

## 펄스형 DC PACVD 법에 의해 제조한 TiN 박막의 기계적 성질에 미치는 공정인자의 영향

김진관<sup>1)</sup>, 변응선\*, 백운승\*, 이구현\*,  
제창용\*\*, 윤재홍, 이상로\*

창원대학교 재료공학과, 한국기계연구원\*, 창원기능대학\*\*

## The Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of TiN Thin Films by the Pulsed DC PACVD

J. K. Kim<sup>1)</sup>, E. S. Byon\*, W. S. Baek\*, K. H. Lee\*,  
C. W. Jae\*\*, J. H. Youn and S. R. Lee\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea

\*Thin Film Processing Lab., Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-010, Korea

\*\* Dept. of Metals Engineering, Changwon Poly Tech. College, Changwon, 641-030, Korea

### Abstract

Hard TiN coatings on tool steel substrate were prepared using the pulsed DC PACVD. An orthogonal experimental design was employed to find the best deposition conditions for TiN coatings and to systematically understand the effect of processing parameters. The small size Taguchi matrix called the L16 was used for experiment and ANOVA(ANalysis Of VAriance) was followed to study the effect of main parameters on hardness and adhesion of TiN coatings.

In conclusion, pulse on/off time ratio and pulsing frequency were the major deposition parameters to determine hardness and adhesion of TiN coatings in the pulsed DC PACVD process. (200) preferred orientation, columnar growth and dome-shaped surface morphology of the TiN films gave rise to a high hardness and a good adhesion to the substrates.

### 1. 서 론

일반적으로 TiN은 IV-A족 전이금속 Ti의 질화물로써 공유결합과 금속결합 및 이온 결합 등의 복합적인 결합구조를 갖는 그 구조적 특성 때문에

기계적, 광학적 그리고 전자기적 응용분야 등에 널리 사용되고 있다. 특히 고융점, 고경도, 높은 화학적 안정성, 그리고 우수한 전기전도도 및 열전도도를 가지기 때문에 내마모용 기계부품 뿐만 아니라 집적회로에서의 확산방지용 barrier등의 용도로 이용되고 있다<sup>1-3)</sup>.

1) 현재 현대전자 반도체 2연구소 FAB실 근무

이와 같은 TiN 세라믹 박막의 증착에는 PVD법

과 CVD법이 주로 이용되고 있다. PVD법에 있어서도 ARE법, AIP법, 반응성스퍼터링 방식 등이 실용화되어 널리 사용되고 있으나 particle의 입사 에너지가 높은 경우 박막의 잔류응력 증가효과를 가져와 박막의 박리를 초래하며, line of sight 공정이기 때문에 복잡한 형상물의 증착이 어렵고 두께 균일성 등이 낮다는 단점을 가지고 있다.

이에 반해 PACVD방식은 공구강 또는 금형강 등의 템퍼링 온도 이하의 저온에서 금형과 같은 형상이 복잡한 부품의 균일한 증착이 가능하다는 장점을 가지고 있어 이에 대한 많은 응용연구가 진행되고 있다. 이중에서도 r.f., DC, micro-wave 등 플라즈마 전원공급원을 변화시켜 박막의 물성을 개선하려는 여러 시도가 진행되고 있으며, 본 연구에서는 DC 전원공급형식에 pulse 파형을 가함으로써 증착중에 높은 에너지를 가진 입자들의 에너지 및 유량 변화를 유도하며, 복잡한 3차원 형상에 대해서 균일한 피막두께를 얻을 수 있는<sup>4,5)</sup> 펄스형 DC 방식을 사용하여 TiN박막의 증착을 시도하였다.

이와같은 펄스형 DC 플라즈마의 변수들이 박막의 특성치에 미치는 영향을 고찰하기 위해서는 전자충돌에 의한 원자 또는 분자의 이온화, 교환반응, 재결합 등 플라즈마 화학반응과 모재표면에서의 피막생성반응에 미치는 각종 공정변수 즉, 플라즈마 가스비율, 펄스주파수, 펄스유지시간 비, 플라즈마 전압 및 진공압력등에 대한 체계적이고 종합적인 연구가 필요하다. 그러나 이와 같은 물리·화학적 과정을 직접 제어하거나 측정하는 것은 현실적으로 매우 어렵거나 불가능하며, 또한 제어 및 측정이 가능한 주요 공정변수만 결정하려 해도 1회 1인자 시험법 또는 완전 임계요인 시험법등의 종래의 실험법을 사용한다면 방대한 양의 실험이 요구된다.

그러므로 최근 여러 가지 실험계획법이 활발하게 적용되고 있는데 이 통계적 실험계획법중 다구치 실험 계획법은 직교배열표에 의해 실험을 수행하고 그 결과를 2차 손실함수인 S/N비로 고려하

여 분산분석함으로써 효과적으로 다양한 인자들의 영향과 상관관계를 분석하는 방법이다<sup>4-15)</sup>. 따라서 본 실험에서는 펄스형 DC PACVD법을 이용하여 TiN박막을 합성시 각각의 공정인자들이 박막의 특성치에 미치는 상대적 영향 및 기여도를 파악하고 이를 통해 최적 공정조건을 찾기 위하여 다구치 실험계획법을 이용하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 및 실험장치

본 실험에서 기판으로 사용한 시편은 냉간가공 공구강으로 널리 이용되고 있는 STD11로서 퀴칭(1,000℃, 공냉) 및 템퍼링 열처리(250℃, 공냉)후의 미소경도는 Hv 750이었다. 렉 렉 렉

본 연구에서 사용된 펄스형 DC PACVD 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 플라즈마 발생을 위한 펄스형 DC 전원은 최대출력 1000V, 30A이며 주파수는 0~30kHz, 펄스 유지시간은 5μsec 이상

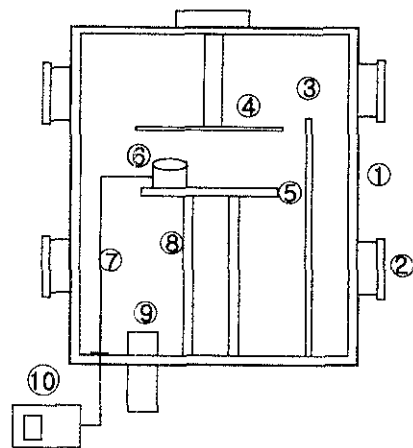


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction chamber.

- |                     |                       |
|---------------------|-----------------------|
| ①. Chamber wall     | ⑥. Thermocouple mount |
| ②. View port        | ⑦. Thermocouple       |
| ③. Gas distributor  | ⑧. Alumina insulator  |
| ④. Graphite heater  | ⑨. Exhaust port       |
| ⑤. Substrate holder | ⑩. Thermometer        |

으로 조절 가능하도록 구성되었다. 반응조 중앙의 음극위에 직경 20mm, 두께 5mm 디스크 모양의 시편을 올려놓고 이로부터 50cm상부에 흑연 발열체를 설치하여 시편의 온도를 조절하였다. 진공반응조 내부에 균일하게 반응가스를 분포시키기 위하여 그림과 같이 분배기를 반응조 한쪽 상단부에 설치하고 유입되는 반응 gas의 흐름 반대편 방향의 하단부에 배기구를 설치하였다. 반응개스로는 99.99% H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub>를 사용하였으며 이때 반응기체의 유량은 MFC(mass flow controller)와 일정한 증기압의 TiCl<sub>4</sub>(g)를 얻기 위한 증발기를 이용하여 조절하였다.

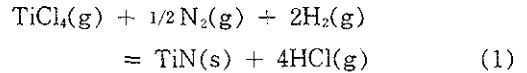
증착은 전처리한 시편을 진공반응조의 음극위에 올려놓고 10<sup>-4</sup>torr까지 진공배기한 다음 흑연발열체를 이용하여 200℃까지 예열하였으며, 동시에 200 sccm의 Ar과 H<sub>2</sub>가스를 유입시켜 발생한 플라즈마를 이용 sputter cleaning을 실시하였다. 이후 설정된 온도까지 실험온도를 상승시킨 다음 Ar가스를 증발기내로 유입하여 TiCl<sub>4</sub>를 증발시켰으며 순도와 유량이 일정하게 유지되도록 조절 한 후 반응조 내부로 도입시켜 TiN을 증착하였다.

## 2.2 다구치 실험계획법

본 실험과 같은 펄스형 DC PACVD의 경우 반응에 관여하는 주된 제어 인자로서는 전술한 바와 같이 개스 동력학에 관계되는 인자, plasma 특성에 관계되는 인자 그리고 시편 표면 반응에 관계되는 인자등 여러 가지가 있다. 이와 같은 인자들의 변화에 따라 플라즈마의 성질, 증착속도, 박막의 균일성, 박막의 표면형상 뿐만 아니라, 미세구조와 격자구조, 밀도, 밀착력, 경도, 성분 등이 변하게 된다.

본 연구에서는 예비실험과 문헌 조사를 통하여 경도 및 밀착력에 중요한 영향을 미친다고 판단되는 5개의 인자와 각 인자별 4개의 수준을 선정하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. 플라즈마 CVD의 경우 박막은 반응생성형 반응식 (1)과 같

이 기상반응 및 표면반응에 의해 모재표면에 생성·성장하게 된다.



여기에서 반응에 참가하는 원료가스인 TiCl<sub>4</sub>와 이송가스인 Ar의 유량은 일정하게 유지한 채, 반응가스 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 비를 각각 1500 : 400, 1400 : 500, 1300 : 600, 1200 : 700으로 선정하였으며 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 총유량은 1900 sccm으로 고정하였다. 이때의 증착시 진공도는 약 1.5torr범위로써 배기라인에 나비형 조절밸브를 설치, 용기내 점성류의 전도도를 변화시키는 방법을 이용하여 1.6~2.8 torr까지 압력을 변화시켰다.

이러한 압력조건 및 반응가스 유량의 변화는 입자의 반응확률 및 평균자유행정 그리고 에너지등의 변화를 유발할 수 있다. 또한 펄스형 전원인가 방식에 있어서는 플라즈마 전압, 전원 주파수, 펄스 유지시간등을 각각 Table 1과 같이 선정하였으며 이 변수들이 플라즈마 밀도, 전자가속, 반응가스 분해, 입자의 여기 및 이온화, 석출, 성장 그리고 표면온도 변화등 일련의 플라즈마 물리·화학적 특성에 단독 또는 복합적으로 영향을 주어 결과적으로 박막의 밀착력, 경도등의 특성에 영향을 줄것으로 예상된다.

이와 같이 선정된 공정인자 및 수준들로부터 다구치 실험계획법을 수행하기 위하여 5인자 4수준

Table 1. Deposition parameters and their levels

Factor Level	A	B	C	D	E
	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (SCCM)	Freq (kHz)	Pulse on/off time ratio	Pressure (torr)	Plasma Voltage(V)
1	1500/400	34	90/10	1.6	750
2	1400/500	29	80/20	2.0	700
3	1300/600	24	70/30	2.4	650
4	1200/700	19	60/40	2.8	600

의 조합으로 구성된  $L_{16}(4^5)$  직교 배열표(orthogonal array)를 Table 2와 같이 구성하였다. 여기서 A-E는 인자들을 나타내고, 각 행내의 숫자 1, 2, 3, 4는 설정된 각 인자의 수준을 나타낸다. Table 2를 보면  $L_{16}(4^5)$  직교 배열표는 16줄로 구성되어 있는데, 이는 수행할 총 실험횟수를 나타내고 있다. 이와 같이 하면 총 1024회 ( $4^5$ 회)에 해당되는 실험을 단 16회의 실험만으로 5인자 4수준의 영향을 모두 파악할 수 있을 뿐만 아니라 또한 이들 인자들의 조합중에서 각 특성치에 대한 최적공정인자를 찾는 데 소요되는 시간을 단축할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

본 실험에서는 각 실험당 5개의 시편을 제조하였는데, 시편의 위치를 시편 홀더의 중앙과 이로부터 각각 동서남북 방향으로 일정거리 이격된 곳에 배치하여 반응가스 흐름, 유량분포, 진공용기 중심에서 반경방향으로의 플라즈마 밀도, 에너지 분포등을 잡음인자로 포함시켰다. 또한 제조된 각 시편의 경도의 경우 5회의 그리고 밀착력의 경우 3회의 측정위치를 달리하여 특성치에 대한 측정위치의 산포도 함께 잡음인자로 고려하였다.

Table 2. An orthogonal array of  $L_{16}(4^5)$

Run number	$H_2/N_2$ (SCCM)	Freq(kHz)	Pulse on/off time ratio	Pressure (torr)	Plasma Voltage(V)
1	1500/400	34	90/10	1.6	750
2	1500/400	29	80/20	2.0	700
3	1500/400	24	70/30	2.4	650
4	1500/400	19	60/40	2.8	600
5	1400/500	34	80/20	2.4	600
6	1400/500	29	90/10	2.8	650
7	1400/500	24	60/40	1.6	700
8	1400/500	19	70/30	2.0	750
9	1300/600	34	70/30	2.8	700
10	1300/600	29	60/40	2.4	750
11	1300/600	24	90/10	2.0	600
12	1300/600	19	80/20	1.6	650
13	1200/700	34	60/40	2.0	650
14	1200/700	29	70/30	1.6	600
15	1200/700	24	80/20	2.8	750
16	1200/700	19	90/10	2.4	700

TiN박막의 경도 및 밀착력에 미치는 각 특성치의 요인효과 분석을 위해 S/N비(신호대 잡음비)를 사용하여 분산분석을 행하였다. 경도 및 밀착력은 크면 클수록 좋은 특성이므로 망대특성의 함수를 이용하여 S/N비로 변환하였으며 또 인자의 수준별 요인 효과도를 작성하여 이로부터 각 특성치의 효과를 극대화 할 수 있는 최적 조건을 결정하였다.

그리고 경도 및 밀착력에 미치는 최고 기여인자의 영향을 박막의 미세조직적 측면에서 알아보기 위하여 XRD 및 주사전자 현미경을 이용하여 박막의 상, 우선 성장방위 그리고 표면 및 단면의 형상을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 밀착력에 미치는 공정인자의 영향

본 연구에 사용된 직교 배열표의 각행에 나타난 수준의 조합으로 실험하여 얻어진 시편에 대해 각각 scratch 밀착력 시험을 실시하였으며 이때 임계하중  $Le$ 값의 평균은 38N이었다. 각 시편의 측정된 임계하중값을 2차 품질특성함수의 하나인 망대특성을 이용하여 S/N비<sup>14)</sup>로 변환하여 분산분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table로부터, TiN 박막의 밀착력에 가장 크게 영향을 미치는 공정인자는 펄스주파수(기여율 = 34.7%)이며 그 다음으로 펄스 유지시간 비(기여율 = 33.5%)임을 알 수 있었다. 이들 각 공정인자들의 수준에 따른 밀착력의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

여러 인자에 대한 효과를 Fig. 2와 같이 그래프로 나타내면 각 인자들이 TiN박막의 특성 즉 밀착력에 미치는 상대적인 효과를 일목요연하게 알 수 있다. 펄스주파수의 경우 B1에서 B2 조건으로 감소하면 S/N비가 증가하나 그 이하의 주파수에서는 오히려 큰 폭으로 감소함을 알 수 있다. 또한 펄스 유지시간 비 9~2.3범위에서는 S/N비의

Table 3. An ANOVA table analyzed from the S/N data of adhesion (Lc) of TiN films

인 자	Pool	자유도	변동 (S)	분산 (V)	분산비 (V)	순변동 (S')	기여율 (%)
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	N	3	27.88	9.29	11.61	25.48	10.2
	Frequency	N	3	89.03	29.68	37.1	86.63
Pulse on/off time ratio	N	3	86	28.67	35.84	83.60	33.5
Pressure	N	3	2.41	0.8			
Plasma Voltage	Y	3	44.25	14.75	18.44	41.85	16.7
e1	N	0	0.0				
e2	N	0	0.0				
e		3	2.41	0.8		12.01	4.8
Total(S/N)		15	249.58	16.64			

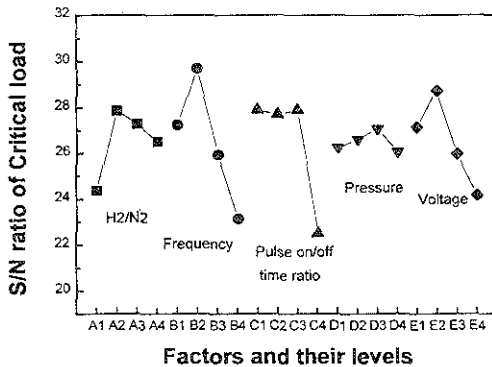


Fig. 2. Variation of S/N ratio of adhesion with the deposition parameters and their levels.

큰 변화를 보이지 않으나 C4조건인 1.5로 변환에 따라 S/N비가 감소되었다. 그러나 증착압력의 경우 본 실험 범위내에서는 밀착력에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 박막의 밀착력에 미치는 공정인자의 요인효과를 체계적으로 파악할 수 있으며 이 요인효과로부터 TiN 박막의 밀착력을 향상시키기 위한 각 공정인자의 최적 수준을 A2, B2, C3, D3, E2(Table 1 참조)로 결정하였다.

3.2 경도에 미치는 공정인자의 영향

박막의 경도는 Micro-vickers 경도시험기(Matsuzawa사)를 이용하여 측정하였으며 전체 TiN 박막의 평균 경도값은 Hv 1210 이었다. 내마모 경질박막의 경우 밀착력과 마찬가지로 경도가 높으면 높을수록 우수한 특성이므로 망대특성을 이용하여 S/N비를 구하였으며 이를 분산분석한 결과는 Table 4에 나타내었다.

펄스 유지시간 비가 기여율 36.5%로써 경도에 가장 큰 영향을 미치는 공정인자로 나타났으며 그 다음으로 플라즈마 전압과 펄스주파수 순 이었다. 그리고 기타 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio와 증착압력의 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 이 분산분석 결과를 각 공정인자들의 수준에 따른 경도의 변화로 나타낸 것이 Fig. 3이다. 3.1절의 경우와 마찬가지로 각 공정인자들의 수준에 따른 박막의 경도변화 추이를 일목요연하게 파악할 수 있으며 높은 경도의 TiN 박막을 얻기 위해서는 A1, B3, C3, D1, E1 (Table 1 참조)의 인자수준을 선정해야 함을 알 수 있었다.

Table 4. An ANOVA table analyzed from the S/N data of Hardness (Hv) of TiN films

인 자	Pool	자유도	변동 (S)	분산 (V)	분산비 (V)	순변동 (S')	기여율 (%)
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	N	3	5.8	1.93	27.57	5.59	11.2
	Frequency	N	3	10.9	3.63	51.86	10.69
Pulse on/off time ratio	N	3	18.3	6.12	87.43	18.15	36.5
Pressure	Y	3	0.21	0.07			
Plasma Voltage	N	3	14.3	4.78	68.29	14.13	28.4
e1	N	0	0.0				
e2	N	0	0.0				
e		3	0.21	0.07		1.05	2.1
Total(S/N)		15	19.6	3.31			

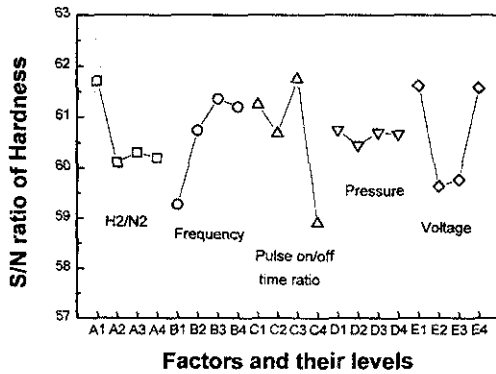


Fig. 3. Variation of S/N ratio of hardness with the deposition parameters and their levels.

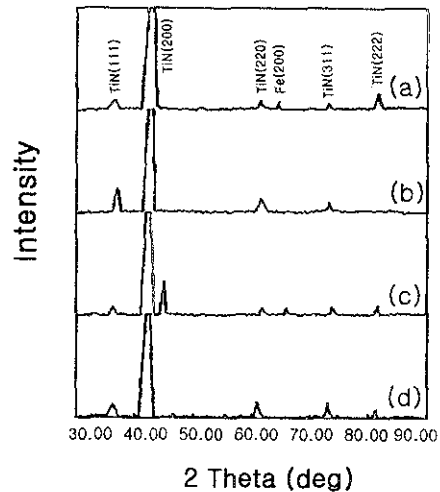


Fig. 4. X-ray diffraction spectra of TiN films at different pulse on/off time ratio of (a) 20/80%, (b) 50/50%, (c) 70/30%, and (d) 90/10%.

### 3.3 경도 및 밀착력에 미치는 펄스 유지시간 비의 영향

앞의 3.1, 2항으로부터 구한 밀착력과 경도를 동시에 향상시킬 수 있는 그리고 경제성, 작업의 편리성등을 종합적으로 고려한 다특성 최적조건 (A1, B2, C1, D1, E1)을 선정하였으며 이 조건을 밀착력과 경도에 큰 영향을 주고 있는 펄스 유지시간 비와 펄스 주파수 영향을 고찰하기 위한 기준 조건으로 사용하였다. Fig. 4는 증착온도 600°C 펄스형 DC 전압 750V, 펄스 주파수 30 kHz, 작업진공도 1.8torr 그리고 총유량 2210 sccm으로 고정하고 펄스 유지시간을 20/80%, 50/50%, 70/30% 그리고 90/10%로 각각 변화시켰을 때 형성된 TiN박막의 상 및 우선성장방위를 알아보기 위한 XRD 분석결과이다.

TiN의 회절 피크들 중 (111), (200), (220) 및 (311)회절피크가 관찰되며 이때 각 피크의 회절 강도로부터 본 실험조건에서는 δ-TiN 단상만이 생성됨을 알 수 있었다. 또한 주 회절상인 (200)면의 우선성장방위의 정도를 정량화 하고자 Harris method를 이용하여 집합조직 계수를 계산, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

이 그림으로부터 펄스 유지시간 비 변화에 크게

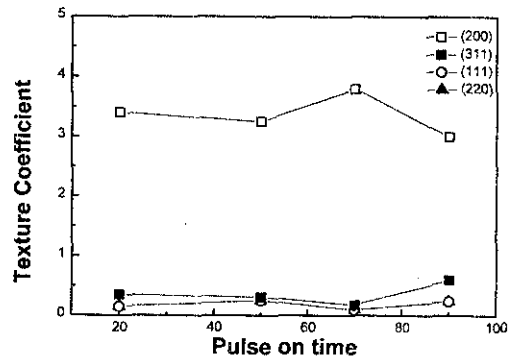


Fig. 5. Effect of pulse on/off time ratio on texture coefficient of TiN thin films.

관계없이 TiN 박막의 우선 성장방위가 (200)면임을 알 수 있었다. 그러나 펄스 유지시간 비의 증가에 따라 집합조직계수는 완만히 감소함을 알 수 있었다. 일반적으로 PACVD에 의한 TiN 박막 증착시의 우선성장 방위는 (200)면으로 나타난다. 이러한 현상의 원인에 대해서 표면에너지와 흡착 원자의 이동도의 측면에서 설명이 가능하다. Gitis등에 의하면 증착시에 박막의 우선성장방위는 증착속도와 흡착원자의 이동도에 따라서 변화한다

고 보고하였다<sup>12)</sup>. 즉, 흡착원자의 이동도가 큰 증착조건에서는 최소 표면에너지면으로 증착된다고 하였다<sup>6)</sup>. 또 오<sup>13)</sup>등은 PACVD법과 스퍼터링법에 의해 제조한 TiN박막의 우선성장방위를 비교한 결과 변형에너지가 우선성장방위의 주요구동력임을 제안하였다. 그는 PACVD 경우 (200)우선방위를, 스퍼터링의 경우 (111) 우선방위를 보였는데 스퍼터링의 경우 PACVD보다 입자에너지가 더 크게 되어 박막내 단위부피당 변형에너지의 증가를 유발할 수 있게 되며 이것이 우선성장 방위의 변화를 일으킨다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 제조한 TiN 박막의 경우 스퍼터링등에 비해 낮은 박막내 변형에너지를 가지며 (200)면이 표면 에너지가 낮은 면이 되므로 이 방향으로 우선 성장된다고 생각된다.

펄스 유지시간 비 변화에 따른 TiN 박막의 표면형상과 과단면 형태의 변화를 주사전자 현미경으로 관찰하여 Photo 1에 나타내었다. Photo 1로부터 TiN 박막은 dome형 성장형상을 보이고 있으며 과단면 형태는 주상정 조직으로 Thornton 구조구역모델<sup>9)</sup>의 zone I 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 사진으로부터 펄스 유지시간 비가 70/30% 까지 증가함에 따라 성장형상 및 주상정 크기가 증가하였으며 그 이상의 비율에서는 집합조직 계수와 마찬가지로 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 펄스 유지시간 비는 70/30% 범위가 가장 적합한 범위임을 알 수 있는데 이는 on time의 증가는 플라즈마 밀도 증가를 가져와 시편표면의 온도증가 및 활성입자들의 에너지를 상승시켜 흡착원자의 이동도가 증가시킨다. 따라서 낮은 표면에너지로 우선성장이 일어나고 미세구조가 치밀해 질것으로 예상된다. 그리고 이 이하에서는 플라즈마가 충분한 활성에너지를 얻지못하여 열유기 유동도 및 충돌유기 유동도가 감소하게 되고, 이로 인해 흡착원자가 안정한 최소 표면에너지 면으로 이동하기 어렵게 된다. 또 70/30% 조건 이상

에서는 아크 발생영역에 접근함에 따라 비평형플라즈마의 경계영역에 도달하기 때문에 에너지 효율이 오히려 감소, 플라즈마의 밀도 및 에너지 감소가 유발되기 때문에 흡착 원자의 이동도가 감소하여 (200)면의 우선성장 방위가 약간 감소하고 dome형 성장형상의 형성이 저하된 것으로 판단된다.

펄스 유지시간 비에 따른 TiN 박막의 경도 변화와 STD 11 모재와의 밀착력 변화를 Fig. 6에 각각 나타내었다. 이 결과로부터 펄스 유지시간 비가 증가할수록 경도 및 밀착력은 초기에 급격히 증가하다가 50/50% 이상에서는 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 원인을 고찰하기 위해서는 먼저 박막의 미세조직학적 측면과 경도 및 밀착력과의 상관관계를 알아야 한다<sup>11)</sup>.

일반적으로 박막의 경도에 가장 크게 영향을 미치는 인자는 박막의 결정 및 입계조직, 준안정상, 불순물, 집합조직등이라고 보고되어 있다<sup>2)</sup>. TiN박막의 경우 Ti+Ti<sub>2</sub>N+TiN과 같이 준안정상이 생성될 경우 TiN 단상에 비해 경도가 저하된다고 알려져 있다. 또한, TiN박막내의 치환형, 침입형 위치 혹은 입계에 존재하는 Cl, Ar, O, N 등은 격자변형을 유발시켜 경도를 증가시킬 수도 있으며, 전위부근의 불순물들이 전위와 강한 정전기적 (electrostatic interaction) 상호 작용을 일으킬 경우 경도는 증가하나 TiN의 결합에너지를 떨어

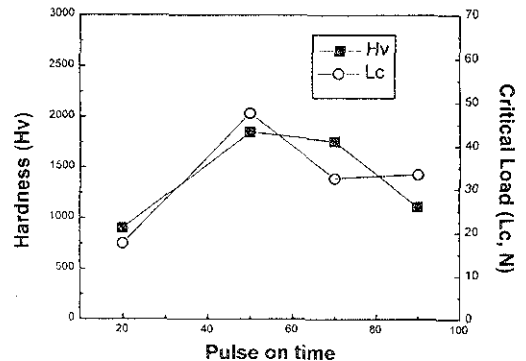


Fig. 6. Effect of pulse on/off time ratio on hardness and adhesion of TiN thin films.

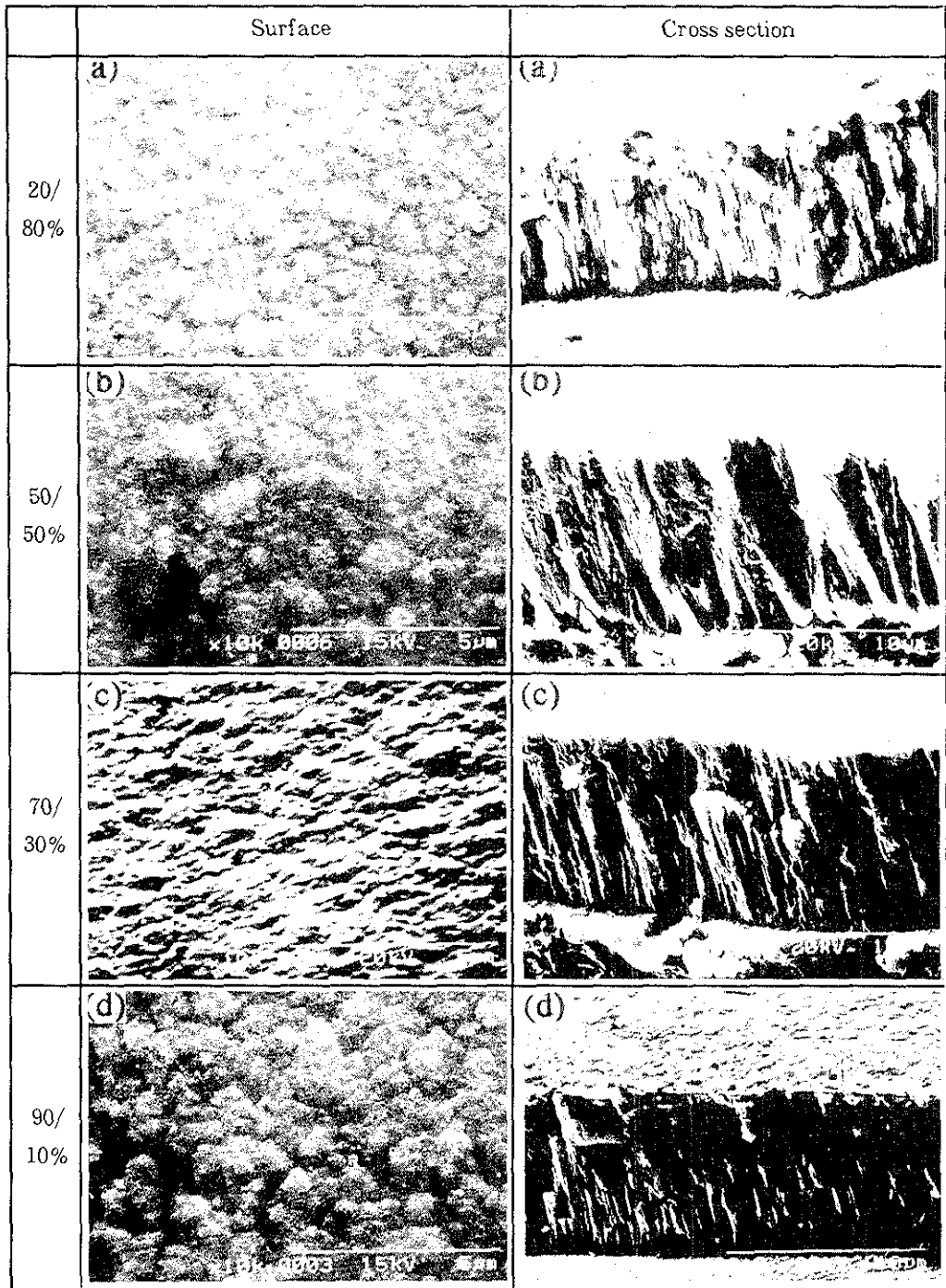


Photo. 1. SEM micrographs of TiN films at pulse on/off time ratio of (a) 20/80%, (b) 50/50%, (c) 70/30% and (d) 90/10%.



뜨려 오히려 경도가 저하될 수도 있다. 마지막으로 우선 성장방위에 따라서도 경도는 달라진다. Thornton 및 Quinto 등은 TiN 박막의 경우 (111) 면 경도값이 약  $2300 \text{ kgf/mm}^2$  이며, (110) 면에 대한 경도값은  $2000 \text{ kgf/mm}^2$  이라는 연구결과를 보고한 바 있다<sup>9-11)</sup>.

본 연구에서는 펄스 유지시간 비 증가에 따른 우선 성장방위의 커다란 변화는 보이지 않았으나 유지시간 70/30% 일 경우 가장 발달된 우선방위를 보였다. 또 계면 및 박막내의 중간정상을 관찰할 수 없었다. 또한 경도 및 밀착력을 상호 비교해 보면 우선 성장방위가 최대로 발달한 70/30% 조건의 경우 50/50% 조건에 비해 오히려 경도 및 밀착력이 감소하였는데, 펄스 유지시간이 70/30%의 경우 모재 및 TiN 박막의 계면 에너지가 최소화되어 우선 성장방위가 뚜렷하게 발달하므로 경도 증가 요인이 있지만 플라즈마 에너지 증가에 기인된 온도 상승 효과에 의해 공공 및 불순물 등 계면 결합이 쉽게 생성될 수 있고 여기에서 모재의 고온 팽창 효과가 부가되기 때문에 경도 및 임계하중이 감소할 수 있다. 따라서 이보다 열유기 유동도가 낮고 충돌유기 유동도가 지배적인 50/50% 조건에서 경도 및 임계하중이 높게 유지된 것으로 판단된다. 이상에서 살펴볼 때 반응 온도 및 모재의 팽창 효과 등의 열적 요인에 대한 더 많은 고찰이 필요하다.

### 3. 4 경도 및 밀착력에 미치는 펄스 주파수의 영향

앞의 3항에서와 같은 실험 조건을 사용하여 펄스 유지시간 70/30% 일 경우의 펄스 주파수를 4~30 kHz로 변화시켜 경도 및 밀착력에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 7은 XRD 분석 결과로부터 우선 성장방위를 관찰하기 위하여 앞에서와 같이 Harris method를 이용하여 집합 조직계수를 구한 결과이다. 이 그림에서 주파수 4 kHz에서는 우선 성장방위가 관찰되지 않으며, 펄스 주파수 10 kHz

이상에서는 뚜렷한 (200) 우선 성장방위가 관찰되었다. 그러나 30 kHz로 펄스 주파수가 증가하면서 (200) 우선 성장방위는 감소하기 시작하며 (311) 방향의 우선 성장 경향이 다소 증가하는 추세를 보였다.

펄스 주파수 변화에 따른 TiN 박막의 표면 형상 및 파단면 조직변화를 주사전자현미경으로 관찰하여 Photo 2에 나타내었으며, 펄스 유지시간 비 변화시의 박막 표면 형상과 마찬가지로 dome 형상의 표면 형상이 관찰되었다. 펄스 주파수 15 kHz 까지 증가함에 따라 dome형 성장형상 크기가 증가하다가 그 이상의 펄스 주파수 부터는 다소 감소하는 경향을 나타내는 것을 관찰할 수 있다.

주파수가 낮을 때는 플라즈마의 밀도도 낮아지고, 활성화된 입자들의 단위 시간당 표면에 충돌하는 확률이 상대적으로 낮아 박막에 부가되는 단위 부피당 이온의 flux가 적어지고 에너지도 감소하므로 집합 조직 효과가 감소하고 치밀한 조직 형성 및 성장이 어렵게 될 것이다. 그러나 주파수가 증가하여 어느 임계 범위까지는 모재 표면에 충돌하는 ion의 에너지가 주파수 상승에 비례하여 증가하므로 흡착 원자의 이동도가 증가하게 되어 열유기 유동도와 함께 충돌유기 유동도가 우세한 조건이 된다. 따라서 15 kHz 범위에서 뚜렷한 우선성

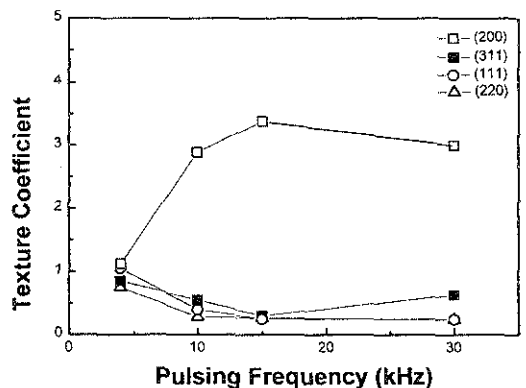


Fig. 7. Effect of Pulsing frequency of TiN thin films.

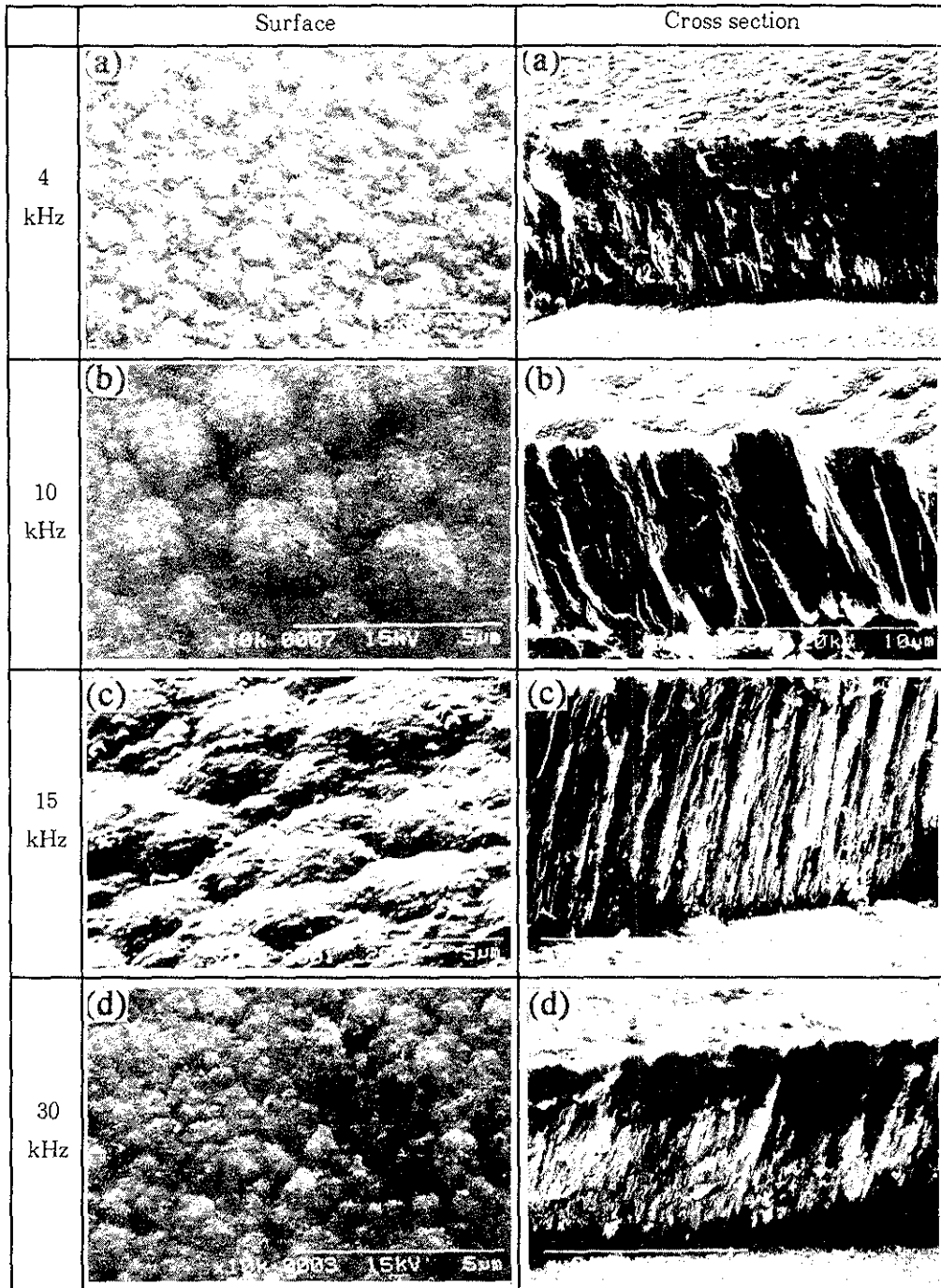


Photo. 2. SEM micrographs of TiN films at pulsing frequencies of (a) 4 kHz, (b) 10 kHz, (c) 15 kHz and (d) 30 kHz.

장방위를 나타냄과 함께 조대한 dome형 형상이 형성된 것으로 판단된다. 마찬가지로 펄스주파수 변화에 따른 TiN 박막의 파단면 형상의 변화를 관찰해 보면 주파수 증가에 따라 단면조직은 미세한 주상정 조직에서 조대한 주상정 조직으로 변화하다가 더욱 펄스주파수가 증가하여 30kHz가 되면 다시 미세한 주상정 조직으로 변화하였다.

펄스주파수 변화에 따른 TiN박막의 경도 변화와 STD11 소재와의 밀착력 변화를 각각 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과를 보면 펄스주파수가 증가함에 따라 경도 및 밀착력은 증가하다 약 15kHz 이상에서 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 원인을 앞서 펄스 유지시간 비 경우와 마찬가지로 미세조직 측면에서 살펴보면, 첫째, 펄스주파수 4kHz에서 XRD분석결과 (111), (200), (311), (220) 면이 혼합되어 공존하다가 펄스주파수 15kHz로 증가함에 따라 (200)면이 우선 성장방위로 나타났다.(Fig. 7) 이와 같이 세라믹 단상 박막에 있어서 특정면의 우선 성장방위의 회절피크가 클수록 경도값이 크게 나타난다는 연구보고와 일치하였는데 Fig. 7에 있어서의 (200) 집합 조직계수와 Fig. 8의 경도 및 밀착력 변화는 그 경향이 일치하였다. 둘째로 dome형 성장형상크기와 성장단면의 주상정 조직의 크기가 가장 크게 나타나는 펄스주

파수 15kHz 일때에 역시 최대값을 나타내었다.

여기에서 펄스주파수 변화에 따른 밀착력(Lc)의 변화 역시 경도 증가와 같은 경향을 나타내고 있는데 주파수 증가에 따른 활성입자들의 에너지 및 flux, 충돌확률 그리고 시편표면온도 증가에 기인하여 박막내 단위부피당 변형에너지가 증가하고 또한 에너지적으로 더욱 안정한 위치에 TiN핵을 생성함으로써 모재와 TiN 박막의 계면에너지를 감소시켜 밀착력이 증가된 것으로 사료된다. 그러나 15kHz 이상에서는 경도 및 밀착력 그리고 우선방위가 감소하였는데 주파수 증가에 따른 플라즈마 밀도증가 및 이에 의한 열적효과에 기인한다고 생각되나 여기에 대한 더 많은 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

펄스형 DC PACVD 방법으로 실험계획법을 이용하여 TiN박막을 증착시켰을 때 TiN 박막의 경도 및 밀착력에 주로 기여하는 인자를 알아보고 이러한 기여인자와 박막의 미세구조 변화와의 상호관련성을 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 실험계획법을 이용하여 TiN 박막을 증착시켰을 때 TiN 박막의 경도 및 밀착력에 가장 크게 영향을 미치는 인자는 펄스 유지시간 비, 펄스주파수 순으로 나타났다.

2) 펄스 유지시간 비, 펄스주파수의 변화에 따른 TiN 박막의 우선성장 방위는 (200)면으로 나타났다으며, (200)면 우선성장방위가 잘 발달할수록 경도 및 밀착력이 증가하였다.

3) SEM 사진 분석결과 펄스 유지시간 비, 펄스주파수에 따라 표면형상은 모두 dome형 형상을, 파단면은 주상정 조직을 나타내었으며, 결정립의 크기가 크고 단면 주상정 조직이 잘 발달할수록 경도 및 밀착력은 증가하였다.

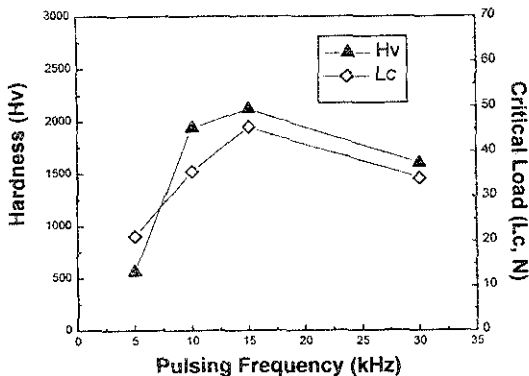


Fig. 8. Effect of pulsing frequency on hardness and adhesion of TiN thin films.

4) 이상의 고찰로부터 본 연구에서 사용한 펄스형 DC PACVD 방법에서는 펄스 유지시간 비, 펄스주파수의 공정인자들이 TiN박막의 경도와 밀착력에 절대적으로 영향을 미쳤는데, (200) 우선성장방위와 주상정 조직이 잘 발달할수록 그리고 dome형 결정립이 클수록 경도 및 밀착력이 향상되는 것을 알 수 있었다.

그러나 플라즈마 및 공정변수변화에 기인된 플라즈마 에너지상태, 밀도변화 및 충돌에너지 변화가 미세조직, 경도, 밀착력에 미치는 영향과 처리 온도로부터 냉각에 의해 발생하는 잔류응력, 잔류응력과 박막의 두께, 그리고 증착중의 모재 온도 변화, 변질층의 생성등에 대한 더 많은 연구가 필요하다.

### 참 고 문 헌

1. L. E. Murr, Thin Solid Films, 64. (1979) 77
2. J. E. Sundgren and H. T. G. Hentzell, J. Vac, Sci, Technol., A4(5) (1986) 2259
3. J. M. Molarius and A. S. Korhonen, J. Vac. Technol. A3(6) (1985) 2419
4. K. T. Rie and J. Whole, DMG Information gesellschaft, Werlag Vol. 1 (1989) 45
5. K. T. Rie, St. Eisenberg and A. Gebauer, DMG Information gesellschaft, Werlag Vol. 1 (1989) 125
6. J. Michalski and T. Wierzchon, Mater. Sci. Eng., A140. (1991) 499
7. S. Aisenberg and U. Chablt, J. Aappl. Phys. 42 (1971) 2953
8. D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, Surface and Coatings Technol. 37 (1989) 111.
9. J. A. Thornton : Annu. Rev. Mater. Sci, 7 (1977) 239.
10. D. T. Quinto, George J. wolfe, Prem C. Jindal, Met. (1969) 83
11. 三通健一, 石神逸男, J. Japan Inst, Metals, Vol. 59, No. 3. (1995), 303
12. A. Gittis and D. Dobrey, Thin Solid Films, 130 (1985) 335.
13. 오운철, 스퍼터링에 의해 증착된 TiN박막의 우선방위, 포항공과대학 대학원 박사학위논문 (1993)
14. 염봉진, 고선우, 김성준, 제품 및 공정설계를 위한 다구치 방법, 경영과학 제7권 p3-21 (1990)
15. 김호성, 양순식 외, "강건설계를 이용한 품질공학", 민영사 (1992)
16. 박성현, "품질공학", 민영사 (1993)