

이온 플레이팅의 TiN코팅층에 미치는 작업인자의 영향

백운승 · 권식철 · 이상로 · 이건환

한국기계연구원 표면처리 연구실

The Effects of Process Parameters on TiN Films deposited by Ion Plating Technique

Woon-Seung Baek, Sik-Choi Kwon, Sang-Ro Lee, Gun-Whan Lee

Abstract

The TiN films were deposited on the stainless steel substrates by BARE technique in order to investigate the effects of process parameters such as source-to-substrate distance (15~35 cm), N_2 pressure (4×10^{-4} ~ 1×10^{-3} mb) and bias voltage (0~2000V), on the deposition rate, the concentration ratio $[N/Ti]$ and the surface color of the films.

The deposition rate was deduced from the weight measurement, the $[N/Ti]$ ratio by ESCA. The deposition rate decreased with a relationship of $R=40.2/D^2$ where D was source-to-substrate distance. The effect of the bias voltage and the N_2 pressure on the deposition rate, however, appeared negligible. The $[N/Ti]$ ratio was in the narrow range of 0.7 to 0.8. It increased slightly with the N_2 partial pressure and decreased with the source-to-substrate distance.

It was confirmed by ESCA that a significant amount of oxygen and carbon was contaminated after deposition in the top surface of TiN films. The surface color of TiN film was changed from light gold yellow to reddish gold yellow with increasing $[N/Ti]$ ratio.

1. 서 론

Plasma를 이용한 이온 플레이팅 기술은 1963년 미국의 D.M. Mattox¹에 의해 DC diode 방식에 의한 이온 플레이팅 기술이 소개되면서 본격적인 연구를 시작하였다. Spalvins², Chamber³, 등에 의해 장치의 개선이 이루어졌으며, 최근에는 Bunshah⁴ 등이 ARE 방법을 개발하여, 탄화물, 질화물, 산화물, 황화물 등의 내화물을 증착하였다. ARE 법을 단점으로 하여, plasma의 이온화율을 증가시키기 위하여 열전자 방출 장치나 보조전극을 설치하는 Enhanced ARE 방법⁵, 열전자총 대신에 Komiya⁶와 Zega⁷ 등이 사용

한 플라즈마 전자총 방식이 있고, 시편에 음극을 가하여 플라즈마 속에 존재하는 이온들을 충돌시키는 BARE 방식⁸ 등 여러 방법들이 개선, 발전되어 왔다.

이온 플레이팅 기술을 확립함과 동시에, 본 연구에서 코팅하고자 하는 Titanium nitride(TiN)는 용점이 높고, 화학적 성질이 비교적 안정하며, 경도가 높고, 열전도성이 좋아, 초경공구(WC-Co 합금), ceramic 공구(Si_3N_4 , Al_2O_3 등), 고속도강 등의 공구에 TiN층을 증착하여 공구의 수명연장을 기할 수 있고, 부식이 일어나는 부위에 TiN층을 증착하여 부품의 수명을 연장시킬 수 있다. 특히 TiN 코팅층은 내마모성이 우수하고 황금색에 가까운 색상이므로 시계 case

와 band, 보석 등의 장식용 부직에 많이 응용되고 있는 실정이다. 이밖에도 TiN 박막은 반도체 기술에서 전도성 박막과 diffusion barrier로 많이 응용되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 BARE 이온 플레이팅 방식으로 TiN 막박층의 코팅시 증착속도에 영향을 미치는 증발원과 시편사이의 거리, 질소 분압 등의 작업변수의 영향을 검토하였고 증착층의 조성과 색상에 영향을 미치는 작업자의 효과를 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

TiN코팅 실험에 사용된 이온 플레이팅 장치는 있는 ARE(Activated Reactive Evaporation)법에, 기관 소지에 음극을 가하는 BARE(Biased Activated Reactive Evaporation) 장치를 코팅 실험에 이용하였다. TiN코팅 실험을 위해 제작된 이온 플레이팅 장치의 개략도를 그림. 1에 나타내었다.

이온 플레이팅 장치는 대략적으로 1) 진공 장치부, 2) 증발원 및 이온화용 증대장치, 3) 기관 전원 공급장치 4) 반응가스 공급 장치 등으로 이루어진다.

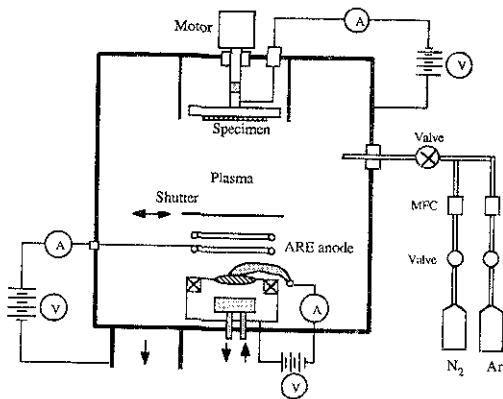


Fig. 1. Schematic diagram of electron beam assisted ion plating system

1) 시편준비

시편을 코팅하기 전에 시편 표면에 존재하는 불순물(대개 산화물 등의 화합물과 유지성분)을 제거하여야 한다. 만약 이러한 불순물들이 시편 표면에 존재한다면, 코팅층과 소지사이에 밀착성을 약화시키는

주된 원인이 되며, 코팅 실험 도중에도 arc발생 등으로 실험 자체가 불안정하다. 본 실험에서는 유지 성분을 제거하고, 산화물 등의 화합물은 sputter 크리닝에 의해 제거하였다. 일반적으로 유지 성분을 제거하기 위해서는 1) 용제탈지 2) 알칼리 탈지 또는 침적 탈지 3) 계면 활성제 탈지 및 에멀션 탈지 4) 전해탈지 등이 있는데, 본 실험에서는 용제 탈지 방법을 사용하였다.

용제 탈지 방법으로써, trichloroethylene에 코팅할 시편을 침적하여 약 10분 가량 초음파 세척을 한후, 아세톤, 메타놀에 침적시켜 세척한 후에, 증류수로 세척 과정에서 붙어 있을 수 있는 불순물을 제거한 후 건조하였다. 증발원으로 사용된 티타늄은 99.8% 이상의 순도이며, Cu, Fe등이 미량 첨가되어 있는 고순도 sheet 형태의 티타늄을 사용하였다. Table 1에는 증발용 티타늄속에 함유된 불순물과 순도를 나타내었다.

Table 1. Composition of Titanium for evaporation.

(단위 : wt %)

Ti	Cu	Fe	Mn	Mg	Al	Cr
99.8	0.037	0.039	0.05	0.05	0.028	0.019

2) 시편제작 및 분석

순도가 99.8% 이상인 티타늄 급속 약 50g을 전자용의 hearth에 장입하고 보조 전극, 가스 유도관, 시편을 부착한 음극을 고정된 위치에 오게한 다음 진공 용기를 닫고 pumping을 시작한다. Thermocouple 진공 게이지로 약 10mtorr까지 pumping한 다음, 고순도 argon 가스를 장입하여 약 50~100mTorr 되게 하여 시편을 약 10분동안 sputter cleaning시킨다. 이때 시편에 가해진 음극 전압은 약 1000V되게 하였다. sputter cleaning이 끝난 후에 유량조절기를 잠그고 chamber내의 압력이 약 30mtorr될때까지 rotary vane pump로 진공도를 낮추고 고진공(10^{-4} mb이하)을 위하여 diffusion pump valve를 연다. chamber내의 진공도가 6×10^{-4} mb 이하로 유지될때, 전자총에 연결된 전원 공급 장치를 on시켜 서서히 power를 증가시키면서 crucible에 담겨진 티타늄 급속의 용융상태를 관찰한다. 증발원의 melt pool이 정상 상태가 되면, 실험하고자 하는 지점까지 power를 조절한 다음, 질소 가스를 주입하여 실험하고자 하는 진공도까지 조절하고, 보조전극을 양극 70V를 가하여 증발된 티타늄원자나 입자를 이온화시킨다. 또한

시편에 bias voltage을 가하고, 기타 chamber내의 상태가 정상으로 되면 shutter을 제거하여 코팅을 시작한다.

코팅층의 성분 분석은 ESCA를 사용하였다. 표면의 흡착된 성분을 배제하기 위하여 시편을 표면에서 약 100Å 정도 etching하여 분석하였다.

이때 사용 ESCA는 PERKIN ELMER에서 도입된 것을 사용하였는데, 기기 모델은 PHI 710이었다.

3. 실험결과 및 고찰

1) 증착속도

가) 증발원에서 시편사이의 거리 영향

그림 2는 진공용기 내의 압력이 8×10^{-4} mb이고 전자총 filament의 가열전류가 80mA이고, 보조전극의 전압이 +70V이고, 시편의 음극 전압이 500V로 고정해 두고, 증발원과 시편 사이의 거리를 15cm에서 35cm까지 변화시켰을때 증착 속도를 나타내고 있다. 증발원에서 시편 사이의 거리(D)가 증가함에 따라 증착 속도는 급격하게 감소하다가, 감소하는 정도가 둔화되는 경향을 나타내고 있다.

증착속도가 입자들의 충돌에 의해서 좌우되는 경우에는 collision probability 이론에서 유도된 식에 의하여 결정되는데 증착속도는 $\exp(-s/l)$ 에 의해 결정된다고 볼 수 있다.¹²⁾ 이 식에 의하면 증발원과 시편 사이의 거리(s)에 지수적으로 감소하고, 평균이동거리(mean free path: l)에는 지수적으로 감소하

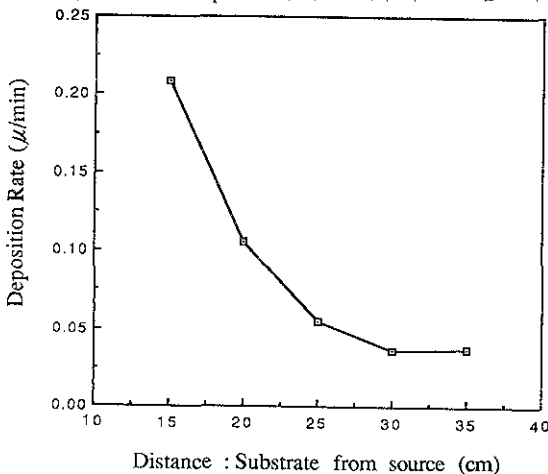


Fig. 2. Deposition rate of TiN coatings with the variation of distance between substrate and vapour source.

고 있는 것으로 나타내고 있다. 그러나 본 실험에서 진공 용기의 pressure가 8×10^{-4} mb에서는 평균 이동거리(mean free path)가 약 80cm 이상이므로 증발원과 시편 사이의 거리가 15cm에서 35cm인 본 실험 조건에서 collision probability theory가 해당되지 않는다.

증발원으로 부터 증발되는 입자가 다른 입자들에 의해 충돌되지 않고 증착될 경우에 그의 증착속도는 잘 알려진 cosine 법칙으로 나타내는 것이 일반적이다.¹³⁾

$$\frac{dMr(\delta, \theta)}{dAr} = \frac{Me}{\pi r^2} \cos\phi \cos\theta$$

여기서 Me는 총증발된 양이다.

증발원이 점광원이라고 가정할 경우에 위의 식은 다음식과 같이 줄여서 표현할 수 있다.

$$\frac{dMr}{dAr} = \frac{Me}{\pi r^2} \cos\phi$$

즉, 증착 속도는 거리 제곱에 반비례한다. 이것을 실험에서 얻은 결과를 위 식에 대입하여 보면 다음과 같은 실험식으로 표현할 수 있었다.

$$\text{Deposition rate} = \frac{40.2}{r^2} (\mu/\text{min})$$

나) Pressure의 영향

그림 3은 진공용기 내의 압력 변화에 따라 증착

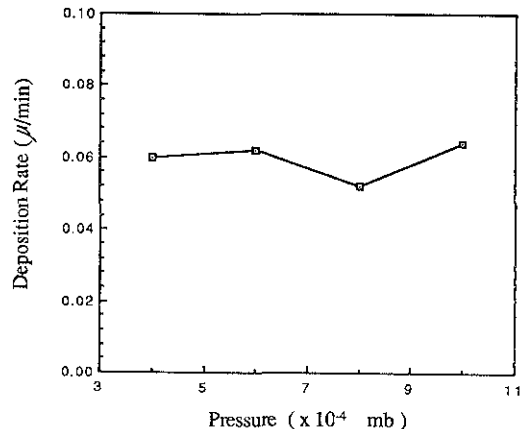


Fig. 3. Deposition rate of TiN coatings with the variation of nitrogen pressure.

속도를 나타내고 있다. 전자총의 필라멘트 가열 전류는 80mA, 증발원과 시편 사이의 거리는 25cm, 시편에는 음극 전압이 500V이고 보조 전극에 가해지는 전압은 양극 70V로 고정하였을때, pressure를 4×10^{-4} mb에서 1×10^{-3} mb까지 변화시켰을 때 코팅층의 성장속도를 나타내었다. 진공압력의 변화에 따른, 코팅속도는 일정한 경향이 없고, 거의 일정한 값을 나타내고 있었다. 진공 용기 내에 압력이 증가할수록 용융금속 표면에서 증발한 금속 입자들이 시편에 도달하기 전에, 가스 입자들에 의해 충돌하여 산란해 버릴 가능성이 커진다. 그러나 본 실험결과에 의하면 진공도가 높은 영역(10^{-4} mb 이하) 즉, 평균이동 거리(mean free path)가 큰 영역에서는 가스 입자들의 충돌에 의한 산란 효과는 증착속도에 영향을 미치지 못한다. 평균이동거리(mean free path)는 10^{-4} mb 영역에서는 약 80cm이상이므로 증발원과 시편사이의 거리가 25cm인 본 실험에서는 영향을 주진 못한다. 그러나 압력이 증가하여 평균이동거리 (1)가 줄어들면 코팅층 성장속도는 collision probability 이론에 의해 $\exp(-s/1)$ 로 표현될 수 있을 것이다.

2) 코팅층의 조성 and 색상

가) 코팅층의 조성

이온 plating된 TiN 증착층의 stoichiometry를 조사하기 위해 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 사용하였다. 그림 4는 압력 4×10^{-4} mb, 증발원과 시편 사이의 거리가 25cm, 시편 bias 전압이 -500V인 조건에서 증착된 시편에 대해 as-deposited 상태에서 분석한 것이다. As-deposited 상태의 TiN 증착층 표면에는 Ti, N, O, C의 4가지 원소가 존재한다. 정량분석한 결과 각 원소의 원자비는 Ti : N : O : C = 2.46 : 21.1 : 28.7 : 25.5이었다. Ti와 N이외에 탄소와 산소의 함량이 이처럼 많아진 이유는 대기중의 산소 및 탄소 흡착에 의한 수도 있고, 실제 증착중 시스템내에서 형성될 수 있다. 이를 밝혀내기 위해 동일한 시료의 증착층 표면에서 100A 정도 알곤 이온으로 깎아낸 뒤 정량 분석한 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 4와 그림 5를 비교하면 표면으로부터 100A 하부에서는 탄소와 산소의 함량이 크게 감소되었음을 알 수 있다. 100A 스파터 에칭한 후 정량분석한 결과 각 원소의 원자비는 Ti : N : O : C = 52.3 : 37.2 : 3.4 : 7.2였다. 스파터 에칭한 후에도 탄소와 산소가 미량 남아 있는 것은 증착층 표면에 흡착된 탄소 및 산소가 스파터 에칭하는 동안 100A 하부까지 확산해 들어가서 나타날 수도 있고,

증착중에 시스템 내에 존재하는 잔류가스에 의해 co-deposition되어 형성된 원소일 수도 있다.

그림 4에서 나타난 peak의 위치를 분석하면 산소 원자의 존재 형태를 추정할 수 있다. 분자의 종류에 따라 달라지는 전자의 결합 에너지로 물질을 분석해 낼 수 있는데 결합 에너지가 458.5eV는 TiO_2 에 해당되는 결합 에너지이며, 455eV는 TiN에 해당되는 결합에너지이다. TiN 코팅층의 표면에는 티타늄 산화물이 존재하는데, 이것은 공기 중에서 흡착된 산소가 티타늄과 결합하여 산화물의 형태로 존재함을 알 수 있었다.

TiN 증착층에 대한 티타늄과 질소의 stoichiometry는 코팅층의 물성과 관련되기 때문에 중요한 특성 중의 하나이다. As-deposited 표면에서 100A스파터 에칭한 시편의 내부 조성을 ESCA로 분석한 결과를

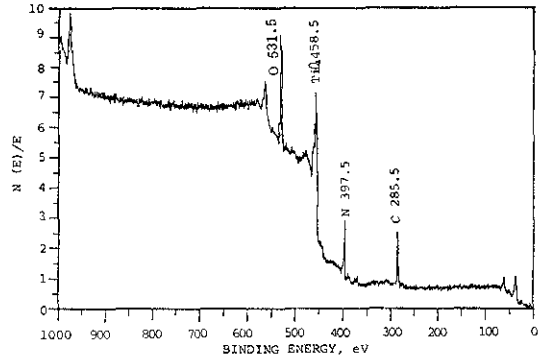


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopy of as-deposited TiN layer.

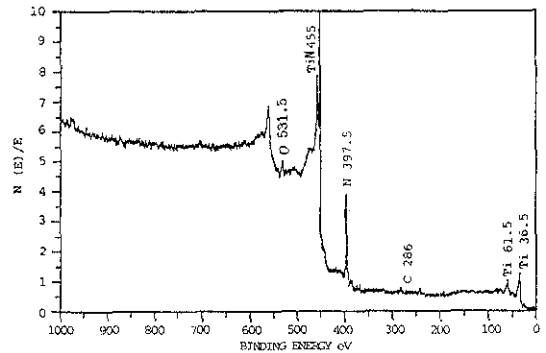


Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopy of 100A sputter etched TiN layer

그림 6과 그림 7에 나타내었다. 그림 6과 그림 7은 각각 pressure 실험 변수와 증발원과 시편 사이의 거리 실험변수에 대해 코팅층의 티타늄과 질소 원자의 비율변화를 나타낸 것이다. 질소 가스의 압력이 증가할수록, 증발원과 시편 사이의 거리가 멀어질수록 코팅층 중에 질소 원자의 함량이 증가하는 것을 보여주고 있다.

코팅층의 증착속도는 진공도에 관계없이 거의 일정하므로, 티타늄 금속의 증발되는 flux의 양은 일정

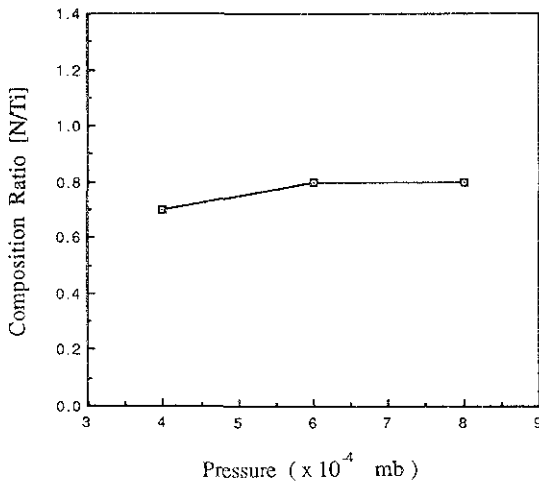


Fig. 6. Composition ratio of TiN coatings with the variation of nitrogen pressure.

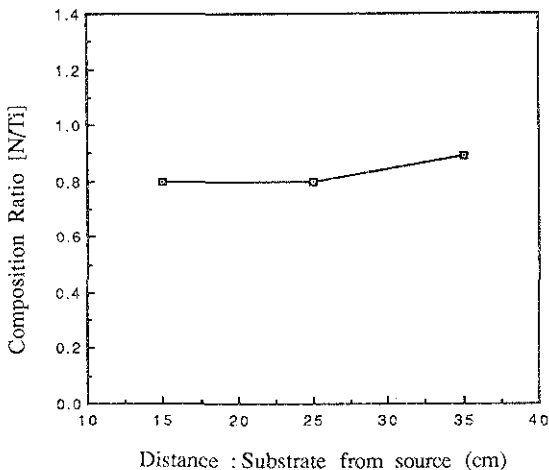


Fig. 7. Composition ratio of TiN coatings with the variation of distance between substrate and vapour source.

하다고 가정할 수 있고, 질소의 압력이 증가함에 따라 증발된 티타늄과 결합하는 질소원자의 양이 증가하기 때문에 코팅층중의 질소원자의 함량이 증가하는 것으로 추정된다. 그리고 증발원과 시편사이의 거리가 증가하면서 질소원자의 함량이 증가하는 것은, 증발원과 시편사이의 거리가 증가하면서 티타늄의 증착속도는 거리의 제곱에 반비례하므로 티타늄의 flux도 감소한다. 티타늄과 반응하는 질소의 압력은 동일하고 반면 티타늄의 flux는 감소하므로 코팅층중에 질소 조성이 증가하는 것으로 추정된다.

나) 증착층의 색상

TiN코팅층 피막은 내마모성 공구 외에 시계 case, 안경테 등 장식용 코팅에 응용되기 때문에 표면의 색상, 광택등이 매우 중요하다. TiN 코팅층의 색상에 대해서 여러 연구자에 의하여 연구^{9,11)}를 수행하였는데 그 코팅층의 색상을 순금의 색상에 접근시키기 위하여 음극전압과 증착온도를 변화시킨 연구자⁷⁾도 있고 탄소와 산소를 미량 TiN코팅층에 co-deposition시켜 미려한 순금색에 가까운 색상을 얻고자 하였으며 또한 광택도를 증가시킬 수 있는 실험¹⁰⁾을 수행한 자도 있다. 본 연구에서는 코팅층의 색상에 영향을 미치는 질소의 압력에 대하여 조사하고자 하였다.

질소 압력 실험 변수에서는 4×10^{-4} mb에서 연한 황금색이 나타났는데 질소의 압력이 1×10^{-3} mb로 증가하면서 황금색으로 변하였다. 마찬가지로 질소압력이 일정한 경우에 증발원과 시편사이의 거리가 증가함에 따라 코팅층 성장속도가 감소하므로, 티타늄 금속이 질소원자에 비해 상대적으로 적은 양이 코팅되므로 코팅층의 색상은 연한 황금색에서 짙은 황금색으로 변화되게 된다.

ESCA로 분석한 코팅층 내에서 티타늄금속 입자와 질소 원자의 조성 분석결과를 연관지어 고려할 수 있는데, 질소 원자의 조성이 많아지는 조건일수록 TiN 막막의 색상은 은색 혹은 연한 황금색에서 황금색을 거쳐 붉은 황금색 혹은 짙은 황금색으로 색상이 깊어지는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

1) 코팅층의 증착 속도는 증발원과 시편 사이의 거리에 따라 급격하게 감소하였으며 다음과 같은 실험식으로 표시할 수 있었다. $R=40.2/D^2$, 여기서 증착속도($\mu\text{m}/\text{min}$), D는 증발원과 시편 사이의 거리

(cm)이다 질소 압력의 변화에 따른 증착속도의 변화는 10^{-4} mb에서 10^{-3} mb의 진공 범위에서는 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다.

2) 이온 plating된 TiN증착층은 Ti와 N원 외에 C와 O로 구성되어 있었으며 N, Ti원소의 조성은 $[N/Ti]=0.7\sim 0.8$ 이었고, 시편과 증발원 사이가 거리가 줄어들수록, 진공 용기 내의 질소 partial pressure가 증가하는 조건일수록 $[N/Ti]$ 가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 TiN 코팅층은 탄소와 산소원자를 다량 함유하고 있었는데 이중 산소원자는 TiO_2 의 형태로 존재하였으며 증착후 대기중 방치로 이들의 불순물이 함유하게 되는 것으로 추정된다.

3) TiN코팅층의 색상은 진공용기 중에 질소 압력이 증가할수록, 증발원과 시편 사이의 거리가 멀어질수록 연한 황금색에서 짙은 황금색, 붉은 황금색으로 변했는데 질소의 압력이 증가할수록 코팅 박막층에 증착되는 질소원자의 조성이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다.

후 기

ESCA 성분 분석을 위해 수고해 주신 포항공과대학교 재료공학과 제 정호 교수님께 감사드리며, 연구 수행에 있어 협조해 주신 우성문화재단에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. D. M. Mattox, J. of Appl. phys., 34(1963) 2493
2. T. Spalvins, J. S. Przybyszewski and D. H. Buckley, NASA, TND-3707, (1966)
3. D. L. Chambers, and D. C. Carmichael, Research/Development, 22, 32,(1971)
4. R. F. Bunshah and A. C. Raghuram J. Vac. Sci. Technol., 9(1972) 1285
5. H. Yoshihara and H. Mori, J. Vac. Sci. Technol., 16(1979) 1007
6. S. Komiya, N. Umezu and T. Narusawa, Thin Solid Films, 54(1978) 51
7. B. Zega, M. Kornmann and J. Amiguet, Thin Solid Films, 54(1978) 57
8. R. F. Bunshah, *Physical Vapor Deposition of Metals, Alloys and Compounds*, in New Trends in Materials Processing, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1976, P.200
9. A. Muntaz and W. H. Class, J. Vac Sci, Technol., 20(3) (1982), 345-348
10. I. Aoki, R. Fukutome and Y. Enomoto, Thin Solid Films, 130(1985), 253-260
11. A. Takei, J. Minami and A. Shimizu, 1983, P. 59
12. W. Hanle, W. Schaffermicht, Ann. Physik 6, 905 (1930)
13. H. Mayer, Z. Physik, 52, 235(1929)