



유도결합 플라즈마 파워가 NbN 코팅막의 미세구조, 결정구조 및 기계적 특성에 미치는 영향에 관한 연구

전성용*

목포대학교 신소재공학과

Effect of Inductively Coupled Plasma on the Microstructure, Structure and Mechanical Properties of NbN Coatings

Sung-Yong Chun*

Department of Advanced Materials Science and Engineering Mokpo National University,
Jeonnam 58554, Korea

(Received September 9, 2015 ; revised October 12, 2015 ; accepted October 13, 2015)

Abstract

NbN coatings were prepared by ICP (inductively coupled plasma) assisted magnetron sputtering from a Nb metal target in Ar+N₂ atmosphere at various ICP powers. Effect of ICP on the microstructure, crystalline structure and mechanical properties of NbN coatings was investigated by field emission electron microscopy, X-ray diffraction, atomic force microscopy and nanoindentation measurements. The results show that ICP power has a significant influence on coating microstructure, structure and mechanical properties of NbN coatings. With the increasing of ICP power, coating microstructure evolves from the columnar structure of DC process to a highly dense one. Crystalline structure of NbN coatings were changed from cubic δ -NbN to hexagonal β -Nb₂N with increase of ICP power. The maximum nano hardness of 25.4 GPa with Ra roughness of 0.5 nm was obtained from the NbN coating sputtered at ICP power of 200 W.

Keywords : Inductively Coupled Plasma, NbN coatings, Roughness, Structure, Morphology

1. 서 론

우수한 기계적 특성, 화학적 안정성과 함께 뛰어난 내부식 특성을 갖기 때문에 NaCl구조를 갖는 전이금속 질화물은 각종 공구, 금형, 자동차와 선박 등의 분야에서 널리 활용되고 있다¹⁻³⁾. 특히 NbN은 고온에서 열적 및 화학 반응에 좋은 저항성을 가지고 있으며, 경도와 뛰어난 내구성을 자랑 하기 때문에 내부 연소 엔진에서 기판을 보호하는 제트엔진과 가스터빈의 핵심 소재로 주목을 받고 있다^{4,5)}.

일반적으로 이와 같은 전이금속 질화물 코팅막은 아크이온 플레이팅, 플라즈마 이온주입, 이온빔 보 조증착, 고전력 펄스 마그네트론 스퍼터법과 같은 다양한 PVD기술로 제작되고 있다⁶⁻⁹⁾. 이중에서도 마그네트론 스퍼터법은 뛰어난 재현성, 밀착성과 복잡한 조성의 코팅이 가능하고 컨트롤하기 쉬우며 응용범위가 넓은 장점이 있을 뿐 아니라 높은 성막 속도 때문에 일반적으로 널리 사용되고 있다¹⁰⁾.

그러나 성막속도는 빠를수록 유리하지만 미세구조가 불균일한 주상구조를 나타내거나 다공성의 코팅막이 생성되기 쉽기 때문에 물성 면에서는 불리하다. 따라서 미세구조와 물성을 동시에 만족시킬 수 있는 유도결합 플라즈마를 이용한 마그네트론 스퍼터법이 차세대 코팅 방법으로 최근 주목 받고

*Corresponding Author : Sung-Yong Chun
Department of Advanced Materials Science and Engineering
Mokpo National University
E-mail : sychun@mkpo.ac.kr

있다. 특히 유도결합 플라즈마를 이용하면 수십 eV 범위의 에너지 분포를 가진 이온들이 기판을 향해 이온포격하기 때문에 결과적으로 치밀한 미세구조의 코팅막을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 높은 이온화로 인하여 증착 시 중성원자보다 반응성이 뛰어난 활성 이온들이 저온에서도 쉽게 반응할 수 있으며 이온 에너지의 독립적인 조절과 함께 이온 입자들에 방향성을 가할 수 있는 장점을 가진 유도결합 플라즈마 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 에 주목하였다¹¹⁾. 이러한 유도결합 플라즈마는 일반적인 DC 마그네트론 스퍼터법으로 발생하는 저밀도 플라즈마와 비교했을 때 이온 밀도가 약 100~1000배 가량 높고 플라즈마 내 타겟 물질의 금속이온 분율이 높다는 장점을 가지고 있다¹²⁾. 이뿐만 아니라 자기장에 의해 가속된 이온들이 기판과의 충돌로 인해 코팅 막의 표면 굴곡화와 핀홀 및 기공 등의 결함을 효과적으로 제거하여 양질의 코팅막을 제작할 수 있다.

최근 유도결합 플라즈마를 이용한 DC 스퍼터법을 이용 시 유도결합 플라즈마의 파워 증가에 따라 NbN 코팅막의 경도와 마모율과 같은 기계적 물성이 향상된다는 연구 논문이 보고 된 바 있다¹³⁾. 이에 대한 원인으로 미세구조의 치밀화를 들고 있다. 본 연구에서는 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있는 유도결합 플라즈마가 NbN 코팅막의 결정립의 미세화 및 결정구조에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 또한 본 연구에서는 유도결합 플라즈마를 이용하여 나노결정질 NbN 코팅막을 제작하고 NbN이 증착된 기계 부품의 수명연장을 위한 고경도화 및 고탄성화뿐만 아니라 코팅막 표면의 평탄화에도 주목하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Si(100) 기판을 사용하였고, 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸알코올에서 각각 10분간 세척을 실시한 후 건조하였다. 본 실험에서 사용한 코팅장비는 ICP 발생을 위한 RF 코일을 내부에 삽입하기 때문에 유전체 창이 필요 없고 챔버 내부에 직접 장착할 수 있어 대형화에 유리한 장점을 갖는 내부 삽입형 유도결합 플라즈마를 이용한 DC 마그네트론 스퍼터법으로 NbN 코팅막을 제조하였다. 출발원료로는 직경 3", 두께 1/4", (순도= 99.9%)의 Nb 타겟과 초고순도의 N₂와 Ar 가스를 사용하였고 Ar과 N₂주입량은 각각 28 sccm과 7 sccm으로 고정하였다. 증착 시 기판과 타겟간 거리는 60 mm

로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보분자펌프를 사용하여 챔버초기 압력을 약 1.3×10^{-3} Pa까지 배기시켰으며 진공도의 측정은 이온 게이지와 바라트론 게이지를 이용하였다. 또한 증착 전에 타겟과 기판의 세척을 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다 증착 시간은 ICP 파워 50 W, 100 W, 200 W에서 동일하게 30분 실시하였다. 얻어진 나노결정질 NbN 코팅막의 결정구조, 우선 배향성 및 반가폭 등의 분석을 위해 고분해능 XRD (PAN analytical사 / X'pert- pro MRD)를 사용하였고, FE-SEM (Hitachi사/ S-3500N) 을 이용하여 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하였다. 3차원적 물폴리저와 표면 거칠기 측정을 위해 Auto Probe Atomic Force Microscopy (AFM) (Digital Instruments사 / Nanoscope a) 을 이용하였다. 코팅막의 나노경도 측정은 정밀경도시험기인 나노인텐터(MTS System사 / MTS XP)를 이용하였다. 경도는 Berkovich 다이아몬드 압자를 이용하여 16번의 실험을 통한 평균값으로 구하였다. 나노인텐터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 10 μ m 이상을 유지 하였다. 또한 모재에 영향을 끼치지 않는 범위에서 경도를 측정하기 위해 압입 깊이는 코팅 막의 두께의 10% 정도로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평균 결정립의 나노화

그림 1에 연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 NbN 코팅막의 평균 결정립 크기의 변화를 나타냈다. 코팅막의 결정립 크기는 전자현미경에 의한 측정뿐만 아니라 X선 회절 분석 피크의 반가폭 크기로도 보다 평균적이며 정확한 계

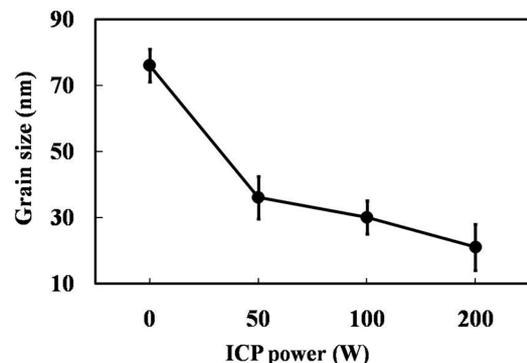


Fig. 1. Crystal grain size of NbN coatings deposited using DC and ICP assisted magnetron sputtering.

산이 가능한데 일반적으로 반가폭 크기가 클수록 결정립 크기는 작아진다. 본 연구에서 평균 결정립 크기는 Scherrer법¹⁴⁾을 이용하여 계산하였고 장비 고유의 instrumental width 발생으로 인한 오차수정을 위해 벌크 NbN 표준샘플을 이용하여 보정한 결과를 이용하였고 그 식은 다음 (1)과 같다.

$$t = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta \quad (1)$$

이 식에서 B는 Bragg 피크의 반가폭이며, K는 결정 모양에 따른 상수, λ 는 X-ray의 파장, θ 는 Bragg 각을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워 증가에 따라 NbN 코팅 막의 결정립 크기는 ICP 파워 0 W에서 76.6 nm, ICP 파워 200 W 에서 21.1 nm 로 감소함을 알 수 있다. 따라서 나노 사이즈의 입자크기를 갖는 NbN 코팅막의 미세구조를 제어하는 기술로서 ICP 파워 변화는 매우 중요한 공정변수임을 알 수 있다.

이러한 NbN 코팅막의 결정립 크기의 나노화 원인으로서는 이온 에너지, 이온 플럭스, 잔류 불순물 및 결정학적 집합조직과 같은 복합적인 요소들의 영향을 들 수 있다. 본 연구에서는 코팅 중 약 -50 V 의 기판 바이어스를 인가하였기 때문에 양전하를 띤 스퍼터 금속이온의 포격이 코팅막 안에 손상을 입혀 다수의 기공 (pore), 격자 결함 (lattice defect), 적층 결함 (stacking fault), 성장 결함 (growth defect) 이 막 안에 형성되었고, 이러한 결함의 밀도는 유도결합 플라즈마 인가에 따라 고 에너지의 스퍼터 원자 때문에 더욱더 증가하게 되며 성장막 중 기판 위에 반복적인 핵 생성을 유발시킨다. 따라서 불순물들은 입계에 석출하게 되고 Zener drag로 인해 입성장이 제한되기 때문에 이는 NbNx 코팅 막의 결정립 나노화 및 형성에 매우 유리하게 작용했다고 사료된다¹⁵⁾.

3.2 미세구조

연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터로 제작된 NbN 코팅막의 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 표면과 단면사진을 그림 2에 나타내었다. 우선 DC 마그네트론 스퍼터로 제작된 NbN 코팅막의 경우 표면에서는 다수의 기공을 포함한 큰 결정립과 거친 표면이, 단면에서는 기판 표면부터 막 표면까지 전형적인 다공성 주상구조의 미세구조가 관찰되었으며 ICP 마그네트론 스퍼터로 제작된 NbN 코팅막의 표면의 경우 치밀한 미세 결정립과 매끄러운 표면이, 단면에서는 다공성 주상

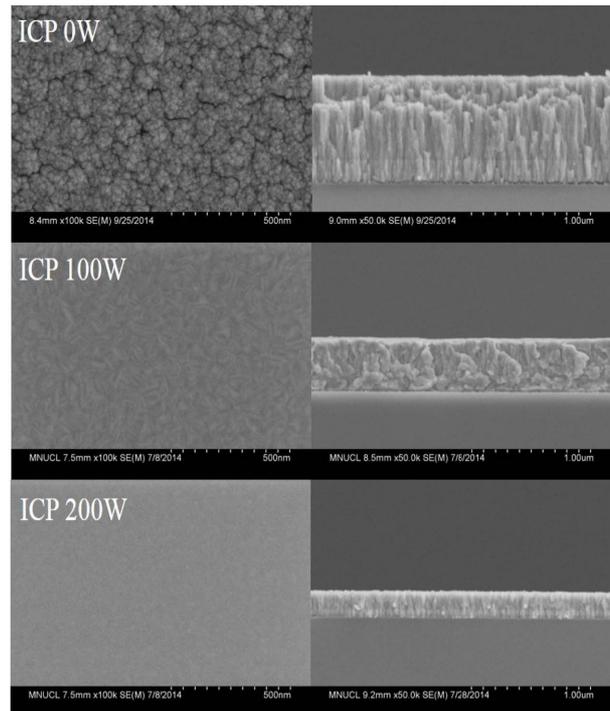


Fig. 2. Surface and cross-section FE-SEM image of NbN coatings deposited using DC and ICP assisted magnetron sputtering.

구조는 사라지고 기판 표면부터 막 표면까지 매우 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 이렇듯 고이온화율과 고밀도 플라즈마를 얻을 수 있는 ICP 마그네트론 스퍼터법을 이용한 결과 스퍼터된 입자의 이온화율과 고밀도 플라즈마에 의해 입자의 이동도가 향상되어 코팅막이 형성될 때 공극의 생성을 줄여 치밀한 코팅막이 형성되었다. 그 결과 NbN 코팅막의 평균 결정립 크기는 감소하였고 또한 미세구조는 치밀해졌다.

또한, 본 연구에서는 코팅 시 DC -50 V 의 기판 바이어스 전압을 인가하였기 때문에 평균 60 eV 이상의 이온 운동에너지를 갖는 Nb 이온들이 기판에 포격되는 이온포격효과 (ion bombardment)도 얻을 수 있다.¹⁶⁾ 이와 같은 이온포격효과는 흡착원자의 이동도와 핵 생성 사이트를 증가시켜 결과적으로 코팅막의 결정립 크기와 결정립간 기공이 감소하여 치밀한 미세구조를 갖는 코팅막이 형성되었다고 사료된다.

3.3 결정구조 및 우선 배향성

연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 NbN 코팅막의 X선 회절분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 코팅막 제작방법 및 ICP 파워와 같은 공정변수 차이로 인한 NbN 코팅막의 결정구조와 우선배향성에는 다음과 같은 변화가 발견되었다. 우

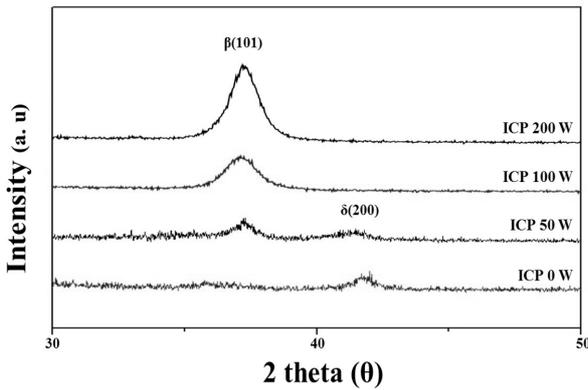


Fig. 3. XRD data of NbN coatings deposited using DC and ICP assisted magnetron sputtering.

선 연속적인 DC 스퍼터법으로 제작된 NbN 코팅막에서는 주로 입방정계 면심입방 δ -NbN (200)면의 피크만이 관찰되었다. 그러나 유도결합 플라즈마를 이용한 코팅막에서는 ICP 파워 증가에 따라 50 W에서는 ($\beta + \delta$) 혼합상이, 100 ~ 200 W에서는 주로 육방정계 β -Nb₂N (101)면의 피크가 관찰되었다. 이러한 공정변수에 따른 NbN_x 코팅막의 결정구조 및 우선배향성의 변화는 다수 보고된 바 있으나 대부분의 공정변수로는 코팅 중 Ar/N₂의 혼합비와 기판 바이어스 전압을 들 수 있다¹⁷⁾. 육방정계와 면심입방 전자구조를 비교하면 β -Nb₂N 이 δ -NbN 에 비해 보다 공유결합이 강하다고 최근에 보고되고 있다.¹⁸⁾ 따라서 육방정계 결정구조의 질화물이 입방정계 결정구조의 질화물 보다 높은 기계적 물성을 갖는다고 사료된다.

3.4 3차원 물폴러지 및 표면 거칠기

유도결합 플라즈마 파워 증가가 NbN 코팅막의 3차원 물폴러지와 표면 거칠기에 미치는 영향을 밝히기 위해 비접촉식 AFM 분석을 실시하였다. 그림 4는 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터로 제작된 NbN 코팅막의 3차원 물폴러지와 표면 거칠기 결과를 각각 나타내고 있다. 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 전력 증가가 NbN 코팅막의 표면 거칠기 R_a 에 미치는 결과를 비교하면 DC (ICP 0 W) 를 사용했을 때와 ICP 파워를 사용했을 때의 차이가 큰 것을 알 수가 있다. ICP 마그네트론 스퍼터로 제작된 NbN 코팅막이 종래의 DC 스퍼터로 코팅한 NbN 코팅막보다 매우 평탄하다는 점을 발견했다. 예를 들어 DC 마그네트론 스퍼터로 제작된 NbN 코팅막의 R_a 는 6.1 nm 인 반면, ICP 200 W 에서 제작된 NbN 코팅막의 R_a 는 0.5 nm 로 약 1/12로 감소하였다. 이러한 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 NbN 코팅막의 표면 평탄화 및 표

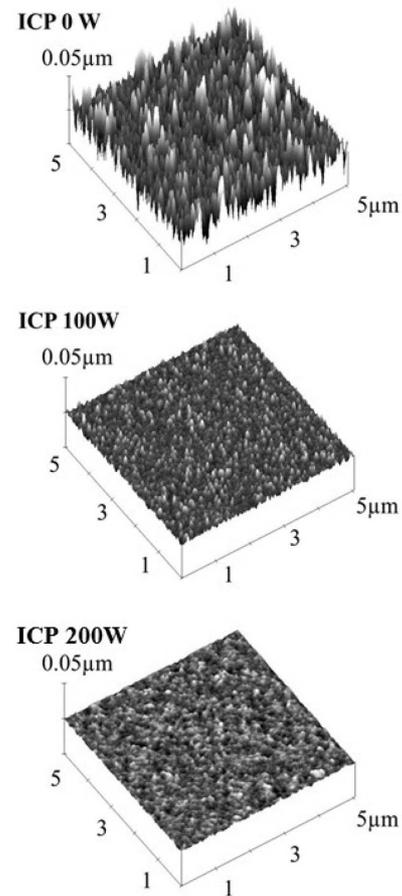


Fig. 4. AFM surface morphologies of NbN coatings deposited using DC and ICP assisted magnetron sputtering.

면 거칠기 감소의 원인으로 고밀도의 플라즈마 생성에 의한 이온 에너지의 증가에 따른 가속화된 이온들의 흡착원자의 이동도와 핵 생성 밀도의 증가를 들 수 있다. 특히 고밀도, 고이온화 플라즈마 생성이 코팅막의 표면 거칠기 감소와 밀접한 관계를 가질 수 있다는 아래와 같은 연구논문도 발표되고 있다. 예를 들면 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 CrN 코팅막의 표면 거칠기는 DC 스퍼터법으로 제작된 코팅막의 표면 거칠기에 비해 약 1/3 까지 감소한다고 보고한바 있다.¹⁹⁾

3.4 나노인덴테이션 경도 및 영률

연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 NbN 코팅막의 기계적 경도를 나노인덴테이션 장비를 이용하여 측정하여 경도와 영률을 그림 5에 나타내었다. 수십 ~ 수백 nm의 두께를 갖는 얇은 코팅 막의 경도 측정은 기존의 마이크로 비커스 경도계로는 불가능할 뿐만 아니라 인덴테이션 크기효과로 인해 정밀한 측정이 매우 어려운 실정이다. 따라서 1 μ m 미만의 두께를 갖는 코팅 막의

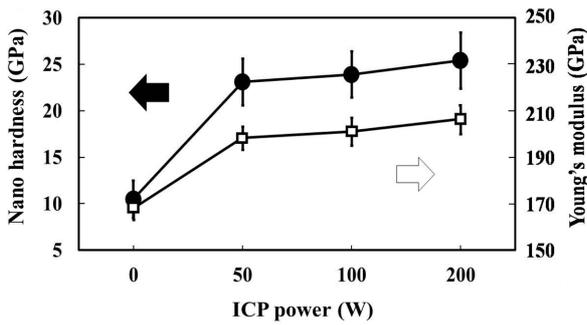


Fig. 5. Nanoindentation hardness of NbN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

정밀한 나노인덴테이션 경도 측정을 위해 압자의 인가하중은 5 mN 으로 고정하였으며, 압입 깊이가 얕을수록 측정된 경도 값이 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크기 효과를 배제하기 위하여 측정 위치는 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화하여 DC, ICP 50 W, ICP 100 W 및 ICP 200 W 코팅막의 각각 표면으로부터 약 100 nm, 90 nm, 50 nm 및 30 nm 지점에서 측정하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 NbN 코팅막의 나노인덴테이션 경도 및 영률은 거의 직선적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 DC 스퍼터법으로 제작된 나노결정질 NbN 코팅막의 나노인덴테이션 경도 및 영률은 각각 10.5 ± 1.5 GPa 과 170.8 ± 2.6 GPa 을 나타내었으며 ICP 파워 200 W 에서 제작된 NbN 코팅막의 나노인덴테이션 경도 및 영률은 각각 25.4 ± 3.6 GPa 과 206.1 ± 4.4 GPa 로 DC 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 코팅막에 비해서 약 2.4배와 약 1.2배 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 유도결합 플라즈마의 사용 및 파워증가에 따른 기계적 물성의 향상은 코팅막의 결정립 미세화뿐만 아니라 입방정계 δ -NbN 로부터 육방정계 β -Nb₂N 로 결정구조의 변화와 같은 복합적인 요소에 의해 얻어졌다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 나노결정질NbN 코팅막을 제작하였으며, 증착 시 타겟에 인가되는 유도결합 플라즈마 파워 증가가 코팅막의 결정립 미세화 및 나노화와 3차원 물폴리지와 같은 표면 및 단면 미세구조의 변화뿐만 아니라 결정구조, 나노인덴테이션 경도와 영률과 같은 물리화학적 특성에 미치는 결과에 대해 조사하였다. ICP 파워 0 W와 200 W에서 제작된 NbN

코팅막은 각각 76.6 nm 와 21.1 nm의 나노 결정립 크기를, 입방정계 δ -NbN 으로부터 육방정계 β -Nb₂N 로 결정구조의 변화를, 또한 각각 6.1 nm와 0.5 nm 의 표면 거칠기 R_a 값을 나타내었다. DC 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 NbN 코팅막에서는 거친 표면과 다량의 기공을 포함한 주상구조의 미세구조가 관찰되었다. 반면에 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 코팅막에서는 매끄러운 표면과 기공 및 주상구조가 사라진 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 한편 유도결합 플라즈마 파워 증가는 코팅막의 기계적 특성에 도 커다란 영향을 나타냈는데 ICP 파워 200 W에서 제작된 NbN 코팅막에서 최대 25.4 GPa 의 나노인덴테이션 경도가 얻어졌다.

Acknowledgment

본 과제(결과물)는 산업통상자원부의 출연금으로 수행한 대불산학융합지구조성사업의 연구결과입니다.

References

1. S. Y. Chun, S. C. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., **46** (2013) 261.
2. H. H. Jin, J. W. Kim, K. H. Kim, and S. Y. Yoon, J. Kor. Ceram. Soc., **42** (2005) 88.
3. U. Diebold, Surf. Sci. Rep., **48** (2003) 53.
4. M. Aliofkhaezrai, N. Ali, Comprehensive Materials Processing, **7** (2014) 49.
5. A. S. H. Makhlof, Nanocoatings and Ultra-Thin Films, Woodhead Publishing Limited, pp. 159-181 (2011).
6. M. Lilja, K. Welch, M. Astrand, H. Engqvist, M. Strømme, J. Biomedical Mater. Res. B., **100** [4] 1078 (2012).
7. Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, X. B. Tian,
8. R. K. Y. Fu, L. P. Wang, P. K. Chu, Surf. Coat. Technol., **156** (2002) 295.
9. Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, Y. Leng, P. K. Chu, Thin Solid Films, **420-421** (2002) 408.
10. M. Bowes, J. W. Bradley, Surf. Coat. Technol., **250** (2014).
11. J. Musil, J. Vlček, Surf. Coat. Technol., **112** (1999) 162.
12. B. M. Koo, S. J. Jung, Y. H. Han, J. J. Lee, J. H. Joo, J. Kor. Inst. Surf. Eng., **37** (2004) 146.
13. J. J. Lee, J. H. Joo, Surf. Coat. Technol., **169-170** (2003) 353.
14. G. S. Fox-Rabinovich, G. C. Weatherly, A. I. Dodonov, A. I. Kovalev, L. S. Shuster, S. C.

- Veldhuis, G. K. Dosbaev, D. L. Wainstein, M. S. Migranov, *Surf. Coat. Technol.*, **177-178** (2004) 800.
14. D. Cullity, S. R. Stock, *Element of X-ray Diffraction*, Prentice-Hall Inc., 3rd, pp. 167 (2001).
15. N. Maazi, N. Rouag, *J. Cryst. Growth*, **243** (2002) 361.
16. A. Anders, "Atomic Scale Heating in Cathodic Arc Plasma Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 1100.
17. M. Wen, Q.N. Meng, C.Q. Hu, T. An, Y.D. Su, W.X. Yu, W.T. Zheng, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1702.
18. C. S. Sandu, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 6544.
19. D. H. Seo, S. Y. Chun, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **45** (2012) 123.