

Preparation of Refractory Ceramic Coatings

伊 藤 昭 夫
日 本 眞 空 研 究 所 長

1. 머릿말

이 절에서는 소재이야기를 해야 하지만 주로 세라믹 코팅에 대해서 이야기 하고 싶다. 저자들은 신재료 (new materials) 의 어느 것을 Super materials 이라고 부르고 있다. 신재료중 특히 기능에 주목할 경우, 그것을 다른 말로 exotic materials —보통이 아닌 이상한 특성을 나타내는 재료—이라든가 Super materials 라고 하는 것이다.

Super materials 는 매우 극한조건 (extreme condition) 하에서 사용할 수 있는 재료이기도 하지만, 구조재료와 본래의 기능재료로 나눌 수 있다. 여기에서는 기능을 다음과 같이 정의한다. 즉, 에너지의 변환 (energy conversion) 을 동반하는 복합된 활동 (hybrid activity) 이다. 실제로 function 이 나타내는 것으로서는, 하나는 정보기술 (Information Technology) 에 관계한 것과, 다른 하나는 에너지발생이라든가 변환이라든가에 관계한 것 (Energy Technology), 그리고 또 다른 하나는 Biotechnology 에 관한 것등이 있지만, 여기에서는 bio 에 관련된 것을 생략하고, 주로 앞의 두가지에 대하여, 세라믹으로서 사용되는 경우로 좁히기로 한다.

기능을 발현하는 데는 두가지의 생각하는 방법이 있다. 하나는 매우 normal 이 아닌 구조—예를 들면, 조성 (composition), 분자구조 (molecular structure), 재료의 조직 (texture), 상 (phase), 비평형상태 (non-equilibrium state), molecular dispersion (quasi-solid solution) 등—를 만들어 보는 것.

그리고 두번째는 그 구조가 아니고, 크기 (size) 의 문제, 즉, 극한의 크기를 가지고 있는 것, 이것은 많은 경우 작지만, 1 차원에서는 whisker, 2 차원에서는 초박막 (ultra thin film), 3 차원에서는 초미립자 (ultra fine particle) 로 된다.

2. 박막작성 (薄膜作成) 과 신재료의 개발

여기에서 제목의 막을 만드는 것이 어떻게 새로운 소재로 이어지는가를 생각해 보고 싶다. 위에서 기술한 특히 exotic 한 새로운 재료를 개발하는 경우에는, 이 막을 만드는 기술

이 매우 유효하다. 다음에 이것을 설명한다.

막이 석출하는 과정은 Super quenching process 이다. 통상의 quenching 과 달라서, 막이 석출하는 과정에 있어서 그 속도는 매우 크고 $10^{15} \cdot \text{sec}^{-1}$ 정도로 될 것이다. 가령 증기분자의 온도를 $1,000^\circ\text{C}$ 로 하면, 그런 증기가 입사해서 표면의 site 를 돌면서, 몇개의 site 를 움직이는 사이에 그 표면온도와 완전히 평형온도로 까지 떨어져버린 다라 하고, 이것을 계산해 보면 이 정도의 order 로 된다.

이와같은 super quenching process 를 취하면 먼저 기술한 소위 non-equilibrium 혹은 quasi-equilibrium state 를 안정되게 —이것은 물론 완화 (relaxation) 가 매우 완만하게 행해지고 있다고 하는 의미로 stable 이라고 말하고 있는 셈이지만, —그러한 상태나 혹은 매우 미세하게 disperse 하고 있는 것을 실현할 수 있는 가능성이 있다.

이와같은 목적으로는 현재, 특히 이온이라든가 플라즈마를 사용한 막의 생성방법이 매우 주목받고 있는 것이다. 앞서서도 기술한 것과 같이 막의 작성에는 막의 석출과정 (deposition process) 이 매우 중요한 의미를 가지고 있지만, 이것을 간단하게 설명한다. Substrate (基板이라고 한다)의 표면분자는 열적인 고유진동을 하고 있지만, 그 주기는 대개 10^{-13} sec 정도이다.

Lattice Vibration ;

$$\tau_0 = 1/\nu_0 \approx 10^{-13} \text{ sec} \dots\dots\dots (1)$$

이와같은 표면에 흡착된 가스분자는 어느 일정시간 (체류시간) 동안 표면에 머물고 있지만, 똑 같이 (1)식으로 나타내는 진동을 하고 있다.

Residence Time of Adsorbed Molecule ;

$$\tau_A = \tau_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \dots\dots\dots (2)$$

E_D : desorption energy

흡착분자는 체류시간 (residence time 혹은 staying time) 후에 표면에서 이탈 (desorption) 하는 것이지만, 흡착되고 나서 이탈하기까지의 사이에 표면을 site 로 부터 site 에로 옮겨간다. 하나의 site 에서 다음 site 로 옮기는 시간은 다음 식으로 표현된다. 이것은 하나의 site 상의 체류시간에 해당한다.

$$\tau_s = \tau_0 \cdot \exp(-E_s/RT) \dots\dots\dots (3)$$

$$\tau_0 = 4.75 \times 10^{-13} \sqrt{MV^{3/2}/T}$$

E_s ; activation energy for surface migration

이 E_s 에 상당하는 값은 대개 이탈의 활성화에너지, E_D 의 $1/3 \sim 1/4$ 정도를 생각해도 좋다.

입사한 분자 혹은 원자가 표면으로 부터 나가버리기까지의 사이에 돌아다니는 site 의 수는 다음(4)식으로 구할 수 있다.

$$E_s \approx (1/3 \sim 1/4) \cdot E_D$$

$$\tau_A / \tau_s = \exp \{ -(E_D - E_s) / RT \} \equiv F \dots\dots\dots (4)$$

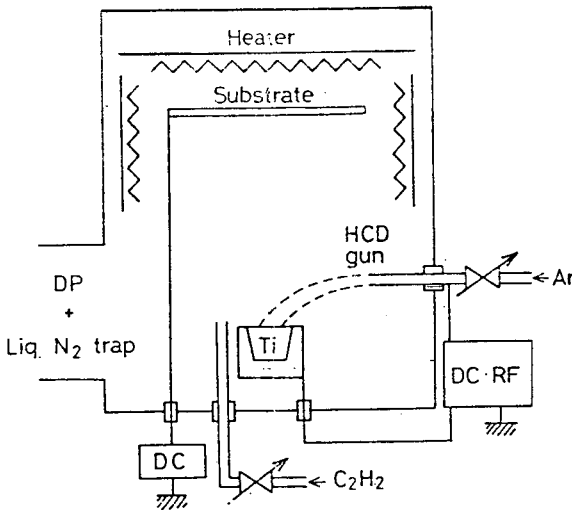
여기에 나타낸 것과 같은, 표면을 돌아 다니는 것을 surface diffusion 혹은 surface migration 이라고 하지만, 이 사이에 site 상에서 상대의 분자·원자—예를 들면, TiC 등의 경우 Ti의 석출원자와 C_2H_2 가 화학흡착되어 있는 분자—가 양쪽 다 여기 (excite) 되어 있는 상태에 부딪혔을 때에 반응이 일어난다. 이러한 흡착되어 있는 원자, 혹은 표면에 증착 또는 Sputter 에 의해서 들어온 원자와의 반응을 이용하면, 매우 특이한 결합상태라든가 혹은 phase 를 만들수 있다는 관점에서, 이 박막을 만드는 film deposition process 를 다루었다.

3. 활성화 반응증착 (ARE) 법

(1) TiC막의 예

1) 작성프로세스

그림 1은 TiC를 만들 때 HCDARE (Hollow Cathode Discharge 를 이용한 Activated



Reactive Evaporation) Method 의 모식도이다. 그림과 같이 Ar 가스가 불어 보내어지는 tube 와 수냉의 hearth 와의 사이에 30~40 V 정도의 전압이 걸린다.

우선, 어떤 bias 의 전압을 걸고나서 reaction gas 를 다른 nozzle 로 부터 불어 보낸다. 그렇게 하면 Ar 가스의 방전 플라즈마영역에서 나온 electron 이 Ti 의 표면을 때려서, Ti 가 가열되어 증발한다. 그 증발분자와 가스도입관으로 부터 보내진 아세틸렌 가스 분자가 동시에 Substrate 표면에 입사하여 거

Fig. 1

기에서 반응이 일어난다.

그 실험조건을 표 1 에 나타낸다. 예를 들면, hollow cathode 의 전압 -30V에서 200~300A

TABLE 1

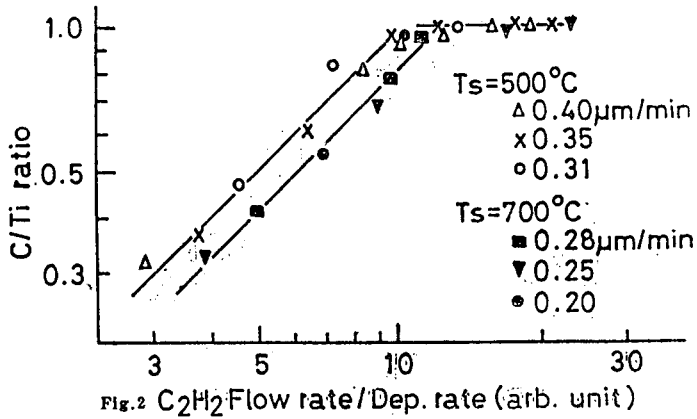
Hollow cathode discharge	-30V, 200-300A
Water cooled hearth	85cc
Distance of source-substrate	350 mm
Substrate temperature	350, 500, 700 °C
Substrate bias potential	From + 10V to -200V
Ar flow rate	20 cc/min (STP) : 99.9995 %
C ₂ H ₂ flow rate	70 cc/min (STP) : 99 %
Ar pressure	0.12 Pa
Total pressure	0.22 Pa
Deposition rate	0.3 μm/min
Titanium	99.7 %

의 큰 전류를 얻을 수 있다. substrate 온도는 실험사정으로 3 개의 온도를 선택했지만, 실제로 핵융합로 제 1 벽의 coating 은 500 °C에서 행하였다. 막의 properties 를 조사하기 위해서, substrate 의 bias potential 을 + 10V에서 - 200V 까지 바꿨지만, 최종적으로 사용한 bias potential 은 - 20V 전후이다. Ar 의 유량, C₂H₂ 의 유량, 그 때의 Ar pressure, Total pressure 를 표대로 하면, Deposition rate 가 대개 0.3 μm/min 정도에서 막을 얻을 수 있다.

실용적인 기술로서는, 이 deposition rate 를 크게 취할 필요가 있다. 보통의 증착법이나 Sputter 에서는, 도저히 이와같이 큰 값은 얻을 수 없다. 또한, 전체 장치의 구성이 매우 단순할 필요가 있다. 그 의미로 Hollow cathode discharge method 는 매우 간편한, Simple한 방법인 것을 알 수 있다.

이미 반복해서 기술한 것과 같이, 이와같은 화합물막이 생기는 반응은 substrate 의 표면에서 행하여지는 반응이므로, 그 표면으로 단위시간에 들어오는 메탈량 (deposition rate 에 상당한다) 과 보내져 들어오는 반응가스 (C₂H₂) 의 flow rate 와의 비율 및 기판온도로 반응생성물의 조성이 정해진다. 이것을 그림 2 에 나타낸다. 가로축도 세로축도 모두 log scale 로 되어 있기 때문에, 이것은 linear 의 관계로 반응이 진행되고 있는 것을 알 수 있다.

500 °C의 하얗게 비어 있는 ○, △의 기호와 700 °C의 까맣게 칠해져 있는 기호와를 각각 플로트한 곡선을 비교하면, 온도가 높을 때의 쪽이 반응은 진행되지 않는다. 요컨대 같은 비

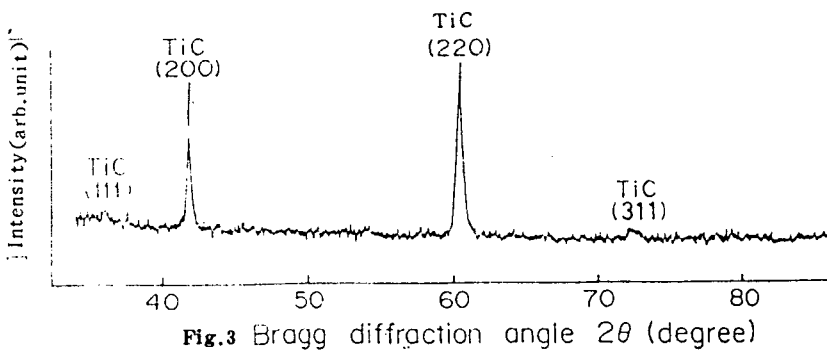


올로 가스분자와 메탈분자가 보내져 들어오더라도, 반응은 보다 고온인 700 °C의 쪽이 진행되지 않는다.

보통의 반응에서는 반응온도가 높은 쪽이 반응이 진전되는 셈이지만, 박막의 경우, 기판온도가 높으면, 먼저 박막작성과 신재료의 개발에서 기술한 것과 같이 adsorption 되어 있는 가스분자의 residence time이 짧아진다. 따라서 그 표면에 있는 반응종 (reaction species)의 농도도 희박해져 있다. 그 때문에 기판온도가 높을 수록, 반응이 진행되지 않는 것이다.

2) 막의 구조

그림 3은 생긴 막의 X선회절도이다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 TiC는 NaCl



type의 cubic 구조이지만, 그림과 같은 면지수의 것이 얻어지고 있다. 또한, 막의 성질과 조성을 조사하기 위해서, TiC film을 Auger 전자분광에 걸어서 분석한 결과를 그림 4에 나타낸다. C와 Ti의 일군의 피크외에 불순물은 그다지 검출되지 않고 있다.

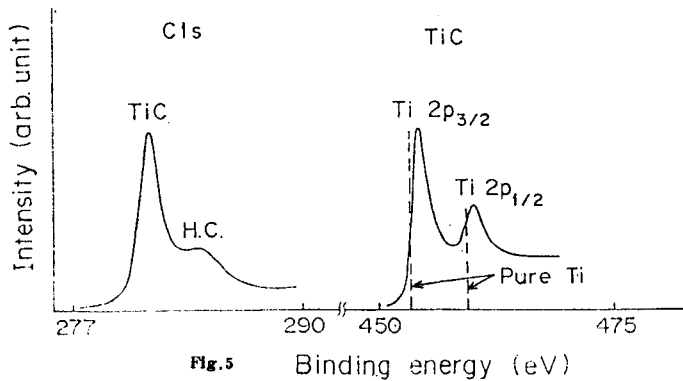
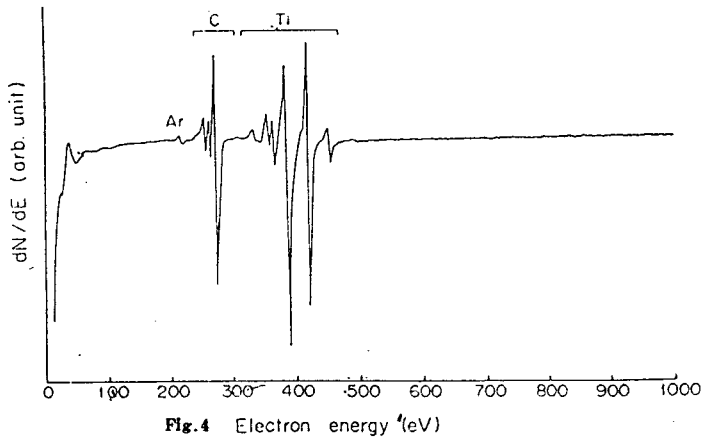
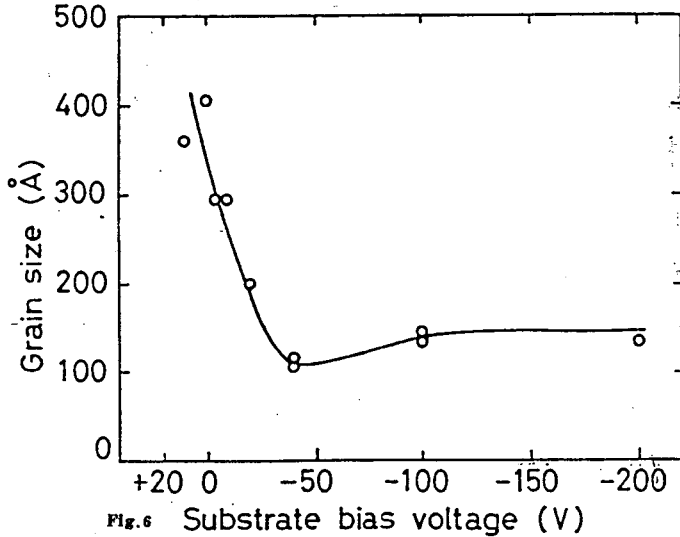


그림 5는 ESCA스펙트럼(XPS)에 의해, 이 TiC의 결합상태를 조사한 것이다. H.C에서 나타낸 것은 Ti-C의 결합을 가지지 않는 free carbon의 피크에 상당한다. 파선으로 나타내어지는 피크위치는 각각의 energy level에 대응하는 단독의 Ti metal의 피크이다. 그것이 TiC의 결합을 하고 있을 때에는 우측으로, 즉, 에너지가 큰 쪽으로 조금 벗어난다. 이것은 chemical shift라고 불러주는 것이다.

i) 기판에 걸리는 bias 전압의 영향

Hollow cathode discharge의 경우에는 substrate bias를 걸지만, 이것에 의해 기판 표면에 입사해 오는 입자종의 에너지가 결정된다. 통상적으로 사용하는 substrate bias는 대개 $-(20\sim30)$ V 정도이므로, 막으로서는 grain이 가장 작고, 치밀한 막이 생기고 있다.

(그림 6).



3) 막의 내부응력

또 하나의 중요한 것은 그 막속에 내부응력 (internal stress)이 모아지면, 막이 파 단되기도 하고, 박리하기도 한다. 그림 7을 보면, 대개 -20V정도인 곳에서 이것은 결함을 잘 하기 때문에 어떻게 해서라도 이 정도의 에너지가 필요한 셈이지만, 상당히 내부응력이

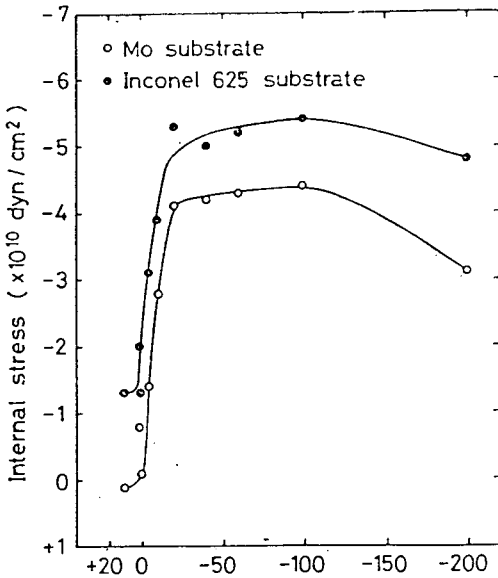


Fig.7 Substrate bias voltage (V)

높아지게 되어, 그것보다 bias 전압을 높이면 약간이지만 더 커진다.

i) 기판온도의 영향; 마찬가지로 기판의 온도는 annealing의 효과에 관계하므로 기판의 온도가 높은 쪽이 당연히 그 internal stress는 작아지는 것이다. 그것을 조사한 그림 8을 보면, 이 경우에는 기판의 bias 전압으로 끌어당겨지는 에너지가 크기 때문에, 그 뒤에 감추어져서 기판의 온도의 영향이 크게 나오지 않는다. 요컨대 bias 전압쪽이 막의 구조에 대단히 큰 영향을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

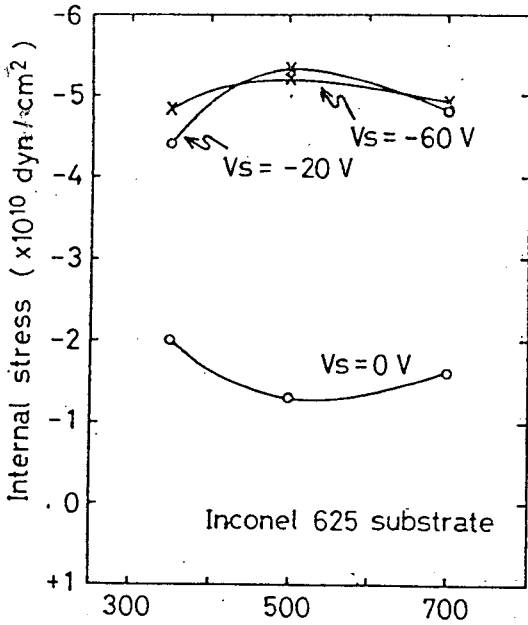


Fig.8 Substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$)

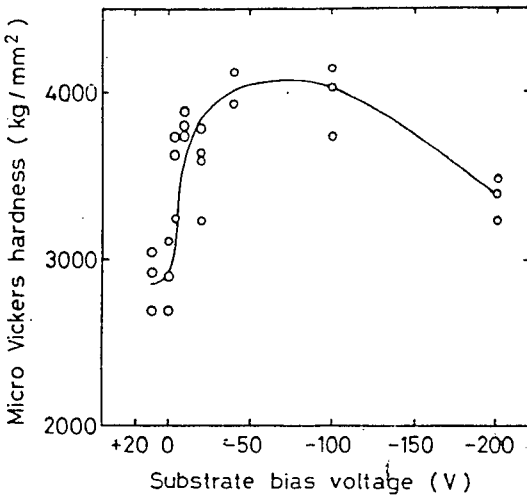


Fig.9

4) 막의 경도

머릿말에 기술한 것과 같이 견고한 막을 만드는 것이 목적이지만, 실제로는 실용적으로 machine tool 과 같은 것에, 코팅해서 사용하는 단단한 film 이기 때문에, Micro Vickers hardness 는 매우 중요한 의미를 갖는다. 이 경우도 막의 crystal grain 이 작다. 요컨대 bias 전압이 $-20 \sim -10 \text{ V}$ 정도인 곳에서 제일 큰 micro vickers 硬도를 얻을 수 있다 (그림 9).

5) 연속 코팅용 in line system

이것은 저자들이 일본의 원자력연구소에서 조립된 핵융합실험로의 first wall (제 1로벽: 제일 플라즈마에 직접 닿는 벽)의 표면을 TiC로 protect coating 했을 때에 사용한 장치이다(그림 10). 이 장치는 $\phi = 800$, $l = 1000 \text{ mm}$ 의 진공조를 4개 연결한 것으로, 미리 cleaning한 substrate 를 이 제 1실속에 모아서 Outgas 를 한 후 한장씩 증착실로 보내서 연속적으로 TiC의 coating 을 행하고, 최후에 꺼내는 실로 보내져 annealing 한 후, 냉각하여 대기중에 꺼낸다. 이 때에도 isolation valve 를 전부 잠그고, 각실을 격리해서 서로 영향이 없도록 할 수 있기 때문에, 연속적으로 조작을 할 수 있는 in line system 이다.

(2) SiC막의 예.....반응가스 활성화 노즐의 적용

이것은 SiC막을 작성한 예로, HCD 장치의 개조(그림 11)에 의해, 반응가스의

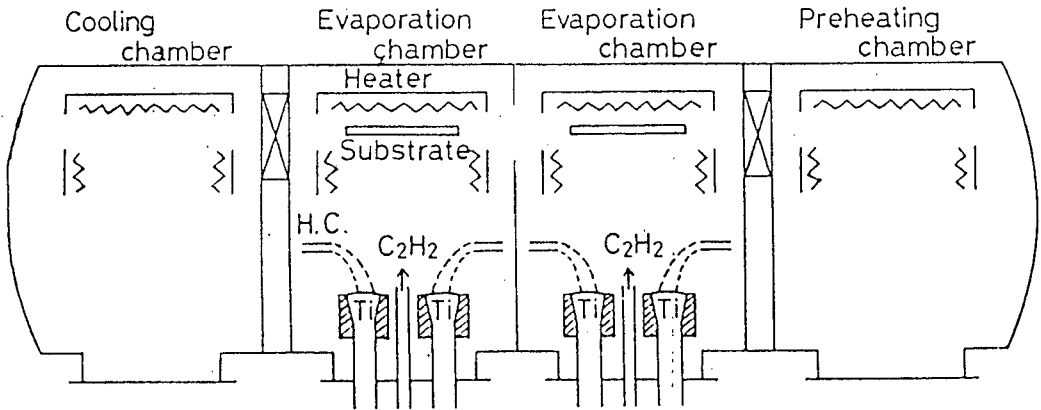


Fig.10

활성화를 행하는 것이 중요했다. 가스 도입 nozzle로부터 보내진 가스를 여기할 필요가 있다. Activation nozzle의 가스도입 파이프에 정의 bias 전압을 걸고, 수냉 hearth의 표면에 생기고 있는 플라즈마로부터 electron을 이 파이프쪽으로 끌어들이면, 보내진 C_2H_2 가스는 nozzle의 출구근방에서 일부분이 이온화되든가 혹은 activate되어, substrate 표면에서의 반응이 매우 accelerate된다.

이 실험조건을 표2에 나타낸다. 표중의 activation nozzle의 전류치는 매우 중요하다. 통상의 ARE법에서는 기판온도가 900℃때에 거의 SiC 1.0의 막을 얻을 수 있다(그림 12).

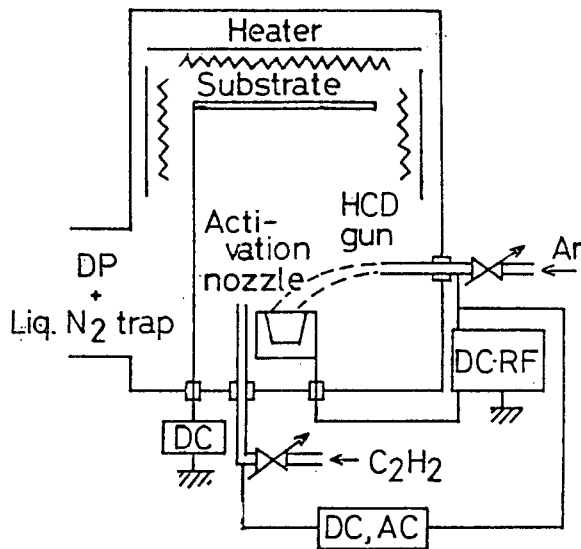


Fig.11 Schematic View of HCD-ARE System

Table 2 Experimental Condition

Hollow cathode discharge	- 30V, 120-300 A
Water cooled hearth	85 cc
Distance of source-substrate	30 cm
Substrate temperature	300, 500, 900 °C
Activation nozzle current	< 15A
Substrate bias potential	- 20V
Ar flow rate	20 sccm, 99.9995 %
C ₂ H ₂ flow rate	10-90 sccm, 99 %
Ar pressure	0.12 Pa
C ₂ H ₂ pressure	0.03-0.2 Pa
Deposition rate	0.01-0.2 μm/min
Silicon	99.999 %

Activation nozzle 을 사용한 경우에는 nozzle current 를 증가하면, 기판온도가 500 °C에서도 SiC 1.0의 막을 만들 수 있다(그림 13).

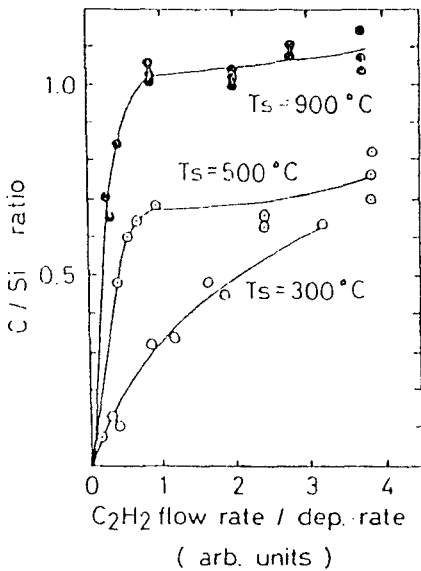


Fig.12 Film composition as a function of the ratio, gas flow rate/SiC deposition rate.

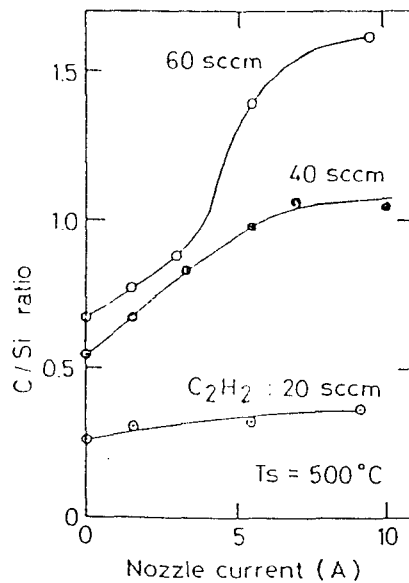


Fig.13 Film composition as a function of the nozzle current.

얻어진 막의 결정구조는 기판온도에 세계 의존하므로 통상 ARE법에 의한 막에 관하여 X 선회절 패턴을 조사하면, 그림 14 와 같이 (111)면이 기판에 평행한 배향을 나타낸다. IR absorption spectrum으로 보면, 대개 900 ~ 500 °C 사이에 SiC가 생기고 있는 것과, 그 막질로서는 900 °C의 것이 좋은 것을 확인할 수 있다(그림 15). 이 경우도 역시 단단한 막을 얻는 것을 생각하면, stoichiometric인 조성에 가까운 곳에서는 대개 micro vickers hardness가 4000 kg/mm²인 것을 얻을 수 있다(그림 16).

(3) BN막의 예.....기판에로의 r. f. bias의 적용

다음에 cubic BN 유전체막을 만드는 예에 관해서 기술한다. 앞의 SiC를 만들 때의 activation nozzle을 이용하여 cubic BN을 만드는 것을 시도해 봐도, 이 경우는 substrate Ts = 500 °C

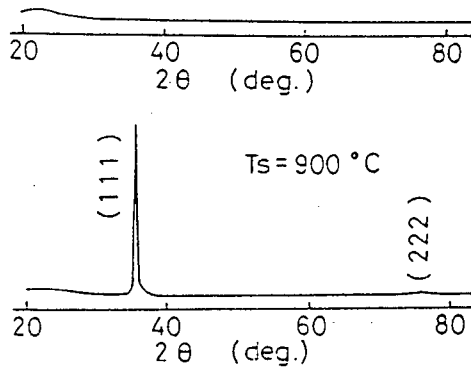


Fig.14 X-ray diffraction patterns

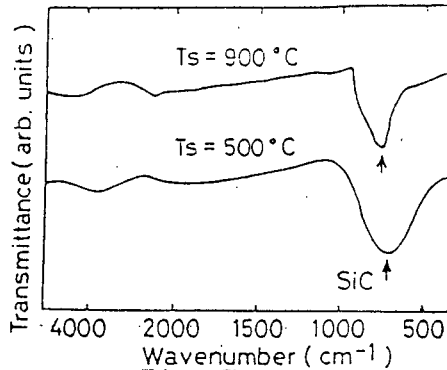


Fig.15 IR absorption spectra of SiC films deposited at different substrate temperatures.

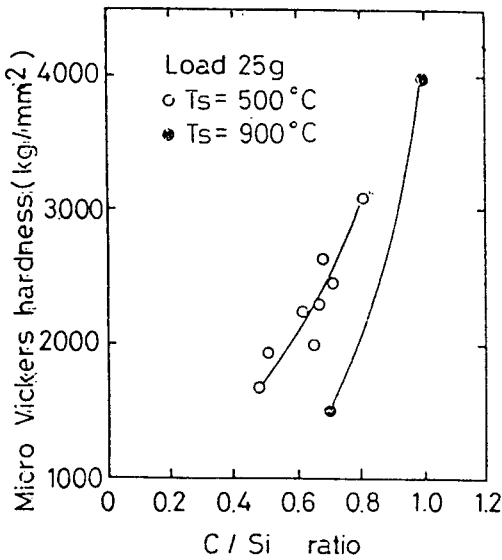


Fig. 16 Relation between micro Vickers hardness and (C/Si)

의 표면에 생기는 BN의 film이 유전체이므로, 이 표면에 surface charge가 모아져, 양호한 막의 성장이 행하여지지 않는다. 이것을 neutralize하기 위하여 기관에 r.f.의 bias를 걸면, 그 표면으로의 이온의 입사가 원활히 행하여져, cubic BN을 효율 좋게 만들수 있다(그림 17).

이 때의 실험조건을 표3에 나타낸다. Hollow cathode는 전과 같이 약 -30V, 150A에서, substrate 온도가 400°C, activation nozzle에 흐르는 전류는 대개 7A 정도로 충분하다. Substrate에는 r.f. bias potential을 건다. Ar의 pressure가 0.13Pa, N₂의 pressure가 0.05~0.13Pa일 때에, deposition rate는 약 500Å/mm가 얻어진다.

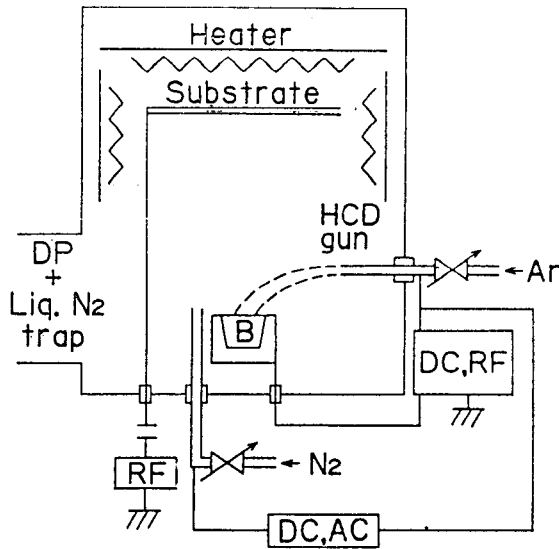


Fig. 17

Table 3

Hollow cathode discharge	-30V, 150A
Distance of source-substrate	25 cm
Substrate temperature	400 °C
Activation nozzle current	< 7 A
Substrate bias potential	r. f.
Ar pressure	0.13 Pa
N ₂ pressure	0.05 ~ 0.13 Pa
Deposition rate	0.05 $\mu\text{m}/\text{min}$
Boron	99.9%
Ar	99.9995%
N ₂	99.9995%

Boron의 증발은 동수냉 hearth에 boron의 입상의 것을 supply 하고, 그것을 electron beam으로 가열해서 증발시킨다. 또한, nitrogen 가스는 activation nozzle로 부터 도입하여 activate 한다. Nozzle current를 바꿔가면 약 3A 정도로 부터 BN이 생긴다(그림 18). 얻어진 BN막은 통상은 hexagonal wurtzite type이지만, 여기에서는 zinc blende type의 cubic BN을 만드는 것이 목적이다.

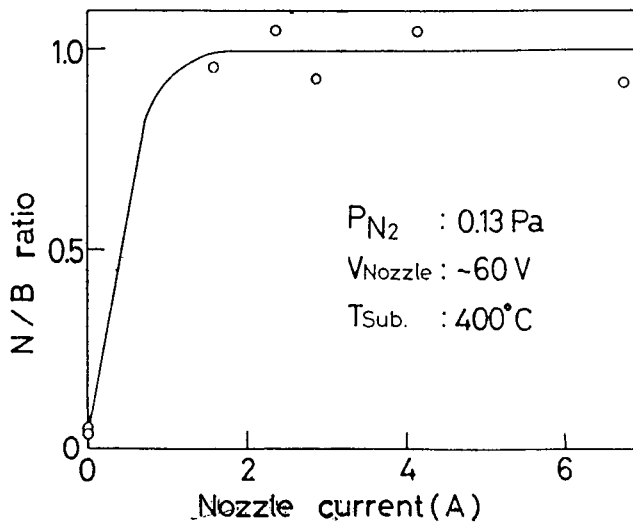


Fig. 18

Table 4.

Observed values for the sample no.4		ASTM 15-500, cubic BN (zinc blende structure)		
d(Å)	I	d(Å)	I/I ₁	hkl
2.09	VS	2.09	100	111
-		1.81	20	200
1.27	S	1.28	60	220
1.08	S	1.086	40	311
0.90	W	0.904	20	400
0.82	W	0.832	20	331
0.72	W			

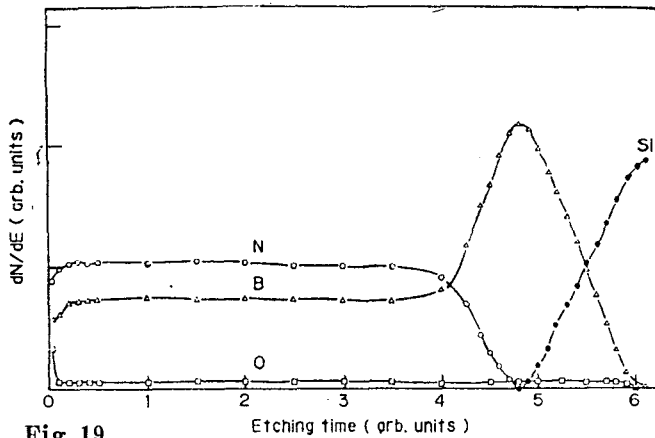


Fig. 19

ASTM card의 data와 저자들 쪽에서 얻어진 시료에 대해서 측정된 값과 비교해 보면, 대개 좋은 일치율을 나타내며, 얻어진 막은 cubic BN인 것을 알 수 있다(표4). 그 막의 품질이 균일하게 BN이 되어 있는가 어떤가를 보기 위해서 Argon ion으로 etching하면서, 그 표면을 auger 전자분광스펙트럼으로 조사하면, 표면에는 산소가 흡착되어 있지만, 표면층을 제거하면 내부는 균일한 NB층이 생겨 있다. 이 경우 substrate에 silicon의 single crystal을 사용하고 있으므로, 깊은 곳에서는 silicon이 검출된다(그림 19).

BN막에 관해서, 특히 cubic 상의 작성을 목적으로 하는 이유는, cubic BN막은 diamond structure film이라고 하는 carbon film이나 diamond막과 같이 매우 단단해서, thermal conductivity가 큰 재료이며, 열적으로는 cubic BN의 쪽이 오히려 diamond보다도 안정하고 있는 등, 그 실현이 기대되고 있기 때문이다. 여러가지의 작성조건중에서, nozzle current 와 substrate bias potential 이 매우 큰 의미를 가지고 있는 것이 명백해졌으므로, 이 두가지를 바꿔가면서 cubic BN이 생기는 조건의 topograph의 지도를 만든다(그림 20). 그림중 C

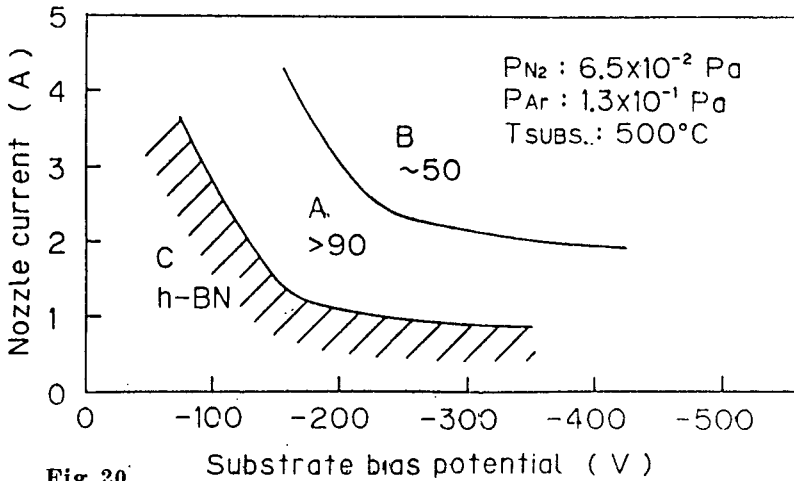


Fig.20

의 영역에서는 완전히 hexagonal의 BN이지만, B의 영역에서는 hexagonal과 cubic이 거의 반쯤 정도 섞여 있으며, A의 영역에서는 거의 90%이상이 cubic BN의 막을 만들 수 있다. 이들의 영역, A, B, C로 작성한 막에 관해서 cubic인지 아닌지를 확인하기 위해서 IR흡수스펙트럼을 조사했다(그림 21). Transmittance를 나타내고 있지만, A영역에서는 cubic BN, B영역에서는 cubic의 피크와 동시에 hexagonal의 피크도 나오고 있다. C영역에서는 완전히 hexagonal의 피크뿐이다.

생긴 막의 단단함을 조사했지만, 이 막에 대해서 직접으로 micro vickers hardness를 측정할 수 없으므로, 그 단단함을 알고 있는 silicon, alumina, TiC의 3개의 막을 만들어서, 그 막과 생긴 막과를 서로 마찰해서 어느 쪽의 면에 흠이 생기는가 하는 것으로 판정하기로 했다. 대개 그림속의 사진의 영역내에 들어가는 단단함을 가지는 것을 알았다(그림 22).

그림의 횡축에는 그 BN중에 얼마만큼 cubic 상이 포함되어 있는가를, 이 cubic과 hexagonal의 BN의 IR흡수의 intensity의 total에 대해서, cubic의 상당분이 차지하고 있는 비율로 나타내면, 100%인 곳에 대개 $4000 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 정도의 값이 되어서 거의 문헌에 발표되어

있는 값과 일치하는 것과 같이 생각된다.

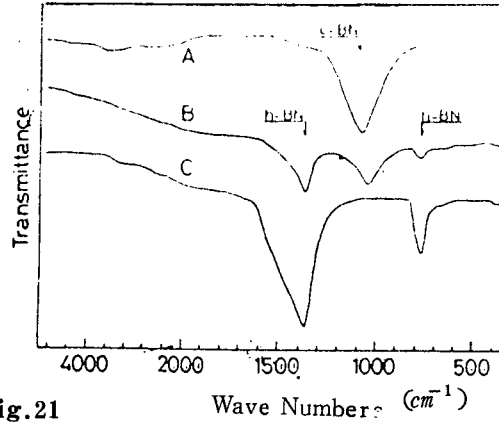


Fig.21

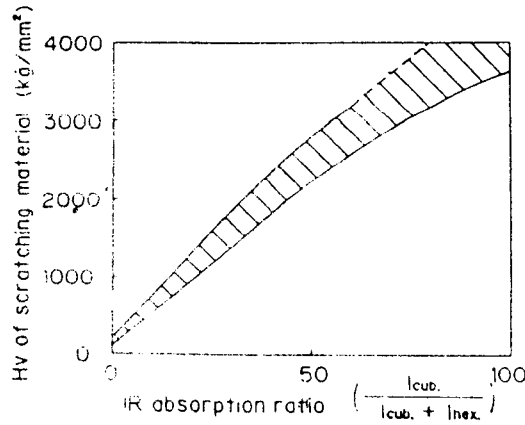


Fig.22

4. 맺는 말

이상 기술한 것과 같이, Hollow Cathode Discharge를 사용한 activated reactive evaporation법에 의해서, 세라믹 코팅막으로서, SiC, TiC, 특히 cubic BN film 등의 특수한 막도 만들 수 있다. Cubic BN은 너무 두꺼운 film(수천 Å이상의 막)은 저자가 있는 곳에서는 아직 만들 수 없다. 그것은 이 내부의 스트레인이 커서 막이 파괴해 버리기 때문이며, 그러한 것이 해결되면 이 방법은 세라믹 코팅으로서 매우 유효한 방법이라고 생각된다.

저자들의 그룹에서 진행하고 있는 Hollow Cathode 방전 전자총을 이용하는 활성화 반응 증착법을 사용한 세라믹 막의 작성예를 소개했다. 독자에게 참고가 된다면 다행으로 생각한다.