

스퍼터링 증착변수에 따른 SKD 61강 기판상 TiN 박막의 증착거동 변화

김상섭 · 임태홍* · 박용범

순천대학교 재료·금속공학과

*생산기술연구원

(1998 3월 5일 접수)

Effects of sputtering conditions on the growth behavior of TiN thin films on SKD 61 steel substrates

Sang-Sub Kim, Tai-Hong Yim* and Yong-Bum Park

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering Sunchon National University

*Korea Institute of Industrial Technology

(Received March 5, 1998)

요 약 - 반응성 스퍼터링 방법을 사용해서 SKD 61 강 기판상에 TiN 박막을 제조하였으며, 다양한 증착조건의 변수에 따른 박막의 증착거동 및 제조된 박막의 물성을 평가하였다. 챔버내의 가스압력 및 RF 인가전압이 높을수록 증착속도는 급격하게 증가하였다. 반면에 혼합가스의 질소함량이 높을수록 증착속도는 감소하였으며, 박막의 표면에 hillock이 발생하였다. 대표적인 증착조건으로 제조된 TiN 박막의 경우 (111) 우선배향성을 보였으며, 비교적 순수한 TiN의 화학양론비를 충족하는 박막임을 알 수 있었다.

Abstract - TiN thin films were deposited on SKD 61 steel substrates by reactive sputtering under various deposition conditions, and subsequently their growth characteristics and properties were studied. Deposition rate was proportionally increased with total gas pressure as well as RF input power, while the increase of nitrogen in the reaction gas induced a significant suppression of deposition rate. The resulted films exhibited hillocks on the surface. The TiN film prepared using a typical deposition condition showed a (111) preferred orientation and maintained the stoichiometry of pure TiN.

1. 서 론

금속재료의 표면특성, 특히 마찰 및 마모특성을 향상시키기 위하여 표면에 다양한 재료의 코팅이 시도되고 있다. 그중에서도 TiN 재료가 가장 주목을 받고 있으며, 실제로 금형 및 공구재료에 적용되어 마찰 및 마모특성을 매우 향상시키는 것으로 알려져 있다[1-4]. 이러한 TiN은 화학적으로 매우 안정할 뿐만 아니라 비교적 낮은 마찰계수를 지니고 있으며 확산층을 억제하는 barrier층으로서의 역할도 매우 우수하다[5].

TiN은 다양한 화학기상증착(CVD)법을 이용하여 박막으로 제조할 수 있으나 일반적으로는 모재의 상변태 혹은 각종 열처리 온도에 근접한 온도범위에서 화학반응을 진행시켜야 하기 때문에 TiN 박막층 형성 후 모재

의 제반물성이 변화하게 되는 약점을 지니고 있다. 한편, 물리기상증착을 활용한 TiN 박막 제조에 관해서는 매우 광범위한 연구가 진행되었다. Grigorov 등은[6] 매우 잘 배향된 TiN 박막을 ion-beam assisted 증착법을 적용하여 제조하였으며, 기판온도에 따라 단결정의 품위에 가깝게 제조할 수 있음을 보고하였다. Goldfarb 등도 [7] 유사한 방법으로 TiN 박막을 제조하여 증착의 여러 변수에 따른 TiN 결정의 결정상수 변화를 조사한 바 있다. Abourayak 등은[8] 고속도 공구강에 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 TiN 및 이와 유사한 복합화합물의 박막을 제조하여 공구강의 물성변화를 조사하였다. 특히 공구강의 하중 및 온도에 따른 수명연장을 조사하였으며, 그 결과 TiN 코팅으로 마찰계수가 현격하게 감소함을 발견하였고, 특별히 마모저항을 증진시키기 위해서는

silver-TiN 코팅이 매우 유리함을 보고하였다. 또한 Rutherford는[9] M2 공구강의 마모특성을 향상시키기 위하여 TiN 박막을 진공증착(vacuum evaporation) 및 스퍼터링으로 제조하여 미소 마멸 및 내식실험을 행하였으며, TiN 박막이 양질의 보호피막을 형성하여 공구강의 내구수명을 매우 증진시킴을 보고하였다. 이러한 일련의 연구와 병행하여 최근에는 TiN 단일 박막이 아니라 다층박막(multilayer)을 형성하여 표면 성질을 더욱 향상시키고자 하는 연구도 진행되고 있다[10-12].

본 연구에서는 다양한 물리기상증착법중에서 가장 보편적이면서 경제성 측면에서 유리한 스퍼터링 증착법 특히, 반응성 스퍼터링(reactive sputtering)을 활용하여 단조용 금형재료로 사용되고 있는 SKD 61종 강에 TiN을 박막으로 제조하여 스퍼터링의 여러 증착조건에 따른 박막의 성장거동을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 기판준비

기판으로는 SKD 61종 강을 사용하였고 본 실험을 위하여 시편의 크기를 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ 가 되도록 절단한 다음, SiC 사포 200, 600, 800, 1000, 1200의 순서로 표면을 연마한 후 유기물, 기름 등의 제거를 위해 trichloroethylene, acetone, methanol 용매를 사용하여 10분간 초음파 세척을 하였다.

2.2 박막증착

본 연구에서의 TiN 박막제조는 반응성 스퍼터링 방법으로 제조하였으며, 스퍼터링의 제반 변수들을 Table 1에 정리하였다. 타겟은 Ti 금속을 사용하였으며, 챔버 내의 기저압력(base pressure)이 10^{-6} torr 이하에 도달한 다음 아르곤 및 질소 가스를 MFC(mass flow controller)

Table 1. Summary of sputtering conditions employed in this experiment for the preparation of TiN thin films

rf power	10 W-30 W
flow rate of Ar+N ₂	total 10 sccm
gas composition	Ar/N ₂ = 80/20
working pressure	1.0×10^{-2} torr- 5.0×10^{-2} torr
substrate temperature	300°C
target	Ti metal
target size	50 mm
target to substrate distance	80 mm
deposition time	120 min

를 이용하여 연속적으로 챔버내에 주입하여 챔버내의 압력을 조절하였다. 한편, 타겟의 청정 및 플라즈마의 안정화를 위해서 10분 정도 타겟을 presputtering한 다음 셔터를 열어 박막증착을 시작하였다. 박막증착은 2시간 동안 실시하였으며, 증착이 완료된 다음에는 즉시 RF 전원 및 가스공급을 차단하고, 동시에 기판가열부에 공급되는 전원을 차단하여 상온까지 냉각시켰다.

2.3 박막분석

증착된 박막의 상을 분석하기 위하여 X선 회절분석기(Rigaku, D/Max3B)를 이용하였고 이를 통하여 TiN상의 생성여부를 확인하였다. 박막의 두께는 α -step을 사용하여 측정하였고, 측정된 두께를 박막증착 시간으로 나누어 평균 증착속도를 계산하였다. 박막의 표면 미세구조 및 단면 미세구조를 관찰하기 위하여 표면을 Au 코팅처리한 다음 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM Hitachi, S-570)을 이용하여 20 kV의 가속전압하에서 관찰하였다. 한편 박막의 조성은 AES (Auger electron spectroscopy, Perkin Elmer AES 510)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착변수에 따른 증착특성의 변화

Fig. 1은 기판온도를 300°C, input power 10 W, 가스 조성을 각각 Ar/N₂ = 80/20로 증착조건을 고정하고서 챔

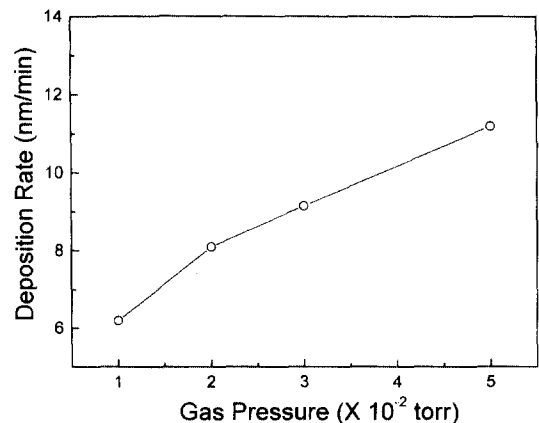


Fig. 1. Deposition rate of TiN thin films as a function of total gas pressure. (Other deposition conditions were substrate temperature: 300°C, gas composition: Ar/N₂ = 80/20, input RF power: 10 W).

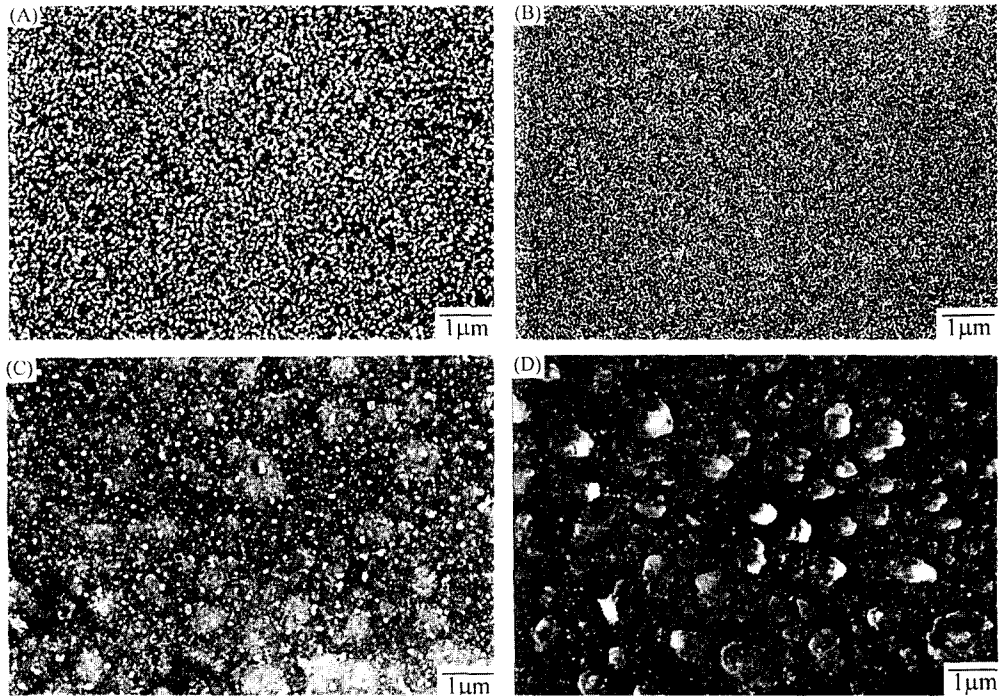


Fig. 2. Scanning electron micrographs of TiN films deposited at various gas pressures, (A) 10 mTorr, (B) 20 mTorr, (C) 30 mTorr, (D) 50 mTorr. (Other deposition conditions were substrate temperature: 300°C, gas composition: Ar/N₂ = 80/20, input RF power: 10 W).

버내의 총 가스압력을 변화시킨 경우 TiN 박막의 증착 속도의 변화를 나타낸 것이다. 증착된 박막의 두께는 가스압력이 10, 20, 30, 50 mTorr에서 각각 740, 970, 1,120, 1,320 nm였으며, 가스압력이 높을수록 증착속도가 증가함을 알 수 있다. 이는 본 실험조건인 가스압력 범위에서는 가스압력이 높을수록 타겟에 도달되는 Ar 이온입자의 양이 많아져서 Ti 타겟으로부터 보다 많은 양의 입자가 스퍼터(sputter)되어 나온다는 것을 의미한다. 한편 가스압력이 높을수록 평균자유행로(mean free path)가 짧아지기 때문에 타겟에서 스퍼터된 입자가 기판에 도달하는 동안 기체와의 충돌횟수가 많아져서 스퍼터되는 순간의 운동에너지를 많이 잃게 된 채로 기판에 도달하게 되어 TiN 코팅층의 결정성 측면에서는 다소 불리하리라고 예상된다[13].

가스압력의 변화에 따라 증착된 박막의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 가스압력이 10 mTorr일 경우에는 매우 미세한 입자가 표면에 형성되었으며, 전체적으로 평활한 표면특성을 보인다. 20 mTorr일 경우 표면에 형성된 입자의 크기가 더욱 감소하였으며, 가스압력이 더

욱 증가함에 따라 미세한 입자 이외에 μm 단위의 hillock이 형성되었다. 한편, 50 mTorr의 가스압력에서는 미세한 입자는 관찰되지 않으며 다소 거친 표면 형상 및 상대적으로 조대한 입자가 표면에 형성되었다. 조대한 입자는 대체로 기판온도가 고온이거나 도달하는 입자의 에너지가 큰 경우 발생하고 기판의 온도가 낮거나 입사되는 원자의 에너지가 낮을 때 원자이동도의 감소로 인하여 미세한 입자가 관찰되는 것이 일반적인 현상이다. 입사되는 원자의 에너지는 챔버내의 가스압력에 따른 평균자유행로로 예측할 수 있는데, 평균자유행로는 10 mTorr일 경우 약 0.5 cm이고, 50 mTorr일 경우는 약 0.1 cm이므로 본 실험의 기판과 타겟의 거리가 8 cm인 것을 감안하면 챔버내의 압력차이에 따라 기판에 도달하는 입사원자의 에너지 차이는 크지 않을 것으로 사료된다. 따라서 가스압력이 증가함에 따라 조대한 입자가 관찰되는 Fig. 2의 결과는 동일한 기판온도임을 고려하면 입사원자의 이동도 차이에 의한 것은 아니고 다른 인자에 의한 것으로 여겨지며, 이에 대한 자세한 연구가 추후 요구된다.

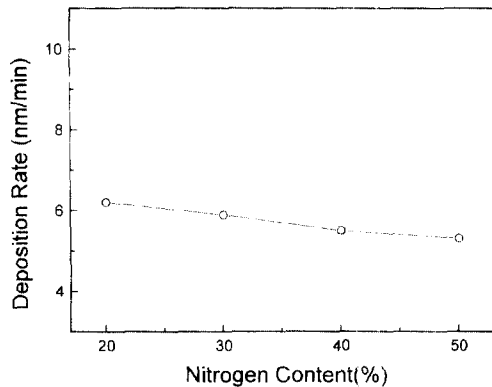


Fig. 3. Deposition rate of TiN thin films as a function of gas composition (Other deposition conditions were substrate temperature: 300°C, input RF power: 10 W, gas pressure: 10 mTorr).

Fig. 3은 기관온도를 300°C, input power를 10 W 및 총 가스압력을 10 mTorr로 고정하고서 아르곤과 질소의 가스조성을 변화시켰을 때 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 증착된 박막의 두께는 질소의 함량이 20, 30, 40, 50%에서 각각 740, 708, 660, 640 nm였으며, 아르곤

가스의 함량이 낮을수록 즉, 질소혼입량이 증가할수록 증착속도가 다소 감소함을 알 수 있다. 이는 질소 음이온의 resputtering 효과[14, 15], 질소 음이온의 존재로 인한 음극 self-bias 전압의 감소 효과[16] 등의 영향도 일부 있으리라 여겨지나, 질소에 비하여 아르곤의 sputter yield가 높기 때문에 아르곤 함량이 높으면 증착속도가 증가하는 것이 주된 요인으로 판단된다.

Fig. 4는 가스조성을 달리하여 제조된 TiN 박막의 미세구조를 나타낸 것으로 전체적으로 가스조성에 관계없이 유사한 미세구조를 보여주고 있으며, 다만 질소의 함량이 높을수록 표면에 hillock이 많이 존재함을 알 수 있다. 일반적으로 hillock은 연성이 크고 용점이 낮은 재료의 박막증착 공정에서 기관과 박막의 열팽창계수 차이로 인한 응력 및 증착과정에서 발생할 수 있는 내부응력이 박막에 압축응력으로 작용할 때 발생된다. 즉 박막 내부에 축적된 압축응력을 해소하기 위한 방편으로 박막층이 성장하면서 응력유기확산(stress induced diffusion)에 의해 도달되는 입자가 박막층 표면의 수직방향으로 이동하게 됨으로서 hillock이 발달하게 된다[17]. 그러나 이러한 일반적인 hillock 생성 원인을 본 시스템에 적용

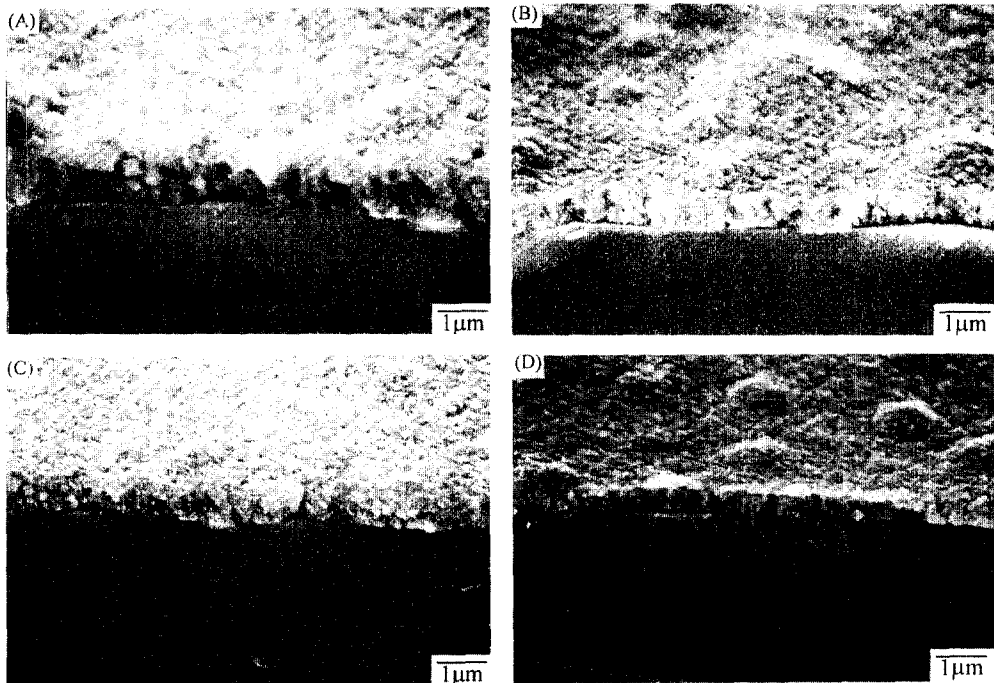


Fig. 4. Scanning electron micrographs of TiN films deposited at various gas compositions, (A) Ar/N₂ = 80/20, (B) Ar/N₂ = 70/30, (C) Ar/N₂ = 60/40, (D) Ar/N₂ = 80/20. (Other deposition conditions were substrate temperature: 300°C, input RF power: 10 W, gas pressure: 10 mTorr).

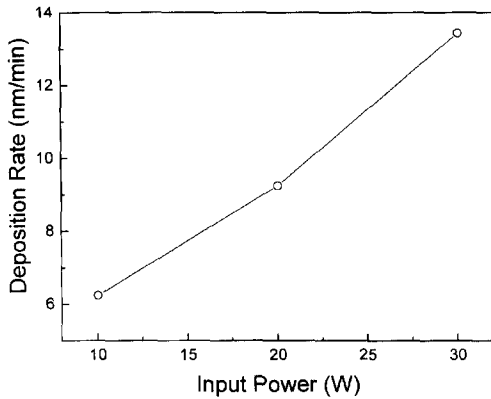


Fig. 5. Deposition rate of TiN thin films as a function of RF input power. (Other deposition conditions were substrate temperature: 300°C, gas composition: Ar/N₂=80/20, gas pressure: 10 mTorr).

하기에는 무리가 있다. 즉 질소 음이온의 bombarding에 의한 내부응력 증가 및 SKD 61강과 TiN 박막의 열팽창 계수 차이로 야기된 압축응력은 본 실험의 증착조건을 고려할 때 그리 심각하지 않으리라 판단되며, 이로 인해 TiN과 같은 고용점, 고경도의 물질에서 hillock이 발생한다고 보기에는 어렵기 때문이다. 따라서 박막과 기판의 점착(adhesion)이 좋지 않아 hillock 형상의 표면이 관찰되는 것으로 사료되나 보다 자세한 연구가 추후 필요할 것으로 판단된다.

기판온도를 300°C, 가스조성을 Ar/N₂=80/20, 총 가스압력을 10 mTorr로 증착변수를 고정시킨 다음 RF input power를 변화시켰을 때의 증착속도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. RF input power가 10, 20, 30 W에서 박막두께는 각각 740, 1,110, 1,620 nm였으며, RF input power가 증가할수록 증착속도가 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 RF power가 클수록 음극의 self-bias 전압이 증가하여 타겟에 충돌하는 이온의 운동에너지가 커지게 되므로 타겟에서 스퍼터되는 양이 많아져서 증착속도가 급격하게 증가하는 것으로 판단된다.

3.2 박막 분석

제조된 TiN 박막중에서 증착속도 및 미세구조를 고려하여 본 실험에서의 증착변수중에서 가장 대표적인 증착조건으로 판단되는 기판온도: 300°C, RF input power: 10 W, 가스압력: 10 mTorr, 가스조성: Ar/N₂=80/20의 조건에서 제조된 TiN 박막의 화학조성 및 결정배향성을 분석하여 본 실험에서 제조된 TiN 박막이 적절한 조성

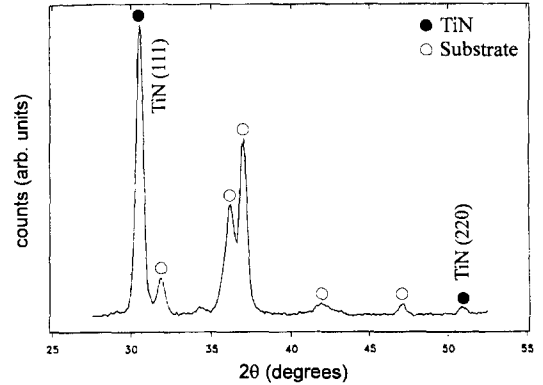


Fig. 6. X-ray θ - 2θ diffraction pattern of the TiN thin film grown on SKD 61 steel substrate. The pattern reveals highly (111) preferred film growth.

및 배향성을 가지는지를 일차적으로 검증하고자 한다. 아래의 모든 분석은 이 조건으로 증착된 TiN 박막에 대한 결과이다.

Fig. 6은 TiN 박막의 x선 회절분석 결과이다. TiN (111) peak의 세기가 가장 강하게 나타나며 TiN(220) peak도 약하게 관찰된다. TiN 박막을 적용한 공구강의 마모저항(wear resistance)이 (111) 우선배향성을 지닌 박막일 경우 가장 큰 값을 보이는 결과를[18] 감안하면 본 실험에서 제조된 TiN박막은 바람직한 배향성을 지니고 있다고 판단된다.

Fig. 7은 TiN 박막의 Auger 분석결과이다. 박막을 100 nm 정도 스퍼터링한 후 Auger 분석한 결과인데, 그림에 나타나 있듯이 Ti와 N만으로 구성되어 있고 약간의 O와 C가 함유되어 있음을 알 수 있다. 이러한 O 및 C는

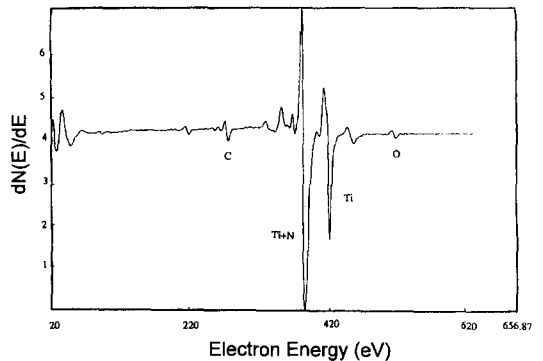


Fig. 7. Auger electron spectroscopy spectrum of the TiN thin film deposited at the following conditions (substrate temperature: 300°C, gas composition: Ar/N₂=80/20, gas pressure: 10 mTorr, RF input power: 10 W).

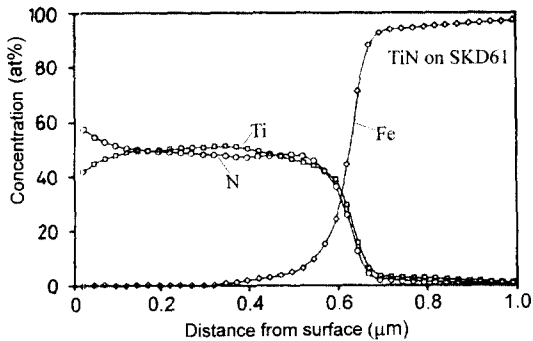


Fig. 8. AES depth profiling of the TiN thin film deposited at the following conditions (substrate temperature: 300°C, gas composition: Ar/N₂ = 80/20, gas pressure: 10 mTorr, RF input power: 10 W).

대부분의 Auger 분석에서 검출되는 원소이므로 TiN 코팅층에 혼입된 불순물이라고 보기 어려우며, 대체로 순수한 TiN 화합물의 박막이 형성되었다고 판단된다.

Fig. 8은 TiN 박막의 깊이 방향으로의 조성분석을 Auger 분석에서 일정량을 스퍼터링하면서 조사한 결과이다. 코팅층의 표면부는 질소가 Ti에 비하여 과잉이나 코팅층 내부에는 TiN의 화학양론비(stoichiometry)를 충족하는 조성비를 지닐 수 있다. 또한 기판온도가 300°C임에도 불구하고 기판의 Fe와 광범위한 상호확산이 발생하였다. 향후 질소분압, RF power, 가스압력 등의 증착변수 변화에 따른 체계적인 분석을 실시하여 증착변수와 박막의 화학조성 및 결정배향성간의 상관관계를 규명하여야 할 것이다.

4. 결 론

반응성 스퍼터링을 이용하여 금형강에 TiN 박막을 제조하는 본 연구로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 챔버내의 총 가스압력이 높을수록 박막증착속도는 비례적으로 증가하였으며, 상대적으로 매우 조대함입자가 박막표면에 형성되었다.

(2) 반응가스에서 아르곤의 함량이 높을수록 증착속도가 비례적으로 증가하였다. 또한 질소의 함량이 높을수록 박막층 표면에 hillock이 많이 발생하였다.

(3) 가스압력 및 가스조성을 고정시켰을 때 RF input power가 증가할수록 TiN 박막의 증착속도가 급격하게 증가하였다.

(4) 대표적인 증착조건인 기판온도: 300°C, RF input

power: 10 W, 가스압력: 10 mTorr, 가스조성: Ar/N₂ = 80/20의 조건에서 제조된 TiN 박막의 경우 (111) 우선배향성을 지녔으며 여타의 불순물이 거의 혼입되지 않은 순수한 Ti-N계 박막으로서 TiN의 화학양론비를 충족하는 조성비를 보였다.

감사의 글

본 연구는 생산기술연구원의 연구비 지원(97년도 공업기반기술과제)으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **107**, 2 (1983).
2. M. Wittmer and H. Melchior, *Thin Solid Films*, **93**, 397 (1982).
3. J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128**, 21 (1985).
4. B. O. Johansson, J. E. Sundgren, J. E. Greene, A. Rockett, and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 303 (1985).
5. A. Armigliato, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 743 (1975).
6. G. I. Grigorov, I. N. Martev, M. V. Stoyanova, J. L. Vighes, and J. P. Langeron, *Thin Solid Films*, **198**, 169 (1991).
7. I. Goldfarb, J. Pelleg, L. Zevin, and N. Croitoru, *Thin Solid Films*, **200**, 117 (1991).
8. K. Abourayak, S. Fayellue, L. Vincent, C. Ribeiro, A. Cavaleiro, and M. T. Vieira, *Surf. Coat. Technol.*, **80**, 171 (1996).
9. K. L. Rutherford, S. J. Bull, E. D. Doyle, and I. M. Hutchings, *Surf. Coat. Technol.*, **80**, 176 (1996).
10. C. Quaeysaegens, M. Kerkhofs, L. M. Stals, and M. Van Stappen, *Surf. Coat. Technol.*, **80**, 181 (1996).
11. Fouad Attar, *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 78 (1996).
12. S. J. Bull and A. M. Jones, *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 173 (1996).
13. R. K. Waits, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 179 (1978).
14. J. L. Vossen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, 12 (1972).
15. R. L. Sandstrom, W. J. Gallagher, T. R. Dinger, and R. H. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 384 (1985).
16. K. Sreenivas, T. S. Rao, A. Mansingh, and S. Chandra, *J. Appl. Phys.*, **57**, 384 (1985).
17. Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition*, McGraw-Hill, New York, p194 (1995).
18. M. Kobayashi and Y. Doi, *Thin Solid Films*, **54**, 67 (1978).