빗각 증착으로 제조한 Al 박막의 특성

박혜선, 양지훈*, 정재훈, 송민아, 정재인

포항산업과학연구원 융합소재연구본부

Characteristics of Al Films Prepared by Oblique Angle Deposition

Hye-Sun Park, Ji-Hoon Yang*, Jae-Hun Jung, Min-A Song, Jae-In Jeong

Hybrid Materials Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology,
Pohang 790-330, Korea

(Received June 26, 2012 ; revised June 28, 2012 ; accepted June 28, 2012)

Abstract

Oblique angle deposition (OAD) is a physical vapor deposition method which utilizes non-normal angles between the substrate and the vaporizing source. It has been known that tilting the substrate changes the properties of the film deposited on it, which was thought to be a result of morphological change of the film. In this study, OAD has been applied to prepare single and multilayer Al films by magnetron sputtering. The magnetron sputtering source of 4 inch diameter was used to deposit the films. Al films have been deposited on Si wafers and cold-rolled steel sheets. The multilayer films were prepared by changing the tilting angle upside down at each layer interval, which means that when the first layer was deposited at an angle of $+45^\circ$, the second layer was deposited at an angle of -45° , and vice versa. The microstructure, surface roughness and reflectance of the films were investigated using a scanning electron microscope, a surface profiler and a spectrophotometer, respectively. The corrosion resistance was measured and compared using the salt spray test. The single layer film prepared at an oblique angle of 60° showed a smoother surface than the films prepared at other angles. However, for the multilayer films, the film prepared at an oblique angle of 45° showed the most compact and featureless structure. The multilayer films were found to exhibit higher corrosion resistance than the single layer films.

Keywords: Magnetron sputtering, Oblique angle deposition, Al coating, Corrosion resistance

1. 서 론

알루미늄은 높은 내식성과 가벼운 중량 그리고 높은 비강도 등 우수한 물성을 가지고 있다. 이러한 우수한 특성으로 인해서 알루미늄은 우주항공, 자동차 등의 부품에 주로 사용되며 또한 부식이 쉽게 일어나는 철강 소재나 영구자석의 부식방지를 위한 보호막으로 사용된다¹⁻³⁾. 알루미늄이 높은 내식성을 가지고 있는 이유는 희생방식 특성과 함께 알루미늄 표면에 안정된 산화막이 형성되어 공기나 수분이 모재에 도달하는 것을 막아주는 역할을 하

기 때문인 것으로 알려져 있다⁴⁾. 따라서 알루미늄 박막의 조직이 치밀하면 치밀할수록 부식 매체가 모재에 도달하는 것을 지연시킬 수 있어 내식성이 향상될 것으로 기대할 수 있다.

물리증착(physical vapor deposition; PVD)은 진공 또는 특정 가스 분위기에서 고상의 물질을 기화시켜 기판에 피막을 형성하는 방법으로 증발과 스퍼터링 그리고 이온플레이팅 등이 있다. PVD 방법으로 박막을 제작하면 대부분의 박막은 주상정 구조로 성장하게 된다⁵⁾. 이렇게 주상정의 박막이 형성되면 주상정과 주상정 사이에 존재하는 기공으로 부식 매체가 침투할 수 있는 통로가 만들어지기 때문에 모재가 쉽게 부식이 발생하게 된다.

*Corresponding author. E-mail : jhyang72@rist.re.kr

본 연구에서는 PVD의 하나인 스퍼터링 공정에서 빗각 증착법(oblique angle deposition; OAD)을 이용하여 알루미늄 박막의 주상정 형성을 억제하고 치밀한 구조의 알루미늄 박막을 제작하여 모재의 부식을 방지할 수 있는 우수한 특성의 보호막을 구현하고자 하였다. OAD는 입사 증기가 기판에 수직으로 입사하는 것이 아니라 비스듬하게 입사하도록 조절하여 코팅하는 물리증착 기술로 박막의 조직을 다양하게 제어할 수 있는 방법 중의 하나로 알려져 있다^{6,7)}. 초기에는 빗각을 가진 정지된 기판 위에 물질을 코팅하는 방법이 주로 사용되었으나 최근에는 기판의 각도와 회전을 동시에 조절하여 코팅하는 스침각 증착법(glancing angle deposition: GLAD)이 개발되어 비스듬한 기둥이나 나선형 및 지그재그(zigzag) 구조의 복잡하고 다양한 형태의 박막 제조가 가능해졌다^{8,9)}. 이러한 기술은 각종 센서는 물론 태양전지와 같은 에너지 소자 및 광학 분야에 폭넓게 적용되고 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 빗각이 형성된 기판에 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 단일 및 다층의 알루미늄 박막을 제조하고 빗각에 따른 미세조직과 표면조도 및 반사율의 변화를 측정하였으며, 염수분무시험을 이용한 내식성 평가를 통해 빗각 조건과 다층이 내식성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

알루미늄 박막의 제조는 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 마그네트론 스퍼터링 장치의 개요도이다. 본 실험 장치에는 마그네트론 스퍼터링 소스와 함께 각도 및 거리 조절이 가능한 기판홀더 그리고 유량제어장치 등이 구비되어 있다. 알루미늄 타겟은 99.95%의 순

Fig. 1. Schematic diagram of magnetron sputtering system for Al coatings.

Fig. 2. Schematic diagram of OAD configuration.

도를 가진 4" 타겟을 사용하였고 기판으로는 냉연 강판과 Si 웨이퍼를 사용하였다. 시편은 알코올과 아세톤으로 각각 10분간 초음파 세척을 하였으며 진공용기에서 펄스 전원 공급 장치를 이용하여 800 V에서 플라즈마 청정을 30분간 실시하였다. 시편 청정 후에 $\sim 10^{-6}$ torr까지 진공 배기를 실시하고 Ar 가스 170 sccm을 진공용기 내로 공급하여 스퍼터링 압력을 제어한 후 스퍼터링을 실시하였다.

OAD 실험은 기판이 타겟과 평행하게 마주 본 상태인 0° 를 기준으로 30° , 45° , 60° 로 각도를 변화시켜 실시하였다. 단층과 함께 3층 구조를 갖는 다층 박막을 제조하였고 박막의 두께는 $3 \mu\text{m}$ 가 되도록 조절하였다. 3층 박막의 제조는 다음과 같은 방법을 이용하였다. 우선 정해진 각도에서 제1층을 제조한 다음 기판의 위치를 제1층과 정반대의 각도로 위치시켜 제2층을 제조한 후 기판을 다시 제1층을 제조할 때와 동일한 위치로 맞춘 다음 제3층을 제조하여 코팅을 마무리 하였다.

그림 2는 OAD 실험방법을 개략적으로 나타낸 그림이다.

제조된 알루미늄 박막은 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM, S-4300SE)으로 미세조직을 분석하였으며 표면조도계(surface profiler; SJ-400)를 이용하여 박막 표면의 거칠기를 조사하였고 분광광도계(spectrophotometer; UV-1601)를 이용하여 반사율의 변화를 측정하였다. 또한 x-선 회절기(x-ray diffraction; XRD, D-Max 2500V(PC))를 이용하여 박막의 결정성을 분석하였다. 알루미늄 박막의 내식성은 염수분무시험(salt spray test; SST)을 통해 평가하였고 5% NaCl 용액으로 35°C 의 온도 조건에서 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

OAD 실험을 위한 조건 설정을 위해 우선 스퍼터링 공정변수에 따른 알루미늄 박막의 미세조직 변화를 관찰하고 이로부터 OAD 시편을 제조하기

위한 공정변수 조건을 도출하였다. 본 실험에서 최적화한 공정변수는 스퍼터링 전류, 공정 압력, 외부 자기장의 세기, 그리고 시편과 타겟 간의 거리 변화였다.

스퍼터링 전류를 0.5 A에서 2.5 A까지 증가시켜 실험한 결과 전류가 증가할 수록 알루미늄 박막에 존재하는 주상정의 직경이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 공정 압력에 따른 알루미늄 박막의 미세구조는 큰 차이가 보이지 않았으나 압력이 낮아질수록 알루미늄 박막에 존재하는 기공이 줄어드는 현상을 보였다. 한편, 시편과 타겟 간의 거리가 증가하면 알루미늄 주상정의 크기와 박막의 두께가 감소하는 경향을 보였는데 이는 시편과 타겟 간의 거리가 멀어져 알루미늄 박막의 증착률이 감소하여 일어난 현상으로 판단된다. 다음에 스퍼터링 소스 외부에 전자석을 설치하여 자기장의 변화에 따른 실험을 진행하였다. 전자석에 인가하는 전류의 방향에 따라 순방향(forward)과 역방향(backward)으로 정의하였는데, 순방향은 플라즈마를 기판 가까이 도달할 수 있도록 전류를 인가한 경우를 의미하며, 역방향은 플라즈마를 타겟 표면에만 형성되도록 전류를 인가한 경우를 의미한다. 순방향의 전류를 인가한 경우, 알루미늄 박막의 주상정 조직의 크기가 커지면서 기공이 증가하여 매우 거친 표면과 기공이 많은 단면 조직이 형성되었다. 이는 기판에 도달하는 이온의 양이 증가하여 이온에 의한 박막의 re-sputtering에 의한 효과로 판단된다. 반면에 역방향의 전류를 인가한 경우, 주상정 조직이 사라지면서 표면은 평탄하고 단면은 매우 치밀한 조직이 형성되었다.

이러한 기초 연구 및 분석 데이터를 바탕으로 스퍼터링 전류는 2.5 A, 시편과 타겟 사이의 거리는 12 cm, 공정 압력은 2.5 mtorr, 그리고 외부 자기장은 역방향 3 A로 고정하고 OAD를 이용한 코팅 실험을 실시하였다.

그림 3은 OAD 각도를 달리하면서 제조한 알루미늄 박막의 표면(그림 3의 (a), (c), (e), (g))과 단면(그림 3의 (b), (d), (f), (h))의 SEM 사진을 보여 준다. 그림에서 볼 수 있듯이 OAD를 적용하지 않은 박막, 즉 0°에서 제조한 알루미늄 박막과 30° 및 45°에서 제조한 알루미늄 박막의 미세구조는 차이점을 보이지 않았다. 그러나 OAD 각도를 60°로 하여 코팅한 알루미늄 박막의 경우, 알루미늄의 결정립이 사라지면서 다른 시편에 비해 좀더 치밀한 구조로 박막이 성장한 것을 확인할 수 있다. 단면 또한 주상정 조직이 완전히 사라지고 비정질과 유사한 featureless 조직이 관찰되고 있다. 이러한 결과

Fig. 3. Surface and cross-sectional SEM images of Al films prepared at different oblique angles.

Fig. 4. Surface roughness (a) and reflectance (b) of Al films prepared at different oblique angles.

는 알루미늄 증기가 기판에 비스듬하게 입사되면서 주상정 조직이 억제되고 이에 따라 기공이 감소되었기 때문인 것으로 판단된다. 특히, 빔각의 각도가 커지면서 이러한 현상이 가속되어 알루미늄 박막에 존재하는 기공이 거의 사라지고 이에 따라 치밀도가 더욱 향상되는 것으로 판단된다.

그림 4는 빔각의 각도를 달리하면서 코팅한 박막의 표면조도(평균조도; R_a) 및 반사율의 변화를 보여주는 그림이다. 그림의 (a)에서 볼 수 있듯이 OAD 각도가 45° 인 시편에서 표면 거칠기가 가장 크게 나타났고 60° 에서 증착한 시편에서 가장 낮은 표면 거칠기를 보였다. 그림 4의 (b)는 파장 400-800 nm의 가시광선 영역에서 측정한 알루미늄 박막의 평균 상대 반사율(알루미늄 거울 기준)을 나타낸다. 빔각을 60° 로 하여 제조한 알루미늄 박막이 가장 높은 반사율을 보였는데 이는 그림 4(a)의 표면조도 결과로부터 표면이 평탄해지면서 거칠기가 감소하고 따라서 반사율이 증가한 것으로 판단된다. 이는 그림 3의 표면 및 단면 형상의 결과와 일치하는 결과를 보인다.

그림 5는 OAD 각도를 달리하면서 제조한 알루미늄 박막의 XRD 분석결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 대부분의 박막은 (111)면으로 우선 배향되어 있으며 (111)면 이외에 (200), (220) 면이 나타나고 있다. 45° 에서 증착한 시편은 0° 즉, normal angle에서 코팅한 시편과 유사한 패턴을 보여주고 있으나, 30° 및 60° 에서 제조한 시편은 다른 시편에 비해 (111)면의 강도가 더 높게 나타났다. 특히 60° 에서 제조한 시편은 (111)면 이외에 다른 피크가 나타나지 않고 있는데 이러한 차이는 60° 에서 코팅한 시편이 치밀하면서도 표면이 평탄하고 따라서 반사율이 높아지는 것과 상관성이 있는 것으로 판단된다.

그림 6은 OAD 각도를 달리하면서 코팅한 알루

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Al films prepared at different oblique angles of (a) 0° , (b) 30° , (c) 45° , (d) 60° .

Fig. 6. Salt spray test result of Al films prepared at oblique angles of (a) 0° , (b) 30° , (c) 45° , (d) 60° .

미늄 박막의 염수분무 시험결과를 보여준다. 0° 및 45° 에서 제조한 시편은 48시간에서 적청이 발생하기 시작하였다. 반면 30° 와 60° 에서 제조한 시편은 96시간에서 적청 발생이 시작되었다. 이는 박막의 치밀도 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 6에서 염수분무시험을 실시한 시편 모두 오른쪽에서 먼저 적청이 발생하는 것을 알 수 있는데 이는 빔각 증착 시편의 경우 기판이 기울어져 있기 때문에 기판의 위치에 따라 타겟과 기판 사이의 거리가 달라져 증착 두께가 다르기 때문에 나타난 현상이다. 즉, 타겟과 기판의 거리가 가까운 부분은 두께가 두껍고 거리가 먼 부분은 얇은 두께로 증착이 되기 때문에 나타난 현상이며 이러한 두께 차이는 빔각이 클수록 커지게 된다.

증착 두께 차이를 완화하고 성장 조직의 변화에 따른 내식성 변화를 관찰하기 위해 3층으로 이루어진 다층의 시편을 제조하고 그 특성을 비교하였다.

그림 7은 OAD를 이용하여 3층으로 제조한 알루미늄 박막의 SEM 사진을 보여준다. 단일층의 알루

Fig. 7. Surface and cross-sectional SEM images of Al multilayer films.

Fig. 8. Salt spray test result of Al multilayer films prepared at oblique angles of (a) 30°, (b) 45°, (c) 60°.

미늄 박막과는 전혀 다른 양상을 보여주고 있다. 단일층의 알루미늄 박막은 60°에서 제조한 시편이 가장 평탄하고 치밀한 조직을 보인 반면 다층으로 제조한 알루미늄 박막에서는 45°에서 제조한 시편이 기공이 거의 없고 치밀한 조직을 보여주고 있다. 특히 단면을 보면 비정질의 박막에서 주로 관찰되는 featureless 조직의 고밀도 형상을 보여주고 있다.

그림 8은 OAD 각도를 30°, 45°, 그리고 60°로 변화시키면서 강판 위에 코팅한 다층 알루미늄 박막의 염수분무 시험결과를 나타낸다. 앞서 언급한 바와 같이 단층으로 제조한 알루미늄 박막은 대부분 48-96시간 사이에서 초기 적청이 발생하였다. 하지만 다층으로 제조한 알루미늄 박막은 모든 시편이 144시간 이상에서 적청이 발생하여 단일층 시편에 비해 매우 우수한 내식성을 보였다. 특히 45°에서 제조한 시편은 264시간 이후에 초기 적청이 발생하여 단일층에 비해 3배 이상의 내식성 향상 효과가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 조직 제어에 의한 박막의 치밀도 향상과 이에 따른 기공의 저감이 내식성 향상에 크게 기여하고 있음을 의미하는 것이다. 결국 박막의 치밀도 향상과 기공의 감소로 인해 부식 매체가 강판에 도달하는 것을 지연시켜 내식성이 향상된 것으로 판단된다.

본 연구결과를 통해 빗각 증착을 이용하여 치밀도를 향상시키고 기공을 저감시킴에 의해 동일한 두께에서도 3배 이상의 내식성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

마그네트론 스퍼터링 소스가 장착된 증착 장비에서 빗각 증착을 이용하여 단일 및 다층의 알루미늄 박막을 제조하고 그 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마그네트론 스퍼터링에 의한 알루미늄 박막은 스퍼터링 공정변수에 따라 미세조직이 변화하였고, 특히 전자석 전류 인가 여부에 따라 큰 차이를 보

였다.

2. 스퍼터링 공정변수를 고정된 상태에서 빗각의 각도를 달리하면서 증착한 단일층의 알루미늄 박막은 미세 조직에 큰 차이를 보이지 않았으나 빗각이 60°일 때 다른 각도에서 코팅한 시편에 비해 치밀하고 평탄해짐을 알 수 있었다.

3. 표면조도 및 반사율 측정에서도 60°에서 제조한 알루미늄 박막이 가장 우수한 특성을 보였으며 반사율의 증가는 피막의 치밀도 및 표면조도에 기인하는 것으로 판단되었다.

4. 염수분무 시험에 의한 내식성 평가에서 빗각이 30° 또는 60°일 때 내식성이 향상되는 것으로 나타났다으나 그 차이는 크지 않았다.

5. 두께 편차를 줄이고 다층에 의한 효과를 비교하기 위해 각도를 거꾸로 하면서 3층으로 제조한 알루미늄 박막은 빗각에 관계없이 내식성이 크게 향상되었으며 특히 빗각이 45°일 때 초기 적청이 264시간 이상에서 발생하여 동일한 두께의 기존 알루미늄 박막 대비 3배 이상의 높은 내식성을 나타내었다. 이는 빗각에 의한 막의 치밀도 향상과 기공 저감에 기인하는 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. P. Fellener, M. C. Paucivova, K. Mataisovsky, Surf. Technol., 14 (1981) 101.
2. C. C. Yang, Mater. Chem. Phys., 37 (1994) 355.
3. J.-I. Jeong, J.-H. Yang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 42 (2009) 86.
4. G. S. Frankel, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 2186.
5. E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 177.
6. J. M. Nieuwenhuizen, H. B. Haanstra, Philips Tech.

- Rev., 27 (1966) 87.
7. John J. Steele, Michael J. Brett, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 18 (2007) 368.
8. K. Robbie, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol., A15 (1997) 1460.
9. B. Dick, M. J. Brett, in Encyclopedia of Nonoscience and Nanotechnology, 6 (2004) 703.
10. J. J. Sreele, J. P. Gospodyn, J. C. Sit, M. J. Brett, IEEE Sensor. J., 6 (2006) 24.