

《論 文》

PECVD 에 의해 증착된 TiN 박막의 잔류응력

송기덕·남옥현·이인우*·이건환**·김문일

연세대학교 금속공학과

*수원전문대학 열처리과

**한국기계연구원 박막기술실

The Residual Stress of TiN Thin Film Deposited by PECVD

K. D. Song, O. H. Nam, I. W. Lee, * G. H. Lee and M. I. Kim**

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*Department of Heat Treatment, Suwon Industrial College

**Thin Film Technology Lab., Korea Institute of Machinery & Metals

ABSTRACT

The presence of a residual stress in a thin film affects the properties and performances of the film, so the study of stress in a film must be very important.

In this study, therefore, considering the characteristics of PECVD process, it was discussed that the residual stress, measured by $\sin^2\psi$ method, fo TiN films deposited on substrates with different TECs (thermal expansion coefficients) changed with film thickness.

As a results, it was obtained that the residual stress of TiN film was compressive stress about all kinds of substrates and increased with film thickness. Also, the compressive residual stresses of TiN films increased in Si, Ti, STS304 order.

According to the above results, we confirmed that the changes of residual stress of TiN film with substrates were due to the thermal stress originated form the difference in the TECs of the film and substrates, and that the intrinsic stress had dominating effect on the residual stress of TiN film deposited by PECVD. And in this study, the intrinsic stress of TiN film was compressive stress in spite of the Zone 1 structure. It is due to the entrapment of impurities in grain boundary or void.

1. 서 론

TiN 박막은 전자, 광학산업 및 내마모, 내식성

이 요구되는 기계산업등 다양한 분야에 응용되고 있다.^{1,2)} 그러나 박막내에 응력이 존재하면 밀착력과 내마모성등의 기계적 성질이 저하되며, 심한

경우에는 crack 이나 spalling 이 발생하여 박막의 성질에 악영향을 미친다. 또한 전자산업에서는 회로가 고집적화 함에 따라 부품의 소형화와 수명의 증가가 요구되기 때문에 제조공정에서 발생하는 응력의 영향은 매우 중요하다고 할 수 있다.

현재까지 발표된 연구결과에 의하면 박막내에 발생하는 응력에 영향을 미치는 주요인자로는 열팽창계수³⁾, 박막의 두께⁴⁾, 압력의 변화에 따른 이온충돌효과⁵⁾ 등을 들 수 있다.

PVD 에서는 증착이 상온에서 진행되므로 증착 변수인 박막의 두께, 증착압력, 입사각, bias 전압 등에 의한 박막의 미세구조 변화가 응력발생에 주된 작용을 한다고 알려져 있다.^{4,5)}

Evaporation 의 경우는 미세구조가 porous 한 Zone 1 구조이기 때문에 증착이 진행되는 동안 원자의 재배열에 의한 수축이 일어나거나 결정립계의 상호작용에 의해 인장응력이 발생한다고 여러 연구자들이 보고하고 있으며, Sputtering 의 경우는 증착압력과 bias 전압 등을 변수로 하여 연구가 진행되어 왔다.⁶⁾

한편, CVD 는 1000°C 이상의 고온에서 박막의 증착이 이루어지기 때문에 증착후 냉각시에 도입되는 모재와 박막의 열팽창계수의 차이가 주요변수로 작용하게 된다.³⁾

TiN 박막의 경우 지금까지의 연구는 주로 PVD 와 CVD 에 대해서 진행되어 왔으며, PECVD 에 의해 증착된 TiN 박막의 잔류응력에 대해서는 거의 연구된 바가 없다.

본 연구에서는 PECVD 의 특징을 고려하여 CVD 와 PVD 에서 응력에 영향을 미치는 주요변수인 열팽창계수, 박막의 두께, 성분 및 미세구조에 따른 TiN 박막의 응력 변화를 X 선 응력 측정법으로 고찰하였으며, PECVD 에 의해 증착된 TiN 박막의 잔류응력에 미치는 열응력(thermal stress)과 고유응력(intrinsic stress)의 영향을 규명하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. 박막내에 도입되는 응력

모든 박막은 증착후, 응력이 도입된 상태에 있

다. 이때, 박막내에 존재하는 전체 응력(total stress)은 열 응력(thermal stress)과 고유 응력(intrinsic stress)으로 구성된다.

열응력은 모재와 박막의 열팽창계수의 차이에 의해 발생하며, 고유응력은 증착시 박막내에 도입되는 결정결함의 축적효과에 의해 발생한다.

따라서 박막내의 전체응력은 아래와 같은 식으로 주어진다.^{7,8)}

$$\begin{aligned} \sigma_{film} &= \sigma_{th} + \sigma_i \\ &= (\alpha_f - \alpha_s)(T_s - T_m) \frac{E_f}{1 - \nu_f} + \sigma_i \end{aligned} \quad (1)$$

이때 σ_{th} 와 σ_i 는 박막의 열응력과 고유응력을 나타내며, α_s 와 α_f 는 각각 모재와 박막의 열팽창계수, T_s 는 모재의 증착온도, T_m 은 X-ray 측정이 행해지는 온도, E_f 와 ν_f 는 박막의 Young's modulus 와 Poisson's ratio 를 나타낸다.

2.2. X-선 응력측정의 원리

박막이 균질성과 등방성을 갖고 있으며 잔류응력이 박막의 표면에 평행한 2축응력이라고 가정하면 X 선 응력측정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁹⁾

$$\frac{d_\psi - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_\psi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (2)$$

이때 d_0 는 응력이 없는 시료의 결정면의 면간거리, d_ψ 는 박막표면에 ψ 각도 만큼 기울어진 결정면의 면간거리이다. Fig. 1 과 같이 ψ tilting 을 할 때 피크의 이동에 의해 d_ψ 값을 구하여 $\sin^2 \psi$ 값과 plot 하면 d vs. $\sin^2 \psi$ 가 직선적인 관계를 갖는다.

따라서 E , ν 및 d_0 를 대입하면 박막내의 잔류응력은 여러 ψ 값에서 측정된 실험 결과를 최소자승법에 의해 구한 직선의 기울기로 부터 직접 계산할 수 있으며, 이와 같은 방법을 “ $\sin^2 \psi$ technique” 이라고 한다.

여기서 d_0 는 실제로 이용할 수가 없으므로 $\psi = 0$ 에서 측정된 면간거리를 d_0 대신 대입하여 응력 값을 구한다. 대부분의 재료의 경우 d_0 와 임의의 ψ tilting 에서의 d 값의 차이인 탄성변형률이 겨우 0.1% 정도가 도입되기 때문에 이와 같은 오차는 다른 원인에 의한 오차에 비해 무시할 정도로 작은 값이다.

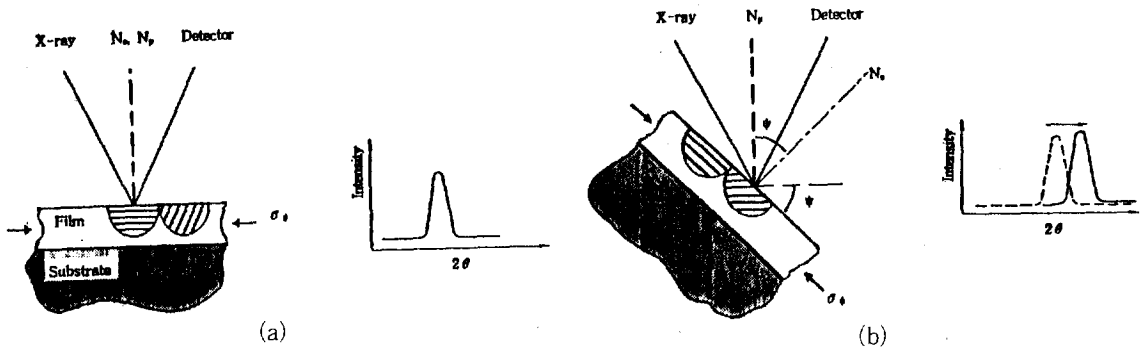


Fig. 1. X-ray diffracting grains in specimen during a stress measurement.
 (a) measurement of d_0 (b) measurement of d_ϕ

Table 1. Values of Elastic Constants and Thermal Expansion Coefficients.

	Thermal expansion coefficient	E(Young's modulus) unit : GPa	ν (Poisson's ratio)
TiN	9.3×10^{-6}	250	0.20
Si	4.6×10^{-6}	190	0.17
Ti	8.5×10^{-6}	120.2	0.361
STS 304	16.7×10^{-6}	190	0.30

3. 실험방법

3.1. 시편준비

본 실험에서는 TiN 박막의 열팽창계수를 고려하여 Si 웨이퍼, Ti($12 \times 12 \times 0.5$ mm) 및 STS304 ($\phi = 12$ mm, $t = 2$ mm)를 모재로 사용하였다. (Table 1 참고)

모재를 균질화 시키기 위해서 Ti는 700°C 에서 30 분간 어닐링 하였으며, STS304의 경우는 먼저 1100°C 에서 1 시간동안 용체화처리를 하고 급냉한 후 600°C 에서 1 시간 어닐링하였다. 열처리를 행한 Ti와 STS304를 연마지로 #2000 까지 연마하고 0.02 μ m 의 diamond paste 로 연마하여 Si 웨이퍼와 표면조도를 균일하게 하였다. ($R_{max} = 0.04 \mu$ m)

연마한 시편표면의 불순물, 유지분등을 제거하기 위해 아세톤과 에탄올 용액속에서 각각 10 분간 초음파세척을 행하였다.

3.2. 증착조건

증착온도 500°C, RF power 120 watts, 전극간

거리 2.5 cm, 증착압력 1 torr, 전체 유량 200 sccm, 가스입력분율 $H_2 : N_2 : Ar : TiCl_4 = 0.33 : 0.17 : 0.49 : 0.01$ 로 일정한 조건하에서 각각 2, 4, 6 시간 TiN 박막을 증착하였다.

3.3. 분석방법

3.3.1. 박막의 두께 측정 및 형상관찰

TiN 박막의 두께는 증착시에 시편표면을 Si 웨이퍼로 masking 하여 박막에 step을 형성시켜 점촉식 박막 두께 측정기(DEKTAK-II A)를 사용하여 측정하였으며, 박막의 표면 및 단면형상을 관찰하기 위해 SEM(HITACHI S-800S)을 사용하였다.

3.3.2. 박막의 상(phase) 및 성분분석

박막의 상을 조사하기 위하여 X선 회절기(Rigaku, Rotaflex model)를 사용하여 $Cu-K\alpha$ 과 $Fe-K\alpha$ 선으로 회절실험을 행하였다. 이때 $Fe-K\alpha$ 선을 사용한 이유는 STS304에 TiN을 증착한 경우 $Cu-K\alpha$ 선으로 분리가 안되는 TiN(200) 피크와 모재의 $\gamma(111)$ 피크를 분리하기 위해서이다.

또한 TiN 박막내의 Ti와 Cl 성분을 분석하기 위해서 ZAF 보정프로그램이 내장된 EDS(JEOL-Tracer Northern series II)를 사용하였다.

3.3.3. TiN 박막의 응력측정

일반적으로 사용되고 있는 X선 회절기를 이용하여 2θ 값의 범위는 일정하게 유지시키고 θ 값을 변화시켜 시편을 tilting 하여 응력분석을 행하였다. 증착시간과 소재의 종류에 따라 Cu 타겟의 경우는 $\psi = 0^\circ \sim \pm 15^\circ$, $2\theta = 39^\circ \sim 46^\circ$, scan speed $1^\circ/\text{min}$ 의 조건하에서, Fe 타겟의 경우는 $\psi = 0^\circ \sim \pm 25^\circ$, $2\theta = 52^\circ \sim 56^\circ$, scan speed $2^\circ/\text{min}$ 으로 회절시험을 행하였으며, 이때 X선관의 전압과 전류는 각각 40 kV, 40 mA와 30 kV, 30 mA로 하였다.

ψ tilting을 함에 따라 TiN(200) 피크의 이동된 2θ 값을 반가폭 중점법에 의해 측정하였으며, 여기서 구한 d 값의 변화에 대한 $\sin^2\psi$ 값을 plot하여 그 기울기로부터 응력을 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. TiN 박막의 두께 측정

박막내에 잔류하는 응력은 박막의 두께에 따라 변화한다고 보고되었다.⁴⁾ 본 실험에서 Si 웨이퍼 소재위에 증착한 TiN 박막의 두께는 증착시간이 각각 2, 4, 6시간 일때 약 0.3 μm, 0.7 μm, 1.2 μm로 증가하였다.

4.2. 상(Phase) 및 성분 분석

TiN 박막의 X선 회절분석결과를 Fig.2에 나타

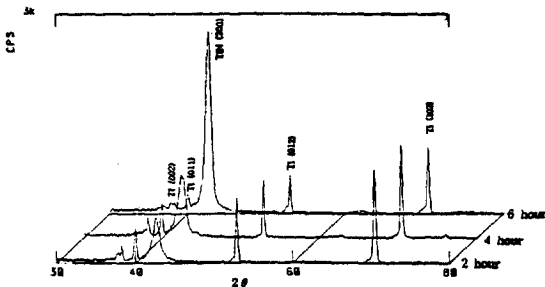


Fig.2. X-ray diffraction patterns of the TiN films deposited on Ti substrate (Cu-Kα radiation).

내었다. 플라즈마 화학증착시 TiN 박막이 (200) 우선성장방위를 갖는 것을 본 연구자들이 발표한 연구결과¹⁰⁾와 같으며, 또한 증착시간에 따라 tiN (200)의 상대강도는 증가하고 있다.

한편 Si, Ti, STS304에 각각 6시간 증착한 TiN 박막의 EDS 분석을 하여, 그 결과를 Fig.3에 나타내었다. 이때 검출되는 Cl은 Ti 공급원으로

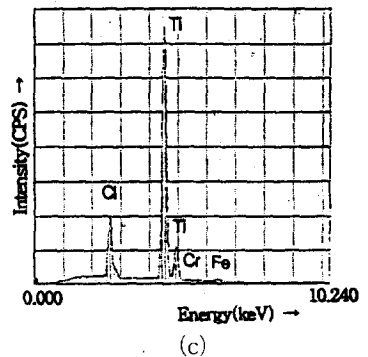
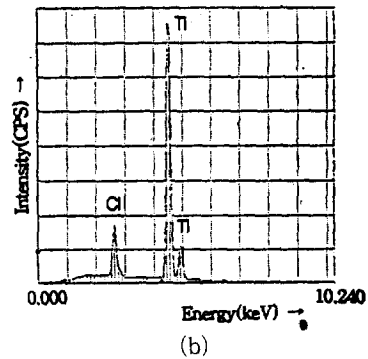
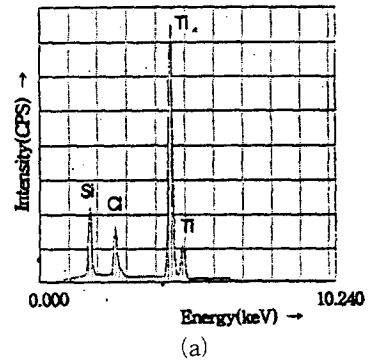


Fig.3. EDS results of TiN deposited on various substrates for 6 hrs. (a) Si (b) Ti (c) STS 304

사용한 $TiCl_4$ 가 완전히 해리되지 못하여 TiN 박막 내에 불순물로 존재하며,¹⁰⁾ Ti에 대한 Cl의 함량은 대략 10 wt%로 세 시편에 거의 동일한 양이 포함되어 있다.

4.3. TiN 박막의 잔류응력

4.3.1. 열응력(thermal stress)

모재와 TiN 박막의 열팽창계수의 차이에 의해 박막에 도입되는 열응력을 식 (1)과 Table 1을 이

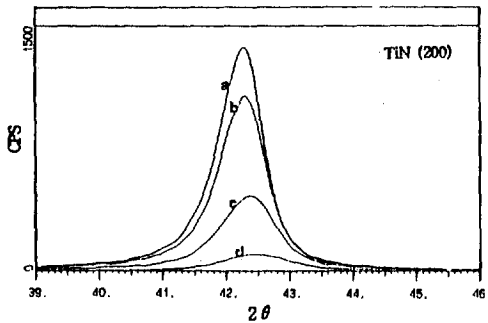


Fig. 4. A typical diffraction peaks taken from the residual stress study of the TiN film on si substrate for 6hr. (Cu-Kα₁ radiation)
 a) ψ = 0° b) ψ = 5° c) ψ = 10° d) ψ = 15°

용하여 계산하면, Si과 Ti모재의 경우는 각각 0.70 Gpa 과 0.16 Gpa로 인장 응력을 갖으며, STS304 모재의 경우는 -1.1Gpa로 압축응력을 나타내고 있다.

4.3.2. TiN 박막의 잔류응력 측정

X선 회절법을 이용하여 TiN 박막의 잔류응력을 측정할때 시편의 ψ tilting에 따른 전형적인 TiN(200)피크의 이동을 Fig.4에 나타내었다. ψ tilting 각도가 커짐에 따라 TiN(200)피크의 회절각이 high angle로 이동하므로, TiN(200)의 면간 거리는 감소하며, 따라서 식(2)로 부터 압축잔류응력이 존재함을 알 수 있다. 이때 ψ tilting에 따라 TiN(200)피크의 상대강도가 감소하는 이유는 TiN 박막이 (200) 우선성장방위를 갖고 있기 때문이라고 생각된다. 이 결과는 강한 texture 조직을 갖는 재료의 경우 ψ = 45°일 때 우선 방위를 갖는 면의 회절강도가 거의 0이 된다는 Cullity와 Perry 등¹¹⁻¹²⁾의 연구결과와도 일치한다.

ψ tilting에 따른 회절피크의 이동으로부터 TiN 박막에 대한 ε_{φφ} vs. sin²ψ plot를 Fig. 5~Fig.7에 나타내었다. 대부분의 시편에서 +ψ와 -ψ tilting의 값이 일치하지 않는 ψ splitting 현상이 발생하는데, 이것은 박막의 잔류응력이 표면에 수직

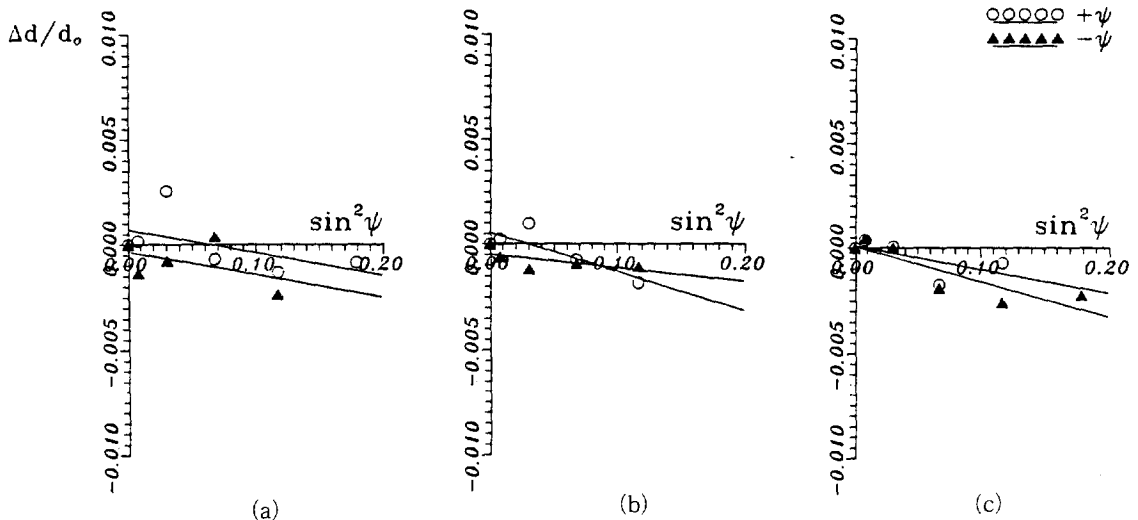


Fig. 5. ε_{φφ} vs. sin²ψ plots for TiN film deposited onto Si substrate.
 (a) 2 hours (b) 4 hours (c) 6 hours

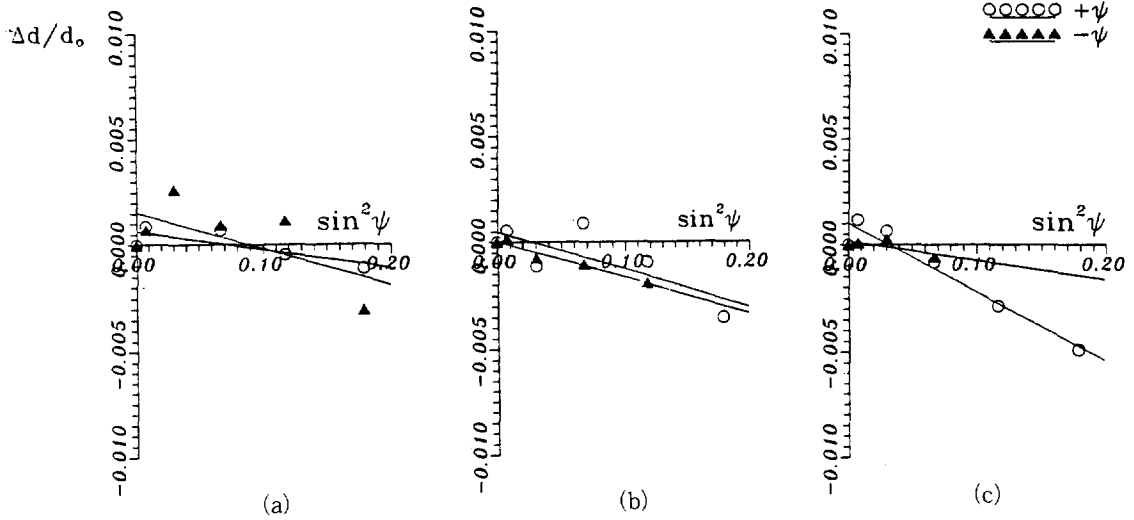


Fig. 6. $\epsilon_{\psi,\psi}$ vs. $\sin^2\psi$ plots for TiN film deposited onto Ti substrate.
 (a) 2 hours (b) 4 hours (c) 6 hours

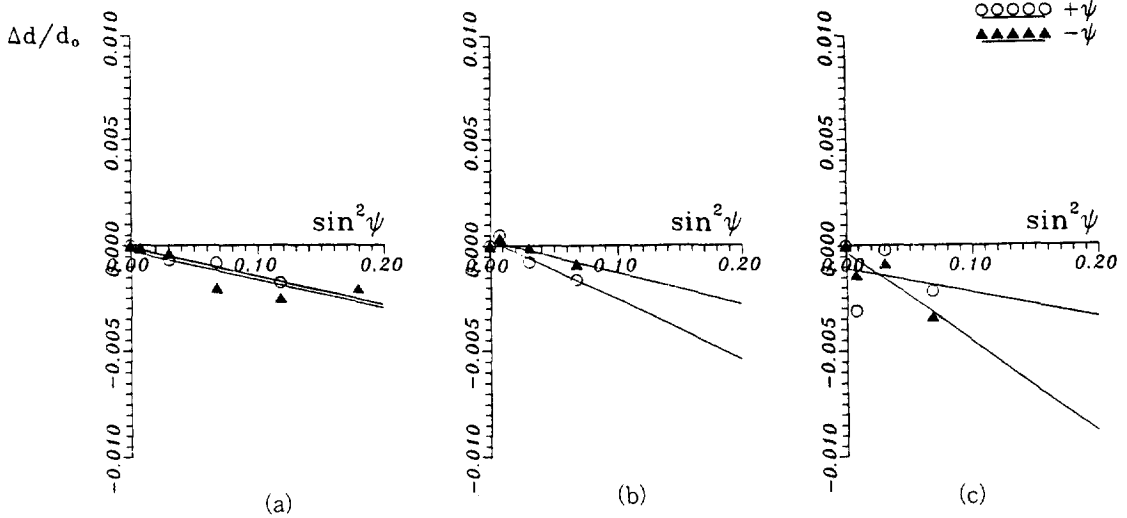


Fig. 7. $\epsilon_{\psi,\psi}$ vs. $\sin^2\psi$ plots for TiN film deposited onto STS substrate.
 (a) 2 hours (b) 4 hours (c) 6 hours

한 방향으로 응력구배(stress gradient)가 존재하거나 전단응력(shear stress)이 존재할때 발생하는 현상¹²⁾으로서 이런 경우에는 $+\psi$ 와 $-\psi$ 의 기울기를 평균값을 취하여 응력을 계산하였다.

3 종류의 모재에 증착한 TiN 박막에 대한 $\epsilon_{\psi,\psi}$ vs. $\sin^2\psi$ plot의 기울기가 모두 음(-)의 값이므

로 TiN 박막의 잔류응력은 모두 압축응력임을 알 수 있으며, 이때 직선회귀에 의해 구한 기울기로부터 TiN 박막의 응력을 계산하여 Fig.8에 나타내었다. TiN 박막의 잔류응력은 증착시간에 따라 증가하며, Si, Ti, STS304의 순서로 압축응력이 증가하고 있다.

모재에 따라 TiN 박막의 잔류응력이 변화하는 것은 Si와 Ti의 경우는 열응력이 인장응력이므로 고유응력(압축응력)값을 상쇄시키는 반면, STS304의 경우는 열응력이 압축응력이므로 이 값이 고유응력에 가산되어 가장 큰 압축잔류응력값을 갖는 것으로 생각된다.

4.3.3 Macrostrain의 측정

TiN 박막의 압축잔류응력에 따른 격자상수의 변화를 Fig.9에 나타내었다. 이론값과 일치하지는 않으나 압축응력이 커짐에 따라 Poisson's ratio effect에 의해 격자상수가 증가하고 있다. 즉, 압

축응력이 존재하면 박막표면에 평행한 면의 면간 거리는 증가하며, 따라서 TiN(200)면으로 구한 격자상수는 압축응력에 따라 증가하게 된다.

Rickerby 등¹³⁾은 PVD로 증착한 TiN 박막의 격

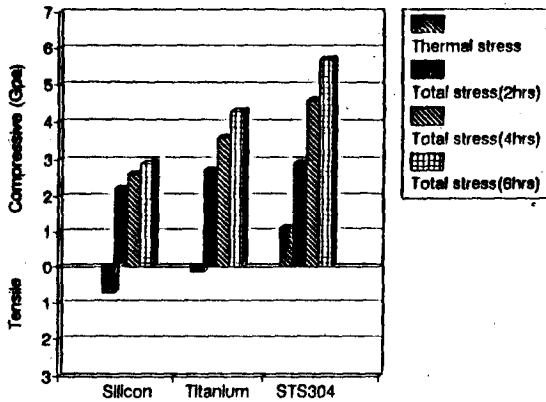


Fig. 8. The effect of thermal stress on the total residual stress.

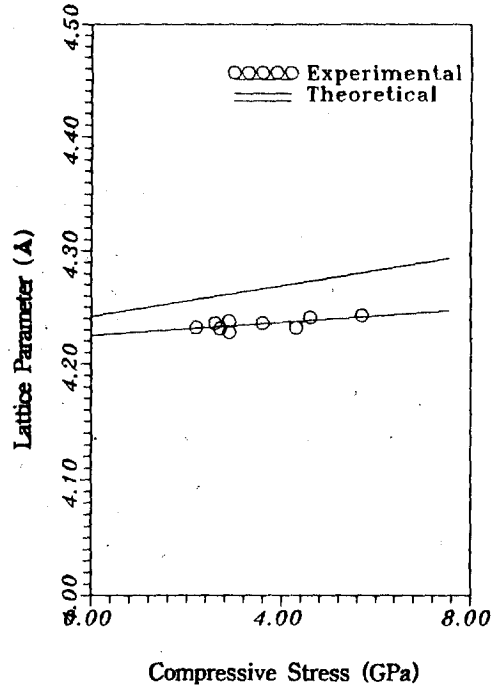


Fig. 9. Comparison of lattice parameters between experimental and theoretical values.

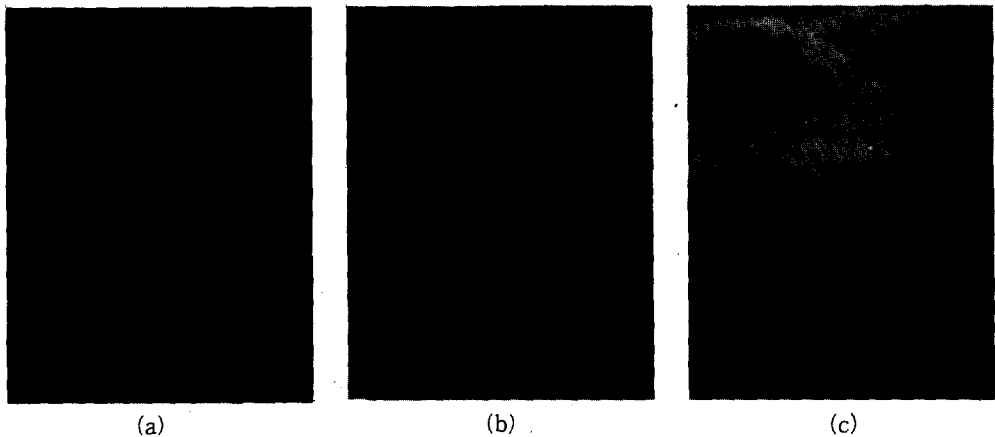


Photo 1. Cross-section SEM micrographs of TiN films deposited on various substrates for 6hrs. (a) Si (b) Ti (c) STS 304

자상수가 이론값과 일치하지 않으며 템퍼링에 의해 이론값에 근접한다고 보고하였다. 본 실험에서 측정된 격자상수가 이론값과 일치하지 않는 것은 증착시 도입되는 Cl과 O 등에 의해 TiN 박막의 결정화가 완전히 이루어지지 않았거나, stoichiometric 한 TiN 박막이 형성되지 않았기 때문이라 생각된다.

4.4. 박막의 미세구조와 응력의 관계

Photo 1은 Si, Ti, STS304 모재에 증착한 TiN 박막의 단면형상으로서 세 시편 공히 박막의 단면 조직이 conical type이며 void 한 경계가 존재하는 Zone 1 구조에 해당한다.¹⁴⁾

일반적으로 박막이 Zone 1 구조인 경우 인장응력이 발생한다고 보고되어 있으나¹⁵⁾, 본 실험에서는 TiN 박막이 Zone 1 구조임에도 고유응력(intrinsic stress)은 압축응력을 나타내었다.

Hoffman과 Thornton 등^{16,17)}은 금속박막에 있어서 압축응력의 발생이 불활성기체의 도입에 의한 것이라고 제안한 바 있으며, 또한 Pan 등¹⁸⁾은 Ar이 1.5 at% 이상 개재되면, TiC 박막에서 10 MPa 정도의 압축응력이 발생하며, 이와 같은 큰 응력은 격자변형을 일으켜 전위 전파에 영향을 주고 결국 박막의 경도에 영향을 미친다고 보고하였다.

이전에 발표한 연구결과¹⁹⁾와 EDS 분석을 고려할 때 TiN 박막의 고유응력이 압축응력을 나타내는 것은 박막내에 불순물로 존재하는 Cl과 O 등이 grain boundary나 void에 개재하기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 본 실험조건에서 PECVD에 의해 증착한 TiN 박막의 잔류응력은 박막과 모재의 열팽창계수의 차이에 의한 열응력을 무시할 수는 없으나, 불순물의 개재에 의해 도입되는 고유응력(압축응력)이 주요한 요인이라고 할 수 있다.

5. 결 론

플라즈마 화학증착법으로 열팽창계수가 서로 다른 Si, Ti, STS304 모재에 증착한 TiN 박막에 대해서 X-선 회절법으로 잔류응력을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모재의 종류에 관계없이 TiN 박막은 압축잔

류응력을 나타내었으며 이러한 압축잔류 응력은 박막의 두께에 비례하여 증가하였다.

2. TiN 박막의 압축잔류응력은 Si, Ti, STS304 모재의 순서로 증가하였으며, 이것은 모재와 박막의 열팽창계수의 차이로 인한 열응력(thermal stress)때문이다.

3. TiN 박막의 미세구조는 Zone 1 구조이나 고유응력(intrinsic stress)이 압축응력으로 나타난 것은 염소, 산소 등이 grain boundary나 Void에 불순물에 개재하기 때문이라 생각된다.

4. PECVD로 증착한 TiN 박막의 잔류응력해석에 있어 PVD에서 제안된 응력발생모델을 적용할 수 없으며, 앞으로 증착변수-미세조직-응력의 상호관계에 관한 종합적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. M.K. Hibbs, J.E. Sundgren, Thin Solid Films, 122(1984), p. 115-129
2. D.T. Quinto, G.J. Wolfe and P.C. Jindal, Thin Solid Films, 153(1978), p. 19-36
3. D.S. Rickerby and A. Mathews, "Advanced Surface Coatings", Blackie and Son Ltd. (1991), p. 302-314.
4. R.C. Tucker, J. Vac. Sci. Technol., 11, (4) 725(1974)
5. Th. Roth, K.H. Kloos and E. Broszeit, Thin Solid Films, 153(1987), 123
6. R.F. Bunshah, "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Publications (1982), p. 221-225.
7. D.S. Rickerby, A.M. Jones and B.A. Bellamy, Surface and Coatings Technol. 37 (1989), 111
8. R.W. Hoffman, The mechanical properties of non-metallic thin films, "Physics of non-Metallic Thin Films", vol. B-14, Plenum, New York, (1970)
9. I.C. Noyan, J.B. Cohen, "Residual Stress Measurements by Diffraction and Interpretation", Springer-Verlag(1987), p.117-163

10. 이종훈, 남옥현, 이인우, 김문일, 열처리공학 회지, vol. 5, No2, (1992), p. 95-102
11. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley(1978), p.447-478.
12. A.J. Perry, L. Chollet, J. Vac. Sci. Technol., A, 4(1986), 2801
13. D.S. Rickerby, A.J. Perry, surface and Coatings Technol. 36(1988), p.631-646
14. 노경준, 이정일, 이인우, 김문일, 한국결정학회지, Vol. 3, No. 1, 1992, p. 53-66
15. J.A. Thornton, "High Rate Thick Film Growth", ann. Rev. Mater. Sci. 7(1977), 239
16. D.W. Hofmann and J.A. Thornton, Thin Solid Films 49(1977), 355
17. J.A. Thornton and D.W. Hoffmann, J. Vac. Sci. Technol., 18(1981), 203
18. A. Pan and J.E. Greene, Thin Solid Films, 78 (1981), 25
19. 고헤만, 김홍우, 김문일, 열처리공학회지, Vol. 4, (1991), p1-14