

## 유도결합플라즈마의 전력이 TiCrN 코팅층에 미치는 영향

차병철 · 김준호 · 이병석 · 김선광 · 김대욱 · 김대일 · 유용주<sup>†</sup>  
울산대학교 첨단소재공학부

### Effects of ICP Power on the Properties of TiCrN Films

B.C. Cha, J. H. Kim, B. S. Lee, S. K. Kim, D. W. Kim, D. Kim, Y.Z. You<sup>†</sup>  
School of Material Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749

**Abstract** In this study, TiCrN films were deposited on STS 316 L and Si (100) wafer by inductively coupled plasma (ICP) assisted D.C. magnetron sputtering. The effect R.F. power for ICP discharge on the mechanical properties of TiCrN films was investigated. XRD, XPS and FE-SEM were used for the structure analysis. Also the Micro-Knoop hardness tester and profilometer were used for measuring hardness of coatings and film stress respectively. As increasing the R.F. power for ICP discharge, thickness of coating was decreased from 1633 nm to 1288 nm but hardness was increased about  $Hk_{5g}$  4200 at 400 W. All of the XRD patterns showed (111), (200) and (220) peaks of TiCrN films. Surface morphology was studied using the profilometer. FE-SEM was used to know morphology and cross-section of the films. Structure of the films was changed dense as increased ICP power.

(Received August 27, 2009; Accepted September 4, 2009)

**Key words:** TiCrN, ICP, stress, XPS, XRD

### 1. 서 론

최근 다양한 산업분야에 적용가능한 고경도 박막 코팅에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 대표적인 고경도 박막 코팅으로는 TiN과 CrN 등과 같은 4족 원소의 질화물로서 높은 기계적 특성과 우수한 전기 화학적 특성을 가지고 있다. 이러한 코팅층을 얻기 위해서는 PVD, CVD 등의 다양한 방법을 이용하여 제작되며 이미 많은 공구 및 부품으로 사용되고 있다. 그리고 더욱 긴 수명과 높은 기계적, 전기화학적 특성을 부여하기 위해 나노다층코팅[1-3], 또는 나노 화합물[4, 5]로 제작하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 2상을 이용한 화합물 코팅층의 단점을 극복하고 더 높은 기계적, 전기화학적 특성을 부여하기 위해 추가적인 재료를 이용한 3상 복합화합물 코팅에 대한 연구가 진행되고 있다[6-8]. 그 중 Ti-Cr-N 코팅은 TiN과 CrN 코팅에 비해 더 우수한 경도와 내마모성[9], 내부식성[8]을 가진 것으로 보고되고 있으며 다양한 방법을 이용하여 연구되고 있다. 일반적으로 많이 사용되는 D.C. 마그네트론 스퍼터링법

은 낮은 증착온도와 코팅층의 두께를 제어할 수 있고 높은 기계적 내구성과 전기적 특성을 가지고 있으며 증착재료와 처리시편의 크기에 구애 받지 않는 것이 특징이지만 높은 에너지를 가진 이온에 의한 코팅층의 원자 치환 현상과 크랙 등을 발생시키는 단점을 가지고 있다. 이런 단점을 개선하기 위해 챔버내 다른 플라즈마 발생 장치를 설치하면 낮은 플라즈마 전위와 높은 플라즈마 밀도를 가질 수 있다. 이러한 플라즈마 발생장치로는 전자 싸이클로트론 공진(ECR), Helicon, 유도결합플라즈마가 있으며 이중 유도결합플라즈마원은 간단하면서도 높은 밀도와 낮은 압력의 플라즈마를 발생시킨다. 특히 외부 자기장이 필요 없으며 전 영역의 가스 압력에서도 안정적인 플라즈마를 발생시키기 때문에 반도체의 에칭공정 및 이온주입 장치 등의 플라즈마 발생 장치로 사용되고 있다. 이번 논문은 유도결합플라즈마를 이용한 D.C. 마그네트론 스퍼터링 법으로 Ti-Cr-N 코팅층을 제작할 때 유도결합플라즈마에 인가되는 방전전력에 의해 형성된 Ti-Cr-N 코팅층의 특성변화에 대해 연구하였다.

<sup>†</sup>E-mail : zzyou@mail.ulsan.ac.kr

**Table 1.** Chemical compositions of STS 316 L

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
Wt.%	0.024	0.33	1.38	0.03	0.025	10.09	16.7	2.06	0.345

**Table 2.** Summaries of experimental conditions

Conditions	Pressure (torr)	$3 \times 10^{-3}$
	Ti target power (W)	600
	Cr target power(W)	100
	Deposition time (min)	180
	Bias voltage (V)	-50
	Gas ratio ( $N_2/Ar$ )	0.3
	ICP power (W)	0, 100, 200, 300, 400, 500

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비 및 박막 증착

실험에 사용된 시편은  $\Phi 22 \times 6$  mm 디스크형태로서 Table 1의 화학조성을 가진 스테인레스강 316 L과 Si(100) 웨이퍼를 함께 사용하였다. 스테인레스강 316L은 #220에서 #2000까지 연마지를 이용하여 연마 후 폴리싱 처리를 거쳐 아세톤과 에탄올에 넣어 각각 20분간 초음파세척기를 이용하여 탈지 및 세척을 실시하였다. 유도결합플라즈마를 이용한 D.C. 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 TiCrN 코팅을 실시하였고 실험의 초기진공 압력은 확산펌프를 이용하여  $7 \times 10^{-6}$  Torr 이하로 하여 챔버 내 오염을 최소화하였다. 사용된 유도결합플라즈마 안테나의 형태는 석영튜브안에 전도체인 구리코일을 넣은 형태이며 외부의 13.56 MHz의 주파수를 사용하는 RF 전원공급장치와 매칭장치에 의해 반사전원이 5 W 이하로 자동조정되는 장비를 사용하였다. 유도결합플라즈마를 이용하여 플라즈마를 발생시켜 1시간동안 -200 V의 바이어스 전압을 인가하여 시편표면에 존재하는 오염물질을 제거하였다. 사용된 마그네트론 스퍼터링건은  $220 \text{ cm}^2$ 의 면적을 가지는 적사각형의 형태로서 99.99%의 순도를 가지는 Ti와 Cr 타겟을 사용했고, 시편과의 거리를 13 cm를 유지하여 6 RPM의 속도로 일정하게 회전시켜 코팅층을 증착하였다. 각각의 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

### 2.2 코팅층의 분석

시편에 증착된 코팅층의 두께와 스트레스 측정을 위해서 3차원 표면측정기(Veeco, Daktak 150)를 이용하였고, 코팅층의 표면조직 및 단면구조를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경 (JEOL, JSM-820)을 사용하였다. 유도결합 플라즈마에 인가되는 전원에 의해 변화되는 Ti-Cr-N상의 변화는  $4^\circ$ 로 고정된 Glancing Angle X선 회절분석은 X-Ray Diffractometer (X'pert APD, Philips)를 이용하여 분석하였다. 박막의 경도는 마이크로 누프 경도시험기(HM-124, Mitutoyo)를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

유도결합플라즈마 원에 인가하는 R.F. 전력의 증가가 TiCrN 코팅층에 미치는 영향을 조사하였다. 실험에 사용된 공정변수는 Table 2에 나타내었으며 유도결합플라즈마를 사용하지 않은 것과 R.F. 전원을 100 W에서 500 W까지 100 W의 크기로 증가시켰을 때 변화되는 TiCrN 코팅층의 경도값, 두께 및 압축응력의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. TiCrN 코팅층의 두께는 유도결합플라즈마를 사용하지 않았을 때와 100 W의 R.F. 전원을 인가하였을 때를 비교하면 약간 증가하였지만 200 W부터 400 W까지의 R.F. 인가전원에서는 코팅층의 두께가 급격히 감소하였다. 그러나 TiCrN 코팅층의 경도값은 두께의 감소에도 불구하고 증가하였고, 특히 200 W의 R.F. 전원을 인가하였을 때 100 W와 비교할 때  $Hk_{5g}$  2131에서

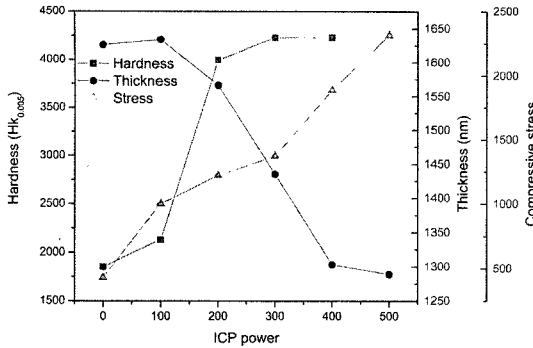


Fig. 1. Hardness, thickness and compressive stress of the TiCrN coating deposited at the various ICP power.

Hk<sub>5g</sub> 3995으로 경도값의 증가폭이 제일 크게 나타났다. 그러나 그 이후부터는 코팅층의 경도증가는 크게 향상되지 않았고, 특히 R.F. 인가전력이 500 W일 때는 코팅층의 박리가 발생하여 경도측정을 할 수 없었다.

TiCrN 코팅층의 스트레스를 측정하였을 때는 유도 결합 플라즈마를 사용하였을 때 압축응력이 크게 높아졌다. 300 W의 R.F. 인가전력까지는 조금씩 상승하다가 400 W 이상에서는 큰 폭으로 상승하였다. 이것은 500 W의 R.F. 인가 전력에서 형성된 코팅층의 박리현상의 원인으로서 TiCrN 코팅층에 존재하는 큰 압축응력으로 인해 발생한 것이다. 또한 X선 회절분석을 통하여 코팅층의 결정상을 분석하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 유도결합플라즈마 없이 마그네트론 스퍼터링만 이용했을 때는 우선 성장 방향이 (111), (200) 및 (220) 피크를 가진 TiCrN 코팅층이 형성되었으며 이후 유도결합플라즈마의 R.F. 인가전원을 증가시키면 낮은 각도로 피크가 이동하기 시작한다. 이는 코팅층내 존재하는 압축응력의 증가로 인해서 발생한 현상이라 사료된다[10]. 또한 결정립의 크기는 Scherrer 공식[11]을 이용하여 계산하였으며 방정식은 다음과 같다.

$$B = K \cdot \lambda / L \cdot \cos(x/2)$$

이 식에서 B는 반가폭, K는 상수(0.93), λ는 유도 X-ray의 파장길이, L는 입자의 선형 면적, 그리고 x는 Bragg 각을 나타내고 있다. 여기서 B는 단위계산을 위하여 라디안으로 산출할 필요가 있기에 2π/360을 곱하여 계산하였다[12]. 그 결과 유도결합플라

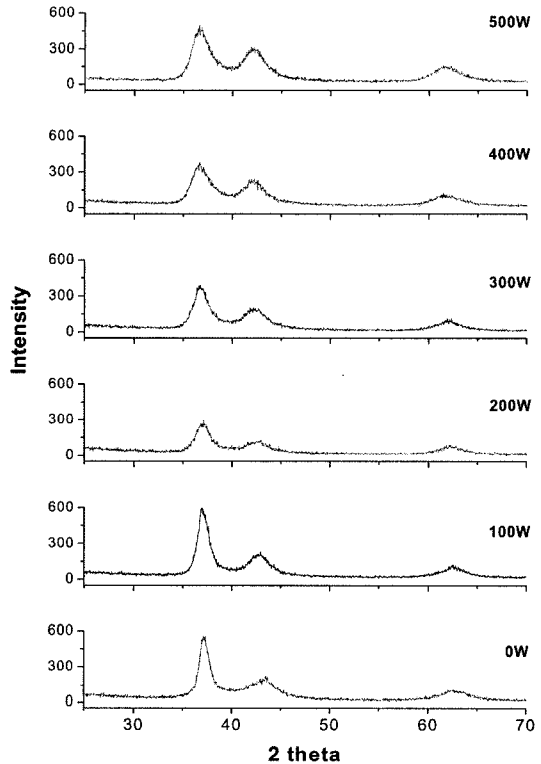


Fig. 2. XRD results of TiCrN coating deposited at the various ICP power.

즈마를 인가하지 않을 경우에는 약 56 nm의 결정크기를 보였고 500 W일 때는 약 43 nm의 결정크기가 나오는 것을 확인하였다. 즉 유도결합 플라즈마의 인가전력이 증가하면 코팅층을 이루는 결정립의 크기가 작아져 전위이동을 방해하여 코팅층의 경도를 증가시키는 결과를 가져왔다. 그리고 FE-SEM을 이용하여 전체 코팅층의 표면과 단면조직을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 유도결합플라즈마를 사용하지 않았을 때는 작은 입자들로 구성된 것 같은 Cauliflower 형태의 표면조직과 쉽게 부서지는 주상정조직의 단면을 가졌지만 유도결합 플라즈마에 100 W의 R.F. 전력을 인가한 것과 사용하지 않은 것을 비교하면 결정조직이 큰 표면과 더욱 치밀해진 단면조직이 나타났다. 그리고 유도결합플라즈마에 인가되는 R.F. 전력을 증가 시킬수록 표면의 결정조직은 커지다가 계곡 형태를 만들고 평평하게 되고 단면은 주상정 조직에서 굉장히 치밀하며 단단한 구조로 변화되는 것으로 나타났다. XPS를 이용하여 유도결합 플라즈마를 사용하지 않은 코팅층과 500 W의 전원

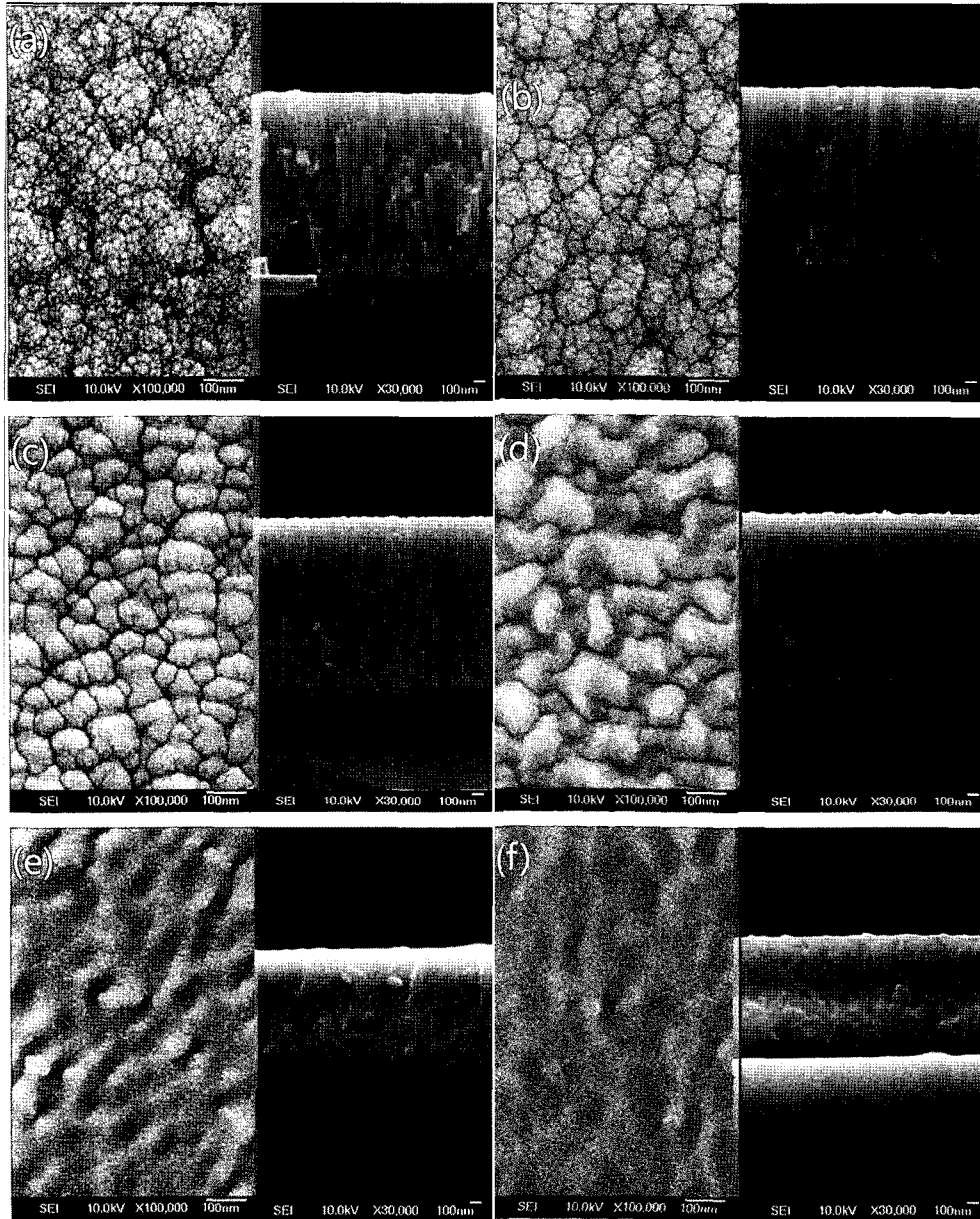


Fig. 3. FE-SEM image of morphology and cross-section of the TiCrN coating deposited at the various ICP power.

을 인가한 코팅층을 비교, 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 Cr 2P에 대한 결과를 나타낸 것으로서 유도결합플라즈마를 사용하지 않은 것과 500 W의 RF전력을 사용했을 때의 Cr 2P<sup>3/2</sup>는 575.29 eV로서 CrN상을 형성한 것을 알 수 있었으며, 금속성 Cr 2P<sup>3/2</sup>의 574 eV에 비해 높은 결합 에너지를 가지고 있는 것으로 나타났는데, 이것은 질

소에 의한 금속화합물을 형성하였기 때문이며[13-15] 500 W의 R.F. 인가전력에서의 더 큰 세기는 유도결합플라즈마를 사용하지 않은 코팅층에 비해 더 치밀한 화합물을 형성하는 것을 나타낸다. 또한 Fig. 4(b)는 Ti 2P에 대한 결과로서 금속성 Ti 2P<sup>3/2</sup>는 453.8 eV[16, 17]이지만 455.57 eV의 결합에너지를 나타내므로 TiN을 형성한 것을 확인 할 수 있었다.

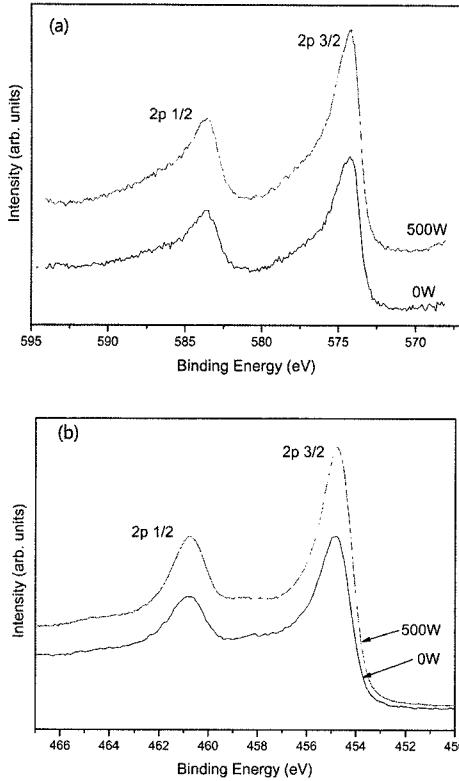


Fig. 4. (a)Cr 2p, (b) Ti 2p XPS spectra of the TiCrN coating deposited at 0 W and 500 W of ICP power.

#### 4. 결 론

D.C. 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 Ti-Cr-N 코팅층을 형성 시킬 때 유도결합 플라즈마에 인가되는 전력이 코팅층에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 유도결합플라즈마에 인가되는 전력이 증가할수록 Ti-Cr-N 코팅층의 경도와 압축응력은 증가하며 500 W의 인가전력에서는 코팅층의 박리 현상이 발생하였는데 이는 높은 압축응력으로 발생한 것을 확인 할 수 있었다. XRD를 이용하여 코팅층을 분석한 결과 (111), (200) 및 (220)의 Ti-Cr-N 피크를 확인할 수 있었으며 유도결합플라즈마 원에 인가되는 전력이 증가할수록 결정립 크기가 작아졌다. 또한 표면과 단면은 유도결합플라즈마의 방전전력이 증가 함에 따라 밀도가 높고 경도가 높은 코팅층으로 변화 되는 것을 확인하였으며 XPS 분석을 통하여 Cr과 Ti가 질화물을 형성한 것을 확인 할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 울산대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. J. -K. Park and Y. -J. Baik : *Materials Letters* **63** (2009) 1674-1676.
2. A. Vyas, Y. G. Shen, Z. F. Zhou, and K. Y. Li : *Composites Science and Technology* **68** (2008) 2922-2929.
3. J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, and W. D. Sproul : *Surface and Coatings Technology* In Press, Corrected Proof.
4. T. W. Scharf, A. Rajendran, R. Banerjee, and F. Sequeda : *Thin Solid Films* **517** (2009) 5666-5675.
5. C. S. Sandu, N. Cusnir, D. Oezer, R. Sanjin, and J. Patscheider : *Surface and Coatings Technology* In Press, Accepted Manuscript.
6. J. G. Han, H. S. Myung, H. M. Lee, and L. R. Shaginyan : *Surface and Coatings Technology* **174-175** (2003) 738-743.
7. S. M. Aouadi, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, F. Namavar, E. Tobin, D. M. Mihut, and S. L. Rohde : *Applied Surface Science* **229** (2004) 387-394.
8. Y. Massiani, P. Gravier, L. Fedrizzi, and F. Marchetti : *Thin Solid Films* **261** (1995) 202-208.
9. V. M. Vishnyakov, V. I. Bachurin, K. F. Minnebaev, R. Valizadeh, D. G. Teer, J. S. Colligon, V. V. Vishnyakov, and V. E. Yurasova : *Thin Solid Films* **497** (2006) 189-195.
10. H. S. Choi, B. Park, and J. J. Lee : *Surface and Coatings Technology* **202** (2007) 982-986.
11. A. L. Patterson : *Physical Review* **56** (1939) 978.
12. William D. Calloster, Jr : *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Wiley, 206-207.
13. 이정세, 이학성 : *The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry* **18** (2007) 41-47.
14. P. Hones, R. Sanjin, and F. Lévy : *Thin Solid Films* **332** (1998) 240-246.
15. A. M. Salvi, J. E. Castle, J. F. Watts, and E. Desimoni : *Applied Surface Science* **90** (1995) 333-341.
16. Y. H. Lu, Z. F. Zhou, P. Sit, Y. G. Shen, K. Y. Li, and H. Chen : *Surface and Coatings Technology* **187** (2004) 98-105.
17. Y. Cheng, and Y. F. Zheng : *Surface and Coatings Technology* **201** (2007) 6869-6873.