

진공 증착(CVD)을 이용한 연질 탄소강 TiN 피막 연구

황운학

한국기술교육대학교 교양학부 물리학과

초록

최근의 반도체 장비와 디스플레이 장비는 구분이 가지 않을 정도로 상호 복합 하이브리드 장비로 급진전되고 있다. 이들 장비의 부품 중에서 인터페이스를 제외한 기타 부품은 최첨단 최신형 신소재로 제작되어 최고의 부가가치를 누리며 전세계의 경제의 중심 축에 있지만, 반면에 의외로 스테레스 스틸로 만든 핸드폰 본체가 모터롤라에서 제작되어 대 히트를 치는 것처럼 구형 소재의 표면 개선은 신소재 개발 못지 않게 아직도 응용 면에서 중요한 의미가 있다. 이에 이 연구에서는 값이 상대적으로 매우 저렴한 소재인 탄소강을 선정하여 TiN 피막 제조하고 그 특성을 알아보기 위해 SEM 측정과 서로 다른 세 종류의 경도계를 이용하여 경도값을 측정하였다. 결과적으로 모재 자체가 연성인 관계로 표면 강도가 크게 개선되지는 않지만 고급화된 색상과 높은 광택을 나타내었다.

1. 서론

일반적으로 저온 플라즈마 표면처리법으로써는 질화에 대표되는 확산경화처리법 (evaporation)과 PVD법, CVD 법, TD프로세스 등의 경질피막피복법(thin film deposition)이 있다. 이들의 표면처리법에는 각각 일장일단이 있고 모재의 재질에 따라서 구분하여 이용된다. 장비부품(금속 또는 비금속) 표면 개선에 요구되는 이상적인 표면처리법으로써는 다음조건들이 필수적이다:

- 1) 열에 대한 내성.
- 2) 박막의 밀착성.
- 3) (구멍, 슬리트 등을 포함하는 복잡한 형상이라 하더라도) 피막의 불임성.
- 4) 피막이 치밀성.
- 5) (중량이 크거나 기다란 모재라 해도) 피막의 균일성.

이와 같이 모재에 요구되는 이상적인 항목을 만족할 수가 있는 것은 물리증착법(PVD)과 화학증착법(CVD)인데 이들 사이의 구분은 증착되는 플라즈마의 에너지가 후자에 비해 전자의 증착법이 더 높다는 것인데 단독 실험의 경우는 구분이 되지 않는다. 고온 환경인CVD는 PVD보다도 일반적으로 진공로 내부의 온도가 약 1000℃로 높기 때문에 모재의 변형, 치수변경이 생기기 쉬워 그 적용범위는 한계가 있다는 단점과 복잡한 형상에도 불임성이 좋은 박막을 제조할 수 있는 장점을 동시에 가지고 있다. 그 밖에 진공로의 온도도 낮으며 초고압 바이어스가 가능한 플라즈마의 에너지가 큰 박막제조 장치 중에 이온 임플란터라는 것도 있다.

플라스틱 모재일 경우 PVD법과 CVD법 모두 가능하고 CVD법은 최근 플라스틱 금형 중에서도 가장 정밀도가 요구되는 광디스크 금형 (콤팩트디스크, 레이저디스크, 컴퓨터용 디스크 등의 가공 및 고정 측정면 금형)에 채용될 만큼 박막의 치밀성 이 양호하고 수명도 늘어가고 있다. 플라스틱의 재질은 ABS계(난열내열), 복합PP계, PPS계, LCP계, 나일론계, 및 우레탄, Norly, 셀폰, 등 다양하며 유리첨가나 착색재를 첨가되기도 한다.

알루미늄 모재에 대해서는 각종의 표면처리법이 적용되고 있는데 그 중에서 질화법은 가장 많이 사용되고 있는 프로세스이다. 질화법 중에는 가스질화, 염욕질화, 진공질화, 이온질화, 침류질화가 있는데 이들은 모두 600℃이하의 저온처리므로 변형, 치수변화가 적고 내용손, 내클러성도 좋으므로 핀, 캐비티 모두에 이용되고 있다. 또 질화법은 이온질화를 제외하고 구멍 등이 있는 복잡한 형상에도 적

요할 수 있는 이점이 있다. 그러나 일반적으로 질화라고 하는 것은 보수할 때, 가스발생이 있으므로 보수가 어렵다고 하는 결점이 있다. 또, 질화는 재처리를 반복해가면 금형표면이 질화층으로부터 박리(벗겨짐)하는 현상이 생기므로 일반적으로는 3회 이상의 재처리는 할 수 없다. 그 중에서 TiN피막은 알루미늄과의 이형성이 좋아서 그 응용은 널리 쓰여지고 있다. 이 때 적용되는 알루미늄에 대한 TiN 피막 같은 고온 CVD법은 질화에 비해서 내 용손성이 좋으므로 많이 이용되고 있다. 그러나 이 고온 CVD법은 약 1000°C에서 처리하므로 변형, 치수 변경을 싫어하는 모재와 가늘고 긴 모재에는 적용할 수 없는 반면에 알루미늄에 대한 종래의 모든 표면처리에 비해서 수명이 연장되어 오늘날 널리 활용되고 있다. 게다가 플라즈마 CVD법은 단지 피막처리 뿐만 아니라 화산경화처리층+ 경질피막을 두겹 공정으로 하여 제조할 수 있으므로 내용손 뿐만 아니라 내클럭에 대해서도 좋다.

그 밖에 플라즈마 CVD법은 각종 부품의 이상적인 표면처리법으로써 각광을 받고 있는데 기타 절삭공구, 각종기계부품에 대해서도 그 효과를 발휘하고 있다. 플라즈마 CVD법은 내열, 내마모가 좋은 티탄계 이외의 세라믹스 피막 제조에도 적용되고 있다.

부품을 직접 표면 개선하기 위한 처리는 역시 CVD법을 이용한 연구와 실용이 대단히 활발히 행해지고 있다. 또한 이들 부품을 찍어내는 금형에서도 CVD표면처리가 중요한데 금형의 경우 표면 피막은 마모가 클 경우 잦은 부품 교체로 인해 생산성을 떨어뜨리고 불필요한 2차 공정이 발생하여 원가 증가의 원인이 되기 때문에 CVD를 이용한 박막 제조가 널리 쓰여지고 있다. 여기서 박막경도 개선이 가장 중요하다. 이렇게 하여 반도체 및 디스플레이 장비부품들은 대체적으로 고도의 정확성을 유지하고 내마모성을 강화하여 수명이 연장시킬 수 있고 내마모성, 내열성, 정밀성, 신뢰성을 향상시켜준다.

이 연구의 목적은 CVD법을 통해 저가의 탄소강이나 알루미늄 그리고 플라스틱과 같은 모재의 표면 위에 TiN피막을 제작하여 표면을 개선하는 것을 다루었다. 특히 그 첫 시도으로써 반도체 및 디스플레이 장비의 부품 혹은 그들을 제작하는 금형 재질로써 폭 넓게 쓰이는 연성 탄소강(KP1 계열 이하 경도)을 선정하여 플라즈마 CVD법 장치에 따라 모재의 표면처리 후 그 여러 가지 효과를 분석하였다. 그 결과 TiN코팅면 자체는 매우 높은 경도를 확보하고 있으나 탄소강 피막의 표면경도는 피막제조 전후를 비교해보면 별 차이가 없는데 그 이유는 경도측정 기기의 침이 날카로워 마모가 아닌 "압축", 또는 "충밀리기"에 견디는 정도를 측정하는 경도측정법에서 모재인 연성 탄소강이 무른 관계로 함몰되어 경도측정 자체가 힘들기 때문이다. 따라서 탄소강 표면(플라스틱 모재나 알루미늄 모재 역시 비슷함)에 제조된 TiN피막의 경도는 어느 정도 확보되나 조금이라도 힘이 가해지면 쉽게 마모된다. 그리고 모재의 표면 경도가 높고 경면일수록 피막의 경도가 더 높으며 광택이 더 뛰어나 고급코팅이 되도록 코팅전에 모재에 대한 경면 연마와 세정도 매우 중요하다. 이를 위해 모재의 자체성질을 저하시키지 않고 예열 온도와 시간 등을 조절하여 표면경화 후 코팅을 하는 이른바 (모재와 막의 밀착성을 늘리는) 화산경화처리법을 확립하고 (1공정에서 화산경화) 이어서 2차 공정에서 코팅을 하는 것 같은 복합처리 패턴을 개발할 경우 고경도와 고풍택 갖는 피막을 제조할 수 있다.

오늘날 진공장치에 의한 건식 CVD 증착기술은 반도체 제작과정의 70%가 이처럼 플라즈마 박막처리제조로 구성될 정도로 중요하게 쓰여지고 있다. 반도체의 TiN피막은 절연막으로 그 위를 회로 식각을 통해 제작하였으나 최근에는 나노기술의 발달로 기판에 직접 회로를 집적하고 있어 반도체 생산 설비가 크게 바뀌고 있다.

2. 실험 방법

일반적으로 건식 CVD 초경피막 제조는 진공상태에서 고에너지를 갖는 플라즈마를 발생시켜 강력한 바이아스와 자기장 구속을 통해 금속 몸통에 처박히게 하는 것이다. 이 때 가스의 주입을 통해 더 단단하고 아름다운 피막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 온도와 시간을 적절히 조절하여 광택이 뛰어난 고부가가치 제품을 얻을 수 있다.

플라즈마를 이용한 증착법은 수백 볼트의 바이어스 상태에서 아크로 발생된 금속 분말을 모재 속에 투입시킴으로써 형성되는 경도강화용 금속박막 제조법이다. 연성 탄소강 모재 시편에 TiN_x 박막을 제조하였다. 이를 위해 현재 가장 보편적으로 많이 이용되는 장비부품 중 연질 탄소강을 선정하여 CVD

증착박막을 제조할 때 예열과정과, 모재 최고표면온도 변화과정, 제조시간 변화과정, 질소가스압력 유지과정, 바이아스전압 변화과정과 자기장세기 변화과정, 등 총 여섯 단계과정을 거쳐 피막을 제조하였다. 그림 1에는 이 연구에서 사용된 CVD처리시 적용되는 6개의 작업조건 (또는 물리 변수)들이다.

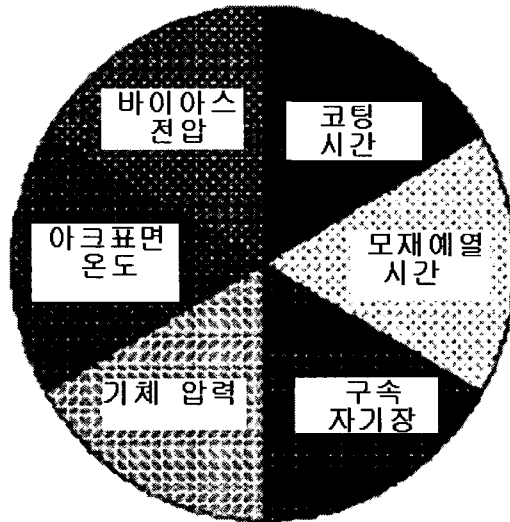


그림 1. 코팅 physical parameters

아래의 그림 2에 현 기술개발을 위해 이용된 장치의 개략도와 주요 부분에 대한 설명이 있다. 탄소강 표면 개선을 위한 박막제조 방법 중에서 CVD증착박막 방법은 이온원을 모재에 부착시키는 방법으로 반도체 제조 등에서 핵심적인 기술이다. 아크에 의해 발생된 이온 플라즈마에 구속 자기장을 인가하여 방향성을 제어하고 적절한 바이아스 전압과 적절한 질소가스 압력 및 모재 온도의 선택이 이 기술의 핵심이다. 이 때 가공시간을 무한히 할 경우 제조단가만 커지고 박막경도 증가에 효과가 없으므로 제조시간 발견도 역시 중요하다. 또한 적절한 모재 예열도 표면을 개선시키는 것으로 밝혀졌다.

플라즈마 이온원은 99.5%의 순도를 가진 15cm×20cm×0.6cm의 냉각수가 지나가는 티타늄 판을 스텐레스 덮개를 씌워 만들었다. 모재를 넣고 회전을 시키며 진공작업과 동시에 진공로 안의 저항열선에 의한 가열을 하여 적정온도에 예열을 한 다음 알콘가스와 질소가스를 주입시켜 압력을 조절하고 이어서 자기장에 구속되도록 아크를 발생시킨다. 이때 바이아스 전압을 모재(음극)와 접지된 진공로(양극) 사이에 걸어주면 전기장이 형성되며 (이것을 바인어스라 함) 여러 번의 실험을 통하여 가장 경제적인 코팅시간을 찾아야 한다. 왜냐하면 아무리 오래 지속해도 어느 적정시간 이후에는 색상과 경도가 일정하게 유지되기 때문이다. 아크 이온 발생 시 100암페어 20볼트의 일정한 전력이 공급되어지며 100암페어 50볼트의 전원이 공급되는 텅스텐 침이 달린 트리거(순간적으로 티타늄 음극판을 닿았다가 떨어짐을 반복하는 장치)에 의해 아크가 발생한다. 이 때 균일한 아크가 방향성을 갖도록 유도하기 위하여 플라즈마 구속용 자기장을 걸어준다. 바이아스 전압 때문에 이온은 모재에 강하게 박히고 전자들은 반대로 진공 로를 따라 접지로 사라진다.

TiN 박막은 반도체 제조나 공구나 기계류 등 내마모성을 요구하는 분야에서도 많이 이용되어 왔다. 이 박막을 고도의 내마모성을 요구하는 생산기계부품에 응용함으로써 고가의 기계 수명을 연장시키고 고온에서 지속적으로 작동 시에도 균일한 제품을 생산하도록 해준다. 부품 기술이 비약적으로 발전하는 시점에서 마이크론 단위의 정밀도를 요구하는 표면처리 기술에서는 이 방법이 필수적으로 요구되고 할 것이다.[1,2]

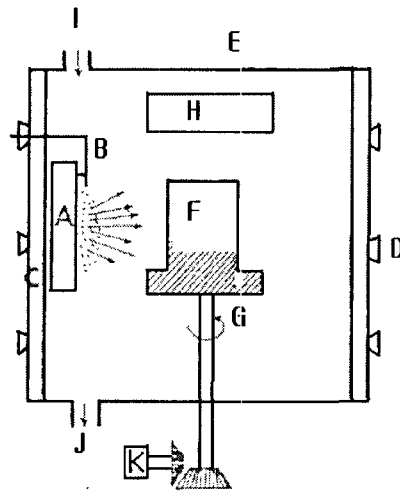


그림 2. 본 기술개발에 사용하는 장치의 개략도(A: 티타늄 음극판; B: 텅스텐 트리거; C: 영구자석; D: 유리창; E: 진공 로 (양극); F: 모재; G: 회전장치; H: 가열 판; I: 가스 주입 구 (질소 및 알곤 가스); J: 진공 펌프;) K: 전기 모터.

기존의 TiN박막 제조 방법에 모재의 예열단계와 이온원을 제어하기 위한 자력선의 도입을 더하여 모두 6가지의 물리변수를 가지고 표면을 개선하기 위한 최적화된 변수들을 연구하였다. 박막이 모재에 만들어질 때 균일한 코팅을 위해 모재의 온도가 매우 중요한 변수임이 밝혀졌고 이를 위해 장치의 운전 전에 400℃까지 예열하였다. 또한 아크에 의한 티타늄 이온이 난류를 형성함으로써 균일한 코팅이 되지 않는 것을 방지하기 위해 플라즈마 발생 근처에 자기장을 걸어줌으로써 싸이클로트론 운동을 하도록 하여 방향성을 따라 제어가 가능하도록 하였다. 이와 함께 흔히 TiN 박막의 제조 시 필수적으로 고려되는 바이아스 전압, 코팅시간, 표면온도, 기체압력을 더해 박막을 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

박막의 제조 전후의 금속 표면의 변화를 알아보기 위하여 연질 탄소강을 4개 Group으로 나누어서 피막을 제조한 다음 SEM 촬영을 시도하였다. 아래의 <표 1>에 4개 그룹으로 분리된 샘플의 SEM 배율이 나타나 있다.

표 1. 4개 그룹으로 분리된 탄소강 샘플의 SEM 배율

	그룹 1	그룹 2	그룹 3	그룹 4
SEM 배율	2000 배	2000 배	2000 배	2000 배
	5000 배	5000 배	5000 배	5000 배
	10000 배	10000 배	10000 배	10000 배
	20000 배	20000 배	20000 배	20000 배
	40000 배	40000 배	40000 배	40000 배
	2000 배=BEI	2000 배=BEI	2000 배=BEI	2000 배=BEI

수많은 사진 중에서 아래의 그림3과 그림 4는 대표적으로 그룹 2 샘플의 코팅 전후의 5000배 확대 SEM 사진이다. 현장에서 쓰는 부품을 대상으로 코팅을 한다는 가정 하에 지나치게 표면 경면화는 하지 않았고 따라서 코팅 전 SEM의 사진(그림3)에는 가는 평행선이 다수 보이고 또한 함몰된 상처도 볼 수 있다. 그림4의 사진에서 흰 점으로 보이는 것들이 TiN의 분포를 나타내고 큰 원형은 TiN_x의

복합 그래인을 나타낸다. 이 그래인이 많을수록 표면의 미소경도가 커진다. 예상대로 TiN과 TiN_x의 복합 그래인은 많이 보인다. 한편 TiN막은 X-선 회절에 의해 (200)면에 배향성이 강하고, 화학성분 분포조사에 대해서는 이미 비교적 자세히 연구되어졌다.[1,3, 4,5]

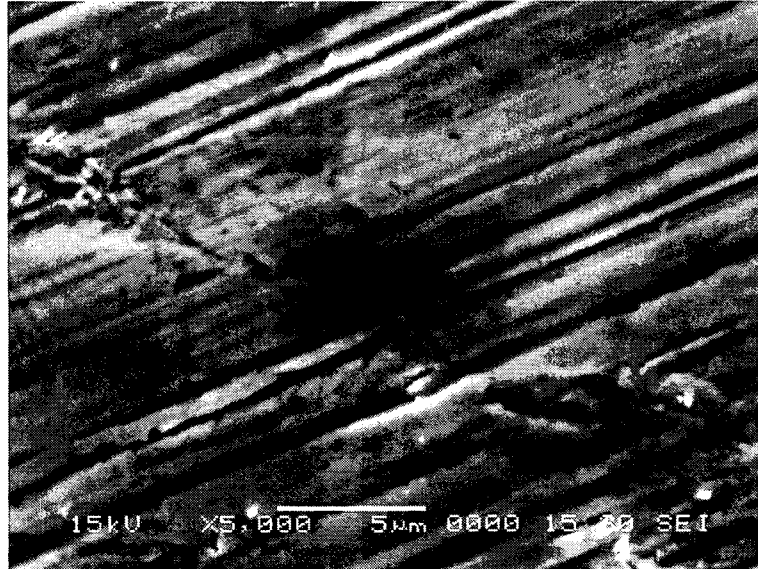


그림 3. 코팅 전 SEM 사진 (구름 1, 5000 배)

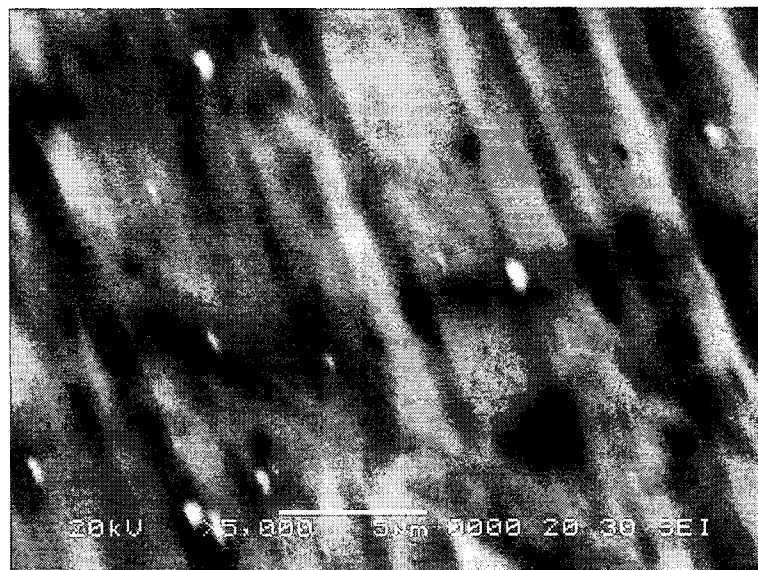


그림 4. 코팅 후 SEM 사진 (구름 1, 5000 배)

탄소강 재질 중에서 선정된 4개 표본 탄소강에 대해 기술개발을 구현하기 위한 장치(그림2)를 이용, 앞에서 언급한대로 6가지 증착변수 변수로써 TiN 박막을 제조한 다음(그림1), 금형의 내마모성을 나타내는 경도를 조사하였다. 동일 조건 하에서 TiN 박막제조가 수행되었는데 그림5 ~ 그림8에 이들의 세가지 경도측정법에 의한 경도가 나타나 있다. 이들을 분석해보면 두 가지의 중요한 결론을 얻을 수 있는데 그 한가지는 세가지 경도측정방법 모두에서 경도가 표면처리 전과 후에 거의 차이가 없다는 것이고, 다른 하나는 탄소강 네 구름에서 경도가 표면처리 전과 후에 거의 차이가 없다는 것이다. 이 결과는 부품 제조시 중요한 단서가 되는데 그것은 코팅 후 마찰에 의한 내마모는 개선되지 않고 모재 기반이 약하기 때문에 수직힘이나 층밀리기 힘에 의해 쉽게 파손되기 때문에 지나친 과부하가 가해지지 않도록 해야 한다는 것이다.

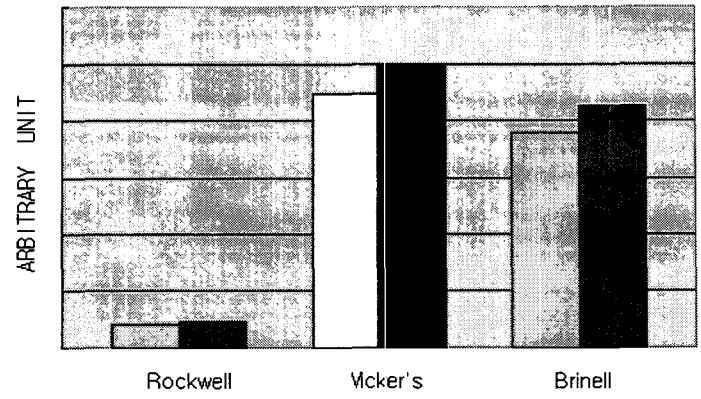


그림 5. 그룹1의 경도. 각각의 좌측 막대는 코팅 전, 우측막대는 코팅 후의 값이다.

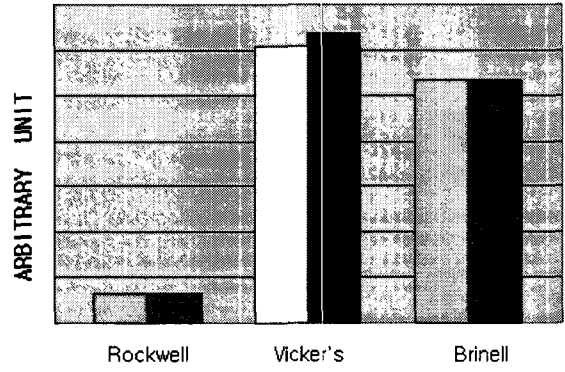


그림 6. 그룹2의 경도. 각각의 좌측 막대는 코팅 전, 우측막대는 코팅 후의 값이다.

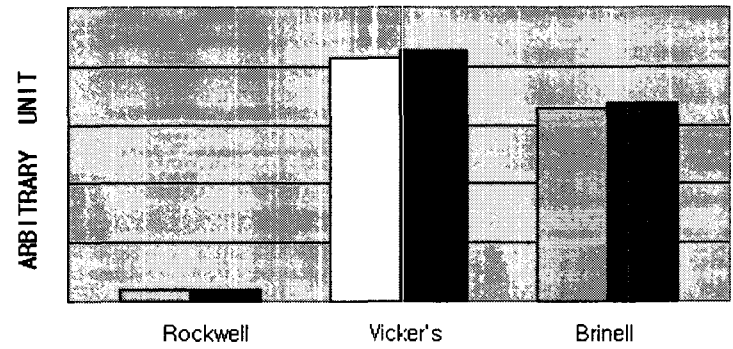


그림 7. 그룹3의 경도. 각각의 좌측 막대는 코팅 전, 우측막대는 코팅 후의 값이다.

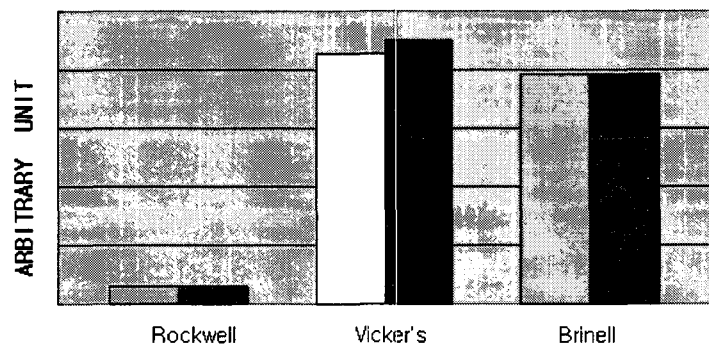


그림 8. 그룹4의 경도. 각각의 좌측 막대는 코팅 전, 우측막대는 코팅 후의 값이다.

4. 결론

장비부품 자체 외에 이 부품들을 제조하기 위한 금형 재질이 탄소강(일루미늄, 플라스틱에 공통으로 적용)일 수도 있다. 이때 (i)경면 연마성 (ii) 사용 중 고도의 정확성 유지 (iii) 내마모성 (iv) 기계가공성 (v) 방전가공성을 더욱 더 확고히 하기 위해서 CVD표면처리를 하여 내마모성을 향상시킬 수도 있다. 또한 직접적으로 탄소강 모재 자체 표면에 내마모성을 향상시키기 위하여 TiN_x 박막을 제조 할 수도 있다.

실제로 장비부품 등에 적용하는 경우 가장 중요한 것은 피막의 밀착성이다. 이 밀착성은 일반적으로 마찰계수의 측정으로 쉽게 알 수 있으며 고풍택일수록 마찰계수가 작아 밀착성이 좋다고 볼 수 있다. 탄소강 모재는 코팅 전후 마찰에 의한 내마모는 거의 차이가 없는데 이것은 모재 기반이 약하기 때문에 모재가 수직힘이나 층밀리기 힘에 의해 쉽게 파손되기 때문이다.[6]

모재의 표면 경도가 높고 경면일수록 피막의 경도가 더 높으며 광택이 더 뛰어나 고급코팅이 되므로 코팅 전에 모재에 대한 경면 연마와 세정도 매우 중요하며 이를 위해 모재의 자체성질을 저하시키지 않고 예열온도와 시간 등을 조절하여 표면경화 후 코팅을 하는 이른바 (모재와 막의 밀착성을 늘리는) 확산경화처리법을 확립하고 <1공정에서 확산경화+ 2차 공정에서 코팅>과 같은 복합처리 패턴을 개발할 경우 고경도와 고풍택 갖는 피막을 제조할 수 있다.

참고문헌

- [1]. Un-Hak Hwang, Thin Solid Films 254, 16, 1995.
- [2]. Un-Hak Hwang, J. Appl. Phys. 69., 6643, 1991.
- [3]. D. Briggs and M.P. Seah(eds), Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, (Wiley, Chichester) p598, 1983.
- [4]. J.H. Scofield. J. electron Spectrosc. relat. Phenom., 8, 129. 1976.
- [5]. M.V. Kuznetsov, M.V. Zhuravlav, E.V. Shalayeva, and V.A. Gubanov, Thin Solid Films, 215, 1, 1992.
- [6]. J.A. Sue and H.H. Troue, Surface and Coatings Technology 33, 174, 1987.