

디스플레이 확산 방지층 응용을 위한 비대칭 마그네트론 스퍼터로 증착된 질화 티타늄 박막의 특성에 대한 연구

박용섭 

조선이공대학교 전자과

A Study on Characteristics of TiN Thin Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering Method for the Application of Diffusion Barrier Layers in Displays

Yong Seob Park

Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received January 1, 2019; Revised January 13, 2019; Accepted January 22, 2019)

Abstract: TiN thin films were fabricated using an unbalanced magnetron sputtering (UBMS) system, and their structure and surface characteristics as well as their optical and tribological properties were evaluated. The hardness, elastic modulus, adhesive force, surface roughness, and transmittance of the Ti thin films fabricated using the UBMS system were 11.5 GPa, 103 GPa, 27.5 N, 2.45 nm and 20%, respectively. The TiN films prepared with various proportions of nitrogen as the reaction gas exhibited maximum values for the hardness, elastic modulus, critical load, RMS roughness and transmittance of approximately 19.2 GPa, 182 GPa, 27.3 N, 0.98 nm, and 85%, respectively. Moreover, the TiN thin film fabricated under the condition of 30 sccm nitrogen gas showed the optimal physical properties. In summary, the TiN thin films fabricated using the UBMS system exhibited excellent hardness, elastic modulus, adhesion, and smooth surface in addition to good hydrophilic properties.

Keywords: TiN, Unbalanced magnetron sputtering, Tribology, Hardness, Critical load

1. 서 론

높은 경도, 내마모성, 열안정성, 생체 적합성, 낮은 전기저항, 낮은 내식성 등의 우수한 특성을 가지는 질화 티타늄(TiN)은 절삭 공구, 전자 장치, 의료용 보철물들의 표면 처리 및 내식성 코팅 등 여러 분야에서 응용되고 있다 [1-5]. 특히, 물리기상증착(physical vapor deposition, PVD)법으로 제작한 TiN의 경우 우수한 마찰계수(coefficient of friction, COF)와 금속과 유

사한 색상을 지니고 있어 더욱 매력적인 소재로 사용되고 있다. 또한, 최근 반도체 디바이스에서 반도체 집적회로들이 고집적화되고 있어 다층 배선구조가 불가피하게 되는데 이때 확산방지층의 역할이 크게 중요하게 된다. 확산방지층 소재로서 TiN 박막의 경우 ULSI (ultra large scale integration)에서 낮은 비저항, 열적 안정성, 그리고 높은 용융점, 우수한 접착 특성들을 나타내 Al, Cu의 배선을 위한 확산방지막으로 많이 사용되고 있다 [6-9]. TiN 박막의 증착방법으로는 화학 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD), 스퍼터링(sputtering) 등 다양한 방법들이 사용되고 있다 [1,2,10,11]. CVD 방법의 경우, $TiCl_4$ 와 NH_3 간의 반응을 위해 $600^\circ C$ 이상의 높은 증착온도가 필요하며, 증착은

✉ Yong Seob Park; yongspark@cst.ac.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

도가 낮을 경우 박막 내에 Cl 등의 불순물이 포함되어 전자소자로서 심각한 신뢰성 문제가 발생하며, TiN 박막 내 C와 O의 불순물 농도를 증가시켜 비저항 값을 상승시킨다. 또한, ALD 방법의 경우 우수한 단차피복성(step coverage)을 형성하여 전자소자 구동의 신뢰성을 확보할 수 있고, 불순물 오염이 적으며, 낮은 비저항 값을 얻을 수 있다. 기존 CVD법과 달리 소스와 반응물을 시분할로 주입하여 소스의 양과 무관하게 원자층 단위로 자기 제한적(self-limiting) 반응 특성을 가져 매우 얇은 막을 형성할 수 있는 장점을 지닌다. 그러나 원자층 단위의 장착으로 증착공정시간이 크고, 저온에서 대면적 증착이 어려운 단점들을 가지고 있다. 본 연구에서는 TiN 박막 증착을 위해 고효율 증착이 가능하여 증착 시간을 단축시키고 단차피복성과 박막 균일도가 우수한 막을 형성할 수 있으며, 대면적, 저온공정이 가능한 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치(unbalanced magnetron sputtering, UBMS)를 이용하여 증착하였으며, Ti 타겟이 부착된 UBMS 장치를 이용하여 질소가스 양을 변화시켜 TiN 박막을 증착하였고, 증착된 TiN 박막의 구조적, 광학적, 트라이볼로지(tribology) 특성들을 측정하고 이들과의 관계들을 고찰하였다.

2. 실험 방법

질소(N) 도핑 티타늄 (Ti) 박막은 4인치인 Ti 타겟을 부착한 비대칭 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering) 장치를 사용하여 증착하였다. $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 크기의 실리콘과 유리 기판을 사용하였고, 증착 챔버의 초기진공도는 5×10^{-6} Torr로 유지하고, 스퍼터링 가스로써 99.99%의 아르곤(Ar)을 가스를 100 sccm을 주입하여 증착 압력을 2×10^{-3} Torr로 유지하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 60 mm로 유지하고 Ti 타겟의 전력밀도를 20 W/cm^2 로 유지하면서 기판의 부착된 지그는 20 rpm으로 회전시켰다. 반응가스로써 질소(N_2) 가스를 10~50 sccm으로 증가시키면서 TiN 박막의 두께를 80 nm로 증착하였다. 제작된 TiN 박막의 구조적, 광학적, 트라이볼로지 특성들은 FESEM (field emission scanning electron microscope, XL-40aFEG), AFM (atomic force microscope, NITECH, SPM 400), UV-Vis spectrometer (V-670), 나노인덴터(Nanoindenter XP, MTS), 나노스크래치테스터(nano-scratch tester, J&L tech), 접촉각측정기(Phoenix-150, SEO) 장비로 측정하고 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 10 sccm과 50 sccm의 질소가스 비율에서 증착된 TiN 박막의 단면의 모습을 나타낸다. 10 sccm 질소 반응가스가 주입된 조건에서 제작된 TiN 박막의 단면에서는 수직방향으로 성장 특성이 나타났으며, 50 sccm의 질소 반응가스가 주입된 조건에서 제작된 박막의 단면에서는 알갱이 모양을 나타내었다. 이러한 결과는 질소가스 주입 비율이 증가할수록 아르곤가스 비율은 상대적으로 줄어들기 때문이라고 판단된다. 다시 말해 아르곤가스 비율의 감소는 이온화되는 질소이온들의 방해에 의해 타겟에서 스퍼터링을 감소시키고 기판 주위에서도 아르곤이온들에 의한 스퍼터링 효과를 감소시키게 되어 박막의 형성 방법에 영향

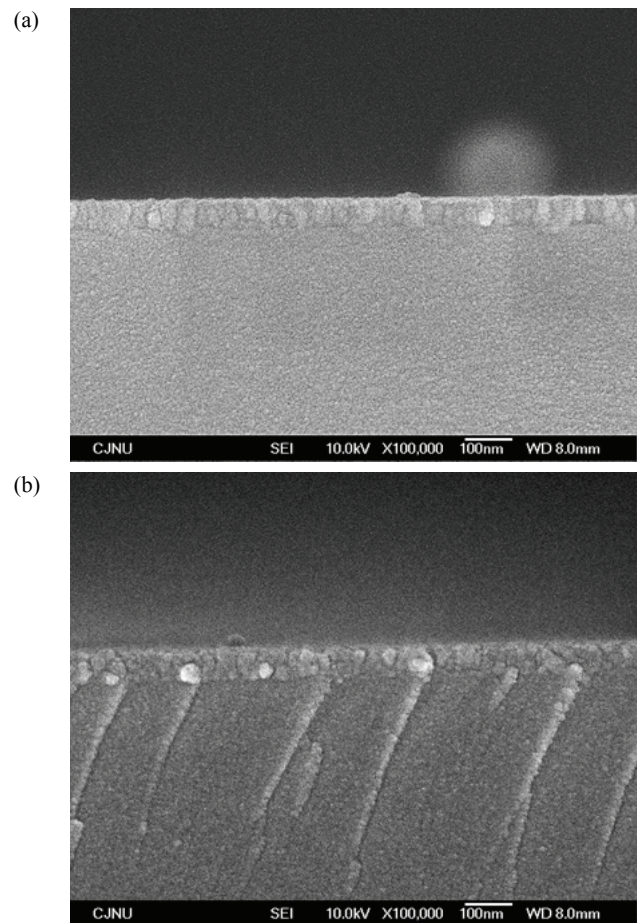


Fig. 1. FESEM cross-sectional images of TiN thin films fabricated at the conditions of (a) 10 sccm and (b) 50 sccm N_2 gas flow rates.

을 미쳤을 것이라 판단된다.

그림 2는 반응가스로서 질소가스 증가에 따라 제작된 TiN 박막 내 포함된 Ti와 N의 원자 구성의 비율을 나타낸다. 결과에서 보듯이, 반응가스로서 질소가 포함되지 않은 경우 Ti 원자 비율은 거의 100%로서 Ti 박막이 형성됨을 알 수 있으며, 반응가스로서 질소가스를 10 sccm 포함하여 제작한 TiN 박막의 경우 Ti 원자는 49.9%, N 원자는 49.2%를 포함하였다. 질소가스를 50 sccm 포함하여 제작한 TiN 박막의 경우 Ti 원자는 28.7%, N 원자는 70.2%를 나타내었다. 결과로써 반응가스로서 질소가스 주입의 증가는 TiN 박막 내 Ti 원자 비율을 감소시키고, N 원자의 비율을 증가시키는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 반응가스로서 주입된 질소가스의 증가는 Ti 타겟에서 스퍼터링된 Ti 원자가 기판에 도달하는 것을 방해하기 때문에 상대적으로 반응가스로서 N 이온이 기판에 도달되는 확률을 증가시키게 되어 TiN 박막 내에 N 원자 비율을 증가시킨다 [12].

그림 3은 반응가스로서 질소가스 증가에 따라 제작된 TiN 박막의 투과도 값을 나타낸다. 결과에서 보듯이, Ti 금속 박막인 경우 박막은 반사특성이 우수하며 가시광선 영역에서 투과도는 약 22% 나타낸다. 그러나 박막 증착 시 반응가스인 질소가스 양의 증가는 박막의 투과도를 증가시켰다. 10 sccm의 질소가스 양을 주입한 경우 평균 37% 정도의 투과도를 나타내었고, 50 sccm의 질소가스를 주입한 경우 85% 정도의 투과도를 나타내었다. 이러한 결과는 박막 내 빛을 투과할 수 있는 구조가 형성되었음을 의미하며, 박막 내 빛을 반사하는 Ti 금속 이온의 감소와 빛을 투과할 수 있는 Ti-N 결합 비율의 증가 때문이라고 판단된다. 결과적으로 본 연구에서는 Ti 금속 물질에 질소 도핑으로 인

한 투명한 TiN 박막을 형성할 수 있었다.

그림 4는 반응가스로서 질소가스 증가에 따라 제작된 TiN 박막의 경도 및 탄성계수 값을 나타낸다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 Ti 박막의 경우 경도와 탄성계수 값은 각각 11.5 GPa과 103 GPa 값을 나타내었다. 결과에서 보듯이, 질소 반응가스 양이 30 sccm까지 증가한 경우 경도와 탄성계수 값을 각각 19.2 GPa과 182 GPa까지 증가되었다. 그러나 그 이상의 질소가스 양 증가는 경도와 탄성계수 값을 감소시켰다. 이러한 결과는 아르곤 양이온이 형성할 수 있는 플라즈마 밀도에 의한 영향이라고 판단된다. 즉 30 sccm까지의 질소가스 증가는 아르곤이 형성하는 플라즈마 밀도에 작은 영향을 미치지만 그 이상의 질소가스의 증가는 타겟으로부터 스퍼터링된 Ti 이온의 에너지 감소에 영향을 끼친다고 판단된다. 즉 고에너지

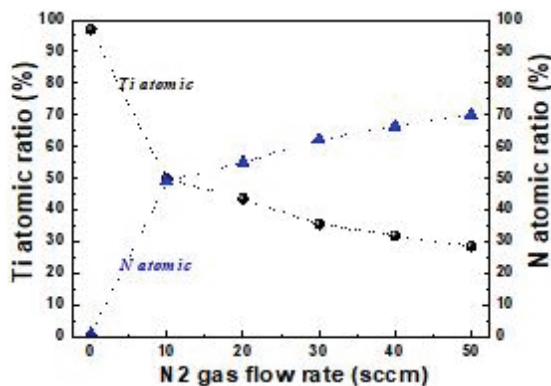


Fig. 2. Ti and N atomic ratio in TiN thin films fabricated with the increase of N₂ gas flow rate.

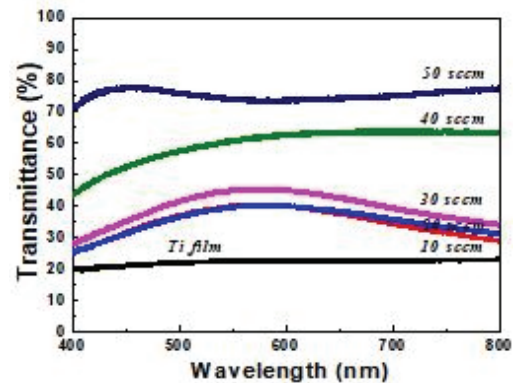


Fig. 3. Transmittance in TiN thin films fabricated with the increase of N₂ gas flow rate.

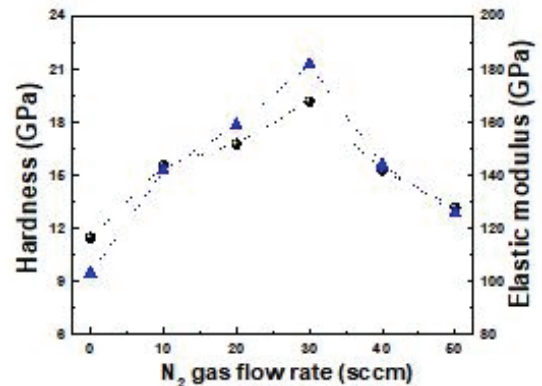


Fig. 4. Hardness and elastic modulus values in TiN thin films fabricated with the increase of N₂ gas flow rate.

의 Ti 이온은 기판에서 질소이온과 결합 시 강한 결합력을 형성하여 박막의 경도와 탄성계수 값을 증가시키는 역할을 하게 되지만 그 이상은 많은 질소가스의 경우 이온화되는 질소이온들에 의해 스퍼터링된 Ti 이온들의 에너지를 감소시켜 기판 표면에서 도달되는 Ti 이온들의 수도 적게 만들고 상대적으로 약한 결합력을 형성하게 되어 경도와 탄성계수 값이 감소된다고 판단된다 [13-15].

그림 5는 반응가스로서 질소가스 증가에 따라 제작된 TiN 박막의 접촉각 값의 변화를 나타낸다. 또한 그림 5(a)는 Ti 박막, 그림 5(b)는 10 sccm에서의 TiN 박막, 그림 5(c)는 50 sccm에서의 TiN 박막의 접촉각 이미지를 나타낸다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 Ti 박막의 경우 접촉각 값은 55.7°를 나타내었다. 반응가스로서 질소가스 양의 증가는 이 접촉각 값을 30.5°까지 감소시켰고 친수성 특성이 증가되었다. 이러한 결과는 박막 내 포함된 질소원자의 양과도 관계가 있으며 특히 박막 표면에 형성되는 불안정한 결합인 질소이온의 불포화결합(dangling bond) 수의 증가에 의한 결과라고 판단된다 [17].

그림 6은 반응가스로서 질소가스 증가에 따라 제작된 TiN 박막의 표면 거칠기 값의 변화를 나타낸다. 또한 그림 6(a)는 10 sccm에서의 TiN 박막, 그림 6(b)는 50 sccm에서의 TiN 박막의 표면 거칠기 3D 이미지를 나타낸다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치로 제

작한 Ti 박막의 경우 표면 거칠기 값은 2.45 nm 값을 나타내었다. 반응가스로서 질소가스 양의 증가는 이 표면 거칠기 값을 0.98까지 감소시켰고 부드러운 표면 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 박막 내 포함된 질소원자의 양의 증가에 의해 Ti 결정성 감소에 영향을 미쳤으며, 결정성 감소는 박막의 표면의 부드러운 특성 증가에 기여하게 된다. 이 결과는 FESEM 단면 이미지에서 확인할 수 있듯이 박막의 성장 형태와도 관련이 있으며 결국 플라즈마 밀도 변화에 따른 스퍼터링 효과에 밀접한 관련이 있다고 판단된다 [16].

그림 7은 반응가스로서 질소가스 증가에 따라 제작된 TiN 박막의 임계하중(critical load) 값의 변화를 나타낸다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 Ti 박막의 경우 임계하중 값은 27.5 N으로 아주 우수한 기판과의 접촉 특성을 나타내었다. 반응가스로서 질소가스 양의 증가는 임계하중 값을 크게 변화시키지는 않았으며 우수한 접촉특성을 유지하였다. 그러나 질소가스 양이 40 sccm 이상 증가하는 경우 기판과의 접촉특성을 나타내는 임계하중 값이 감소되었다. 이러한 결과는 이 표면 거칠기 값을 0.98까지 감소시켰고 부드러운 표면 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 4의 결과에서처럼 해석할 수 있다. 즉 고에너지의 Ti 이온은 기판에서 질소이온과 결합 시 강한 결합력을

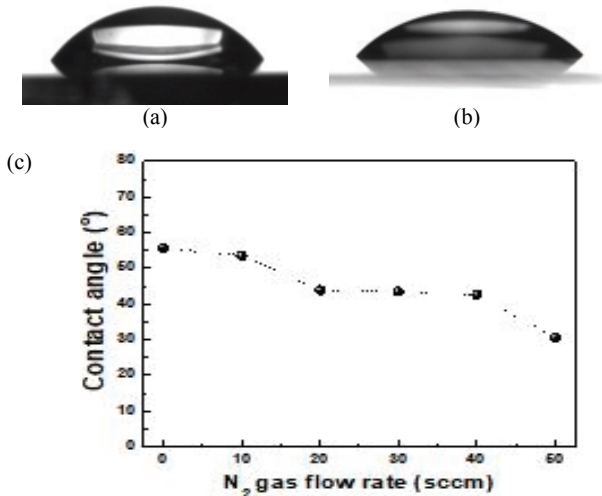


Fig. 5. Contact angle images of (a) Ti and (b) TiN thin films fabricated at 50 sccm, and (c) contact angle values in TiN thin films fabricated with the increase of N₂ gas flow rate.

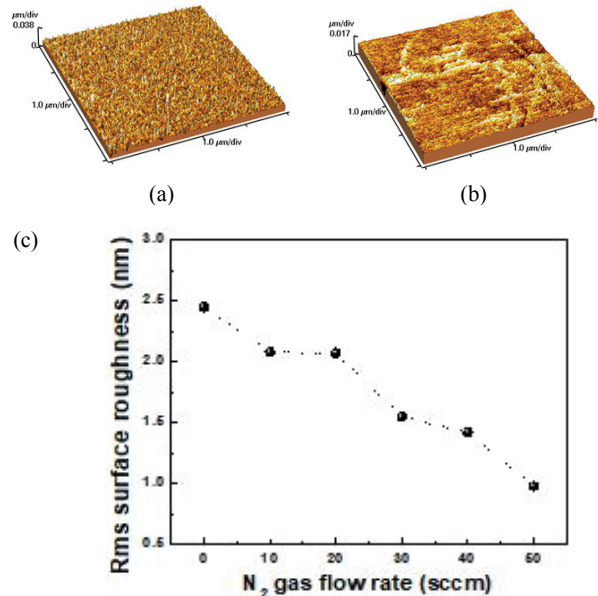


Fig. 6. Rms surface roughness of (a) Ti and (b) TiN thin films fabricated at 50 sccm, and (c) Rms surface roughness values in TiN thin films fabricated with the increase of N₂ gas flow rate.

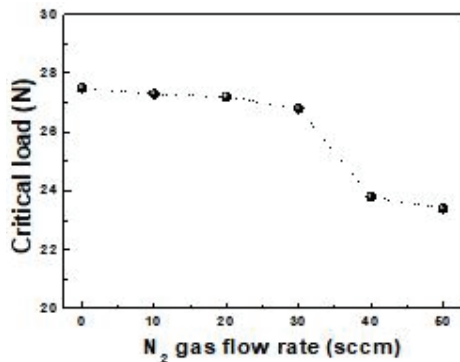


Fig. 7. Critical load values in TiN thin films fabricated with the increase of N₂ gas flow rate.

형성하여 기판과의 우수한 접착력을 유지시키는 역할을 하게 되지만 그 이상은 많은 질소가스의 경우 이온화되는 질소이온들에 의해 스퍼터링된 Ti 이온들의 에너지를 감소시켜 기판 표면에서 도달되는 Ti 이온들의 수도 적게 만들고 상대적으로 약한 결합력을 형성하게 되어 접착력도 감소시킨다고 판단된다 [13-15].

4. 결론

비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 TiN 박막을 제작하고, 구조, 표면, 광학적, 트라이볼로지 특성들을 평가하였다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 Ti 박막의 경우 경도, 탄성계수, 접착력, 표면 거칠기, 투과도 값은 각각 11.5 GPa, 103 GPa, 27.5 N, 2.45 nm, 20%의 값을 나타내었다. 반응가스로써 질소를 증가시켜 제작한 TiN 박막의 경우 각각의 최고치는 각각 19.2 GPa, 182 GPa (30 sccm), 27.3 N (10 sccm), 0.98 nm (50 sccm), 85% (50 sccm)의 값을 나타내었다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막은 우수한 경도와 탄성계수, 접착력과 부드러운 표면을 나타내었으며, 친수 특성을 포함하였다. 본 연구 결과에서 얻은 TiN 박막의 우수한 물리적 특성들을 바탕으로 디스플레이 전자소자 등 다양한 분야에 응용이 가능할 것이다.

ORCID

Yong Seob Park

<https://orcid.org/0000-0001-5746-4146>

REFERENCES

- [1] O. Ahmed, S. Cioc, C. Cioc, and A. H. Jayatissa, *Colloid Surf. Sci.*, **2**, 137 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.11648/j.css.20170204.13>]
- [2] M. R. Chavda, D. P. Dave, K. V. Chauhan, and S. K. Rawal, *Procedia Technol.*, **23**, 36 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.03.070>]
- [3] D. G. Sangiovanni, Linköping Studies in Science and Technology, Dissertation, No.1513 (2013). [DOI: <https://liu.diva-portal.org/smash/get/diva2:617410/FULLTEXT01.pdf>]
- [4] P. J. Kelly, T. vom Braucke, Z. Liu, R. D. Arnell, and E. D. Doyle, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 774 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.047>]
- [5] X. T. Zeng, S. Zhang, C. Q. Sun, and Y. C. Liu, *Thin Solid Films*, **424**, 99 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00921-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00921-5)]
- [6] J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128**, 21 (1985). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90333-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90333-5)]
- [7] J. E. Sundgren and H.T.G. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **4**, 2259 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.574062>]
- [8] M. Wittmer, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **3**, 1797 (1985). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.573382>]
- [9] N. Y. Kim, Y. B. Son, J. H. Oh, C. K. Hwangbo, and M. C. Park, *Surf. Coat. Technol.*, **128**, 156 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00574-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00574-0)]
- [10] C. Liu, Z. Liu, and B. Wang, *Ceram. Int.*, **44**, 3430 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.142>]
- [11] E. Marin, A. Lanzutti, and L. Fedrizzi, *Tribol. Ind.*, **35**, 208 (2013).
- [12] Y. L. Li, D. Y. Lee, S. R. Min, H. N. Cho, J. Kim, and C. W. Chung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 6896 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.6896>]
- [13] E. K. Tentardini, E. Blando, and R. Hübler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **175**, 626 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00652-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00652-2)]
- [14] G. Lemperière and J. M. Poitevin, *Thin solid Films*, **111**, 339 (1984). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90326-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90326-2)]
- [15] M. K. Lee, H. S. Kang, W. W. Kim, J. S. Kim, and W. J. Lee, *Korean J. Mater. Res.*, **12**, 2393 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0317>]
- [16] H. C. Barshilia and K. S. Rajam, *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 607 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0096-4>]
- [17] L. H. Lee, *Fundamentals of Adhesion* (2nd Edition, Plenum Press, New York, 1992) p. 6.