

전자-빔 조사를 이용한 TiN 박막의 물성변화에 관한 연구

신창호 · 성영종* · 임성열* · 신기욱* · 정철우 · 김선광 · 김준호 · 유용주 · 김대일†

울산대학교 첨단소재공학부

*(주)DH 기술연구소

A Study on the Properties of TiN Films by Using Electron Beam Irradiation

C.H. Shin, Y.J. Sung*, S.Y. Lim*, G.W. Shin*, C.W. Jeong, S.K. Kim, J.H. Kim Y.Z. You, Daeil Kim†

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*DH Co., Ltd 348-1, Maegok-dong, Buk-gu, Ulsan 683-420, Korea

Abstract Titanium nitride (TiN) films were deposited on the polycarbonate substrate by using radio frequency (RF) magnetron sputtering without intentional substrate heating. After deposition, the films were bombarded with intense electron beam for 20 minutes. The intense electron irradiation impacts on the crystalline, hardness and surface roughness of the TiN films. The films irradiated with an electron beam of 300 eV show the small grains on the surface, while as deposited TiN films did not show any grains on the surface. Also the surface hardness evaluated with micro indenter was increased up to 18 Gpa at electron energy of 900 eV after electron beam irradiation. In addition, surface root mean square (RMS) roughness of the films irradiated with intense electron beam affected strongly. The films irradiated by electron beam with 900 eV have the lowest roughness of 1.2 nm in this study.

(Received January 4, 2010; Revised January 8, 2010; Accepted January 18, 2010)

Key words: TiN, sputtering, electron irradiation, hardness, roughness

1. 서 론

다양한 기계장치 산업의 발달로 인하여 기계 및 소재부품의 외부 표면을 보다 미려하게 꾸미는 표면 처리 및 진공증착 기술이 활발히 연구되고 있다. 대표적인 표면코팅 박막은 TiN, CrN 등과 같은 금속질 화물로서 비교적 높은 경도와 안전한 전기화학특성을 가지고 있다[1, 2]. 최근 긴 수명과 전기화학적 안정성을 제고하기 위하여 나노 다층막을 마그네트론 스퍼터링과 Ion beam assist deposition (IBAD) 방식으로 증착 하여 기계공구 및 소재부품의 표면보호 및 포장용으로 활용하기 위한 연구도 또한 진행되고 있다[2, 3, 4]. 일반적으로 박막증착에 활용되는 DC 마그네트론 스퍼터링법은 낮은 공정온도와 박막의 두께 제어가 용이하고 대면적 증착이 용이한 장점이 있으나, 질화물 타겟에서 발생한 미세한 아크로 인하여 발생된 큰 입자가 증착 되는 박막에 충돌하여 박리현상과 내부응력을 발생하여 박막 수명의 저하시

키는 단점이 있다. 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiN 박막을 증착하고 타겟에 인가된 RF 파워변화에 따른 증착율 변화와 증착 후 전자-빔 조사 에너지에 따른 박막의 내구성과 관련된 표면경도 및 표면의 미려함에 영향을 미치는 표면형상 및 거칠기 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 TiN 박막증착 및 후속 전자-빔 표면 처리 공정에 적용된 장비의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 폴리카보네이트 (Polycarbonate, PC) 기판을 장입한 후, 터보 펌프를 이용하여 증착 챔버 내 초진공을 7×10^{-7} Torr로 조정하였다.

직경 4인치의 마그네트론 스퍼터 건에 99.95%의 순도를 갖는 TiN 타겟을 챔버 상부에 설치하고 타겟과 기판 사이의 거리는 10 cm를 유지하였다. TiN 증착 중에는 비활성가스인 타겟 스퍼터용 아르곤 10

†E-mail : dkim84@mail.ulsan.ac.kr

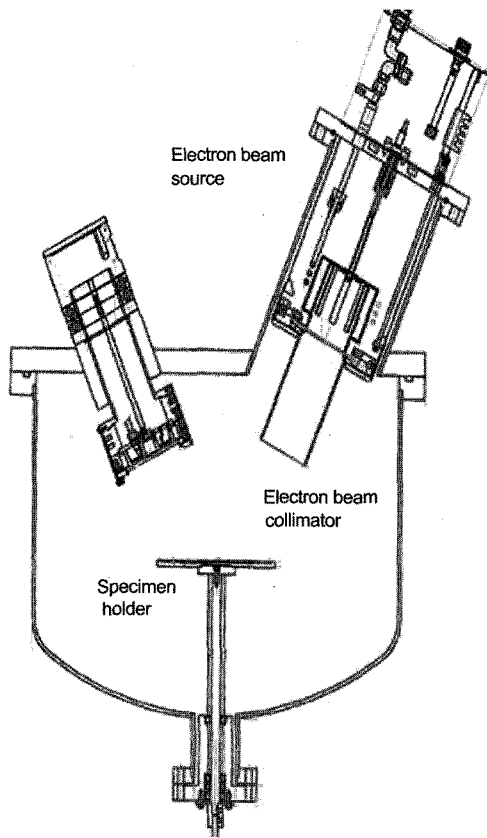


Fig. 1. Schematic diagram of electron beam source and magnetron sputtering system.

sccm과 질화막 형성을 위하여 추가로 주입한 질소 3 sccm의 유량으로 공급하였고 공정진공도 1×10^{-3} Torr에서 600 W의 RF(13.56 MHz) 파워를 타겟에 인가하여 15분간 증착 하였으며, 이때 증착 된 박막의 두께는 300 nm이었다. PC 기판은 열 충격에 약하여 고온의 공정조건(>150°C)에서 변형이 올 수 있으므로 증착과정은 별도의 기판가열 없이 저온에서 진행되었으나, 플라즈마의 영향에 의하여 기판의 온도는 70°C까지 상승하였다.

RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiN 박막을 증착 한 후, 전자빔 소스에 고순도 Ar가스를 주입하고 소스내부의 ICP 코일에 450 W를 인가하여 유도 결합 플라즈마를 유도한 후, 플라즈마 내부의 전자를 박막 표면에 20분간 충돌시킴으로써 박막의 물성변화를 유도하였다. 전자-빔의 충돌에너지는 소스 전단부에 설치된 전자 가속용 그리드-전극에 인가된 전압

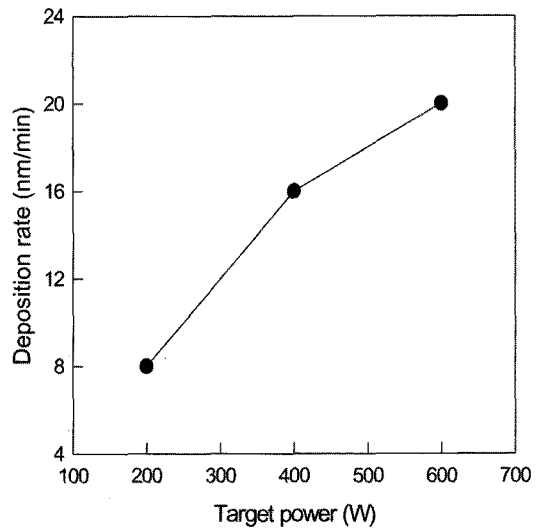


Fig. 2. Variation of deposition rate with target power.

(300 eV, 600 eV, 900 eV)으로 조절하였다.

전자-빔 조사에 따른 TiN 박막의 표면은 주사전자현미경(JSM-820, JEOL)으로 관찰하였고, 두께는 3차원 표면측정기(Dektak-150, Veeco)을 이용하여 측정하였다. 경도는 마이크로-인덴터(Fisher scope, H-100C)를 이용하였고 박막의 결정화와 표면의 거칠기는 X선회절장치(Max 2500-V, Rigaku)와 원자현미경(XE-100, Parks system)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TiN 타겟에 인가된 스퍼터링 파워 조건에 따른 TiN 박막의 증착율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 스퍼터 증착은 고 에너지를 가진 Ar+ 이온의 충돌에 의해 타겟으로부터 분리된 원자를 기판에 증착시키는 공정으로서 가속이온의 에너지와 밀도 증가는 궁극적으로 증착율의 증가를 가져온다. 본 연구에서 RF 파워를 200 W에서 600 W로 증가시킬 때 박막의 증착율은 7 nm/min에서 20 nm/min까지 증가하였다.

Fig. 3은 주사전자현미경을 이용하여 측정된 전자-빔 조사 전, 후의 TiN 박막표면을 측정한 것이다. 전자-빔을 조사하지 않고, 실온에서 RF 마그네트론 스퍼터로 증착 된 박막의 경우에는 표면에 결정립이 발견되지 않았다(Fig. 3(a)). 일반적으로 실온의 온도

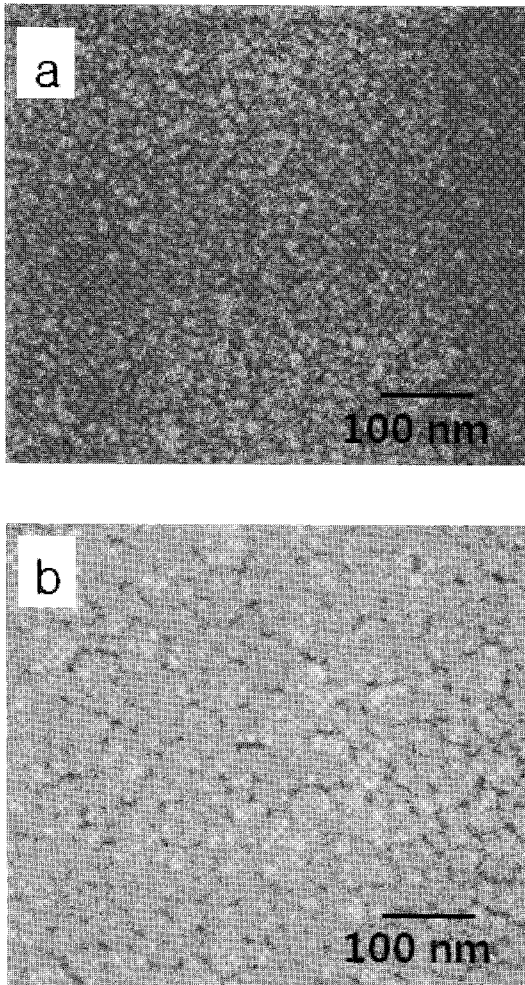


Fig. 3. Surface images of the TiN films. (a) Before irradiation, (b) After irradiation.

조건에서 스퍼터 제작된 박막은 증착 되는 타겟입자의 낮은 기판표면 이동도로 인하여 박막내부에 기공이 많고 밀도가 낮기 때문에 비정질 조직으로 성장하게 된다. 그러나, TiN 박막증착 후 전자-빔 (300 eV) 이 조사된 박막표면에서는 미세한 결정립이 확인되어 전자-빔 조사에 의하여 박막의 결정화가 진행됨을 알 수 있었다(Fig. 3(b)).

Fig. 4는 전자-빔 조사에 따른 TiN 박막의 결정화를 X선회절장치로 분석한 것이다. 전자-빔 조사 전 (Fig. 4(a))에는 전형적인 비정질상을 보였으나 450 W-900 eV의 에너지를 갖는 전자-빔 조사 후 (Fig. 4(b))에는 TiN (111)과 (200) 회절피크가 검출되어 결정화가 이뤄졌음을 알 수 있었다.

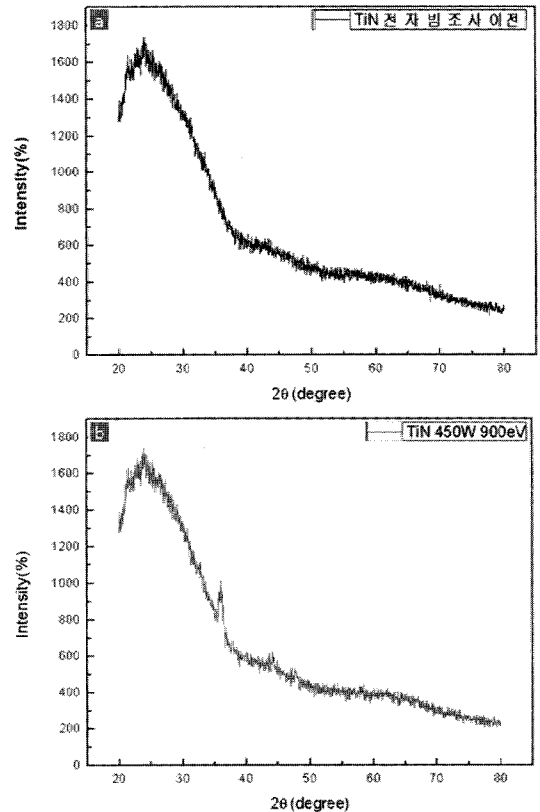


Fig. 4. XRD pattern of the TiN films. (a) Before irradiation, (b) After irradiation.

Fig. 5는 전자-빔 에너지에 따른 TiN 박막의 온도 변화를 나타낸 것이다. 본 실험에서 박막의 온도는 최대 270°C까지 상승하여 전자-빔 조사를 통한 TiN 박막의 열처리가 가능함을 알 수 있었다. 모든 전자-빔 조건에서 20분 이후에는 온도증가가 포화되어 전자-빔 조사 시간은 20분으로 일정하게 실시하였다. 본 연구에서 TiN 증착 후, 전자-빔 가속에너지 조건 (300-900 eV)에 따른 증착율의 변화도 측정하였으나, 두께의 변화는 측정되지 않았다. 이는 전자-빔 조사 과정에서 선택적으로 제어된 에너지를 가진 전자가 표면에 충돌하여도, 전자의 무게가 극히 가볍기 때문에 증착된 TiN 박막을 Re-sputtering 하기는 어려운 것으로 사료된다.

일반적으로 투명한 PC기판을 전자 및 디스플레이 소자의 기판으로 사용할 경우에는 진공증착과정에서 기판에서 원치 않는 가스가 확산되어 나올 수 있으므로 다양한 보호막 소재에 대한 연구도 진행되고

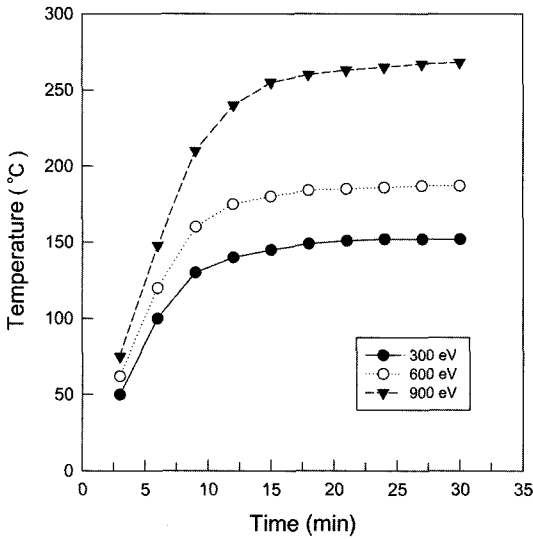


Fig. 5. Variation of temperature with electron energy.

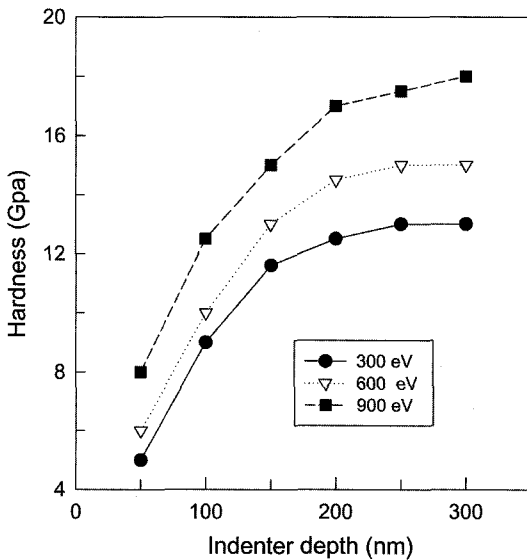


Fig. 6. Variation of film hardness with electron energy.

있다[5]. 별도의 열처리 없이 증착된 산화알루미늄 박막은 비정질이었으며, 유도결합플라즈마 전력증가에 따라 산화알루미늄의 경도는 증가하는 것으로 나타났다. 특히 유도결합플라즈마 전력 400 W에서 PC 기판에 보호막으로 증착된 비정질 산화알루미늄의 경우 최대 17 Gpa의 경도 값을 갖는 것으로 보고되었다[5].

본 연구에서 추진한 전자-빔 조사에너지에 따른 박

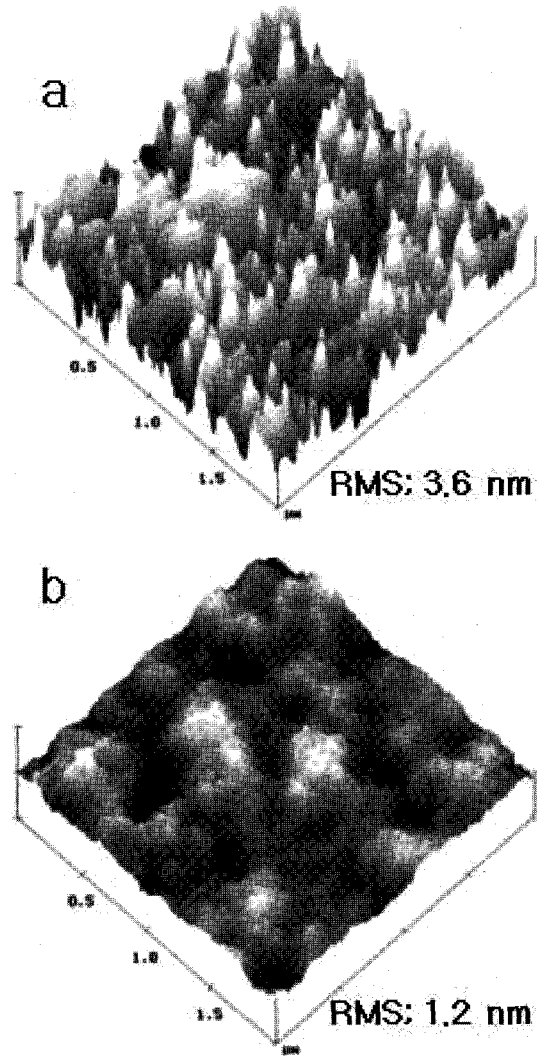


Fig. 7. Surface roughness of the TiN films. (a) Before irradiation, (b) After irradiation.

막의 경도변화를 Fig. 6에 나타내었다. Indenter depth가 TiN 박막 두께의 1/10 이상일 경우에는 기판의 영향을 받을 수 있기 때문에 압흔의 깊이는 30 nm를 유지하였다[6, 7]. 900 eV의 전자-빔 에너지가 인가되었을 때 18 Gpa의 경도 값을 나타내어 선행 발표된 산화알루미늄의 경도와 유사함을 보였다. Fig. 6의 경도 값을 비교해보면, 전자-빔 에너지가 증가할수록, 경도는 증가함을 알 수 있다. 이는 자기 쿨링 효과에 의하여 결정립 크기가 미세화되어 경도값이 증가함을 알 수 있다[8].

전자-빔 조사는 TiN 박막의 표면형상과 거칠기에

도 영향을 미쳤다. 원자현미경 분석을 통하여 측정된 표면 형상 및 거칠기를 Fig. 7에 나타내었다. 전자빔을 조사하기 이전의 박막의 표면 평균 거칠기는 3.5 nm(Fig. 7(a))였으나, 전자빔 에너지 900 eV가 인가된 시편에서 1.2 nm(Fig. 7(b))의 평탄한 박막을 얻을 수 있었다. 이는 전자빔의 전자가 표면을 다져 주는 효과를 주므로 박막의 표면 평균 거칠기가 낮은 값을 띤다[9].

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 300 nm의 두께를 갖는 TiN 박막을 PC기판 위에 증착하고, 선택적으로 제어된 충돌에너지를 갖는 전자-빔을 표면에 조사한 후, 다양한 박막물성의 변화를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 실온에서 RF 마그네트론 스퍼터링으로 PC 기판 위에 증착된 TiN 박막 표면에서 결정립을 확인할 수 없었으나, 300 eV의 전자-빔이 조사된 TiN 박막 표면에서 미세한 결정립을 확인할 수 있었다.
2. 상대적으로 높은 전자-빔 에너지로 증착 후 표면처리를 한 경우, 박막의 경도는 상승하여, 최대 18 Gpa의 경도 값이 측정되었다.
3. 전자-빔 조사는 TiN 박막의 표면형상과 거칠기에도 영향을 미쳤다. 전자-빔을 조사하지 않은 박막의 표면거칠기는 3.5 nm였으나, 전자-빔 에너지 900 eV의 전자-빔이 조사된 박막의 표면거칠기는 1.2 nm 로서 상대적으로 평탄한 박막을 얻을 수 있었다.

5. 후 기

본 연구는 2009년 울산지방과학연구단지 위탁공동 연구개발사업(과제 명; 친환경 · 고감성 자동차용 Steering wheel 제작을 위한 표면처리 기술 개발) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. B. C. Cha, J. H. Kim, B. S. Lee, S. K. Kim and Y. Z. You : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **22** (2009) 267.
2. J. W. Seok, N. M. Jadeed and R. Y. Lin : Surf. Coat. Technol, **138** (2001) 14.
3. A. Vyas, Y.G. Shen, Z.F. Zhou and K.Y. Li : Comp. Sci. Technol, **68** (2008) 2922.
4. Y. Fu, X. Zhu, B. Tang, X. Hu, J. He, and A. W. Batchelor : Wear, **217** (1998) 159.
5. H. Kim, K. H. Nam, D. S. Jang and J. J. Lee : J. Kor. Inst. Surf. Eng. **40** (2007) 159.
6. S.K. Kim and B.C. Cha : Surf. Coat. Technol. **188-189** (2004) 174.
7. Y. L. Su and T. H. Liu : Mater. Sci. Eng. A, **395** (2005) 241.
8. P. Abraha, Y. Yoshikawa, Y. Katayama : Vacuum **82** (2009) 497.
9. A. Okada, Y. Uno, J.A. McGeough, K. Fujiwata, K. Doi, K. Uemura, S. Sano : CIRP Annals-Manufacturing Technolog, **57** (2008) 223-226.