

## HCD 이온 플레이팅 방법을 이용한 TiC 코팅에 관한 연구

김인철, 서용운, 황기웅  
서울대학교 전기공학과

### A Study on the TiC Coating Using Hollow Cathode Discharge Ion Plating

In-Cheol Kim, Yong-Woon Seo, Ki-Whoong Whang  
SNU, Dep. of Electrical Eng.

#### Abstract

Titanium carbide(TiC) films were deposited on stainless-steel sheets using HCD(Hollow Cathode Discharge) reactive ion plating. Acetylene gas was used as the reactant gas. The characteristics of TiC films were examined by X-Ray diffraction,  $\alpha$ -step, ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), and AES(Auger Electron Spectroscopy). The results were discussed with regard to various deposition conditions(bias voltage, acetylene flow rate, temperature).

#### 1. 서론

최근 산업이 고도화되고 기술개발이 급속히 진전됨에 따라 종전보다 높은 신뢰성을 갖고, 고기능화, 고품질화한 재료개발의 요청에 의해, 신소재의 개발과 더불어 초경피막 제조기술이 활발히 연구되고 있다. 초경피막 제조기술은 크게 CVD(Chemical Vapor Deposition)와 PVD(Physical Vapor Deposition)법으로 나눌 수 있다. CVD법은 밀착력이 우수하고 설비비가 저렴한 반면, 증착막의 증착속도가 느리고 기판 온도를 가열해야 하므로 소재의 치수가 변화하고, 소재와 증착막의 계면에 잔류하는 열응력 때문에 정밀부품이나 공구등의 적용이 어려울뿐만아니라 인성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기위한 방법으로 진공 증착법(1), 스퍼터링법(2), 이온 플레이팅법(3)등 다양한 형태의 PVD법이 연구, 개발되고 있다.

이 중 플라즈마를 이용한 이온 플레이팅법은 1963년 D.M.Mattox에 의해 DC diode 방식(4)에 의한 연구가 보고되면서부터 본격적인 연구를 시작하여, RF 여기방식(5), 열전자 조사방식(6), ARE 법(7), Vacuum Arc법(8), HCD법(9)등

다양하게 개발되어 왔다.

HCD법은 Hollow Cathode 내로 가스(주로 Ar)를 흘려 생기는 플라즈마빔을 코팅물질이 놓여진 Hearth에 조사시켜 코팅물질을 증발과 동시에 이온화시켜주는 방식이다. 이 방식은  $10^{-4} \sim 10^{-1}$  mbar의 넓은 압력에서 통상의 전자빔에 비해 안정한 대구경의 beam spot을 얻을 수 있어 절연물이나 열전도성이 낮은 물질을 균일하게 증발시킬 수 있으며, 저전압 대전류 특성을 갖고 있어 이온화율이 타방식에 비해 10~40% 정도로 높아 저온에서도 밀착성이 우수한 양질의 막을 얻을 수 있는 방법이다.

본 연구에서는, HCD법 이온 플레이팅을 이용하여 내마모성, 내부식성, 내열성이 우수한 TiC 박막을 증착시키는 실험을 수행하였다. 이 코팅막의 우선결정성장방향, 증착속도, 조성등은 각각 X선 회절기,  $\alpha$ -step, ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), 및 AES(Auger Electron Spectroscopy)등에 의해서 측정 분석하였다.

#### 2. 실험장치 및 방법

HCD 플라즈마빔을 이용한 이온 플레이팅장치의 개략도는 그림 1.에 나타내었다. 진공조는 Roatry, Roots, Diffusion 펌프가 장착되어  $10^{-6}$  mbar까지의 배기능력을 가지고 있다. HCD gun과 Hearth 사이에 대전류 플라즈마빔을 발생하기 위한 진원장치로는 SCR 제어방식의 DC 정전류 전원으로 최고 300A 까지 공급이 가능하다. Heater는 흑연판을 사용했으며 설정온도와 thermocouple에 의해 측정된 온도를 비교하는 feed-back 제어에 의해 이온 충돌과 관계없이 일정한 온도를 유지할 수 있으며, 600 °C까지 가열할 수 있다.

시편은 크기가 1cm x 1cm x 0.2cm인 stainless steel을 사용했고, 이 시편을 사포(CW 1200)로 문지른 다음 아세톤에

냉고 초음파세척기로 세정했다. 반응가스는 순도가 99.8%인 아세틸렌( $C_2H_2$ ) 가스를 사용했고 MFC(Mass Flow Control)를 통해 공급된다. 초기 진공도는  $10^{-4}$  mbar 정도이고, 증착을 하기전에 기판 가열 장치를 일정한 실험온도로 약 1시간 정도 가열시켰으며, 이는 기판 가열 장치와 진공조벽에서 나오는 방출가스를 배기하기 위함이다. 증착공정에 앞서 시편은 약 20분 정도 아르곤 플라즈마의 이온 충돌에 의해 세척되어진다.

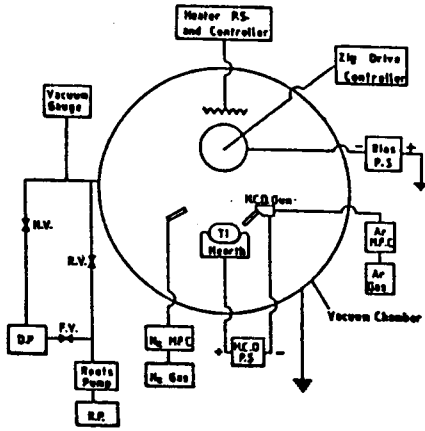


그림 1. 이온 플레이팅 개략도

Bias 전압, 아세틸렌 유량, 온도등을 코팅공정변수로 잡았고, 기본적인 코팅조건은 HCD 전류가 200A, 아르곤 유량이 30SCCM, 기판온도가 400°C이고, Bias 전압은 50V 이며, 아세틸렌 유량은 30 SCCM 이고, 이 공정압력은  $1.6 \times 10^{-2}$  mbar이며 박막의 코팅시간은 10 분으로 했다.

3. 결과

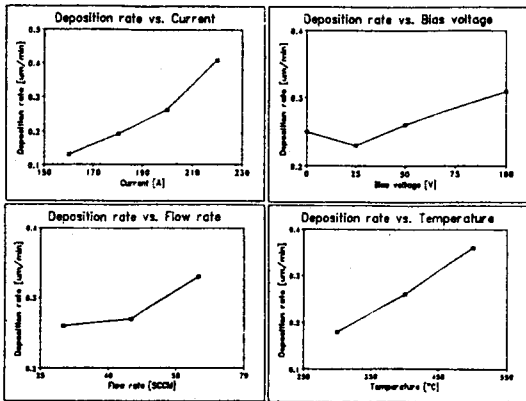


그림 2. HCD 전류, Bias 전압,  $C_2H_2$  유량, 온도 변화에 따른 증착속도

3.1 증착속도(Deposition rate)

시편의 반쪽만을 코팅한 후, 두 표면의 경계를  $\alpha$ -step을 이용해서 증착속도를 측정했다. 여러 공정변수에 따른 증착속도를 그림 2.에 나타내었다. HCD 전류가 증가하고, Bias 전압이 높아지며, 아세틸렌 유량이 많아지고, 온도가 상승함에 따라 증착속도는 증가함을 보인다. HCD 전류가 증가함에 따라 Ti 증발량이 많아지고, Bias 전압이 커짐에 따라 이온이 가속되기 때문이라고 생각되나, Bias 전압이 너무 크면 오히려 가속된 이온이 스퍼터링을 일으켜 증착속도가 작아지리라 예상된다.

3.2 우선성장 결정방향

우선성장 결정방향의 연구는 XRD(X-Ray Diffraction)로 분석하였으며, 그 결과 peak는 그림 3.과 그림 4.에 나타냈다. 그림 3.은 Bias 전압에 따른 XRD peak이고, (111) 성장방향

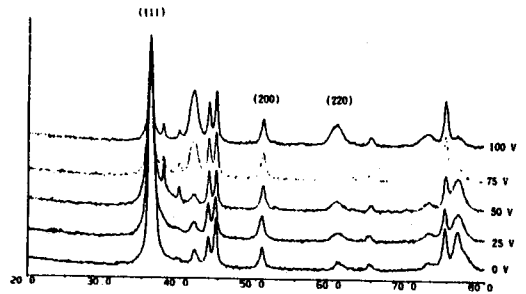


그림 3. Bias 전압 변화에 따른 XRD 스펙트럼

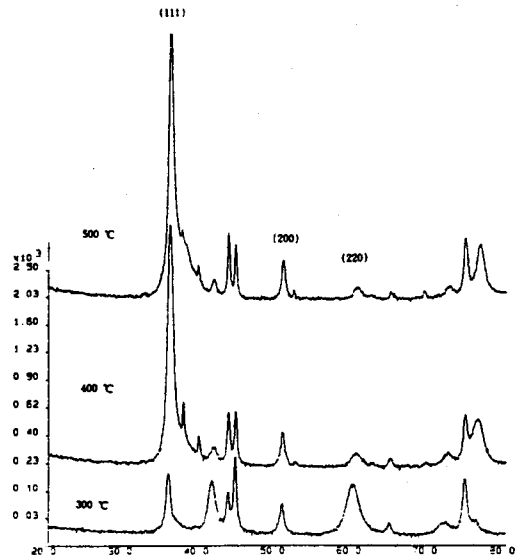


그림 4. 온도 변화에 따른 XRD 스펙트럼

이 지배적이거나 Bias 전압이 증가함에 따라 (111) peak는 감소하는 반면에, (200), (220) peak는 증가함을 보인다. 그림 4.는 온도변화에 따른 XRD peak이고, 온도가 증가함에 따라 (111) peak가 증가하고 (200), (220) peak는 감소함을 보인다. 그림 3.에서 300°C의 XRD peak는 TiC의 지배적인 peak가 보이지 않는다. 이는 온도가 낮기 때문에 표면확산이 힘들어 재배열이 어렵고 결정이 광범위하게 성장하기 힘들기 때문이라고 생각된다(10).

3.3 조성비

그림 5.는 AES로부터 얻어진 온도변화에 따른 티타늄에 대한 탄소의 비를 나타냈다. 온도가 증가함에 따라 티타늄의 상대적인 비가 증가함을 보이고 400°C에서 거의 stoichiometric 조성을 보인다. 그림 6. (a)는 증착막을 바로 AES로 관찰한 spectrum이고, 상당량의 산소 불순물을 볼 수 있다. 그림 6. (b)는 증착막을 1분간 스퍼터링한 후 AES로 관찰한 spectrum이며, 산소 불순물이 거의 보이지 않는 티타늄과 탄소로 된 막임을 알 수 있다. 그림 6. (a)에서 관찰된 산소는 표면막이 공기중에서 산화되어 형성된 것이고, 1분간 스퍼터링함으로써 제거됨을 볼 수 있다.

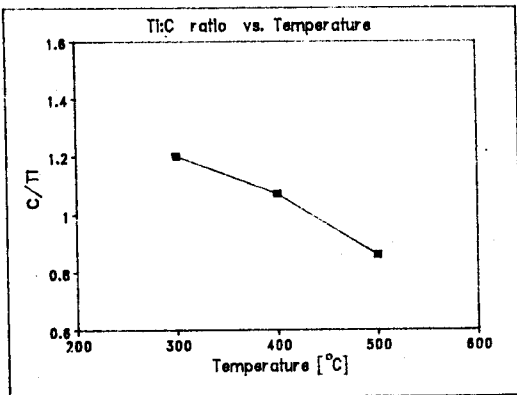
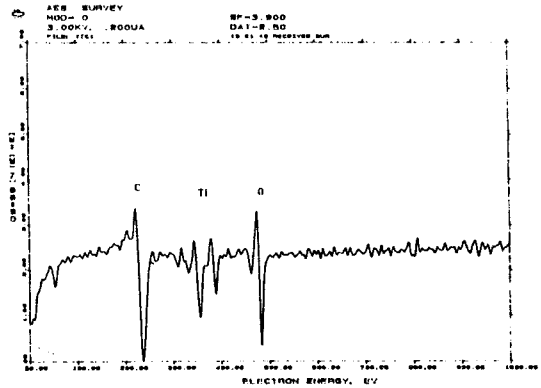
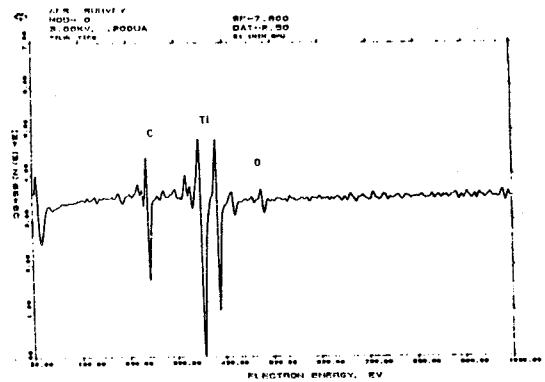


그림 5. 온도 변화에 따른 티타늄량에 대한 탄소량 비

그림 7.은 증착막의 ESCA spectrum을 나타내고, 탄소 peak는 저에너지측에서 미세구조를 갖는 탄화물 특유의 것이다(11). 그림 8.은 그림 7.의 티타늄부분을 확대한 것이고, 그림 9.는 그림 7.의 탄소부분을 확대한 것이다. 그림 8.의 455.3eV와 그림 9.의 282.2eV의 peak는 각각 TiC 형성시의 결합에너지를 나타낸다. 그림 8.의 461.2eV는 Ti:Ti의 결합에너지를 나타내고, 그림 9.의 284.5eV는 C:C의 결합에너지를 나타낸다. 그러므로 석출막은 화학양론조성의 탄화티타늄임을 알 수 있다.



(a) 스퍼터링 하지 않은 증착막



(b) 1분간 스퍼터링 한 증착막

그림 6. AES 스펙트럼

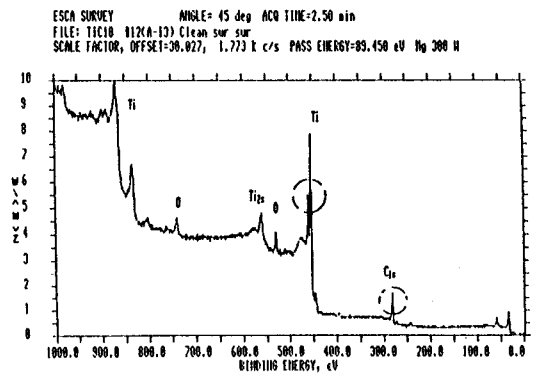


그림 7. ESCA 스펙트럼

4. 결론

HCD법 이온 플레이팅에 의해서 stainless-steel 위에 탄화티타늄을 증착시켰다. 증착속도는 Bias 전압, 온도등 공정변수

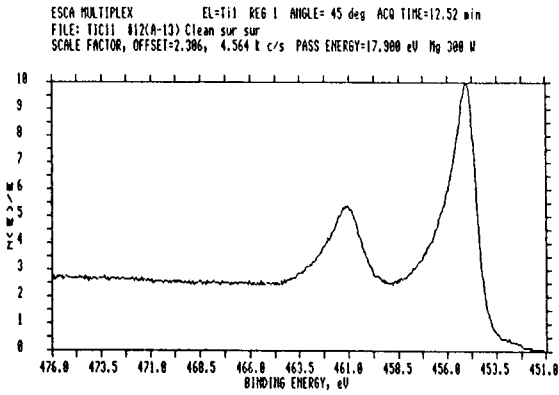


그림 8. ESCA 스펙트럼 중의 티타늄 부분

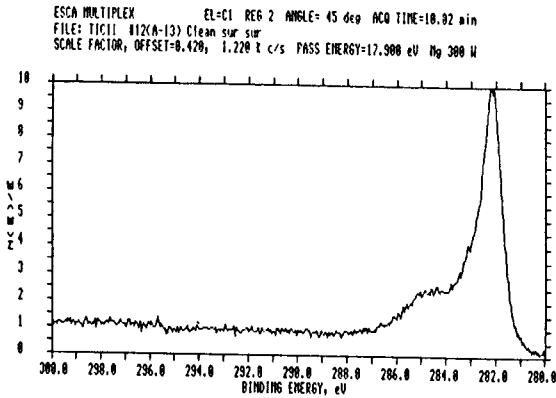


그림 9. ESCA 스펙트럼 중의 탄소 부분

에 따라 변화하나 대략 0.26  $\mu\text{m}/\text{min}$  정도이다. 탄화티타늄은 XRD, AES, ESCA등으로 확인했으며, 400°C에서 거의 stoichiometric에 가까운 탄화티타늄을 얻었다. Bias 전압이 증가함에 따라 (200), (220) peak가 커지고, 온도가 올라감에 따라 (111) peak가 증가하는 우선성장 결정방향을 보인다.

5. 참고 문헌

(1) De Tuerk, J.J., Jr., J. Vac. Sci. Technol., 5(1968) p. 88  
 (2) Nordman, J.E., J. Appl. Phys., 40(1969) p. 2111  
 (3) D.M. Mattox, Electrochem. Tech., 2(1964) p. 295  
 (4) D.M. Mattox, U.S. Patent No. 3, 329, 601 (1967)  
 (5) Y. Murayama, J. Vac. Sci. Technol., 12(1975) p. 818  
 (6) A. Matthews and D.G. Teer, Thin Solid Films, 72(1980) p. 421

(7) R. F. Bunshah and A. C. Ranguram, J. Vac. Sci. Technol., 9(1972) p. 1285  
 (8) Snaper, A. A. U.S. Patent No. 3 836, 451 (1974)  
 (9) S. Komiya, N. Umezu and T. Narusawa, Thin Solid Films, 54(1978) p. 51  
 (10) D. N. Lee, J. Mater. Sci. Vol. 24, No. 12, p. 4375(1989)  
 (11) Tetsuya ABE, Yoshio MURAKAMI, Yutaka ITOU, Tadanori NIZOGUCHI, Soji KAJIURA, Junki SAKAWA, Konosuke INAKAWA, Kazuhiro WATANABE, Ichiro TANAKA, and Akio ITOH, 第24回眞空に関する聯合講演會プロシーディングス Vol. 27, No. 5 (1983) p. 402