

금속원소 도핑에 따른 초고경도 나노구조 TiN 박막의 합성 및 형성 거동에 관한 연구

명현식* · 한전건

성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터
(2003년 2월 17일 접수)

A study on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by metal doping

Hyun S. Myung† and Jeon G. Han

Center for Advanced Plasma Surface Technology(CAPST),
Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Korea
(Received February 17, 2003)

요 약

아크-마그네트론 복합 공정법에 의해 Cu, Ag 도핑된 TiN 나노 복합 화합물 박막을 합성하고 각 금속원소 종류 및 함량에 따른 기계적 특성 및 나노 구조로의 상변화 거동을 관찰하였다. 합성된 박막은 약 40 GPa의 높은 경도치를 나타내었으며 2 at% 미만의 낮은 금속 원소 함량에서 최대 경도값을 나타내었다. 금속 원소 함량이 증가할수록 결정립 미세화 및 다결정화가 진행되어 초고경도 특성을 나타내는 나노구조 박막이 합성되었으며 도핑되는 금속원소 종류에 따라 나노 구조로의 상변화 기구가 상이함을 관찰하였다. TiN 박막내 도핑된 Cu는 Ti와 일부 결합을 이루면서 Ti의 자리를 치환하는 것으로 나타났으나, Ag는 Ti와 결합을 이루거나 Ti 격자 자리를 치환하는 것이 아니라 독립적으로 결정립계에 존재하여 charge transfer만을 발생시키는 것으로 관찰되었다.

주제어 : 초고경도, 나노구조, 금속원소 도핑

Abstract

Ti-Cu-N and Ti-Ag-N nanocomposite films with various copper and silver contents were synthesized by arc ion plating and magnetron sputtering hybrid system. The structure and mechanical properties of these films were found to be dependant on the copper and silver concentration. The maximum hardness of Ti-Cu-N and Ti-Ag-N films showed approximately 40 GPa below 2 at%Me. The role of soft metallic phase in Ti-Me-N nanostructured films containing one hard and one soft phase is also discussed.

Key Words : superhard, nanostructure, metal doping

1. 서 론

최근 40 GPa 이상의 초고경도 특성을 지니는 나

노구조(nc-) 박막 합성에 관한 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 초고경도 나노구조 박막 합성을 위해서는 두 상을 이루는

† E-mail : mhs0106@hanmail.net

물질이 모두 고경도를 지녀야 하며 상간의 계면에서 강한 결합력이 필요한 것으로 알려져 있다. 이에 따라 초고경도 나노구조 박막을 합성하는 방법으로 비정질(amorphous, a-) 기지(matrix)에 나노구조를 지니는 천이금속계 질화물이 존재하는 나노/비정질 구조의 복합 화합물 재료를 합성하는 방법이 일반적으로 제시되고 있다. 나노/비정질 복합 화합물이 합성되기 위해서는 합성 조건에서 열역학적으로 제 2상의 편석이 가능해야 하며, 이러한 조건을 충족시킬 수 있는 넓은 miscibility gap을 지닌 금속간 화합물에서 초고경도 박막 합성이 가능한 것으로 보고되고 있다. [1-2] Veprek 등은 편석이 잘 일어날 수 있는 천이금속 silicide를 합성 재료로 선택하여 고경도의 나노구조의 천이금속계 질화물과 비정질의 고경도 실리콘 질화물 박막으로 구성된 nc-MeN/a-Si₃N₄ (Me: Ti, Zr, V, Nb, W 등) 초고경도 박막을 합성하였으며 약 60~80 GPa 이상의 높은 경도값을 얻었다고 보고하였다. 또한 a-Si₃N₄ 대신 고경도의 a-BN 물질을 사용하여 마찬가지로 약 50 GPa 이상의 유사한 높은 경도치를 얻었다. [2]

그러나, 현재까지 보고된 두 상이 모두 고경도인 재료(nc-MeN/hard phase)에서 초고경도 박막이 합성된 것과 달리 Musil 등은 고경도를 지니는 천이금속계 질화물에 상대적으로 경도가 낮은 미량의 금속 원소를 첨가함(nc-MeN/soft phase)에 의해서 결정립 미세화에 따른 초고경도 나노구조 박막의 합성이 가능하다고 제안하였으며 ZrN에 Cu를 미량 첨가하여 복합재료 박막을 합성하였을 경우 Cu의 함량에 따라 25 GPa에서 54 GPa까지의 높은 경도를 얻었다고 보고하였다. [3] 그 이후 여러 연구자들에 의해서 이러한 nc-MeN/soft phase의 초고경도 박막이 연구되기 시작하였으며 Cu, Ni, Y, Mo 등의 soft한 재료에 따라 박막을 합성하여 약 40 GPa 이상의 경도

값을 관찰하였다. [3-9]

그러나, 이러한 서로 다른 상을 지니는 물질의 혼합에 따른 나노구조의 초고경도 박막 합성에 관한 많은 연구에도 불구하고 합성되는 재료의 종류나 첨가량에 따른 나노구조로의 상변화 기구를 규명한 연구 결과들은 전무하다.

본 연구에서는 아크-마그네트론 복합 공정법을 이용하여 천이금속계 질화물 중 가장 폭넓게 활용되고 있는 TiN 박막에 상대적으로 낮은 경도값을 갖는 Cu, Ag, Cr 등을 첨가하여 Ti-Me-N 나노 복합 화합물 박막을 합성하고 각 금속원소 종류 및 함량에 따른 기계적 특성 변화 및 나노 구조로의 상변화 거동에 관해 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 아크-마그네트론 복합 코팅 장치를 이용하여 금속원소 도핑된 TiN 박막을 합성하였으며, 박막 합성을 위한 모재로는 Si 웨이퍼를 사용하였으며 아세톤으로 10분간 초음파 탈지 후 알콜 용액으로 세척하여 시편 표면에 존재하는 유기물 및 불순물을 제거하였다.

모든 공정에서 3.0×10^{-5} torr까지 진공을 배기하고 코팅을 수행하기 전 모재와 박막간의 밀착력을 향상시키기 위해 -200V에서 Ti 중간층을 형성시켰으며 Cu 및 Ag 타겟에 인가되는 마그네트론 전류를 조절하여 박막내 함유되는 금속원소의 함량을 조절하였다. 모든 박막의 두께는 1.5 μm로 유지하였으며 지그 회전속도는 16 rpm으로 고정하여 다층막의 형성을 억제하였다.

박막 미세구조 분석은 XRD를 이용하였으며 XPS 분석을 통해 나노구조 박막 형성 거동을 자세히 관찰하였다. 기계적 특성 평가를 위해 미세 하중으로

Table 1. Deposition conditions for TiN and Ti-Me-N coatings.

| Conditions | Substrate bias(V) | Working pressure (mtorr) | Me target power density(W/cm ²) | Treatment time (min.) |
|--------------------------|-------------------|--------------------------|---|-----------------------|
| Ti ion precleaning | -700 | 0.3 (Ar) | 0 | 2 |
| Ti interlayer coating | -200 | 0.3 (Ar) | 0 | 5 |
| TiN buffer layer coating | -200 | 0.3 (N ₂) | 0 | 5 |
| TiN & Ti-Me-N coating | -150 | 0.3 (N ₂) | variable | 60 |

압입하여 모재의 영향을 배제하고 경도 측정이 가능한 나노 압입 시험기로 박막 미소 경도를 측정하였다. 본 실험의 자세한 공정 조건을 정리하여 표 1에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합성 원소의 전자 구조

표 2에 합성되는 각 원소의 electron configuration 을 나타내었다. Ti, Cu, Ag 모두 천이금속(transition metal)으로 Ti는 제1천이금속이라 명명되며 2개의 최외각 전자를 가지고 있고 d각에 두 개의 전자를 가지고 있다. 그러나 Cu와 Ag의 경우, 제3천이금속이라 하여 1개의 최외각 전자를 가지고 있고 d각에 10개의 전자를 채우고 있으며 다른 물질과의 반응성이 적다. 따라서 Cu와 Ag의 경우 질화물을 형성하기가 극히 어려우며 Ti와 넓은 miscibility gap을 갖는 금속간 화합물을 형성하므로 Ti와 함께 질소 분위기에서 합성될 경우 제2상으로 석출될 가능성이 높아 초고경도 나노구조 박막이 합성될 가능성이 높다.

Table 2. Electron configuration of the elements.

| Elements | Ti | Cu | Ag |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Electron configuration | 18Ar3d ² 4s ² | 18Ar3d ¹⁰ 4s ¹ | 8Ar3d ¹⁰ 4s ¹ |

3.2 박막 미소 경도

나노 압입 시험기를 이용하여 박막의 미소 경도를 측정하였다(그림 1). 금속 원소가 함유되지 않은 순수한 TiN 박막의 경우 약 26.5 GPa의 경도를 나타내었으며, Cu와 Ag의 경우 각 첨가 금속의 함량이 증가함에 따라 경도가 서서히 증가하다가 Cu 도핑된 TiN 박막은 약 1.5 at%의 Cu 함량에서, Ag 도핑된 TiN 박막은 약 0.4 at%의 Ag 함량에서 각각 약 38~41 GPa의 최고 경도값을 나타내었다. 그러나 임계치 이상으로 금속원소 함량이 증가하면 경도는 급격히 감소함을 관찰하였다.

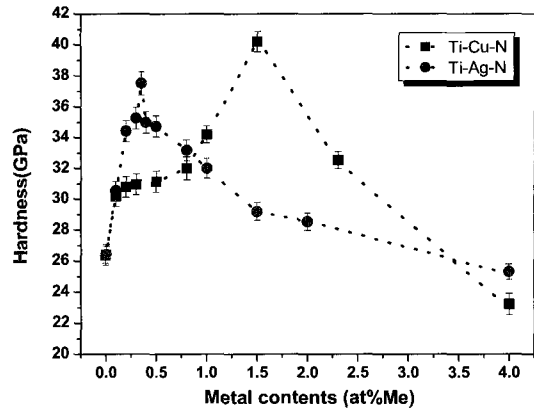


Fig. 1. Nanoindentation hardness of Ti-Me-N films with various metal contents.

3.3 박막 미세구조 분석

Cu를 도핑한 TiN 박막의 미세구조를 XRD를 이용하여 분석하였다(그림 2). 금속원소가 함유되지 않은 순수한 TiN 박막에서는 TiN(111)과 (222) 피크가 관찰되었으며 Cu의 함량이 증가함에 따라 피크의 강도가 감소하고 반가폭이 증가함을 관찰하였다. 본 결과로부터 박막내 Cu 함량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소되었음을 예상할 수 있으며 Scherrer의 식에 의해 결정립의 크기를 계산해본 결과, Cu가 첨가되지 않은 TiN의 경우 평균 결정립의 크기가 25 nm인데 반해 2.3 at%의 Cu가 함유된 Ti-Cu-N 박막의 경우 결정립 크기가 약 4 nm로 미

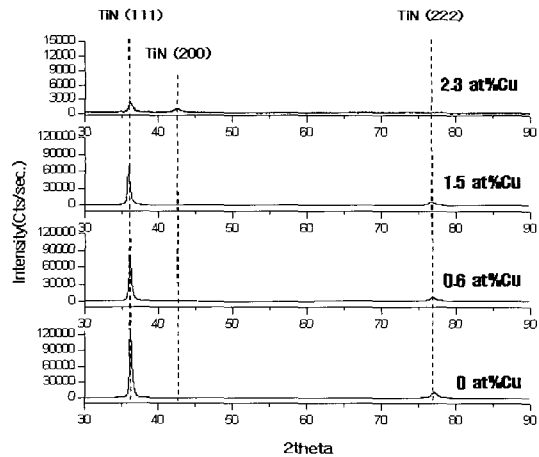


Fig. 2. XRD patterns for Ti-Cu-N films.

세화 되었음을 관찰하였다. 따라서 앞서 경도 측정 결과에서 살펴본 바와 같이 Cu의 함량이 증가함에 따라 결정립 미세화에 의해 경도 상승 효과가 나타나고 임계치 이상 Cu 함량이 증가하였을 경우, 결정립 크기는 더욱더 미세화되어 전위의 이동이 결정립계에서 제한되지 않고 입내를 활주하게 되므로 이에 따른 경도의 감소가 발생하게 된다. Cu 함량이 2.3 at%까지 증가하였을 경우 TiN(222) 피크는 사라지고 새로이 TiN(200) 피크가 관찰되었으나 Cu 피크는 관찰할 수 없었다. 이는 박막내 미량 첨가된 Cu가 비정질 상으로 존재하거나 XRD 분석 한계 이하의 매우 미세한 나노 결정립으로 존재할 가능성이 큰 것으로 예상할 수 있다. 또한 피크가 저각쪽으로 편이된 것으로 보아 상대적으로 원자 반경은 작으나 이온 반경이 큰 Cu (원자반경 : 1.57 Å, 이온 반경 : 0.87 Å)가 Ti(원자반경 : 2.00 Å, 이온반경 : 0.81)의 자리를 치환하여 일부 고용체를 형성함으로써 TiN(111) 피크의 저각 편이 현상이 발생한 것으로 사료된다. 그리고 일부의 Cu는 고용체를 형성하지 않고 결정립계에 존재하여 박막의 결정립 미세화에 기여하였다고 판단되며 박막내 존재하는 잔류응력에 의해 저각으로 피크가 편이되는 현상이 발생하였다고 판단된다. 이러한 일련의 XRD 분석 결과들을 종합하여 그림 3에 나타내었다.

Ag doping된 TiN 박막의 경우 앞서 명시하였던

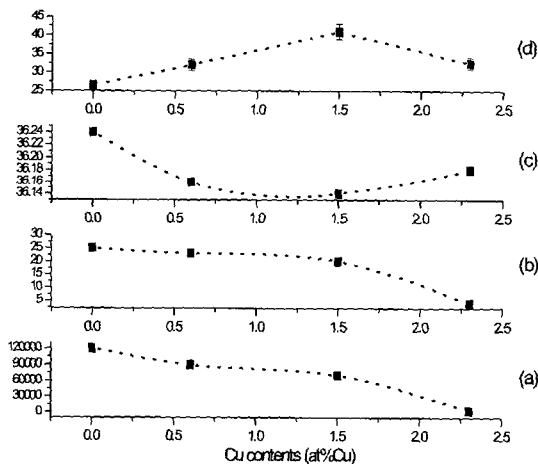


Fig. 3. XRD data for Ti-Cu-N films: (a) TiN(111) peak intensity(Cts/sec.), (b) Grain size(nm), (c) 2theta (d) Hardness(GPa)

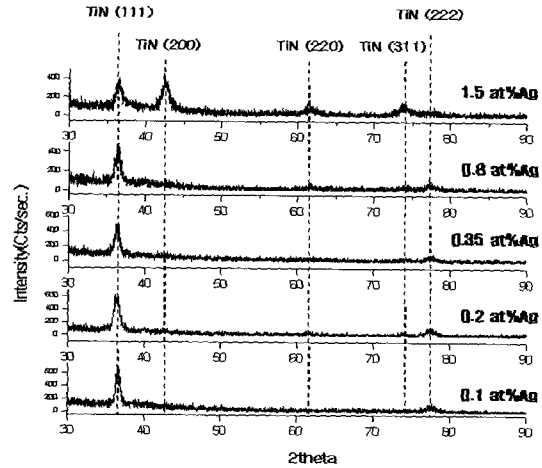


Fig. 4. XRD patterns for Ti-Ag-N films.

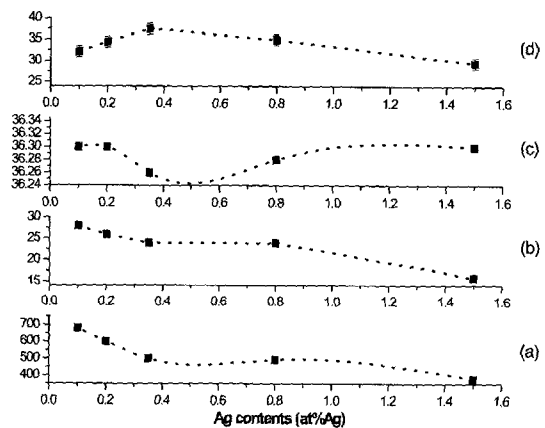


Fig. 5. XRD data for Ti-Ag-N films, (a) TiN(111) peak intensity(Cts/sec.), (b) Grain size(nm), (c) 2theta (d) Hardness(GPa)

Ti-Cu-N 박막과 유사한 XRD 분석 결과를 나타내고 있으나 Ti와 Ag간의 이온 반경 차이가 크므로 Cu와 같이 Ti의 자리를 치환하기는 용이하지 않다(그림 4, 5). 따라서 Ag는 고용체를 형성하지 않고 결정립계에 존재하여 결정립 크기를 감소시키는 것으로 예상되며 이러한 lattice strain effect에 의한 경도 상승 및 잔류응력 상승에 따라 TiN(111) 피크의 저각 편이 현상이 관찰된 것으로 판단된다.

3.4 박막 결합 구조 분석

Ti-Me-N 박막 내에서 첨가원소의 결합관계를 관

찰하기 위해 XPS 분석을 수행하였다. Cu 도핑된 TiN 박막의 Ti에 관한 XPS 분석 결과를 그림 6에 도시하였다. Cu가 첨가되지 않은 순수한 TiN의 경우 Ti 2p_{3/2}와 Ti 2p_{1/2} 피크가 관찰되었으며 질소와의 결합에 기인하여 높은 결합 에너지 방향으로 편이된 Ti³⁺의 피크를 관찰할 수 있었다. 이로써 TiN 박막이 합성되었음을 알 수 있으며 TiN 내에서도 질소와 결합하지 않은 순수한 금속 형태의 Ti가 독립적으로 존재하고 있음을 예상할 수 있다. 이때 순수 금속에 해당하는 Ti⁰와 TiN에 기인한 Ti³⁺의 피크 강도를 비교한 결과, Ti 2p_{3/2}에서는 Ti⁰에 비해 Ti³⁺의 강도가 더 높게 나타났으나 Ti 2p_{1/2}의 경우 Ti⁰와 Ti³⁺의 강도가 유사한 값을 나타내고 있다. 이는 Ti¹⁺에 해당하는 피크가 존재하여 Ti⁰ 피크와 중첩됨에 의해 나타난 현상이라고 판단되며 Cu의 조성이 높아질수록 원래의 피크가 무너지면서 Ti¹⁺ 및 Ti²⁺에 해당하는 피크들이 새로이 존재하는 현상을 관찰하였다. 따라서 이러한 Ti¹⁺ 피크가 존재함으로써 인한 비화학양론적 결합구조(non-stoichiometry)를 갖는 TiN이 합성된 것으로 판단된다. Cu에 대하여 XPS 분석을 수행한 결과(그림 7), 1.5at%Cu가 첨가된 경우 피크가 낮은 결합 에너지 쪽으로 편이하는 현상이 관찰되었다. 이는 Cu가 다른 질소나 산소에 영향을 받지 않은 순수한 Cu가 함께 존재하기 때문이라 판단되며 이러한 Cu들이 다른 원소와 반응하지 않고 결정립 내에 존재하여 경도를

상승시키는 것이라 판단된다.

Ag 도핑된 TiN 박막에서의 Ti 분석 결과(그림 8), Cu 도핑된 TiN에서의 결과와 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 Ag가 첨가됨에 따라서 Cu에서 관찰된 바와 같이 Ti⁰와 Ti³⁺의 피크가 거의 소멸하는 것이 아니고 약간의 피크 편이 현상만 관찰되었다. 그러나, Ag에 대하여 XPS 분석을 수행한 결과(그림 9), Ag 3d_{5/2}와 Ag 3d_{3/2} 피크만이 관찰되었으며 다른 결합에 기인한 피크의 중첩 현상은 관찰할 수 없었다. 이는 Ag가 Cu와는 달리 모든 조성에서 다른 원소와 결합 없이 독립적으로 박막내 존재하는 것으로 판단되며, 결정립계에 Ag가 독립적으로 존재함에 따른 결정립 미세화 현상에 의해 경도가 상승한 것으로 사료된다.

앞서 기술한 사항들에 관해 좀더 자세히 관찰해보고자 0에서 30eV의 결합 에너지까지의 영역에서 가전자대 분석을 수행하였다. Cu 도핑된 TiN에 관한 가전자대 분석 결과를 그림 10에 도시하였다. Cu 함량이 증가함에 따라 전체적으로 낮은 결합 에너지로 피크 편이가 발생함을 관찰하였다. 이는 Cu의 d 각 내에 존재하는 전자들이 Ti의 외각 전자를 채워주는 것으로 판단되며 이로 미루어볼 때 Cu가 Ti와 일부 결합을 이루면서 Ti의 자리를 치환하는 것으로 사료된다. 그러나 Ag의 경우 전체적인 피크 강도의 증가만 관찰될 뿐 편이 현상을 나타나지 않은 것으로 보아 Ag는 Ti와 결합을 이루거나 Ti 격자 자리를 치환하는 것이 아니라 독립적으로 결정

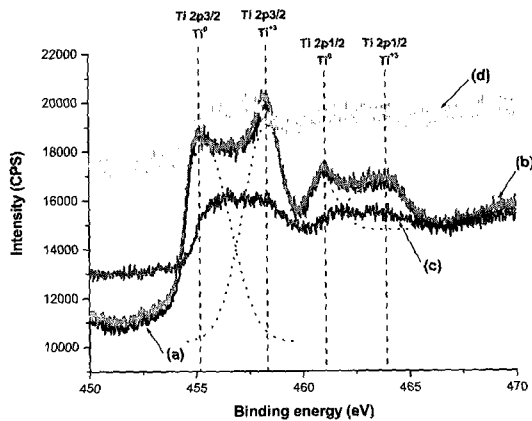


Fig. 6. XPS of Ti 2p of TiN and Cu doped TiN films; (a) TiN, (b) Ti-Cu-N(0.6 at%Cu), (c) Ti-Cu-N(1.5 at%Cu), (d) Ti-Cu-N(2.3 at%Cu)

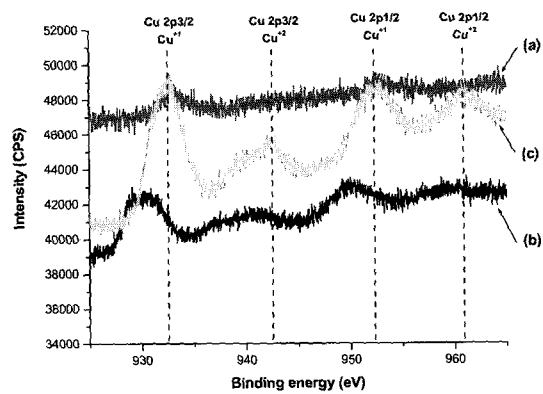


Fig. 7. XPS of Cu 2p of Cu doped TiN films: (a) Ti-Cu-N(0.6 at%Cu), (b) Ti-Cu-N(1.5 at%Cu) (c) Ti-Cu-N(2.3 at%Cu)

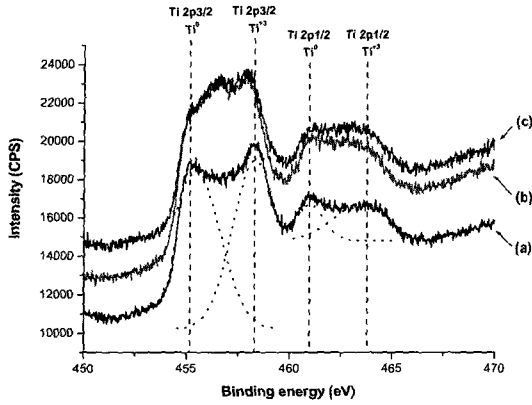


Fig. 8. XPS of Ti 2p of TiN and Ag doped TiN films, (a) TiN, (b) Ti-Ag-N(0.35 at%Ag), (c) Ti-Ag-N(1.5 at%Ag)

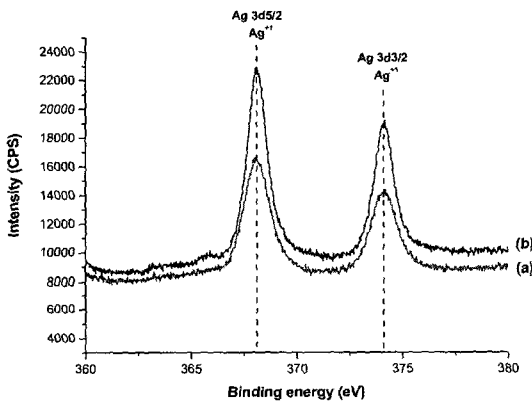


Fig. 9. XPS of Ag 3d of Ag doped TiN films: (a) TiN, (b) Ti-Ag-N(0.35 at%Ag), (c) Ti-Ag-N(1.5 at%Ag)

립계에 존재하여 charge transfer만을 발생시키는 것으로 판단된다.(그림 11) 이는 앞서 기술하였던 XRD 결과와도 일치한다.

4. 결 론

아크-마그네트론 복합 공정에 의해 TiN 박막내 상대적으로 경도가 낮은 Cu, Ag를 첨가시켜 초고경도 나노구조 박막을 합성하고 첨가 원소의 종류 및 함량에 따른 막의 형성 거동 및 물성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 나노 압입 시험 결과, TiN 박막내 Cu와 Ag를 첨

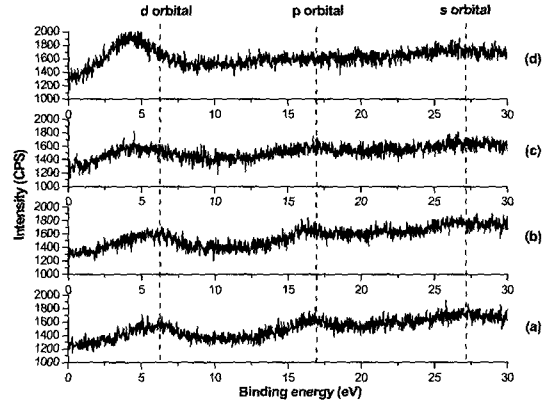


Fig. 10. Valence band analysis of TiN and Cu doped TiN films: (a) TiN, (b) Ti-Cu-N(0.6 at%Cu), (c) Ti-Cu-N(1.5 at%Cu), (d) Ti-Cu-N(2.3 at%Cu)

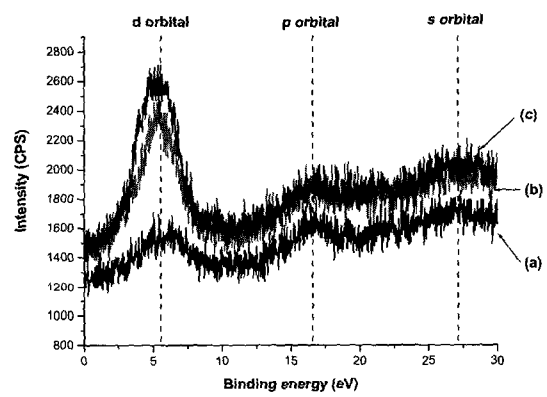


Fig. 11. Valence band analysis of TiN and Ag doped TiN films: (a) TiN, (b) Ti-Ag-N(0.35 at%Ag), (c) Ti-Ag-N(1.5 at%Ag)

가하였을 경우 약 1.5 at%Cu 및 0.35 at%Ag에서 가장 높은 약 41 GPa 및 38 GPa의 경도값을 얻었으며 그 이상 첨가원소 함량이 증가하면 급격한 경도 감소 현상을 나타내었다.

- 2) TiN 박막에 Cu 및 Ag가 첨가됨에 따라 TiN(111)과 TiN(222) 피크 강도의 감소 및 피크폭의 증가 현상을 관찰하였다. 또한 Cu 및 Ag 함량이 더욱더 증가할 경우 TiN(222) 피크는 소멸하고 TiN(200) 피크가 생성됨을 관찰하였으나 Cu나 Ag peak은 관찰되지 않았다.
- 3) XPS 분석 결과, Cu는 Ti와 일부 결합을 이루면서 Ti의 자리를 치환하는 것으로 나타났으나, Ag는 Ti와 결합을 이루거나 Ti 격자 자리를 치환하는 것이 아니라 독립적으로 결정립계에 존재하여 charge

transfer만을 발생시키는 것으로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 플라즈마 응용 표면기술 연구센터(ERC)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] J. Musil, Surf. Coat. Technol. **125**, 322 (2000).
[2] S. Vepřek, J. Vac. Sci. Technol. **A17**, 2401 (1999).

[3] J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, and P. H. Mayrhofer, Surf. Coat. Technol. **120-121**, 180 (1999).
[4] H. S. Myung, H. M. Lee, J. G. Han, and L. R. Shaginyan, Surf. Coat. Technol. **163-164**, 591 (2003).
[5] J. Musil and J. Vlcek, Surf. Coat. Technol. **142-144**, 557 (2001).
[6] F. Vaz, Surf. Coat. Technol. **133-134**, 307 (2000).
[7] F. Vaz, Surf. Coat. Technol. **146-147**, 274 (2001).
[8] J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, and P. H. Mayrhofer, Surf. Coat. Technol. **120-121**, (1999).
[9] J. L. He and Y. Setsuhara, Surf. Coat. Technol. **137**, 38 (2001).