

<연구논문>

## TiC와 TiN 박막의 열처리 효과

홍치유 · 강태원 · 정천기

동국대학교 이과대학 물리학과, 서울 100-715  
(1991년 12월 19일 접수)

### Annealing Effects on TiC and TiN Thin Films

Chi You Hong, Tae Won Kang and Cheon Kee Chung

Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea  
(Received December 19, 1991)

**요 약**—반응성 RF 스파타 증착법으로 스테인레스 스틸 기판 위에 TiC 박막과 TiN 박막을 증착하였다. 스파타기체로 Ar를, 반응기체로 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 기체를 사용하였다. 박막의 증착율은 RF 출력증가에 따라 선형적으로 증가하였으며 스파타기체에 대한 반응 기체의 분압비 증가에 따라 급격하게 감소하였다. 박막의 성분은 TiC 박막의 경우 분압비 0.03에서, TiN 박막의 경우 분압비 0.05에서 stoichiometric한 성분이 된다. 이 TiC, TiN 박막의 morphology와 미세구조 및 계면을 AES, SEM, 그리고 TEM으로 조사하였다. 또한 N<sup>+</sup> 이온을 주입하여 N<sup>+</sup> 이온 주입효과와 열처리 효과도 조사하였다.

**Abstract**—TiC and TiN layers were deposited on the stainless steel substrate by the reactive RF sputtering. Ar was used for sputtering gas and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were used for reaction gas. Deposition rate increased linearly to the applied RF power, and decreased as the partial pressure ratio of sputter gas to reactive gas increased. The thin layers were stoichiometric at the partial pressure ratio of 0.03 for TiC and at partial pressure ratio of 0.05 for TiN. The morphologies and structures of the thin layers were investigated by AES, SEM and TEM. In addition, N<sup>+</sup> ion was implanted to TiC and the resulting influence on the film and annealing effects were also examined.

### 1. 서 론

극히 얇은 피복재료를 이용하여 모재를 열이나 산 또는 마모로부터 보호하려는 보호 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 이러한 보호 박막 중 탄화물과 질화물은 내마모성, 내식성이 우수하여 절삭 용구에 피복하여 절삭성을 향상시키거나 절삭공구의 수명을 수배 향상시킬 수 있다[2]. 또한 플라즈마 방전 등에 의한 핵융합로 제1차 단벽의 부식을 보

호하기 위한 보호 박막의 개발이 요구되었고 이에 적합한 물질로서 낮은 원자 번호를 갖는 탄화물, 질화물, 붕소화합물이 고려되었다[3]. 특히 TiN과 TiC 박막은 용점과 경도가 매우 높아 보호 박막에 부합하는 물질로 폭넓게 연구되고 있다[4].

한편 이러한 박막의 증착법은 크게 화학적 방법과 물리적 방법으로 나누어 진다. 화학적 증착법(chemical vapor deposition)[5,6]은 모재를 고온으로 가열하기 때문에 모재의 변형을 가져오며 또한 고온에서 증착된 보호 박막을 상온으로 냉각하였을 때 변형이 일어나기도 하여 보다 낮은 기판온도에서 증착하는

\* 이 논문은 1986년도 교육부 대학부설연구소 지원 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

물리적 증착법인 PVD(physical vapor deposition)법이 더욱 각광받고 있다[7]. PVD법 중 반응기체를 사용하여 금속화합물을 만드는 기술로는 ARE(activated reactive evaporation)[8], RIP(reactive ion plating)[9], 반응성 ion sputtering법[10] 등이 있다.

현재 보호 박막인 TiN 또는 TiC 박막을 증착하는 증착 방법이나 또한 박막 증착 변수에 따른 증착 박막의 물성 변화 등에 따른 연구는[11] 많이 보고되고 있으나 실제 보호 박막의 사용시 문제가 되는 고온 가열에서 생기는 박막의 성능저하, 모재와 박막 계면에서의 확산현상, 그리고 보호 박막이 모재로부터 떨어져 나가는 현상 등에 대한 연구는 그리 많지 않다.

이에 본 연구에서는 증착율을 크게하고 반응 기체와의 반응성을 극대화시킨 반응성 magnetron RF 스퍼터링 증착법으로 스테인레스 스틸 기판 위에 TiC 및 TiN 박막을 증착하여 RF 출력 및 분압비 변화에 따른 박막의 구성성분, 결정성, morphology를 조사함은 물론 AES 분석을 통하여 TiC, TiN 박막의 결정 상태를 정밀 조사하였다. 또한 보호 박막과 모재의 상호혼합을 방지, 개선하기 위한 한 방법으로  $N^+$  이온을 주입하여  $N^+$  이온 주입 효과에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 TiC 및 TiN 박막을 증착하기 위해 사용한 장치는 RF sputtering system(CVC Co. CMV-65)이며 장치의 개요는 그림 1과 같다. 표적은 직경 8인치인 Ti판(99.9%)를 사용하였으며 기판은 회전판 위에 설치되어 있으며 할로겐 램프로 가열할 수 있는 등 여러 증착조건에서 박막을 증착할 수 있다. 플라즈마가 발생하는 표적과 기판사이의 거리는 13cm이며 두 전극 사이에 인가되는 RF 출력은 최대 3kW로 tuning 장치를 사용하여 RF 출력을 조절하였다.

실험에 사용된 기체는 Ar(99.999%),  $N_2$ (99.999%) 및  $C_2H_2$ (99.99%) 기체이다. 스퍼터기체로 Ar 기체를, 반응기체로  $N_2$ 와  $C_2H_2$  기체를 사용하였다. 이들 기체는 중간 혼합기에서 분압비 별로 혼합되며 스퍼터 장치에 부착된 penning 진공계(GDT-450)로 진공도를 측정하면서 needle 밸브로 기체 유입량을 조절하였다. 한편 TiC 및 TiN 박막의 증착에 사용된 기판은 스테인레스 스틸 304이다. 두께 1mm인 스테인레스

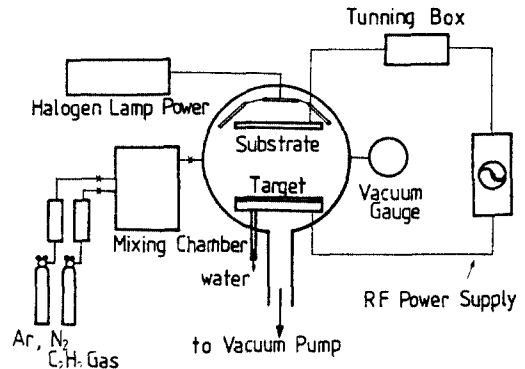


Fig. .1 A schematic diagram of the reactive RF sputtering system.

스틸기판을 가로 8mm 세로 8mm 크기로 절단한 후 알루미늄(1 $\mu$ m)로 연마하고 표면의 유기물을 제거하기 위해 trichloroethylene에 1분간 담근 다음 증류수로 세척하였다. 그 후 아세톤으로 15분간 초음파 세척하고 에탄올에서 15분간 세척한 후 최종적으로 증류수로 세척하여 기판으로 사용하였다.

반응성 RF 스퍼터 증착법으로 박막 특성에 영향을 주는 변수는 많지만 본 실험에 사용한 박막의 증착 과정은 우선 기판을 스퍼터 챔버에 넣고  $1 \times 10^{-6}$  Torr의 진공도를 만든 후 할로겐 램프로 기판을 200 $^{\circ}$ C로 상승시킨 다음 스퍼터 챔버에 혼합기체를 유입시켜 3mTorr의 진공도를 유지하도록 needle 밸브를 조절하고 RF 출력을 서서히 증가시켜 600W에서 스퍼터하였다. 이 때 스퍼터 초기에 표적표면을 불순물을 제거하고 방전의 불안정에 의한 영향을 줄이기 위하여 약 10분간 표적을 스퍼터해 낸 후 안정된 상태에서 박막을 증착하였다.

## 3. 실험결과 및 논의

### 3.1. 반응성 RF 스퍼터증착변수에 따른 박막증착률 변화

플라즈마 형성은 인가되는 RF 출력과 표적과 기판과의 간격 및 크기에 밀접한 관계를 갖고 있다[5]. 표적과 각 기판 사이에 간격은 13cm이며 진공도는 3mTorr로 유지하고 TiC의 경우 Ar과  $C_2H_2$ 의 분압비( $C_2H_2/Ar$ )는 0.03으로, TiN의 경우 Ar과  $N_2$ 의 분압비( $N_2/Ar$ )를 0.05로 고정시킨 후 RF 출력만을 서서히 증가시킬 때 약 400W에서 플라즈마가 생겨 표적물

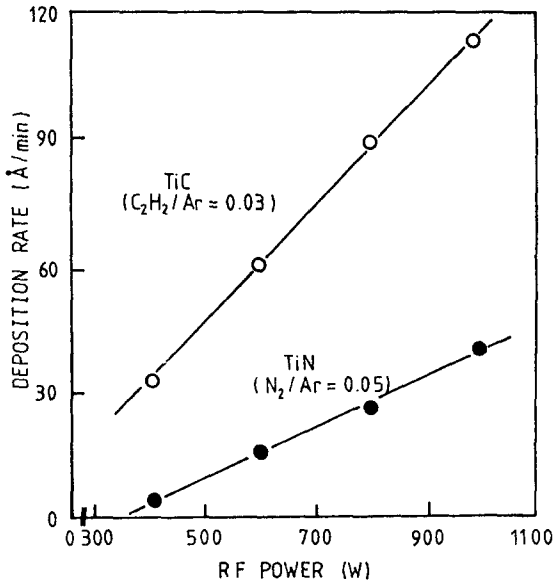


Fig. 2. Deposition rate as a function of the RF power.

질이 스퍼터되기 시작하였다. RF 출력을 400 W에서 1 kW까지 변화시킬 때 TiN과 TiC 박막의 증가율 변화는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 RF 출력증가에 따라 TiC 및 TiN 박막의 증착율은 선형적으로 증가한다. 이것은 RF 출력증가에 따라 스퍼터시키는 이온수와 이온의 에너지가 증가하여 스퍼터율을 크게 하기 때문이라고 생각된다.

한편, TiC 박막 증착의 경우 RF 출력을 650 W, TiN 박막 증착의 경우 RF 출력을 800 W로 유지하고 Ar 기체에 대한 반응기체 분압비를 0.01에서 0.06까지 변화시킬 때 TiC 박막과 TiN 박막의 증착율의 변화를 보인 것이 Fig. 3이다. TiC 박막의 증착율은 분압비 0.04에서부터 TiN 박막의 증착율은 0.03에서부터 급격히 감소하기 시작한다. 이와 관련하여 분압비 증가에 따른 증착율의 감소경향에 대해 N<sub>2</sub> 분압을 10<sup>-5</sup>에서 10<sup>-3</sup> mTorr까지 변화시킬 때 TiN 박막의 증착율이 급격히 감소하는 구간이 있음을 보고한 Bucher [12]의 결과와 N<sub>2</sub> 기체의 경우 0.1 mole% 구간에서, CH<sub>4</sub> 기체인 경우 2~20 mole% 구간에서 증착율이 급격히 감소한다고 Sundgren[5, 13]이 보고한 결과와 일치한다. 이러한 감소현상은 반응 기체량이 많아짐에 따라 표적표면에서 표적물질인 Ti 원자와 반응기체와 화합물을 형성하기 때문에 Ar 이온에 의한 스퍼터율이 감소하게 되는 것으로 설명될 수 있으며

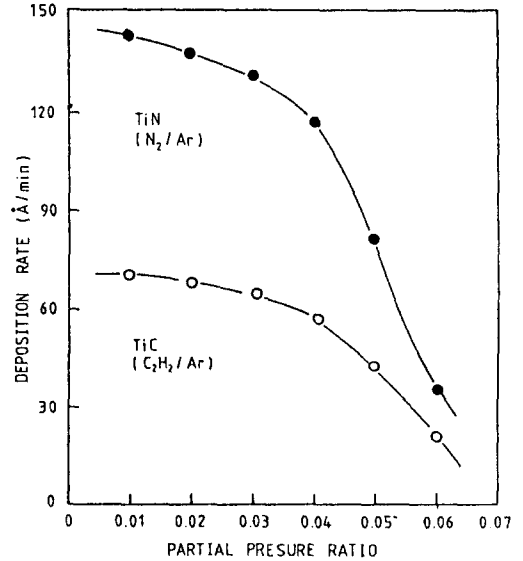


Fig. 3. Deposition rate as a function of the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> partial pressure for argon pressure.

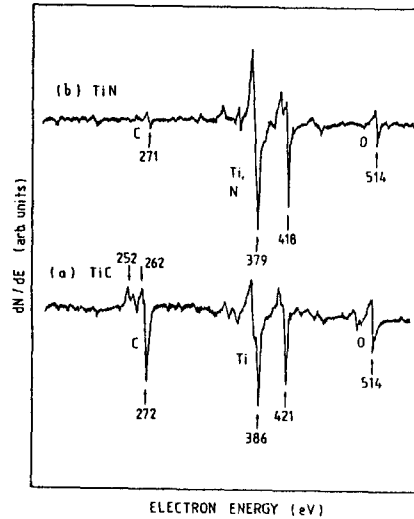


Fig. 4. AES spectra of the TiC and TiN thin films.

이와 같은 현상을 선택적 스퍼터라고 한다. 또 다른 이유로는 스퍼터 이론에 의하면 표면에서 1, 2층의 원자가 주로 스퍼터되기 때문에 Ti 표면에 화합물이 형성되면 상대적으로 Ti의 스퍼터율이 감소하는 것으로 설명된다.

### 3.2. TiC 및 TiN 박막의 성분분석

Fig. 4(a)는 RF 출력 600 W, 총압 3 mTorr, Ar 기

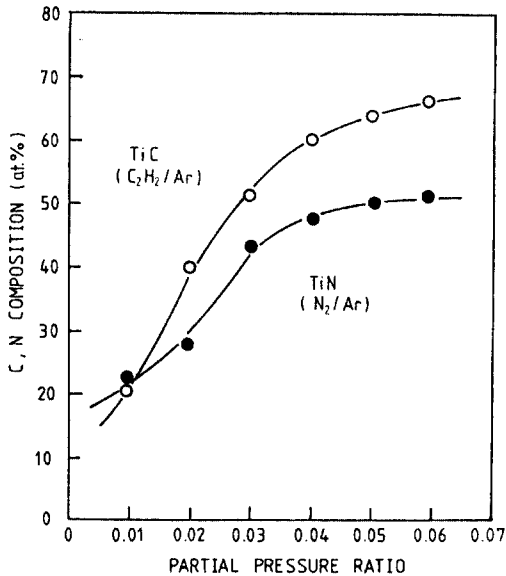


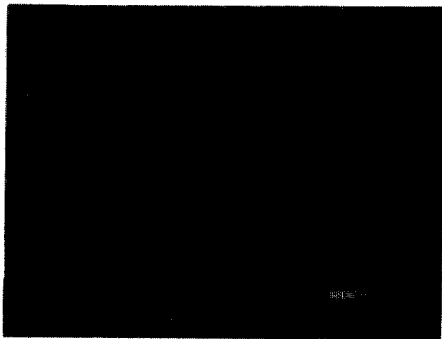
Fig. 5. Composition of the TiC and TiN thin films as a function of the partial pressure.

체에 대한 반응기체 분압비 0.03에서 증착한 시료를 3 keV, 18 mA의 Ar<sup>+</sup> 이온으로 20분간 스퍼터한 후의 AES(Auger electron spectroscopy) 측정결과이다. 우선 스퍼터되기 전 표면에서는 272 eV에서 KLL 탄소피크, 386 eV에서 LMM Ti피크, 514 eV에서 KLL 산소피크가 나타나고 있으며 스퍼터 시간에 따라 514 eV의 산소피크는 급격히 감소하며 272 eV의 탄소피크의 모양도 변화한다. 이러한 탄소의 AES 스펙트럼 모양으로부터 즉 272 eV의 -피크값에 대한 262 eV의 +피크값의 비대칭율로부터 탄소의 결합상태를 알 수 있다[14]. 여기서 탄소에 대한 +피크들(252 eV와

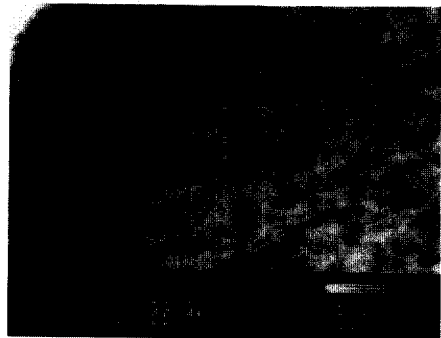
262 eV)은 탄화성과 분자성 탄소의 혼합상태를 나타낸다.

한편 RF 출력 800 W, 총압 3 mTorr, 분압비 0.05에서 증착한 TiN 박막에 대한 AES 결과가 Fig. 4(b)이다. 표면에서의 AES 스펙트럼은 271 eV에서 탄소피크, 514 eV에서 KLL 산소피크가 보였으며 Ti의 LMM피크와 N의 KLL피크는 379 eV와 418 eV에서 중복되어 나타난다. 중복된 Ti와 N의 AES 스펙트럼은 418 eV의 Ti + 피크값에 대한 -피크값인 비대칭율을 정의하여 순수 Ti의 379 eV의 피크값과 418 eV의 +피크값, -피크값의 관계에서 TiN 박막의 Ti와 N의 성분비를 결정하였다[14].

TiC와 TiN 박막의 조성비도 반응기체의 분압비에 크게 영향을 받는다. TiC의 경우에는 RF 출력 600 W, 총 기체진공도 3 mTorr에서 Ar기체에 대한 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 분압비를 0.01에서 0.06까지 변화시켜 가며 TiC 박막을 성장시켰으며, TiN의 경우에는 RF 출력 800 W, 총진공도 3 mTorr에서 Ar 기체에 대한 N<sub>2</sub> 분압비를 0.01에서 0.06까지 변화시켜 가며 TiN 박막을 성장시켰다. 이 박막들을 AES로 조사하여 분압비 변화에 따른 C와 N의 조성비를 조사한 것이 Fig. 5이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 TiC 박막의 C 성분은 분압비 0.02와 0.04 사이에서, TiN 박막은 0.05에서 stoichiometric함을 보여 주고 있다. TiN 박막의 경우 Ti와 N의 조성비는 TiN 박막의 색으로 추정할 수 있다. TiN<sub>x</sub> 박막은 x값 증가에 따라 옅은 금색(x<0.8), 금색(0.8<x<1.0), 어두운 금색(1.0<x<1.2), 갈색(x>1.2)으로 변한다[15]. 본 실험에서는 분압비 0.05에서 TiN 박막의 색깔은 금색이 되며 TiN 박막은



(a)



(b)

Photo. 1. Transmission electron micrographs for (a) TiC and (b) TiN thin films.

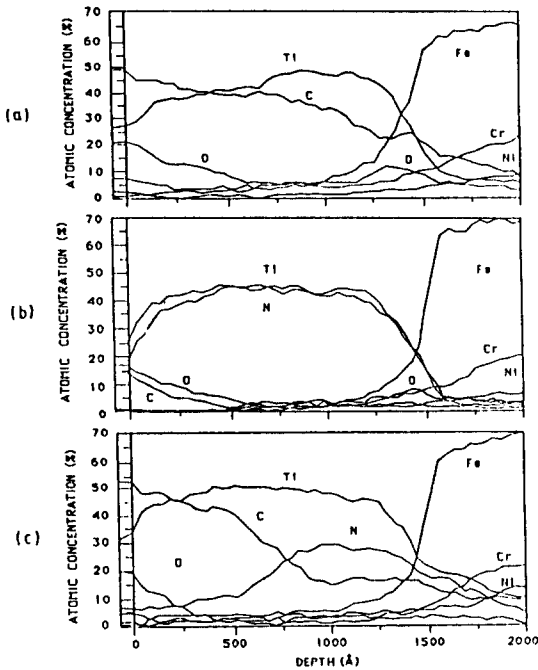


Fig. 6. AES depth profile: (a) TiC thin film, (b) TiN thin film, (c)  $N^+$  ion implanted TiC.

stoichiometric한 성분을 갖는다. 이와 관련하여  $CH_4$ 의 분압이  $10^{-4}$  Torr에서 stoichiometric한 구성을 이룬다고 보고한 Yamashina[16]의 결과와 1 mole%와 10 mole% 사이에서 성분비 급격히 변한다는 Sundgren[17]의 결과와 일치함을 알 수 있다.

### 3.3. 박막의 morphology와 미세구조

TiC, TiN 박막의 morphology와 미세구조를 SEM과 TEM으로 조사하였다. SEM 측정결과 이들 TiC, TiN 박막의 morphology는 진공도와 녹는 온도에 따라 분류한 Movchem과 Denshishim의 박막분류도나 이를 수정한 Thornton의 박막분류도의 제 1 영역에 속하였다[18]. 좀 더 자세히 morphology를 조사하기 위해 TEM을 조사한 결과가 사진 1이다. TiC, TiN 박막 모두 grain 크기는 15 nm로 작음을 알 수 있다.

### 3.4. TiC, TiN 박막의 열처리효과 및 $N^+$ 주입 효과

스테인레스 스틸기판에 1200 Å의 TiC, TiN 박막을 증착한 후  $N_2$  기체 분위기에서 1000°C에서 10분간

열처리한 시료를 AES로 깊이에 따른 성분변화를 조사하였다. Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 TiC 박막의 경우 C의 내부 확산이 일어남을 보여주고 있고 스테인레스 스틸 성분인 Fe, Cr, Ni의 외부확산이 상당히 진행되었음을 보여주고 있고 또한 표면에서 산소의 내부확산이 매우 큼을 보이고 있다.

한편 TiN 박막의 열처리 경우 산소의 내부확산은 TiC 박막의 열처리 경우와 비슷하지만 기판 물질의 외부확산 현상은 현저히 줄어들었음을 알 수 있다. 즉 TiN 박막의 경우 TiC 박막의 경우보다 기판과의 상호혼합 현상이 더 억제됨을 알 수 있다. 하지만 TiC, TiN 박막의 열처리는 이들 박막의 정도감소나 기판과의 부착력감소를 가져오는 것으로 알려져 있는데 Fig. 6(b)에서 열처리후 산소가 표면으로부터 내부확산되듯 계면에 존재하는 산소 또한 확산하여 부착력에 영향을 줄 것이다. 따라서 스테인레스 스틸에 증착된 TiC 박막에  $N^+$  이온을 주입하여 기판과 박막과의 계면에 TiN층을 형성하고 또한 기판에 질화막을 형성시켜 계면특성을 개선하고자 하였다. Fig. 6(c)는  $N^+$  이온을 75 keV,  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 로 주입하고 1000°C에서 10분간 열처리한 시료의 깊이에 따른 AES 스펙트럼이다. 그림에서 보듯 기판물질의 외부확산과 C의 내부확산은 TiC 박막의 경우보다 현저히 줄어들었다. 따라서  $N^+$  이온주입으로 계면의 특성을 변화시킬 수 있으며 또한 개선시킬 수 있다.

## 4. 결 론

스테인레스 스틸기판 위에 반응성 RF 스퍼터 증착법으로 TiC와 TiN 박막을 증착하여 이들 박막의 증착특성 및 조성비를 조사하고 열처리효과 및  $N^+$  이온 주입효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Ti표적과 기판사이에 인가되는 RF 출력을 400 W에서 1 kW까지 증가시킬 때 박막의 증착율은 선형적으로 증가한다. 또한 스퍼터기체 Ar에 대한 반응기체  $C_2H_2$  또는  $N_2$ 의 분압비를 0.01에서 0.06까지 증가시킬 때 증착율은 점차 감소하고 TiC 박막의 경우 분압비 0.03에서, TiN 박막의 경우 0.05에서 stoichiometric한 성분을 이룬다.

2. TiC와 TiN 박막의 깊이에 따른 성분을 AES로 분석한 결과 TiC 박막의 경우 222 eV의 탄소피크와 386 eV, 421 eV의 티피크로부터 탄화물이 형성되어

있음을 알 수 있었고, TiN 박막의 경우 중첩된 379 eV, 418 eV의 AES 피크로부터 Ti와 N의 성분을 분리하여 TiN 박막의 조성비를 결정할 수 있었다.

3. SEM과 TEM 분석으로부터 TiC, TiN 박막의 morphology는 균일하였고 grain 크기는 15 nm로 매우 작음을 알 수 있었다.

4. 열처리후 TiN 박막은 TiC 박막보다 열적 안정성이 있었으며 TiC 박막에 대한 N<sup>+</sup> 이온의 주입후 열처리한 결과는 N<sup>+</sup> 이온을 주입하지 않은 TiC 보다 안정된 특성을 가졌다.

### 감사의 글

본 연구를 수행하는데 있어 시료 제작에 도움을 주신 중앙대학교 이완호 교수, 최인환 교수에게 감사드리며 이온주입 실험과 TEM 측정 및 분석에 도움을 주신 에너지연구소의 최병호 박사와 전남대학교 이병택 교수에게 감사드립니다.

### 참고문헌

1. R. F. Bunshah, *Deposition Technologies for Films and Coatings*, (Noyes Publications, New Jersey, 1982) Ch.1.
2. M. Milic, M. Milosavjovic and N. Bibic, *Thin Solid Films*, **126**, 319 (1985).
3. W. D. Sproul and R. Rothstein, *Thin Solid Films*, **126**, 257 (1985).
4. T. Shikama, Y. Sakai, M. Fukutomi and M. Okada, *J. Nucl. Mater.*, **133 & 134**, 765 (1985).
5. J. E. Sundgren, B. O. Johansson and S. E. Karlsson, *Thin Solid Films*, **105**, 353 (1983).
6. Duen-Jen Cheng, Wen-Pin Sun and Min-Hsiung Hon, *Thin Solid Films*, **146**, 45 (1987).
7. K. K. Schuegraf, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques* (Noyes Publications, New Jersey, 1988) Ch.1.
8. R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **80**, 225 (1981).
9. M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, *Thin Solid Films*, **120**, 283 (1984).
10. J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Film Processes* (Academic Press, New York, 1987).
11. C. Weissmantel, G. Reisse, H. J. Erler, F. Henny, K. Bewilogua, U. Eberbach and C. Schurer, *Thin Solid Films* **63**, 315 (1979).
12. J. P. Bucher, K. P. Ackermann and F. W. Buscher, *Thin Solid Films*, **122**, 63 (1984).
13. J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128**, 21 (1985).
14. D. A. Baldwin, B. D. Sartwell and I. L. Singer, *Appl. Surf. Sci.*, **25**, 364 (1986).
15. A. Aronson, *Titanium Nitride* (Materials Research Co. International Note, May, 1987).
16. T. Yamashina, H. Aida and O. Kawamoto, *Thin Solid Films*, **108**, 395 (1983).
17. J. E. Sundgren, B. O. Joansson, S. E. Karlsson and H. T. G. Hentzell, *Thin Solid Films*, **105**, 367 (1983).
18. U. Kopacz and H. A. Jehn *Thin Solid Films* **126**, 265 (1985).