

HCD플라즈마를 이용한 반응성 이온플레이팅법에 의한 TiN코팅

서용운, 황기웅
서울대학교 전기공학과

TiN coatings by HCD plasma enhanced reactive ion plating method

Y.W.Seo, K.W.Whang

Dept. of Electrical Engineering, Seoul National University

Abstract

Titanium nitride(TiN) films have been prepared by HCD plasma enhanced reactive ion plating. Density and temperature of the the plasma generated by the HCD were investigated. It was shown that parameters such as the substrate bias voltage(0 350V)and N_2 flow rate(10 180SCCM) influenced the growth, the microstructure and the color tone of the film mostly. In order to study the interfacé region, surface analysis by AES combined with sputter depth profiling was performed. Microhardness of the coated TiN films were measured by micro Vickers hardness tester. Also the effect of coating parameters on composition, coating surface and fracture morphology, grain size and growth rate were examined.

1. 서 론

표면 코팅은 물리증착법(PVD), 화학증착법(CVD), 전기도금법등 여러가지 방법에 의해 실현 될 수 있으나, 일반적으로 모재에 대한 우수한 밀착력과 높은 밀도의 기공이 없는 막구조, 높은 피복력, 코팅후 매끄러운 표면 상태등을 요구하고 있어, 이같은 요구에 부응한 물리증착법(PVD)이 큰 흥미를 이끌어 왔다. 이온플레이팅은 물리증착법(PVD)의 일종으로 기판 표면과 성장하는 막이 막형성과정과 증착된 막의 성질에 있어서 변화를 야기 시키기에 충분한 높은 에너지를 갖는 강력한 충격 입자류에 의해 원자적 배열로 증착되는 박막 증착 공정으로 통용된다. 높은 에너지를 갖는 이온과 증성원자에 의해 막과 기판계면을 충격하는 물리적 효과는, 다양한 막과 기판의 조합에 대한 탁월한 밀착성과 우수한 피복력을 허용하며, 부식 방지용 보호막 코팅에 필수적인 성질인 기공이 거의 없는 코팅을 할 수 있다¹⁾. 반응성 이온플레이팅에 있어서, 증발되는 물질과 반응기체 분자가 기판상에 응축되기 전에 플라즈마를 경험하게되며, 조각짐(Fragmentation)에 의한 래디컬(Radical)형성, 이온화, 원자 활성화 또는 증대된 운동에너지(온도)의 형태로 활성화된다. 이와같은 플라즈마에 의한 활성화는 화합물 박막 형성시 화학반응을 촉진시켜 줌으로써 화학양론적으로 균일한 화합물 박막을 얻

을 수 있을 뿐아니라 보다 저온에서 양질의 밀착성막을 얻는데 크게 기여 할 수 있다. 따라서 이온플레이팅에 있어서 플라즈마 증대기술은 큰 비중으로 연구되고 있으며, 이러한 연구의 일환으로 플라즈마 증대원으로 Hollow Cathode Discharge(HCD)를 이용한 이온플레이팅 기술이 보고되고 있다²⁾.

본 연구에서는 HCD Plasma Enhanced Reactive Ion Plating(HCD-PERIP)공정에 있어서 가장 중요한 변수중의 하나인 플라즈마 상태, 즉 기판근처에 형성된 플라즈마의 밀도와 바이어스 전압에 의해 증대된 이온에너지와 반응기체인 질소 유량의 변화가 증착중인 TiN 박막의 조직이나 성질에 미치는 영향에 관하여 연구 조사되었다.

2. HCD 플라즈마진단

그림 1은 TiN증착을 위한 HCD-PERIP의 구성을 나타낸것이다. 진공조는 $\phi 800\text{mm} \times 1800\text{mm}$ 크기의 SUS-304로 제작된 원통형이며 6" 유확산 펌프와 부스타뎀핑시스템에 의해 10^{-6}mbar 정도까지 진공배기할 수 있다. 증발 및 이온화원으로 사용된 HCD장치는 최대 300A의 HCD전류유지가 가능하며, HCD원 상부 30cm거리에 바이어스전압 인가 가능한 기판이 있고 600℃까지 가열할 수 있는 히타가 부착되어있다.

그림 2(a)는 HCD전류를 변화시키면서 HCD 빌

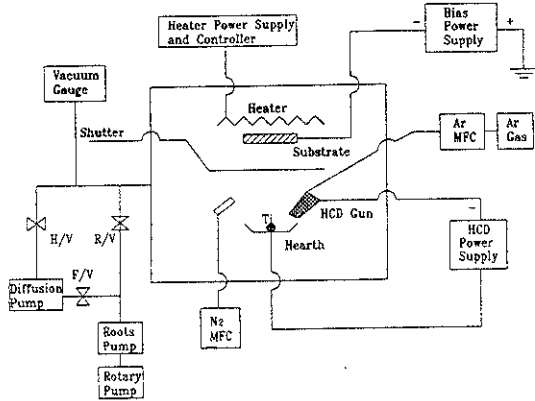


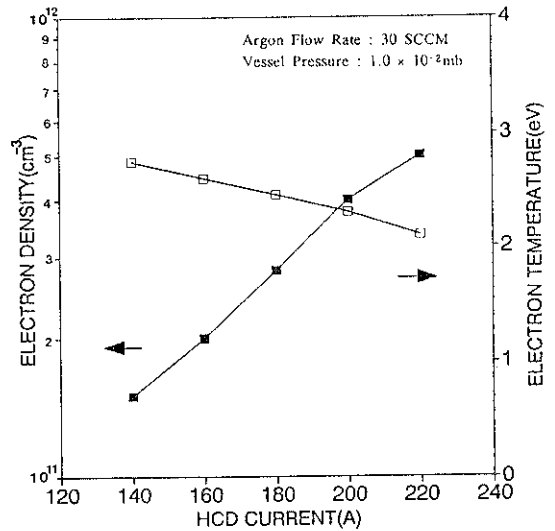
Fig. 1. Configuration of the HCD plasma enhanced reactive ion plating (HCD-PERIP) system.

원으로부터 약 30cm 상부에 설치된 Langmuir probe에 의해 측정된 전자밀도와 온도 특성이다. HCD전류가 140A에서 220A까지 변화하는 구간에서 측정된 전자밀도는 약 $1.5 \times 10^{11} \sim 5.5 \times 10^{11}$ 개/cm³로 나타났고 HCD전류증가 폭에 대해 약한 지수적인 증가를 보이고 있는 반면 전자온도는 약 2.7eV로 부터 약 2eV정도로 다소감소하는 경향을 보였다. 그림 2(b)는 이때 측정된 플라즈마 전위와 플로팅전위로서 플라즈마 전위는 약 16~17V정도이며 플로팅 전위는 HCD전류와 함께 증가하는 형태로 약 2.5V~5V정도의 범위에 있다.

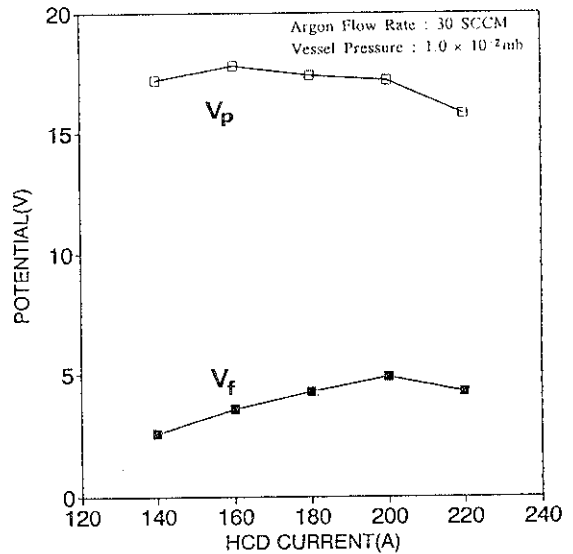
적당한 HCD전류에 의해 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있으며, 기판에 음의 바이어스 전압이 인가 시 실제로 기판 상에는 플라즈마 전위에 해당되는 약 15V 이상이 더 인가되고 있다. 이러한 상태에서 기판상에 음의 바이어스를 인가하여 기판으로 입사되는 이온들의 에너지를 제어함으로써 효과적으로 HCD에 의한 이온플레이팅을 수행할 수 있다.

3. 초기증착

본 연구에서 사용된 시편은 분석용도에 따라 SUS-304, 고속도 공구강(HSS) 및 초경공구강(WC-Co)이 사용되었다. 증착에 앞서서 폴리싱된 시편을 트리클로로 에틸렌(TCE)용액에 넣고 약 10분간 초음파 탈지를 한후 아세톤및 에탄올 용제에 침적시켜 증류수로 세척 및 건조하여 유지성 불순물을 제거하였다. 준비된 시편을 기판상에 고정시키고 증발물질인 티타늄을 Hearth상에 채운다음 진공용기를 약 10^{-5} mbar 정도까지 배기한후 진공용기내에 아르곤 기체를 유입시켜 약 2×10^{-2} mbar정도로 유지시키면서 1KV의 방전 전압으로 10분간 스파터 세



(a) Electron density and temperature



(b) Plasma and floating potential

Fig. 2. Plasma diagnostics by Langmuir probe techniques.

정을 실시하였다. 스파터 세정과 동시에 시편을 실험조건에 맞는 온도까지 가열한 후 HCD를 점화시켜 Hearth상에 티타늄의 Pool이 정상상태가 도달되면 셔터를 열고 티타늄만의 이온플레이팅을 실시했다. 이 티타늄층은 시편소재와 이후 연속증착될 TiN 간의 밀착력 향상을 위한 중간 매개층으로 HCD전류 170A에서 기판에 바이어스 전압 150V

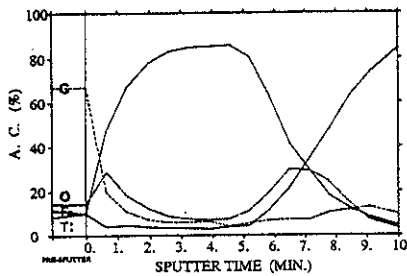
를 인가하여 약 0.1-0.15 μm 정도가 되도록 증착하였다.

4. 티타늄증착막의 계면 형성

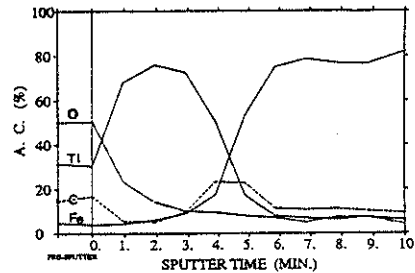
고속도공구강(HSS) 시편상에 초기 증착된 티타늄막의 계면 형성을 연구하기 위하여, 기판에 인가된 바이어스 전압에 대한 티타늄 증착막의 AES에 의한 sputter depth profiling을 조사하였다.

그림 3은 고속도공구강(HSS) 기판에 인가된 바이어스전압 0, 50, 150, 250, 350V에 대한 계면의 형성상태를 보여준다. 티타늄 초기 증착에 앞서서 시편표면에 있는 산화막 제거를 위하여 아르곤 기체에 의한 스퍼터 세정을 실시하였다. 그러나 기판에 바이어스 전압을 인가하지 않고 티타늄을 증착시킨

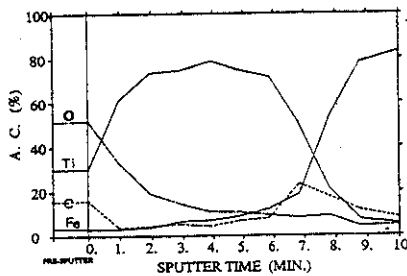
경우 계면상에 넓은 폭의 상당량의 산소 피크가 검출되고 있고, 티타늄 초기 증착시 인가된 바이어스 전압을 증가시키에 따라, 계면에서의 산소피크는 점점 탄소 피크로 치환되는 것을 관찰하였다. 50V 바이어스 전압에서는 계면에서의 산소와 탄소양이 비슷해지고, 150V바이어스 전압에서는 완전히 치환된 형태를 보여주며, 350V 바이어스 인가시에는 탄소 피크가 넓은 계면에 형성되며, 증착막의 티타늄과 소지상의 철의 농도에 근접한 양의 탄소 피크를 보여준다. 이것은 바이어스 전압이 인가되지 않거나 바이어스 전압이 낮은 경우 증착중 시편으로 입사되는 이온들의 에너지가 낮아 시편표면온도의 상승 효과가 적으나, 시편에 인가된 바이어스 전압의 증가와 더불어 이온들이 높은 에너지를 갖고 450 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 소지에 충돌하여 온도를 상승시켜 소지 내부의



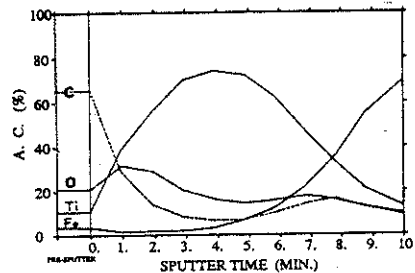
(a) No bias



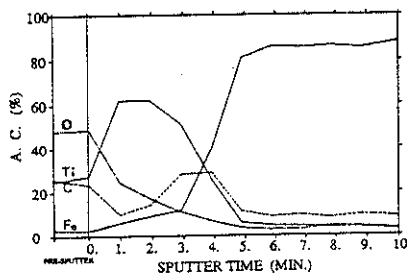
(b) -50 V bias



(c) -150 V bias



(d) -250 V bias



(e) -350 V bias

Fig. 3. Interface analysis by AES combined with sputter depth profiling. (Ti film coated on HSS substrate, HCD current : 170 A, Vessel pressure : $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, Substrate Temperature : 450 $^{\circ}\text{C}$)

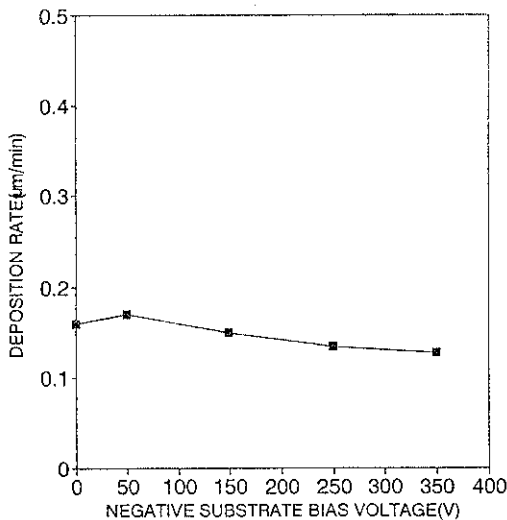
- (a) No bias
- (b) -50 V bias
- (c) -150 V bias
- (d) -250 V bias
- (e) -350 V bias

탄소가 계면으로 이동되는 것으로 생각된다. 특히 계면에서 검출된 탄소 피크의 위치를 살펴보면 인가된 바이어스 전압이 증가됨에 따라 소지쪽에서 티타늄 코팅층 쪽으로 이동되고 있는 것을 관찰하였다.

한편, 증착된 티타늄피크와 소지층의 철의 AES 피크를 살펴보면 2~3분에 걸친 스파터 시간 동안 상호 완만한 형태로 교차하는 것으로 보아 상호 확산된 형태를 나타내고 있는 것으로 생각된다. 증착층과 소지물질의 상호 확산은 이온 충격으로부터 격자 결합의 생성에 의해 증진되면서³⁾ 이온 플레이팅 고유의 높은 밀착력을 나타내게 된다.

5. 증착속도

그림 4는 바이어스 전압에 따른 TiN 증착막의 증착속도의 변화를 전자현미경에 의한 코팅 단면 사진에 의해 측정된 값이며, HCD 전류 200A, 공정압력 8×10^{-3} mbar, 질소 유량 60SCCM의 공정 조건에서 고속도공구강(HSS)에 증착된 것이다. 인가된 바이어스 전압이 0V와 -50V에서 약 $0.16 \mu\text{m}/\text{min}$ 와 약 $0.17 \mu\text{m}/\text{min}$ 정도로 유지되다가 바이어스 전압 -150V 이상에서는 점차 감소하여 350V의 바이어스 전압에서는 약 $0.127 \mu\text{m}/\text{min}$ 정도로 감소하였다. 바이어스 전압이 -50V 정도에서는 기판에 입사하는 이온들이 기판표면 온도를 상승시켜줌과 동시에 화학반응을 촉진시켜 증착율의



HCD Current : 200 A Vessel Pressure : 8.0×10^{-3} mb
 N₂ Flow Rate : 60 SCCM Substrate Temperature : 450 °C

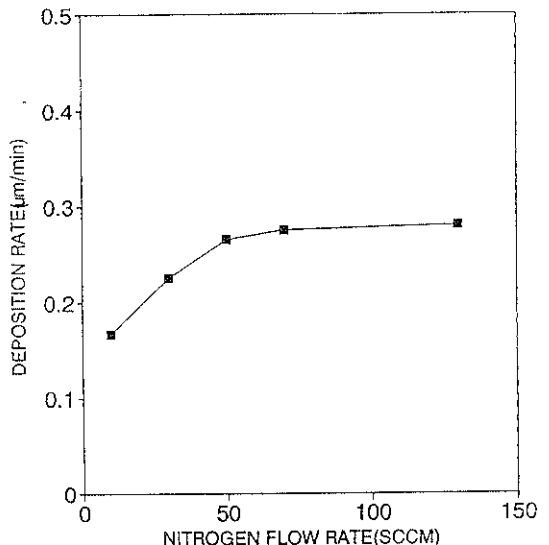
Fig. 4. Effects of the bias voltage on the deposition rate.

향상을 가져오게 되나 그이상으로 바이어스 전압이 인가될 경우에는 이온의 충돌에너지가 더욱커져 증착된 원자들이 재 스퍼터링 됨으로서 막의 성장속도가 점차 줄어드는 것으로 볼 수 있다.

그림 5는 질소유량에 대한 증착속도의 변화를 나타낸것이다. HCD전류 200A, 바이어스 인가전압 -50V, 공정압력 $1.95 - 2.8 \times 10^{-2}$ mb에서 증착한 것으로 질소유량 10SCCM에서 $0.166 \mu\text{m}/\text{min}$ 으로부터 130SCCM에서 $0.28 \mu\text{m}/\text{min}$ 으로 질소유량이 증가함에 따라 공정압력이 증가하면서 점진적인 증착속도의 증가를 나타내고 있는데 이것은 전자와 증성입자 사이의 충돌빈도가 많고, 생성된 래디컬의 농도가 비교적 높아지기 때문이라 생각된다⁴⁾.

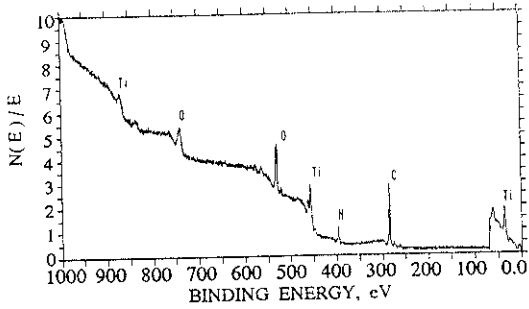
6. 성분 분석

그림 6은 SUS-304상에 HCD전류 200A, 바이어스전압 -50V, 질소유량 80SCCM, 공정압력 8×10^{-3} mb의 공정 조건에서 증착된 TiN_x막의 표면을 분석한 것으로, 그림 6(a)은 as received 상태에서의 ESCA survey 결과이며, 그림 6(b)은 아르곤 이온빔으로 30분간 스퍼터링하여 표면의 불순물을 제거한 상태에서 Ti 2p의 ESCA multiplex를 나타낸 것이다. As received 상태의 TiN_x표면은 티타늄과 질소 피크 이외에 대기중에서 흡착된 것으로 보이는 불순물인 산소와 탄소가 상당량 검출

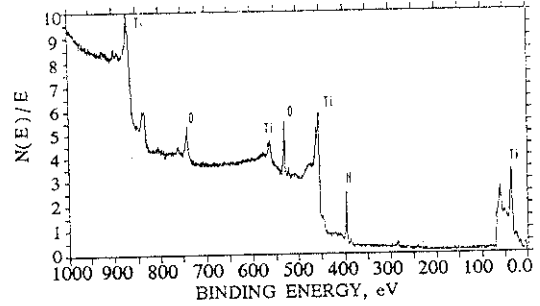


HCD Current : 220 A Vessel Pressure : $1.95 \sim 2.8 \times 10^{-2}$ mb
 Bias Voltage : -50 V Substrate Temperature : 450 °C

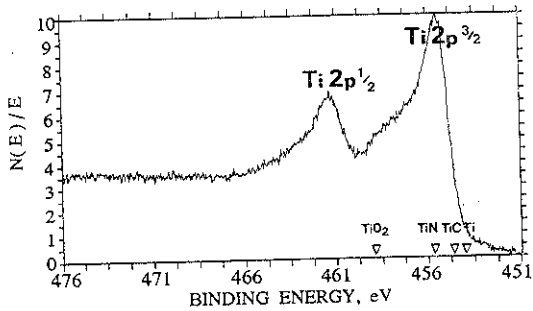
Fig. 5. Effects of the N₂-flow rate on the deposition rate.



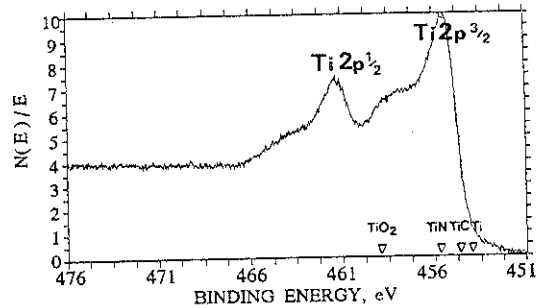
(a) ESCA survey of the as received film



(a) ESCA survey after sputtering(5 min)



(b) ESCA multiples of the Ti 2p peaks after sputtering (30 min)



(b) ESCA multiplex of the Ti 2p peaks after sputtering(5 min.)

Fig. 6. Composition of the TiN coatings by ESCA analysis

Fig. 7. Composition of the TiN coatings by ESCA analysis

되고 있으나 아르곤 스파터링으로 표면 불순물이 제거된 상태에서의 Ti 2p 3/2피크에 의한 화학적 결합상태를 관찰하면 455.7eV의 TiN피크외에 TiC (454.6eV)나 TiO₂(458.7eV)피크는 거의 검출되지 않고 있다. 그러나, 그림 7(a), (b) (공정조건: HCD전류 200A, 바이어스전압 -50V, 질소유량 20SCCM, 공정압력 8 X 10⁻³mb)에 나타난 것처럼 as received 상태의 TiN_x막의 표면을 5분간 아르곤 이온빔으로 스파터링 한 후의 ESCA survey 나 Ti 2p의 multiplex결과를 보면, 탄소 피크는 완전히 제거되었으나 비교적 많은 양의 산소 피크가 검출되며, 458.7eV에서 완만한 형태의 TiO₂피크가 보인다.

ESCA의 측정 결과로부터 질소유량 변화에 대한 N/Ti의 정상적인 비율 구하기위해 피크의 백그라운드(Background)를 제거한 상태에서, N 1s와 Ti 2p피크의 면적과 보정인자를 이용하였다⁵⁾. 질소유량을 제외한 동일한 공정조건인 HCD전류 200A, 바이어스전압 -50V 및 공정압력 8 X 10⁻³mb 에서 증착 되었으며 질소유량이 20SCCM인 경우 N/Ti가 0.70이었고 질소유량의 증가와 더불어 증가하다가 질소유량이 100SCCM일때 N/Ti가

0.85가 되었다.

그림 8은 HCD전류 200A, 바이어스전압-350V, 질소유량60SCCM, 공정압력 8 X 10⁻³mb의 공정 조건에서 증착된 TiN막의 AES survey와 depth profiling을 구한것이다. 그림 8(a), (b), (c)은 각각 as received상태, 1분간 아르곤 스파터링후, 10분간 아르곤 스파터링후의 AES survey결과를 나타낸것이다. As received 상태에서는 대기중에서 흡착된것으로 보이는 상당량의 산소 및 탄소의 피크가 나타나고 1분간의 스파터링후 거의 제거되었으나 미량의 산소의 피크가 보이며 10분간의 스파터링 결과 산소의 피크가 더욱 약화된 것을 볼 수 있다. TiN증착막의 깊이에 따른 Ti:N의 농도의 변화를 측정한 결과 그림 8(d)에서 볼 수 있듯이 깊이에 따른 변화를 거의 관측할 수 없다. AES에 있어서 385eV에서 나타나는 N의 피크가 Ti피크와 중복되기 때문에 이러한 변화의 정도를 420eV의 Ti피크와 385eV의 Ti+N피크에 대해 나타내었다. 이러한 결과는 바이어스전압의 변화(-50V ~ -350V)에 대하여 특별한 변화를 관찰할 수 없었다⁶⁾.

이상의 TiN_x증착막 분석 결과에서, 공정중에 산소나 탄소와 같은 불순물이 혼입되는 것이 아니며,

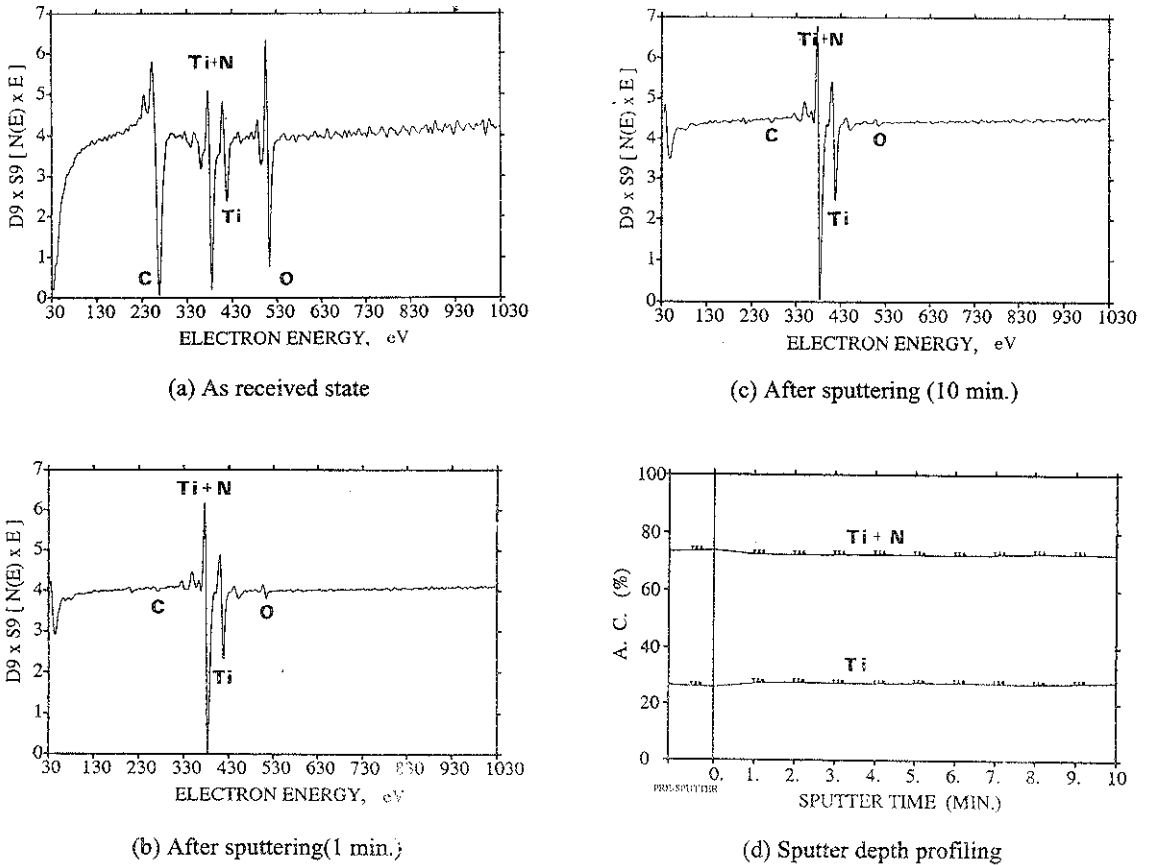
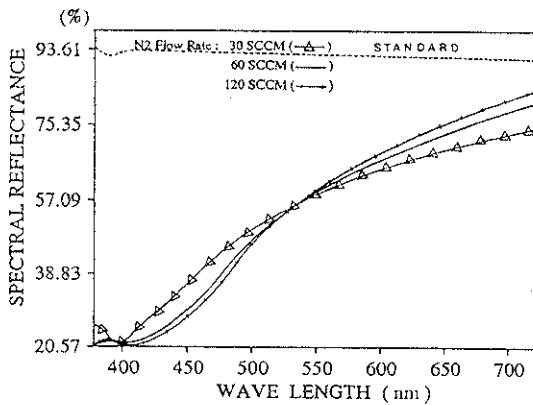
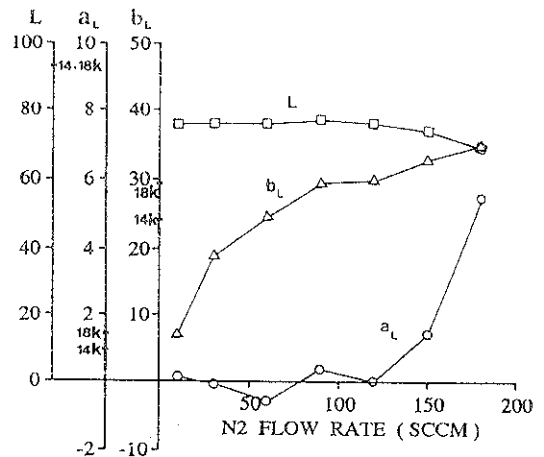


Fig. 8. AES analysis of the TiN coatings.



HCD Current : 220 A Vessel Pressure : $1.95 \times 2.8 \times 10^{-2}$ mb
 Bias Voltage : -50 V Substrate Temperature : 450 °C

Fig. 9. Spectral reflectance change of the TiN coatings according to the N₂-flow rate.



HCD Current : 220 A Vessel Pressure : $1.95 \times 2.8 \times 10^{-2}$ mb
 Bias Voltage : -50 V Substrate Temperature : 450 °C

Fig.10. L, a_L, b_L scales of the TiN coatings at the various N₂-flow rates.

증착 공정이 끝난 후 냉각 과정이나 대기중에서 불순물의 혼입이 일어나며, 탄소의 경우 코팅막의 표피에만 흡착되어 있으나 산소의 경우는 질소함량이 50 at%보다 다소 낮은 δ -TiN_x의 N이 비어있는 공동에 비교적 깊이 침투되어 있는 것으로 생각된다.

7. 색 상

증착된 TiN막은 높은 내마모성과 내부식성을 지닌 보기좋은 노란 금색에 가까워 기존 습식 금도금을 대체하여 장식분야에 널리 응용될 수 있다. 증착된 TiN막의 색상은 공정변수에 따라 N/Ti 조성비와 변화에 의해 그색상이 다소 차이를 보이고 있다.

그림 9는 반응기체인 질소유량을 변수로 증착된 TiN막의 색상의 변화를 Spectrophotometer를 이용하여 가시광영역에서 반사특성을 조사하고 이것을 그림 10에서 CIE(Commission Internationale de l'Éclairage)에 의거하여 L, a_L, b_L Scale로 표시하였다. 작은 질소 유량에 의해 제작된 막은 회백색을 띤 금색(White gold)을 나타내고 있었으며, 질소 유량을 증가시켜 감에 따라 단파장 대역(청색)의 반사가 감소되고 반면 장파장 대역(적색)의 반사가 증가하면서 푸른색을 띤 금색(bluish gold)으로부터 점차 붉은 빛이 강한 금색(reddish gold)로 변화하였다.

반응기체인 질소유량 10SCCM~180SCCM을 변수로 증착된 TiN막은 밝고 어두움의 척도인 L값이 14K 또는 18K의 금의 92에 비해 낮은 75정도를 나타내었으며, 반응기체 유량이 과다할 수록 더 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 적색-녹색의 정도를 나타내는 a_L의 값도 10~120SCCM까지를 -0.62 ~ +0.34정도로 큰 변화는 없고 150SCCM을 초과하면서 급격히 적색축으로 이동하였다. 또한 황색-청색축인 b_L은 질소유량증가와 함께 증가하면서 30 정도의 값으로 포화되어 감을 볼 수 있다.

결과적으로 이 실험의 증착조건에서는 질소유량 60~150SCCM 근처에서 비록 밝기는 떨어지나 14K~18K 금색과 유사하게 접근시킬 수 있음을 알 수 있다.

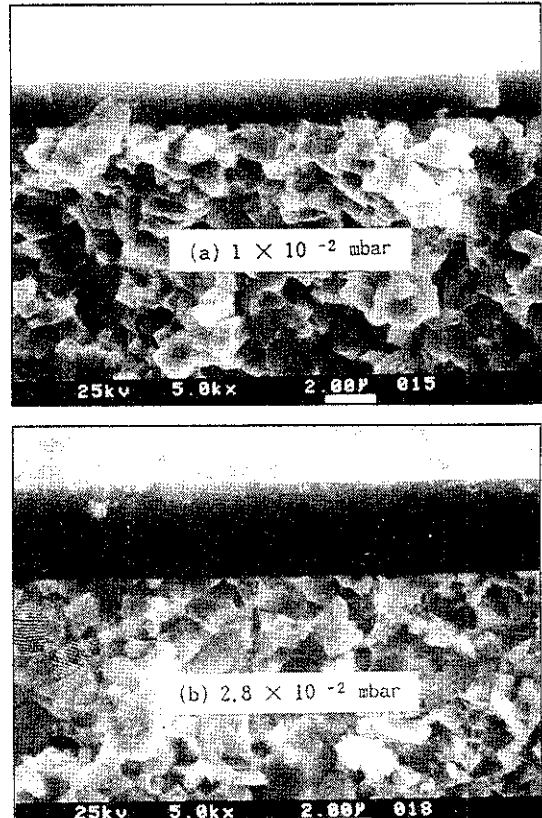
8. 미세조직

그림 11, 12는 초경공구강(WC-Co)상에 각각 압력 변화 및 기판 바이어스전압의 변화에 따라 증착된 TiN막의 단면과 표면을 전자현미경으로 관찰한 것이다.

본 실험에서 제조된 TiN 증착막의 경우 증착온도

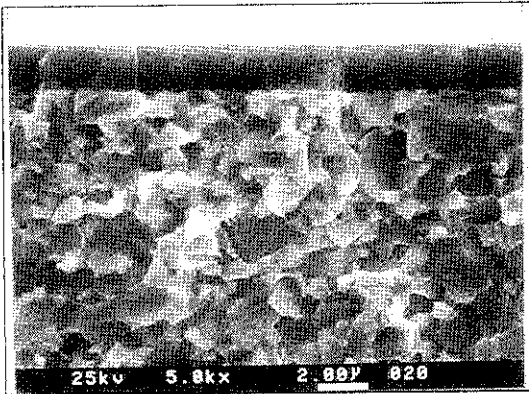
(Ts)가 대략 450℃ 정도 이므로 TiN의 용융온도(T:2900℃)에 비해 상당히 낮고 (T/T_m<0.3) 아르곤 압력 1~3.0 X 10⁻²mbar 영역에서 증착된 막은 Thornton의 분류에 따르면 Zone(1) 또는 Zone(T)조직이 나타날 것으로 예상된다⁷⁾. 그러나, 기판 바이어스 전압의 증가와 함께 높은 정도의 FOM(Figure of Merit of Morphology)⁸⁾ 값을 나타내는데, 이처럼 높은 정도의 FOM 값을 나타내는 것은 HCD에 의해 높은 밀도의 이온 류의 발생과 이들이 기판에 인가된 바이어스전압에 의해 가속 충돌되어 기판상에 많은 핵성장을 위한 위치의 제공과 더불어 기판표면온도의 증가에 힘입어 adatom의 이동도가 크게 증대되는 것에 기인한 것으로 볼 수 있다⁹⁾.

이온플레이팅에 의해 제조된 증착막은 일반적으로 재료의 용융온도에 비해 훨씬 낮은 온도에서 증착, 응축되며, 비교적 빠른 속도로 증착원자들이 입사되기 때문에 작은 결정립을 갖게 된다.¹⁰⁾ 이러한 결

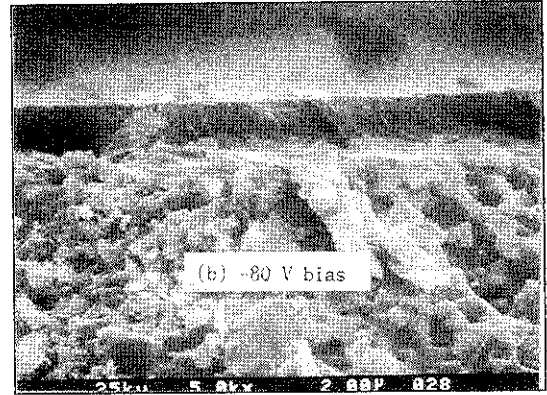


HCD Current:220 A Bias Voltage: -50 V
N₂ Flow Rate :50 SCCM Substrate Temperature :450℃

Fig.11. Fracture morphology of the TiN coatings according to the coating pressure.



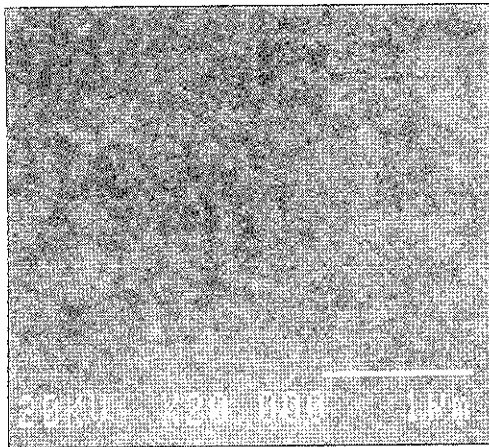
(a) -20V bias



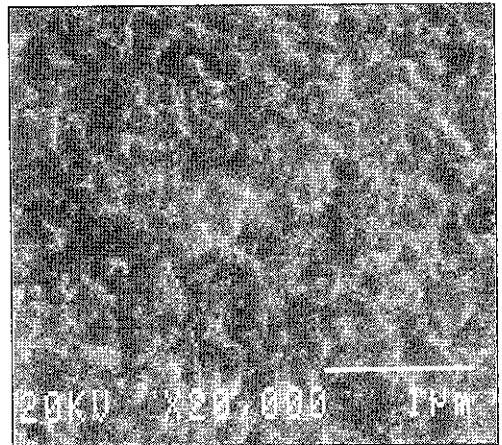
(b) -80V bias

HCD Current:220 A
N₂ Flow Rate :50 SCCM

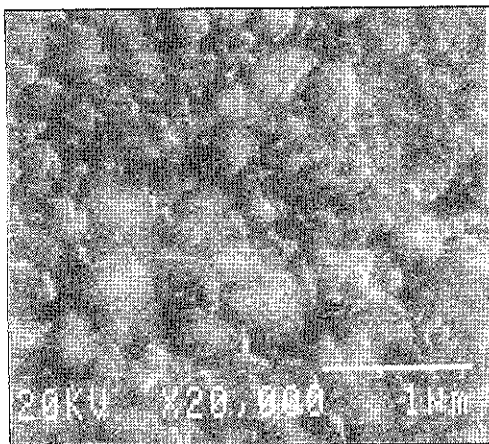
Vessel Pressure : 2.2×10^{-2} mb
Substrate Temperature : 450°C



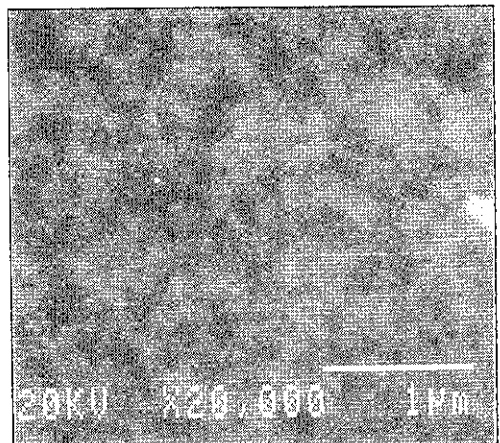
(c) No bias



(d) -50 V bias



(e) -250 V bias

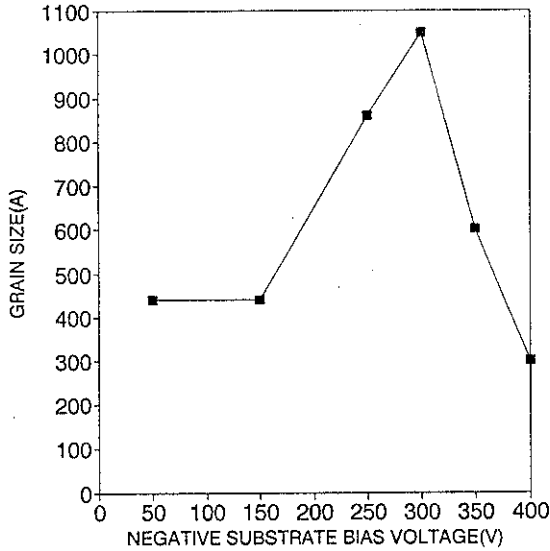


(f) -350 V bias

HCD Current:220 A
N₂ Flow Rate :50 SCCM

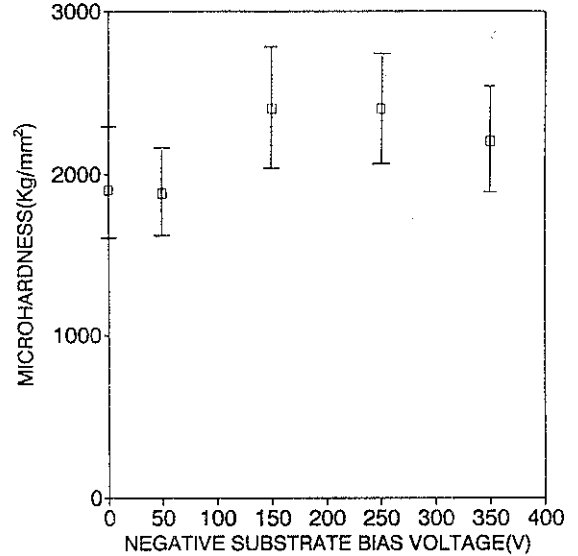
Vessel Pressure : 2.2×10^{-2} mb
Substrate Temperature : 450°C

Fig.12. Surface and fracture morphology of the TiN coatings according to the bias voltage.



HCD Current : 200 A Vessel Pressure : 8.0×10^{-3} mb
 N₂ Flow Rate : 60 SCCM Substrate Temperature : 450 °C

Fig. 13. Grain sizes of the TiN coatings at the various bias voltages.



HCD Current : 200 A Vessel Pressure : 8.0×10^{-3} mb
 N₂ Flow Rate : 60 SCCM Substrate Temperature : 450 °C

Fig. 14. Microhardness of the TiN coatings at various bias voltages.

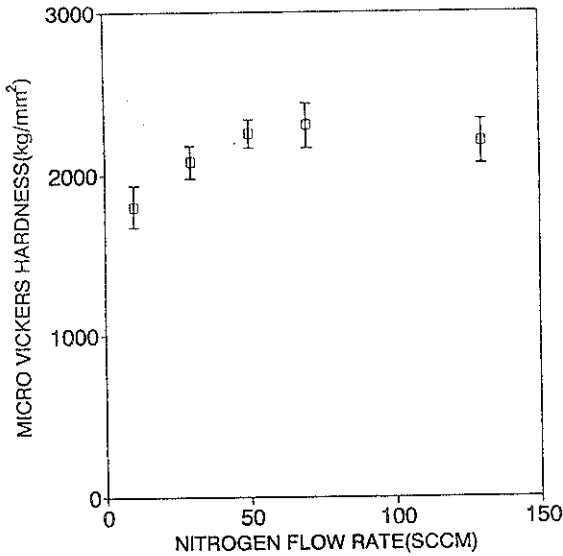
정립의 크기는 증착 과정에서 adatom의 이동도와 핵생성 및 성장 태에 따라 큰 영향을 받을 것으로 생각된다. 그림 13은 증착된 TiN 막이(111) 조직과(220) 조직을 보였으며, 바이어스 전압이 증가함에 따라 (111) 조직의 우선 성장이 두드러지게 나타났고, 바이어스 전압에 따라 우선 성장되는 (111) 조직에 대한 결정립크기를 XRD피크의 반치폭에 대해 Scherrer의식을 적용하여 결정립크기를 측정하는 것이다. 낮은 바이어스전압(~150V)까지는 약 430 Å 정도의 결정립 크기를 나타내나 바이어스 전압이 150V~300V까지는 결정립 크기가 바이어스 전압에 따라 크게 증가되어 300V에서는 약 1050 Å 정도의 크기를 나타내었다. 300V 이상의 바이어스전압에서는 다시 급격히 감소하여 400V 바이어스전압에서는 그 크기가 270 Å 정도로 측정되었다. 이 결과들로 부터 0 - 300V 바이어스 구간에서는 바이어스전압의 증가에 따른 이온 충돌 효과의 증대로 인하여 불순물이 제거되며 기판표면온도의 상승으로 인하여 adatom의 이동도가 증가되는 것에 기인하여 결정립의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 바이어스전압을 300V이상으로 크게 하면 결합군의 생성이 증대되어 지속적인 핵생성의 위치를 제공하게 되고, 재 스퍼터링으로 인하여 adatom의 이동도가 감소되며, 따라서 결정립의 인가된 바이어스전압이 크게 증가되면서 매우 미세한 결정립으로

되는 것을 알 수 있다.

9. 미소경도

그림 14는 바이어스 전압의 변화에 따라 증착된 TiN막의 미소경도를 나타낸 것이다. 대체로 바이어스전압이 증가함에 따라 미소경도도 증가하는 형태를 보여주고 있으며 높은 바이어스 전압이 인가되면서 다소 미소경도가 감소하는 듯한 형태를 나타낸다. 여러 연구자들은 TiN 증착층 이온 충돌이 있는 경우 경도가 증가한다고 보고하고 있으며¹¹⁾ 바이어스 전압이 증가할 수록 결정립의 성장 형태가 높은 FOM의 값을 나타내면서 보다 치밀해 지고, 미소경도가 증가하며, 높은 바이어스 전압에서는 일정 시간 증착된 증착막의 두께가 상대적으로 얇아 경도 측정시 압흔자에 의한 소성영역이 모재에까지 확장되는 영향이 커져 결보기 경도값이 다소 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

그림 15는 질소유량의 변화에 대해 증착된 TiN막의 미소경도를 측정하는 것이다. 반응기체인 질소유량이 증가함에 따라 미소경도가 증가하다가 질소유량이 과다해지면서 다시 미소경도값이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 여러 타 연구자들의 결과¹²⁾들과 일치하고 있다. 질소의 유량이 과다한 형태인 N/Ti조성비율이 1 이상인 박막에서는



HCD Current : 220 A Vessel Pressure : $1.95 \times 2.8 \times 10^{-2}$ mb
 Bias Voltage : -50 V Substrate Temperature : 450 °C

Fig.15. Microhardness of the TiN coatings at the various N_2 -flow rates.

결정립 경계내에 많은 결함들을 가지고 있기 때문에 크랙전파와 파괴가 잘 일어나 낮은 경도값을 나타내게 된다.

10. 결론

본 연구는 HCD-PERIP공정에서 기판 근처에 형성된 플라즈마의 밀도와 바이어스전압에 의해 증착된 이온에너지와 질소유량변화가 증착층인 박막의 조직이나 성질에 미치는 영향에 관하여 연구조사하였으며, 고용점 내화성 화합물인 TiN증착막에 관하여 연구조사 되었는데 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) HCD원으로부터 30cm거리 에서 측정된 플라즈마의 전자밀도는 HCD전류가 140A~220A일때 약 $1.5 \sim 5.5 \times 10^{11}$ 개/cm³로 측정되고 전자온도는 2.7~2eV, 플라즈마 전위는 약 16~17V로 측정 되었다.
- (2) HSS상에 초기 증착된 Ti증착막은 기판에 바이어스전압이 인가되지 않는 경우 계면에 상호확산된 형태의 산화막이 형성되어있고 바이어스전압이 증가함에 따라 산화막이 탄화막으로 치환되고 인가된 바이어스 전압의 값에 따라 탄소 피크가

크게 증가 되었다. 또한 모든 경우에 있어서 도재의 성분과 코팅층의 성분이 상호 확산된 형태의 계면상태를 나타내 그밀착성이 우수할 것으로 생각된다.

- (3) 인가된 바이어스전압의 증가에 따라 코팅막의 증착율이 증가되다가 높은 바이어스전압에서는 재스파터링 효과에 의해 오히려 감소했고, 질소 유량증가에 대하여 증착속도가 증가했다.
- (4) ESCA에 의한 TiN증착막의 Ti 2P 3/2피크가 445.7eV에서 관찰되어 TiN 결합구조를 갖고 있으며, 질소유량이 증가함에 따라 N/Ti비율이 점차 증가하였다. AES에 의한 TiN코팅막의 깊이에 따른 성분은 비교적 일정한 조성을 나타내고 있으며 표면근처는 결핍된 N에 대하여 산소가 침투하여 산화된형태를 나타내고 있는데 이것은 공정중이 아닌 코팅후 대기중에서 형성된 것으로 파악되었다.
- (5) 질소유량변화에 대한 TiN막의 색상은 질소유량이 부족할때는 white gold에서 질소유량증가와 더불어 bluish gold에서 redish gold로 변천하였고, L , a_L , b_L 칼라스케일 상에서 색상을 나타내는 a_L , b_L 은 14K, 18K 금색에 접근시킬수 있었으나 밝기의 척도인 L 의 값은 금색의 92에 비해 낮은75정도를 나타내고 있다.
- (6) HCD에 의해 높은 밀도의 이온류 발생과 기판 바이어스 전압의 효과로 기판상에 많은 핵생성 위치 제공과 더불어 기판 표면온도증가에 기인한 adatom의 이동도 증대에 의해, 증착막의 조직이 높은 정도의 FOM의 값을 나타냈으며(11) 방위 결정립의 크기는 바이어스 증가와 더불어 증가 하여 1050Å정도로 증대되다가 높은 바이어스 전압에서는 결함군 생성의 증대로 지속적인 핵생성 위치제공과, 재스파터링에 의한 adatom의 이동도 감소로 400V바이어스에서 270Å정도로 미세한 결정립을 나타냈다.
- (7) 바이어스 전압이 증가될 경우 이온충돌 효과의 증대로 조직이 치밀해지며, 미소경도 증가하고 있다. 증가하는 질소유량에 대하여 미소경도가 증가하다가 과도한 질소유량의 경우 미소경도가 감소된다.

참고문헌

- 1) N.A.G. Ahmed, Ion Plating Technology; Developments and Applications, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1987) 101
- 2) J.R.Morley, J.Vac.Sci.Technol. 9(1972) 1377
- 3) R.E.Hurley, Thin Solid Films, 86(1981) 241
- 4) S.Komiua, N.Umezu and C.Hauashi, Thin Solid Films, 63(1979) 341
- 5) A.J.Perry, Thin solid Films, 153(1987) 169
- 6) J.M.Molarius, A.S.Kornonen and E.O.Ristolainen, J.Vac.Sci.Technol., A3(1985)2419
- 7) J.A.Thornton, J.Vac.Sci.Technol.11(1974)660
- 8) C.T.Wan, D.L.Chambers and D.C.Carmichael, J.Vac.Sci Technol. 8(1971)VM99
- 9) R.Messier, A.P.Giri and R.A.Roy, J.Vac.Sci. Technol., A2(1984)500
- 10) H.T.G.Hentzell, C.R.M. Grovenor and D.A. Smith, J.Vac.Sci.Technol., A2(1084)218
- 11) K.H.Kloos, E.Broszeit, H.M.Gabriel and H.J. Schroder, Thin Solid Films, 96(1982)67
- 12) J.E.Sundgren, B.O.Johansson, S.E. Karlsson and H.T.G. Hentzell, Thin Solid Films, 105(1983)367