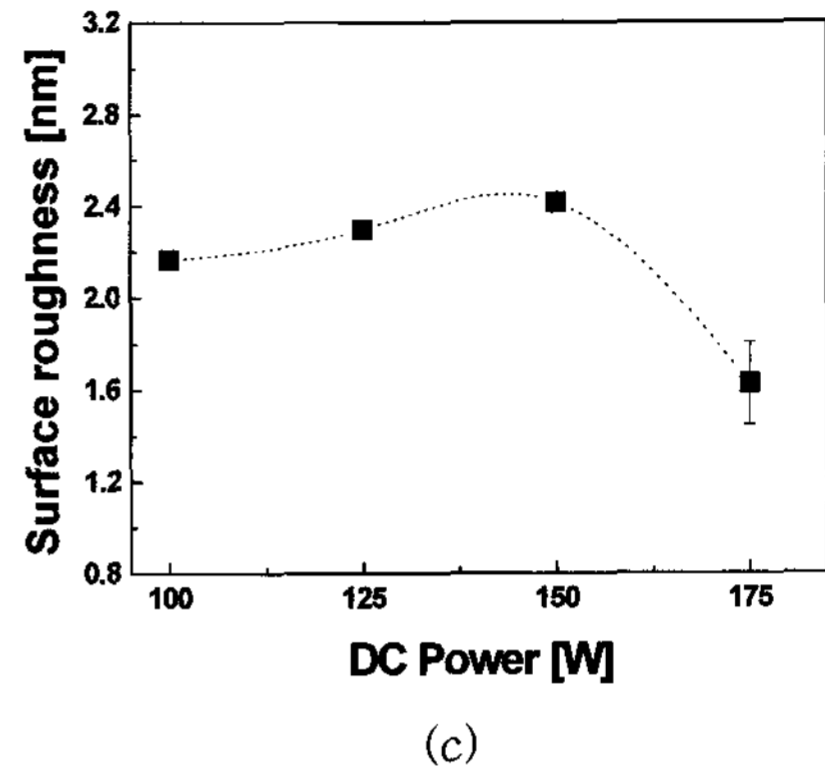
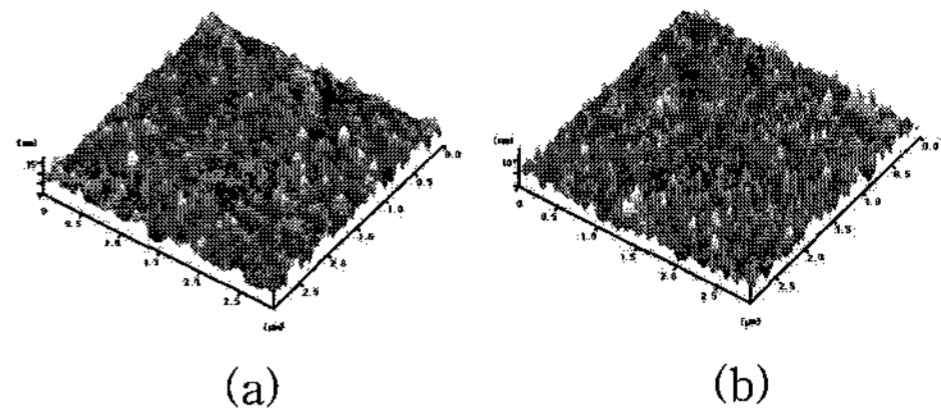


그림 4. (a) 100 W와 (b) 175 W(b)의 DC 파워에서 합성되어진 TiN 박막의 표면 거칠기 이미지와 (c) DC 파워변화에 따른 TiN 박막의 표면 거칠기 변화.

Fig. 4. Surface roughness images synthesized at 100 W (a) and 175 W (b) and Surface roughness of the TiN films according to the variation of DC power (c).

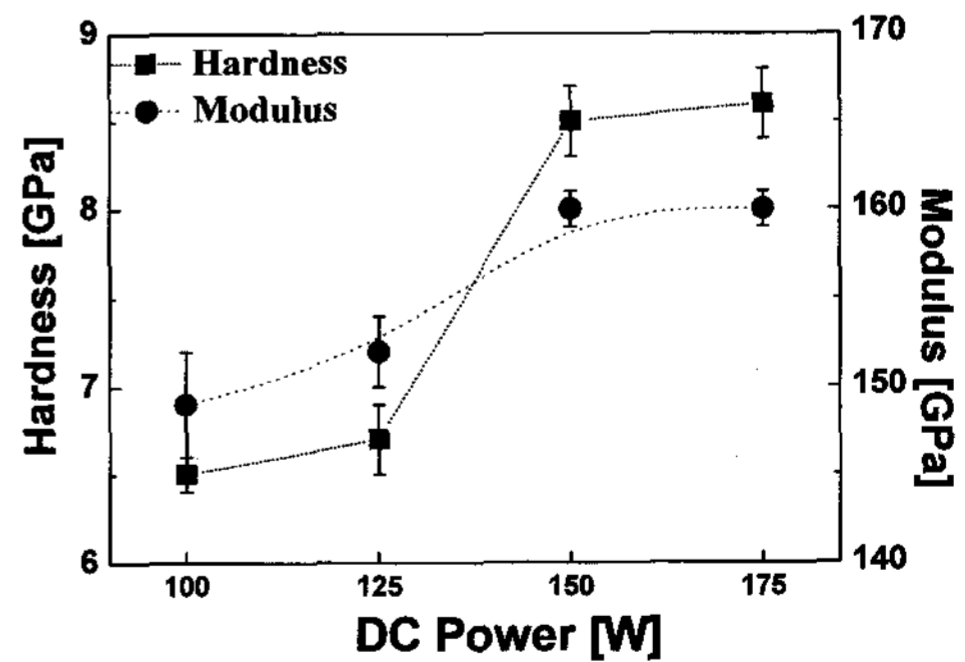


그림 5. 나노 인덴테이션 장치에 의해 분석되어진 TiN 박막의 DC파워 변화에 경도와 탄성 계수의 변화.

Fig. 5. Hardness and elastic modulus of the TiN films according to DC power using nano-indentation.

박막이 더욱 치밀(dense)하게 형성되어지고, 이는 박막의 결정성과 밀접하게 연계되어, 박막의 경도를 증가시키는 것으로 판단되어진다[7].

Ti계 물질은 모든 박막의 접착특성을 향상시키는 소재로써 많이 사용되어지며, 본 연구에서 합성되어진 TiN 박막 역시 hard coating 물질로써 우수한 접착특성을 요구한다. 그래서 TiN 박막의 접착력(adhesion)은 나노-스크래치 테스트를 이용하여 측정하였다. 나노-스크래치 테스터는 측정하고자 하는 박막에 하중을 총 측정 거리에 비례하여 연속적으로 증가시키면서, 박막이 파괴되는 하중지점(critical load)을 발견함으로써, 박막의 접착력을 측정하는 장치이다. 박막의 인가되는 임계하중(critical load)은 박막 측정시 밀착파괴가 발생하는 최소의 하중을 의미하며, 스크래치 속도, 하중, 기판과 박막의 밀착력, 잔류응력 등과 같은 박막의 고유 특성과 박막과 기판과의 상태에 의해서 많은 영향을 받게 된다[8]. 결과에서 보듯이, TiN의 접착력은 20 N 내외로 거의 유사하였으며, 125 W DC 파워에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 DC 파워의 증가에 따라 스퍼터링 되어진 이온들에 높은 에너지가 인가되어지고, 높은 에너지를 얻은 이온들은 기판 표면에서 활발한 충돌(bombardment)를 일으킨다. 결과로써, 박막성장 초반 적절한 에너지를 얻은 이온들이 기판에 영향을 미칠시 박막과 기판의 접착력은 향상되어지지만, 너무 높은 에너지로 기판 표면에 충격을 가하게 되며, 이러한 결과로 박막표면에 성장 초반에 TiN 박막 표면에서 결함을 유도하여, 접착 특성이 감소하는 것으로 판단되어진다.

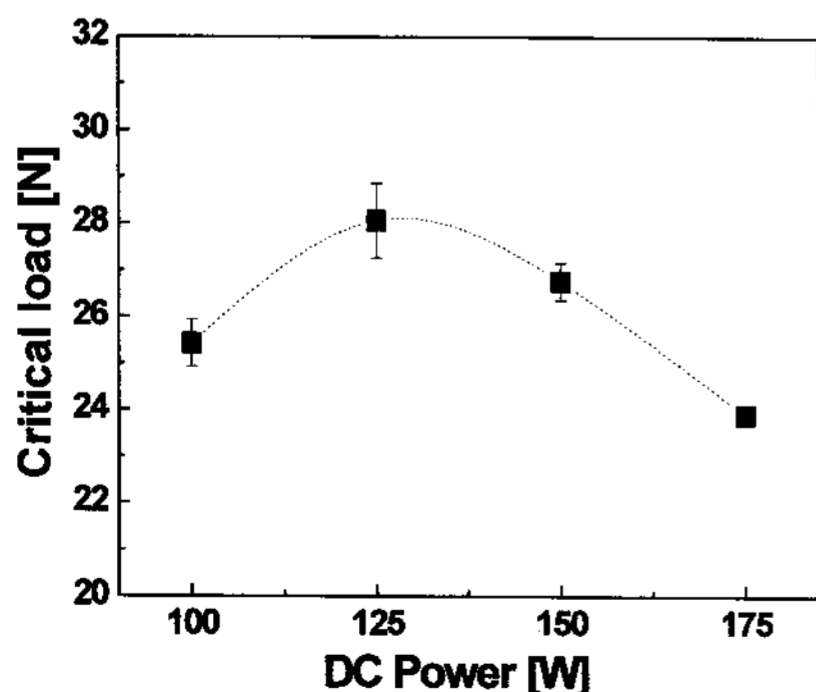


그림 6. DC 파워변화에 따른 TiN 박막의 임계하중변화.

Fig. 6. Critical load of TiN films according to the variation of DC power.

## 4. 결론

본 연구에서는 DC magnetron 스퍼터링 방법을 이용하여 TiN박막을 합성하였으며, 스퍼터링 변수 중 DC 파워의 변화에 따른 박막의 구조적·물리적 특성변화를 관찰하였으며, 특히 tribological한 특성들을 고찰하였다.

결과적으로, DC power가 증가함에 따라 TiN 박막은 더 큰 결정성을 가졌으며, 경도값은 9 GPa 이상의 값을 나타내는 것을 확인하였다. 특히 175 W에서 합성되어진 TiN 박막의 경우 표면 거칠기도 1 nm 이하의 낮은 값을 나타낸다는 것을 확인하였지만 접착특성 감소를 야기하였다. 본 연구에서 합성되어진 TiN 박막의 경우 접착력이 20 N 이상이었고, 9 GPa 이상의 경도 값과, 2 nm 이하의 표면 거칠기를 가짐으로써 hard coating과 보호코팅 분야에 응용할 수 있는 가능성을 확인할 수 있으며, 앞으로의 연구에서 TiN 결정성 향상을 통한 물리적 특성 향상을 이룰 수 있을거라 기대되어진다.

## 감사의 글

본 연구는 성균관대학교 과학기술부 지정 플라즈마 응용 표면 기술 연구 센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] T. Polcar, T. Kubart, R. Novák, L. Kopecký, and P. Široký, "Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 193, p. 192, 2005.
- [2] F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J. A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, et al, "Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 191, p. 317, 2002.
- [3] A. Kagiya, K. Terakadoa, and R. Uraob, "Effect of nitriding and TiN coating temperatures on the corrosion resistance of the combined surface modification layer", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 169-170, p. 397, 2003.

- [4] J. W. Uhm and H. T. Jeon, "TiN Diffusion barrier grown by atomic layer deposition method for Cu metallization", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 4657, 2001.
- [4] K.-Y. Chan and B.-S. Teo, "Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique", *Microelectronics Journal*, Vol. 35, p. 1064, 2006.
- [6] M. Nakamura, T. Aoki, Y. Hatanaka, D. Korzec, and J. Engemann, "Comparison of hydrophilic properties of amorphous  $TiO_x$  films obtained by radio frequency sputtering and plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.*, Vol. 16, p. 621, 2001.
- [7] W. Zhou, X. Zhong, X. Wu, L. Yuan, Z. Zhao, H. Wang, Y. Xia, Y. Feng, J. He, and Wangtao, "The effect of surface roughness and wettability of nanostructured  $TiO_2$  film on TCA-8113 epithelial-like cells", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 200, p. 6155, 2006.
- [8] Efeoglu and R. D. Arnellb, "Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 377-378, p. 346, 2000.
- [9] J. Y. Yun, B. H. Kim, J. H. Seo, J. M. Lee, S. B. Kang, G. H. Choi, U. I. Chung, and J. T. Moon, "Investigation of the contact resistance between Ti/TiN and Ru in metal-1/plate contacts of ruthenium insulator silicon capacitor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 1874, 2003.
- [10] 김창조, 조병철, 김좌연, 윤희종, 이재길, "Cu와 Si 사이에서 확산 방지막으로 사용하기 위한 TiN/Zr(N)/TiN 다층박막의 연구", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 8호, p. 663, 1999.
- [11] 이근우, 박수진, 유정주, 권영호, 김주연, 전형탁, 배규식, " $NH_3$  분위기에서 Ti 질화에 의한 TiN 형성", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 2호, p. 150, 2004.
- [12] 송찬일, 김창석, 정천옥, 김병안, "TiN이 증착된 SiO/TiN 박막의 전압-전류 특성", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 2호, p. 145, 1999.