

論文

PACVD로 증착된 TiN 박막의 밀착성에 관하여

愼榮植*·金文一**

*(주) 통일 중앙연구소

**연세대학교 공과대학 금속공학과

Influence of Parameters on Adhesion Strength of TiN Film by using R.F. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition.

Y.S. Shin*, M.I. Kim**

*Institute of Technology, Tong il Co. Ltd.,

**Dept. of Metallurgical Engineering, Yon Sei Univ.,

ABSTRACT

In this study, TiN film was deposited onto steel by R.F.-PACVD in order to investigate the influence of parameters on the adhesion strength between film and substrate. Experimental results showed that adhesion strength by SAT is different from by optical microscopy. Adhesion strength is increased when the deposition temperature increases and is influenced by R.F. power and electrode distance. Especially heat treatment on the substrate has influenced over the adhesion strength, so it showed the 22 Newtons in adhesion strength by SAT and adhesion strength is decreased when deposition thickness is thick and hardness is high. Also if the film is thick and high hardness simultaneous, the film was delaminated seriously.

1. 서 론

Tribology 향상을 위한 박막을 공업적으로 이용하기 위해서는 모재와 증착층 사이의 강력한 밀착력의 증착 기술이 중요하다. 현재 밀착력 측정을 위하여 널리 이용되고 있는 scratch test법은 1950년대 초 D.S. Heavens¹⁾에 의해 유리 위에 진공 증착시킨 Cr의 밀착력 측정을 위해 처음으로 사용되었다. 1960년대 초 P. Benuamin과 C.Weaver²⁾에 의해 scratch adhesion test (SAT)법의 이론적 분석이 최초로 수행되어 졌다.

SAT는 Fig.1 과 같이 침자 거동하에서 시편 부위가 변형되며 증착층을 박리시키려는 방향으로 인장응력이 작용하게 된다. 이러한 관점에서 P.Benjamin과 C.

Weaver는 하중, 모재 경도, 침자의 형상을 변수로 하는 밀착력 계산식으로 도출해 냈다. 즉,

$$\tau = H \tan\theta \dots\dots\dots(1)$$

$$H = Q/\pi a = Q/2 \pi R h \dots\dots\dots(2)$$

그리고

$$\tan\theta = a/\sqrt{(R^2-a^2)} \dots\dots\dots(3)$$

여기서 τ 는 계면에 작용하는 인장응력, H는 모재경도, Q는 하중, a는 반지름이 R인 접촉부의 반지름, h는 침자의 침입깊이를 나타낸다. 만일 하중이 임계하중 값에 도달하고, 반지름 R이 a보다 훨씬 크면 밀착력 Fc는 다음과 같이 계산된다.

$$F_c = \sqrt{HQ C/\pi R^2} \dots\dots\dots(4)$$

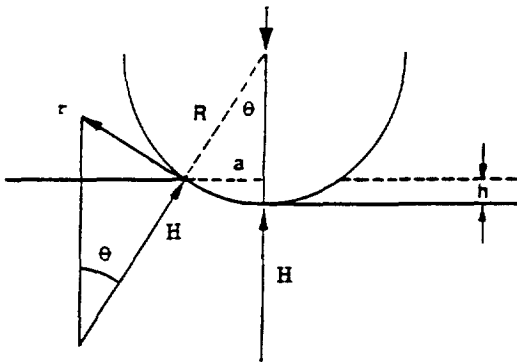


Fig.1. Stylus behavior during scratch adhesion test.

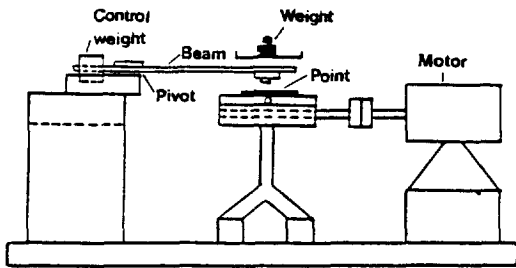


Fig.2. Schematic diagram of the scratch test apparatus.

전자 현미경을 이용한 scratch 관찰결과 P. Benjamin과 C. Weaver의 수식이 너무 단순화된 것이 밝혀졌다. D. W. Butler³⁾ 등은 증착층의 박리를 다음과 같은 두 가지 형태로 설명하였다.

첫째, 증착층의 경도가 매우 높을 때 첨자 거동에 의해 증착층의 소성 변형은 매우 어려운 상태이므로 박리 형태는 증착층이 깨어짐으로 나타나고,

둘째, 증착층의 경도가 낮을 때에는 소성 변형에 의한 연속 물결 무늬가 나타난다고 주장하였다. 이러한 수학적 해석의 불완전함에도 불구하고 scratch test법에 의한 밀착력 측정은 많은 연구자들에 의해 보완, 발전되어 왔다⁴⁻⁶⁾. 이에 본 실험에서는 PACVD법으로 증착된 TiN 박막의 밀착력에 미치는 변수에 대한 연구가 전무하여 증착층과 증착온도가 밀착력에 미치는 영향을 고찰함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

Table 1. Heat treatment condition of STD-3, STD-11 and hardness.

Materials	Annealing	Quenching	Tempering	Hardness (HRC)
STD-3	790°C. 1 hr	850°C. 30 min	200°C. 30 min	42
STD-11	700°C. 1 hr	1050°C. 30 min	500°C. 30 min	54

Table 2. Various deposition condition for the SAT specimens.

Specmon No.	Materials	Heat Treatment	Deposition Temp (°C)	Power (W)	Distance of electrode (cm)
1	STD-11	as annealing	500	130	3
2	STD-11	as annealing	500	70	2
3	STD-3	as annealing	500	70	2
4	STD-3	Q/T	500	70	3
5	STD-3	Q/T	460	70	3
6	STD-11	Q/T	500	70	3
7	STD-11	Q/T	460	70	3

2.1. 실험장치

Scratch adhesion test(SAT)에 이용한 장치는 현재 가장 많이 사용하고 있는 Rovetest Automatic Scratch Tester(Centre Suisse d'Electronique at de Microtechnique)이며, 이때 사용된 indenter는 Rockwell "C" cone이며, 본 장비의 개략도를 Fig.2에 나타내었다. 본 장비의 탐침자(acoustic emission detector)는 증착층 내에 또는 증착층-모재 계면에서 발생하는 모든 신호음을 비롯하여 불순물에 의한 국부적인 박리, 입계 파괴와 adhesion failure등이 모두 감지되므로, 신호음이 발생될 때의 하중을 정확한 임계하중으로 간주하기에는 곤란하나 상대적인 평가방법으로 널리 이용되고 있다.

2.2. 시편준비

증착층의 밀착력을 측정하기 위한 시편의 크기는 10 mm×10 mm이며 이때 모재의 조건은 Table 1과 같으며 증착조건은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착층 경도 및 두께가 밀착력에 미치는 영향

서론에서 언급한 바와 같이 SAT에 의한 밀착력은 scratch 흔적형태에 의해 그 값이 결정된다. Tribology 향상을 위해 증착층은 높은 밀착력을 가져야 하며 모재는 충분한 경도와 변형없이 증착층을 유지하기 위한 flow strength를 가져야 한다⁹⁾. 한편 B.M. Kramer¹⁰⁾는 만일 응력이 탄성적으로 존재하면 모재와 다른 탄성을 가진 증착층은 어떤 하중하에서 증착층과 모재 계면에서 응력의 불균일을 초래하게 되고 증착온도 이상의 온도에서 증착층이 사용될 때 이 인장응력이 증착층내에서 발전하게 되므로 매우 위험하다고 보고하였다.

Photo.1은 시편 1(Hv 2000, 두께 3.1 μ m)을 0 Newton에서 20 Newton까지 하중을 증가시키면서 scratching한 것으로서, 1-2 Newton의 하중에서 이미 증착된 박리 현상이 나타나 Fig.3의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 박리된 면이 매우 넓게 형성되어 있으며 scratch를 중심으로 대칭된 모습을 나타내고 있다. 이러한 scratch 형태는 증착층의 경도가 높고 밀착력이 좋지

않을 때 나타나는 형태로써 증착층과 모재와의 복합체 (composite)의 의미보다는 하중으로 인해 발생하는 증착층 소성변형력을 모재에서 흡수해 주지 못하는 까닭에 넓은 부위에서 밀착력 파괴와 발생한 것으로 사료된다.

Photo.2는 시편 2(Hv 1500, 두께 1.6 μ m)의 scratch adhesion 측정결과를 나타낸 것으로, Photo.1과 같이 0 Newton에서 20 Newton의 하중으로 scratching한 것이다. 하중이 낮을 때는 미세한 증착층 결함이 보이고 있으며 3-4 Newton에서 증착층 박리현상이 발생되었다. 박리 면적이 Photo.1보다 협소하게 형성되어 시편 1에 비하여 상대적으로 좋은 밀착력을 유지하고 있다. 시편 3(Hv 1400)의 경우 Photo.3과 같이 더욱 양호한 밀착력을 나타내고 있다. 즉 증착층의 경도

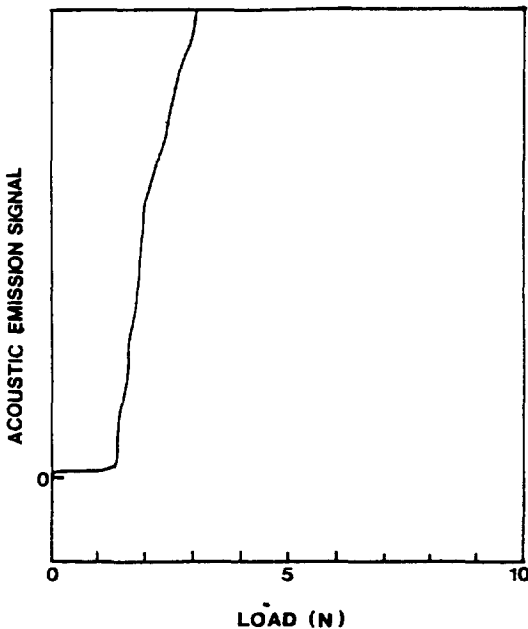


Fig.3. Acoustic emission-Load graph in Scratch Adhesion Test of TiN by R.F. PACVD. (specimen-1)

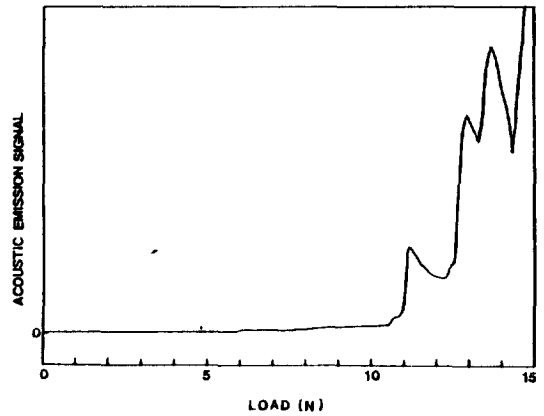


Fig.4. Acoustic emission-Load graph in Scratch Adhesion Test of TiN by R.F. PACVD. (specimen-3)

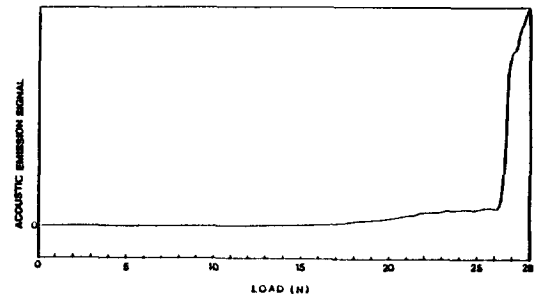


Fig.5. Acoustic emission-Load graph in Scratch Adhesion Test of TiN by R.F. PACVD. (specimen-4)

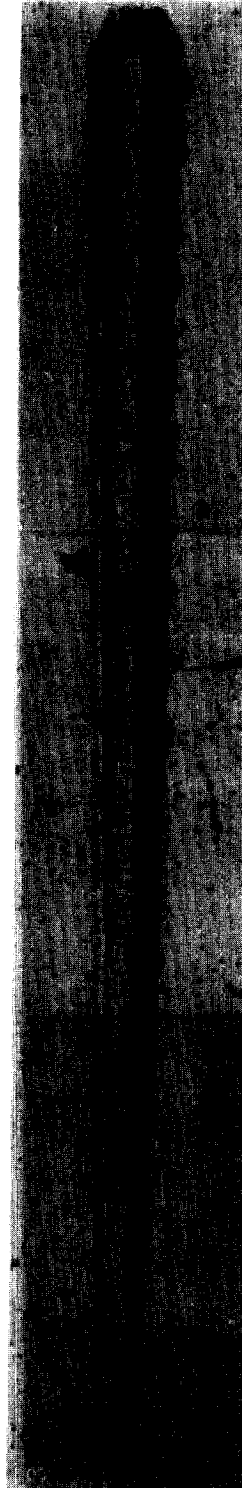
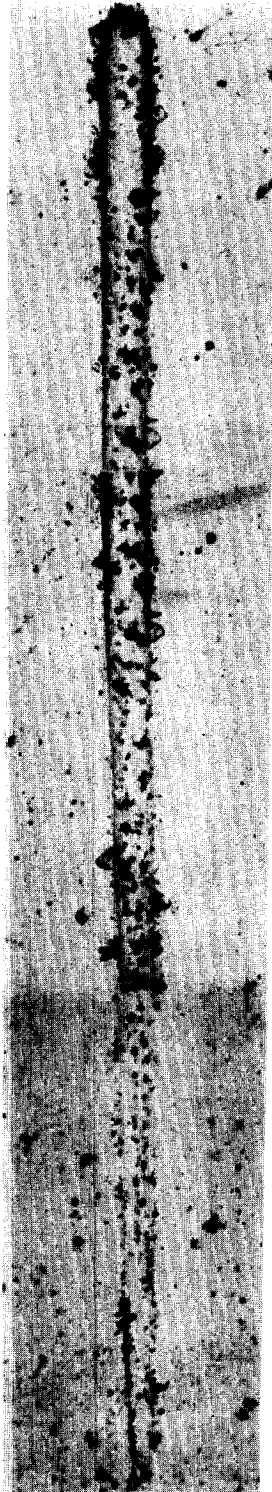
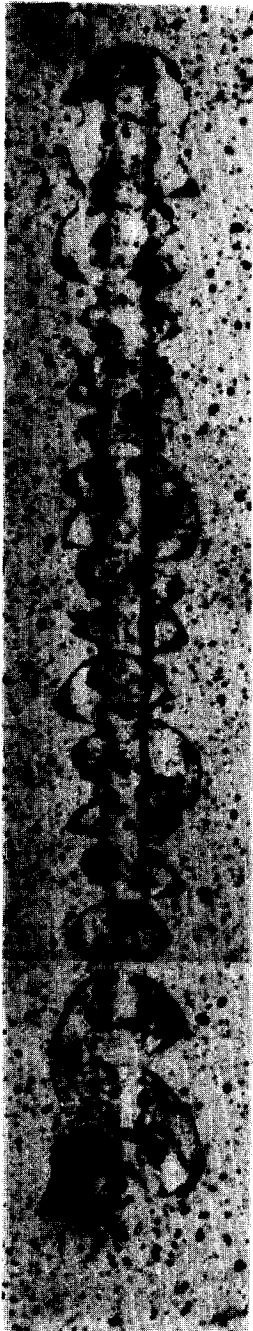


Photo. 1. Optical micrograph of stylus behavior (specimen-1).

Photo. 2. Optical micrograph of stylus behavior (specimen-2).

Photo. 3. Optical micrograph of stylus behavior (specimen-3).

가 높을수록 밀착력에 나쁜 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 시편 1(두께 3.1 μm)의 경우 시편 2(두께 1.6 μm)에 비하여 증착층 두께는 약 2배로 증착층의 두께가 두꺼울수록 밀착력은 상대적으로 저하하는 것으로 나타나고 있다. B.M. Kramer⁹⁾는 실제적으로 드릴의 경우 증착층 두께는 1 μm 로 제한된다고 보고한 것과 같은 경향을 나타내고 있다.

3.2. 모재의 열처리가 밀착력에 미치는 영향

모재 열처리 상태가 증착층의 밀착력에 미치는 영향을 조사하기 위하여 어닐링 상태인 시편 3과 열처리 상태인 시편 4의 두 종류를 증착온도 500 $^{\circ}\text{C}$, R.F. Power 70 watts에서 증착하여 밀착력을 측정하였다.

모재가 어닐링 상태에서 증착된 시편은 Fig.4, 5와 같이 약 10-11 Newton, 22 Newton 부근에서 acoustic emission이 검출되었다. Photo.3, 4는 광학 현미경에 의한 침자 거동을 관찰한 것으로, 위의 경우와는 달리 0 Newton에서 40 Newton으로 scratching한 것이다. acoustic emission 검출에 의한 밀착력과 침자 거동에 의한 밀착력이 큰 차이를 나타내고 있다. 10 Newton 주위에서는 큰 밀착력 결함이 나타나지 않으며 약 22 Newton의 하중시 박리 현상이 나타나고 있다. 이는 acoustic emission에 의한 임계하중과 광학 현미경에 의한 임계하중 분석에는 큰 차이가 있음을 나타내고 있

다. 한편 scratch 내부에 침자에 의한 증착층 결함이 보이고 있으며 이러한 결함들이 acoustic emission 검출에 영향을 미치고 있는 것으로 생각되어 진다. 또한 30-40 Newton의 고하중에서는 scratch 주위에서 뚜렷한 밀착력 결함을 발견할 수 있으나 상당한 소성변형에서도 증착층의 거동이 모재의 변형과 동일함을 보이고 있다. 즉, 이 경우 모재와 증착층 사이의 밀착력이 우수한 까닭에 모재-증착층 복합체 형태를 띠고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로서 모재의 열처리 여부가 밀착력에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

3.3. 증착온도가 밀착력에 미치는 영향

Fig. 6은 증착온도가 밀착력에 미치는 영향을 도시한 것이다. 동일한 모재와 조건에서 증착온도를 460 $^{\circ}\text{C}$ 에서 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화하여 SAT에 의한 acoustic emission을 검출한 것으로, 각각 1, 8 Newton의 임계하중을 나타내고 있으나 Photo. 5, 6에서와 같이 침자 거동에 의한 밀착력은 각각 7 Newton, 12 Newton을 나타내고 있다.

M.R. Hilton¹⁰⁾, N.Kicuchi¹¹⁾는 TiN 증착시 염소가 증착층과 모재와의 밀착력을 저하시킨다고 보고하였다. PACVD에 의한 TiN 증착시 증착온도가 증가할수록 증착층 내에 염소 함량이 감소하므로¹²⁾ 증착온도가 증가시 모재와의 밀착력은 향상된다. 한편 F.H.M. Sander¹³⁾

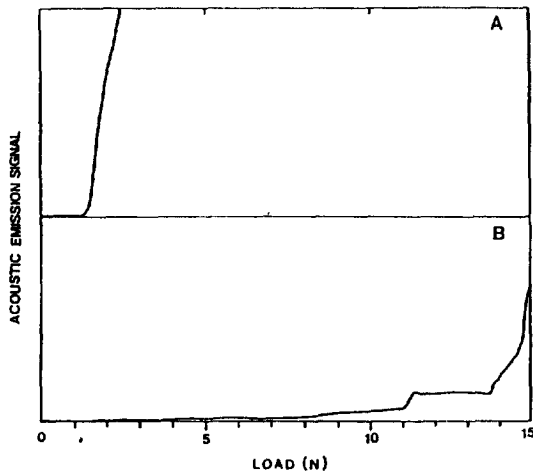


Fig.6. Acoustic emission-Load graph in Scratch Adhesion Test of TiN by R.F. PACVD at the different deposition temperature. (A) specimen-7. (B) specimen-6

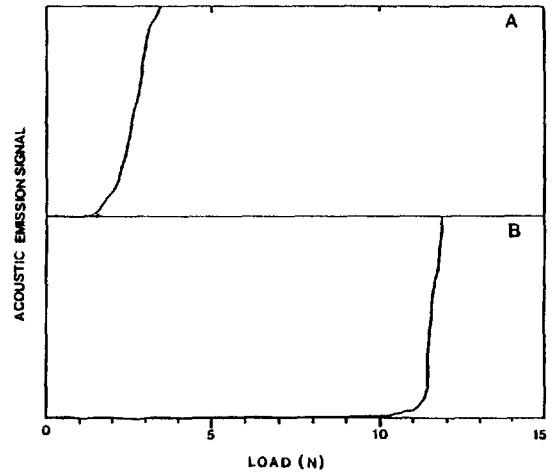


Fig.7. Acoustic emission-Load graph in Scratch Adhesion Test of TiN by R.F. PACVD. (A) specimen-8 (B) specimen-4

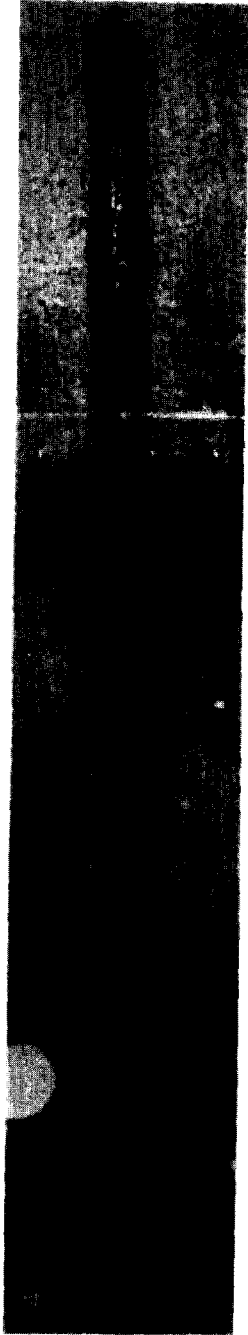


Photo. 4. Optical micrograph of stylus behavior (specimen-4).

Photo. 5. Optical micrograph of stylus behavior (specimen-7).

Photo. 6. Optical micrograph of stylus behavior (specimen-6).

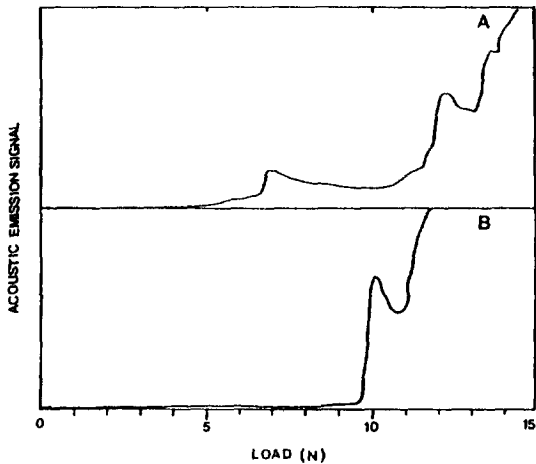


Fig.8. Acoustic emission-Load graph in Scratch Adhesion Test of TiN by R.F. PACVD in same deposition condition.

는 증착온도의 상승에 따라 failure mode가 개선되고, K.H. Habig¹⁴⁾ 밀착력은 모재와 증착층 사이의 확산이 발생하는 고온에서 강화된다는 보고와 같은 경향을 나타내고 있다.

3.4. 모재가 밀착력에 미치는 영향

동일한 증착조건에서 모재의 종류가 Fig.6(B), 7(B)와 같이 밀착력에는 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 또한 Photo.4, 5에서와 같이 침자 주위 거동을 관찰한 결과, 뚜렷한 결함을 발견할 수 없다. 이는 SAT 결과와 같이 모재가 침자 거동에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

그러나 동일 조건에서 증착된 시편의 경우라도 Fig.8과 같이 밀착력에 큰 차이를 나타내고 있는 경우도 발견된다. 이는 밀착력에 미치는 변수들이 지금까지 고려된 인자의외의 것도 존재함을 알 수 있다.

한편, M.Cailler, G.H. Lee¹⁵⁾는 표면의 전처리 상태가 밀착력에 큰 영향을 미치고 있다고 보고하였으며, H.E. Hintermann¹⁶⁾은 밀착력에 영향을 주는 결정적 요인은 모재의 표면 상태라고 하였다. 따라서 동일조건에서도 밀착력의 차이가 큰 것은 시편의 표면 상태에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

증착변수가 밀착력에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SAT에 의한 임계하중과 현미경 관찰에 의한 임계하중에는 많은 차이를 나타내었다.
2. SAT에 의한 밀착력은 증착온도의 증가에 따라 증가하며, 500°C에서 최고값(8 Newton)을 나타내었다.
3. SAT에 의한 밀착력은, R.F. power 및 전극간 거리에 따라 복합적으로 변화하며 모재의 경도는 밀착력에 크게 영향을 주어 열처리된 시편은 500°C, 70 watts, 2 cm의 증착조건에서 밀착력 22 Newton을 나타내었다.
4. 증착층의 두께가 두꺼울수록 밀착력은 감소경향이 나타난다.
5. 증착층의 경도가 증가할수록 밀착력은 감소한다.

5. 후 기

본 연구는 (주) 통일의 연구비 지원으로 수행중인 과제의 일부분이며, 연구가 진행되도록 협조해 주신 문성균 사장님을 비롯한 관계 임직원 여러분에게 감사드리며, 본 실험에 협조하여 주신 KIMM의 이건환 박사에게 감사드립니다.

7. 참고문헌

1. O.S. Heavens; J. Phys. Radium, 11 (1950) pp. 355-360.
2. P. Benjamin, C.G. Weaver; Proc. R. Soc. London, Series A, 254 (1950) pp. 163-176.
3. D.W. Butler, C.T.H. Stoddart, P.R. Stuart; J. Phys. D, 3(1970) pp. 877-883.
4. J.E. Green, J. Woodhouse, M.Pestes; Rev. Sci. Instrum., 45 (1974) pp. 747-749.
5. J.L. Mukhejee, L.C. Wu, J.e. Green, H.E. Cook; J. Vac. Sci. Technol., 12 (1975) pp. 850-853.
6. A.J. Perry; Thin Solid Films, 78 (1981) pp. 77-93.
7. H.Z. Hintermann, P. Laeng; Int. Conf. on recent development in specialty and hard materials. ZA-Pretoria 8-12, 11 (1982) pp.

- 407-415.
8. B. Hummer, A.J. Perry, P. Laeng, H.E. Hintermann. *Thin Solid Films*, 96 (1982) pp. 45-51.
 9. B.M. Kramer ; *Thin solid films*, 108 (1983) pp. 117-125.
 10. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan, S. Nakamura, M. Salmeron, G.A. Somorjai ; *Thin solid films*, 139 (1986) pp. 247-260.
 11. N. Kikuchi, A. Nishiyama, Y. Oosawa ; *Proc. 9th Int. Conf. on CVD (1984)* pp. 728-744.
 12. 신영식, 하선희, 김문일 : *열처리공학회지*, 2(4) (1989) pp. 1-10.
 13. F.H.M. Sanders, G. Verspui ; *Thin Solid Films*, 161 (1988) pp. L 87-90.
 14. K.H. Habig ; *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4(6) (1986) pp. 2832-2843.
 15. M. Callier, G.H. Lee ; *Thin Solid Films*, 169 (1989) pp. 193-205.
 16. H.E. Hintermann ; *Thin Solid Films*, 84 (1981) pp. 215-243.