



〈Research Article〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Surf. Sci. Eng.

Vol.55, No.2, 2022.

<https://doi.org/10.5695/JSSE.2022.55.2.77>

유도결합 플라즈마 파워에 따른 MoN 코팅막의 결정구조 및 기계·전기적 특성 변화

장훈, 전성용*

목포대학교 신소재공학과

Relationship between inductively coupled plasma and crystal structure, mechanical and electrical properties of MoN coatings

Hoon Jang and Sung-Yong Chun*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 58554, Korea

(Received 29 June, 2021 ; revised 20 July, 2021 ; accepted 21 July, 2021)

Abstract

Nanocrystalline MoN coatings were prepared by inductively coupled plasma magnetron sputtering (ICPMS) changing the plasma power from 0 W to 200 W. The properties of the coatings were analyzed by x-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, atomic force microscopy, nanoindentation tester and semiconductor characterization system. As the ICP power increases, the crystal structure of the MoN coatings changed from a mixed phase of γ -Mo₂N and α -Mo to a single phase γ -Mo₂N. MoN coatings deposited by ICPMS at 200 W showed the most compact microstructure with the highest nanoindentation hardness of 27.1 GPa. The electrical resistivity of the coatings decreased from 691.6 $\mu\Omega$ cm to 325.9 $\mu\Omega$ cm as the ICP power increased.

Keywords : Inductively coupled plasma; γ -Mo₂N; Crystal structure; Roughness; Electrical resistivity

1. 서 론

대표적인 전이 금속 질화물로는 질화 티타늄 (TiN), 질화 크롬 (CrN), 질화 바나듐 (VN), 질화 몰리브덴 (MoN) 등이 있으며, 이들은 낮은 마찰 계수, 내식성, 높은 경도와 같은 우수한 물리·기계·전기적 특성을 나타낸다 [1-3]. 특히 전이 금속 질화물 중 Mo는 전자기 방사선 검출기, 리튬 이온 배터리의 양극, 수소 발생 반응기와 같은 분야에서 단일상, 다결정상의 MoN 코팅막 형태로 다양한 응용 예가 보고되고 있다 [4-6]. 일반적으로

코팅막의 응용 분야는 기계·전기적 특성에 좌우되기 때문에 어떠한 방법을 사용하여 코팅막을 제작하였는지가 중요하다. 현재까지 보고된 MoN 코팅막의 대표적인 제작방법으로 반응성 스퍼터링, DC 스퍼터링 및 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링이 많이 사용되었다. 최근에는 HiPIMS (High Impulse Plasma Immersion Magnetron Sputtering)와 같은 고이온화 플라즈마를 이용한 코팅법이 주목을 받고 있다 [7-9]. 그 중에서도 ICP는 일반적으로 RF 전원을 이용하여 원형의 코일 형상의 안테나에 전력을 인가함으로써 플라즈마가 생성된다. 그리고 유도 소자인 코일 형상의 안테나를 통해 에너지가 안테나 내부의 하전 입자로 쉽게 전달되며 내부전극이나 ECR (Electron

*Corresponding Author: Sung-Yong Chun
Department of Advanced Materials Engineering,
Mokpo National University
Tel: +82-61-450-2495 ; Fax: +82-61-450-2490
E-mail: sychun@mokpo.ac.kr

Cyclotron Resonance)과는 달리 직류 자기장 인가가 필요 없을 뿐만 아니라 비교적 대형의 피처리물의 플라즈마 처리에도 활용할 수 있기 때문에 널리 주목받고 있다 [10]. 따라서 본 연구에서는 고밀도 플라즈마를 생성할 수 있는 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법 (ICPMS)에 주목하였고, 이를 통해 ICP 파워를 증가시키며 뛰어난 물성을 갖는 나노결정질 MoN 코팅막을 제작하고자 하였다. 본 연구실에서는 수년간 증착 방법의 채택에 따른 물성 변화, ICPMS를 이용하여 플라즈마 파워 변화에 따른 물성 변화에 대한 연구 논문을 여럿 발표한 바 있다 [11-12]. 그러나 ICP 파워를 변화하며 제작한 MoN 코팅막의 물성 변화에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 ICP파워의 변화를 통해 MoN 코팅막의 결정구조, 미세구조 및 기계·전기적 특성에 미치는 영향에 대해 비교 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 MoN 막을 제작하기 위해 Si(100) 기판을 사용하였으며, 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 대기중에서는 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸 알코올에서 각각 10 분간 세척을 실시한 후 건조하였다. 본 실험에서는 보다 정확한 물성 비교를 위해 동일 챔버, 공정 압력 등 성막 조건을 유지하였다. 출발 원료로는 직경 3", 두께 1/4", (순도= 99.95 %)의 Mo 타겟을 사용하였고, 공정 분위기를 위해 초고순도의 Ar 과 N₂ 가스의 주입량을 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 각각 20 sccm 과 9 sccm으로 고정하였다. 증착 시 기판과 타겟 간 거리는 60 mm 로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프를 사용하여 약 3.5×10^{-3} Pa까지 배기하였고, 이어 터보 펌프를 사용하여 3.5×10^{-5} Pa까지 추가 배기하였다. 진공도의 측정은 이온 게이지와 바르톤 게이지를 이용하였다. 증착 전 타겟과 기판의 2차 세척을 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다 증착 시간은 ICP 파워 0 W, 50 W, 100 W, 200 W에서 동일하게 30분 실시하였으며, 실험을 통해 얻어진 모든 막은 기판 바이어스를 -100 V로 고정하여 진행하였다. MoN 막의 결정

구조 분석을 위해 XRD (Multi-Purpose X-Ray Diffractometer, EMPYREAN, PANalytical)를 사용하였고 표면 및 단면 미세구조와 3차원적 모폴로지 관찰을 위해 FE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope, S-3500N, Hitachi)과 AFM (Atomic Force Microscopy, Nanoscope IIIa, Digital Instruments)을 이용하였다. 또한, 코팅막의 정밀한 기계적 물성 측정을 위해 박막용 정밀 경도 시험기인 울트라 나노인덴테이터 (Helmut Fischer, Picodentor HM500)를 사용하여 ESP (Enhanced Stiffness Procedure) 모드에서 시편 당 20번의 측정을 통해 얻은 평균값을 이용하였다. MoN 코팅막의 정밀한 전기 비저항 측정을 위해 Semiconductor Characterization System (Cascade/Keithley, SUMMIT (11862B)/4200 SCS)를 사용하여 van der Pauw 기법을 사용하여 시편 당 각각 5회 이상 반복 실험을 시행하였다.

3. 결과 및 토론

ICP 파워 변화에 따라 코팅막의 결정구조, 표면 및 단면과 같은 미세구조, 3차원 모폴로지, 표면 거칠기, 기계적 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하기 위해 ICP 파워를 0 W부터 50 W, 100 W, 200 W 순서로 변화시키며 MoN 코팅막을 제작하였다.

3.1. ICPMS 코팅장비 모식도

Fig. 1에 본 연구에서 이용한 ICPMS 코팅 장비의 개략도를 나타내었다. ICPMS 법은 음극인 고체원료 타겟과 기판 사이에 ICP 안테나를 설치하여 ICP를 생성시키는 방법으로 플라즈마 이온화율과 이온포격 (Ion bombardment) 효과를 증가시켜 코팅막의 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 특히, ICPMS 법은 일반적으로 RF (Radio Frequency) 전원을 이용하여 코일 형상의 안테나에 인가함으로써 고 밀도 플라즈마를 생성시키는데, 유도 소자인 코일 형상의 안테나는 정전 용량 네트워크 매칭을 통해 13.56 MHz에서 구동되어 안테나 전면에서 ICP를 생성한다. 본 연구에서는 6.7 Pa의 진공도를 유지하며 인가 전력 0 ~ 200 W로 ICP 파워를 증가시켰다. 이에 따라 본 실험에서는 ICP 파워에 따라 $10^{16} \sim$

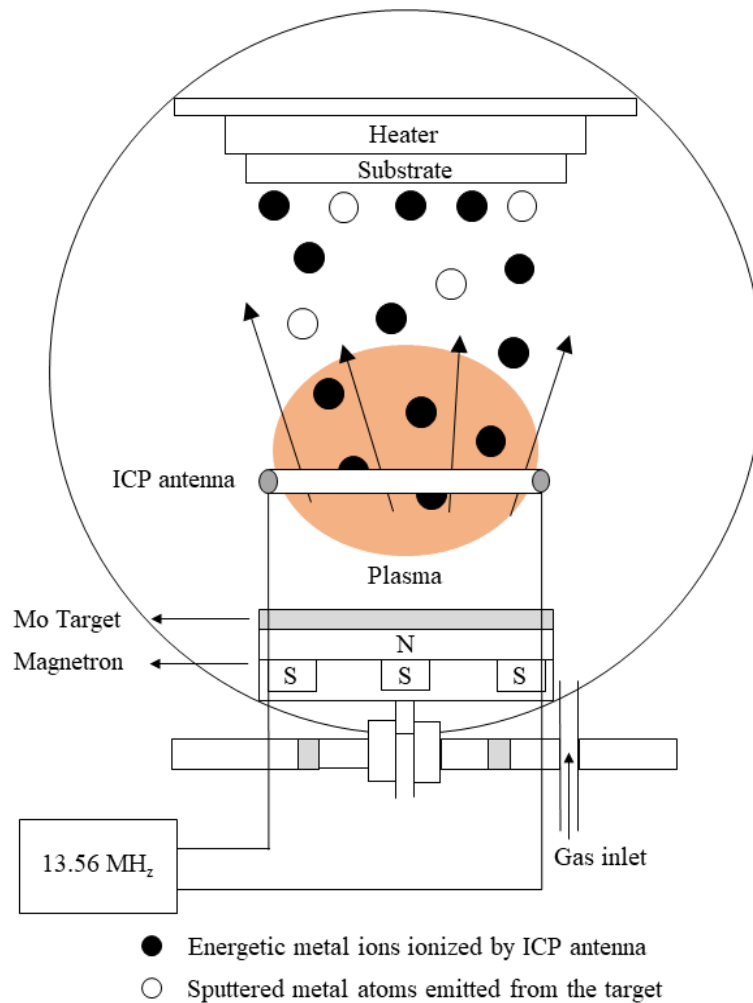


Fig. 1. Schematic diagram of ICPMS in which a radio frequency driven inductively coupled discharge is placed parallel to the target in the region between the target and the substrate.

10^{18} m^{-3} 범위의 고밀도 플라즈마가 생성되었다고 사료된다 [13].

3.2. 결정구조 및 평균 결정립 크기

γ - Mo_2N 는 약 2,000 °C의 용점을 갖는 고온에서 안정적인 금속질화물로 알려져 있다. 결정구조는 NaCl-B1 유형의 입방체이며, 질소 원자가 주요 금속의 팔면체의 절반을 무작위로 차지하는 Mo 원자의 면 중심 입방체 배열로 설명할 수 있다 [14]. ICP 파워 변화를 이용하여 제작된 MoN 코팅막의 결정구조와 평균 결정립 크기를 알아보기 위해 X선회절분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. ICP 파워 0 W ~ 100 W로 제작된 MoN 코팅막에서 γ - Mo_2N 의 (111), (200), (220), (311) 피크 (JCPDS #25-1366)와 α -Mo의 (110) 피크가 관찰되었다. 그러나 200 W로 제작된 MoN 코팅막에서는 (111) 피크만 관찰되었다. 즉, ICP 파워 0 ~ 100 W로 제작된 MoN 코팅막에서 γ - Mo_2N 과 α -Mo의 혼상이, 200 W로

제작된 MoN 코팅막에서는 γ - Mo_2N 단일상이 관찰되었다. 코팅막의 평균 결정립 크기는 X선 회절 피크의 반가폭 크기로 보다 평균적인 계산이 가능하다. 일반적으로 회절 피크의 반가폭 증가에 따라 결정립 크기는 감소한다. 그리고 Scherrer법을 이용하여 MoN 코팅막의 평균 결정립 크기를 계산하였다. ICP 파워 증가에 따른 (111) 피크의 2θ

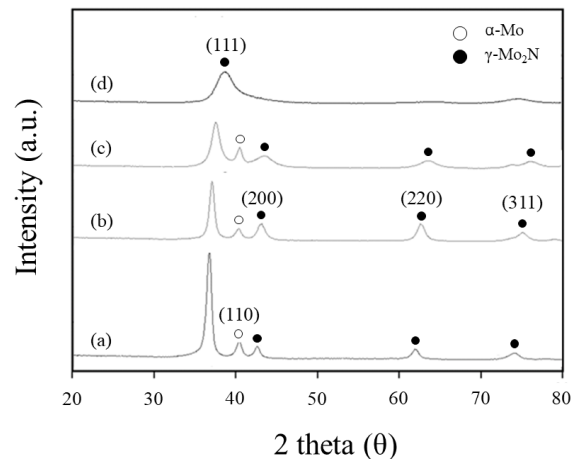


Fig. 2. XRD pattern of MoN coating deposited using ICP powers (a) 0 W, (b) 50 W, (c) 100 W, (d) 200 W.

Table 1. XRD data of MoN coatings for ICP assisted sputtering.

MoN	Peak position			
	(111)			
ICP power (W)	0	5	100	200
2θ (°)	36.81	37.31	37.85	38.85

의 변화를 Table 1에 나타내었다. ICP 파워 0 W, 50 W, 100 W, 200 W로 제작된 MoN 코팅막의 평균 결정립 크기는 각각 10.4 nm, 8.6 nm, 7.4 nm, 6.7 nm였다. 이 결과로부터 ICP 파워 증가에 따라 MoN 코팅막의 평균 결정립 크기는 연속적으로 감소함을 알 수 있다. 즉, ICP 파워 200 W로 제작된 MoN 코팅막의 평균 결정립 크기는 ICP 파워 0 W 대비 약 35% 감소하였다.

3.3. 미세구조 및 표면 거칠기

ICP파워에 따른 MoN 코팅막의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하였고, 그 표면과 단면 사진을 Fig. 3에 나타내었다. ICP 파워 0 W로 제작된 MoN 코팅막의 표면에서는 거친 가지 돌기 형태의 입자가 관찰되었으며, 단면에서는 기판에서부터 막의 표면까지의 입계면이 뚜렷한 다공성 주상구조가 관찰되었다. ICP 파워 50 W,

100 W로 제작된 MoN 코팅막의 경우 표면에서는 브로콜리 형태의 둥근 입자들이 관찰되었으며, 단면에서는 기공의 감소와 치밀화에 따른 주상 입계 미세구조의 감소가 관찰되었다. 특히 ICP 파워 200 W로 제작된 MoN 코팅막의 경우 표면에서는 둥근 형태의 가장 작은 입자들이 관찰되었으며, 단면에서는 표면부터 기판까지 치밀한 구조의 코팅막이 관찰되었다.

ICP 파워 0 W, 50 W, 200 W로 제작된 코팅막의 두께는 각각 685 nm, 572 nm, 457 nm로, ICP 파워 증가에 따라 막의 두께는 감소하는 경향을 나타냈다. ICP 파워 증가에 따른 막 두께의 감소의 원인으로 (1) 평균 입자크기의 감소와 기공 감소에 따른 미세구조의 치밀화와 (2) 고밀도 ICP 생성에 따른 이온화/해리 반응에 의한 고에너지 입자 (Energetic particles by enhanced ionization/dissociation by ICP) 생성에 따른 리스퍼터링 효과 (resputtering effect) 때문이라

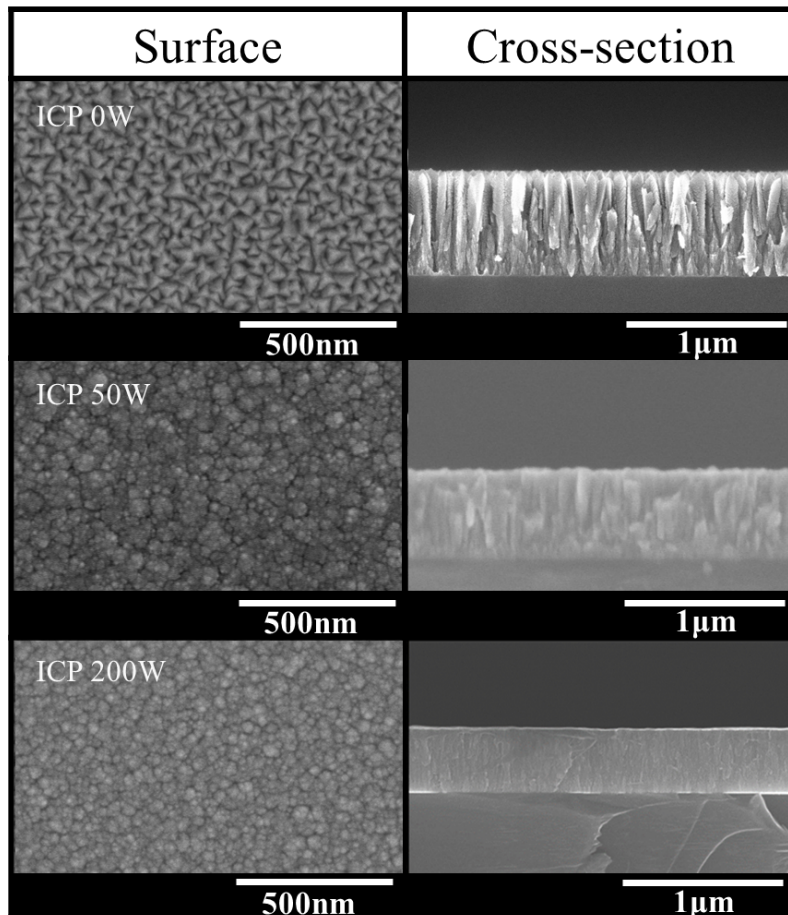


Fig. 3. Surface and cross-section FE-SEM image of MoN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

고 사료된다. [15]

ICP 파워가 MoN 코팅막의 표면 거칠기에 미치는 영향을 밝히기 위해 비접촉식 AFM 분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. MoN 코팅막의 표면 거칠기 (Ra) 결과를 비교하면 ICP 파워에 따라 MoN 코팅막의 표면이 훨씬 평탄해짐을 알 수 있다. 실제로 ICP 파워 0 와 200 W로 제작된 MoN 코팅막의 표면 거칠기 (Ra)는 각각 3.9 nm, 2.4 nm로 ICP 파워 증가에 따라 최대 38 % 감소하였다. 이러한 ICP 파워 변화에 따라 제작된 MoN 코팅막의 표면 평탄화 및 표면 거칠기 감소의 원인으로는 고 밀도 플라즈마 생성에 의한 이온 에너지의 증가에 따른 가속화된 이온들의 흡착원자의 이동도와 핵 생성 밀도의 증가를 들 수 있다. 특히 본 연구실에서는 고밀도, 고이온화 플라즈마 생성이 코팅막의 표면 거칠기 감소는 밀접한 관계를 갖는다는 연구논문을 최근 보고하였다. 유사한 결정구조를 갖는 전이금속 질화물인 HfN을 예로 들면 고 밀도 플라즈마 사용 여부에 따라 코팅막의 표면 거칠기는 최대 약 52 %까지 감소한 바 있다 [16].

3.4. 나노인덴테이션 정도

ICP 파워 변화에 따라 제작된 MoN 코팅막의 기계적 물성인 경도를 나노인덴테이션 장비를 이용하여 샘플 당 1마이크로미터 단위로 20번 반복하며 측정하였으며 얻어진 평균 나노인덴테이션 정도 (Nanoindentation hardness) 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 측정 방법은 ESP (Enhanced stiffness procedure) 모드를 사용하였고 300초 동안 최대 1.8 mN의 인가하중으로 측정하였다. 특히 압입 깊이가 얕을수록 측정된 정도 값이 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크

기 효과를 배제하기 위하여 측정 위치는 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화하였다. 위 그림으로부터 ICP 파워 증가에 따라 MoN 코팅막의 나노인덴테이션 정도는 비례 증가함을 확인할 수 있다. ICP 파워 0 W로 제작된 MoN 코팅막의 정도는 각각 22.1 GPa이었으나, ICP 파워 200 W로 제작된 MoN 코팅막의 정도는 27.1 GPa로 기계적 물성은 약 23% 향상됨을 알 수 있다. 일반적으로 코팅막의 기계적 물성은 미세구조 및 잔류 응력과 같은 복합적인 요소에 의해 결정되는데, ICP 파워 증가에 따른 평균 결정립의 미세화 및 미세구조의 치밀화에 따라 MoN 코팅막의 기계적 특성이 향상되었다고 사료된다.

3.5. 전기 비저항

ICP 파워 증가에 따른 MoN 코팅막의 전기 비저항 측정을 위해 반도체 특성 분석기를 이용하여 전기 비저항 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 반도체 재료의 저항을 측정하는 방법을 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, Four-point probe 방법과 Van der Pauw 방법이 있다. 본 연구에서는 van der Pauw 방법을 사용하였고, 이는 균일한 두께의 샘플에서 임의의 4개의 작은 접점을 사용하여 전류를 인가하며 전압을 측정하는 방법으로 전기 비저항 측정 시 접점의 간격이 중요하지 않기 때문에 매우 작은 샘플을 측정하는데도 유용하게 사용된다. 얻어진 MoN 코팅막의 전기 비저항은 ICP 파워 증가에 따라 반대로 감소하는 경향을 나타냈다. ICP 파워 0 W, 200 W로 제작된 MoN 코팅막의 전기 비저항은 각각 $691.6 \mu\Omega \text{ cm}$, $325.9 \mu\Omega \text{ cm}$ 로 파워 증가에 따라 전기 비저항은 약 53%까지 감소하였다. 이러한 전기적 특성의 비저항 감소의 원인으로는

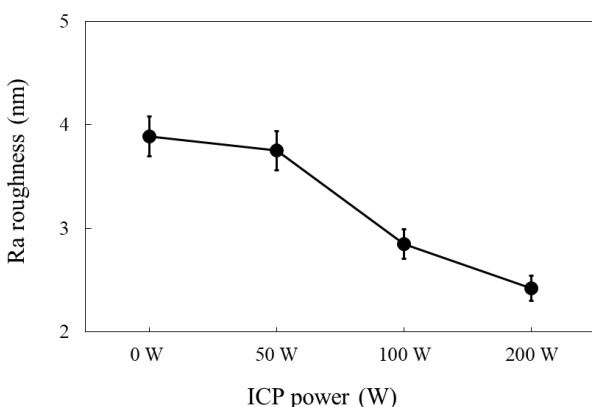


Fig. 4. Surface roughness of MoN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

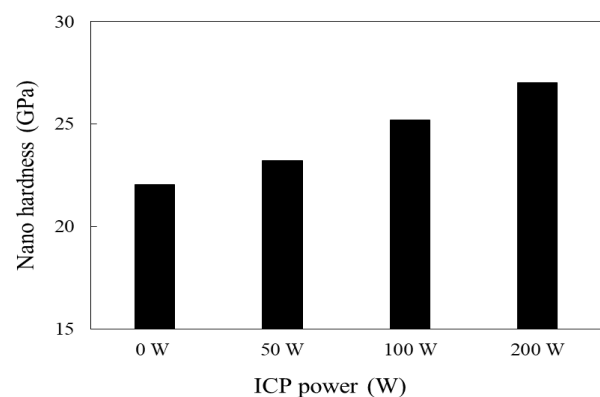


Fig. 5. Nanoindentation hardness of MoN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

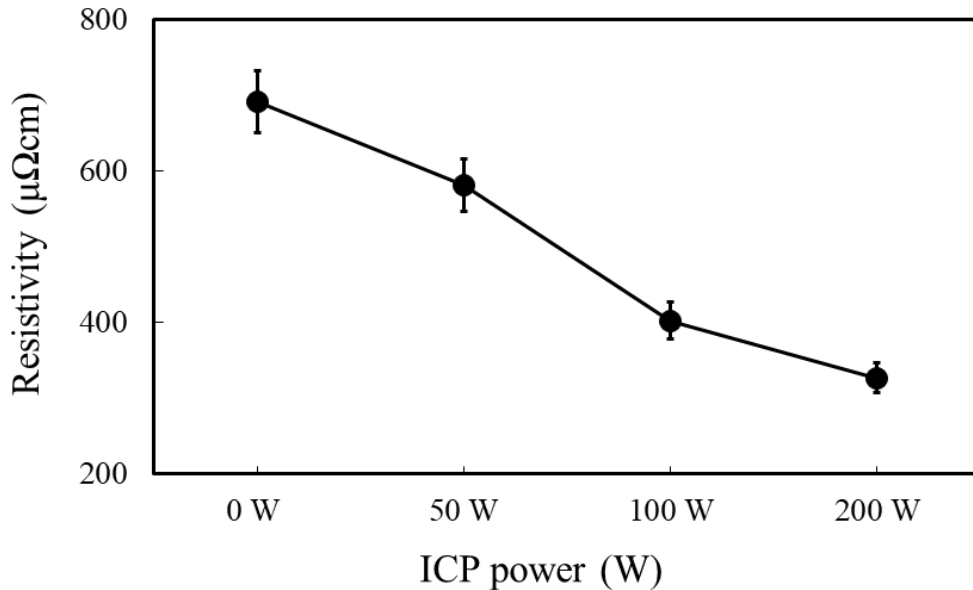


Fig. 6. Electrical resistivity of MoN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

코팅막 내 불순물의 함유, 평균 결정립 크기의 감소 및 미세구조의 치밀화를 들 수 있다. X선회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 단일 γ -Mo₂N 상만이 관찰된 200 W로 제작된 MoN 코팅막에서 가장 낮은 전기 비저항이 얻어졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 ICP 파워를 0 W, 50 W, 100 W, 200 W로 증가시키며 나노결정립 MoN 코팅막을 제작하였다. ICP 파워의 증가가 코팅막의 결정구조, 표면 및 단면 미세구조, 3차원 모폴러지와 같은 구조적 특성뿐만 아니라 결정구조, 나노인텐테이션 정도와 같은 기계적 특성, 전기 비저항과 같은 전기적 특성에도 미치는 결과를 관찰했다. 결정 구조에서는 ICP 파워 0 W, 50 W, 100 W로 제작된 MoN 코팅막에서 α -Mo와 γ -Mo₂N의 결정구조가 혼상인 반면, ICP 파워 200 W로 제작된 MoN 코팅막에서는 단일 γ -Mo₂N으로 변화하였다. 미세구조에서는 ICP 파워 0 W로 제작된 MoN 코팅막에서 가지형태의 뾰족한 표면과 다량의 기공을 포함한 주상구조의 단면이, ICP 파워 200 W로 제작된 MoN 코팅막에서는 동그랗고 매끄러운 표면과 주상 입체가 사라진 치밀한 단면의 미세구조가 관찰되었다. 표면 거칠기 (Ra)에서는 ICP 파워 0 W로 제작한 MoN 코팅막은 3.9 nm, 200 W로 제작한 MoN 코팅막은 2.4 nm로 감소하였다. 나노인텐테이션 정도는 ICP 파워 0 W로 제작된 MoN 코팅막에서 각각 22.0 GPa, 200 W로 제작된 MoN 코팅막에서는 각각 27.0 GPa로

약 23% 기계적 특성이 향상되었다. 전기적 특성에서는 ICP 파워 0 W로 제작된 MoN 코팅막에서 691.6 $\mu\Omega$ cm, 200 W로 제작된 MoN 코팅막에서는 325.9 $\mu\Omega$ cm로 전기 저항률은 약 53% 감소하였다.

Acknowledgements

2021년도 정부 (과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단- 현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF2019H1D8A1105567)

References

- [1] S. Y. Chun, A comparative study of TiN coatings deposited by DC and pulsed DC asymmetric bipolar sputtering, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 44 (2011) 179-184.
- [2] S. Y. Chun, J. W. Beak, A comparative study of CrN coatings deposited by DC and asymmetric bipolar pulsed DC sputtering, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 47 (2014) 86-92.
- [3] S. Y. Chun, S. Y. Lee, Effect of inductively coupled plasma on the microstructure, structure and mechanical properties of VN coatings, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 49 (2016) 376-381.
- [4] C. M Natarajan, M. G Tanner, R. H

- Hadfield, Superconducting nanowire single-photon detectors: physics and applications, *Supercond. Sci. Technol.*, 25 (2012) 063001.
- [5] D. K. Nandi, U. K. Sen, D. Choudhury, S. Mitra, S. K. Sarkar, Atomic layer deposited molybdenum nitride thin film: A Promising anode material for Li ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 6606-6615.
- [6] M. Kozejova, V. Latyshev, V. Kavecansky, H. You, S. Vorobiov, A. Kovalcikova, V. Komanicky, Valuation of hydrogen evolution reaction activity of molybdenumnitride thinfilms on their nitrogen content, *Electrochim. Acta*, 315 (2019) 9-16.
- [7] N. Haberkorn, S. Bengio, S. Suárez, P.D. Pérez, M. Sirena, J. Guimpel, Effect of the nitrogen-argon gas mixtures on the superconductivity properties of reactively sputtered molybdenum nitride thin films, *Mater. Lett.*, 215 (2018) 15-18,
- [8] T. Wang, Y. Jin, L. Bai, G. Zhan, Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.*, 729 (2017) 942-948.
- [9] M. Kommera, T. Subeb, A. Richtera, M. Fenkera, W. Schulzb, B. Haderb, J. Albrecht, Enhanced wear resistance of molybdenum nitride coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering by using micropatterned surfaces, *Surf. Coat. Tech.*, 333 (2018) 1-12.
- [10] F. Ge, P. Zhu, F. Meng, Q. Xue, F. Huang, Achieving very low wear rates in binary transition-metal nitrides: The case of magnetron sputtered dense and highly oriented MoN coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 248 (2014) 81-90.
- [11] S. Y. Chun, Effect of inductively coupled plasma on the microstructure, structure and mechanical properties of NbN coatings, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48 (2015) 205-210.
- [12] S. Y. Chun, A comparative study of superhard TiN coatings deposited by DC and inductively coupled plasma magnetron sputtering, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 46 (2013) 55-60.
- [13] T. H. Kima, G. Y. Yeom, A review of inductively coupled plasma-assisted magnetron sputter system, *Appl. Sci. Converg. Technol.*, 28 (2019) 131-138.
- [14] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette, J. L. Jauberteau, P. Carles, T. M. Méjean, Molybdenum nitride films: Crystal structures, synthesis, mechanical, electrical and some other properties, *Coatings*, 5 (2015) 656-687.
- [15] D. J. Kestera, R. Messier, Macro-effects of resputtering due to negative ion bombardment of growing thin films, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 1928-1937.
- [16] H. Jang, S. Y. Chun, Microstructure and mechanical properties of HfN films deposited by dc and inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 53 (2020) 67-71.