

## 플라즈마 물리증착 및 화학증착

전 중 환 · 정 재 인

Plasma Assisted PVD and CVD

J. H. Jun and J. I. Jeong



전중환/포항산업과학연  
구원 금속·코팅재료연  
구팀/1960년생/PVD,  
CVD, PSII



정재인/포항산업과학연  
구원 센서·계측연구팀  
/1963년생/PVD,  
CVD, 표면 및 박막분석  
평가

### 1. 서 론

물리증착(Physical vapor deposition, PVD)과 화학증착(Chemical vapor deposition, CVD)은 전기 도금, 무전해도금, conversion coating 등 습식도금과 대비되는 기술로서 종종 건식도금법으로 분류된다. 또한 PVD와 CVD는 세부적인 반응기구는 다르지만, 도금물질이 액체에서 고체로 응고되는 것이 아니라 기체에서 고체로 응축된다는 점에서 기상도금으로 분류하기도 한다. PVD와 CVD는 단일금속을 도금하는데 사용되기도 하지만, 더욱 중요한 응용분야는 화합물이나 합금을 합성하여 도금하는 것이다. 특히 천이금속의 질화물을 중심으로 하는 초경피막의 제조는 다른 방법으로는 제조할 수 없는 PVD, CVD만의 고유영역이라고 할 수 있다. 산화물이 아닌 질화물, 탄화물 등의 화합물 피막을 제조하기 위해서는 충분한 에너지가 필요하다. 화합물합성에 필요한 에너지를 열에너지만으로 공급하려면 800℃ 이상의 높은 온도가 요구되는데, 이러한 온도범위에서는 세라믹을 제외한 금속소재들은 기계적 성질의 변화가 수반되기 때문에 적용이 곤란하다.

PVD와 CVD 기술에 저온 플라즈마를 응용하게 되면서 이와같은 한계를 극복할 수 있게 되었다. 플라즈마를 이용하지 않는 PVD란 진공증발(Vacuum evaporation)을 의미하는데, 증발된 원자들이 갖는

운동에너지는 증발원으로부터 받게 되는 열에너지뿐이므로 물질의 종류에 따라 다르더라도 0.03eV를 넘지 못한다. 또한 반응성 증착을 위해 도입하는 기체는 별도의 가열원이 없는 경우에 실온으로 도입되므로 질화물이나 탄화물의 형성이 거의 이루어지지 않는다. CVD의 경우에는 반응조에 도입된 반응가스가 가열된 기판 표면에서 열분해를 일으키면서 증착이 이루어지므로 증착될 금속원자와 반응기체가 함께 가열되어 반응이 이루어지기는 하지만 그러기 위해서는 기판의 가열온도를 1000℃ 내외로 높여야 하며, 이러한 온도에서 기계적성질 변화를 일으키지 않는 세라믹 소재만을 적용할 수 있다. PVD나 CVD의 반응조에 플라즈마를 도입하면 기체의 일부분이 이온화되며 이온화되지 않은 중성원자(혹은 분자)들도 전자에 의한 충돌로 인하여 높은 운동에너지를 가지게 된다. 특히 기판에 음극 바이어스를 인가하게 되면, 이온들이 기판에 가속, 입사하게 되므로 더욱 큰 운동에너지를 부가할 수 있게 되어 부족한 열에너지를 보상할 수 있다.

1990년대에 들어서서는 박막 제조공정에서 플라즈마의 응용이 일반화되어 특별한 경우를 제외하고는 어떤 형태로든 플라즈마를 응용한 PVD와 CVD 기술을 이용하게 되었다. 여기에서는 플라즈마 PVD 및 CVD 기술의 발전 과정을 개략적으로 소개하고 소재 또는 부품의 내마모성을 향상시키는 초경피막에의 응용현황에 대해서 살펴보고자 한다. 물론 PVD와 CVD의 응용은 기계적 특성 향상에 국한되는 것이 아니라, 전

자재료, 광학재료, 장식산업 등에 폭넓게 이용되고 있지만 여기에서 모든 응용분야를 다루는 것은 어려움이 있다. 저자들의 연구결과 중 일부를 응용례로서 소개하고자 한다.

## 2. 기술의 원리 및 발전 동향

### 2.1 플라즈마 PVD

PVD와 CVD로 대별되는 박막증착기술의 분류를 Figure 1에 나타내었다. PVD는 그 원리에 따라 증발과 스퍼터링(sputtering)으로 대별할 수 있다. 증발은 도금할 물질을 기화하는데 있어서 열에너지를 이용하는 방법인 반면, 스퍼터링은 플라즈마를 형성한 다른 기체의 운동에너지를 이용해서 도금물질을 기화하는 방법이다. 증발은 열에너지를 공급하는 방법에 따라서 세부적으로 분류하는데 필라멘트, 저항가열 보트, 전자빔, 아크 등을 용도에 따라 이용한다. 전자빔과 아크 증발원을 이용하는 경우에는 불가피하게 플라즈마가 발생하기는 하지만 특별히 이것을 활성화시키고 이용하는 경우는 이온플레이팅(ion plating)으로 분류되므로, 엄밀한 의미에서 증발은 플라즈마 PVD (Plasma assisted PVD, 이하 PAPVD)의 분류에 속하지 않는다. 이온플레이팅은 증발에서 얻을 수 있는 빠른 증착속도와 스퍼터링에서 얻어지는 치밀한 박막 미세조직과 화합물 형성능력을 조합한 혼성기술이라고 할 수 있다. 즉, 증발에서 사용하는 증발원을 그대로 이용하되 스퍼터링에서 이용하는 플라즈마를 도

입하여 증발원자(필요한 경우에는 반응가스도 함께)를 부분적으로 이온화하여 운동에너지와 반응성을 높이는 방법이다. 따라서 PAPVD란 결국 스퍼터링과 이온플레이팅을 의미한다.

스퍼터링은 진공 중에서 불활성기체(주로 Ar, Kr, Xe 등)의 글로우(glow)방전을 형성하여 양이온들이 음극의 타겟에 충돌하도록 함으로써, 운동량 전달에 의해 타겟의 원자가 방출되도록 하는 방법이다. 타겟이 전도체일 경우에는 DC 바이어스를 사용할 수 있지만, 부도체인 경우에는 공간전하가 축적되는 것을 막기 위해서 RF나 pulsed DC 전원을 이용해서 바이어스를 인가해야 한다. 방출된 원자들은 진공조 안에서 자유롭게 운동하게 되며 기관에 입사되는 원자들은 증착층을 형성한다. 스퍼터링된 원자들은 운동량 전달에 의해 비교적 높은 운동에너지를 가지므로 기관 표면에서 증착층을 형성할 때 열역학적으로 안정한 위치로 표면확산이 일어나게 되며, 따라서 치밀한 조직을 갖는 피막을 형성한다. 스퍼터링과 함께 반응성 가스(N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 등)를 도입하게 되면 반응성 가스분자들도 함께 이온화되고 활성화되며, 스퍼터링된 원자들과 반응하여 질화물, 탄화물 등의 화합물 피막을 형성한다. 이러한 공정을 반응성 스퍼터링이라고 한다.

스퍼터링기술의 큰 약점 중 하나는 증착속도가 느려서 생산성이 떨어진다는 점이다. 스퍼터링 공정에서의 증착속도는 타겟의 스퍼터링속도와 직결되며, 스퍼터링속도는 플라즈마의 밀도, 즉 이온화율에 가장 큰 영향을 받는다. 스퍼터링기술의 공업적 응용이 시작된 이래 플라즈마 밀도를 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어졌으며, 대표적으로 결실을 거둔 것이 Thornton 등<sup>1-3)</sup>이 제안한 마그네트론 스퍼터링기술의 개발이다. 글로우방전에서 플라즈마를 형성하고 유지하는 역할을 하는 것은 음극에서 발생하는 2차 전자이다. 전자들은 작은 질량으로 쉽게 전기장에 의해 가속되고 기체원자(또는 분자)들과 충돌하여 이온화를 일으키거나 운동에너지를 전달하는 역할을 한다. 따라서 전자들의 손실을 막고 수명을 연장시킬 수 있다면 collision cross section이 증대되어 높은 이온화 효율을 얻을 수 있을 것이다. 타겟배면에 자석을 부착하여 전기장에 수직한 자기장을 형성함으로써 전자들의 운동을 타겟주위로 구속하고, 이동경로를 길게 함으로써 스퍼터링 효율을 높이는 것이 마그네트론 스퍼터링의 원리이다. 전자들의 움직임이 대부분 타겟주위에서 일어나게 되므로 전자의 입사에 의한 기관의 가열현상도 크게 억제된다.

PAPVD 공정에서 증착막의 품질을 결정하는 가장

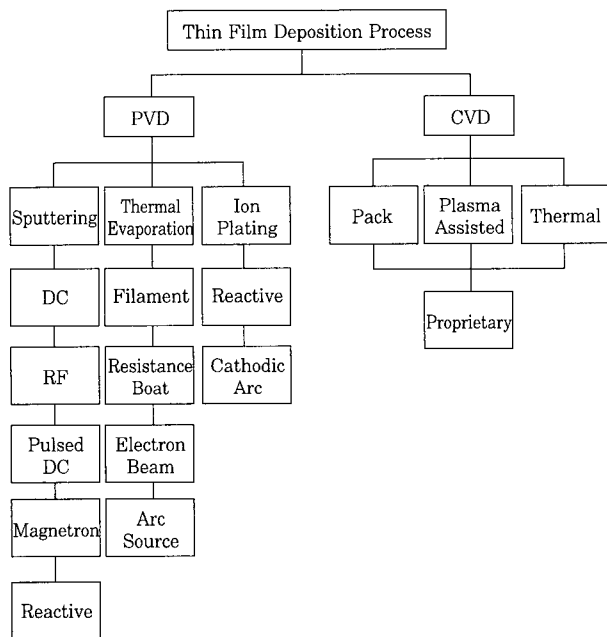
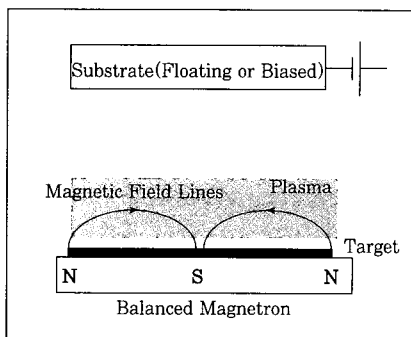


Fig. 1 Classification of thin film deposition processes

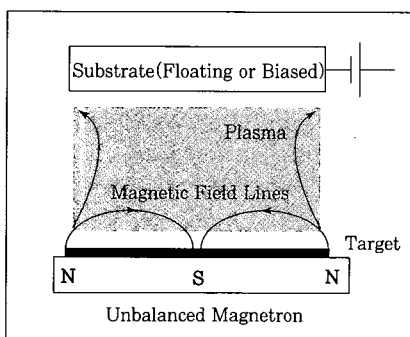
중요한 요인 중의 하나는 이온충돌 효과이다. 플라즈마 중에 존재하는 이온들이 전기장에 의해 가속되어 성장하는 증착막 표면에 입사, 충돌함으로써 운동에너지를 전달하게 되고, 이에 따라서 증착막의 미세조직이 치밀해지고 결함이 감소한다. 이온충돌 효과에 있어서 중요한 변수는 이온의 유입량과 가속에너지이다. 지나치게 가속에너지가 크면 증착원자들의 스퍼터링 현상이 심해지므로 현대의 PAPVD에서는 기판의 바이어스를 10~300V 정도로 제어한다. 이온충돌 효과를 높이기 위한 시도는 플라즈마의 밀도를 높이고 기판에 입사하는 이온의 유속을 증대시키는데 초점이 모아지고 있다. 마그네트론 스퍼터링은 플라즈마를 타겟 주위로 구속하기 때문에 이러한 관점에서는 불리하다. 이러한 점을 보완하여 개발된 기술이 언밸런스 마그네트론 스퍼터링 (Unbalanced magnetron sputtering, 이하 UBMS)이다<sup>4)</sup>. UBMS의 기본원리는 타겟배면에 설치하는 자기장의 강도를 변화시켜서 플라즈마가 타겟주위로 구속되는 것이 아니라, 기판방향으로 퍼져 나가도록 함으로써 이온의 흐름을 유도하는 것이다. Fig. 2에 그 원리를 나타내었다. 기판의 온도를 낮게 유지할 필요가 있는 경우를 제외하고는 UBMS를 이용하는 것이 고품질 박막을 얻을 수 있으

며, 최근에 들어서 여러 형태의 UBMS 기술들이 개발되고 있다<sup>5~10)</sup>.

Munz<sup>11)</sup>는 낮은 바이어스 전압을 이용한 스퍼터링 방법으로 TiN 박막을 증착하는 경우에는 이온 전류밀도가 2mA/cm<sup>2</sup> 이상이 되어야 완전히 치밀한 피막을 얻을 수 있다고 보고하였다. 밸런스구조의 일반적인 마그네트론 스퍼터링에서는 이러한 높은 전류밀도를 얻기가 대단히 어려우므로 UBMS를 이용하여야 한다. RIST에서 자체적으로 개발한 UBMS 장치에서 이온전류밀도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 밸런스구조에서는 타겟-기판 간 거리를 7cm로 좁혀도 이온전류밀도가 1.5mA/cm<sup>2</sup>에 불과하지만, 언밸런스 구조를 적용하게 되면 최대 5mA/cm<sup>2</sup>에 이르는 높은 이온전류밀도를 얻을 수 있는 것을 확인하였다. UBMS를 이용하게 되면서 증착속도도 크게 향상되어서 TiN의 경우에 0.4μm/min에 달하는 높은 속도로 증착이 가능하게 되었다.



(a) Balanced magnetron sputtering(BMS)



(a) Unbalanced magnetron sputtering(UBMS)

Fig. 2. Principles of balanced and unbalanced magnetron sputtering

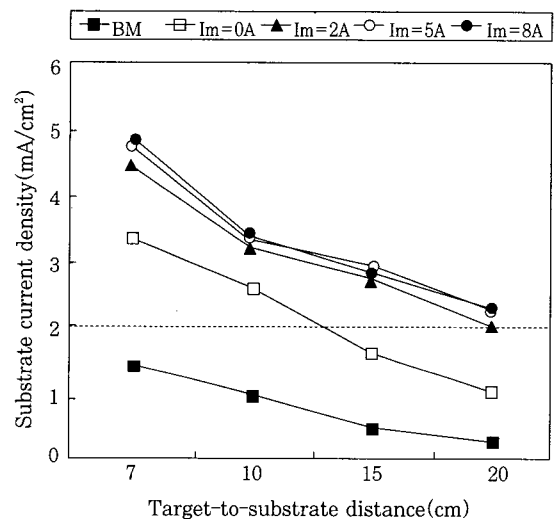


Fig. 3 Relation between the target-to-substrate distance and ion current density in unbalanced magnetron sputtering

한편, Mattox에 의해 처음 개발된 이온플레이팅은 증발공정에서 기판에 -1kV 이상의 음극 바이어스를 걸어 줌으로써 단순한 2극형 글로우방전을 도입한 것이었다. 글로우방전에 필요한 분압을 얻기 위해 불활성기체인 Ar을 10<sup>-2</sup> Torr 수준으로 도입하였으며, 주로 Ar 가스가 이온화되어 기판에 입사하면서 증착층의 표면에 충돌함으로써 운동량 전달에 의하여 증착층의 밀착성을 향상시키고 미세조직을 치밀하게 하는 효과를 얻었다. 이것이 발전하여 Bunshah에 의해 전자

빔 증발원과 보조양극을 이용하여 플라즈마를 활성화하는 ARE(Activated reactive evaporation) 공정이 개발되면서 화합물의 합성에도 응용되기 시작하였다. 전자빔 증발원은 증발속도가 빠르고 다양한 물질을 쉽게 증발시킬 수 있을 뿐만 아니라 증발원 표면에서 반사되는 Back scattered electron과 증발원에서 발생하는 열전자를 이용하여 쉽게 플라즈마를 형성시킬 수 있다는 장점으로 인하여 이후 반응성 이온플레이팅(Reactive ion plating, RIP)에서 중요한 위치를 차지하게 되었다. 이온 플레이팅에서 이온충돌 효과의 예를 보여주는 자료를 Fig. 4에 나타내었다. RIP 기술로 TiN 박막을 증착한 결과로서 이온충돌 에너지를 결정하는 Substrate bias voltage에 따라 TiN 증착막의 경도가 영향을 받는 것을 알 수 있다.

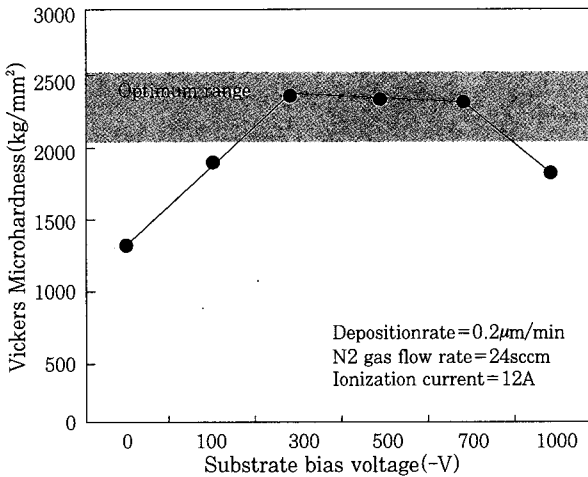


Fig. 4 Effect of substrate bias voltage during ion plating on the microhardness of TiN films

현재 공업적으로 가장 많이 적용되고 있는 이온플레이팅 기술은 전자빔 증발원을 이용한 반응성 이온플레이팅(EB-RIP)과 cathodic arc deposition(CAD)이라고 할 수 있다. EB-RIP는 전자빔 특유의 빠른 증발속도와 범용성에 의해서 초경피막, 광학코팅 등 다양한 용도로 사용된다. 오랜 역사를 갖고 있는 전자빔 증발원은 기술의 완성도가 높아서 신뢰성이 우수하며 Turret crucible을 이용하면 단일 증발원으로 다층 피막을 손쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다. 보조양극과 열전자 발생원의 배열을 적절하게 설계하면 수십 % (Ti 증발의 경우)에 달하는 높은 이온화율을 얻을 수 있다. EB-RIP로 제조된 증착막은 각종 기계적특성이 우수할 뿐만 아니라 대단히 평활한 표면을 갖는다. EB-RIP 장치의 구성 예를 Fig. 5에 나타내었다.

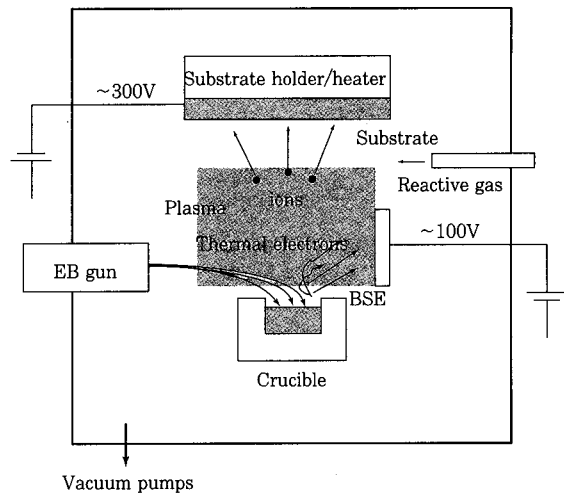


Fig. 5 Illustration of EB-based reactive ion plating system

CAD 기술을 이용한 RIP는 1980년대 후반부터 상업화가 이루어지기 시작하였다. CAD의 장점은 고전류의 아크 플라즈마영역에서 증발이 이루어지기 때문에 이온화율이 대단히 높다는 것이다. Ti 증발의 경우 이온화율이 80%에 달한다는 보고도 있다. 따라서 기판과의 밀착성이 극히 우수한 증착막을 제조할 수 있다. 아크 증발원은 증발물이 완전히 용융되어 증발하는 것이 아니라 arc spot에서만 국부적인 용융이 일어나게 되므로 증발원의 설치위치가 자유롭다. 즉, 3차원 형상의 소재에 증착을 실시할 경우, 진공조의 벽이나 천장 등 여러 곳에 아크 증발원을 배치할 수 있다. 그러나 CAD에서는 높은 에너지를 갖는 arc spot에서 증발이 이루어지기 때문에, 증발물이 원자상태로만 증발되는 것이 아니라 덩어리 형태(macroparticle)로 증발되는 현상이 일어난다<sup>12)</sup>. 그러므로 증착막에 미세한 덩어리형태의 돌기들이 형성되는 경향이 있으며, 그 결과 EB-RIP에 비해 표면품질이 떨어진다. Ti를 아크증발시키는 경우에 이 돌기의 크기는 0.1~1 μm 범위이고, 그 크기 분포는 지수함수적으로 감소한다고 알려져 있다<sup>13)</sup>. 이러한 단점을 극복하기 위하여 steered arc, filtered arc 등의 개량된 아크증발원이 개발되었다.

Steered arc는 전자기장을 이용해서 arc spot의 움직임을 제어하는 기술이다. Arc spot이 무질서하게 움직이게 되면 국부적으로 지나치게 높은 온도로 가열되는 영역이 발생하기 쉽고, 이에 따라서 macroparticle이 많이 발생하게 되어 피막의 품질에 나쁜 영향을 미친다. Arc spot의 움직임을 규칙적으로 제어하면 macroparticle의 발생량을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라 증발원 타겟도 균일하게 용식되므로 사용 수명을

연장시킬 수 있다. Filtered arc deposition은 arc 증발원에서 발생한 플라즈마를 duct를 통해서 기판으로 인도 하면서, 자기장을 적절히 이용하여 macroparticle 을 filtering하는 기술이다<sup>13)</sup>.

이 외에 이온빔을 이용하는 PVD 기술도 박막제조공정에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 이온빔을 PVD에 이용하는 방법은 두 가지로서, 하나는 이온빔을 스퍼터링원으로 사용하는 것이다. 글로우방전 플라즈마 대신 이온빔을 타겟표면에 조사함으로써 스퍼터링현상을 유도할 수 있으며, 이온빔의 가속전압과 유속을 제어함으로써 스퍼터링속도를 조절할 수 있다. 또 한가지는 이온빔을 이온플레이팅에 활용하는 방법으로 증발원을 이용해서 원하는 물질을 증발/증착시킴과 동시에 이온빔으로 기판표면을 조사하도록 하는 것이다. 이온빔의 이온충돌 효과로 인하여 피막의 특성을 개선하고 제어할 수 있으며, 반응성가스를 이온빔원으로 이용하면 화합물의 합성도 가능하다. 이 두가지 방법을 복합적으로 적용하여 RIST에서 제작한 장치의 구성도를 Figure 6에 나타내었다. 이를 응용하여 플라즈마 이온주입을 PVD와 조합할 수도 있다. 일방향성을 갖는 이온빔과는 달리 3차원적인 조업이 가능한 PSII를 PVD와 접목시키면 복잡한 표면형상을 갖거나 처리 면적이 큰 소재에도 적용이 용이하다. 이와같이 PAPVD 기술의 향후 발전방향은 기술의 복합화로 이어질 것이라고 예측된다.

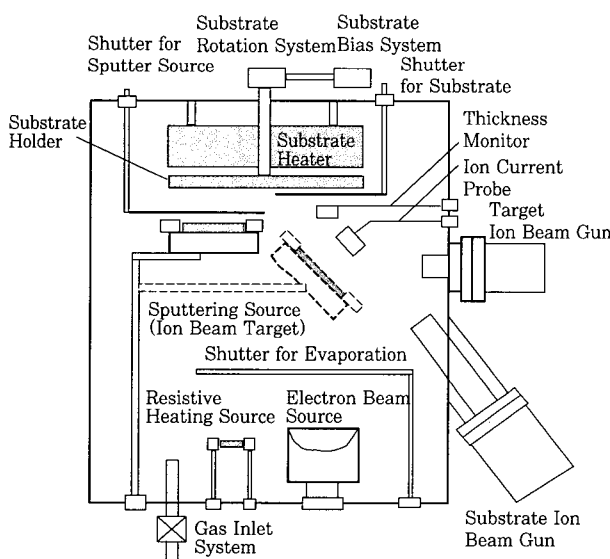


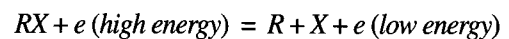
Fig. 6 Illustration of complex IBAD system

## 2.2 플라즈마 CVD

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 CVD는 pack

cementation, thermal CVD, 플라즈마 CVD로 크게 나눌 수 있다. CVD의 기본원리는 증착하고자 하는 물질을 함유하는 반응가스를 반응조에 도입하여 가열된 기판표면에서 열분해를 일으키도록 함으로써 원하는 물질을 증착하는 것이다. 반응가스의 원활한 이송을 위해서 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 등을 이송 매개로 이용한다. CVD에서는 필연적으로 반응가스가 분해되어 증착막이 형성되는 화학반응이 수반되며, 반응환경에 따라서 지배적으로 일어나는 화학반응이 달라질 수 있다. 이때 가장 중요한 반응환경은 기판의 가열온도이다. 이와같이 화학반응을 제어하는 인자로서 기판의 온도를 이용하는 것이 thermal CVD이다. Thermal CVD는 대부분의 경우 700~1200℃ 정도의 대단히 높은 온도를 필요로 하므로, 앞에서도 언급한 바와 같이, 적용할 수 있는 소재에 큰 제약이 따른다. Thermal CVD로도 TiN과 같은 초경피막을 우수한 품질로 제조할 수 있지만 높은 반응온도로 인하여 기계적성질이 변화되는 철강류의 소재에는 적용하기 곤란하다.

PVD에서와 마찬가지로 thermal CVD의 이러한 한계를 극복하기 위한 기술로서 플라즈마의 응용이 제안되었다. 초기의 플라즈마 CVD(Plasma-assisted CVD, 이하 PACVD)는 PAPVD의 경우와 마찬가지로 특별한 도구없이 손쉽게 얻을 수 있는 글로우방전 플라즈마를 이용하였다. PACVD에서의 플라즈마의 가장 중요한 역할은 낮은 온도에서 반응가스를 분해시키는 것이다. 열역학적으로 안정한 상태에 있는 반응가스분자가 플라즈마중의 전자와 충돌하여 그 운동량 전달로 인하여 분해되는 것이다. 플라즈마중에서 반응가스의 분해는 대단히 활발하게 일어나서, 그 분해율은 일반적으로 10~100%에 달한다. 이러한 현상을 간단한 수식으로 표현하면 다음과 같다.



PACVD 기술은 thermal CVD에서는 1000℃ 이상에서 가능했던 공정을 500℃ 이하에서 가능하게 함으로써 PAPVD와의 경쟁이 가능하게 되었다. 또한 PAPVD에서와 마찬가지로 플라즈마의 효율을 높이기 위해서 여러 가지 다양한 형태의 플라즈마원을 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 최근에는 GHz 영역의 microwave를 이용해서 플라즈마를 발생시키는 소위 microwave CVD 기술이 DLC(Diamond-like carbon), c-BN 등의 박막 증착에 활용되고 있다. Fig. 7에 자체적으로 설계한 microwave CVD 장치의 개략적인 구성도를 나타내었다.

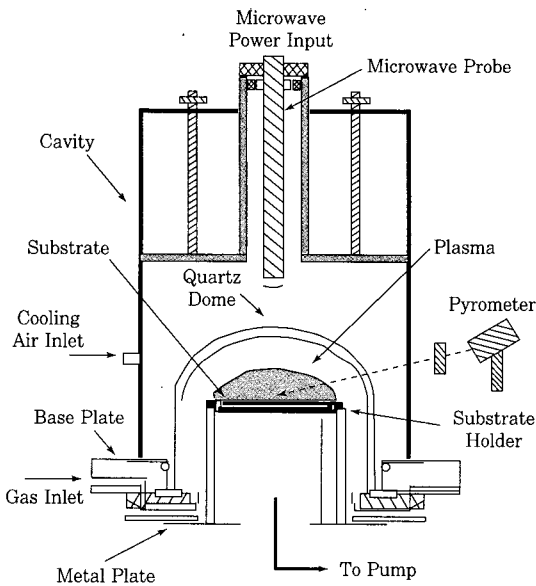


Fig. 7 Illustration of microwave CVD system

### 3. 산업적 응용분야

PAPVD와 PACVD는 전자재료, 광학재료, 장식재료 등으로 널리 활용되고 있지만 여기에서는 초경피막분야의 응용현황에 대해서 주로 논의하기로 한다. PAPVD와 PACVD의 기본적인 공정 특성을 Table 1에 비교하여 나타내었다. PVD나 CVD를 내식성 피막제조에 활용하는 예도 많이 있지만, 아직까지는 내마모성향상을 위한 초경피막제조에 응용하는 사례가 월등히 많고 중요하다. 현재까지 알려진 대표적인 초경피막 재료는 (1)Ti, Zr, Hf, Cr, Ta 등의 천이금속의 질화물이나 탄화물, (2)DLC, a(amorphous)-C, a-CH 등의 탄소재료, (3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물, (4)c-BN 등이 있다.

Table 1. Process characteristics comparison of PAPVD and PACVD

	PAPVD	PACVD
Substrate temperature	Relatively low	Relatively high
Vapor flow	Line-of-sight	Gaseous
Coating thickness tolerance	Tight	Open
Post heat treatment	Not necessary	Necessary for steel substrate after coating
Applicable substrate material	Most metals	Material restrictions
Coating capability of sharp edge	Possible	0.08mm radius

이 중에서도 TiN은 가장 많이 연구된 중요한 초경피막 소재이다. PAPVD 또는 PACVD로 제조한 TiN

박막은 2,000~3,500kg/mm<sup>2</sup>의 높은 경도를 나타내며, 표면 마찰계수가 작아서 절삭공구 등의 표면처리에 광범위하게 응용되고 있다. 특히 PAPVD 공정에서 충분한 이온충돌 효과를 통해서 제조한 TiN 박막은 심한 압축응력을 받기 때문에, 인장응력을 받는 절삭공구에 응용할 경우 사용수명이 배가되는 효과를 나타낸다. 또한 TiN 피막은 내식성도 우수하고, 질소함량에 따라 조절 가능한 황금색을 띄므로 시계밴드 및 케이스, 안경테, 필기구와 같은 장식적인 용도로도 널리 사용되고 있다. 현재 TiN의 증착에는 EB-RIP, BMS, UBMS, CAD 등의 PAPVD와 PACVD 기술이 모두 이용되고 있다.

TiN과 함께 천이금속 화합물 중에서 많이 응용되고 있는 것이 TiAlN과 TiZrN 등이다. 특히 TiAlN은 TiN에 비하여 고온에서 내산화성이 우수하므로 고속 절삭과 같이 작업온도가 높은 절삭공구 등에 확고한 응용분야를 구축하게 되었다. TiN 피막은 온도가 550℃를 넘으면 급격히 산화하기 시작하여 피막의 수명이 짧아진다. 반면에 TiAlN 피막은 온도가 높아지면서 표면에 형성되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피막으로 인하여 750℃까지는 안정되게 사용할 수 있다. TiAlN피막도 보라색(또는 짙은 푸른색)을 기본으로 Al 함량에 따라 색상이 변화하므로, TiN과 함께 장식용으로도 많이 활용되고 있다. TiAlN은 기본적으로 Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N과 Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>N의 조성이 가장 널리 활용되고 있으며, 주로 BMS, UBMS, CAD 등의 PAPVD 기술로 제조된다. EB-RIP기술로 TiAlN을 제조한 예도 있지만, Ti와 Al의 증기압 차이가 크기 때문에 독립적인 2개의 증발원으로 Ti와 Al을 각각 증발시켜야 한다. 따라서 공정제어가 복잡하여 상업적인 응용은 거의 이루어지지 않았다.

TiN피막의 또 다른 변종은 N<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(또는 CH<sub>4</sub>)의 혼합반응가스를 이용해서 제조하는 TiCN피막이다. 제조방법에 따라 조금씩 상황이 달라지지만 일반적으로 TiN피막보다는 TiCN피막의 기계적특성이 우수하다. C의 첨가량에 따라서 황금색이 점차 열어지므로 사용자의 기호에 맞는 장식용으로 활용하기에 유리하다. PAPVD를 이용한 TiN, TiCN, TiAlN 등은 피막의 형성과정에서 발생하는 심한 잔류응력 때문에 10 μm 이상의 두께를 갖는 피막을 제조하기가 어렵다. 그 이상으로 증착하게 되면 잔류응력에 의한 피막의 파손이 종종 일어난다. 이에 대한 대응책으로 PACVD와 PAPVD를 조합하여 이층박막을 제조하는 기술도 소개되었다<sup>14)</sup>. 이는 기판의 표면에 먼저 PACVD기술로 기능성 박막을 증착한 후, 그 위에 적절한 잔류응력을

갖는 두께로 PAPVD피막을 증착하는 것이다. 이러한 피막은 특히 철강재의 고속밀링공정에 적합하다. 또한, TiN, TiCN, TiAlN 등을 복합적으로 적용하여 다층피막을 제조하는 예도 있다.

CrN박막은 단조, 열간가공, 드로잉, 플라스틱 몰딩, 성형 등과 같이 연삭마모(abrasive wear)가 많이 발생하는 부품에 적합하다. CAD기술로 CrN을 증착하는 경우에는 50 $\mu$ m 두께까지 증착할 수 있다고 알려지고 있다<sup>15)</sup>. CrN피막은 TiN피막에 비해 마찰계수가 작고 600 $^{\circ}$ C에서의 고온내산화성이 우수하며<sup>15)</sup>, 피막의 밀착성은 동등한 수준을 나타낸다. 피막의 경도는 2,000~2,600kg/mm<sup>2</sup> 수준으로 TiN에 비하여 다소 떨어지지만 상기한 용도에 사용하기에는 충분하다. CrN은 전기도금법으로 제조되는 경질크롬도금의 대체 소재로서도 주목받고 있다. 경질크롬도금의 경도는 900~1,100kg/mm<sup>2</sup> 범위이며 일반적으로 사용되는 두께는 5~150 $\mu$ m 정도이다. PAPVD를 이용하여 제조한 CrN피막은 2,000kg/mm<sup>2</sup> 이상의 경도를 가지며, 경질크롬도금에서 전형적으로 발견되는 균열 현상이 없이 적당한 압축잔류응력을 갖는 건전한 피막구조를 나타내기 때문에, 상대적으로 얇은 두께로도 더욱 우수한 특성을 보일 것으로 기대된다.

TiN, TiAlN, TiCN 등이 확고한 응용분야를 확립하여 응용되고 있는 반면, ZrN, TiZrN, DLC, a-C 피

막 등은 제조기술이 확립되었다고 하지만 공구류의 초경피막분야에서는 아직 적절한 응용분야를 찾아가는 상황이라고 볼 수 있다. 각 피막의 특성에 따라 나름대로 응용가능성을 가지고 있지만 아직은 가능성이 충분히 확인되지 않았다는 뜻이다. DLC피막은 경도가 2,500kg/mm<sup>2</sup> 정도로서 TiN피막 등과 유사한 수준이지만, 특히 철강재료에 대해서 대단히 낮은 마찰계수를 갖는다는 특징을 가지고 있다. TiN피막의 마찰계수가 0.6 정도인데 비하여 DLC의 마찰계수는 0.15 이하이다(Table 2 참조). 따라서 DLC는 마찰이 중요한 요인으로 작용하는 분야에 우선적으로 응용되고 있다. 대표적인 응용은 압출다이(Die)와 자동차 엔진의 내마모성 부품들을 들 수 있다. PACVD법으로 제조한 DLC박막의 미세조직은 Figure 8에 나타내었다. 반응가스의 압력에 따라 결정립 크기가 크게 변화하는 것을 알 수 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 c-BN박막 제조기술은 현재보다는 앞으로의 응용이 기대되는 기술이다. 결정질의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>박막은 높은 경도와 대단히 우수한 고온안정성을 갖고있기 때문에 초경피막 분야뿐만 아니라 다른 분야에서도 많은 응용이 기대되지만, 아직 빠른 속도에서 안정적으로 제조하는 기술이 충분히 확립되지 못하였다. RF 스퍼터링과 pulsed DC 스퍼터링으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피막을 제조한 예<sup>16)</sup>가 보고되어 있으며, microwave를 이용한

Table 2. Characteristics and applications of hard coating materials.

Coating	Bulk hardness (Vickers)	Friction coefficient	Adhesion (Critical load)	Uses/Applications
TiN	~2200	~0.6	>55N	Generally used for various tools and dies. Decorative gold.
Low temp. TiN	~2200	~0.6	>55N	Useful for temperature sensitive tools, eg brazed carbides, bearing steels. Decorative gold.
TiAlN	~3500		>50N	For higher speed machining, carbide tooling, punching, drilling. Decorative dark blue.
TiCN	~2800	0.6	>50N	Tough coating suitable for punches. Better than TiN in some applications where friction is important.
ZrN	~3300	<0.6	>45N	Very good for machining of Al alloys.
TiZrN	~3500	<0.6	>50N	Similar to TiAlN
DLC	~2500	<0.15	>40N	Excellent in machining Al, Cu and brass. Good performance in any application regarding low friction. Decorative black.
MoS <sub>2</sub>	Very low	<0.1		Self-lubricating film for aerospace bearings. Good for machining Al alloys.

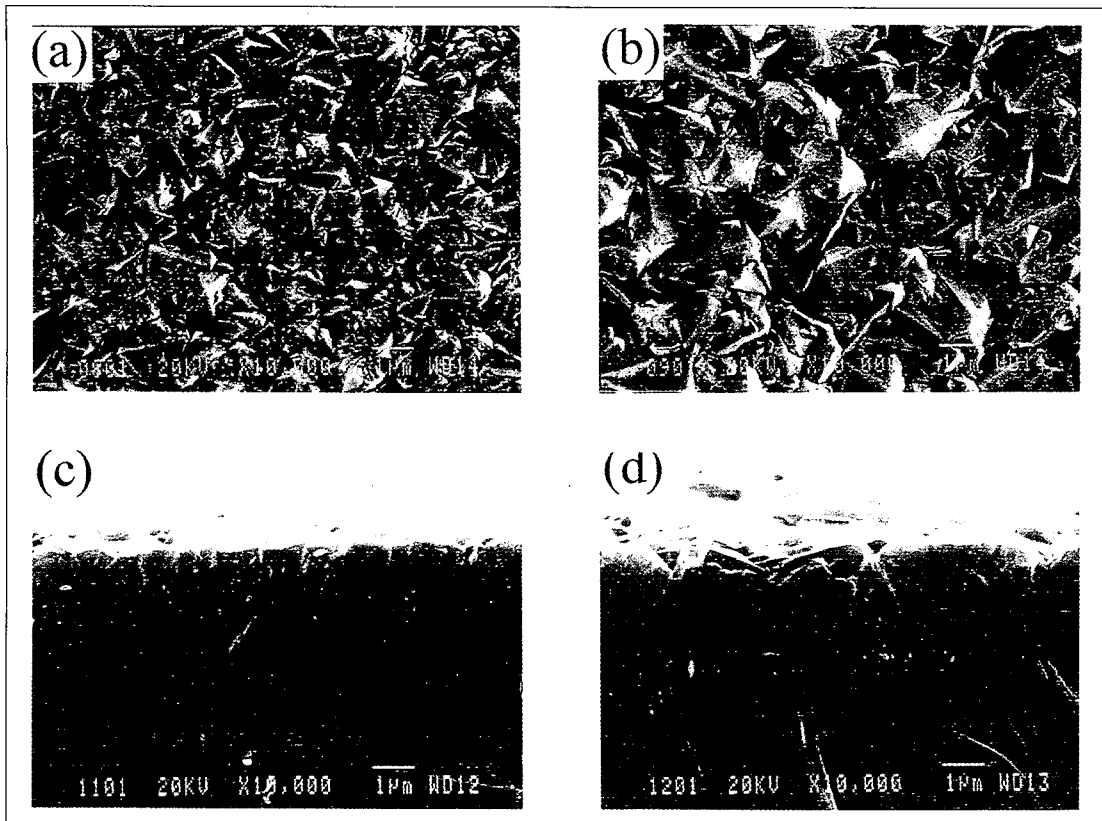


Fig. 8 SEM images of DLC films on Si Substrate. Preparation conditions are as follows:  
(a) and (c) 38 Torr at 900°C, (b) and (d) 48 Torr at 950°C

PACVD 기술로 400°C에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 증착에 성공했다는 보고도 있다.

c-BN의 경도는 5200 kg/mm<sup>2</sup> 정도로서 지구상에 존재하는 물질 중에서 두번째로 경도가 높은 물질로 알려져 있다. c-BN 박막을 절삭공구에 응용한다면 절삭이 어려운 소재의 절삭공구로서 훌륭한 대안이 될 것이다. c-BN 박막증착에 있어서 극복해야 할 문제점은 cubic phase를 갖는 BN 박막을 충분한 두께로 성장시키는 기술이다. 지금까지 PAPVD, PACVD를 비롯한 여러 가지 방법이 시도되었는데 가장 가능성이 있는 기술은 IBAD(ion beam assisted deposition)라고 생각된다. 즉, cubic phase의 BN 피막을 성장시키는데 있어서 이온충돌 효과가 결정적인 역할을 한다는 것이다. Cubic phase를 형성하는 데 있어서 이온충돌의 역할이 운동량 전달에 있는지 아니면 잔류응력을 야기하는데 있는지에 대해서는 이견이 있다<sup>17,18)</sup>. 이러한 관점에서 볼 때 PSII를 이용한 IBAD 방법도 밀착성이 우수하고 충분히 두꺼운 c-BN 피막을 증착할 수 있는 대안이 될 수 있을 것으로 생각된다.

마지막으로 초경피막 기술분야의 미래를 간단히 전망해 보고자 한다. 일반적으로 다음과 같은 3가지 형

태의 복합피막이 앞으로의 발전방향이라는데 많은 사람들이 의견을 같이 한다. 첫번째는 복합적인 합금의 질화물 또는 탄화물 피막이다. TiN에서 TiCN, TiAlN으로의 발전에서 예측할 수 있듯이 복합화합물을 형성함으로써 더욱 우수한 특성을 얻을 수 있는 가능성이 있다. 열역학적 평형상태에서는 얻을 수 없는 조성도 제조할 수 있는 PAPVD나 PACVD의 기술적 특징을 최대한 활용할 수 있는 분야이다. 두번째로는 DLC와 a-C, a-CH 등의 응용분야가 늘어나리라는 것이다. 이것은 이들 탄소재료 피막이 갖는 독특하고 우수한 특성을 생각해볼 때 충분히 예측할 수 있는 점이다. 세번째로는 화합물피막, 금속피막 그리고 DLC 피막의 다층화를 이루는 것이다. 이것은 앞의 두가지 예측을 조합하는 것이라고도 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

PAPVD와 PACVD 기술은 각각의 고유한 장점을 살리면서 발전을 거듭하여 초경피막, 전자재료, 광학재료, 장식재료 등의 다양한 분야에서 확고한 응용성을 확립하고 있다. 환경공해 요인에 대한 규제가 갈수록



엄격해지면서 전기도금, 무전해도금, 치환도금 등에 대한 PVD 및 CVD기술의 경쟁력은 더욱 강화될 것으로 전망된다. 앞으로 PAPVD 및 PACVD 기술의 발전은 기술의 복합화를 위한 방향으로 이루어질 것으로 예측된다. 이러한 경향은 증착재료의 발전방향과 일치하는 것이다. 즉, 폭넓은 산업현장에서 요구하는 구체적인 용도에 맞도록 다양한 피막재료를 혼합하여 다층(multilayer), 다성분(multicomponent) 및 다상(multiphase) 피막을 제조하는 기술이 요구되면서 어느 한가지 제조기술만으로는 이를 수용할 수 없는 상황이 초래될 것이다. 이에 대응하기 위한 방법은 각 기술의 경계를 극복하고 단위기술을 조합하여 복합적인 피막을 제조할 수 있는 복합공정을 개발하는 것이라고 하겠다.

### 참 고 문 헌

1. J. A. Thornton and A. S. Penfold, Thin Film Processes, edited by J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, 1978, p.75.
2. S. Schiller et al., Thin Solid Films, V.40(1977), p.327.
3. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., V.46(1977), p.267.
4. B. Window and N. Savvides, J. Vac. Sci. Technol., V.A4(1986), p.565.
5. W. D. Munz, Surf. Coat. Technol., V.48(1991), p.81.
6. S. L. Rohde et al., Thin Solid Films, V.193-194(1990), p.117.
7. R. D. Arnell, Surf. Coat. Technol., V.59(1993), p.105.
8. D. P. Monaghan et al., Surf. Coat. Technol., V.59(1993), p.21.
9. X. Chu et al., Surf. Coat. Technol., V.57(1993), p.13.
10. W. D. Sproul et al., Surf. Coat. Sci. Technol., V.61(1993), p.139.
11. W. D. Munz, presented at 17th Int. Conf. on Metall. Coatings and Thin Films, San Diego, CA, 1990.
12. J. E. Daadler, Physica C, V.104(1981), p.91.
13. M. Keidar et al., J. Phys. D: Appl. Phys., V.30(1997), p.2972.
14. A. T. Santhanam et al., US Patent 5 250 367(1993).
15. E. Ertu가 et al., Surf. Coat. Technol., V.39-40(1989), p.435.
16. W. D. Sproul et al., J. Vac. Sci. Technol., V.13(1995), p.1188.
17. D. J. Kester and R. Messier, J. Appl. Phys., V.72(1992), p.504.
18. D. R. McKenzie et al., Diamond Relat. Mater., V.2(1993), p.970.