

## TiN박막의 증착특성에 미치는 플라즈마 화학증착변수들의 영향

이정래 · 김광호 · 신동원\* · 박찬경\*

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

\*포항대학교 재료금속공학과

(1994년 5월 31일 접수)

### Effects of Deposition Variables on Plasma-Assisted CVD of TiN Films

J. R. Lee, K. H. Kim, D. W. Shin\* and C. G. Park\*

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

\*Dept. of Materials Science and Engineering,

Pohang University of Science and Technology

(Received May 31, 1994)

#### 요 약

TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 반응제를 사용하여 플라즈마 화학증착법으로 고속도강(SKH9)과 silicon wafer위에 TiN을 증착하였다. 증착변수들인 증착온도, R.F. power, H<sub>2</sub>농도가 TiN의 증착거동에 미치는 영향을 살펴 보았으며, TiN 증착층에 잔류하는 Cl의 농도와 TiN증착층의 미소경도 변화 등을 조사하였다. 모재와 증착변수에 크게 관계없이 TiN증착층은 강한 (200)우선배향의 columnar구조를 갖는 성장특성을 보였다. TiN증착층은 50~100 nm 정도의 크기를 가진 macro-grain내에 매우 작은 micro-grain들로 구성되어 있었다. 증착온도가 증가할수록 잔류 Cl량은 급격하게 감소하였고, R.F. power는 증착속도를 크게 향상시켰다. H<sub>2</sub> 농도는 박막에 잔류되는 Cl농도 변화에는 크게 영향을 주지 못하였다.

#### ABSTRACT

TiN films were deposited onto high speed steel(SKH9) and silicon wafer by plasma-assisted chemical vapor deposition(PACVD) using a TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar gas mixture. The effects of deposition temperature, R.F. power, and H<sub>2</sub> concentration on the deposition of TiN were studied. The residual chlorine content and the microhardness of TiN films were also investigated. It was found that TiN films grew with a columnar structure of a strong (200) preferred orientation regardless of the substrate type and the deposition variables. The TiN films consisted of columnar-grains of about 50 to 100 nm in diameter. The columnar grains themselves contained much finer fibrous grains. As deposition temperature increased, the residual chlorine content decreased sharply. R.F. power enhanced the deposition rate largely. Increasing of H<sub>2</sub> concentration had little effect on the residual chlorine.

#### 1. 서 론

자동차 산업을 비롯한 기계공업의 급격한 신장은 절삭공기기술의 고속도화, 고능률화 및 고정밀화를 요구하고 있으며, 따라서 우수한 내마모성, 내구성 등을 갖는 절삭공구의 개발을 요구하고 있다. 근래에 대량으로 사용되고 있는 일반강재공구제인 고속도강(high speed steel)에 경도가 아주 크고 화학적으로 안정한 TiN, TiC,

TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 세라믹계 보호 피막을 코팅하여 공구의 성능 및 수명을 크게 향상시키려는 노력들이 진행되고 있다. 그러나 일반강재공구의 상변태 온도는 ~500°C 근처이므로 이보다 높은 온도를 사용하는 공정은 상변태에 따른 모재의 조직변화와 연화를 일으키기 때문에 강재공구의 기계적 성질저하와 칫수변화등의 문제점을 갖고 있다. 따라서 ~500°C 이하의 저온공정만이 적용 가능하다.

저온증착법으로는 크게 물리증착법(PVD)과 플라즈마 화학증착법(PACVD)이 있다. 물리증착법들에 의한 TiN 증착층은 기계적 성질들이 매우 우수하며 산업계에서도 많이 응용되고 있다. 그러나 물리증착법은 line-of-sight 증착 특성이 있어 복잡한 형상을 가지는 공구 및 기계 부품에는 균일한 코팅을 하기 어렵다는 단점이 있다. 반면에 플라즈마 화학증착법은 대량생산을 가능케 하며 증착속도를 크게 증가시킬 수 있다는 장점을 가지고 있으며 코팅층의 step coverage와 uniformity가 우수하여 복잡한 형상을 갖는 공구에도 적용할 수 있다. 플라즈마 화학증착공정이 많은 공정변수가 동시에 작용하고 공정의 제어가 어렵다는 단점이 있으나 이 공정 특유의 장점들 때문에 이에 관한 연구는 기술적,경제적측면에서도 대단히 중요하고 필요하다.

플라즈마화학증착을 이용한 TiN코팅 및 코팅층의 기계적 성질에 관한 연구는 국내외적으로 거의 초기상태에 있다. 최근에  $TiCl_4/N_2/H_2^{11}$ ,  $TiCl_4/N_2/H_2/Ar^{5-12}$ ,  $TiCl_4/NH_3/H_2/Ar^{13}$ ,  $TiCl_4/NH_3^{14}$  등의 반응체를 이용하여 플라즈마 화학증착법에 의한 TiN코팅에 관한 연구가 진행되었다. 그러나 현재까지 이에 관한 연구는 여러가지 반응체 및 장비특성을 이용하여 저온에서도 TiN코팅이 가능함을 보여주는데 있어서 크게 벗어나지 못하였다. 플라즈마 화학증착에 의해 코팅된 TiN박막의 전반적인 특성 및 기계적성질에 관한 연구는 무척 미흡하며 체계적인 연구가 없는 실정이다. 또한 플라즈마공정의 문제점으로 볼 수있는 불순물의 혼입, 즉 사용된  $TiCl_4$  source로부터 chlorine이 TiN박막으로의 혼입에 관한 연구 및 이와 관련된 박막의 물성등에 관한 연구는 거의 없다. 특히 chlorine의 혼입량과  $H_2$  분압이 관계될 수 있다는 예상에도 불구하고 이에 관한 연구가 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는  $TiCl_4/N_2/H_2/Ar$  반응체를 사용하는 플라즈마 화학증착법을 사용하여  $500^{\circ}C$  근처의 저온에서 고속도강(SKH9)과 silicon wafer위에 TiN을 증착시키는 공정을 연구하였다. 증착온도, R.F. power 및  $H_2$  분압을 증착변수로 하여 TiN증착층내에 혼입되는 chlorine함량 변화를 조사하였으며 TiN의 증착거동 및 미세경도변화를 정성적으로 살펴보았다. 특히 기존의 연구와 비교하여 본 연구의 차이점은 대량생산에 적합하도록 반응가스가 위에서부터 균일하게 분산되어 쏟아지도록 설계된 shower방식의 반응로를 사용하였다는데 있다.

2. 실험방법

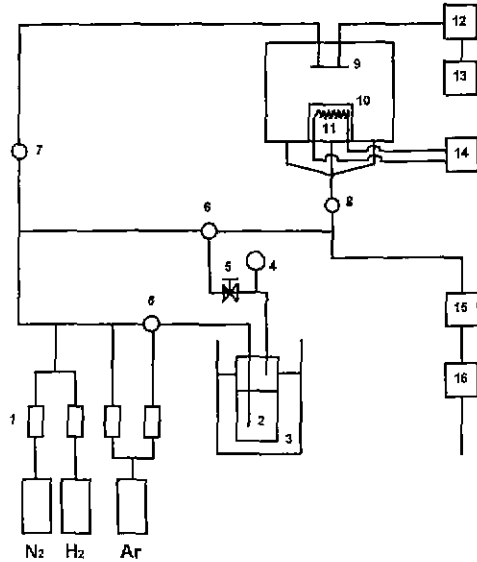


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for TiN-PACVD.

- 1. mass flow controller, 2.  $TiCl_4$  bubbler, 3. ice and water box, 4. pressure gauge, 5. fine metering valve, 6. three way valve, 7. choke valve, 8. throttle valve, 9. cathode, 10. anode, 11. heater, 12. matching network system, 13. R.F. generator, 14. temperature controller, 15. alkali trap, 16. rotary pump

본 실험에서 사용한 shower방식의 플라즈마 화학증착장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 증착장치와 증착방법은 기존에 발표된 논문<sup>(2)</sup>에서와 유사하다. 본 연구에서는 반응기체인  $TiCl_4$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $Ar$ 의 상대적인 분압이 자유롭게 변화되어도 기체의 총유량은 일정하게 하여 전체적인 기체의 흐름상태를 일정하게 하였다. 본 실험에서 반응기체의 총 유량은 250sccm으로 고정하였고, 증착온도, R.F. power 그리고  $H_2$ 의 유량을 변화시키면서 모재인 SKH9과 silicon wafer위에 TiN의 증착 실험을 하였다. 증착온도는  $460^{\circ}C$ 에서  $520^{\circ}C$ 까지  $20^{\circ}C$  간격으로 변화시켰고, R.F. power는 15 watt에서 75 watt 사이의 범위에서 조절하였다.  $H_2$ 의 유량은 70~170 sccm 사이에서 변화시켰으며,  $TiCl_4$  bubbler의 압력과 온도는 각각  $-92.5 KPa(64.5 Torr)$ ,  $0^{\circ}C$ 로 일정하게 유지한 상태에서 수송가스  $Ar$ 를 흘려보내면서  $TiCl_4$ 기체를 반응로로 흘려 보냈다.

고속도 공구강에 증착된 TiN증착층의 두께는 시편의 측면을 emery paper로 연마하여 Nital 용액(질산 10%

+알코올 90%)으로 에칭하고, Ion coater로 Au를 코팅한 후 가속전압 20 kV의 주사전자현미경(SEM)으로 직접 관측하였다. TiN증착층의 결정성(crystallinity) 및 우선 방위성장(preferred orientation) 등을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다. 본 연구에서 사용된 X-ray diffractometer는 Rigaku社製로 사용된 X-선은 40 kV, 20 mA의 graphite monochromator로 단색광화된 CuK $\alpha$ 선이었다. Scanning speed는 4°/min로 하였으며 2 $\theta$ 는 10°~80° 범위에서 측정하였다. 증착층의 미소경도값을 구하기 위하여 Vickers 미소경도계(Matsuzawa社製)를 사용하여 한 시편당 10회 측정하여 평균값으로 나타내었다. 일반적으로 경도값은 가한 시편중의 크기와 압입자극의 크기로 부터 결정되어지는데 실제적으로는 하중 부하속도나 하중 유지시간 등에 영향을 받으므로 이들 조건을 일정하게 하여야 일관성 있는 경도값을 얻을 수 있다. 하중 부하속도가 경도값에 영향을 미치는 이유는 재료의 소성변형 거동이 변형속도와 부하기구의 동적 특성에 따라 달라지기 때문이다. 따라서 일관성 있는 경도값을 얻기 위해서 전체 시편에 대해 동일하게 하중 25 g, 하중 유지시간 20초로 하여 측정하였다. TiN증착층내의 잔류 chlorine 함량을 조사하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하였다. 본 연구에서는 TiN증착층내에 잔류하고 있는 chlorine 함량을 나타내기 위해 Cl/(Cl+Ti) wt%로써 titanium과 chlorine의 함을 전체량으로한 chlorine의 wt%값으로 나타내었다. 그리고 TiN박막의 조성분석, 특히 N/Ti ratio와 TiN증착층/모재의 계면상태를 조사하기 위해 Auger electron microscopy(Perkin-Elmer PHI 600)를 사용하였다. 또한 성분의 depth profile을 통해 박막 조성의 깊이 균일도 및 표면과 모재와의 계면의 성분을 분석하였다. TiN증착층의 미세 구조를 관찰하기 위해서 투과전자현미경(TEM, JEOL, 1200EX)을 사용하였는데, 이때 가속전압은 300 kV이었다

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 증착온도가 TiN증착에 미치는 영향

모재 SKH9에 대해서 증착온도에 따른 TiN증착층의 증착두께 및 미소경도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 반응조건은 총 유량 250 sccm, TiCl $_4$  수송가스 Ar 40 sccm, N $_2$  40 sccm, H $_2$  70 sccm, balance Ar 100 sccm, bubbler 압력 64.5 Torr, 반응 압력 1 Torr, R.F. power 60 watt, 증착시간 1시간이었다. 증착온도의 범위는, 본 실험에서 모재로 사용된 강재공구(SKH9)의 상변태가 일어나지

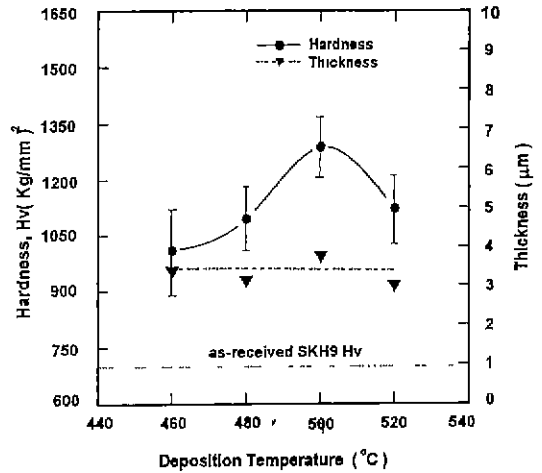


Fig. 2. Variation of Vickers microhardness and thickness of TiN films with deposition temperature (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm; N $_2$ /H $_2$ /Ar (carrier)/Ar(balance)=40/70/40/100 sccm; TiCl $_4$  bubbler pressure, 64.5 Torr; R.F. power, 60 watt).

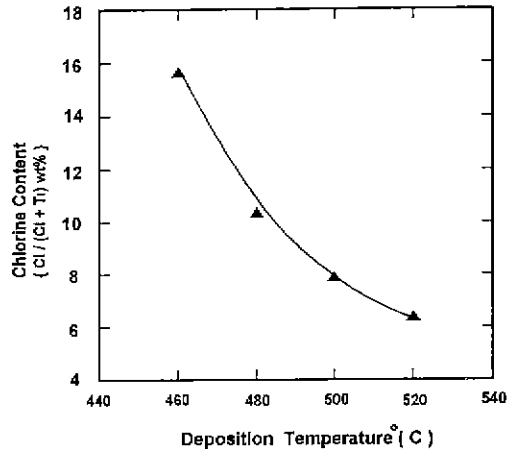


Fig. 3. Variation of chlorine content in TiN films with deposition temperature (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm; N $_2$ /H $_2$ /Ar(carrier)/Ar(balance)=40/70/40/100 sccm; TiCl $_4$  bubbler pressure, 64.5 Torr; R.F. power, 60 watt).

않고 TiN을 코팅할 수 있는 최대 증착온도는 520°C 인이 기존의 연구<sup>12)</sup>에서 밝혀졌기 때문에 460~520°C 사이에서 20°C 간격으로 변화시켰다. Fig. 2에서 증착온도가 460°C 에서 500°C 로 증가함에 따라 미소경도값이 다소 증가하다가 520°C 에서는 다시 감소함을 보이고 있다.

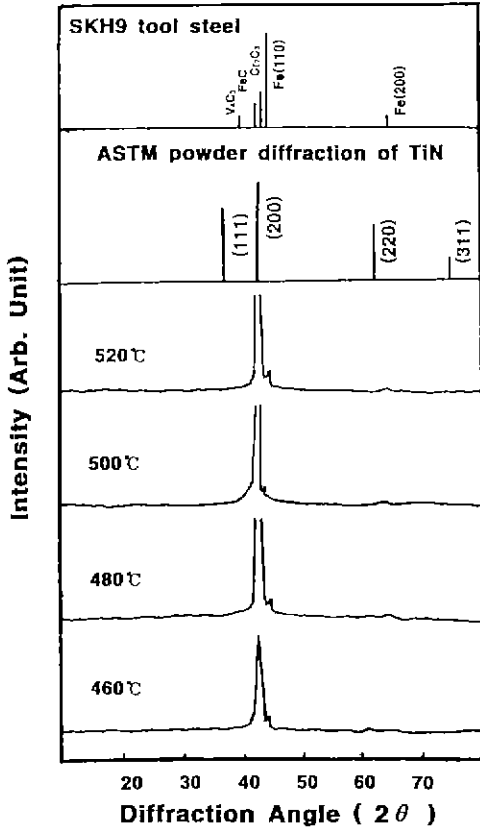


Fig. 4. X-ray diffraction for the TiN films deposited on SKH9 at various deposition temperature (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm;  $N_2/H_2/Ar(carrier)/Ar(balance)=40/70/40/100$  sccm;  $TiCl_4$  bubbler pressure, 64.5 Torr; R.F. power, 60 watt).

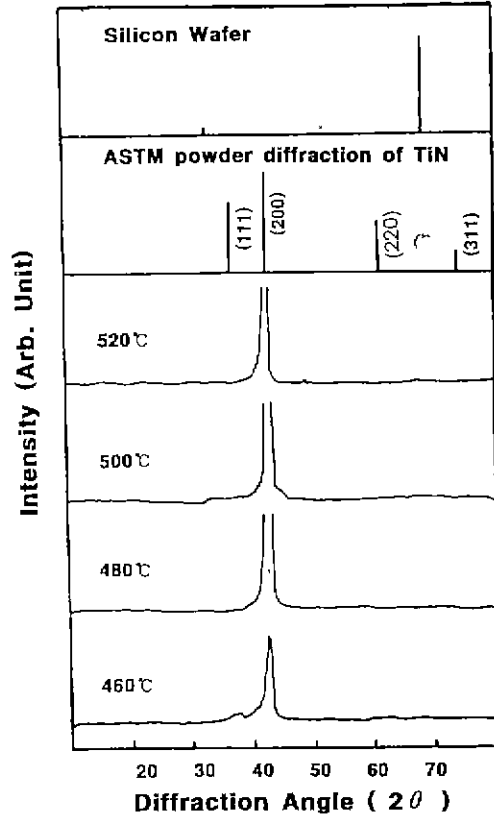


Fig. 5. X-ray diffraction for the TiN films deposited on silicon wafer at various deposition temperatures (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm;  $N_2/H_2/Ar(carrier)/Ar(balance)=40/70/40/100$  sccm;  $TiCl_4$  bubbler pressure, 64.5 Torr; R.F. power, 60 watt).

Fig. 3에 증착온도에 따른 TiN증착층내에 잔류하고 있는 chlorine함량 변화를 나타내었다. Fig. 3에서 증착온도가 460°C에서 520°C로 증가함에 따라 잔류 chlorine함량이 급격히 감소됨을 보이고 있다. 이러한 경향은 모재의 표면온도가 높아짐에 따라 모재표면에 흡착된 중간 반응물의 이동도(mobility)가 증가되고 Ti-Cl 결합들이 보다 쉽게 분리될 수 있도록 해주며 Ti-N의 결합을 촉진시켜주기 때문이다. 또한 TiN증착층으로부터 chlorine을 포함하는 반응 생성물들의 탈착이 활발히 일어나기 때문인 것으로 사료되며, 여러 연구자들이 보고한 결과들<sup>2,3,10,14,15</sup>과 잘 일치하고 있다.

Fig. 2에서 증착온도가 460°C에서 500°C로 증가함에 따라 미소경도값이 증가하는 것은 여러 요인이 복합적으로 작용할 것으로 생각되지만 Fig. 3에서 보는 바와

같이 잔류 chlorine함량이 급격히 감소하는 것과 많은 관련이있는 것으로 사료된다. 잔류 chlorine의 존재는 TiN증착층의 미소경도에 나쁜 영향을 미친다고 보고된 바 있다.<sup>15</sup> 그런데, 520°C에서 잔류 chlorine함량이 매우 작은데도 불구하고 미소경도값이 다소 감소한 것은 기존의 보고<sup>12</sup>에서처럼 모재의 연화가 일어났기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4 및 Fig. 5에 SKH9과 silicon wafer의 두 모재에 대하여 증착온도에 따른 TiN증착층의 X-선 회절 패턴 변화를 각각 나타내었다. 본 연구에서 적용된 증착온도 범위에서 SKH9과 silicon wafer의 모재특성에 관계없이 강한 TiN(200) 우선배향성장을 보였다. 또한 증착온도 외에 R.F power,  $H_2$  유량 등의 본 연구에서 적용된 증착변수의 범위에서는 모재에 관계없이 강한 (200)우

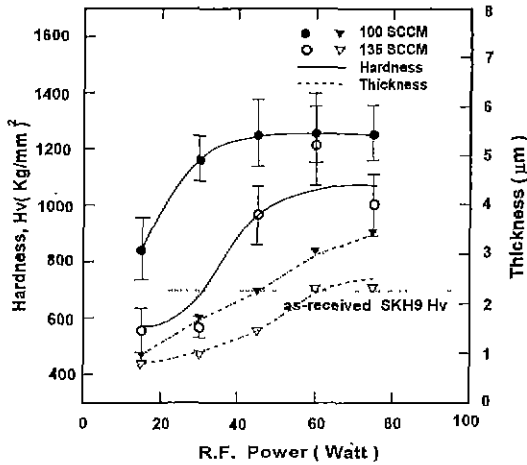


Fig. 6. Variation of Vickers microhardness and thickness of TiN films with R.F. power (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm;  $N_2/H_2$ /Ar(carrier)/Ar(balance)=40/100, 135/40/70, 35 sccm;  $TiCl_4$  bubbler pressure, 64.5 Torr; deposition temperature, 500°C).

선배향성장을 하였음을 X선 회절분석으로 알 수 있었다.

### 3.2. R.F. power가 TiN증착에 미치는 영향

R.F. power에 따른 TiN증착층의 증착두께 및 미소경도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 증착조건은 총 유량 250 sccm,  $TiCl_4$  수송가스 Ar 40 sccm,  $N_2$  40 sccm, bubbler 압력 64.5 Torr, 반응 압력 1Torr, 증착온도 500°C, 증착시간 1시간으로 고정시키고  $H_2$  유량 100 sccm과 135 sccm에 대해 R.F. power를 15~75 watt 사이에서 변화시켰다. Fig. 7에 같은 증착조건에서 R.F. power에 따른 TiN증착층내에 잔류하는 chlorine함량 변화를 나타내었다. Fig 6에서 보는 바와 같이  $H_2$  유량 100 sccm과 135 sccm 모두 R.F. power가 15 watt에서 45 watt로 증가함에 따라 TiN증착층의 미소경도는 증가하다 R.F. power 45 watt 이상일 때는 더 이상 증가하지 않고 일정한 값을 보였다. 증착두께는 R.F. power가 증가함에 따라 계속적으로 증가하였다. 증착속도가 R.F. power 증가에 따라 증가하는 것은 일반적인 현상<sup>6,12,13</sup>으로, R.F. power가 증가함에 따라 활성화된 Ar이온의 밀도가 증가하여 반응기체들의 여기, 이온화, 분해 반응이 증가하게 되어 discharge내의 이온의 밀도가 증가하게 된다. 따라서 반응물의 활성화 과정이 활발히 일어나 플라즈마 화학 증착속도가 증가하는 것으로 사료된다. 그런데 Fig. 7에서 나타난 것과 같이 R.F. power가 증가함에 따라 TiN증

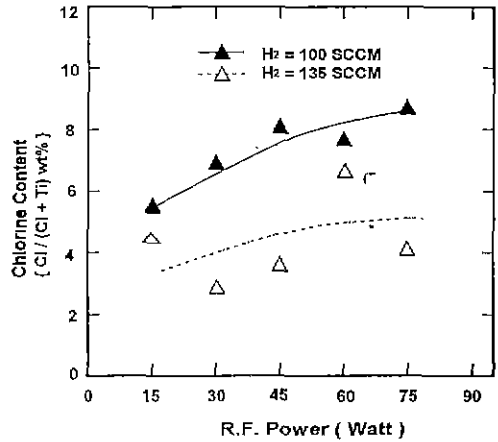


Fig. 7. Variation of chlorine content in TiN films with R.F. power (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm,  $N_2/H_2$ /Ar(carrier)/Ar(balance)=40/100, 135/40/70, 35 sccm;  $TiCl_4$  bubbler pressure, 64.5 Torr; deposition temperature, 500°C).

착층내에 잔류 chlorine함량이 어느정도 증가함에도 불구하고 Fig. 6에서 TiN증착층의 미소경도가 증가하다가 R.F. power 45 watt 이상에서는 거의 일정한 값을 보이는 이유는 TiN증착층의 두께효과가 잔류 chlorine함량에 의한 미소경도 감소 효과보다 크게 작용하기 때문인 것으로 사료된다. 이는 R.F. power가 낮은 경우 증착두께가 1~2 μm 정도로 매우 얇기 때문에 미소경도 측정시 모제의 영향을 받으며 R.F. power가 계속 증가함에 따라 증착두께의 증가로 모제의 영향이 배제되기 때문이라고 사료된다. 즉, 박막의 미소경도측정에 있어서 박막의 두께가 어느 임계치 이상이 되어야 모제의 영향을 배제하고 실제 박막의 미소경도를 구할 수 있다고 보고되어진다<sup>12,16-18</sup>. TiN의 미소경도가 어느 두께 이상에서 일정하게 나타나는 것으로부터, R.F. power는 증착속도에 크게 영향을 주지만 TiN증착층의 미소경도에는 큰 효과를 주지 못하는 것으로 사료된다

Fig. 7에서  $H_2$  유량 135 sccm일 경우 R.F. power가 증가함에 따라 잔류 chlorine함량이 다소 무질서하게 변화하였지만 전반적으로 증가함을 보였으며,  $H_2$  유량 100 sccm일 경우에서도 비슷한 경향을 보였다. R.F. power가 증가함에 따라 기상에서  $TiCl_4$ 가  $TiCl_3$  등의 subchloride 화합물로 분해가 많이 일어나고, 또한 기타 반응기체의 활성화 과정이 활발하게 되어 잔류 chlorine함량이 감소될 것으로 예상하였으나 오히려 증가하였다. 이렇게 예상과 반대로 나타나는 현상은 추후 보

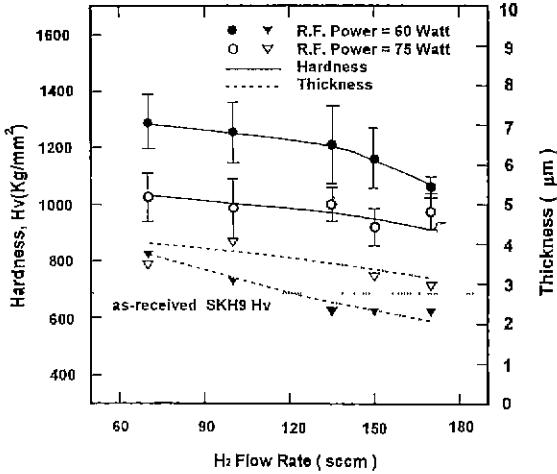


Fig. 8. Variation of Vickers microhardness and thickness of TiN films with H<sub>2</sub> flow rate (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 2507sccm; N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar(carrier)/Ar(balance)=40/?/40/? sccm; TiCl<sub>4</sub> bubbler pressure, 64.5 Torr; deposition temperature, 500°C; R.F. power, 60, 75 watt).

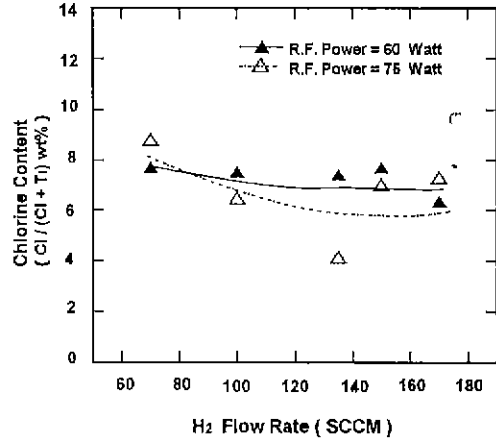


Fig. 9. Variation of chlorine content in TiN films with H<sub>2</sub> flow rate (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm; N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar(carrier)/Ar(balance)=40/?/40/? sccm; TiCl<sub>4</sub> bubbler pressure, 64.5 Torr; deposition temperature, 500°C; R.F. power, 60, 75 watt).

충실함을 통하여 더욱 연구되어야 할 과제라고 사료된다.

3.3. H<sub>2</sub> 유량이 TiN증착에 미치는 영향

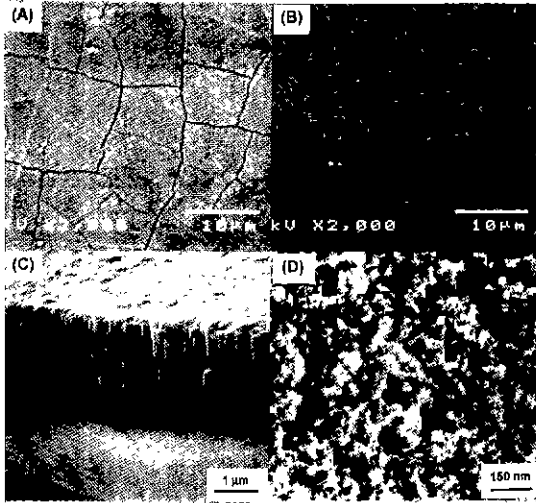
H<sub>2</sub> 유량에 따른 TiN증착층의 증착두께 및 미소경도 변화를 살펴보기 위해 증착온도 500°C, 반응압력 1 Torr, 총 유량 250 sccm, TiCl<sub>4</sub> 수송가스 Ar 40 sccm, N<sub>2</sub> 40 sccm, bubbler압력 64.5 Torr로 고정하고 R.F. power 60 watt와 75 watt에 대해 balance 가스 Ar을 사용하여 H<sub>2</sub> 유량을 70~170 sccm 사이에서 변화시켰으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모재 SKH9에 대해 R.F. power 60 watt와 75 watt 경우 모두 H<sub>2</sub> 유량이 증가함에 따라 TiN증착층의 미소경도가 완만하게 감소함을 보이고 있다. 그리고 H<sub>2</sub> 유량이 증가할 때 TiN증착층의 두께(즉, 증착속도)가 다소 감소함을 보이고 있다. Jang<sup>27</sup>과 Shuzhi<sup>109</sup> 등은 기체 총유량에 대한 H<sub>2</sub> 입력분율이 본 연구에서와 같이 0.1 이상일 때, H<sub>2</sub> 입력분율이 증가함에 따라 TiN의 플라즈마 화학증착속도가 감소하는 이유를 다음과 같이 설명하고 있다. TiN의 플라즈마 화학증착 반응에서 chlorine원자 또는 높은 에너지를 갖고 있는 이온들은 이미 증착된 TiN을 erosion시키므로 TiN증착속도는 증착반응과 erosion반응의 속도차에 의하여 결정된다고 볼 수 있다. 약한 플라즈마상태에서는 TiN의 erosion반응이 많이 일어나게 되나 강한 플라즈마상태

에서는 증착반응이 일어나서 결국 TiN증착속도는 플라즈마 상태에 따라 크게 영향을 받게 된다고 설명되어진다. 또한 총 유량을 일정하게 하여 H<sub>2</sub> 유량을 증가시킬 때 상대적으로 Ar유량이 감소되어 플라즈마가 강한 상태에서 약한 상태로 된다는 보고가 있다<sup>209</sup>. 본 연구에서도 H<sub>2</sub> 유량(입력분율)이 증가함에 따라 플라즈마 특성이 변화되어 erosion 반응성향이 증가하고 증착반응을 억제시켜 TiN증착속도가 다소 감소하는 것으로 사료된다.

H<sub>2</sub> 유량에 따른 TiN증착층내의 잔류 chlorine함량 변화를 Fig. 9에 나타내었다. R.F. power 60 watt와 75 watt 모두에 대해 H<sub>2</sub> 유량이 증가함에 따라 TiN증착층내의 잔류 chlorine함량은 작게 감소하는 경향을 보이고 있다. 반응기체중의 H<sub>2</sub> 유량(입력분율)이 증가함에 따라 TiN증착층내에 잔류하는 chlorine함량이 감소되는 것은 H<sub>2</sub>가 TiCl<sub>4</sub> 또는 그 radical들과 반응을 하여 HCl 가스를 생성시키는 과정을 통하여 chlorine의 탈착이 보다 쉽게 이루어지기 때문인 것으로 생각되어지나 온도의 영향만 큼 큰 감소효과는 없는 것으로 나타났다.

3.4. TiN증착층의 미세구조관찰

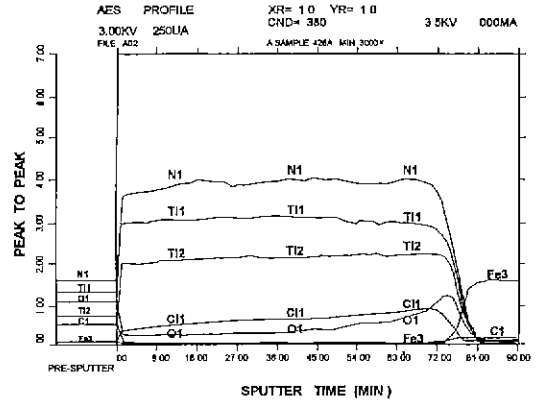
Fig. 2에서의 증착온도 460°C, 500°C에 대한 TiN증착층의 표면형상을 Fig. 10(A), (B)에 각각 나타내었다. 증착온도가 낮은 460°C에서의 TiN증착층 표면(Fig. 10(A))



**Fig. 10.** Typical morphologies of TiN films.  
 (A) SEM micrograph of surface (deposited at 460°C)  
 (B) SEM micrograph of surface (deposited at 500°C)  
 (C) SEM micrograph of fractured vertical section (deposited at 500°C)  
 (D) TEM micrograph (deposited at 500°C)

에서는 microcrack들이 많이 발견되고 있으며, 보다 높은 증착온도인 500°C에서의 TiN증착층(Fig. 10(B))에서는 microcrack들은 보이지 않는다. 증착온도가 낮은 460°C에서 TiN증착층 표면에 microcrack들이 발생하는 원인으로서는 잔류응력을 생각할 수 있는데 Fig. 2에서 나타난 것처럼 TiN증착층내에 잔류된 chlorine함량이 너무 과다하기 때문에 잔류응력을 생성시킨 한 요인으로 생각된다. 또한 불순물인 chlorine원자가 Ti-N결정에 어느 임계치 이상 들어가게 되면 Ti-N의 결합들 대신 상대적으로 결합력이 약한 Ti-Cl의 결합들이 증가하므로 같은 잔류응력하에서도 더 많은 파괴가 일어났다고 사료된다.

Fig. 10(C), (D)에 대표적인 TiN증착층의 단면형상과 투과전자현미경 사진을 각각 나타내었다. Fig. 10(C)는 모재 silicon wafer위에 증착된 TiN증착층의 단면형상인데, 본 실험의 전반에 걸쳐 TiN의 증착두께가 매우 균일하고 표면형상이 평탄함을 보였다. 그리고 모재표면에 수직인 방향으로 직경이 0.2~0.4 μm 정도로 균일하고 현저한 columnar구조를 가지면서 TiN결정성장이 일어남을 알 수 있었다. 그런데 Fig. 10(D)에서의 TiN증착층에 대한 투과전자현미경(TEM) 사진에서는 TiN증착층이 50~100 nm의 macro-grain들로 이루어져 있으며,



**Fig. 11.** AES depth profile for PACVD-TiN film deposited on steel substrate (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 250 sccm; N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar(carrier)/Ar(balance)=40/70/100 sccm; TiCl<sub>4</sub> bubbler pressure, 64.5 Torr; deposition temperature, 500°C; R.F. power, 60 watt).

또한 이러한 macro-grain은 더욱 더 작은 micro-grain들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 미세구조형상은 기존에 보고된 결과<sup>21)</sup>와 일치하고있다. TiN의 경우 증착온도 500°C 근처에서는 모재에 흡착된 반응물들의 이동도가 높지 않아 fiber상의 작은 micro-column들로 자라다가 이들이 합쳐져 macro-column으로 성장되는 것으로 설명되고 있다. 만약, 흡착된 반응물들의 이동도가 충분히 높다면 작은 micro-grain들은 더욱 크게 성장하게 되어 이러한 구분이 없어지게 될 것으로 생각된다.

### 3.5. TiN증착층/모재의 계면상태 조사

플라즈마 화학증착된 TiN증착층의 성분을 정량화하고 TiN증착층/모재의 계면에서의 조성분석을 하기 위하여 대표적인 증착조건(총 유량 250 sccm, TiCl<sub>4</sub> 수송가스 Ar 40 sccm, N<sub>2</sub> 40 sccm, H<sub>2</sub> 유량 100 sccm, bubbler 압력 64.5 Torr, 반응 압력 1 Torr, 증착온도 500°C, R.F. power 60 watt)에서 증착된 TiN막에 대하여 AES(Auger electron spectroscopy) 분석을 하였다. Fig. 11은 TiN증착층에서 관심이 있는 Ti, N, O, Cl, Fe원소들에 대한 AES depth profile을 나타내었다. Fig. 11의 결과에서 peak to peak법을 사용한 원소의 준정량분석결과 Ti는 40 at%, N은 58 at%, Cl과 O의 농도는 수 at% 이내임을 알 수 있었다. 특이할 사항은 TiN증착층/steel substrate계면에서 산소 농도가 증가한 것으로 보아서 substrate표면이 증착되기 전에 산화층이 존재하였음을 알 수 있었고, 본

연구에서 사용된 substrate의 전처리과정이 완전하지 않았음을 알 수 있었다. 증착전에 substrate표면의 산화층을 제거하기 위한 하나의 방법으로서 증착 바로 직전 presputtering할 경우 anode에 negative bias를 걸어서 가속된 Ar이온으로 표면산화층을 제거하는 것을 생각할 수 있다. 이를 위해서는 장비개선이 요구된다.

4. 결 론

플라즈마 화학증착법으로 일반강재공구강인 SKH9과 silicon water위에 TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 반응계를 사용하여 TiN을 코팅시켰을 때, 증착온도, R.F. power, H<sub>2</sub> 유량 변화에 따른 TiN내의 잔류 불순물인 chlorine함량변화 및 증착특성을 조사하였다.

- 1) 증착온도가 증가할수록 잔류 chlorine농도는 급격하게 감소하였으며 TiN의 미소경도값이 증가하였다.
- 2) R.F. power가 증가할수록 증착속도는 크게 증가하였다.
- 3) H<sub>2</sub> 유량이 증가할수록 잔류 chlorine 농도는 완만하게 감소하였다.
- 4) 모재 및 반응변수인 증착온도, R.F. power, H<sub>2</sub> 유량변화에 크게 관계없이 강한 TiN(200) 우선배향의 columnar구조를 갖는 성장특성을 보였다.
- 5) TiN증착층의 50~100nm 크기의 macro-grain내에 서는 매우 작은 micro-grain들로 구성되어 있었다.
- 6) 각 증착변수에 따른 TiN의 미소경도는 증착두께, 잔류 chlorine 농도 및 기타 요인에 의해 복합적으로 영향 받음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년 한국과학재단의 연구비지원(핵심전문연구, 과제번호 : 9310800-018-1)에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. N.J. Archer, "The Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of TiC, TiN and TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>," *Thin Solid Films*, **80**, 221-225 (1981)
2. M.R. Hilton, G.J. Vandentop, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "TiN Coatings on M<sub>2</sub> Steel Produced by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **154**, 377-386 (1987).
3. F.H.M. Sanders and G. Verspui, "Influence of Tempe-

- rature on the Growth of TiN Films by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **161**, L87-L90 (1988).
4. N.J. Ianno, A.U. Ahmed, and D.E. Engebert, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of TiN from TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gas Mixtures," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1), 276-280 (1989).
5. N. Kikuchi and Y. Oosawa, "Titanium Nitride Coating by Plasma CVD" in *Proceedings of the 9th International Conference on Chemical Vapour Deposition* (Electrochemical Society, New Jersey, p.728 (1984)
6. D.H. Jang and J.S. Chun, "The Deposition Rate and Properties of the Deposit in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of TiN," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1), 31-35 (1989).
7. D.H. Jang and J.S. Chun, "The Effects of Reactant Gas Composition on the Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of TiN," *Thin Solid Films*, **169**, 57-68 (1989)
8. J. Lamer and H. Störi, "Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride in a Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharge," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(5), 2952-2959 (1989).
9. J. Lamer and H. Störi, "Titanium Nitride Deposited by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **191**, 77-89 (1990).
10. S.B. Kim, "The Study on the Deposition Characteristics and the TiN and TiC,N, Coatings by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition," Ph. D. Thesis, KAIST (1991).
11. K. Oguri, H. Fujita and T. Arai, "Effects of N<sub>2</sub>-to-TiCl<sub>4</sub> Flow Rate Ratio on the Properties of TiN Coatings Formed by D.C. Discharge Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **195**, 77-88 (1991).
12. J.R. Lee, K.H. Kim, and S.J. Cho, "Low Temperature Deposition of TiN on the Steel Substrate by Plasma-Assisted CVD," *J. Kor Ceram Soc.*, **30**(2), 148-156 (1993).
13. R. Makabe, S. Nakajima, O. Tabata, M. Aoki, "Dependence of the Hardness of Titanium Nitride Prepared by Plasma Chemical Vapour Deposition on the Gas Flow Rate and the R.F. Power," *Thin Solid Films*, **137**, L49-L50 (1986).
14. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan, S. Nakamura, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "Composition, Morphology and Mechanical Properties of Plasma-Assisted Chemically Vapor-Deposition TiN Films on M<sub>2</sub> Tool Steel," *Thin Solid Films*, **139**, 247-360 (1986).
15. T. Arai, H. Fujita and K. Oguri, "Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of TiN and TiC on Steel: Properties of Coatings," *Thin Solid Films*, **165**, 139-



- 148 (1988)
16. S.B. Kim, K.H. Kim and S.S. Chun, "Studies on Film Growth and Mechanical Properties of TiN by Chemical Vapor Deposition," *J. Kor. Ceram Soc.*, **26**(1), 21-30 (1989).
  17. V. Valvoda, R. Černý and R. Kuzel, JR, "Dependence of Microstructure of TiN Coatings on Their Thickness," *Thin Solid Films*, **158**, 225-232 (1988).
  18. E. Hummer and A.J. Perry, "Adhesion and Hardness of Ion-Plated TiC and TiN Coatings." *Thin Solid Films*, **101**, 243-251 (1983).
  19. L. Shizhi, "Plasma Chemical Vapor Deposition of TiN," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **4**(3), 147 (1984).
  20. D.H. Jang, "The Deposition Characteristics and Structural Properties of TiC Deposited by Chemical Vapour Deposition and TiN Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition," Ph. D. Thesis, KAIST (1987).
  21. M. Ohring. "The Materials Science of Thin Films," Harcourt Brace Jovanovich, pp. 227-232, ACADEMIC PRESS (1992)