

스퍼터링법으로 합성한 BCN 박막의 내식성

변응선^a, 손명숙^b, 이구현^a, 권식철^a

^a한국기계연구원 표면연구부, ^b삼성테크윈

Corrosion Behavior of Boron-Carbon-Nitride Films Synthesized by Magnetron Sputtering

E. Byon^a, M. S. Son^b, G. H. Lee^a, S. C. Kwon^a

^aSurface Engineering Dept., Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-010

^bSamsung Techwin, Changwon 641-716

(Received 15 April 2003 ; accepted 30 July 2003)

Abstract

Boron-Carbon-Nitrogen (B-C-N) system is an attractive ternary material since it has not only an extremely high hardness but also a number of other prominent characteristics such as chemical inertness, elevated melting point, and low thermal expansion. In this paper, the corrosion behavior of B-C-N thin films in aqueous solution was investigated. B-C-N films with different composition were deposited on a platinum plate by magnetron sputtering in the thickness range of 150-280 nm. In order to understand effect of pH of solutions, $BC_{2.4}N$ samples were immersed in 1M HCl, 1M NaCl, and 1M NaOH solution at 298K, respectively. BCN samples with different carbon contents were exposed to 1M NaOH solutions to investigate effect of chemical composition on corrosion resistance. Corrosion rates of samples were measured by ellipsometry. From results, optical constant of $BC_{2.4}N$ films was found to be $N_2 = 2.110 - 0.295i$. The corrosion rates of $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ films were $NaOH > NaCl > HCl$ in orders. With increasing carbon content in B-C-N films, the corrosion resistance of B-C-N films was enhanced. The lowest corrosion rate was obtained for $B_{1.0}C_{4.4}N_{1.9}$ film.

Keywords : BCN thin films, Corrosion behavior, Magnetron sputtering, Immersion test

1. 서 론

BCN 3원계 재료는 높은 경도를 가지고 있을 뿐만 아니라 화학적 안정성, 높은 용융점 그리고 낮은 열팽창계수 등의 우수한 특성을 가지고 있어 매우 주목 받고 있는 물질이다. 따라서 지금까지 BCN 박막의 합성 및 이의 기계적 특성에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 BCN 박막의 실제 다양한 환경 중에서의 사용을 고려하면 BCN 박막의 기계적 특성연구와 함께 내식성, 내열성 등에 관한 연구도 병행되어야만 한다. 하지만 지금까지 이에 관한 연구는 내열성에

관한 연구¹⁾가 중심이었고, 내식성에 관한 연구는 거의 행해지지 않았다. 많은 기능성 박막이 수용액 환경 중에서 변질되거나 기능의 저하를 일으키기 때문에, BCN 박막의 내식성 평가는 다양한 환경에서 안정하게 장시간 사용 가능한 BCN 박막 합성에 있어 필수적이라 할 수 있다.

본 연구의 목적은, 스퍼터링 법에 의해 합성한 BCN 박막의 산성, 중성 및 알칼리성 용액 중에서의 용해속도를 조사하여 BCN 박막의 기본적인 내식성을 평가하고, 또 내식성에 미치는 BCN 박막의 화학 조성의 영향을 조사하는 것이다.

* Corresponding author. E-mail : esbyon@kmail.kimm.re.kr

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 BCN 박막은 그림 1에 나타난 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 증착하였다. 보론 및 탄소원으로는 순도 99.9%의 보론 및 순도 99.99% 탄소 타겟을 이용하였고 질소원으로는 N₂가스를 Ar가스와 혼합하여 공급하였다. 기관으로는 다결정 Pt 기관을 사용하였다. 박막 합성은 초기진공도 5×10⁻⁶ torr, 공정진공도 5×10⁻³ torr에서 탄소 및 보론 타겟에 각각 180 W, 150 W의 r.f. 파워를 가하면서 30분간 증착하였다. 또 박막의 조성에 의한 용해속도 변화를 조사하기 위하여 탄소 스퍼터 건의 파워를 60 W에서 240 W까지 변화시켰다. 모든 실험에 있어서 박막의 두께는 260-280 nm가 되도록 조정하였다.

침적실험에 사용된 BCN 박막의 조성은 B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}이었다. 용액의 pH가 BCN 박막의 용해속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 298 K의 1 M HCl 1 M NaCl, 1 M NaOH 중에 각각 1209.6 ks 동안 침적하였다. 용해속도는 시험 전후의 박막의 두께변화를 2 parameter ellipsometry²⁾법으로 측정하여 구하였다. Ellipsometry 측정은 rotating-analyzer automatic ellipsometer를 사용하여 입사각 60°, 파장 546.1 nm에서 수행하였다. 또한, 박막조성 변화에 의한 용해속도를 조사하기 위하여 BCN 박막의 조성(원자비)을 B에 대해 C가 0.5-4.4, N은 0.9-1.2의 범위가 되도록 조절하여, 1 M NaOH 중에 각각 1209.6 ks 침적한 후 용해속도를 비교하였다.

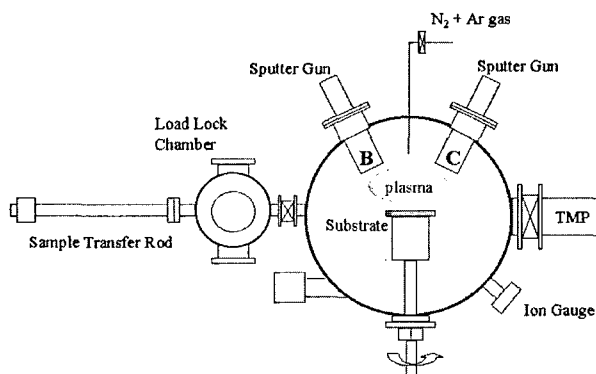


Fig. 1. Schematic diagram of magnetron sputtering system used in this study.

3. 결과 및 고찰

BCN 박막의 용해속도는 시간의 경과에 따른 시편의 두께변화를 ellipsometry법으로 측정하여 구하였다. 빛은 박막의 표면에서 반사되면 그 편광상태가 달라진다. 반사광의 편광상태는 물질의 광학적 성질과 박막의 두께 등에 의해 달라지므로 이 방법에 의해 박막의 두께변화를 측정하기 위해서는 먼저 BCN박막의 광학적 성질, 즉 광학정수를 결정하여야 한다. 그림 2에 ex-situ ellipsometry법으로 측정된 B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0} 박막 증착시의 Δ-ψ 값 변화와, 이 변화에 가장 일치하는 컴퓨터 계산으로부터 구한 이론곡선을 나타내었다. 박막의 두께변화는 N₂-2.11-0.295i의 광학정수에 대응하는 이론곡선을 따라 변화하고 있음을 알 수 있다. 하지만 이 광학정수가 박막의 광학정수로서 타당한지 여부를 유사한 물질의 광학정수와 비교한 것이 아니기 때문에 이 값의 정당성을 평가하기에는 곤란하다. 이를 위해 증착시간을 달리하여 합성한 박막의 두께를 알파스텝을 이용하여 측정하고, 이로부터 구한 박막의 성장속도와 ellipsometry법으로 구한 광학정수로부터 계산된 박막의 성장속도를 비교 검토하였다. 그림 3에 Δ-ψ 값을 이론곡선에서 fitting 해서 구한 B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0} 박막의 두께와 증착시간의 관계를 나타내었다. 두께는 거의 직선적으로 증가하고 있으며, 일정속도로 박막이 성장하고 있는 것을 알 수 있다. 이 직선의 기울기로부터 구한 박막의 성장속도는

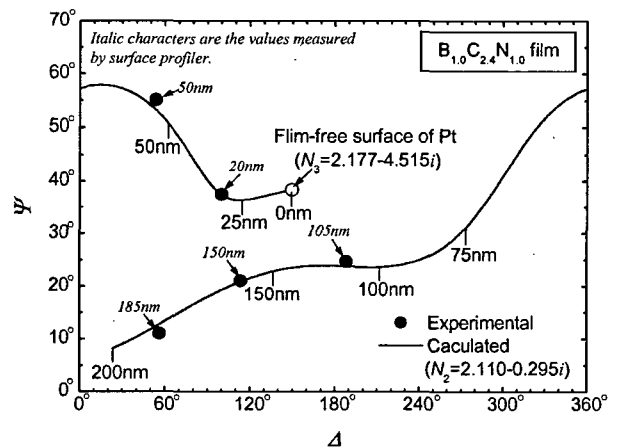


Fig. 2. Experimental Δ - ψ locus for the deposition of B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0} films and theoretical Δ - ψ curve with optical constant N₂=2.110-0.295i.

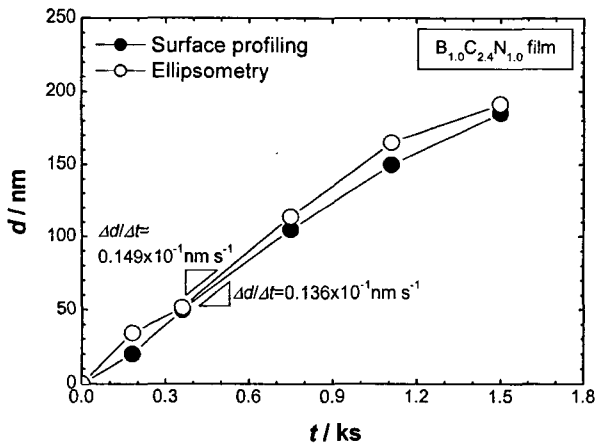


Fig. 3. Thickness, d , of $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ films as a function of deposition time, t .

$0.149 \times 10^{-1} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 였다. 한편, 알파스텝 측정으로부터 구한 성장속도는 $0.136 \times 10^{-1} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 로써 ellipsometry법으로 구한 값과 거의 일치하고 있다. 이로부터 본 실험에서 합성한 $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 광학정수는 $N_2 = 2.110 - 0.295i$ 이라고 판단할 수 있다.

BCN 박막의 내식성을 조사하기 위하여 298 K의 1 M HCl, 1 M NaCl, 1 M NaOH 중에 각각 침적하였다. 일정시간 침적 후, 용액 중에서 박막을 꺼내 세척 및 질소가스를 이용하여 건조한 후, ellipsometry법으로 Δ, ψ 값을 구하였다. 이를 앞에서 구한 광학정수를 이용하여 박막의 두께로 변환한 후 용해속도를 결정하였다. 그림 4는 298 K의 1 M NaOH 용액 중에 1209.6 ks 침적하였을 때의 $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 Δ, ψ 값 변화와

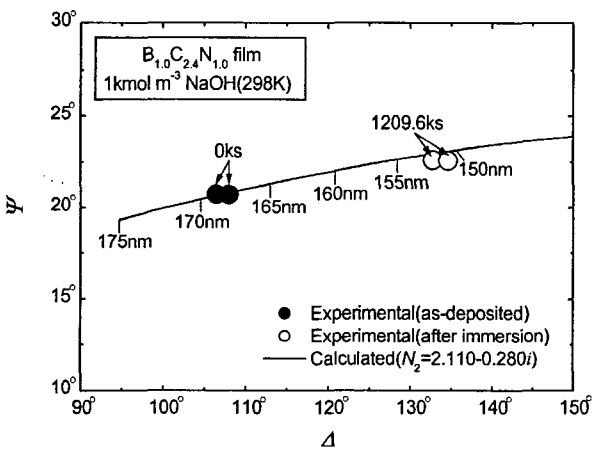


Fig. 4. Experimental Δ - ψ locus for the dissolution of $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ films in 1 M NaOH and theoretical Δ - ψ curve.

이것에 가장 잘 일치하는 이론곡선을 나타낸 것이다. $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 Δ, ψ 값은 침적시간의 증가에 따라 이론곡선을 따라 두께 감소방향으로 변화하고 있으며, 침적 전 168-169 nm였던 두께는 1209.6 ks 침적 후에는 151-152 nm가 되었다. 그림 5에 298 K의 1 M NaCl, 또 그림 6에 298 K의 1 M HCl 용액 중에 침적하였을 때의 $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 Δ, ψ 값의 변화와 이것에 가장 잘 일치하는 이론곡선을 나타내었다. 이들 그림에서 볼 수 있듯이, 1 M NaCl 및 1 M HCl 용액 중에서도 1 M NaOH 용액 중에서의 마찬가지로 $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 Δ, ψ 값은 침적시간이 증가함에 따라 이론곡선을 따라 두께 감소방향으로 변화해 가고 있음을 알 수 있다. 그림 4에서 그림 6까지 나타낸 각 용액 중에서의 측정결과와

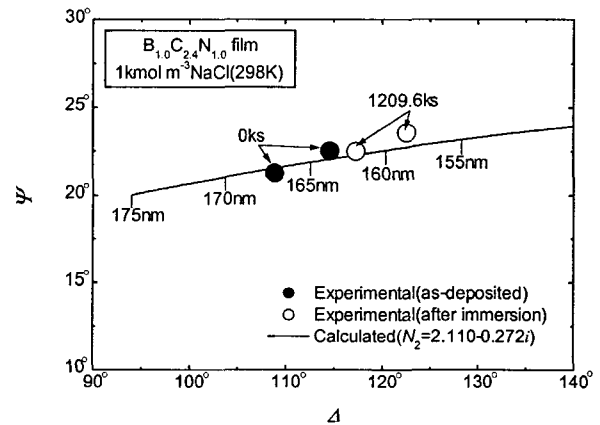


Fig. 5. Experimental Δ - ψ locus for the dissolution of $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ films in 1 M NaCl and theoretical Δ - ψ curve.

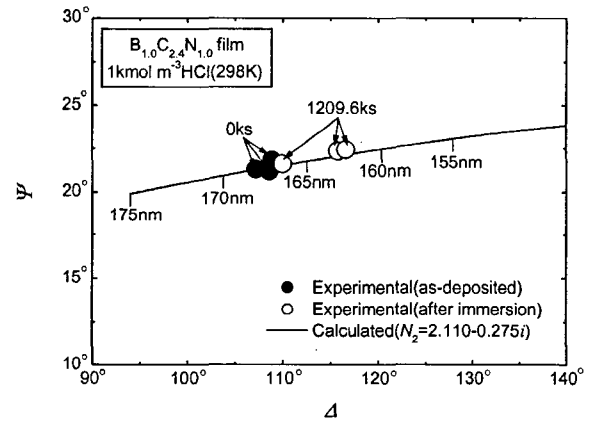
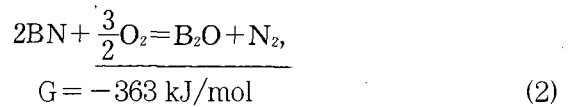
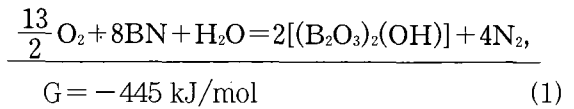


Fig. 6. Experimental Δ - ψ locus for the dissolution of $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ films in 1 M HCl and theoretical Δ - ψ curve.

그것에 대응하는 이론곡선으로부터 구한 두께 감소속도를 그림 7에 정리하였다. $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 용해속도는 $NaOH > NaCl > HCl$ 의 순서였으며, HCl 중에서의 용해속도는 NaOH 중에서의 용해속도보다 한 자리수 작았다. 이것으로부터 $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 용해속도는 pH가 높을수록 커지는 것을 알 수 있다.

박막조성이 용해속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 조성이 서로 다른 BCN 박막을 298 K의 1 M NaOH 용액 중에 침적하였다. 이 때의 조성에 따른 박막의 두께감소 속도변화, 즉 용해속도를 정리하여 그림 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, $B_xC_yN_z$ ($x:1.0, y:0.5-4.4, z:0.9-$

1.2) 박막은 C 분율 증가에 따라 용해속도가 직선적으로 감소하고 있다. 그림 8에 나타내지 않았으나 측정된 박막 중에서 C 분율이 가장 낮은 $B_{1.0}C_{0.5}N_{1.1}$ 박막의 경우, 1209.6 ks 후 완전히 용해되어 피막은 남아있지 않았다. C 함량이 적을수록, 즉 BN에 가까운 조성일수록 급격히 용해하는 것은, BN이 용액 중에서 soluble hydrated species를 형성하는 것과 관련이 있는 것으로 판단된다. Cardinale등⁴⁾은 N/Xe 이온빔 보조 증착법에 의해 Si 기판상에 형성한 cBN 박막의 분위기 영향에 의한 박리현상을 보고하였다. 보고에 의하면 습기가 있는 환경은 cBN 박막의 박리를 촉진하며 saturated-water 환경에서는 1일 이내에 박리가 시작되었다. 이것은 기판과 박막의 계면에서 hydrated species 생성반응 (식 1)이 oxide compounds 생성반응 (식 2)보다 쉽게 일어나기 때문이다.



이들의 보고는 C 함량이 상대적으로 적은 BCN 박막 또는 C를 함유하지 않은 BN 박막을 1 M NaOH 용액 중에 침적하였을 때 급격히 용해되어 버리는 본 연구결과와 잘 일치한다.

4. 결 론

BCN 박막의 산성, 중성 및 알칼리성 용액 중에서의 용해속도와 이에 미치는 조성의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 자연 침적 하에서의 $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ 박막의 용해속도는 NaOH, NaCl, 그리고 HCl 순서로 감소하였다. 1 M NaOH 용액 중에서의 BCN 박막의 용해속도는 박막 중의 C 분율 증가에 따라 직선적으로 감소하였다. 합성한 박막 중에서 가장 내식성이 우수한 박막의 조성은 $B_{1.0}C_{(3.2-4.4)}N_{1.2}$ 이었다.

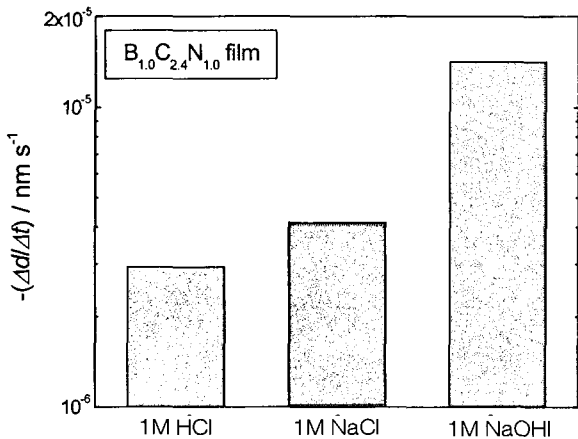


Fig. 7. Dissolution rate of film, $-d/t$, for $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$ films in 1 M HCl, 1 M NaCl, and 1 M NaOH.

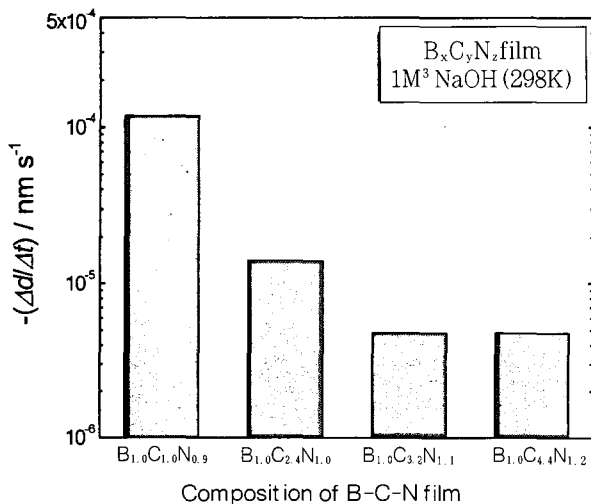


Fig. 8. Dissolution rate of film, $-d/t$, for $B_xC_yN_z$ ($x:1.0, y:0.5-4.4, z:0.9-1.2$) films in 1 M NaOH.

참고문헌

1. E.H.A. Dekempeneer, J. Meneve, S. Kuypers, J. Smeets, *Thin Solid Films*, 281-282 (1996) 331.
2. S. Ulrich, H. Ehrhardt, T. Theel, J. Schwan, S. Westrmeyr, M. Scheib, P. Becker, H. Oechsner, G. Dollinger, A. Bergmaier, *Surf. and Coat. Technol.*, 97 (1997) 45.
3. H. Yashi, Y.Hirose, K. Awazu, M. Iwaki, *Colloids and Surf. B:Biointerfaces*, 19 (2000) 291.
4. C.-W. Ong, K.F. Chan, X.-A. Zhao, C.L. Choy, *Surf., Coat. Technol.*, 115 (1999) 145.
5. Z.F. Zhou, I. Bello, M.K. Lei, K.Y. Li, C.S.Lee, S.T. Lee, *Surf. and Coat. Technol.*, 128-129 (2000) 334.
6. M.C. Polo, E. Martinez, J. Esteve, J.L. Andújar, *Diamond Relat. Mater.*, 8 (1999) 423.
7. O. Shotou, *Chronicles of Tokyo University*, No. 346 (2000) 2.
8. K. Sugimoto, M. Seto, S. Tanaka, N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1586.
9. G. F. Cardinale, P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. L. Medlin, W. M. Clift, D. G. Howitt, *Thin Solid Films*, 253 (1994) 130.