



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2023年 2月
博士學位論文

스퍼터링 TiN 박막의 특성 및
유기박막트랜지스터 전극 응용 연구

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

崔 榮 哲

스퍼터링 TiN 박막의 특성 및 유기박막트랜지스터 전극 응용 연구

A Study on the Characteristics of Sputtered TiN Thin
Film and the Application to Electrodes of Organic Thin
Film Transistor

2023年 2月 24日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

崔 榮 哲

스퍼터링 TiN 박막의 특성 및
유기박막트랜지스터 전극 응용 연구

指導教授 金南勳

이 論文을 工學博士學位 申請 論文으로 提出함.

2022年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

崔榮哲

崔榮哲의 博士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 조 금 배 印

委 員 朝鮮大學校 教授 고 필 주 印

委 員 朝鮮大學校 教授 최 연 옥 印

委 員 朝鮮理工大學校 教授 박 용 섭 印

委 員 朝鮮大學校 教授 김 남 훈 印

2023年 1月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

I. 서론	1
A. 연구의 배경	1
B. 연구의 목적	3
II. 이론적 배경	5
A. 질화티타늄	5
B. 고체윤활	9
C. 티타늄 전극	12
D. 스퍼터링	15
E. 유기박막트랜지스터	18
III. 실험	21
A. 실험 장치 구성	21
B. 실험 방법	23

IV. 결과 및 고찰	26
A. DC 파워별 증착된 TiN 박막의 특성	26
B. N ₂ 반응 가스량 증가에 따른 TiN 박막 특성	42
C. 유기박막트랜지스터 생체전극 응용 연구	57
V. 결론	69

Reference

List of Tables

Table 1. Material Properties of Ti	6
Table 2. Material Properties of TiN	7
Table 3. Process condition #1 for TiN thin films as a change of DC power	24
Table 4. Process condition #2 for TiN thin films as a change of reaction gas flow ratio	24

List of Figures

Fig. 1. Development of flexible nerve electrodes without corrosion in vivo (ETRI)	14
Fig. 2. Incident ions and sputtered particles	16
Fig. 3. The applicable field of organic thin film transistor	19
Fig. 4. Chamber of dual magnetron sputtering apparatus	21
Fig. 5. Schematic diagram of dual magnetron sputtering system	22
Fig. 6. FESEM cross-sectional images of TiN films prepared with the various DC powers	27
Fig. 7. XRD patterns of TiN films fabricated with the various DC powers	29
Fig. 8. Grain size of TiN films fabricated with the various DC powers ..	29
Fig. 9. 3D Surface images of TiN films measured by AFM for the various DC powers	31
Fig. 10. Rms surface roughness values of TiN films as a function of the DC power.	32
Fig. 11. Contact angle images of TiN films prepared with the various DC powers	33
Fig. 12. Change of contact angle value in TiN film as a function of DC power.	34
Fig. 13. Change of hardness and elastic modulus values in TiN film as a function of the DC power	35
Fig. 14. Change of friction coefficient value in TiN film as a function of the DC power	36
Fig. 15. Change of critical load values in TiN film	

as a function of the DC power	37
Fig. 16. Change of resistivity in TiN film as a function of the DC power.	38
Fig. 17. Atomic ratios of Ti and N in TiN films prepared with the increase of DC power	39
Fig. 18. Change of transmittance in TiN film as a function of the DC power	40
Fig. 19. Atomic ratios of Ti and N in TiN films prepared with various N ₂ gas flow rates	43
Fig. 20. FESEM cross-sectional images of TiN films with the various N ₂ gas flow rates	44
Fig. 21. 3D surface images of TiN films prepared with various N ₂ gas flow rates	47
Fig. 22. Change of rms surface roughness in TiN films prepared with various N ₂ gas flow rates	48
Fig. 23. Contact angle images of TiN films prepared with various N ₂ gas flow rates.	49
Fig. 24. Change of contact angle in TiN film as a function of the N ₂ gas flow rates.	50
Fig. 25. Change of hardness and elastic modulus values in TiN film as a function of N ₂ gas flow rate.	51
Fig. 26. Change of friction coefficient value in TiN film as a function of N ₂ gas flow rate	52
Fig. 27. Change of critical load value in TiN film as a function of N ₂ gas flow rates.	54
Fig. 28. The change of resistivity in TiN films prepared with various N ₂ gas flow rates	54

Fig. 29. Transmittance of TiN films prepared with various N ₂ gas flow rates	56
Fig. 30. Fabrication process of organic thin film transistor using TiN electrode	60
Fig. 31. Drawing of organic thin film transistor (OTFT) designed using shadow metal mask	60
Fig. 32. FESEM image of OTFT device fabricated on Si substrate with Ti gate and TiN source/drain electrodes	61
Fig. 33. FESEM cross-section image of OTFT device fabricated with Ti gate and TiN source/drain electrodes	62
Fig. 34. Photograph of OTFT device with Au thin film applied as source/drain	62
Fig. 35. OTFT device using Au thin film as source/drain confirmed by optical microscope	63
Fig. 36. Output characteristic of a organic thin film transistor using Au source/drain electrodes	64
Fig. 37. Transfer characteristic of a organic thin film transistor using Au source/drain electrodes	64
Fig. 38. Photograph of OTFT device with TiN thin film applied as source/drain	65
Fig. 39. OTFT device using TiN thin film as source/drain confirmed by optical microscope	66
Fig. 40. Output characteristic of a organic thin film transistor using TiN source/drain electrodes ; I _{DS} -V _{SD} Output	67
Fig. 41. Transfer characteristic of a organic thin film transistor using TiN source/drain electrodes	67

ABSTRACT

A Study on the Characteristics of Sputtered TiN Thin Film and the Application to Electrodes of Organic Thin Film Transistor

Young-Chul Choi

Advisor : Prof. Nam-Hoon Kim, Ph. D.

Department of Electrical Engineering

Graduate School of Chosun University

TiN thin films have some physical properties such as high hardness, low coefficient of friction, excellent wear resistance, chemical stability, thermal stability and optical transparency. TiN thin films are actively researched and applied in tribology and electronics industries. In order to develop and manufacture biocompatible electrodes with excellent flexibility and electrical conductivity, research on electrodes does not include protective layers and adhesive layers, such as electrically conductive films.

In this thesis, properties of the TiN thin films, which were prepared by using a dual magnetron sputtering, were evaluated and examined. TiN thin films were fabricated with changes of DC power and N₂ reactant gas flow rate, and their structural, surface, tribological, electrical and optical properties were evaluated. As an increase in DC power, the hardness and elastic modulus values increased, and the adhesive strength was excellent. In the surface properties such as surface roughness, the rms surface roughness value showed a

tendency to increase with the increase of DC power. Since the increase in DC power during TiN thin film deposition improves the sputtering effect during thin film deposition, the surface roughness value slightly increased; however, tribological properties such as hardness, elastic modulus, and adhesive properties were all improved by the effect of sputtering ions with high energy. In addition, the increase in surface roughness due to the sputtering effect served to increase the TiN surface energy; thereby reducing the size of the contact angle. Resistivity increased with an increase in DC power. Considering that only the excellent physical properties of the existing TiN thin film were applied, it can be confirmed that the TiN thin film can be used as an electrode of the various electronic devices by the electrical properties measured in this thesis. In case of the Ti thin films prepared by using the dual magnetron sputtering, the hardness, elastic modulus, adhesion, surface roughness, and transmittance values were 11.5 GPa, 103 GPa, 27.5 N, 2.45 nm, and 20%, respectively. TiN thin films prepared as an increase in N₂ reaction gas flow rate, the highest values were 19.2 GPa, 182 GPa, 27.3 N, 1.12 nm, and 85%, respectively. The TiN thin film exhibited excellent hardness, elastic modulus, adhesive strength and smooth surface, and hydrophilicity. Based on the excellent physical properties of the TiN thin film obtained in this thesis, TiN thin films were fabricated for a biocompatible electrode by replacing the existing gold (Au) electrode in an organic thin film transistor (OTFT). By applying the TiN thin films as the biocompatible electrode to the OTFT as a biosensor, successful electrical properties were obtained. The TiN thin films can contribute to improving the lifespan of the electronic devices by improving the physical and chemical stability. This will be expected to be more valuable as it can be applied to various electronic devices such as organic light emitting devices and flexible display devices as well as biocompatible electrodes of organic thin film transistors.

I. 서론

A. 연구의 배경

질화티타늄(TiN)은 높은 경도, 내마모성, 열적 안정성, 생체 적합성, 낮은 전기저항, 낮은 내식성등의 우수한 특성을 가지고 있다. TiN 소재의 주 응용처는 절삭공구, 전자장치, 의료용 보철물 등의 표면처리 및 내식성 코팅 등이다 [1-9]. TiN 소재의 제조 방법으로는 다양한 방법이 있지만 물리기상증착(physical vapor deposition; PVD)법으로 제작하는 경우 우수한 경도 특성을 나타내며, 마찰계수(coefficient of friction; COF) 특성이 우수하며 금(gold)과 유사한 색상으로써 많은 분야에 응용되고 있다. 최근 반도체소자에서 집적회로들이 고집적화되어 다층 배선구조가 불가피한 상황에서 TiN 소재는 박막으로 제작되어 확산방지층의 역할을 수행하며, 초고밀도집적회로(ultra large scale integration; ULSI)에서 열적 안정성과 낮은 비저항, 높은 용융점과 우수한 접착 특성들을 가지고 있어 알루미늄(Al), 구리(Cu) 등 배선을 위한 확산방지층으로 많이 사용되고 있다 [10-16]. TiN 박막의 증착 방법으로는 원자층증착법(atomic layer deposition; ALD), 화학기상증착법(chemical vapor deposition; CVD), 스퍼터링(sputtering) 등 다양한 제작공정이 적용되고 있다 [17-22]. ALD 방법의 경우 단차피복성(step coverage)이 우수하여 전자소자 구동 시 신뢰성을 확보할 수 있으며, 불순물 오염이 적으며, 낮은 비저항(resistivity) 특성 등을 나타낸다. CVD 법과는 다르게 소스와 반응물이 시분할로 주입되기 때문에 소스의 양과 무관하게 자기제한적(self-limiting) 반응 특성으로 원자층 단위로 얇은 층을 제작할 수 있는 이점이 있다. 그러나 원자층 단위의 증착은 증착 공정시간을 길게 만들고 소스 이온화의 고온 작업으로 인해 저온에서 대면적 증착이 어렵다. CVD 법으로 TiN 박막을 제작하는 경우에는

TiCl₄와 NH₃간의 반응을 위해 600°C 이상의 높은 증착온도가 요구되어지고, 증착온도가 낮을 경우에는 박막 내 염소(Cl) 등의 불순물이 포함되기 때문에 전자소자 응용 시 심각한 신뢰성 문제가 발생하며, TiN 박막 내 탄소(C)와 산소(O) 불순물 농도를 증가시켜 비저항 또한 증가하게 된다.

최근 플라즈마 표면처리 기술은 디스플레이, 반도체 제조공정, 자동차, 의료 등 다양한 분야에서 개발되어 사용되고 있다. 플라즈마를 이용한 표면처리 기술은 재료의 화학적 결합을 바꾸는 공정으로 플라즈마 상태 내의 이온이나 전자의 높은 에너지를 이용한다. 기존 표면처리 기술은 화학적 방법에 의한 표면처리이며 많은 화학제품을 표면처리에 사용하기 때문에 친환경적 플라즈마 표면 처리 기술을 이용하고자 하며 기존 표면처리 기술은 표면 세정 및 이온화 개념에 의한 표면처리 기술이 대부분이었으나, 현재 플라즈마 기술의 발달로 인해 기계적인 성능 향상을 위해 산화 및 질화 등 표면 개질의 목적뿐만 아니라 철강 및 비철 금속의 표면개질을 위한 기술로도 널리 사용되어지고 있다. 다양한 산업 분야에서는 금속 물질들이 자기 고유특성들을 유지하며 적용되고 있기 때문에 그 특성들 중 우수한 특성들인 경도, 탄성계수, 내부식성, 마찰계수 등의 특성들을 더욱 극대화하고자 하는 연구들을 진행하고 있다. 특히 금속 코팅막으로 TiN 박막은 열전도 특성, 전기절연성이 우수하며, 경도, 내부식성 등의 기계적 물리적 특성이 우수하여 가장 많은 용도로 응용되고 있다.

따라서 생체 적용용 전극을 제작하기 위해서 생체에 적합하며 유연성 및 전기전도성이 우수한 TiN 박막에 주목할 필요가 있고, 생체 적용용 소자의 전극에 적용하기 위해서는 전기적 특성을 개선하고 우수한 기계적 특성들을 확보한 TiN 박막의 제작 방법의 확보와 이를 적용한 소자의 개발이 시급하다.

B. 연구의 목적

TiN 박막은 높은 경도, 낮은 마찰계수, 우수한 마모특성, 화학적 안정성, 열적 안정성과 광학적 투명성 등의 물성이 특징이다. TiN 박막은 하드마스크 (hard mask) 등의 보호코팅, 마이크로전자소자, 태양전지, 생물의료소자 등에 널리 적용되는 등 트라이볼로지(tribology)와 전자산업 분야에서 활발하게 연구 및 응용되고 있다. 한편 티타늄(Ti) 소재의 경우 생체 적합적 특성도 보유하고 있다.

전기적, 기계적으로 우수한 물성을 보유하고 있는 TiN 소재를 생체에 적용하는 전자소자의 전극으로 응용하고자 하는 데에 목적이 있다. 일반적으로 생체 적용용 전극이란 생체에 접촉하여 전기적 현상이나 전기적 자극을 인도하는 도자를 말하며, 생체 내로부터 전기적 현상을 도출하기 위한 생체 신호 유도용 전극과 외부의 전기적 자극을 생체 내에 도입하기 위한 생체 자극용 전극이 있다. 생체 적용을 위한 전극은 통상 생체에 접촉하기 위한 점착층과 점착층 위에 구비된 전기전도성 필름 등을 포함하게 되는데, 생체 적용용 전극은 굴곡이 있는 다양한 부위의 생체 피부에 부착되므로 유연성과 동시에 전기적 신호를 전달해야 하므로 전극으로써의 전기전도성을 확보해야 한다.

본 논문에서는 유연성 및 전기전도성이 우수한 생체 적용용 전극을 개발하고 제작하기 위한 것을 목적으로 하며, 전기전도성 향상을 위한 첨가 물질 등이 포함되지 않으며 생체 적용용 전극은 전기전도성 필름 등의 보호층 및 점착층을 포함하지 않는 전극에 관한 연구가 필요하다. 결과적으로 생체 적용용 전극에 응용하기 위해 다양한 신호 및 다양한 생체 부위에 적용될 수 있도록 전기적 특성이 우수하며, 물질 자체적으로 생체에 적합해야 하며, 또한 기계적, 물리적 특성들이 우수한 전극을 제작할 필요가 있다 [23].

따라서 본 논문에서는 TiN 박막 증착을 위해 고효율 증착 장치를 구현하고, 박막 균일성을 향상시켜 단차피복성을 확보하며, 고밀도 플라즈마 구현을

위한 듀얼 영구자석을 이용하여 박막의 증착률을 향상시키고, 저온에서 대면적 증착이 가능한 듀얼마그네트론스퍼터링(dual magnetron sputtering) 장치를 이용한다. 듀얼마그네트론스퍼터링 방법으로 제작한 TiN 박막들의 구조적 특성은 X-선회절분석(X-ray diffractometry; XRD)과 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 등을 사용하여 분석한다. 에너지분산형분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)을 사용하여 TiN 박막 내 원자의 조성 비율을 확인한다. 경도와 탄성계수 특성은 나노인덴터(nano-indentor)를 이용하여 측정하고, 마찰계수와 접착특성은 나노스크레치 테스트를 이용하여 측정한다. TiN 박막의 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT) 전극으로의 응용을 위해 요구되어지는 물성들을 충족하는 최적의 스퍼터링 제작공정 조건을 확보한다. 최적 스퍼터링 박막 증착 공정을 적용하여 제작한 TiN 박막을 유기박막트랜지스터 전극에 실제 적용하여 소자 특성을 확보하여 우수한 소자 특성을 확보하고자 한다.

II. 이론적 배경

A. 질화티타늄

1. Ti 물성

TiN 박막의 주성분인 Ti는 은백색의 금속으로 순수 Ti은 연성을 가지고 있으며, 가열에 의해 경도가 조절되며 내부식성 특성으로 공업용으로 많이 응용되고 있는 금속이다. Table 1은 Ti 소재의 물성들을 나타내었다. Ti 결정의 경우 상온에서 안정된 육방정계에 속하며, 882°C 이상에서 구조적으로 응축이 되어 변형이 일어난 응축정계 결정형으로 된다. Ti 금속의 비중은 4.5g/cm²으로 알루미늄(Al)보다 약 40%가 크지만 강도는 약 6배나 높다. 열전도율, 열팽창률이 작으며, 400°C 이하에서는 강도의 변화가 거의 없는 장점이 있다. 용점은 1680°C이고 철(Fe)보다 높은 비강도(강도/비중) 특성을 가지고 있으며, 강도 내식성이 크고 가벼우므로 항공기 선박을 비롯한 구조용 재료로서 많이 사용되고 있다. 화학공업용으로써 내식성 특성이 우수하여 용기 재료로 사용되는데, 그 용도의 범위가 확대되어 각종 밸브, 배관, 열교환기, 계측기 등의 구조용 재료로 이용되고 있다. 또한 금속의 안정성과 우수한 강도 특성 등은 내화학성을 향상시켰으며, 해수나 습기에 침식되지 않고 초산, 염산 등의 왕수에도 잘 견디는 특성을 가지고 있다. 최근 Ti 소재는 가볍고, 견고하며, 생체 적합성이 우수하여 인공관절 등의 의학 소재, 의료용 부품 소재 등 그 용도가 급격하게 확대되고 있으며, 소재의 수명이 길어 경제적인 소재로도 알려져 있다 [6-9].

Tabel 1. Material Properties of Ti

Titanium	
화학식	Ti
몰 질량	47.867 g/mol
녹는점	1,941°C
용해열	14.15 kJ
밀도	4.50 g/cm ²
열전도성	21.9 W / (m·°C)
결정구조	육방정계
전기저항률	420 mΩ.m
외관	금속성 은색
냄새	무취

2. TiN 물성

TiN 형성은 약 1:1의 화학량론을 바탕으로 NaCl-유형의 결정구조로 되어 있으며, Table 2는 TiN 소재의 물성들을 나타내었다. TiN 원소는 금 (Au)과 비슷한 스펙트럼에서 반사되어 적색(IR)반사 특성의 이유로 육안으로는 황색으로 보인다. 일반적으로 TiN은 기판재료나 마감특성에 따라 마찰계수가 0.4에서 0.9 정도의 값을 나타내며, 높은 녹는점, 높은 경도, 우수한 화학적 안정성을 가진다. 이러한 물리적 특성들은 기계 부품과 다양한 공구의 하드코팅(hard-coating) 재료로 많이 사용되고 있다. 비커스 경도계로 측정된 TiN 박막의 경도와 탄성계수는 각각 2400 GPa과 250 GPa으로써 매우 큰 값을 나타낸다. 열팽창계수와 초전도 전이온도는 각각 $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 와 5.6 K이며, 800°C에서 산화된다. 이러한 TiN 박막의 장점들로 인해 주로 반도체소자와 광전자소자 내에서 알루미늄 금속과 실리콘(Si) 박막 사이 다층 금속 배선들의 전도성

확산방지막으로 사용되고 있으며, 식각선택도가 낮은 유기감광물질인 포토레지스트(photoresist) 마스크를 대체하여 백금(Pt), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 등의 귀금속물질과 NiFe, CoFe, IrMn 등의 자성물질, NiO, VO_x 등의 전이금속들과 같이 식각(etching) 속도가 느린 물질들을 위한 하드마스크(hardmask)로 사용되고 있다 [6-9].

Tabel 2. Material Properties of TiN

Titanium Nitride	
화학식	TiN
몰 질량	91.874 g/mol
녹는점	2,930°C
용해도	불용성
밀도	5.22 g/cm ²
열전도성	19.2 W / (m·°C)
자화율	+38×10 ⁻⁶ emu/mol
외관결정구조	큐빅, cF8
좌표기하학	팔면체
외관	황금색 코팅
냄새	무취

3. 응용분야

TiN 소재의 주 응용 분야로는 코팅 분야로 드릴비트와 밀링커터과 같은 고경도와 고강도를 요구하는 공작기계에 많이 사용되고 있다. 기존 금속 공작기계 대비 TiN 코팅이 이루어진 공작기계의 경우 내부식성과 예지유지 등이 향상되면서 수명 역시 3배 이상 증가하게 된다 [1-9]. TiN의 고유색상은 메탈릭골드 색상으로 고가의 이미지로 인한 자동차 장식이나 보석등의 코팅을 목적으로 사용된다. 또한 TiN 막은 소비자 제품 관련 도어하드웨어, 배관설비 등

니켈(Ni) 또는 크롬(Cr) 등의 금속 도금 물체의 최상층 코팅재로 가장 많은 응용이 이루어지고 있다. 오토바이 서스펜션 포크, 무선조정 차량의 충격 방지용 샤프트의 미끄럼 표면 보호, 항공우주 및 군사 분야에도 그 응용성이 확대되고 있다 [24-26]. TiN 소재의 가장 큰 특성은 독성이 없는 것이며, FDA 가이드 라인 하에 가장자리의 예리함이 중요한 메스블레이드와 정형외과 뼈톱 블레이드와 같은 의료용 기기 재료로 사용된다. 최근에는 고관절 보충 임플란트 등의 TiN 코팅이나 이식된 보철 등으로 사용되고 있으며, 높은 생체 안정성 특성은 체액으로 인한 심각한 부식을 견뎌야 하는 지능형 임플란트 또는 생체 내 바이오센서 등과 같이 생체 전자응용 분야의 전극으로 응용 분야가 확대되고 있다 [27,28].

특히 마이크로 일렉트로닉스 분야에서 TiN 박막은 가장 큰 역할을 하고 있다. TiN 막은 능동소자와 회로 작동에 사용되는 금속 접촉부 사이에서 전도장벽 역할을 한다. 일반적으로 금속 도체가 실리콘으로 확산되는 것을 막아 주지만 층간에서 좋은 전기전도성을 확보하고 디스플레이에서 확산방지층으로써 역할을 할 수 있는 금속재료는 TiN이 가장 우수하다. 화학적 안정성과 충분한 전도성이 바탕이 되면 TiN 막은 배리어(barrier) 금속으로써의 역할을 할 수 있으며, 트랜지스터(transistor) 성능 향상에 기여할 수 있다. 또한 표준 산화막(SiO₂)에 비해 유전율이 높은 게이트 유전체(HfSiO)와 결합하게 되면 게이트 누설을 낮추고 구동 전류를 높여, 임계 전압을 같게 또는 높게 조정하여 게이트 길이를 줄일 수 있는 장점을 가진다 [29-31].

B. 고체 윤활

1. 산업용 연질 윤활

고체 윤활제는 합성 윤활유 적용 분야 이상의 극한 조건 또는 액체 윤활제에 의한 오염을 피해야 하는 개소의 윤활제로서, 광유, 합성유, 또는 그리스 등이 분산되어 극저온, 극고온, 진공중, 극압조건 등에 사용되어지고 있으며 실제로 고온 처리물의 다른 형태로 변형을 시키거나, 소성가공, 고충격이나 하중이 걸리는 산업기계 등에 내마모, 내하중을 위해 사용되어진다. 최근 사용되어지는 고체 윤활제로 그리스가 첨가된 흑연(graphite), MoS_2 , WS_2 등이 있으며, 불화흑연, 질화불소, 산화납(PbO) 등의 각종 산화물과 불소수지(PTFE) 외에 나일론 등이 많이 사용되고 있다. 최근까지 우주기기의 접촉부 고체 윤활제로는 금(Au), 은(Ag), MoS_2 등의 사용되는데, 해당 물질들이 마모되어 없어지는 시기로 우주기기의 전체의 수명을 결정한다. 이상과 같은 고체 피막 코팅 윤활법은 그리스나 윤활유와 같은 종래의 윤활제 사용이 극히 어려운 우주 공간과 같은 고진공, 고온, 저온, 고압 등의 특수한 환경에 적합하다 [6-9].

2. 의료용 연질 윤활

임플란트 지대주 나사의 코팅 특성 중 금(Au) 코팅 스크루 같은 경우 표면의 물성을 약하게 변형시켜 그 특성을 이용해 지대주 나사의 풀림현상을 방지하는 방법인데, 순수 Au는 마찰계수 특성은 우수하지만 연성이 매우 크기 때문에 조이는 과정에서 소성 변형되어 약간의 조임각을 더 허용하여 조임력을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다. 최근 연구에서는 지대주 나사의 사용에 있어, Au 지대주 나사가 Ti 지대주 나사보다 풀림 현상이 적다고 보고되고 있는데, Ti 합금의 경우 마찰 접촉시 나사는 galling과 seizing의 성질을 가지기 때문에 풀림의 반복에 의해 마찰계수

가 증가하게 되어 적절한 전하중을 부여하기 어렵게 되는데, 마찰계수를 감소시키는 윤활제(lubricant)의 특성 향상을 위한 적용으로 TiN 막의 연구가 진행되어 풀림과 조임 문제를 해결할 수 있는 기반이 되었다 [23-26].

3. 산업용 경질 고체윤활

화학기상증착(CVD)법과 아크방전법은 하드코팅을 통한 공구의 윤활을 향상시키기 위해 시작되었으며, 특히 절삭공구 코팅 시 아크방전법이 주로 사용되어진다. TiN 코팅은 고경도, 내열특성이 우수하여 TiAlN 형태로 응용되어지고 있다. 하드코팅 재료로서, 탄소계나 TiCN 계열의 물질들은 낮은 마찰계수를 가지고 있어, 코팅 분야에서도 마찰계수를 낮춰 윤활특성을 개선하기 위해 사용되고 있다. 일반적으로 경질 고체윤활 제작법은 아크 이온도금(ion plating)법을 주로 사용되어지고 있으며 고경도의 탄소계나 TiCN계 물질들을 연구하고 있다 [1-5].

4. 의료용 경질 윤활코팅

최근 임플란트 지대주 나사 표면에 TiN, ZrN 등의 생체 불활성 질화물들을 코팅하여 기존 소재의 물리적인 취약함을 해결하고 있다. 현재 사용되고 있는 코팅법으로는 스퍼터링, 이온도금, 레이저어블레이션(laser ablation) 등의 물리화학증착법이 사용되고 있고, 표면과 계면에서의 물리적 특성인 강도 특성이나 표면거칠기 등의 특성을 향상시켜 경질 윤활코팅 법으로 이용하고 있다. 특히 이온도금법은 플라즈마와 질화 장비의 하드웨어적인 발달을 통해 급격한 발전을 이루었으며, 일반 합금강의 표면 경화가 주목적으로 사용되었다. 고온에서 행하는 침탄에 의한 경화와는 달리 이온 질화법을 사용하는 경우 플라즈마에 의한 저온 공정이 가능하게 되고, 재료의 변형이 최소화되면서 표면의 경화 특성이 향상된다 [23-26].

5. 응용분야

TiN 박막 척추경 나사못 시스템의 경우 1936년 Roy-camille가 척추경 나사못 플레이트(pedicle screw plate)를 임상에 처음 적용하여 척추체 고정에 성공하여, 골절 치료를 위해 적용되었다. 현재의 척추경 나사못 시스템은 척추경 나사못(pedicle screw), 잠금나사(set-screw)와 강봉(rod)으로 구성되었다. 척추경 나사못 시스템은 나사 체결 방식으로 척추경 나사못의 척추체 삽입과 잠금나사를 통한 강봉 고정을 위해 나사못 드라이버(screw driver)가 사용된다. 그러나 잠금나사 드라이버의 반복적인 움직임으로 인해 피로가 발생하고 결과적으로 잠금나사 드라이버 팁(tip)의 파손과 마모의 원인이 된다. 잠금나사 드라이버 팁과 같은 수술기구들은 35% 비율로 외상 및 정형외과 수술에서 파손으로 발생된다. DLC(diamond like carbon)와 TiN 코팅은 경질 코팅 방법이며, 우수한 표면 경도와 내마모 특성을 부여할 수 있다. 경질코팅 소재로써 DLC 코팅은 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 우수한 마찰계수 특성, 내마멸성과 내마모성, 높은 화학적 안정성과 생체 적합성 코팅 소재로 응용되어지고 있다. 기판에 상관없이 종이, 폴리머, 세라믹과 금속 등의 다양한 소재에 코팅이 적용 가능하다는 장점을 지닌다 [1-9]. TiN 막 코팅의 경우 경질 코팅 소재로써 DLC 소재와 마찬가지로 우수한 기계적 특성인 경도, 마찰계수, 접착 특성 등을 가지고 있으며, 내화학적 안정성을 바탕으로 공구용 보호 코팅 소재로 많은 응용이 이루어지고 있으며, 생체 적합성이 우수하며, 금속의 색깔로 인해 표면 코팅을 통한 장식용과 의료용에 응용되고 있다. TiN 코팅 기술을 척추경 나사못 시스템에 적용한다면 반복적인 비틀림과 마모가 발생하는 잠금나사 드라이버 팁에 적용되며, 저마찰 특성과 내마모 특성이 향상되어 잠금나사 드라이버의 수명이 증가할 수 있다. 치과용 임플란트의 수요가 급격히 증가하고 있으며 임플란트 환자가 급증하고 있어 생체 적합성이 우수한 Ti 및 Ti 합금 소재들은 고정체, 어버트먼트 나사로 구성된 임플란트계에 사용이 가능하다.

C. 티타늄 계열 전극

1. 티타늄 계열 전극의 응용

티타늄(Ti) 전극의 경우 전기화학 반응에서 전극 표면에서 전하 이동과 함께 이중 층 반응이 일어나기 때문에 전기화학 반응에 사용하는 것이 매우 유리하다. 전기화학 시스템에서 전극의 기판재료에 따라 전극의 반응 속도 및 반응 유형이 완전히 달라진다. 특히 전기 층 반응은 기판재료에 따라 속도가 많이 변하게 된다. 또한 전기화학적 방법에 사용되면 내화성 유기물의 처리에 이점이 있으며, 일반적으로 유기 화합물의 전기화학적 전환 반응속도는 느리지만 Ti 전극으로 표면적을 증가시켜 전극 구조를 개선할 수 있다. 물 전기 분해 등에서 Ti의 전극으로써 기본적인 요구사항은 우수한 전기전도성, 강한 내식성, 우수한 기계적 강도 및 가공 성능, 우수한 전기 층 성능 등이다 [23].

최근 반도체 소자에서 반도체 집적회로들이 고집적화되고 있어 다층 배선구조가 불가피하게 되는데, 이때 확산방지층의 역할이 크게 중요하게 된다. 확산방지층 소재로써 TiN 박막의 경우 ULSI(ultra large scale integration)에서 낮은 비저항, 열적안정성, 그리고 높은 용융점, 우수한 접착 특성들을 나타내 Al, Cu의 배선을 위한 확산방지막으로 많이 사용되고 있다. TiN 박막의 증착 방법으로는 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(ALD), 스퍼터링 등 다양한 방법들이 사용되어지고 있다. CVD 방법의 경우, $TiCl_4$ 와 NH_3 간의 반응을 위해 $600^\circ C$ 이상의 높은 증착온도가 필요하며, 증착 온도가 낮을 경우 박막 내에 Cl 등의 불순물이 포함되어 전자소자에서 심각한 신뢰성 문제가 발생하며, TiN 박막내 C와 O의 불순물 농도를 증가시켜 비저항 값을 상승시킨다. 또한, ALD 방법의 경우 우수한 단차피복성(step coverage)을 확보하여 전자소자 구동의 신뢰성을 담보할 수 있고, 불순물 오염이 적으며, 낮은 비저항 값을 얻을 수 있다 [10-16]. 기존 CVD법과 달리 소스와 반응물을 시분할로 주입하여 소스의

양과 무관하게 원자층 단위로 자기제한적(self-limiting) 반응 특성을 가져 매우 얇은 막을 형성할 수 있는 장점을 지닌다. 그러나, 원자층 단위의 장착으로 증착공정시간이 크고, 저온에서 대면적 증착이 어려운 단점들을 가지고 있다.

2. 생체 적용용 바이오 센서 전극으로 응용

일반적으로 생체 적용용 전극이란 생체에 접촉하여 전기적 현상이나 전기적 자극을 인도하는 도자를 말하며, 생체 내로부터 전기적 현상을 도출하기 위한 생체 신호 유도용 전극과 외부의 전기적 자극을 생체 내에 도입하기 위한 생체 자극용 전극이 있다. 생체 적용을 위한 전극은 통상 생체에 접촉하기 위한 점착층과 점착층 위에 구비된 전기전도성 필름 등을 포함하게 되는데, 생체 적용용 전극은 굴곡이 있는 다양한 부위의 생체 피부에 부착되므로 유연성과 동시에 전기적 신호를 전달해야 하므로 전극으로써의 전기전도성을 확보해야 한다. 기존 기술에서는 생체 적용용 전극으로 전기전도성 필름인 수지에 카본 소재와 같은 전기전도성 물질을 첨가하여 제작한 전극이 많이 이용되고 있다. 그러나 수지의 전기적 특성이 부도체이기 때문에 이것에 카본과 같은 전기전도성 물질의 첨가로 인해 전기적 특성이 획기적으로 향상되는 것은 아니며 결국 높은 저항을 가지는 전극으로 문제가 야기된다. 높은 저항을 가지는 전극의 경우, 전극을 전선 또는 스냅을 통한 외부 또는 신체와 연결할 때, 전극에 포함된 전선 또는 스냅 주위에 국부적으로 자극의 강도가 집중되고 전기적 신호가 전극 전체 면에 고르게 분포되지 않아 자극의 세기가 전극 전체 면에 동일하게 전달되지 않는다. 이러한 상태는 정밀한 신호를 전달하는 것을 어렵게 하고 생체에서 전달되는 전기적 신호를 정확하게 측정하지 못하며, 생체에 효율적으로 전기적 자극을 주지 못하기 때문에 사용자로 하여금 많은 불편, 불쾌감을 일으킬 수 있다. 또한, 전기적 저항이 크게 될수록 많은 전기가 소모되기 때문에 전력 배터리에도 문제가 될 수 있다. 이러한 문제는 생체에 접합 전극의 면적이 클수

록 더욱 크게 발생하기 때문에 전기전도성을 높이기 위한 수지에 카본과 같은 전기전도성 물질을 많이 첨가할 때 전기전도성 필름의 가공이 어려워질 수 있다.

아래 Figure 1은 한국전자통신연구원(ETRI)에서 개발한 신경 전극으로써, 생체 내에서 부식 없이 유연하게 적용할 수 있는 전극을 개발한 것이다. 즉 체내에서 부식되지 않고 장기간 사용할 수 있는 유연 신경전극을 개발하였는데, 이는 바이오 및 웨어러블 센서와 화학센서 분야에 널리 활용될 것으로 기대되며, 신경전극은 체내에 삽입해 신경신호를 측정하거나 전기자극을 가하는 장치로써, ETRI는 Au과 불소(F)계 고분자를 이용해 내구성을 대폭 높인 신경전극을 개발했으며, 결국은 신경 전극의 필수 요소는 내구성인데, 금속전극과 고분자 기판은 쉽게 접합되지 않아 중간에 접착층으로 Cr이나 Ti을 사용한다. 이는 일반적으로 금속 전극은 체내에서 부식되기 때문에 내구성이 문제가 된다.

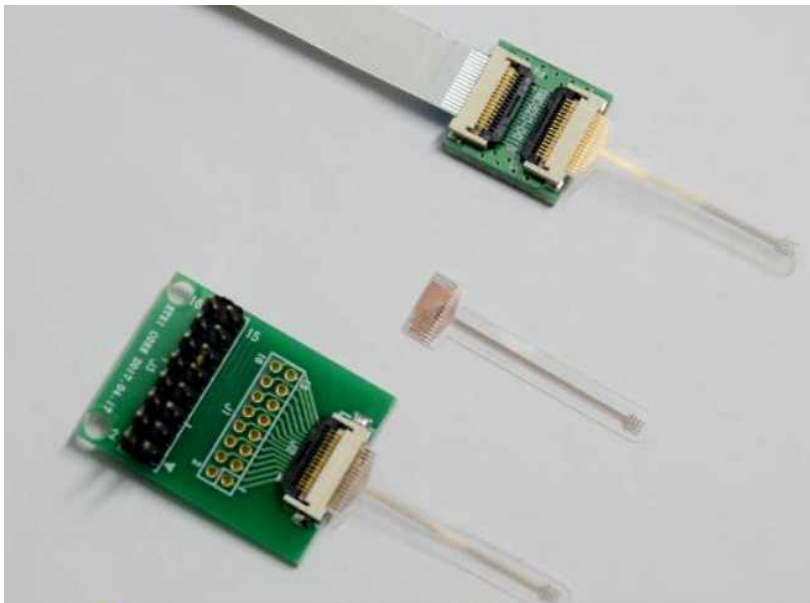


Figure 1. Development of flexible nerve electrodes without corrosion in vivo (ETRI)

D. 스퍼터링

1. 스퍼터링 장치

스퍼터링(sputtering)의 원리는 높은 에너지를 가진 전자들이 타겟(target)에 충돌하여 타겟 원자들에게 에너지를 전달해 줌으로써 타겟 원자들이 타겟으로부터 이탈되는 현상을 이용한다. 스퍼터링 메카니즘(mechanism)은 열적 증발이론(thermal vaporization theory)인 타겟의 표면이 이온의 충격에 의해서 충분한 열을 받아 증발되는 것과 운동량 전달 이론(momentum transfer theory)인 타겟의 표면의 원자들은 입사되는 입자들의 운동량이 타겟 표면의 원자들에게 전달되었을 때 이탈되는 것이다. 스퍼터링 현상은 입사되는 이온들과 금속 타겟의 표면에 있는 원자들 사이의 충돌에 의해서 처음 발생하며, 입사되는 이온들의 충돌에 의해 에너지는 타겟의 여러 원자들에게 지속적인 영향을 미치고, 결과적으로 타겟의 원자들이 표면에서 이탈하여 기판에 도달하게 된다 [32-40]. 보편적으로 불활성 기체(inert gas)인 아르곤(Ar)을 플라즈마(plasma) 소스로 많이 사용하고, 글로우 방전(glow discharge) 플라즈마 내에 양극에 의해 여기되어진 Ar^+ 이온들이 타겟이 부착된 음극 쪽으로 이동하여 타겟 표면에 에너지를 전달하며 충돌하여 타겟 표면에서부터 이탈된 타겟 원자들이 이동하여 기판에 증착되는 물리적기상증착 방법중에 하나이다. 타겟이 전도성 재료인 경우에 DC 스퍼터링 전력을 사용하고 증착속도는 기체의 압력과 전류 밀도와 관련이 있다. 절연체의 경우 RF(radio frequency) 방전을 이용해 절연체 표면에 음극 바이어스를 형성할 수 있어 지속적 글로우 방전을 일으킬 수 있으며, 따라서 절연체의 박막의 증착이 가능하게 된다. RF 스퍼터링 전력을 사용하는 경우에는 금속, 합금, 산화물, 질화물 등 거의 모든 물질의 증착에 사용할 수 있다.

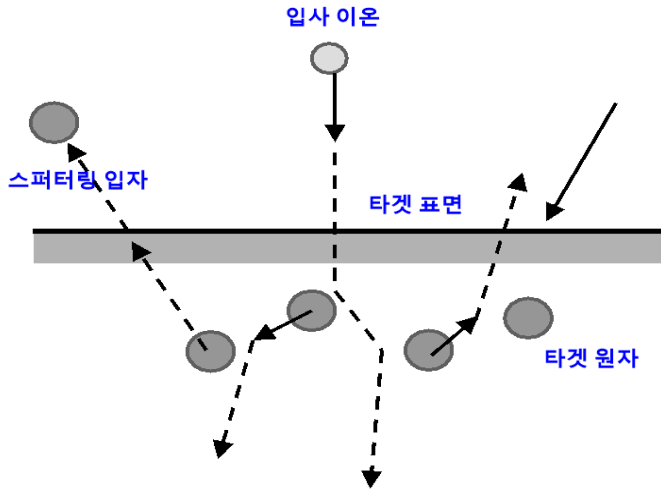


Figure 2. Incident ions and sputtered particles

2. 반응성 스퍼터링 장치

반응성 스퍼터링(reactive sputtering)은 증착하려는 물질의 조성에 1개 이상의 성분을 기체상으로부터 타겟 물질과 반응시켜 원하는 조성의 물질 및 박막을 제조할 수 있는 방법으로, 다양한 화합물을 금속 타겟으로부터 증착할 수 있는 장점이 있다. 절연 화합물의 경우에도 DC 스퍼터링으로 제조가 가능하지만, 제조공정이 복잡하고 공정과정에 많은 변수가 있어 변수 조절이 어렵다. 반응성 스퍼터링 시 증착 효율에 관련한 요소들은 다음과 같다. 반응종(reaction species)의 화학적 성질, 반응가스 또는 화합물의 안정성, 화합물의 반응열(heat of formation), 기판온도, 반응가스 분압비(partial pressure) 등이 있다. 또한 반응성 스퍼터링에 의해 박막 증착 시, 증착변수, 특히 반응가스의 농도 조절 방법과 방향에 따라 높은 증착속도와 원하는 증착 층의 구조를 가진 막들을 증착할 수 있다. 초기 진공도(base pressure), 스퍼터링 가스와 잔류가

스, 스퍼터링 압력, DC/RF 전력(input voltage and current) 밀도, 기판온도, 기판의 종류, 타겟 물질의 종류 등이 박막 증착의 변수가 된다 [32-36,41,42].

3. 고효율 마그네트론 스퍼터링

박막의 고속 증착은 새로운 기술의 잠재력 및 산업화 응용을 위한 필수요소가 되었다. 고속 증착은 박막 증착 시간의 단축을 의미하며, 산업계에서 코팅 생산물을 만드는 데에 있어서 생산 단가를 낮출 수 있고, 환경적으로 유해한 습식도금 공정을 비슷한 속도로 대체 가능하게 하며, 다양한 스퍼터링 재료들을 이온화시켜 다양한 물질의 합성이 가능하여 산업적 응용 분야를 다각화할 수 있다. 증착공정 시 불활성 기체를 제거한 상태에서 고속 스퍼터링을 하는 것을 self sputtering이라 하며, 이는 원하는 물질만을 증착 가능하여 스퍼터링에 의한 박막의 손실을 줄이는 방법이다. 그러나 고속 스퍼터링에서 고속 증착에 필요한 충분한 전하 입자들의 밀도의 이동이 있지 않으면 방전 현상이 일어나지 않기 때문에 기체의 이온화 정도와 플라즈마의 효율적인 역류는 고속 증착을 위한 필수이다. 결론적으로 스퍼터링 장치의 고속 증착 요건은 타겟의 높은 전력밀도, 타겟 재료의 높은 스퍼터율, 스퍼터링 기체의 압력이다. 스퍼터링시켜 박막에 많은 이온과 기체 양이 도달하게 만들어야 하며, 스퍼터링의 밀도를 높이기 위한 방안이 제시되어야 한다.

E. 유기박막트랜지스터

최근의 정보통신의 발전은 1940년대 말 W. Shockley의 실리콘을 이용한 트랜지스터의 개발이 그 원동력이 되었으며, 트랜지스터는 컴퓨터 칩뿐만 아니라 정보통신 소자에 쓰이지 않는 곳이 없을 정도로 이용되고 있다. 현재까지 사용되고 있는 실리콘 트랜지스터는 대부분 실리콘 기판이나 유리 기판으로 사용하고 있으나, 정보통신 기술의 발달과 함께 삶의 질 향상을 위해 편리성, 휴대성 강화가 진행되는 과정에서 무게, 두께, 부피, 내충격성 및 다양성 향상을 위해 플라스틱 기판을 사용할 필요성이 점차 확대되고 있다 [43-46]. 이처럼 기존의 실리콘, 화합물 반도체 등의 무기물 재료 대신 반도체 성질을 가지고 있는 유기물을 이용한 전자소자 기술은 정보 산업 분야에서 컴퓨터, 전자 종이, 착용컴퓨터(wearable computer), 스마트카드, 디스플레이 등의 정보 표시, 저장 및 신호 처리에 활용이 가능하며 이를 위해 중요한 핵심 소자인 유기 반도체 플라스틱 트랜지스터 소자 기술의 확립과 기술 개발이 필요하게 되었다. 유기 반도체는 합성 방법이 다양하고, 섬유나 필름 형태로 성형이 쉬울 뿐만 아니라, 경량성, 유연성, 비선형 광학적 특성, 전도성, 높은 분극성, 저렴한 생산비, 높은 생산성 등의 장점들이 있어서 광범위한 분야에서 무기물 소자를 보완 대체하거나 독자적인 특수한 응용 분야를 창출할 것으로 예상된다. 유기 반도체를 이용한 유기박막트랜지스터(organic thin-film transistor: OTFT)의 응용 분야는 그 사용 가능 범위를 한층 더 넓혀 가고 있으며, Figure 3에서는 유기 반도체 박막 트랜지스터가 응용되는 분야를 나타내었다 [46-48].

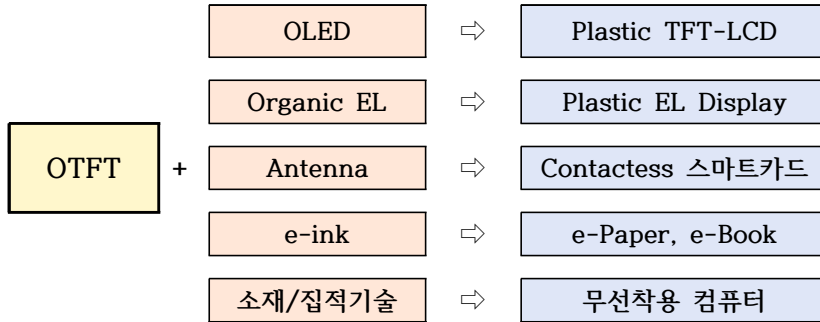


Figure 3. The applicable field of organic thin film transistor

플라스틱 유기 반도체 박막 트랜지스터가 가장 적절하게 쓰일 수 있을 것으로 예상되는 분야는 전자종이(e-paper)이다. 이는 한번 쓰면 버려야 하는 기존 종이와 달리 재생성이 있어서 종이의 혁명을 가지고 올 수 있으며, 전자 종이의 출현은 대용량의 정보를 가진 초소형의 전자책 등의 등장을 기대할 수 있게 한다. 정보표시 소자로써 TFT-LCD는 유리를 기판으로 사용하고 있으나, 가벼우면서도 내충격성이 강한 플라스틱으로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 또 다른 응용 분야는 차세대 정보표시 소자로 최근 상업화에 다가선 유기전기발광디스플레이(EL-OTFT)가 있는데, 이 소자는 발광 물질로 유기물을 사용하는 것으로 무기 실리콘 트랜지스터를 이용하면 능동 구동을 위해 공정이 더욱 복잡해지지만, 플라스틱 전자소자를 사용하면 일련의 공정으로 능동 구동 디스플레이 패널을 만들 수 있으며, 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 소자를 제작할 수도 있다. 플라스틱 전자소자를 응용할 수 있는 또 하나의 분야는 스마트카드이다. 스마트카드는 개인신분증, 전자지갑이나 은행 등의 금융업무, 전자주민카드등의 종합 정보저장기능, 건강관리, 전화카드, 소매상들의 고객관리, 많은 물동량을 취급해야 하는 곳 등에서 정보처리 등 무궁무진한 용도가 있다. 그러나 현재 사용 중인 스마트카드는 플라스틱 카드 위에 따로 제작된 컴퓨터 칩을 붙여 사용하도록 되어 있어, 컴퓨터 칩과 플라스틱 카드와

의 접합에 많은 비용이 사용되고 있으며, 컴퓨터 칩의 경직성 때문에 구부림이 불가능해 소자 시 부주의에 의한 파손의 우려가 있어 초경량의 플라스틱 트랜지스터가 개발된다면 현재 고정형의 전자수첩, 전자펜, 손목형 소형 컴퓨터 등이 변화되어, 언제 어디에서 누구에게나 대량의 정보통신을 가능하게 할 수 있는 무정형의 입는 컴퓨터 개발을 기대할 수 있게 된다.

현재 기본적으로 어떠한 기능을 갖는 전자소자를 구현하더라도 그 기능을 이룰 수 있게 하는 가장 중요한 핵심 부분은 트랜지스터이다. 트랜지스터가 개발된 이후 반도체 산업은 급속히 발전해 왔으며, 현재까지의 트랜지스터는 대부분 무기물 반도체인 실리콘이 기초가 되었다. 그러나 무기물 트랜지스터의 대안으로 유기물 트랜지스터에 관한 관심이 한층 높아졌으며, 많은 전자 소자 분야에서는 molecular electronics, plastic electronics 분야로 기술이 발전되어 가고 있다. 따라서 실리콘을 재료로 한 기존의 트랜지스터를 대체할 수 있는 가볍고, 얇으며, 내충격성이 좋은 플라스틱 기판 위에서의 소자 제작의 필요성이 점차 대두되고 있으며, 플라스틱 전자소자 기술의 확립은 매우 중요한 핵심 사항이 되고 있다. 특히 TFT-LCD, 유기 전기발광 디스플레이 등의 플라스틱을 기판으로 하는 플라스틱 디스플레이의 연구가 가속화되면서, 스마트카드, 전자종이, 착용컴퓨터 등의 연구가 플라스틱 전자소자 기술 발전에 중추적인 역할을 하고 있다. 따라서 유기박막트랜지스터의 개발 기술은 광범위한 분야에서 미래에 등장할 수 있는 기술 분야의 실현성을 높일 수 있는 중요한 핵심 기술이 될 것이다.

Ⅲ. 실험

A. 실험 장치 구성

1. 구조 및 특성

Figure 4는 본 연구에 사용된 듀얼 마그네트론 스퍼터링(dual magnetron sputtering) 장치의 챔버(chamber)의 모습을 나타낸다. 스퍼터링의 상황이나 셔터에 움직임 등 및 플라즈마의 상태를 확인할 수 있도록 제작되었으며, 챔버는 2개의 4인치 타겟을 장착할 수 있도록 제작되었다. 2개의 Ti 타겟을 사용하였고, 스퍼터링 가스는 아르곤, 그리고 반응성 스퍼터링을 위한 반응가스로 N_2 가스를 사용하였다.

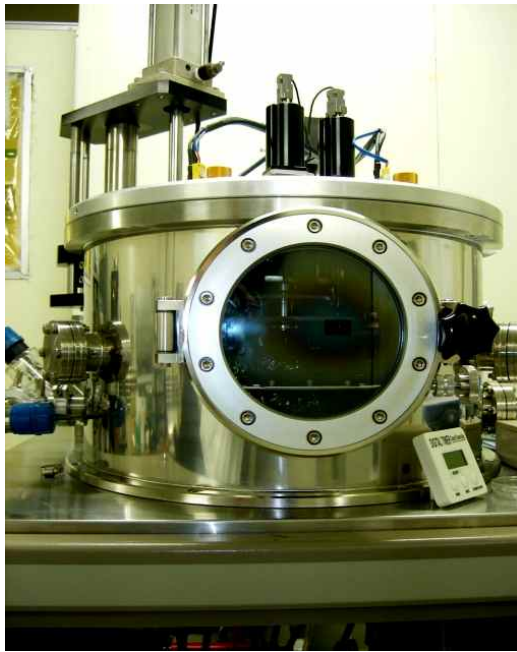


Figure 4. Chamber of dual magnetron sputtering apparatus

2 동작 원리

Figure 5는 본 연구에 사용되어진 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치 시스템의 개략도를 보여준다. 본 논문에서 사용한 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치는 스퍼터링 효율을 증가시켜 증착률을 높이기 위해 2개의 타겟을 장착할 수 있도록 2개의 타겟 건이 포함되어 있다. 2개의 Ti 타겟을 사용하였고, 스퍼터링 가스는 아르곤(Ar), 그리고 반응성 스퍼터링 공정을 위한 반응가스로 N₂ 가스를 사용하여 TiN 박막을 증착하였다.

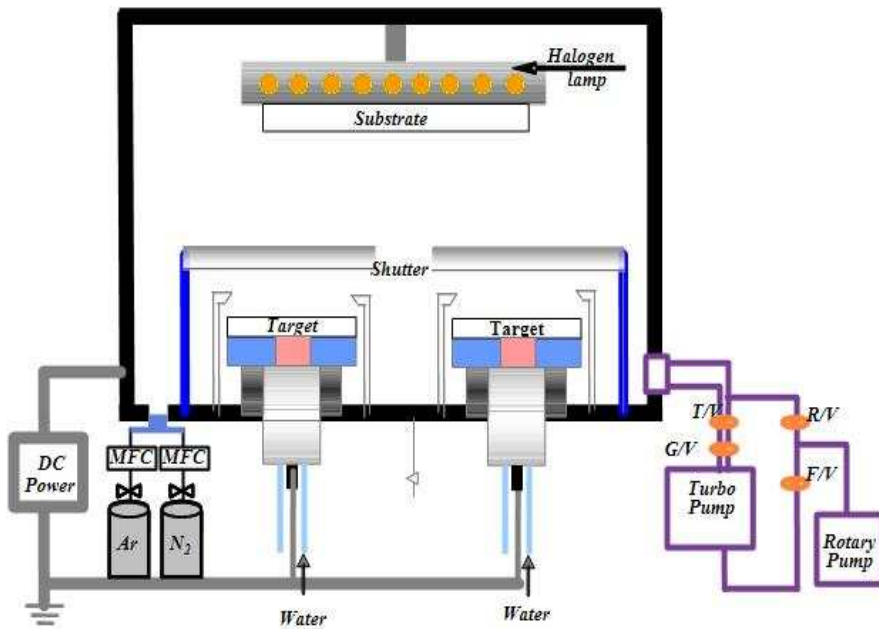


Figure 5. Schematic diagram of dual magnetron sputtering system

B. 실험 방법

1. TiN 박막 증착 조건 및 실험 방법

질소(N)가 도핑된 티타늄 (Ti) 박막은 4인치인 Ti 타겟을 2개 사용한 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착하였다. $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 크기의 실리콘과 유리 기판을 사용하였으며, 기판은 홀더에 장착하기 전에 아세톤, 메탄올, 탈이온수(de-ionized water, DIW)를 이용하여 각각 5분씩 초음파세척기를 이용하여 세척하였다. 또한, 실리콘 기판의 경우 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 하였다.

박막을 증착하는 스퍼터링 챔버의 초기진공도는 2×10^{-5} Torr로 유지하고, 박막을 증착하기 위해 증착압력은 스퍼터링 가스로써 99.99%의 아르곤을 100 sccm을 주입하였으며, 질소의 도핑을 위한 반응가스로써 N_2 가스를 20 sccm을 주입하였다. 박막의 증착압력은 2×10^{-2} Torr로 설정하였으며, 타겟과 기판사이의 거리는 60 mm이며, 기판에 박막이 균일하게 증착되게 하기 위해 기판홀더 지그는 12 rpm으로 회전시켰으며, 80 W 부터 140 W까지 DC 파워의 크기를 다르게 하여 약 100 nm 두께의 TiN 박막을 제작하였다. 본 논문에서 수행한 DC 파워의 크기에 따른 TiN 증착 공정 조건을 Table 1에 나타내었다.

또 다른 공정 조건은 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 기판들의 세척조건은 동일하게 진행하였고, 박막을 증착하는 스퍼터링 챔버의 초기진공도는 2×10^{-5} Torr로 유지하고, 박막을 증착하기 위해 증착압력은 스퍼터링 가스로써 99.99%의 아르곤을 100 sccm을 주입하였으며, 질소의 도핑을 위한 반응가스로써 N_2 가스를 10 sccm부터 50 sccm 까지 변화시키며 주입하여 아르곤 대비 질소 가스를 증가시켰다. 박막의 증착압력은 2×10^{-2} Torr로 설정하였으며, 타겟과 기판사이의 거리는 60 mm이며, 기판에 박막이 균일하게 증착되게 하기 위해 기판 홀더 지그는 12 rpm으로 회전시켰으며, 타겟의 파워는 120 W 로 고정하여 약 100 nm 두께의 TiN 박막을 제작하였다. 본 논문에서 N_2 가스의 유량에 따른 TiN 증착 공

정 조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Process condition #1 for TiN thin films as a change of DC power

Deposition Conditions	
Target	Ti
Substrate	Glass and p-type Si(100)
Distance between Target-Substrate	60 mm
Base pressure	5×10^{-5} Torr
Working pressure	2×10^{-2} Torr
Sputtering gas	Ar
Sputtering gas flow ratio	100 sccm
Reaction gas	N ₂
Reaction gas flow ratio	20 sccm
DC power	80, 100, 120, 140 W
Substrate temp.	No heating
Substrate rotation	12 rpm
Film thickness	100 nm

Table 2. Process condition #2 for TiN thin films as a change of reaction gas flow ratio

Deposition Conditions	
Target	Ti
Substrate	Glass and p-type Si(100)
Distance between Target-Substrate	60 mm
Base pressure	5×10^{-5} Torr
Working pressure	2×10^{-2} Torr
Sputtering gas	Ar
Sputtering gas flow ratio	100 sccm
Reaction gas	N ₂
Reaction gas flow ratio	0 ~ 50 sccm
DC power	120 W
Substrate temp.	No heating
Substrate rotation	12 rpm
Film thickness	100 nm

2. TiN 박막 특성 평가

제작되어진 TiN 박막의 구조적, 표면형상학적, 트라이볼로지(tribology), 전기적, 광학적 특성들을 조사 분석하였다. 박막의 구조 특성은 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하였고, 박막 내 원소 성분은 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS)를 이용하여 고찰하였다. 박막의 표면 특성은 FESEM (field emission scanning electron microscope, XL-40aFEG), AFM(atomic force microscope, NITECH, SPM 400), 접촉각측정기(Phoenix-150, SEO), surface testing platform(Anton, STeP6)를 이용하여 측정하였다. 또한, 박막의 트라이볼로지 특성들은 나노인덴터(nanoindenter XP, MTS), 나노스크래치테스터(nano-scratch tester, J&L tech)를 이용하여 측정하였으며, 박막의 전기적 특성과 광학적 특성은 각각 4-point probe(CMT-100S), UV-vis spectrometer(V-670) 장치로 측정하고 고찰하였다.

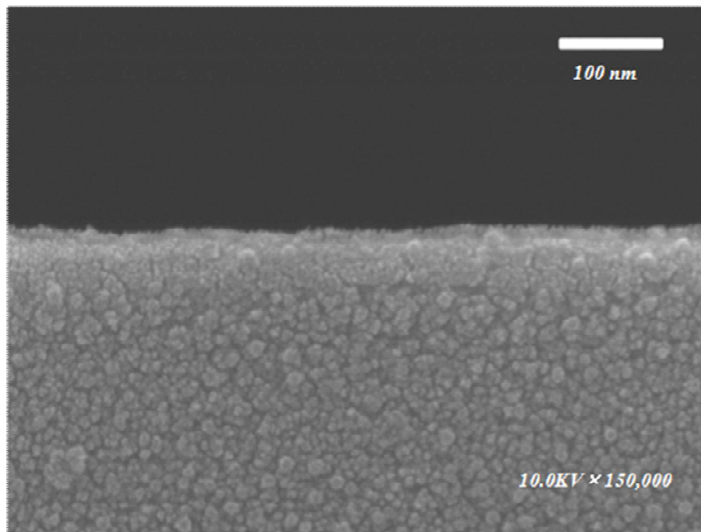
IV. 결과 및 고찰

A. DC 파워별 증착된 TiN 박막의 특성

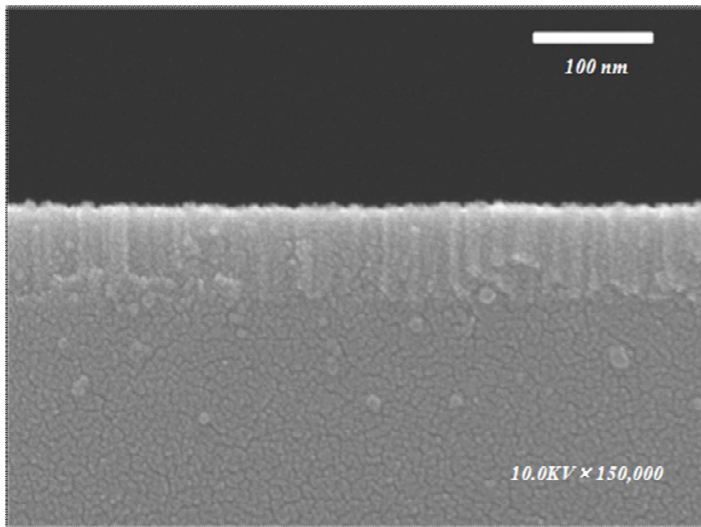
질소(N)가 도핑된 티타늄(Ti) 박막은 4인치인 Ti 타겟을 사용한 듀얼 마그네트론 스퍼터링(dual magnetron sputtering) 장치를 사용하여 증착하였다. $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 크기의 실리콘과 유리 기판을 사용하였으며, 기판은 홀더에 장착하기 전에 아세톤, 메탄올, 탈이온수(DIW)를 이용하여 각각 5분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하였다. 또한, 실리콘 기판의 경우 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 하였다.

박막을 증착하는 스퍼터링 챔버의 초기진공도는 2×10^{-5} Torr로 유지하고, 박막을 증착하기 위해 증착압력은 스퍼터링 가스로써 99.99%의 아르곤(Ar)을 가스를 100 sccm을 주입하였으며, 질소의 도핑을 위한 반응가스로써 N_2 가스를 20 sccm 주입하였다. 박막을 증착하기 위한 스퍼터링 압력을 2×10^{-2} Torr로 설정하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 60 mm이며, 기판에 박막이 균일하게 증착되게 하기 위해 기판홀더 지그는 12 rpm으로 회전시켰다. 다른 증착 공정 조건은 고정된 상태에서, DC 파워의 크기를 80 W 부터 140 W까지로 변화시키며 약 100 nm 두께의 TiN 박막을 제작하였다.

제작한 TiN 박막의 구조적, 표면, 트라이볼로지, 전기적, 광학적 특성들을 측정하였다. 박막의 구조 특성은 XRD를 이용하여 조사하였고, 결정크기를 결정하였으며, EDS 분석을 통해 박막내 포함된 성분을 분석하였다. 박막의 표면 특성들은 전계방사주사전자현미경(FESEM), 접촉각측정기, Surface Testing Platform을 이용하여 측정하였다. 또한, 박막의 트라이볼로지 특성들은 나노인덴터, 나노스크레치테스터를 이용하여 측정하였으며, 박막의 전기적 특성과 광학적 특성은 각각 4-point probe, UV-Vis spectrometer 장비로 측정하고 분석하였다.



(a) 80 W TiN



(b) 140 W TiN

Figure 6. FESEM cross-sectional images of TiN films prepared with the various DC powers

TiN 박막의 구조적 특성을 평가하기 위해 FESEM을 이용하여 박막들의 단면 (cross-section)을 측정하였다. Figure 6은 실리콘 기판에 DC 파워의 크기를 변화하면서 제작한 TiN 박막의 FESEM 단면 이미지를 나타낸다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작되어진 TiN 박막은 균일하고 부드러운 표면이 형성된 것을 확인할 수 있다. DC 파워가 증가함에 따라 Ar 이온의 평균 입자 운동에너지가 증가되고 타겟으로부터 높은 에너지를 가진 Ti 입자들이 기판에 충돌되기 되기 때문에 박막의 증착률이 증가되고, 기판까지 도달하는 입자의 충돌 횟수가 증가하면서 기판의 상대적 온도가 상승되고 박막의 밀도 증가에 기여할 것이라고 판단된다. 이러한 스퍼터링 효과들은 박막의 결정화에 기여할 것이라 판단된다 [32,41,42,49,50].

DC 파워 증가에 따른 TiN 박막의 구조 특성을 평가는 XRD를 이용하여 25°~65° 영역에서 측정하였다. Figure 7은 실리콘 기판 상에 DC 파워 크기 변화에 따라 제작된 TiN 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. Ti 타겟과 함께 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 증착한 TiN 박막의 경우 Ti(010) 방향에 주 회절피크가 형성이 되어 있어 결정성에 관여하는 것으로 판단되며, 낮은 DC 파워에서는 Ti(010) 피크가 주된 결정성에 기여한다. DC 파워가 증가함에 따라 TiN(111) 회절 피크의 강도가 증가함을 확인할 수 있으며, 높은 파워에서는 TiN(111) 피크가 결정성에 참여하여 박막 결정 방향이 다양화 됨을 확인할 수 있다 [51-53]. DC 파워의 증가에 따라서 Ar 이온의 평균 입자 운동에너지가 증가되고, 타겟으로부터 높은 에너지를 가진 Ti 입자들이 기판에 도달되는 확률을 증가시키고, 플라스마 내 이온화된 질소 입자들이 기판에 도달되는 확률이 증가한다. 결론적으로 박막 증착 시 DC 파워의 증가는 기판에서 도달되는 Ti 입자 비율을 증가시키고, 질소의 이온화 증가에도 영향을 미치기 때문에 기판에 도달되어 결합에 참여하는 입자들의 비율에 따라 TiN 박막의 우선 결정 방향이 결정된다고 판단된다 [32,41,42,49,50].

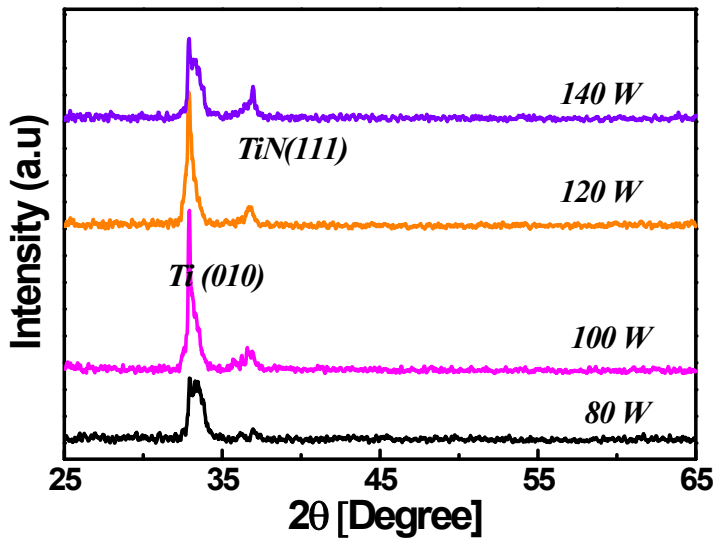


Figure 7. XRD patterns of TiN films fabricated with the various DC powers

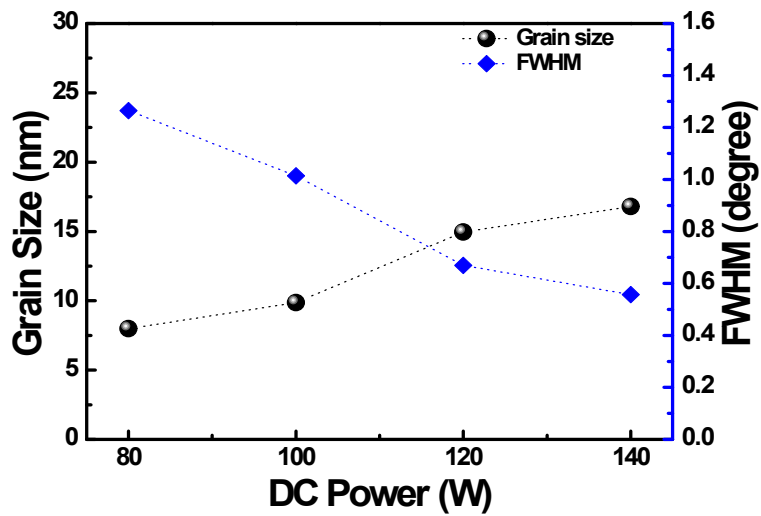
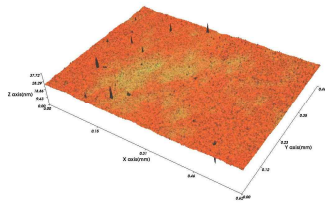


Figure 8. Grain size of TiN films fabricated with the various DC powers.

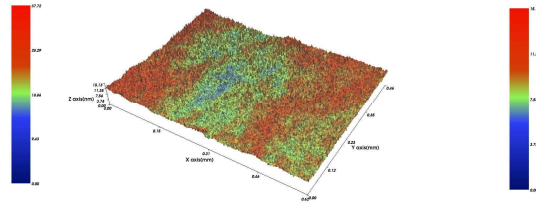
Figure 8은 XRD 회절 패턴에서 계산한 박막 내 결정립 크기(grain size)의 변화를 나타낸다. Figure 8에서 확인할 수 있듯이, 결정성 계산에 가장 큰 영향을 미치는 주 회절 피크의 반치폭(full width at half maximum; FWHM)의 크기는 감소하게 되며, 결정립 크기는 증가하게 되었다. Figure 6의 FESEM 단면이미지에서도 확인할 수 있듯이, DC 파워의 증가는 TiN 박막의 결정립 크기를 증가시키고 박막의 결정성 증가에 영향을 미쳤다고 판단된다 [51-55].

표면거칠기 특성은 Surface Testing Platform 의해 측정하였다. Figure 9와 10은 DC 파워 크기 변화에 따라 제작된 TiN 박막의 RMS(root mean squares) 표면 거칠기 3D 이미지와 표면 거칠기 값의 변화를 나타내었다. 앞서 FESEM에서 확인하였듯이, 스퍼터링 장치를 사용하여 제작된 TiN 필름의 표면 형태는 부드럽고 균일한 표면이 형성된 것을 확인하였고 [56,57], DC 파워가 증가함에 따라 표면 거칠기 값이 1.28 nm에서 2.81 nm로 증가한 것을 확인할 수 있다.

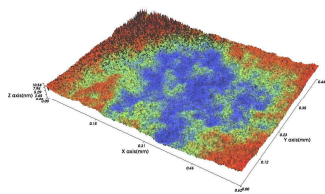
본 논문에서 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막의 경우 균일하고 부드러운 표면거칠기를 확인할 수 있다. 그러나 DC 파워가 증가함에 따라 박막의 RMS 표면 거칠기 값은 증가하는 것을 확인할 수 있다. DC 파워의 증가는 기판에서 Self DC Bias를 형성하게 되어 기판에 도달되어 충돌되는 이온들의 횡수를 증가시키고 플라즈마 내 에너지를 얻어 활성화된 이온들의 활동성이 증가되기 때문에 기판 표면에서 과잉에너지를 가지는 입자들의 재스퍼터링(re-sputterinig) 효과를 더욱 증가시킨다. 이러한 DC 파워에 의한 과잉에너지 입자들이 기판 타격의 증가가 표면에서의 거칠기를 증가시켰다고 판단된다 [41,49,50,59,60].



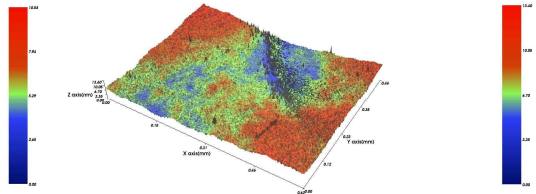
(a) 80 W



(b) 100 W



(c) 120 W



(d) 140 W

Figure 9. 3D Surface images of TiN films measured by AFM for the various DC powers

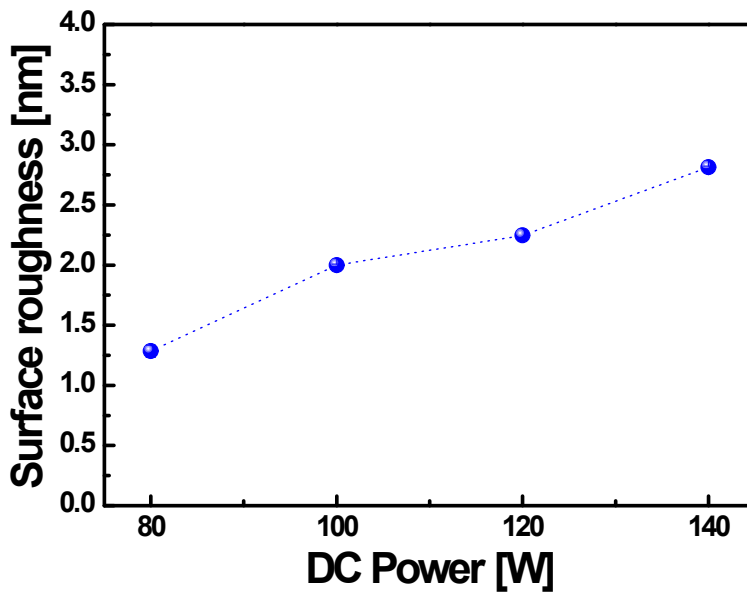


Figure 10. Rms surface roughness values of TiN films as a function of the DC power.

Figure 11 및 12는 접촉각 측정기로 측정된 DC 파워 크기 변화에 따라 제작된 TiN 박막의 표면에서의 접촉각 이미지와 접촉각 값의 변화를 나타낸다. DC 파워가 증가함에 따라 접촉각 값은 48°부터 33°까지 감소하였다. DC 파워가 증가함에 따라 접촉각 값의 감소는 TiN 표면이 친수성(hydrophilic) 특성이 증가한다는 것을 나타낸다. 다시 말해 박막의 DC 파워가 증가함에 따라 TiN 박막의 표면에너지는 증가한다는 것을 알 수 있다. 결과로써 DC 파워의 증가에 따른 표면에너지 증가가 기판의 표면에서 땀글링(dangling) 결합처럼 액체를 끌어당길 수 있는 불완전한 결합들의 수가 증가함을 가리킨다. 이러한 현상은 DC 파워의 증가에 따라 기판 주위에서 큰 에너지를 얻은 입자나 이온들의 충돌 횟수 빈도가 증가하게 되고, 박막 표면을 거칠게 하여 표면에서 불안정한 결합들을 유도하기 때문이라고 판단된다

[49,50,56-58]. 또한, 결합 내 불안정한 Ti의 결합들은 산소와의 친화성이 더욱 증가할 것으로 판단되기 때문에 표면에너지가 더욱 증가하여 접촉각 값 감소를 야기할 수 있다.



(a) 48° (80W TiN)



(b) 42° (100W TiN)



(c) 38° (120W TiN)



(d) 33° (140W TiN)

Figure 11. Contact angle images of TiN films prepared with the various DC powers

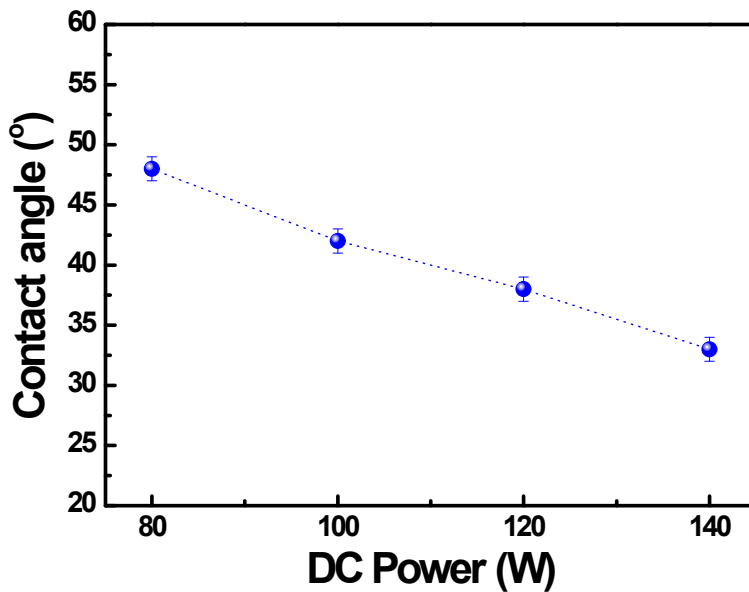


Figure 12. Change of contact angle value in TiN film as a function of DC power.

TiN 박막의 트라이볼로지(tribology) 특성 중 가장 대표적인 분석 방법인 경도와 탄성계수를 측정하였다. Figure 13은 DC 파워에 따라 제작되어진 TiN 박막의 나노인덴테이션(nano-indentation)과 나노박막 스크래치 테스터로 측정한 경도(hardness)와 탄성계수(elastic modulus) 값의 변화를 나타낸다. 결과에서 확인할 수 있듯이, DC 파워 크기 변화에 따라 제작된 TiN 박막의 경도와 탄성계수 값은 증가하는 경향성을 나타내었다. DC 파워가 증가함에 따라 경도와 탄성계수 값은 각각 8.6 Pa부터 14.3 GPa까지, 149 GPa부터 195 GPa까지 증가하였다. 경도와 탄성계수 증가는 박막의 결정구조와 관련이 있다고 판단된다. DC 파워의 증가는 박막의 결정성을 향상시키며, 박막의 결정성은 박막의 밀도와 밀접한 관련이 있다. 즉, DC 파워의 증가는 기판 표면에 높은 에너지를 얻은 입자와 이온들의 충돌 빈도

를 증가시켜 박막 내 결합력을 증가시키고 박막의 조직을 더욱 치밀하게 만든다. 높은 DC 파워에서 높은 에너지에 의한 이온이식(ion implantation)과 재스퍼터링(re-sputtering) 효과에 의해 박막의 조직은 더욱 치밀해질 것이며, 이는 박막의 경도와 탄성계수 증가에 영향을 미쳤다고 판단된다 [32,41,42,49,50,55,59,60].

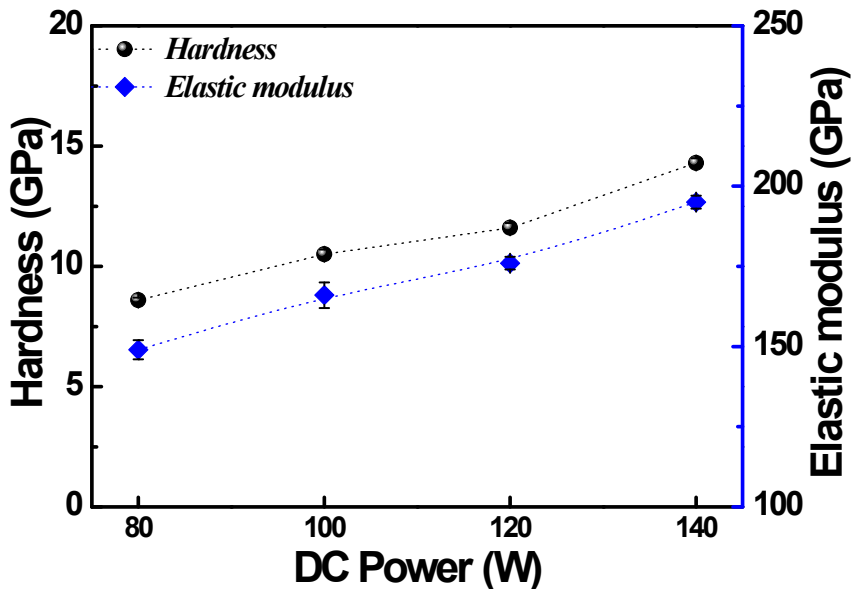


Figure 13. Change of hardness and elastic modulus values in TiN film as a function of the DC power.

Figure 14는 나노스크래치테스터(nano-scratch tester)에 의해 측정되어진 TiN 박막의 마찰계수 값의 변화를 나타낸다. DC 파워의 변화에 따라 증착한 TiN 박막은 모두 0.015 이하의 매우 낮은 마찰계수 값을 나타내었다. 일반적으로 Ti 박막은 다양한 기판에 대해 우수한 접착력을 가진다. 그러나 마모 특성의 한계로 그 응용성이 제한되어 있다. Ti에 N을 도핑하면 우선 단단한 특성인 경도를 향상할 수 있으며, 마찰 특성도 향상할 수 있어 마모 방지를 위한 방지막으로 많은 응용되고

있다. 본 논문에서 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막의 경우에도 모든 조건에서 우수한 마찰 특성을 나타내었다. DC 파워가 증가함에 따라 TiN 박막의 마찰계수 값은 다소 감소하였으며, 마찰계수 특성의 향상은 DC 파워에 의해 향상되었던 스퍼터링 효과에 의한 박막 밀도 증가와 관련되어 있다. 다시말해 박막 증착 시 DC 파워의 증가는 입자와 이온들에 에너지를 부가하고 기판 주위에서 활성화된 입자나 이온들의 충돌 빈도가 증가하기 때문에 구조적으로 더욱 치밀하게 밀도를 증가시켰다고 판단된다 [32-35,41,42,49,50].

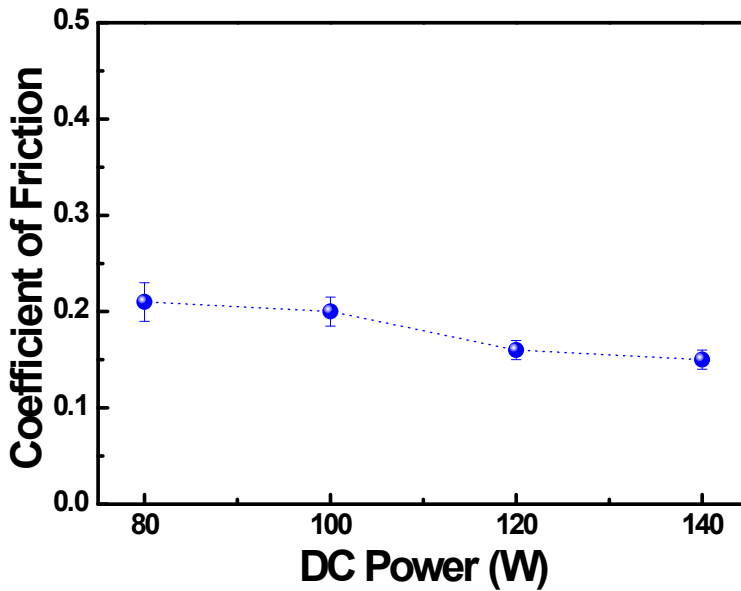


Figure 14. Change of friction coefficient value in TiN film as a function of the DC power.

Figure 15는 DC 파워의 증가에 따라 제작되어진 TiN 박막의 임계저항 (critical load) 값의 변화를 나타낸다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막들은 임계저항 값이 23.9 N 이상으로 매우 우수한 기판과의 접착 특성을 나타내었다. 또한 DC 파워가 증가함에 따라 임계저항 값은 28 N까지 증가하였다. 이러한 결과는 박막 성장 시 기판 주변에서 입자와 이온들의 스퍼터링 효과와 관련이 있다. DC 파워의 증가는 입자와 이온에 에너지를 부가한다. 높은 에너지의 입자들의 기판 주위에서 이온이식과 재스퍼터링에 관여하게 된다. 즉 높은 에너지의 이온일수록 기판 깊이 침투할 수 있으며, 재스퍼터링에 의해 박막 표면이 다져지게 된다. 결과적으로 기판과 박막과의 접착 특성은 향상되어진다. 그러나 140 W 이상에서 임계저항 값은 높은 값을 나타내어 우수한 접착 특성을 나타내지만, 그 임계저항 값의 약간 감소된 경향은 높은 DC 파워에서 과잉에너지를 지닌 입자와 이온들의 이온이식 률 증대에 의한 결합 파괴의 영향이 다소 있을 것이라고 판단된다 [32-35,41,42,49,50].

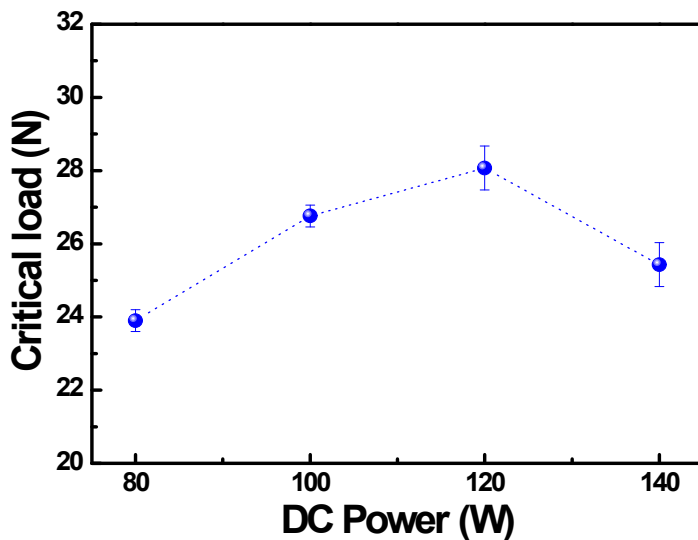


Figure 15. Change of critical load values in TiN film as a function of the DC power

Figure 16은 DC 파워 증가에 따라 제작되어진 TiN 박막의 비저항(resistivity) 특성을 나타낸다. TiN 박막의 비저항 값은 DC 파워가 증가함에 따라 $166 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $28 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 감소하였다. Figure 7과 Figure 8에서 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착한 TiN 박막의 XRD 분석에서 확인할 수 있듯이, DC 파워의 증가는 박막의 결정성 향상을 가져왔다. 박막의 결정성 특성은 TiN 박막의 비저항 값을 낮게 하였다. DC 파워의 증가는 스퍼터링 효과를 증가시켰고, 이는 박막 내 캐리어(carrier)의 통로인 결정성을 향상시켰다 [51-55,61-64]. 또한, 박막 내 금속인 Ti 양의 증가와 관련 있다고 판단된다. Figure 17에서 확인할 수 있듯이, 일정 영역에서 EDS 분석 결과 박막내 Ti 의 일정 양이 증가한 것을 확인할 수 있다. TiN 박막 증착 시 DC 파워의 증가는 결과적으로 TiN 박막의 전도 특성을 향상시켰다.

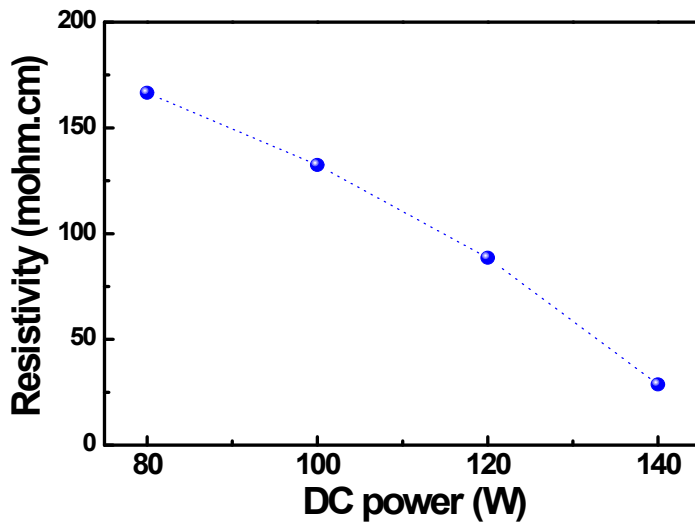


Figure 16. Change of resistivity in TiN film as a function of the DC power

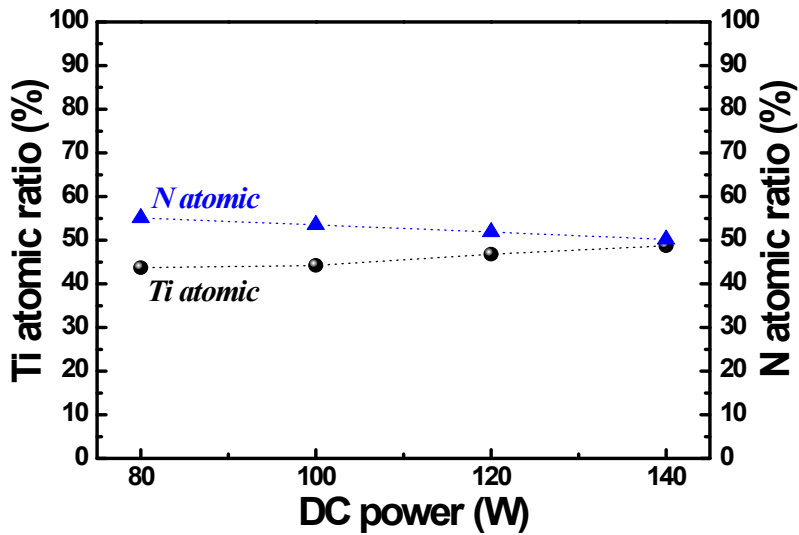


Figure 17. Atomic ratios of Ti and N in TiN films prepared with the increase of DC power

Figure 18은 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 DC 파워 증가에 따라 유리 (glass) 기판 위에 제작된 TiN 박막의 투과도(transmittance) 값을 나타낸다. TiN 박막의 투과율은 DC 파워가 증가함에 따라 감소하였고, 550 nm 영역에서 가시광선 투과도 값은 31%에서 6%로 감소하였다. 박막의 투과율의 감소는 TiN 박막의 밀도와 반사율 변화와 관련 있으며, 또한 박막 내 금속인 Ti 조성비 변화와도 관련 있다 [51-55,61-64]. TiN 박막 증착 시 DC 파워의 증가는 박막의 밀도를 더욱 치밀하게 하였고, 또한 박막의 표면을 거칠게 하여 반사율 변화에도 영향을 미쳤다. 또한, 박막 내 Ti 조성비의 증가로 인해 박막의 투과도는 DC 파워가 증가에 따라 많은 감소를 가져왔다.

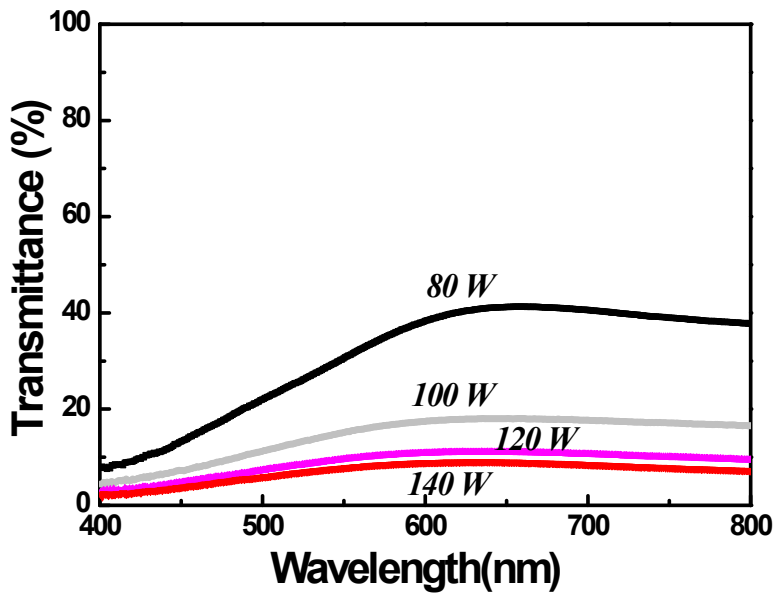


Figure 18. The change of transmittance in TiN film as a function of the DC power.

듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 DC 파워 공정 조건의 변화에 따라 TiN 박막을 제작하였으며, 구조, 표면, 트라이볼로지, 전기적, 광학적 특성들을 평가하였다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막의 경우 DC 파워의 증가에 따라 경도, 탄성계수 값이 증가하였고, 접착력이 우수하게 나타났다. 표면거칠기 등 표면 특성에서는 rms 표면거칠기 값이 DC 파워의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. TiN 박막 증착 시 DC 파워 증가는 박막 성장 시 스퍼터링 효과가 향상되기 때문에 표면거칠기 값은 다소 증가하였으나, 경도, 탄성계수, 접착 특성 등의 트라이볼로지 특성의 경우 모두 향상되었다. 이러한 결과들은 높은 에너지(energetic)의 스퍼터링 이온들의 영향이라고 판단된다. 또한, 스퍼터링 효과로 인한 표면거칠기 값의 증가는 TiN 표면에너지를 증가시키는 역할을 하여 접촉각의 크기를 감소시키는 역할을 하였다. 전기적 특성 값인 비저항은 DC 파워 증가에 따

라 감소하였다. 이는 기존 TiN 박막의 우수한 물리적 특성을 응용할 수 있다고 본다면, 본 논문에서 조사된 전기적 특성에 의해 TiN 박막이 전자소자의 전극으로 충분히 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

B. N₂ 반응 가스량 증가에 따른 TiN 박막 특성

질소가 도핑된 티타늄 박막은 4인치인 Ti 타겟을 부착한 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 증착하였다. 4×4 cm² 크기의 실리콘과 유리 기판을 사용하였으며, 기판은 홀더에 장착하기 전에 아세톤, 메탄올, 탈이온수를 이용하여 각각 5분씩 초음파세척기를 이용하여 세척하였다. 또한, 실리콘 기판의 경우 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 하였다.

박막을 증착하는 스퍼터링 챔버의 초기진공도는 2×10⁻⁵ Torr로 유지하고, 박막을 증착하기 위해 증착압력은 스퍼터링 가스로써 99.99%의 아르곤을 가스를 100 sccm을 주입하였다. 박막을 증착하기 위한 스퍼터링 압력은 2×10⁻² Torr로 설정하였으며, 타겟과 기판사이의 거리는 60 mm이었다. 기판에 박막이 균일하게 증착되게 하기 위해 기판홀더 지그는 12 rpm으로 회전시켰으며, 타겟의 파워는 120 W 로 고정하여 100 nm 두께의 TiN 박막을 제작하였다. 다른 공정 조건은 고정한 상태에서 질소의 도핑을 위한 반응가스로서 N₂ 가스를 10 sccm부터 50 sccm 까지 변화시키며 주입하여 아르곤 대비 질소 가스량을 증가시켰다.

제작한 TiN 박막의 구조적, 표면특성, 트라이볼로지, 전기적, 광학적 특성들을 측정하였다. 박막의 구조 특성은 XRD를 이용하여 조사하였고, 박막 내 원소 성분은 EDS를 이용하여 고찰하였다. 박막의 표면특성은 전계방사주사전자현미경(FESEM), 접촉각측정기, Surface Testing Platform을 이용하여 측정하였다. 또한, 박막의 트라이볼로지 특성들은 나노인덴터, 나노스크레치테스터를 이용하여 측정하였으며, 박막의 전기적 특성과 광학적 특성은 각각 4-point probe, UV-Vis spectrometer 장비로 측정하고 분석하였다.

Figure 19은 FESEM 장치에 부착된 EDS로 분석되어진 N_2 반응가스 비율 증가 시키며 증착한 TiN 박막 내에 포함된 Ti와 N 원자비율의 변화를 나타낸다. 박막 내 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 Ti 원자의 비율은 감소하였고, N 원자의 비율은 증가하였다. 질소 가스가 포함되지 않은 상태에서 박막 제작 시 질소 원자 비율은 '0'인 Ti 박막을 제작할 수 있었다. 박막 증착 시 반응가스로서 질소 가스를 증가시킨 경우에는 다양한 조성비를 갖는 TiN 박막을 제작할 수 있었으며, Ti 원자 비율은 51%에서 31%까지 감소하였고, N 원자 비율은 44%에서 68%까지 증가하였다. 반응가스로서 질소 가스 비율의 증가는 DC 파워에 의한 플라즈마 내 입자 이온들에 의한 스퍼터링 효과를 감소시키기 때문에 타겟으로부터 기판까지 도달하는 Ti 입자나 이온들의 수를 감소시키는 역할을 하였다 [61-71]. 결과적으로 TiN 박막내 Ti 원자 비율을 감소시키고, N 원자의 비율을 증가시키게 된다.

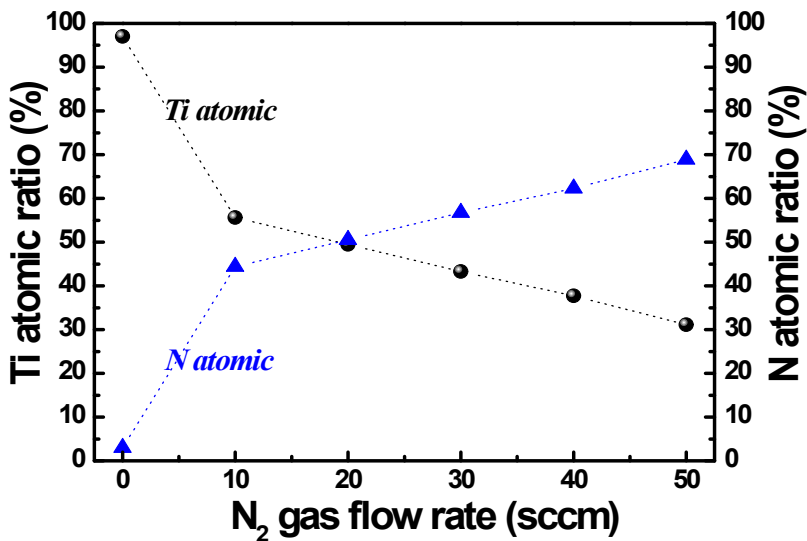
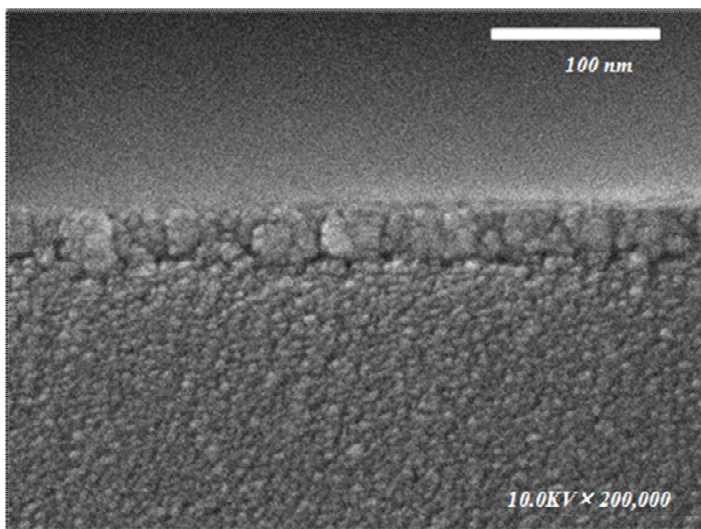


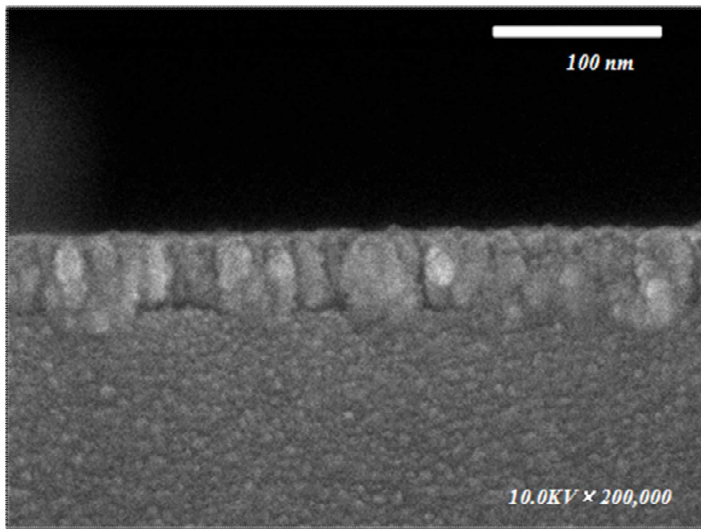
Figure 19. Atomic ratios of Ti and N in TiN films prepared with various N_2 gas flow rates

Figure 20는 N_2 반응가스 비율 증가하며 제작한 TiN 박막의 FESEM 단면의 모습을 나타낸다. 10 sccm N_2 반응가스가 주입된 조건에서 제작된 TiN 박막의 FESEM 단면에서는 수직 방향으로 성장 특성을 확인하였으며, 50 sccm의 N_2 반응가스가 주입된 경우 TiN 박막의 단면에서는 알갱이 모양이 나타났다. 즉, 우선배향을 가진 결정조직이 뚜렷함이 N_2 반응가스의 비율이 증가하게 되면 희미하게 보인다. 공정조건에서 일정한 작업 진공도를 유지하기 위해 주입한 아르곤과 N_2 가스의 비율 중 N_2 가스가 증가되기 때문에 플라즈마 내 질소 입자나 이온들의 영향이 플라즈마 내 아르곤 입자나 이온보다 증가되어진다 [32,41,42,49,50]. 즉, DC 파워에 의해 이온화된 아르곤 가스 비율이 상대적으로 감소하였으며, 비율이 증가한 질소 입자나 이온들에 의해 타겟으로부터 기판까지 도달되는 Ti 입자나 이온들이 방해받기 때문에 TiN 박막 내 Ti의 비율이 감소되고, 스퍼터링 효과가 감소되어 박막의 결정성 감소를 야기시킨다. 결과적으로 박막의 수직성장에 영향을 미쳤다고 판단된다 [67-69].

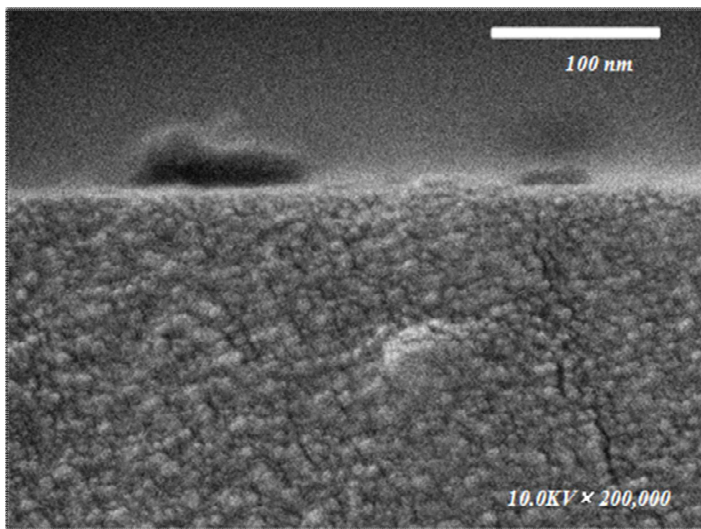


(a) 10 sccm TiN

Figure 20. FESEM cross-sectional images of TiN films with the various N_2 gas flow rates (*continued*)



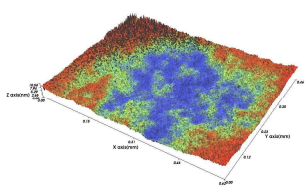
(b) 20 sccm TiN



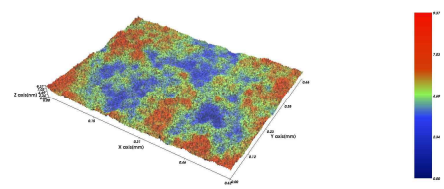
(c) 50 sccm TiN

Figure 20. FESEM cross-sectional images of TiN films with the various N_2 gas flow rates

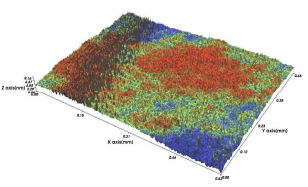
Figure 21과 Figure 22는 N_2 반응가스 비율 증가하며 제작한 TiN 박막의 RMS(root mean squares) 표면 거칠기 3D 이미지와 표면 거칠기 값의 변화를 나타낸다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막의 경우 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 표면거칠기 값은 2.55 nm에서 1.12 nm까지 감소하는 경향성을 나타내었다. 반응가스로서 N_2 가스 양의 증가는 표면거칠기 값을 1.12 nm까지 감소시켰고 부드러운 표면 특성을 나타내었다. Figure 20의 FESEM 단면 사진에서도 확인했듯이, 10 sccm N_2 반응가스가 주입된 조건에서 제작된 TiN 박막의 표면에서는 수직 방향으로 성장 특성을 확인하였고, 표면에서도 균일하고 부드러운 이미지를 확인하였다. 표면거칠기 3D 이미지에서 확인할 수 있듯이 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 표면거칠기는 감소하였고, Figure 22의 표면거칠기 값 역시 N_2 반응가스 비율이 증가함에 따라 감소하였다. TiN 박막의 결정성에 따라 박막 표면에서 결정립 크기(grain size) 크기가 변화하며 결정립 크기 감소는 표면거칠기 감소에 기여한다 [51-55]. 결과적으로 우선배향을 가진 결정조직이 희미하게 변화하는 것이 박막의 표면거칠기에 영향을 미치며, 특히 작업진공도를 유지하기 위해 주입한 N_2 가스가 증가되기 때문에 플라즈마 내 질소 입자나 이온들의 영향이 증가되어 타겟으로부터 기판까지 도달되어지는 Ti 입자나 이온들이 방해를 받게 되고 TiN 박막 내 Ti의 비율이 감소로 이어지며 스퍼터링 효과 감소가 박막의 결정성 감소와 표면거칠기 값 감소로 연계된다. 결과적으로 박막의 성장 형태와 관련이 있으며 결국 플라즈마 밀도 변화에 따른 스퍼터링 효과에 밀접한 관련이 있다고 판단된다 [68-71].



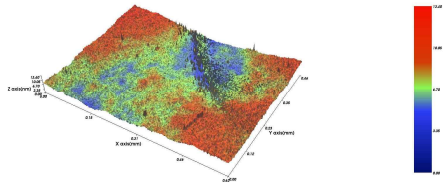
(a) 0 sccm TiN



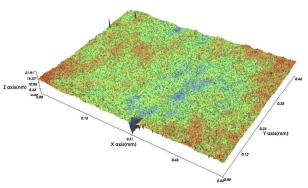
(b) 10 sccm TiN



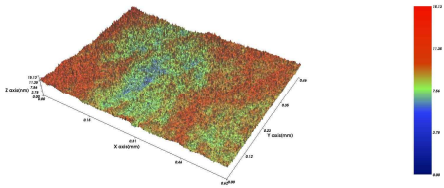
(c) 20 sccm TiN



(d) 30 sccm TiN



(c) 40 sccm TiN



(d) 50 sccm TiN

Figure 21. 3D surface images of TiN films prepared with various N_2 gas flow rates

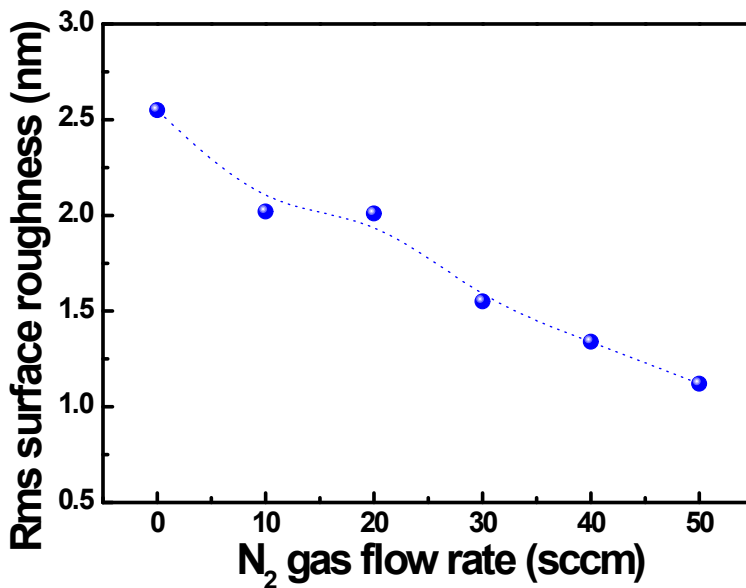


Figure 22. Change of rms surface roughness in TiN films prepared with various N₂ gas flow rates

Figure 23과 Figure 24는 N₂ 반응가스 비율 증가에 따라 제작된 TiN 박막의 접촉각 이미지와 접촉각 값의 변화를 나타낸다. Figure 24에서 확인할 수 있듯이, 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막의 경우 N₂ 반응가스 비율 증가에 따라 접촉각 값은 56°에서 33°까지 감소하였다. 반응가스로서 N₂ 가스량의 증가는 표면거칠기 값을 감소시켰으며, 박막내 Ti 원자비율보다 N 원자 비율이 증가되었고, 표면에서 N 원자 비율의 증가는 불완전한 결합인 질소 이온들의 땀글링 결합이 증가하여 산소와의 친화도가 증가하게 된다. 이는 박막 표면이 친수성 특성을 갖게 하는 원인이 되며, 결국 접촉각 값을 감소시키는 역할은 한다 [58-60,65-72]. 이러한 결과 역시 반응가스로서 N₂ 가스량을 증가시켰기 때문에 TiN 박막내 N 원자 비율이 증가하게 되고 부드러운 표면 특성으로 인해 표면 에너지가 강한 친수성 특성을 갖는다고 판단된다 [11].



(a) 0 sccm TiN (56.5°)



(b) 10 sccm TiN (54.3°)



(c) 20 sccm TiN (50.7°)



(d) 30 sccm TiN (46.8°)



(c) 40 sccm TiN (42.2°)



(d) 50 sccm TiN (33.6°)

Figure 23. Contact angle images of TiN films prepared with various N_2 gas flow rates

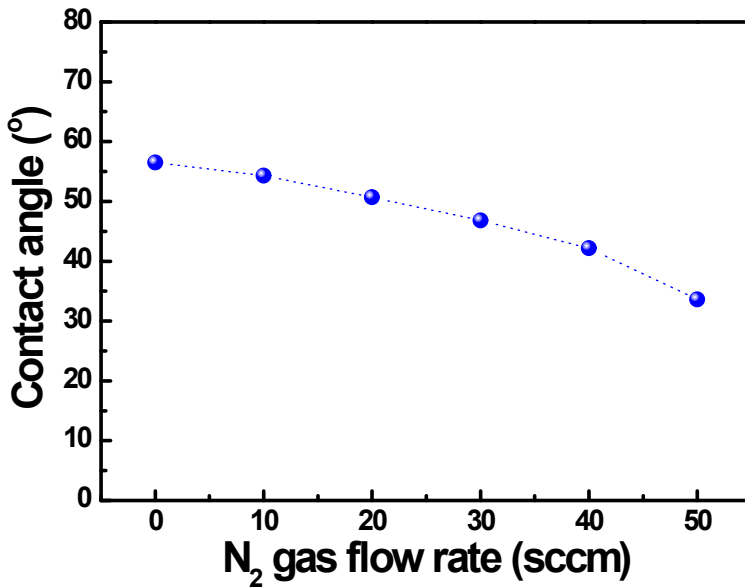


Figure 24. Change of contact angle in TiN film as a function of the N₂ gas flow rates

Figure 25는 N₂ 반응가스 비율 증가에 따라 제작한 TiN 박막의 경도와 탄성계수 값의 변화를 나타낸다. Figure 25에서 확인할 수 있듯이, TiN 박막의 경도와 탄성계수 값은 경우 N₂ 반응가스 비율이 20 sccm 일때까지 각각 증가되었고, 그 이상의 N₂ 반응가스 비율의 증가는 경도와 탄성계수 값은 각각 감소하였다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 N₂ 반응가스를 주입하지 않고 제작한 Ti 금속 박막의 경우 경도와 탄성계수 값은 각각 10.3 GPa 과 205 GPa 값을 나타내었다. N₂ 반응가스 주입 양을 20 sccm까지 증가시킨 경우 경도와 탄성계수 값이 각각 19.7 GPa 과 282 GPa까지 증가되어 최대 값을 나타내었다. 그러나 그 이상의 N₂ 반응가스 양에서는 경도와 탄성계수 값이 감소되었다. 이러한 결과는 아르곤 양이온이 형성될 수 있는 플라즈마 밀도에 의한 영향이라고 판단되는데, 즉 20 sccm까지의 N₂

반응가스 증가는 아르곤이 형성하는 플라즈마 밀도에 많은 영향을 미치지 않지만 플라즈마를 위한 그 이상의 N_2 반응가스 비율 증가는 타겟으로부터 스퍼터링 되어진 Ti 입자와 이온이 기판에 도달될 수 있는 에너지를 감소시키기 때문에, 기판 주위에서 이온이식이나 재스퍼터링 등의 스퍼터링 효과를 감소시킨다. 결국 박막 성장 시 원자 간에 결합력을 감소시켜 박막의 구조적 치밀도 감소에 영향을 끼치게 된다 [56,57,59,60,67-72]. 즉, 높은 에너지의 Ti 이온은 기판에서 질소 이온과 결합 시 강한 결합력을 형성할 수 있어 박막의 경도와 탄성계수 값을 각각 증가시킬 수 있으나, 그 이상의 N_2 반응가스 양의 증가는 기판 주위에서의 스퍼터링 효과를 감소시킨다. 따라서 기판을 구성하는 Ti의 원자 비율을 감소시키고 약한 결합력을 형성하여 경도와 탄성계수를 감소시킨다.

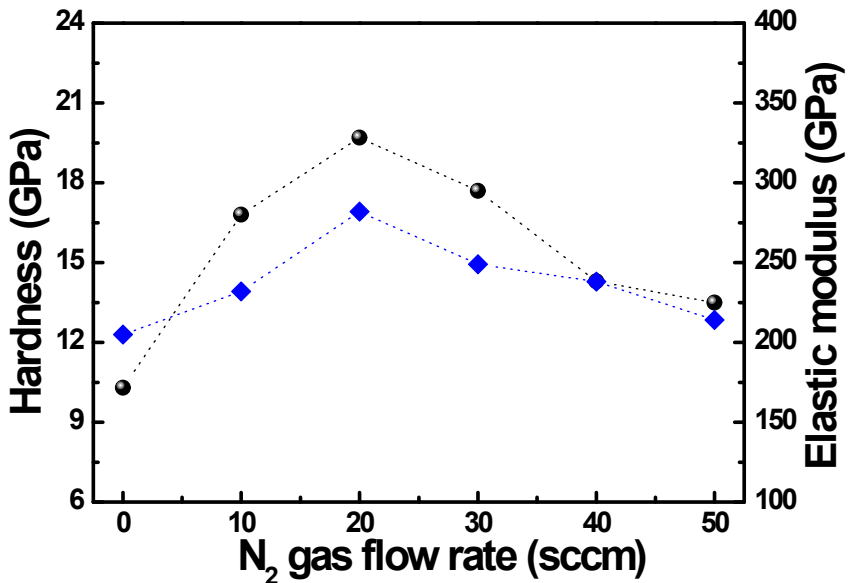


Figure 25. The change of hardness and elastic modulus values in TiN film as a function of N_2 gas flow rate

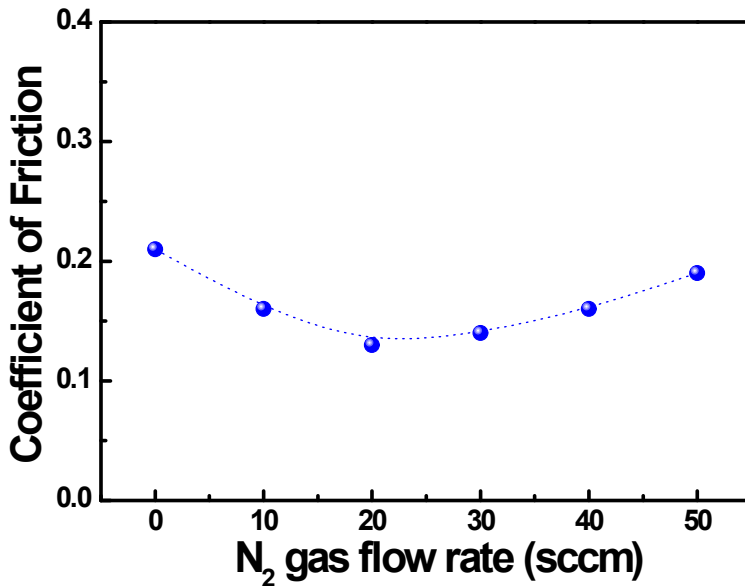


Figure 26. Change of friction coefficient value in TiN film as a function of N₂ gas flow rate

Figure 26은 N₂ 반응가스 비율 증가에 따라 제작한 TiN 박막의 마찰계수 값의 변화를 나타낸다. TiN 박막의 마찰계수 값은 N₂ 반응가스 비율의 변화에 따라 0.13에서 0.21까지 낮은 값을 나타내었으며 우수한 마찰 특성을 나타내었다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 N₂ 반응가스를 주입하지 않고 제작한 Ti 금속 박막의 경우 마찰계수 값은 0.21을 나타냈다. TiN 박막은 N₂ 반응가스 양이 20 sccm에서 0.13까지 감소하였고, 그 이상의 N₂ 반응가스 양에서 마찰계수 값은 0.19까지 다소 증가하였다. 이러한 결과는 박막의 치밀도, 즉 경도와 탄성계수 값 변화에서 언급하였듯이, 아르곤 양이온이 형성할 수 있는 플라즈마 밀도에 의한 영향이라고 판단된다. 20 sccm까지의 N₂ 반응가스 증가는 아르곤이 형성하는 플라즈마 밀도에 많은 영향을 미치지 않지만, 그 이상의 N₂ 반응가스 비율 증가는 타겟으로부터 스퍼터링 되어진 Ti 입자와 이온이 기판에 도달될 수 있는 에너지를 감소시킨다. 따라서 기판

주위에서 이온이식이나 재스퍼터링 등의 스퍼터링 효과를 감소시키므로, 결국 박막 내 밀도가 감소하기 때문이라고 판단되며, 우수한 마찰계수 특성은 박막의 치밀도와 관계있다 [56,57,69-72].

Figure 27은 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 제작한 TiN 박막의 임계저항 값의 변화를 나타낸다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 N_2 반응가스를 주입하지 않고 제작한 Ti 금속 박막의 경우 임계저항 값은 26.6 N으로 매우 우수한 기판과의 접촉 특성을 나타내었다. TiN 박막의 임계저항 값은 N_2 반응가스 비율의 변화에 따라 26.5N에서 21.8N 까지 감소하는 경향을 보였다. N_2 반응가스량이 20 sccm까지는 임계저항 값이 크게 변화하지 않았지만, 그 이상으로 N_2 반응가스 비율이 증가할수록 임계저항 값은 다소 감소하는 경향을 보이고, 50sccm 에서는 21.8 N 까지 감소하였다. 임계저항 값은 접촉 특성을 나타낸다 [56,57,69-72]. 임계저항 값이 클수록 우수한 접촉 특성을 나타낸다. 결과적으로 이러한 결과는 박막의 표면거칠기, DC 파워에 의한 플라즈마 내 입자와 이온들이 기판 주위에서 활발하게 이루어지는 스퍼터링 효과, 즉 이온이식과 재스퍼터링의 효과와 아주 밀접하다고 판단된다. 20 sccm까지의 N_2 반응가스의 증가는 아르곤이 형성하는 플라즈마 밀도에 많은 영향을 미치지 않지만, 그 이상의 N_2 반응가스 비율 증가는 타겟으로부터 스퍼터링 되어진 Ti 입자와 이온이 기판에 도달될 수 있는 에너지를 감소시키기 때문에, 기판 주위에서 이온이식이나 재스퍼터링 등의 스퍼터링 효과를 감소시키게 된다. 결국 스퍼터링 효과는 기판과 박막 사이에 접촉력에 영향을 미친다.

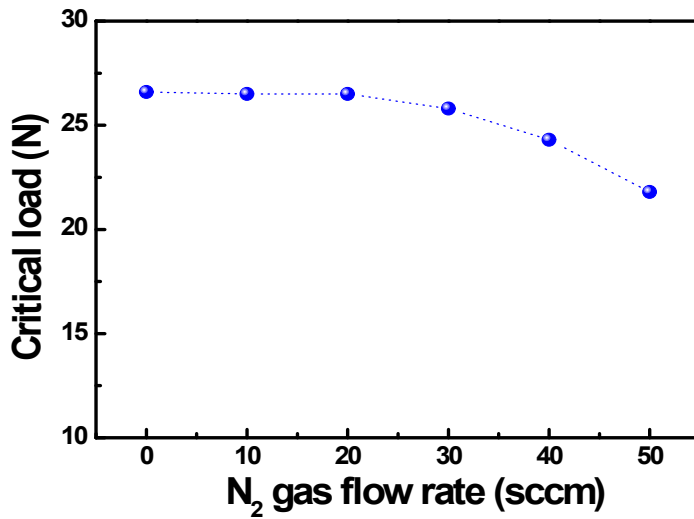


Figure 27. Change of critical load value in TiN film as a function of N₂ gas flow rates

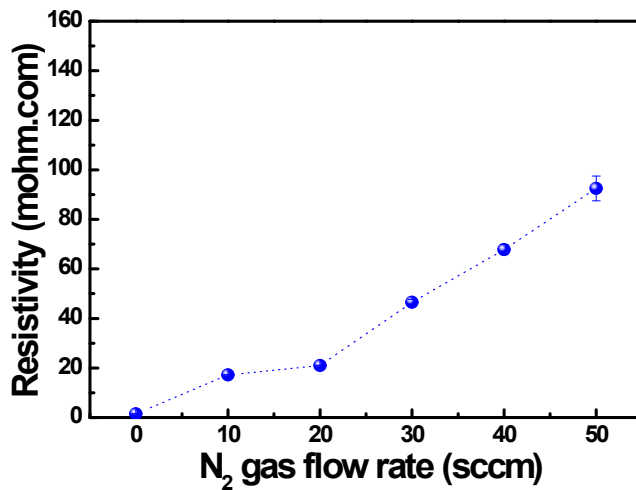


Figure 28. Change of resistivity in TiN films prepared with various N₂ gas flow rates

Figure 28은 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 제작되어진 TiN 박막의 비저항 특성을 나타낸다. TiN 박막의 비저항 값은 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $132.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 증가하였다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착되어진 TiN 박막의 결정성에 특성에서 확인할 수 있듯이, 우선배향을 가진 결정조직이 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 강도가 약해지며, 결과적으로 수직방향으로 성장되어진 결정성이 알갱이 구조 형태로 바뀌게 된다. 이는 캐리어의 전도 특성에 영향을 미치게 된다 [65-74]. 또한 Figure 18의 EDS 분석 결과와 같이 박막 내 Ti 원자 비율의 감소와도 관련이 있다고 판단된다. 전도 특성의 금속 원자의 감소는 결국 비저항 값의 증가를 가져오게 된다. 결과적으로 TiN 박막의 전도특성인 비저항 값은 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 증가하게 되어 전도 특성이 저하된다.

Figure 29는 N_2 반응가스 비율 증가에 따라 제작한 TiN 박막의 투과도 값의 변화를 나타낸다. Ti 금속 박막인 경우 반사특성이 우수하며 가시광선 영역인 550 nm에서 투과도는 약 22%로 나타낸다. 그러나 박막 증착 시 반응가스인 N_2 가스 양의 증가는 박막의 투과도를 증가시켰다. 10 sccm의 N_2 가스 양을 주입한 경우 평균 35% 이상의 투과도를 나타내었고, 50sccm의 N_2 가스를 주입한 경우 85%까지 투과도를 나타내었다. 이는 박막 내에 포함된 Ti 원자의 감소와도 관련이 있으며, 결정 성장 형태와도 관련이 있다. 특히 박막 내 빛을 반사하는 Ti 금속 이온의 감소와 빛을 투과할 수 있는 Ti-N 결합 비율의 증가에 의한 투과도 특성의 향상을 가져왔다고 판단되며, 이처럼 높은 투과율은 얇은 박막 두께도 관련이 있다 [65-74]. 결론적으로 본 논문에서 투과도가 높은 투명한 TiN 박막을 제작할 수 있으며, 이는 TiN 박막의 응용 부분을 확대할 수 있다.

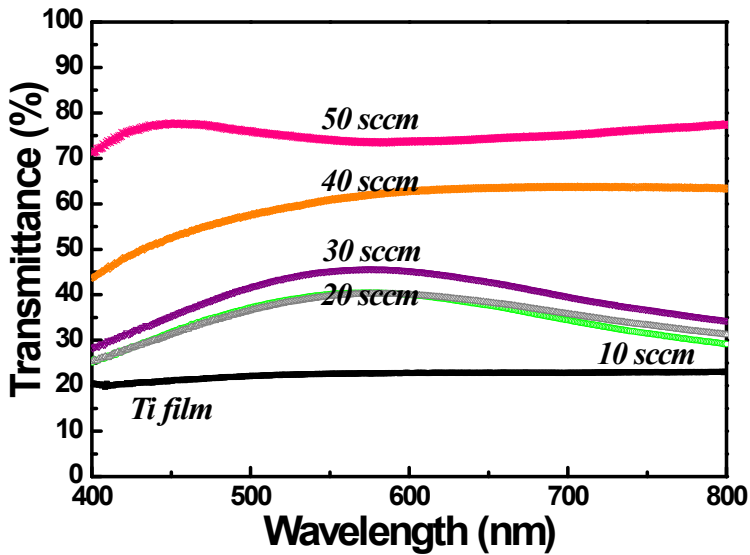


Figure 29. Transmittance of TiN films prepared with various N₂ gas flow rates

듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 TiN 박막을 제작하고, 구조, 표면, 광학적, 트라이볼로지 특성들을 평가하였다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 Ti 박막의 경우 경도, 탄성계수, 접착력, 표면거칠기, 투과도 값은 각각 11.5 GPa, 103 GPa, 27.5 N, 2.45 nm, 20%의 값을 나타내었다. N₂ 반응가스 비율을 증가시켜 제작한 TiN 박막의 경우 각각의 최고치는 각각 19.2 GPa, 182 GPa (30 sccm), 27.3 N (10 sccm), 0.98 nm (50 sccm), 85% (50 sccm)의 값을 나타내었다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막은 우수한 경도와 탄성계수, 접착력과 부드러운 표면을 나타내었으며, 친수성을 포함하였다. 본 논문에서 확보한 TiN 박막의 우수한 물성들을 바탕으로 디스플레이 전자소자 등 다양한 분야에 응용이 가능할 것이다.

C. 유기박막트랜지스터 전극 응용

온도, 빛과 같은 물리 에너지나 독성물질과 같은 화학성분을 전기신호로 바꿔주는 정보탐지기기를 센서라고 하며, 센서는 네트워크 시스템과 이것에 의해 얻어진 정보 처리 기술의 발전과 더불어 다양한 분야에 다양한 기능으로 응용되고 있다. 최근 센서들은 인간 친화적인 형태를 많이 지니고 있어 집적적으로 정보를 얻기 위해서는 유연(flexible) 기판에 센서를 제작할 필요가 있다. 유연 기판 위에 전자시스템을 구현하는 경우는 매우 어려우며 센서의 형태를 쉽게 설계하거나 제작하기 어렵다. 유연 형태의 전자소자나 디스플레이 구현을 위해서는 유연 전극을 이용한 센서 기술 개발이 필수적이다. 유연 센서 구현의 경우 형태에 따라 커패시터(capacitor) 타입, 저항(resistor) 타입과 트랜지스터(transistor) 타입 등으로 분류된다. 커패시터 센서와 저항 센서는 각각 회로 내에서 커패시턴스나 저항의 변화를 이용하여 각각 도체/절연체/도체 구조와 도체/검지도체/도체 구조로써 설계, 제작이 가능하다. 쉽게 제작이 가능한 만큼 센서의 감도는 상대적으로 좋지 않다. 반면 트랜지스터 타입의 센서의 경우 구조는 복잡하지만 반도체의 특성 변화나 게이트 절연막의 특성 변화로써 트랜지스터의 증폭 특성을 이용하기 때문에 높은 신호대 잡음비를 얻어 감도를 높일 수 있다. 유기물 반도체(organic semiconductor)는 저온/용액공정이 가능하여 낮은 비용으로 생산이 가능하며 유연함이 가능하다. 유기전계효과트랜지스터(organic field-effect transistor)를 이용한 유연 생체 센서는 독특한 장점을 지닌다 [43-46]. 유기 화학의 발전으로 유기 분자들은 연구자가 원하는 방향으로 어렵지 않게 변형할 수 있으며, 진공증착이나 용액 공정으로 손쉽게 박막을 형성할 수 있는 저온의 공정이 가능하고, 박막 형태의 경우 유기물 특유의 부드러운 표면을 형성하여 센서 특성을 향상되게 만들 수 있다. 실리콘을 사용할 경우 필연적으로 따라오는 자연적인 산화막의 발생이 없으며, 유기물 반도체 혹은 도체가 생체 물질과 직접적인 접촉 가능할 수 있게 하며, 유기물

분자 간의 넓은 빈 공간이 존재하여서 상온에서도 효과적인 이온 이동이 가능하다는 장점을 지닌다 [43-46]. 이온의 유기 반도체나 도체로 손쉬운 침투 능력은 분자의 표면뿐만 아니라 벌크 전체가 이온과 반응할 수 있게 되어 피감지체의 양이 적어도 효율적인 센서 동작을 기대할 수 있다. 더욱 정확한 생체 신호의 측정을 위하여 전극 대신에 트랜지스터를 집적하는 방법이 사용될 수 있으며, 기판과 소자 간의 절연층을 만들고, 그 위에 금으로 소스와 드레인을 형성하며, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)를 반도체 센서 용도로 사용하여 유연성을 확보할 수 있다. 유기물 특유의 부드러운 표면과 생체 기관과 친밀도, 그리고 안정적인 접촉이 가능한 센서로 사용되는 트랜지스터로서 일반적인 유기전계효과트랜지스터와는 다른 유기전기화학트랜지스터(organic electrochemical transistor: OECT)가 있다. 트랜지스터는 신호가 게이트 혹은 베이스에서 들어올 때 가장 효과적으로 증폭 기능을 수행하며, 유기전계효과 트랜지스터의 경우 게이트에서 생체 신호를 받아 반도체 층으로 직접 전달하는 데에 어려움이 있다. 이는 게이트 절연막에 의한 스크리닝 효과와 기생 커패시턴스 효과 및 TiN 소스/드레인에 의한 신호 손실로 인하여 잡음이 증가하기 때문이다. 따라서 유기전기화학 트랜지스터는 절연체가 없는 구조로 트랜지스터의 채널이 신호가 들어오는 전해질과 직접적인 접촉을 할 수 있어 더욱 정확한 신호 측정이 가능할 수 있다. 본 논문에서는 유기전기화학트랜지스터 이전에 유기박막트랜지스터(organic thin-film transistor: OTFT)의 생체 적합 전극으로 TiN 전극을 사용하고자 하며, 전극 특성의 우수성 확보를 우선으로 연구를 진행하였다.

본 논문에서 앞서 연구한 TiN 박막들의 물리적, 전기적 특성들을 바탕으로 결과들을 도출하였다. Ti를 주성분으로 기존의 Au, Al 등과 같은 전극 물질로 사용되는 금속보다 물리적 특성이 우수하고 금속처럼 매우 낮은 비저항 값($< 1 \text{ m}\Omega$)을 가지는 TiN 소스/드레인을 제작하였다. 이 내구성이 향상된 전도성 소재를 유기박막트랜지스터 소자에 적용하고자 하였다. 그 결과로써 유기 반도체 물질과 유기 절연물질들이 사용되고 TiN 소스/드레인들이 주로 사용되어 제작

되는 유기박막트랜지스터라는 미래 전자소자를 선택하여 적용하고자 하였다. 특히 기존의 유기물질과 같은 탄소를 주성분으로 하는 전도성 탄소 박막을 물리적, 전기적 특성들 우수하고 열적 안정성을 뛰어나며 기타 화학적 안정성을 지니고 있는 TiN 소스/드레인으로 대체하기 위한 연구를 시도하였다. 본 논문에서 이루고자 하는 것은 기존 TiN 소스/드레인이 확보하지 못한 물리적인 특성들과 유기절연체와 TiN 소스/드레인간에 접착력 등을 향상시키고, 부드러운 표면을 제공하여 그 위에 성장되는 게이트 절연층과 유기 활성층에 핀홀 등의 결점을 보완하여 OTFT 소자의 우수한 전기적 특성을 확보하는 데에 그 연구 목적을 두고 이행하였다.

Figure 30은 각각 금(Au)과 TiN 소스/드레인 전극을 사용한 유기박막트랜지스터 제작과정을 나타낸다 [47,75,76]. 게이트 전극으로 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 Ti 박막을 증착하였으며, 두께는 약 200 nm로 하였다. 300 nm의 PVP 게이트 절연층(gate insulator)은 스프인코팅 장치를 이용하여 증착하였다. 펜타센(pentacene) 유기활성층(organic active layer)은 열증착(thermal evaporator)법을 이용하여 5×10^{-5} Torr의 진공을 유지하고 80°C의 온도에서 70 nm를 증착하였다. 각각 금(Au) 전극과 TiN 소스/드레인 전극을 사용하여 센서로서 유기박막트랜지스터를 제작하였다. 금(Au) 소스/드레인 전극은 열증착 장치를 이용하여 150 nm로 증착하였다. TiN 소스/드레인 전극의 경우 전극은 듀얼마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 전극의 길이(L)와 채널(W)의 길이가 각각 40 μm 와 800 μm 로 패터닝 금속 섀도우 마스크(metal shadow mask)를 이용하여 150 nm의 두께로 증착하였다. Figure 31은 유기박막트랜지스터의 전기적 특성을 평가하기 위해 TiN 소스/드레인 전극을 이용하여 유기박막트랜지스터 소자를 제작하는 과정에서 사용한 금속 섀도우 마스크의 구조를 나타내었다. TiN 소스/드레인 전극으로 사용하여 제작된 유기박막트랜지스터 소자의 전기적 특성평가는 HP4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하였고, 트랜지스터 특성을 알아보기 위해 전류(I_D)-전압(V_D) 출력 곡선을 확보하고, 이 출력 특성을 바탕으로 Carrier mobility, 문턱전압(V_t), I_{on}/I_{off} 등의 트랜지스터 특성을 구하고 고찰하였다.

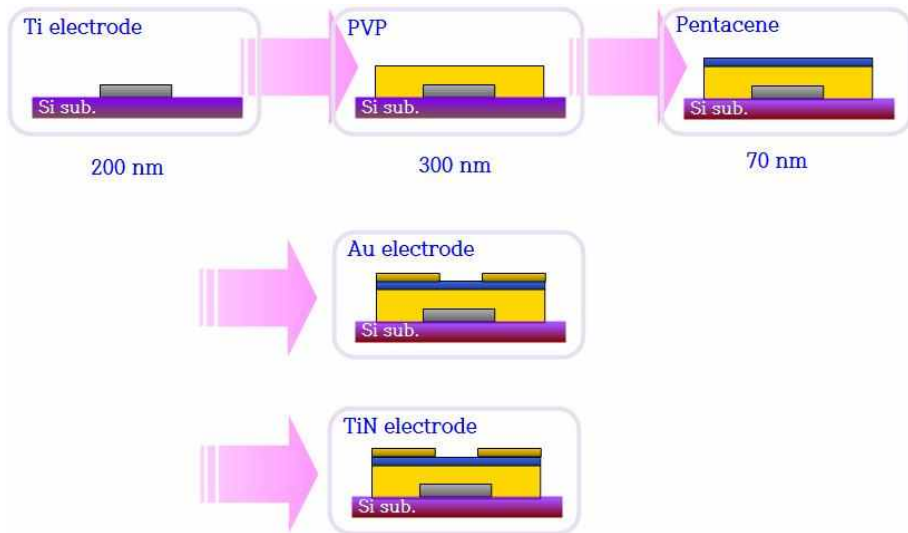


Figure 30. Fabrication process of organic thin film transistor using TiN electrode

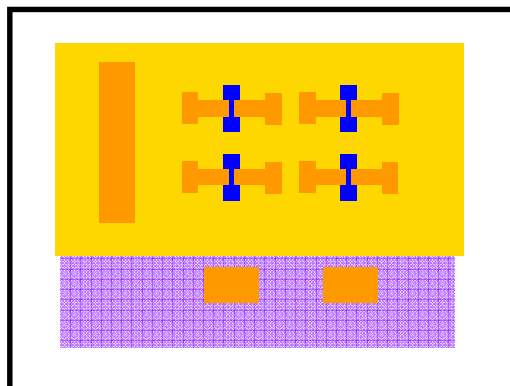


Figure 31. Drawing of organic thin film transistor (OTFT) designed using shadow metal mask

Figure 32는 TiN 소스/드레인 전극을 사용하여 제작한 유기박막트랜지스터의 FESEM 표면 이미지를 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 펜타센 유기활성층 위에 소스/드레인 전극이 구조적으로 잘 증착되었음을 확인할 수 있다. Figure 33은 TiN 소스/드레인 전극을 사용하여 제작한 유기박막트랜지스터의 FESEM 단면 이미지를 나타낸다. Ti 게이트 전극 위에 PVP 절연층을 확인할 수 있으며, 균일한 두께로 증착되었음을 볼 수 있고, 절연층 위에 펜타센 유기활성층 역시 반도체 층으로써 균일하게 증착되었음을 확인할 수 있다. 최종적으로 TiN 소스/드레인 전극이 구조적으로 제작이 잘 되었음을 FESEM 단면 이미지에서 확인할 수 있다.

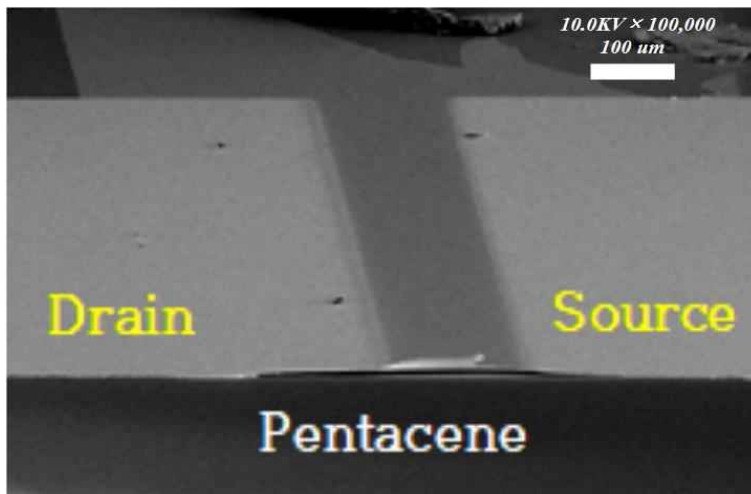


Figure 32. FESEM image of OTFT device fabricated on Si substrate with Ti gate and TiN source/drain electrodes

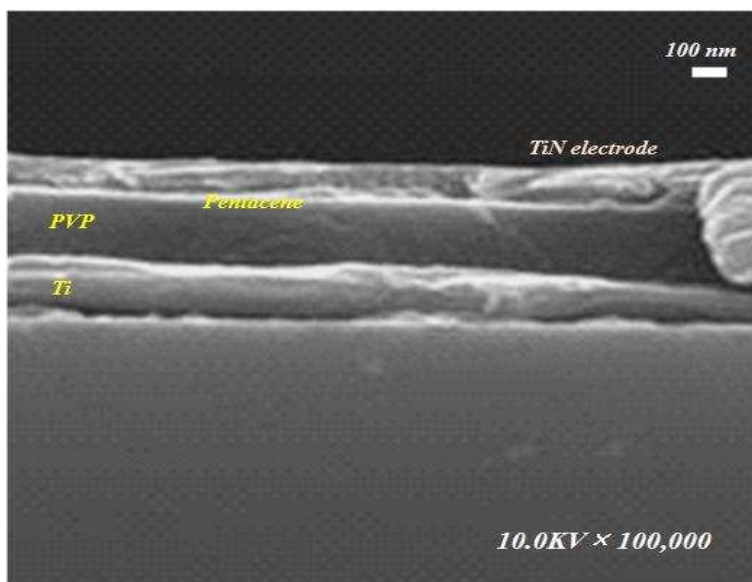


Figure 33. FESEM cross-section image of OTFT device fabricated with Ti gate and TiN source/drain electrodes

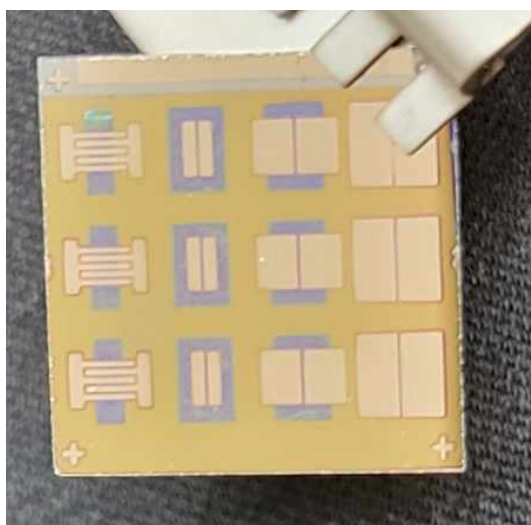


Figure 34. Photograph of OTFT device with Au thin film applied as source/drain

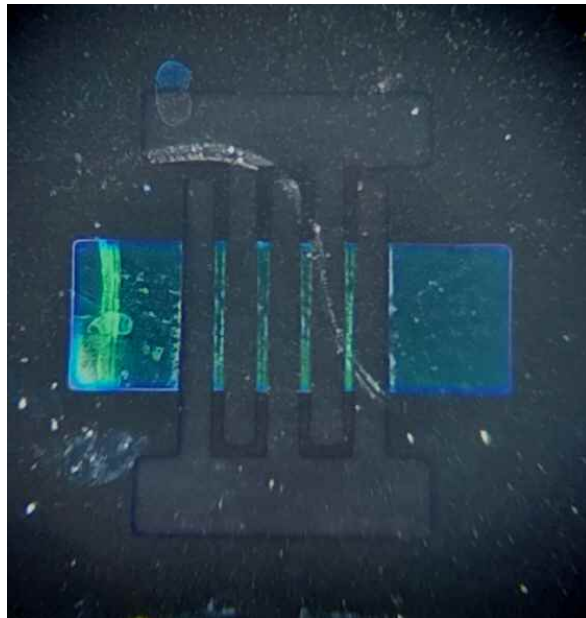
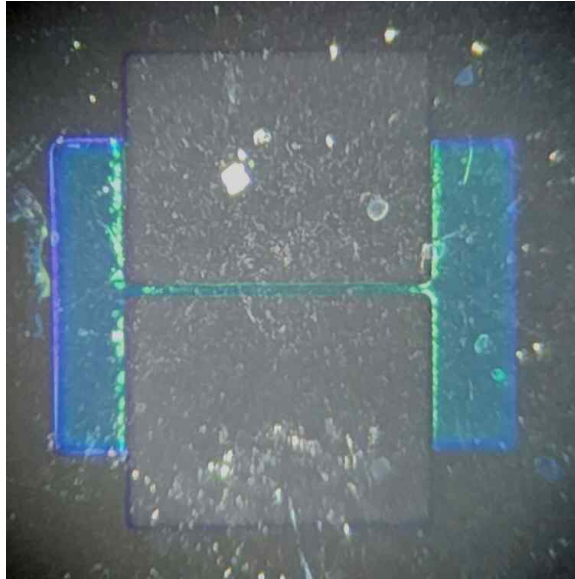


Fig 35. OTFT device using Au thin film as source/drain confirmed by optical microscope

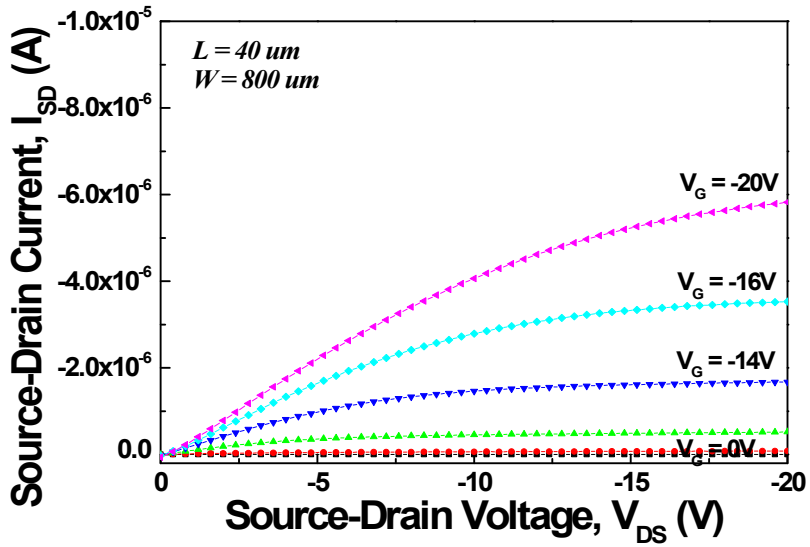


Figure 36. Output characteristic of a organic thin film transistor using Au source/drain electrodes

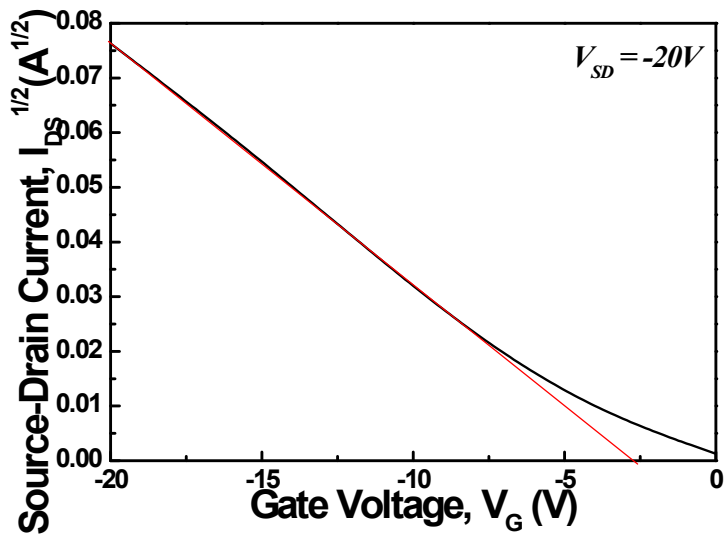


Figure 37. Transfer characteristic of a organic thin film transistor using Au source/drain electrodes

Figure 34~37 및 Figure 38~41에서 각각 금(Au) 및 TiN 박막을 소스/드레인 전극으로 적용하여 제작한 유기박막트랜지스터 소자의 전기적 특성을 확인하였다. 결과로부터 금(Au) 소스/드레인 전극을 사용하여 제작되어진 유기박막트랜지스터 소자의 $I_{DS}-V_{SD}$ 출력특성을 V_{DS} 의 크기가 0 V부터 -20 V까지 -4 V의 간격으로 표현하였다. $V_{SD} = -40$ V에서 얻어진 $(I_{SD})^{1/2}$ 와 V_{GS} 의 관계를 나타내며 이를 이용하여 문턱 전압(V_t)가 -2 V임을 확인하였고, 캐리어이동도(carrier mobility) 값을 구한 결과 $\mu = 0.08$ cm²/V.s 가 되었다. I_{on}/I_{off} 는 전류 전달 특성 곡선으로부터 $\log(I_D)$ vs V_G 관계로부터 $10^3 \sim 10^4$ 의 결과를 도출하였다. TiN 소스/드레인 전극을 사용하여 제작되어진 유기박막트랜지스터 소자의 $I_{DS}-V_{SD}$ 출력특성을 V_{DS} 의 크기가 0 V부터 -40 V까지 -4 V의 간격으로 표현하였고, $V_{SD} = -40$ V에서 얻어진 $(I_{SD})^{1/2}$ 와 V_{GS} 의 관계를 나타내며 이를 이용하여 문턱 전압(V_t)가 -2 V이었다. 그리고 캐리어이동도 값을 구한 결과 $\mu = 0.06$ cm²/V.s 가 되었다. I_{on}/I_{off} 는 전류 전달특성 곡선으로부터 $\log(I_D)$ vs V_G 관계로부터 10^3 임을 도출하였다 [47,69,75,76].

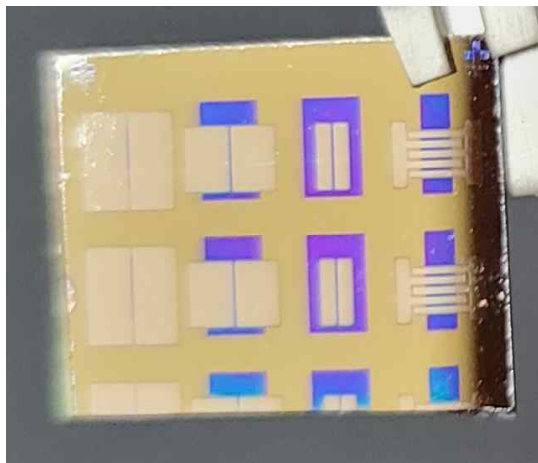


Figure 38. Photograph of OTFT device with TiN thin film applied as source/drain

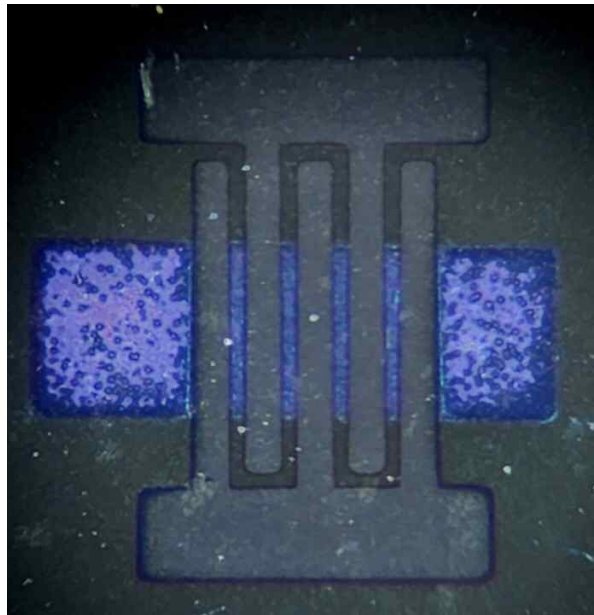
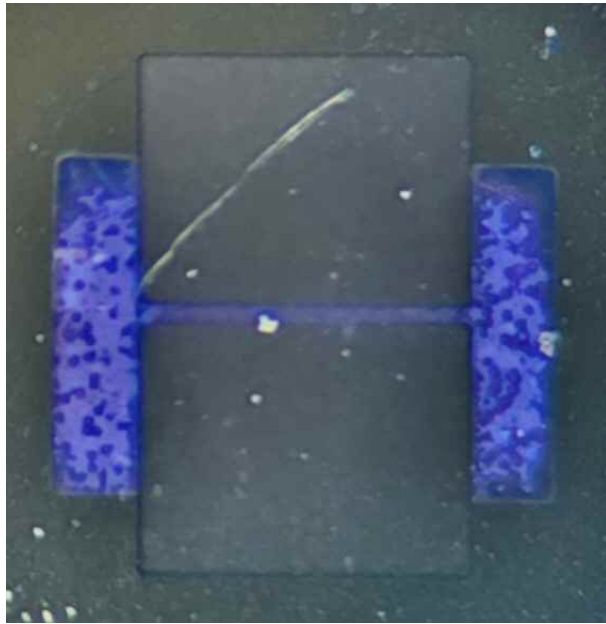


Fig 39. OTFT device using TiN thin film as source/drain confirmed by optical microscope

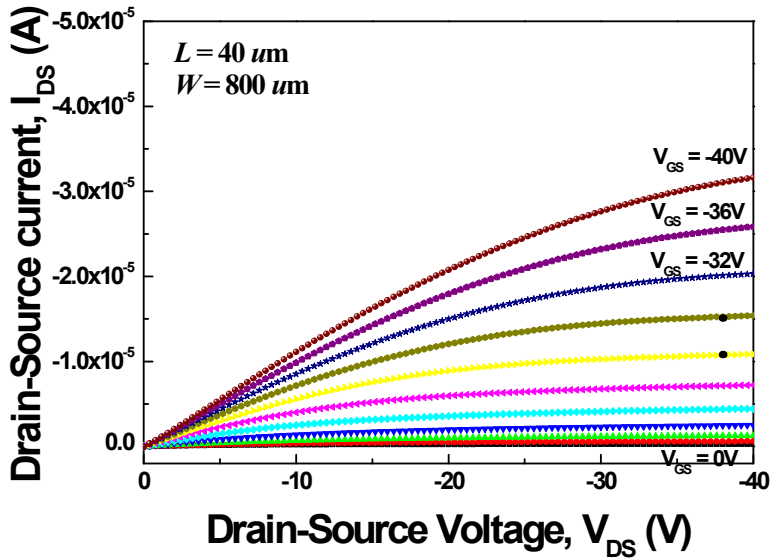


Figure 40. Output characteristic of a organic thin film transistor using TiN source/drain electrodes ; I_{DS} - V_{SD} Output

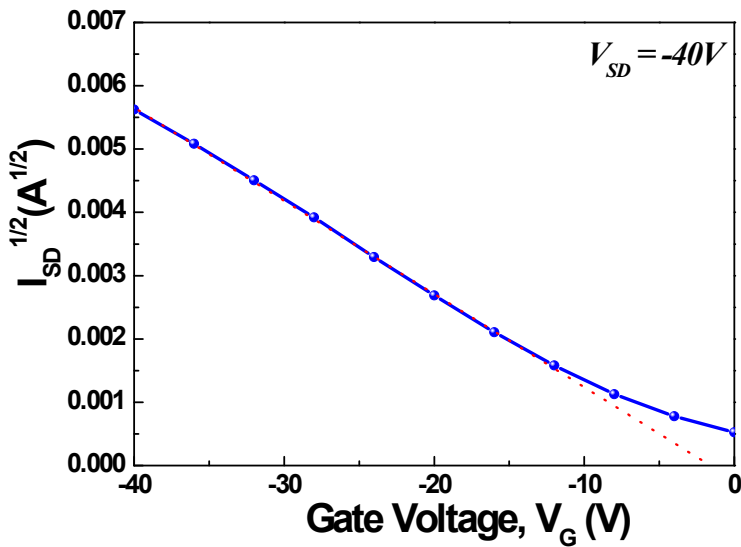


Figure 41. Transfer characteristic of a organic thin film transistor using TiN source/drain electrodes

결과적으로 본 논문에서 제작되어진 유기박막트랜지스터 소자의 전기적 성능을 평가할 때 기존에 금(Au) 전극이 사용되었던 유기박막트랜지스터 소자보다는 우수하지는 못한 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과는 TiN 소스/드레인 전극은 기존에 금(Au) 전극이 가지고 있는 비저항, 캐리어이동도 등의 전기적 전도 특성보다 떨어지기 때문에 나타난 결과라고 할 수 있다. 또한, 본 논문에서 제작된 유기박막트랜지스터는 소자의 크기가 다소 크게 설계되어 부분적으로 큰 누설전류가 더 발생하기 때문에 유기박막트랜지스터 소자의 전류 전달 특성에 영향을 미쳤을 것이라 판단된다. 그러나 전자소자의 트랜지스터 특성을 확인할 수 있었던 전기적 특성 결과로써 TiN 박막의 전극 응용은 성공적이라고 할 수 있다. 기존에 사용되었던 금(Au) 전극의 사용과 거의 비슷한 수준의 결과를 나타내었기 때문에 충분히 유기박막트랜지스터의 전극으로서 역할을 할 수 있다는 결과를 얻었다. 보다 장기적인 소자 특성들을 도출하여 많은 전자소자나 유연 전자소자에 적용할 수 있도록 연구할 필요가 있다.

V. 결 론

본 논문에서는 듀얼마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 TiN 박막을 제작하였으며, 제작한 TiN 박막의 구조, 물리적, 전기적 특성들을 평가 고찰하였다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 DC 파워의 변화에 따라 TiN 박막을 제작하였으며, 구조, 표면, 트라이볼로지, 전기적, 광학적 특성들을 평가하였다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막의 경우 DC 파워의 증가에 따라 경도, 탄성계수 값이 증가하였고, 접착력이 우수하게 나타났다. 표면거칠기 등 표면 특성에서는 rms 표면거칠기 값이 DC 파워의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. TiN 박막 증착 시 DC 파워 증가는 박막 성장 시 스퍼터링 효과가 향상되기 때문에 표면거칠기 값은 다소 증가하였지만, 경도, 탄성계수, 접착 특성 등의 트라이볼로지 특성의 경우 모두 향상되었다. 이러한 결과들은 높은 에너지를 가지는 스퍼터링 이온들의 영향이라고 판단된다. 또한 스퍼터링 효과로 인한 표면거칠기 값의 증가는 TiN 표면에너지를 증가시키는 역할을 하여 접촉각의 크기를 감소시키는 역할을 하였다. 그러나 전기적 특성 값인 비저항 값은 DC 파워 증가에 따라 증가하였으며, 이는 기존 TiN 박막의 우수한 물리적 특성만을 응용했다고 보면 본 논문에서 측정된 전기적 특성에 의해 TiN 박막이 전자소자의 전극으로 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

또한, 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 제작한 Ti 박막의 경우 경도, 탄성계수, 접착력, 표면거칠기, 투과도 값은 각각 11.5 GPa, 103 GPa, 27.5 N, 2.45 nm, 20%의 값을 나타내었다. 반응가스로서 N_2 를 증가시켜 제작한 TiN 박막의 경우 각각의 최고치는 각각 19.2 GPa, 182 GPa, 27.3 N, 1.12 nm, 85% 등의 값을 나타내었다. 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작한 TiN 박막은 우수한 경도와 탄성계수, 접착력과 부드러운 표면을 나타내었으며, 친수성을 포함하였다. 본 논문에서 얻은 TiN 박막의 우수한 물리적 특성들을 바탕으로 디스플레이 전자소자 등 다양한 분야에 응용이 가능할 것이다.

확보한 결과들을 바탕으로 생체적합용 전극으로 응용을 위한 연구로서 유기박막트랜지스터를 제작하였으며, 제작한 전자소자의 전기적 특성평가를 바탕으로 TiN 박막의 생체적합 전극으로서의 가능성을 판단하고자 하였다. 펜타센을 활성층으로, PVP를 게이트 절연층으로, TiN 박막을 소스/드레인 전극으로 사용한 유기박막트랜지스터를 제작을 하였다. 특성평가 결과 기존 금(Au) 전극을 사용한 유기박막트랜지스터 소자 특성보다는 다소 성능이 부족한 결과를 얻었다. 그러나 본 논문에서는 전도성 TiN 박막을 소스/드레인 전극으로 사용하여 트랜지스터의 특성을 얻었으며, 기존 고가의 금(Au) 전극을 대체 가능하고 생체에 적합한 전극인 TiN 전극을 유기 전자소자의 적용하여 제작하고 특성을 평가하는 결과를 얻었다. 본 논문에서 제안한 유기박막트랜지스터 소자의 소스/드레인을 금(Au) 대신 TiN 박막으로 사용한 것은 플라스틱 등의 유연한 기판과 유기 절연층과의 접착특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 기존 금(Au) 전극 사용 시 리소그래피 공정을 통해 접착층을 추가하는 것과 대조적으로 2가지 이상의 공정을 줄일 수 있기 때문에 전자소자 제조비용을 줄일 수 있다. 기존 금(Au) 전극에 비해 물리·화학적 안정성을 향상시켜 전자소자의 수명을 향상시킬 수 있어 유기 전자소자의 수명 향상에 기여할 수 있다. 이는 유기박막트랜지스터의 생체적합 전극 뿐만 아니라 유기발광소자, 유연 디스플레이 소자 등 다양한 전자소자에 응용할 수 있어 그 가치가 더욱 클 것으로 기대된다.

Reference

- [1] O. Ahmed, S. Cioc, C. Cioc, A. H. Jayatissa, *Colloid and Surface Science*, 2(4) (2017) 137.
- [2] M. R. Chavda, D. P. Dave, K. V. Chauhan, S. K. Rawal, *Procedia Technology* 23 (2016) 36.
- [3] D. G. Sangiovanni, *Linkoping Studies in Science and Technology*, dissertation 1513 (2013).
- [4] P. J. Kelly, T. Braucke, Z. Liu, R. D. Arnell, E. D. Doyle, *Surface & Coatings Technology* 202 (2017) 774.
- [5] X. T. Zenga, S. Zhangb, C. Q. Sunc, Y. C. Liua, *Thin Solid Films*, 424 (2003) 99.
- [6] Z. Peng et. al., *Surface and Coatings Technology*, 166(2-3) (2003) 183-188.
- [7] M. Chandrashekar, K. V. Sreenivasa Prasad, *Materials Today*, 5(2) (2018) 7678-7684.
- [8] M. Sundar, D. Whitehead, P. T. Mativenga, L. Li, K.E. Cooke, *Optics & Laser Technology*, 41(8) (2009) 938-944.
- [9] J. Li, Bo Tao, S. Huang, Zhouping Yin, *Sensors and Actuators A: Physical*, 296 (2019) 392-399.
- [10] J. E. Sundgren, *Thin Solid Films* 128 (1985) 21.
- [11] M. Wittmer, *J. Vac. Sci. Technol. A3* (1985) 1797.
- [12] N. Y. Kim, Y. B. Son, J. H. Oh, C. K. Hwangbo, M. C. Park, *Surf. Coat. Technol.* 128-129 (2000) 156.
- [13] H. C. Chen, B.H. Tseng, M. P. Houng, Y. H. Wang, *Thin Solid Films*, 445(1) (2003) 112-117

- [14] C. Muratore, J. J. Hu, A. A. Voevodin, *Thin Solid Films*, 515(7-8) (2007) 3638-3643
- [15] L. Walter, *J. Alloy and Compounds*, 186(2) (1992) 293-307.
- [16] C. F. Hsieh, S. Jou, *Microelectronics Journal*, 37(9) (2006) 867-870.
- [17] C. Liu, Z. Liu, B. Wang, *Ceramics International* 44 (2018) 3430.
- [18] E. Marin, A. Lanzutti, L. Fedrizzi, *Tribology in Industry* 35(3) (2013) 208.
- [19] I. Petrov, L. Hultman, J. E. Sundgren, J. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 265-272.
- [20] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, *Surf. Coat. Technol.*, 125 (2000) 335-340.
- [21] N. Jiang, H. Zhang, S. Bao, Y. Shen, Z. Zhou, *Phys. B* 352 (2004) 118-126.
- [22] E. K. Tentardini, E. Blando, R. Hubler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177 (2001) 626-629.
- [23] B. G. Zhang, D. E. Myers, G. G. Wallace, M. Brandt, P. F. Choong, *Int. J. Mol. Sci.*, 15, (2014) 11878-11921
- [24] X. Wang et. al., *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 116(3) (2016) 450-456.
- [25] N. Beshchasna et. al., *Materials Science and Engineering: C*, 99 (2019) 405-416.
- [26] D. V. Mashtalyar et. al., *Applied Surface Science*, 503 (2020) 144062.
- [27] P. Gupta et. al., *Surface and Coatings Technology*, 358 (2019) 386-393.
- [28] S. Wang, X. Bai, B. Wang, Y. Fan, *Thin Solid Films*, 278(1-2) (1996) 29-35.

- [29] J. E. Sundgren, *Thin Solid Films* 128 (1985) 21.
- [30] M. Wittmer, *J. Vac. Sci. Technol. A3* (1985) 1797.
- [31] N. Y. Kim, Y. B. Son, J. H. Oh, C. K. Hwangbo, M. C. Park, *Surf. Coat. Technol.* 128-129 (2000) 156.
- [32] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, *Surf. Coat. Technol.*, 125 (2000) 335-340.
- [33] N. Jiang, H. Zhang, S. Bao, Y. Shen, Z. Zhou, *Phys. B* 352 (2004) 118-126.
- [34] E. K. Tentardini, E. Blando, R. Hubler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177 (2001) 626-629.
- [35] B. Priyadarshini, S. Aich, M. Chakraborty, *Bull. Mater. Sci.*, 37(7) (2014) 1691-1700.
- [36] S. Y. CHUN, *J. Kor. Phys. Soc.*, 56(4) (2010) 1134-1139.
- [37] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson, B. Mishra, *Thin Solid Films*, 415 (2002) 187-194.
- [38] S. Grosso et. al., *Surf. Coat. Technol.*, 324 (2017) 318-327.
- [39] A. J. Perry, *Thin solid Films*, 146 (1987) 165.
- [40] Z. M. Kornmann, J. Amiguet, *Thin Solid Films*, 45 (1977) 577-582.
- [41] W. D. Sproul, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 170-176.
- [42] I. Petrov, L. Hultman, J. E. Sundgren, J. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 265-272.
- [43] F. Carnier, G. Horewitz, X. Peng, and D. Fichou, *Adv. Mater.* 2 (1990) 592
- [44] A. Tsumura. H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett*, 49 (1986) 1210.
- [45] Y. Y. Lin, D. J Gundlach, S. F. Nelson and T. N. Jackson, *IEEE Electron Devices Letters*, 18(12) (1997) 606.

- [46] J. H. Burroughes, C.A. Jones and R. H. Friend, *Nature* 335 (1988) 137.
- [47] G. Horowitz, *J. Mater. Res.*, 19(7) (2004) 1946
- [48] R. A. Street and M. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 45 (1984) 769.
- [49] P. Frach, U. Heisig, C. Gottfried, H. Walde, *Surf. Coat. Technol.* 59(1-3) (1993) 177-182.
- [50] P. J. Kelly, R. Hall, J. O. Brien, J. W. Bradley, G. Roche, R.D. Arnell, *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 635-641.
- [51] Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) and International Center for Diffraction Data (ICDD, 44-1294)
- [52] A. Matthews, D.G. Teer, *Thin Solid Films*, 73(2) (1980) 315-321.
- [53] Z. M. Kornmann, J. Amiguet, *Thin Solid Films*, 45 (1977) 577-582.
- [54] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, *Thin Solid Films*, 197 (1991) 117-128.
- [55] H. Guo et. al., *Appl. Surf. Sci.*, 357 (2015) 473-478.
- [56] B. Priyadarshini, S. Aich, M. Chakraborty, *Bull. Mater. Sci.*, 37(7) (2014) 1691-1700.
- [57] S. Y. CHUN, *J. Kor. Phys. Soc.*, 56(4) (2010) 1134-1139.
- [58] K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 90 (2009) 225-237.
- [59] J. G. C. Wolke, K. De Groot, J. A. Jansen, *J. Biomed. Mater. Res.*, 39 (1998) 524-530.
- [60] H. Isaksson, S. Nagao, M. MaŁkiewicz, P. Julkunen, R. Nowak, J. S. Jurvelin, *Journal of biomechanics*, 43 (2010) 2410-2417.
- [61] Y. L. Li, D. Y. Lee, S. R. Min, H. N. Cho, J.-S. Kim, C. W. Chung, *Jpn. J. App. Phys.*, 47, (2008) 6896-6899
- [62] V. Kyriazis, M. Tzaphlidou, *Scientific World Journal*, 4 (2014)

1027-1034.

- [63] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson, B. Mishra, Thin Solid Films, 415 (2002) 187-194.
- [64] S. Grosso et. al., Surf. Coat. Technol., 324 (2017) 318-327.
- [65] P. Dwivedi et. al., Sensors and Actuators, B249 (2017) 602-610.
- [66] P. Georgios, S. M. Wolfgang, Solid State Phenomem., 162 (2010) 163-177.
- [67] N. Saoula, K. Henda, R. Kesri, J. Plasma Fusion Res. 8 (2009) 1403-1407.
- [68] Y. L. Li, D. Y. Lee, S. R. Min, H. N. Cho, J.-S. Kim, C. W. Chung, Jpn. J. App. Phys., 47, (2008) 6896.
- [69] E. K. Tentardini, E. Blando, R. Hubler, Nuclear Instruments and Methods in physics Research B 175-177 (2001) 626.
- [70] G. Lemperiere, J. M. Poitevin, Thin solid Films, 111 (1984) 339
- [71] M. K. Lee, H. S. Kang, W. W. Kim, J. S. Kim, W. J. Lee, Journal of Materials research, 12(9) (1997) 2393.
- [72] H. C. Barshilia, K. S. Rajam, Bull. Mater. Sci., 30(6) (2007) 607.
- [73] P. Mach, S. J. Rodriguez, R. Nortrup, P. Wiltiuz, J. A. Rogers, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3592.
- [74] S. Ohya et. al., Supercond. Sci. Technol., 27 (2014) 015009
- [75] G. Horowitz, J. Mater. Res., 19(7) (2004) 1946
- [76] R. A. Street and M. J. Thompson, Appl. Phys. Lett., 45 (1984) 769.