

論文
論文

플라즈마 화학 증착법(PACVD)에 의한 TiN 증착시 증착변수가 미치는 영향(I)

— 증착온도를 중심으로 —

愼榮植·河善鎬·金文一

연세대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Deposition Parameters on TiN Film by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition(I)

—Influence of Temperature on the TiN Deposition—

Y.S. Shin, S.H. Ha, M.I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University 120-749

ABSTRACT

To investigate the influence of temperature on the TiN film, it was deposited on the STC-3 steel and Si-wafer from $TiCl_4/N_2/H_2$ gas mixture by using the radio frequency plasma assisted chemical vapor deposition.

The deposition was performed at temperature of 400°C-500°C.

The results showed that crystalline TiN film was deposited over 480°C, and all specimens showed the crystalline TiN X-ray diffraction peaks after vacuum heat treatment for 3 hrs, at 1000°C, 10^{-5} torr. While the film thickness was increased above 480°C, it was decreased under 480°C as temperature increased. And the contents of titanium were increased and it of chlorine were decreased as temperature increased.

Because temperature increase was attributed to the increase in the density of TiN film, surface hardness of TiN film was increased with temperature.

1. 서 론

플라즈마 화학증착법(plasma assisted chemical vapor deposition : PACVD)이란 비평형 플라즈마(non-equilibrium plasma)를 보조에너지원으로 이용하여 반응 구역내에 이송된 기체를 활성화, 이온화, 분해시킴으로써 열역학적으로는 증착반응이 불가능하거나 일반적인 화학증착법으로는 증착이 어려운 낮은 온도에서도 증착이 가능한 방법이다¹⁾.

일반적인 화학증착법은 기체상태의 반응가스가 반응구역으로 이송되어 고온의 모재와의 화학반응을 통하여 고체상태의 증착층을 얻는 방법이다. 그러나 고온의 증착 온도는 모재의 선택 및 사용에 많은 제약을 주기 때문에 증착 온도를 낮출 수 있는 여러가지 방법이 연구²⁾되어 왔다.

증착 온도를 낮추는 방법으로 비교적 저온에서 분해가 가능한 금속 유기화합물을 사용하는 화학증착법^{3)등}이 있으나, 최근에는 플라즈마를 이용한 저온 증착법⁴⁾

2/플라즈마화학증착법(PACVD)에 의한 TiN 증착시 증착변수가 미치는 영향(I) (증착온도를 중심으로)

이 많이 연구되고 있다.

플라즈마 화학증착시 증착온도, 반응기체의 입력분율, power, 전극간 거리등은 증착층의 결정성, 증착속도, 증착층의 형성에 따른 기계적 성질의 변화등 생성물의 물성에 크게 영향을 주고 있으나, 증착온도는 결정성 및 잔류 불순물의 탈착에 큰 영향을 미치는 것으로 발표^{5,6,7,8)}되고 있다.

이에 본 연구에서는 R.F. 플라즈마와 $TiCl_4$, N_2 , H_2 , Ar을 이용하여 증착온도 400°C-500°C 구역에서 고탄소강인 STC3 강에 TiN을 증착하여 증착층의 상 및 결정성을 조사하였으며, 증착된 시편을 진공 열처리하여 결정화를 유도하여 보았다. 아울러 증착온도 변화에 따른 증착층의 조성, 밀도, 증착두께 및 경도의 변화도 조사하였다.

2. 이론적 고찰

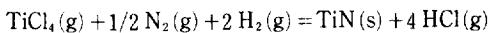
2.1. 플라즈마의 정의와 특징

플라즈마는 높은 에너지를 가지는 전자(energetic electron)로 인하여 다수의 중성 원자속에서 양이온과 전자(혹은 음이온)가 가중성(quasineutral)상태로 존재하는 부분적으로 이온화된 가스로 정의⁹⁾된다.

플라즈마 내에서 일어나는 중요한 반응기구로는 크게 여기, 이완, 이온화, 재결합과정이 있다. 전체적인 가중성 상태의 전자밀도와 이온밀도를 유지하기 위해서는 재결합과정이 이온화과정과 균형을 이루어야 하므로 일반적으로 플라즈마는 전자기장하에서 전기 또는 자기 에너지에 의한 외부로부터의 에너지 공급이 필요하다.

2.2. 플라즈마 화학 증착법(PACVD)의 반응

화학증착법에 의한 TiN 생성반응은 다음과 같이 진행된다.



위의 TiN 화학증착 반응은 1000°C 부근의 고온에서 진행된다. 그러나 이와같이 고온에서의 증착이 가능한 TiN을 플라즈마 화학증착법에서는 비평형 상태의 플라즈마를 이용함으로써 낮은 온도에서도 TiN 증착반응을 가능하게 한다.

플라즈마내에서 자유전자는 전기장으로부터 운동에너지를 얻고 중성원자 또는 분자와 충돌하여 에너지를 잃어버리게 된다. 탄성충돌인 경우에는 중성입자의 운동

에너지가 증가하게 되지만 비탄성 충돌인 경우에는 내부에너지가 증가하게 된다 이때 내부 에너지 증가로 인하여 중성입자는 여기, 분해 또는 이온화 된다. 이러한 과정들을 통하여 반응물들이 증착반응에 필요한 활성화 에너지를 쉽게 얻음으로써 일반적인 화학 증착반응에 비하여 낮은 온도에서도 반응이 진행된다.

플라즈마 화학증착반응은 다음과 같은 과정으로 진행된다.

- 1) 모재(substrate) 표면으로 가스의 전달
 - 2) 높은 에너지를 가진 전자의 비탄성 충돌에 의한 양이온이나 기(radical)의 생성
 - 3) 모재 표면위로 반응기체의 확산
 - 4) 양이온이나 기, 원자, 분자의 흡착
 - 5) 흡착된 반응물의 표면확산 및 화학반응
 - 6) 모재 표면으로부터의 반응 생성물의 탈착
 - 7) Bulk 가스 속으로 생성 기체들의 이동
- 이들 구성 기구 중 가장 느린 어느 한 과정 또는 둘 이상의 조합에 의해서 증착속도가 지배되어진다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1. 실험장치

본 연구를 수행하기 위하여 R.F 플라즈마 화학증착 장치를 자체 설계, 제작하였으며 증착장치는 진공반응로, R.F 전원 공급 장치 및 가스 공급 장치의 세부 구성으로 구성되었다. 그 개략도는 Fig.1에 표시하였다.

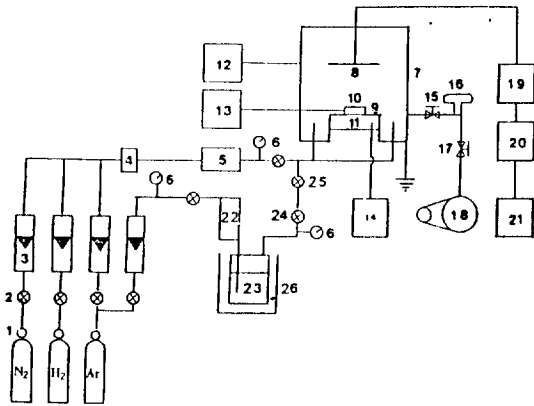
3.1.1. 진공 반응로(Vacuum reaction chamber)

반응로는 304 스테인레스강을 사용하여 직경 320 mm, 높이 330 mm, 두께 3 mm인 원통형으로 제작하였으며, 전극의 형태는 planar capacitive형을 사용하였다.

고주파를 사용하는 플라즈마 화학 증착 장치에서는 한 극을 접지하고, 다른 극은 고주파와 연결하게 된다. 이 경우 고주파와 연결된 전극의 전위(potential)가 평균적으로 접지 전위이하로 유지되므로 고주파와 연결된 전극을 일반적으로 음극, 접지된 전극을 양극으로 하였다.

3.1.2. 고주파 전원 공급 장치(R.F power supply unit)

전원 공급 장치는 고주파 발생기(radio-frequency generator)와 파워 안정기(impedance matching net-



1. Regulator
2. Needle Type Control Valve
3. Flowmeter
4. Silica Gel Trap
5. Gas Mixing Box
6. Mechanical Vacuum Gauge
7. Vacuum Chamber
8. Cathode
9. Anode
10. Specimen
11. Hot Plate
12. Pirani Vacuum Gauge
13. Temperature Indicator
14. Temperature Controller
15. Throttle Valve
16. Geisler Tube
17. Leak Valve
18. Mechanical Rotary Vacuum Pump
19. Impedance Matching Network
20. Power Meter
21. Radio-Frequency Generator
22. Trap
23. TiCl₄ Bubbler
24. 1-inch Ball Valve
25. Fine Metering Valve
26. Ice Box

Fig.1. Schematic diagram of PACVD apparatus.

work), 파워 측정기(power meter)로 구성되어 있다. 증착에 사용된 주파수는 13.56 MHz이며, 파워는 파워 안정기, 파워 측정기를 통하여 반응로의 음극으로 공급하여 방전을 유지하였다.

3.1.3. 가스 공급 장치(Gas supplying unit)

가스유량은 유량계(flow meter; Matheson, Model 602, 601)를 이용하여 조절하였으며, 반응물인 TiCl₄는

액체이므로 Ar으로 기포를 발생시켜 가스상태로 Ar과 함께 반응로에 주입하였다. 이때 TiCl₄의 유량 및 기포 발생 용기의 압력(50 Torr)은 미세 조절 밸브(fine metering valve)를 이용하여 조절하였으며, 기포 발생 용기의 온도는 0°C로 항온, 유지시켰다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 시편 준비 및 실험조건

본 연구에서 사용된 모재는 KS규격 STC 3 공구강과 실리콘 웨이퍼로써 STC 3 강은 증착층의 박리를 막기 위해 790°C에서 1시간 동안 어닐링 처리하여 모재의 내부 응력 제거를 하고, 100, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200# 연마지와 알루미늄 분말로 연마한 후, 아세톤 및 초음파 세척기로 불순물과 유지분을 제거하였으며, 실리콘 웨이퍼는 상기방법으로 세척만을 행하였다.

STC 3 강의 조성은 table 1 과 같다.

Table 1. Chemical composition of STC 3 steel in weight percent.

Chemical composition (wt%)								
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
1.03	0.19	0.26	0.027	0.021	-	-	-	-

증착 실험 조건은 다음과 같다.

기체 입력 분율 : TiCl₄ : N₂ : H₂ : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5

증착온도 : 400°C-500°C 총유량 : 200 sccm

R.F. power : 40 watts 증착압력 : 2 torr

증착시간 : 3 hrs. 전극간 거리 : 3 cm

3.2.2. 증착층의 X선 회절시험, 조성, 두께, 밀도 및 경도 분석

플라즈마 화학증착시 증착층의 상(phase)과 결정성을 관찰하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. 회절 분석은 Rigaku사의 Rotaflex model을 이용하였으며 monochrometer[단결정 graphite (002)면]를 사용하여 Cu-K_α선 및 백그라운드(back ground)를 제거하고 Cu-K_α선으로 30 kV, 40 mA의 조건하에서 scanning speed 4°/min으로 X선 회절분석을 행하였다.

EDS(Energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 조성분석을 행하였다. EDS분석기에서 사용되는 Be window는 원자 번호 10번 이하의 원소로부터 방출되는 X선을 흡수하기 때문에 Ti와 Cl의 조성 분석만을 행하

4/플라즈마화학증착법(PACVD)에 의한 TiN증착시
증착변수가 미치는 영향(I) (증착온도를 중심으로)

었다. 증착 두께는 주사 전자 현미경(SEM: scanning electron microscopy)으로 관찰 측정하였다. 증착층의 경도는 디지털 마이크로 경도계로써 Matsuzawa Dmh-1(Ryokosha Hrr-242)기를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 증착층의 X선 회절분석 및 열처리

증착온도에 따라 플라즈마 화학 증착된 TiN상 및 결정성을 조사하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. 회절 분석은 Rigaku사의 Rotaflex model을 이용하였으며, 작업 조건은 scanning speed 4°/min., tube voltage 30 kv, tube current 40 mA로 하였다. 증착조건은 상기 조건과 동일하며 400°C-500°C사이의 증착온도에서 STC 3강 표면에 생성된 증착층의 X선 회절분석 결과를 Fig.2 A, 3 A 및 4 A에 나타내었다.

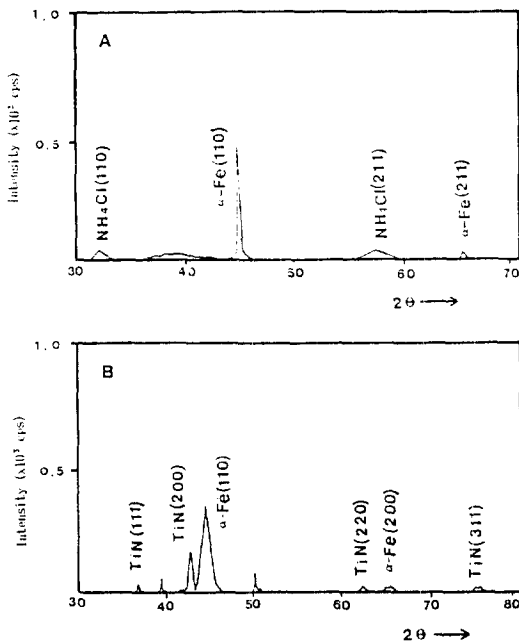


Fig.2. X.R.D. result of TiN deposited at 460°C onto STC 3 steel
(A) As deposited (B) Vacuum heat treatment
Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄=0.5/0.25/0.25/0.01
Total flow rate ; 200 sccm, Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts, Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

Fig.2 A, 3 A 및 4 A에 따르면 460°C에서는 NH₄Cl의 회절피크가 검출되었으며, 480°C에서는 TiN생성은 불분명하며 NH₄Cl 화합물이 존재하고 있었으며, 500°C에서 생성된 증착층에서는 결정화된 TiN만이 검출되었다.

T.Arai⁷⁾는 Ti공급원인 TiCl₄의 분해에 의한 Cl이 증착층내에 10 wt% 이하일 때 증착온도 증가에 따른 Cl의 감소에 따라 TiN의 X선 회절피크는 증가하였으며, 10 wt% 이상이었을 때는 증착온도 감소에 따른 Cl의 증가에 따라 점차 NH₄Cl 피크가 발견되며 TiN의 회절피크는 소멸된다고 보고하였다.

본 실험에서도 증착 온도가 낮아짐에 따라 Cl함량은 증가(Fig.6)하였으며, 이에 따라 TiN(200)피크의 강도는 약해지고 NH₄Cl(211) 피크는 뚜렷하게 나타났다. 따라서 증착층 내의 Cl(NH₄Cl) 함량 증가는 TiN의 형성 및 결정화를 방해하고 NH₄Cl을 형성한다고 사료된다.

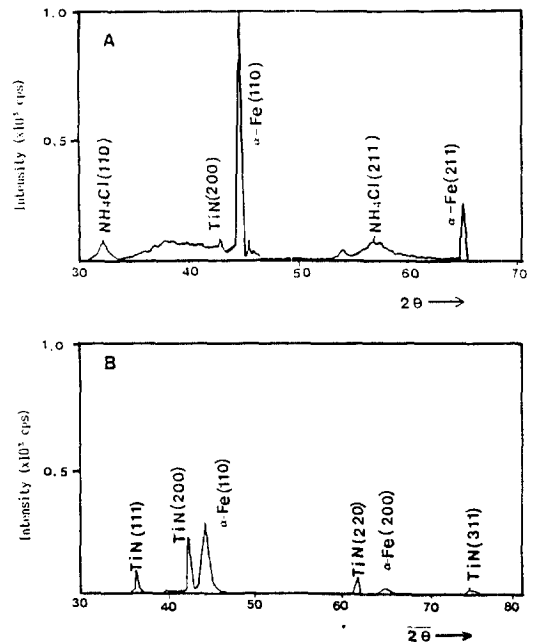


Fig.3. X.R.D. result of TiN deposited at 480°C onto STC 3 steel
(A) As deposited (B) Vacuum heat treatment
Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄=0.5/0.25/0.25/0.01
Total flow rate ; 200 sccm, Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts, Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

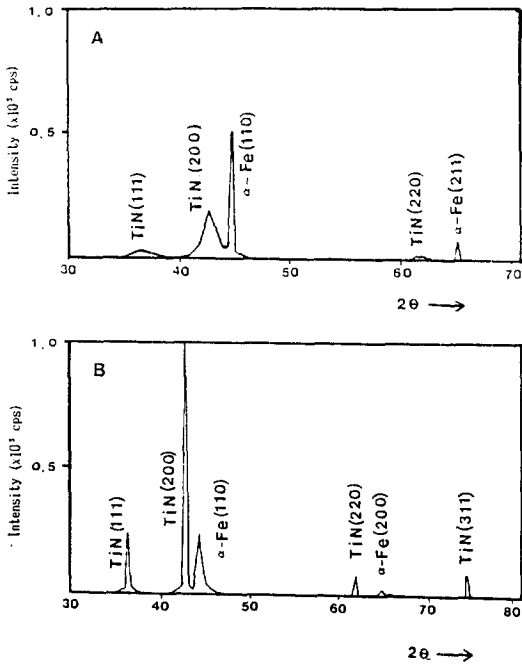


Fig.4. X.R.D. result of TiN deposited at 500°C onto STC 3 steel
 (A) As deposited (B) Vacuum heat treatment
 Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄ = 0.5/0.25/0.25/0.01
 Total flow rate ; 200 sccm, Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts, Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

일반적으로 증착된 TiN박막의 경우 피크의 상대 강도는 JCPDS 6-0642의 상대 강도와는 다른 경향을 보이고 있다. 즉 Dennis T.Quinto¹¹⁾등의 보고에 의하면 CVD(chemical vapor deposition), AE(activated evaporation), IP(ion plating), MS(magnetron sputtering) 등의 증착 프로세스에 따라서 TiN의 상대 강도는 서로 다르며, 증착변수, 모재의 종류에 따라 피크의 상대강도 또한 변화하는 것으로 보고하였다.

M.R.Hilton⁶⁾등의 실험 결과에 따르면 증착 초기에는 모재표면에서 여러 방위로 핵이 생성되나 이후의 성장과정에서는 성장면에 수직 방향으로 가장 빠르게 성장하는 입자만이 계속 성장해 나갈 수 있고 이 때의 성장면은 기하학적으로 조밀 충전된 결정면과 일치된다. 따라서 TiN의 회절 피크 중 (200)피크가 가장 강한 회절 강도를 나타내었으며, 이는 TiN이 NaCl형 fcc구조이므

로 에너지적으로 가장 낮은 (200)면으로 성장하기 때문이라고 보고하였다.

본 실험에서도 증착온도에 따른 상대 강도의 변화가 확인되었으며 500°C에서 증착된 TiN의 경우 강한 결정질 TiN(200) 피크와 두개의 약한 TiN(111), (220) 피크만이 검출되었고 다른 회절각에서는 TiN피크가 나타나지 않았다. 이와같은 사실은 M.R.Hilton의 주장을 잘 뒷받침 하고 있다.

이상의 X선 회절 분석 결과에서 증착온도에 따라 TiN증착에 있어 다른 경향을 보이는 것은 모재의 온도 증가가 표면에서의 adatom의 이동도를 개선하기 때문에 플라즈마 화학 증착시 활성화된 분자 또는 기(radical)가 모재 표면에 흡착하여 에너지적으로 가장 안정한 자리로 쉽게 이동하고, 또한 TiN증착층 내에서 격자 결함을 유발하여 결정화를 방해하는 Cl을 축출하기 때문이며 이는 F.Sanders⁶⁾와 T.Arai⁷⁾의 연구결과와도 잘 일치하고 있다.

여러 온도에서 생성된 TiN의 결정성과 결정성에 미치는 Cl의 영향을 조사하기 위하여 플라즈마 화학 증착된 STC 3강 시편을 진공 열처리하였다. 증착된 시편은 석영관에 장입하고 진공펌프로 10⁻⁵torr까지 감압하고 밀봉한 후 관상로에서 1000°C, 3시간 동안 가열 후 상온까지 냉각하여 X선 회절분석을 행하였다. 이에 대한 분석 결과를 Fig.2 B, 3 B, 4 B에 나타내었으며 또한 열처리 전 후의 표면 상태를 Photo 1에 나타내었다.

진공 열처리에 의해 모든 시편에서 TiN회절 피크가 검출되었으며, 회절강도는 증가하고 반가폭이 감소하는 것으로 보아 TiN의 결정화가 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 특히 480°C이하에서 증착된 시편이 열처리에 의해 결정질 TiN 회절피크가 검출된다는 것은 이 온도구간에서 TiN이 비정질 상태로 존재한다는 것을 보여준다.

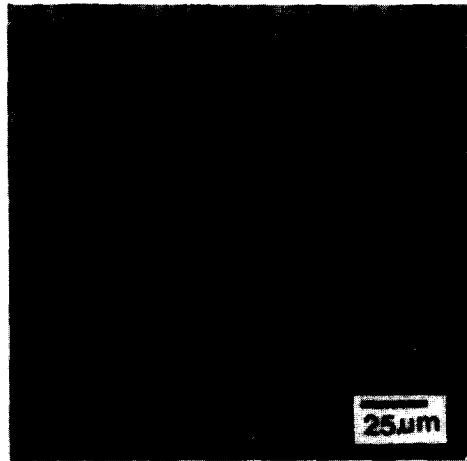
즉, 증착온도가 낮았을 경우에는 adatom의 이동이 원활하지 못하여 결정화가 진행되지 못하고 비정질 상태로 존재하다 가열에 의해 adatom의 이동도가 개선되어 결정화가 촉진되는 것으로 판단된다. 한편 증착시 나타난 NH₄Cl은 진공 열처리시 HCl과 NH₃로 분해하여 방출된 것으로 사료된다.

또한 증착온도의 증가에 따라 열처리 후 회절강도가 증가하는 것으로 보아 Cl이 TiN생성에 방해되는 요소로 작용했다는 것을 알 수 있다. 이는 M.R.Hilton의

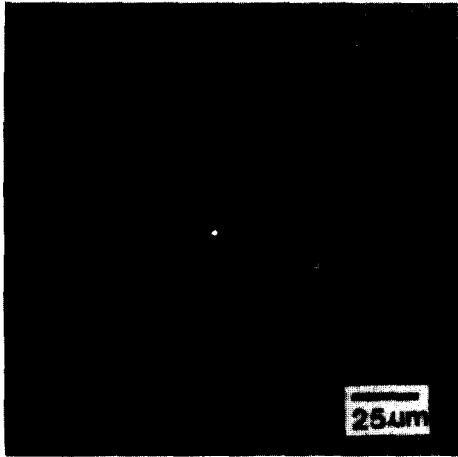
6/플라즈마화학증착법(PACVD)에 의한 TiN증착시
증착변수가 미치는 영향(I) (증착온도를 중심으로)



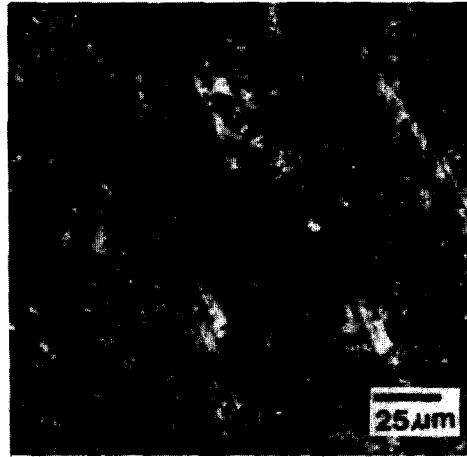
(A)



(B)



(C)



(D)

Photo.1. Surface morphology of TiN as deposited and after a 1000°C, 3 hrs. vacuum heat treatment. (A), (B), (C), (D) as deposited at 500°C, 480°C, 460°C : (B), (C), (D) after a 1000°C, 3 hrs. vacuum heat treatment Gas inlet fraction : Ar/H₂/N₂/TiCl₄=0.5/0.25/0.25/0.01
Total flow rate ; 200 sccm Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

보고와도 잘 일치하고 있다.

진공 열처리한 후의 표면 사진을 분석한 결과 증착 온도에 따라 표면은 다른 양상을 띠며, 증착 온도가 낮을수록 균열이 많아지며, 특히 460°C의 경우에는 박리 (delamination) 현상이 일어난다. 이는 증착층 내부의 결합과 모재와 증착층 사이의 열팽창계수 차이에 의한

잔류 응력등에 기인하는 것으로 사료된다. 다른 증착 온도에서 증착시킨 시편을 진공 열처리했을 경우 증착 온도가 높을수록 균열이 적은 것으로 보아 TiN 결정성이 향상되어 증착층의 안정성(stability)이 향상된 것으로 사료된다.

이에 증착층의 안정성을 조사하기 위하여 각 온도에

서 증착된 시편을 진공 증착기에서 압력 0.2 torr, ion current 7 mA의 조건에서 스퍼터 에칭(sputter etching)시킨 결과를 Fig.5에 나타내었다.

500°C에서 증착된 시편의 경우 에칭된 양은 최소이며 증착 온도가 낮을수록 현저하게 증가하였다. 따라서 증착 온도가 감소할수록 증착층은 조밀하지 못한 상태를 보이며 증착 온도의 증가에 따라 증착층은 치밀하게 되어 결합력이 강화되는 것으로 사료된다.

4.2. 증착층의 성분 분석

실리콘 웨이퍼 위에 증착된 증착층의 성분 분석은 EDS를 사용하였으며 분석 결과를 Fig.6에 나타내었다.

분석 결과 증착층 내에는 Cl도 존재하고 있음은 X선 회절 실험결과와도 잘 일치하고 있다. 증착온도에 따라 Ti과 Cl의 함량은 변화하고 있으며, 증착온도 500°C에서 89.16 wt%Ti, 10.84 wt%Cl가 400°C에서는 61.5 wt%Ti, 38.5 wt%Cl로 변화하였다.

즉, 증착온도가 높아지면서 Ti의 양은 증가하며 Cl의 양은 감소하였다. 이는 증착온도가 낮아질수록 Cl이 증가하여 질소함량은 급격히 떨어진다는 T.Arai⁷⁾의 연구

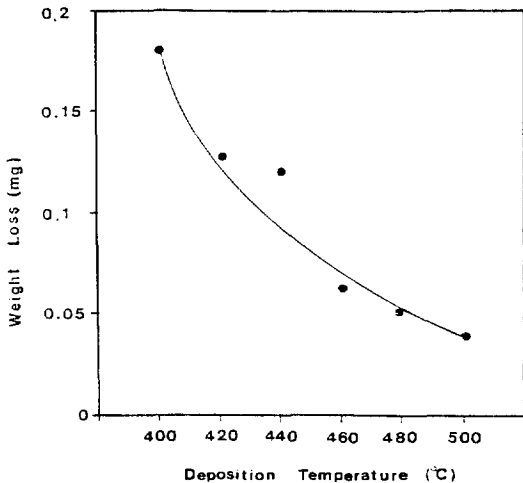


Fig. 5. Weight loss of TiN coating due to sputter etching as a different deposition temperature.
Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄ = 0.5/0.25/0.25/0.01
Total flow rate ; 200 sccm, Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts, Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

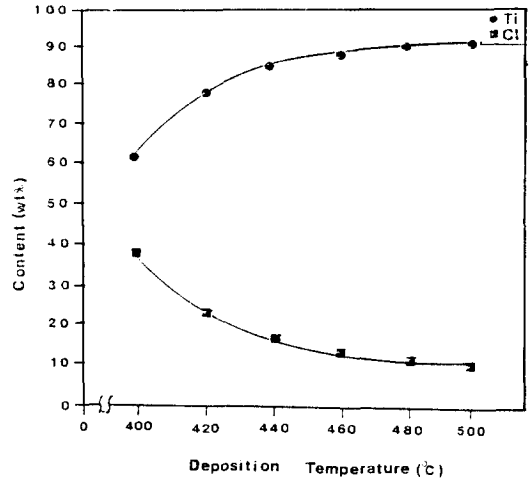


Fig. 6. Variation of titanium and chlorine content of TiN coating with temperature.
Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄ = 0.5/0.25/0.25/0.01
Total flow rate ; 200 sccm, Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts, Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

결과와도 잘 일치하고 있다.

특히 N.Kikuchi¹²⁾등의 연구에 의하면, Cl은 TiN증착층 내에서 격자 결함을 유발하며 상대적으로 N/Ti의 원자비를 감소시키며, 증착층의 결정성을 저하시키며, 따라서 증착온도의 증가로 인해 Cl의 축출이 활발하여지고 상대적으로 TiN의 생성 및 결정화를 촉진한다고 보고하였으며 이는 본 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

4.3. 증착온도에 따른 증착층의 밀도변화.

Fig.7은 증착온도에 따른 실리콘 웨이퍼위에 증착된 증착층의 밀도 변화를 나타내었다.

본 실험에서 밀도는 micro-balance(오차한계 : 10⁻⁵g, chyo zupiter C3-100 M1)를 이용하여 단위 면적당 증착층의 무게를 얻은 다음 주사 전자현미경(SEM)으로부터 증착층의 두께를 측정하여 계산하였다.

J.E.Sundgren¹³⁾은 N/Ti=1(stoichiometric)을 기준으로 각각 아화학양론적(substoichiometric), 과화학양론적(hyperstoichiometric)에서 Ti와 N이 공공 상태로 존재한다고 가정하여 그런 이론 곡선과 자신의 실험결과를 비교하여, N/Ti비가 1일 때 최대 밀도값을 가지며 이론 곡선과 잘 일치한다고 보고하였다.

8/플라즈마화학증착법(PACVD)에 의한 TiN증착시 증착변수가 미치는 영향(I)(증착온도를 중심으로)

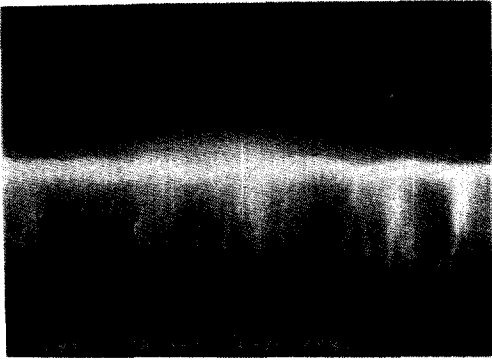


Photo.2. Scanning electron micrographs of cross section of the TiN deposited with temperature on Si-wafer by PACVD.
 Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄=0.5/0.25/0.25/0.01
 Total flow rate ; 200 sccm Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr, Temperature ; 480°C

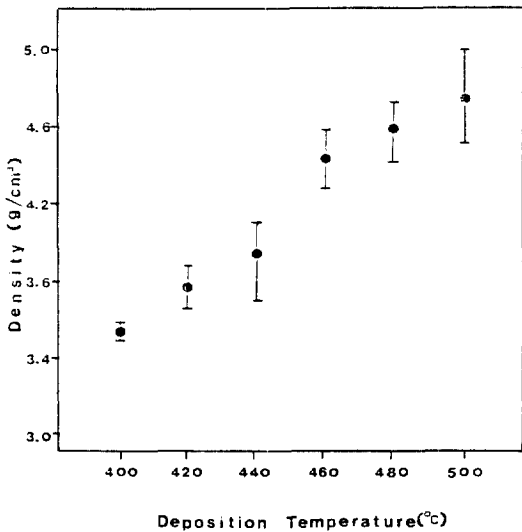


Fig.7. Variation of density of TiN coating with temperature.
 Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄=0.5/0.25/0.25/0.01
 Total flow rate ; 200 sccm Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts, Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

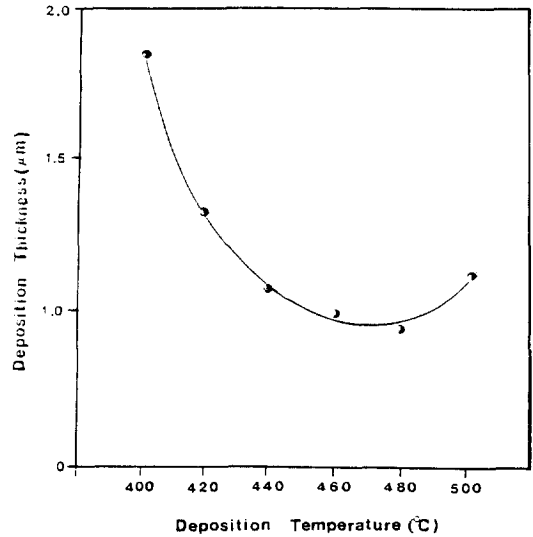


Fig.8. Variation of deposition thickness with temperature.
 Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄=0.5/0.25/0.25/0.01
 Total flow rate ; 200 sccm, Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts, Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

본 실험에서는 증착온도가 상승할수록 밀도는 증가하였다. 이와 같은 이유는 증착층 내에 격자결함을 유발시켜 밀도를 감소시키는 Cl가 존재하는데 온도증가에 따라 Cl함량이 감소하고 결정화도가 증가함으로써 증착층이 치밀해져 밀도가 증가하게 되는 것으로 사료되며, 이는 F.Sanders⁶⁾의 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

4.4. 증착 온도에 따른 증착층 두께 변화

Photo.2는 증착온도에 따른 증착층의 두께를 조사하기 위하여 증착시킨 실리콘 웨이퍼의 단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이며, Fig.8은 그 결과를 도시한 것이다.

Fig.8의 결과로부터 증착온도 480°C이하 온도 구역에서는 증착온도가 증가함에 따라 증착층 두께가 감소하며 480°C이상의 온도 구역에서는 온도 증가와 더불어 증착층 두께는 증가하는 경향을 보이고 있다.

이와 같이 480°C이하의 온도에서 증착온도가 낮아질수록 증착층 두께가 증가하는 것은 X선 회절 분석 및 조성 분석결과 증착층 내에 밀도가 낮은 Cl화합물의 생

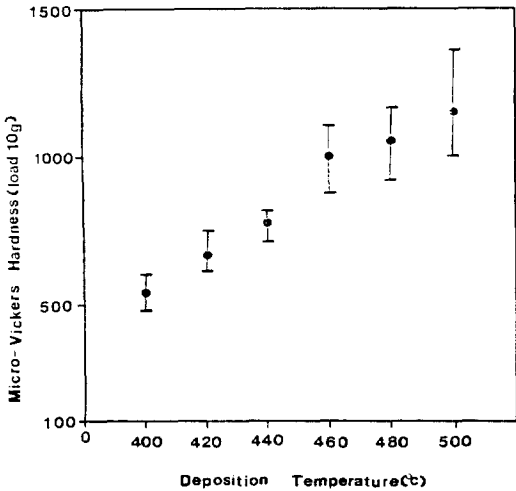


Fig. 9. Micro-vickers hardness at a load of 10 g as a function of the deposition temperature.
 Gas inlet fraction ; Ar/H₂/N₂/TiCl₄=0.5/0.25/0.25/0.01
 Total flow rate ; 200 sccm, Electrode distance ; 3 cm, R.F. power ; 40 watts Deposition time ; 3 hrs, Deposition pressure ; 2 torr

성이 촉진되고 밀도가 높은 TiN의 생성이 저하하기 때문이다. 또한 480°C-500°C 범위에서는 증착온도가 증가함에 따라 증착두께가 다시 증가하였으며 이는 온도가 증가함에 따라 Cl화합물의 감소에 따라 TiN생성 반응이 촉진되기 때문이다.

4.5. 증착온도에 따른 경도변화

Fig. 9는 증착온도에 따라서 STC 3 강 위에 증착시킨 증착층의 표면 경도를 나타내었다. Fig. 9의 결과에 의하면 증착온도가 증가할 때 경도값은 직선적으로 증가하고 있다.

이와 같이 증착온도에 따라 경도값이 변하는 원인은 증착층내의 Cl화합물에 따른 밀도의 변화에 의한 것이다. 증착온도가 낮아질수록 증착층내의 Cl화합물의 증가에 따라 증착층내의 N/Ti비가 상대적으로 감소하였기 때문에 밀도는 감소하고 따라서 낮은 온도에서의 증착층은 다공질 조직이 되며 경도는 감소하는 것으로 사료된다.

5. 결 론

R.F.플라즈마를 이용한 PACVD법에서 STC 3 강 표면에 TiN증착시 증착온도가 증착층 생성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 500°C에서 결정질의 TiN이 증착되었으며, 1000°C에서 3 시간 진공 열처리한 결과 480°C이하에서 증착된 시편에서 TiN피크가 검출된 것으로 보아 480°C이하에서 증착된 TiN은 비정질 상태인 것으로 사료된다.
2. TiN증착층 내에는 Cl도 존재하며, 증착온도가 증가함에 따라 Ti는 증가하고 Cl은 감소한다.
3. 증착층 두께는 480°C까지는 온도 증가에 의해 감소하나 480° 이상에서의 증착층 두께는 온도에 비례하는 경향을 보이고 있다.
4. 증착온도가 증가할수록 밀도 증가와 더불어 경도(Hv)도 증가한다.

6. 후 기

본 연구는 (주) 통일의 연구비 지원으로 수행중인 과제의 일부분이며, 연구가 진행되도록 협조하여 주신 문성균 사장님을 비롯한 관계 임직원과 기기 제작에 협조하여 주신 아성산업(주)의 고정중 사장님등 여러분께 감사드립니다.

7. 참고문헌

1. Li Shizhi and Zhao Cheng : Proc. of 10 th int. symp. on plasma chem., Eindhoven, 1987, p.1233-1243.
2. N.J. Archer : Surfacing journal, 14(1983), Nol, p. 8.
3. P. Mayr and H.R. Stock : J. vac. sci. tech., A 4(6), Nov/Dec, 1986, p. 2726.
4. Li. Shizhi, et al. : Plasma chemistry and plasma processing, 4(1984), p. 147.
5. M.R. Hilton and L.R. Narasimhan : Thin solid films, 139(1986), p. 247-260.
6. F.H.M. Sanders : Thin solid films, 161(1988), L 87-L 90.
7. T. Arai and H. Fujita : Thin solid films, 165(1988), p. 139-148.
8. W.B. Nowak, R. Keukelaar and W. Wang :

10/플라즈마화학증착법(PACVD)에 의한 TiN증착시
증착변수가 미치는 영향(I)(증착온도를 중심으로)

- J. vac. sci. technol., A 3(6), Nov/Dec, 1985,
p. 2242-2245.
9. Brain Chapman: "Glow discharge process", A
wiley-interscience publication, New York, 1980,
p.49-172.
10. Aharon Inspector-Koren: "Surface and Coatings
Technology", 33(1987), p. 33.
11. R.C. Krutenat: "Metallurgical Coatings", El-
sevier Applied Science London and New York,
Vol. I, 1987, p. 19-36.
12. N. Kikuchi and Y. Oosawa: Proc. of 9th
conf. on cvd, Electrochem., Soc., Princeton,
NJ, 1984, p. 728-744.
13. J.E. Sundgren: Thin solid films, 105(1983), p.
367-384.