

플라즈마 잠김 이온주입 및 증착법으로 제작된 TiN 박막의 특성에 관한 연구

김광훈, S.A. Nikiforov, 이홍식, 임근희
한국전기연구원 전기물리연구그룹

Study on the characteristics of TiN thin films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition

Guang-Hoon Kim, S.A. Nikiforov, Hong-Sik Lee, Gun-Hee Rim
Applied Electrophysics Research Group, KERI

Abstract - 플라즈마 잠김 이온주입 장치를 개조하여 플라즈마 잠김 이온주입 및 증착 장치를 제작하였다. 박막을 증착하기 위하여 마그네트론 스퍼터를 장착하였다. Si 시료에 TiN막을 형성하기 위하여 PI³-보조 반응성 증착으로 여러 조건에서 일련의 시료들을 제작하고 결정 방향, 미소경도, SEM 등의 특성을 분석하였다.

다. 추가로 플라즈마의 공간적 분포가 일정하지 않을뿐더러 거리가 증가하면 밀도가 급속히 감소하므로 [6] 장치의 규모를 증가시키거나 균질한 처리에는 한계가 있다.

본 연구에서 우리는 30kV 플라즈마 잠김 이온주입 장치를 [7,8] 개조하여 플라즈마 잠김 이온주입 및 증착장치를 제작하였다. 박막증착을 위하여 자체 제작한 6' 마그네트론 스퍼터를 사용하고 플라즈마 발생을 위하여 ICP 방전소스를 이용하였다 [9]. 마그네트론 스퍼터와 ICP 소스는 특성이 우수하고 장치를 쉽게 키울 수 있다는 장점이 있다. 본 시스템의 특성을 살펴보기 위하여 Si 웨이퍼 시료에 PI³D 방법으로 TiN 막을 형성하고 그 특성을 분석하였다.

1. 서 론

높은 에너지를 갖는 이온을 이용하여 시료의 표면을 개질하기 위한 기술들의 개발에 많은 노력들이 있어왔다. 이온빔을 이용한 이온주입기술은 line-of-sight 기술로서 3차원적인 시료의 처리에 현실적인 문제가 있다. 이를 극복하기 위하여 제안된 기술인 플라즈마 잠김 이온주입(Plasma Immersion Ion Implantation: PI³)는 여러 단점들을 극복하고 산업적으로 적용될 수 있는 앞선 기술 중의 하나이다. 주입되는 이온전류밀도가 시료의 면적에 의존하지 않기 때문에 대면적 또는 일괄 공정 처리에 특히 유리하다. 그렇지만 상온에서 처리할 경우에 이온 주입깊이가 작아서 이온주입기술을 산업에 응용하는 데에는 많은 제약이 따른다. 이를 극복하기 위하여 PI³를 증착 기술과 결합한 PI³D (PI³+Deposition)는 시료의 표면개질에 유용한 가능성 있는 기술이다. 이온혼합(ion mixing)으로 계면층을 형성함으로써 이전에 단순한 증착만으로 얻을 수 없었던 우수한 접착성을 얻을 수 있어서 처리된 시료의 기계적 수명을 향상시킬 수 있다. 그리고 보다 우수한 특성을 가진 박막층을 제작하기 위한 프로세싱을 개발하기 위하여 여러 형태의 PI³D 장치들이 개발되었다 [1,2].

Yukimura 등은 진공 아크 Ti 플라즈마원을 이용하여 순수 질소 분위기에서 PI³D 방법으로 Si 기판 위에 반응성 증착으로 높은 경도의 TiN 코팅을 제작하였다 [3]. -(20~50)kV의 Ti⁻ 이온 펄스로 성장하는 필름을 방사하였다. 펄스 전압의 크기가 증가함에 따라 필름의 경도가 증가하였다. -40kV일 때 경도는 -500V dc bias일 때의 것과 거의 같았지만 결정방향은 달랐다. 진공 아크를 이용한 금속 플라즈마원을 이용하면 3차원 시료를 균질하게 처리할 수 있다는 가능성을 제시하였지만 [4] 진공아크 소스는 본질적으로 미소입자 문제가 있다.

Schoser 등은 Unbalanced 마그네트론을 이용하여 Ar/N₂ 혼합분위기에서 시편에 PI³-보조 반응성 증착으로 TiN 막을 형성하였다 [5]. 고전압 펄스가 인가되는 동안에는 Ar⁻이온으로 성장하는 필름을 방사하였고, 펄스와 펄스 사이에는 금속 원자들의 증착과정이 지배적이다. 펄스 전압의 크기가 증가함에 따라 TiN 막의 미소경도가 감소하였다. -5kV일 때 경도는 -50V dc bias를 사용한 기존의 unbalanced 마그네트론 스퍼터링의 것과 거의 같았다.

PI³D에서 증착원으로 unbalanced 마그네트론을 사용하면 장비의 디자인은 간단할지라도 융통성이 줄어들

2. 실험 방법

그림 1은 개조된 PI³D 실험장치의 개략도이다. 직경 300mm, 높이 250mm의 실린더형 스테인레스 챔버 주위에 영구자석을 둘러싸서 플라즈마를 구속하였다. DC 마그네트론 스퍼터를 챔버의 상부 플랜지에 장착하고 6' Ti 스퍼터링 타겟을 부착하였다. 타겟의 과열을 방지하기 위하여 구리로 배후판을 제작하고 냉각수를 흘렸다. 13.56MHz의 ICP 방전소스로 챔버 내부에 높은 밀도의 균일한 플라즈마를 형성하였다. 금속파이프를 이용하여 원형의 RF 안테나를 마그네트론과 시료대 사이에 배치하였다. 냉각수를 흘려 안테나를 냉각하였고 그 표면에 별도의 절연코팅을 하지 않았다. 안테나는 커패시터를 통하여 접지되어서 플라즈마 전위를 낮출 수 있어서 챔버 벽으로부터의 오염물질을 줄일 수 있고 플라즈마 밀도를 약 50% 증가시킬 수 있었다 [10]. 비슷한 형태의 방법이 금속 이온의 방향성 증착을 위하여 사용된 적

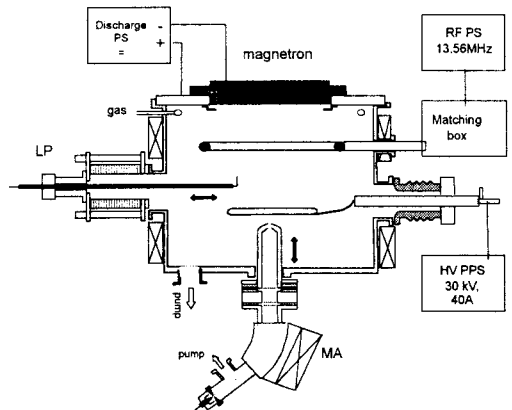


그림 1. 30kV PI3D 장치의 개략도
LP-Langmuir probe; MA-ion mass analyzer

이 있다 [11]. Self-biasing으로 RF 안테나로부터 오염물질이 발생할 수도 있지만 증착물질과 같은 물질로 안테나를 제작하면, 예를 들어, 본 실험의 경우에는 Ti 파이트를 사용하면 이러한 문제들을 방지할 수 있다. 직경 120mm의 시료대를 마그네트론의 200mm 아래에 배치하고 30kV, 40A, 2~20 μs 펄스 전원 또는 3kV dc 전원을 연결하였다. 가스 샤워를 통하여 가스를 챔버 내에 유입하고 유속과 압력은 MKS MFC와 baratron gauge로 조절하였다. 액체질소트랩을 갖춘 확산펌프를 사용하여 챔버 내의 기저 압력은 (1~2)×10⁻⁶ torr이었다. 실험장치에는 또한 RF-compensated Langmuir probe와 이온질량분석기(ion mass analyzer)를 장착하여 플라즈마 특성을 분석하였다.

Ti 스퍼터링 타겟과 Ar/N₂ 혼합가스를 사용하여 여러 작동 조건들에서 Si 웨이퍼 시료 위에 PI³-보조 반응성 증착으로 TiN 박막을 제작하였다. 본 논문에서 나타난 모든 결과들은 챔버의 압력이 1mtorr, 마그네트론 파워가 1.5kW, RF 파워가 170~370W일 때이다. 그림 2는 시편대를 통하여 흐르는 펄스 전압과 전류 파형의 예를 보여준다. 전압은 20kV로 평탄한 구형파임을 보여준다. 펄스 상승시간은 100nsec 정도로 짧고 하강 시간은 이에 비하여 길다. 전류는 이온에 의한 전류와 2차 전자에 의한 전류가 동시에 나타난다. 초기의 전류 피크에는 displacement current도 포함되어 있다. 펄스와 펄스 사이에 시료대는 플로팅 전위이다.

제작된 막의 두께는 α-step profiler로, 결정방향은 X-ray diffraction(XRD)로, 그리고 경도는 Akashi의 MZT-4 nanoindenter를 사용하여 측정하였다. 박막의 성장 모양은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Ar/N₂ 혼합가스에서 처리공정 동안에 시료 근처에서 이온질량 구성을 이온질량분석기로 분석하였다. 플라즈마는 주로 Ar⁺ 이온으로 구성되어 있었다 [9]. 따라서, 펄스와 펄스 사이에는 주로 Ar⁺ 이온들에 의하여 방사 되고 N_{1,2}⁻와 Ti⁻ 이온의 양은 무시할만하였다.

압력이 1mtorr일 때 여러 펄스 전압에 대하여 Si 웨이퍼 시료에 금색의 TiN 막을 제작하였다. 거의 같은 속도의 스퍼터링을 유지하기 위하여 $V_{pulse} \cdot \tau_{pulse} \cdot f = constant$ 를 유지하면서 일련의 시료들을 제작하였다. 여기서 V_{pulse} 는 펄스 전압크기, τ_{pulse} 는 펄스 폭, 그리고 f 는 펄스 반복율이다. 측정된 증착속도는 모든 경우에 약 2 μm/hr이고 처리시간은 1시간이었다. TiN

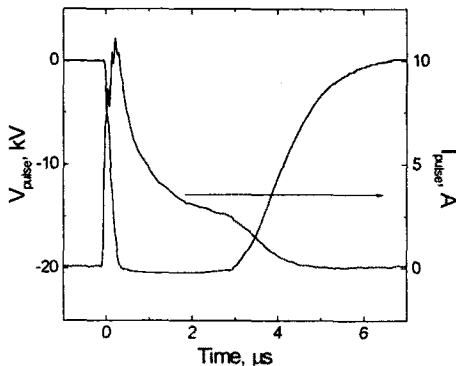


그림 2. PI³D의 공정에서 시료대에 흐르는 펄스 전압과 전류 파형: PRF = 170W.

을 형성하기 전에 시료를 스퍼터링 세척하였고 짧은 시간동안에 질소 이온주입 처리하여 연속적인 경계층을 형성하였다. 그리고 얇은 층의 Ti 버퍼층을 증착한 후에 이온혼합을 위하여 -20kV 펄스 Ar⁺ 이온 방사를 수행하였다. 막 특성을 비교하기 위하여 -(50~300V) dc bias에서 PVD 공정으로 일련의 시료들을 제작하였다. 1시간 동안에 dc bias로 제작된 박막의 두께는 약 1 μm로 PI³D법으로 제작된 TiN 박막의 두께보다 작았다. 이는 리스퍼터링되는 시간이 길어서 박막의 두께가 작아졌다. 시료의 온도는 모든 경우에 300℃를 넘지 않았다.

-20kV 펄스와 -200V dc bias일 때 Si에 증착된 TiN 막의 XRD 패턴을 그림 3에 나타내었다. 전자의 경우에 우선결정방향은 (200)이지만 후자의 경우에는 (111)과 (220)이다. 펄스 바이어스인 경우에는 Ti₂N (101)과 Ti₃N_{2-x} (009)의 피크들이 보이는데 이들은 경계층 때문인 것으로 해석된다. Yukimura 등의 경우에는 고전압 펄스를 인가한 경우에 우선결정방향이 (200)이었고 -500V dc인 경우에는 (220)이었다 [3]. 그리고 Schoser 등의 경우에 XRD 측정결과 -50V dc bias인 경우에는 우선결정방향이 (111)이었는데 펄스 전압이 -5kV일 때까지는 (200)방향이 우세하였지만 -(10~40)kV에서는 (111)방향이 우세하였다 [5].

증착된 박막의 특성을 비교하기 위한 패러미터로 다음과 같이 원자당 평균에너지를 정의된다:

$$\langle E_d \rangle = E_i \frac{J_i}{J_{Me}}$$

여기서 E_i 는 이온 에너지이고, J_i/J_{Me} 는 성장하는 막에 입사되는 가속된 이온속과 증착 입자속의 비이다. 막의 미세구조와 특성에 대한 저에너지 이온방사의 효과를 고려할 때 평균 이온에너지가 사용된다 [12,13]. 비록 보편적인 변수는 아니지만, 같은 $\langle E_d \rangle$ 에서도 E_i 또는 J_i/J_{Me} 가 얼마나 큰가에 따라 다른 막 구조가 형성될 수 있다 [14]. 결과를 분석할 때 E_i 와 J_i/J_{Me} 에 따라 막 특성을 비교하는 것이 좋다. PVD에서는 일반적으로 dc bias를 증가시키는 것보다 이온속을 높게 유지하는 것이 더 좋은 특성을 갖는 경향이 있다 [15]. PI³D에서는 펄스모드에서 고에너지 이온으로 시료를 방사하지만

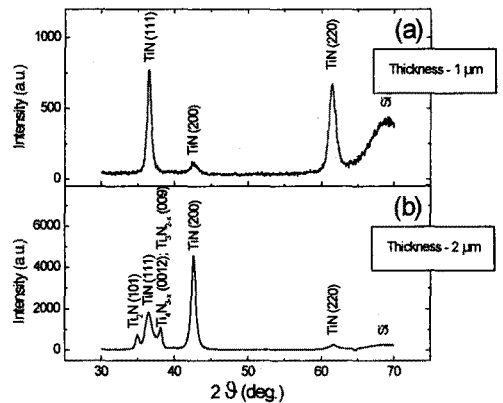


그림 3. X-ray diffraction patterns.

(a) -200V dc bias at P_{RF}=360W:

$\langle E_d \rangle = 1200\text{eV}$; $J_i/J_{Ti} = 6$;

(b) -20kV pulse bias at P_{RF}=170W:

$\langle E_d \rangle = 60\text{eV}$; $J_i/J_{Ti} = 0.003$;

평균 전류는 낮다. PVD에서의 에너지 전달 메카니즘은 keV 영역의 고에너지를 갖는 이온들이 성장하는 막에 충격을 주고 표면 아래로 뚫고 들어가는 PI³D의 것과는 다르다. PI³D에서 막을 가로질러 큰 온도변화를 일으킬 정도로 펄스파워가 크다면 처리 결과를 예측하는 것은 쉽지 않다.

PI³D로 제작된 TiN 박막의 경도는 그림 4에 나타내었다. $\langle E_d \rangle = 1200\text{eV}$ 일 때 -200V dc에서 PVD로 증착된 막의 경도는 $\langle E_d \rangle = 40\text{eV}$ 일 때 -5kV 펄스에서 PI³D로 제작된 막의 경도와 거의 같았다. -5kV pulse bias일 때 PI³D로 제작된 TiN 막의 경도가 3500HV로 매우 높았고 전압이 더 증가할수록 경도가 서서히 감소하였다. 다른 방법의 PI³D로 제작된 TiN 막의 경도와 비교하기 위하여 참고문헌 [3]과 [7]의 결과를 그림 4에 같이 나타내었다. 각 실험들의 결과마다 큰 차이를 보인다. Schoser 등의 결과에 따르면 dc bias인 경우에서 최대의 경도를 나타내지만 bias 전압이 증가하면서 경도가 급격히 감소하여 -(10~30)kV 영역에서 경도값 500HV 이하를 보여준다. PI³D 공정에 관계되는 여러 변수들에 대한 최적의 조건을 찾기 위한 연구가 체계적으로 수행되어야 함을 알 수 있다. PI³D 공정에서 펄스 전압의 크기와 다른 여러 공정 조건들에 대한 특성을 변화 분석하기 위하여 보다 많은 연구가 수행되어야 한다.

그림 5는 최고의 경도치를 나타내는 조건에서 제작된 시료의 단면을 보여주는 SEM 사진이다. 증착이 진행되면서 박막의 초기에 미세한 주상구조를 보여주지만 1 μm 이후에는 층상구조의 형태를 약간 갖고 있는 복잡한 구조를 보여준다. 본 연구에서 박막의 성장과정에서 나타나는 구조와 실험 변수들과의 관계에 대한 깊은 이해를 위하여 보다 체계적인 연구가 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 30kV PI³ 장치를 개조하여 PI³D 장치를 제작하였다. 우수한 특성의 박막을 제작하기 위해서는 높은 밀도의 균질한 플라즈마가 필요하고 금속원자들과 이온속의 독립적인 큰트론이 요구된다. dc 마그네트론과 ICP 방전소스를 사용하여 PI³-보조 반응성 증착으로 TiN 박막을 제작하였다. 증착속도는 2 $\mu\text{m/hr}$ 로 높았고 미소경도는 -5kV pulse bias일 때 3500HV로 매우 높았고 전압이 더 증가할수록 경도가 서서히 감소하였다. 산업현장에 정착한 기존의 다른 증착기술에 대비하여 PI³D 기술의 우수성을 검증하기 위하여 보다 많은 연구가 체계적으로 수행되어야 한다.

[참 고 문 헌]

[1] *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, Ed. by A. Anders, John Wiley & Sons, New York, 2000.
 [2] *Papers from the 5th Int. Workshop on Plasma-Based Ion Implantation (PBII-99)*, Surf. Coat. Technol. 136 (2001).
 [3] K. Yukimura, M. Sano, T. Maruyama, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 840-844.
 [4] M. Sano, T. Teramoto, K. Yukimura, T. Maruyama, Surf. Coat. Technol. 136 (2001) 168-171.
 [5] S. Schoser, J. Forget, K. Kohlhof, Surf. Coat. Technol., 93 (1997) 339-342.
 [6] P. Spatenka, I. Leipner, J. Vicek, J. Musil, Plasma Sources Sci. Technol. 6 (1997) 46-52.
 [7] G. H. Kim, G. H. Rim, S. A. Nikiforov, Surf. Coat. Technol. 136 (2001) 255-260.
 [8] G. H. Kim, G. H. Rim, Y. S. Jin, H. S. Lee, S.

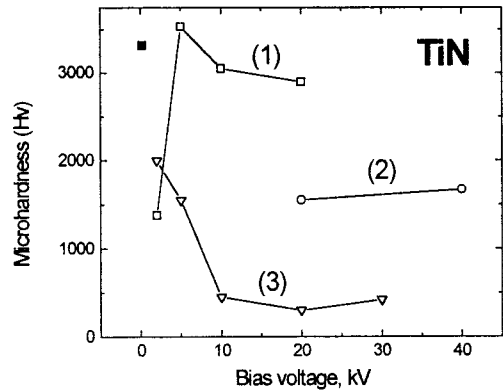


그림 4. PI³D로 제작된 TiN 박막의 펄스 전압에 따른 미소경도의 변화. 막두께 1-2 μm ; 부하 1gf;
 (a) 본 연구 결과 (참고로 solid square는 -200V dc bias일 때); (b) 참고문헌[3]; (c) 참고문헌 [5].

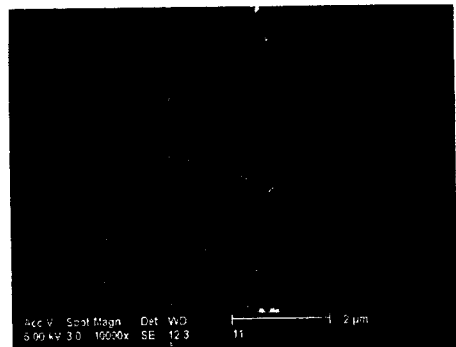


그림 5. -5kV일 때 PI³D로 제작된 TiN 박막의 단면 SEM 사진.

A. Nikiforov, *Proceed. of the Int. Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications (ISPP-2000)*, October 26-27, 2000, Chang-Won, Korea. Korea, 2000, pp. 191-197.

[9] 김광훈, 이홍식, 임근희, S.A. Nikiforov, "마그네트론 스퍼터와 ICP 소스를 이용한 PI³D의 TiN 박막 제작에 관한 연구", 2001년도 고전압 및 방전 응용기술 연구회 춘계 학술연구발표회 논문집, pp.178-181.
 [10] S. M. Rosnagel and J. Hopwood, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3285-3287.
 [11] K. Suzuki, K. Konishi, K. Nakamura, H. Sugai, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 199-204.
 [12] L. Hultman, J. Sundgren, J. Greene, D. Bergstrom, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5395-5403.
 [13] S. Logothetidis, I. Alexandrou, S. Kokkou, *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 66-71.
 [14] F. Adibi, I. Petrov, J. Greene, L. Hultman, J. Sundgren, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8580-8589.
 [15] K. Laing, J. Hampshire, D. Teer, G. Chester, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 177-180.