

# PLASMA를 이용한 표면처리

## Advanced Surface Coating Techniques using Plasma

이 명 훈

M. H. Lee



- 1959년 1월 2일생
- 한국해양대학교 기관시스템공학부 교수

### 1. 서 언

각종 산업의 발전과 더불어 그 기초를 지탱하는 재료의 사용환경은 더욱 가혹화 되며 다양화 되고 있다. 이에 따라 기계, 자동차, 전자, 해양선박, 항공우주 산업 등에서는 내식성을 기본으로 한 고성능 재료의 개발이 요구되고 있다. 종래 신재료의 개발이라고 하면, Bulk재 자체에 대한 신합금 개발에 제한된 것처럼 간주되어 왔다. 그러나 근년에는 재료의 표면만을 코팅시키는 것에 의해 모재의 성질은 그대로 살리고 목적하는 특성의 기능을 강화하는 표면처리 재료가 점점 주목을 받고 있다. 이것은 궁극적으로 재료가 열화 파괴되는 현상 즉, 재료의 내식이나 파괴등의 현상 문제는 표면으로부터 진행된다고 하는 사실에 입각한 것이다. 그 때문에 최근에는 고내구성 재료개발을 위한 여러 가지 표면처리기술이 개발되어 사용되고 있다. 그 중에서도 Plasma를 주로 이용하는 PVD(Physical Vapour Deposition)나 CVD(Chemical

Vapour Deposition)와 같은 건식도금(Dry Process)방법은 기존의 전기도금이나 무전해 도금과 같은 습식도금(Wet Process)방법에 비해 환경문제성이 없고 기능특성이 우수하여 부가가치가 높고 하는 등의 장점 때문에 점점 주목을 받고 있다.

본고에서는 주로 최근 성행하고 있는 무공해 플라즈마 프로세스인 PVD나 CVD에 대한 원리 및 특징등을 개략적으로 설명하고자 한다. 그러므로 이들에 대한 기본적인 이해는 물론 실용재료의 표면기능 향상을 위한 설계에 있어서도 참고 혹은 응용될 수 있기를 기대한다.

### 2. 플라즈마 프로세스의 기초

#### 2.1 플라즈마의 상태와 분류

플라즈마(Plasma)를 간단히 정의하면 '기체중 원자가 이온과 전자로 해리된 상태(전리)로서, 어떤 계내에 그 이온과 전자의 분포가 동일한 고밀도

로 공존하고 있는 상태' 라고 할 수 있고, 전기화학적으로는 액체 전해질, 고체 전해질과 나란히 기체 전해질이라고 간주되고 있다. 한편, 열적으로 플라즈마 상태를 만드는 데는 10<sup>4</sup>°C 온도 이상의 에너지가 필요하고, 온도 순으로는 고체, 액체, 기체 다음에 위치하는 즉, 기체 상태의 원자가 그다음의 최소 입자인 이온과 전자로 나누어진 상태이기 때문에 '제4의 상태' 라고 한다. 플라즈마는 이렇게 기체를 대단히 높은 온도로 가해야 생성되기 때문에 공학적으로는 비현실적이라고 할 수 있다. 따라서 플라즈마를 생성시키는 등가현상으로서 전계 등을 인가하는 전기적인 기체 방전이 이용되고 있다. 이와같이 방전에 의해 생성된 플라즈마에는 이온, 전자는 물론 중성 입자(여기 입자를 포함) 등이 존재하여 상호 활발한 운동을 한다 이때 상호 열운동하는 입자들은 다음과 같은 Maxwell 속도 분포 이론에 따라 높은 에너지 상태에 있게 된다.

$$\frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} k T$$

M : 입자의 질량, k : Boltzmann 상수, V : 입자의 속도, T : 입자의 온도

여기서 전자의 온도를 Te, 이온의 온도를 Ti, 가스 입자의 온도를 Tg라고 하면, 가스압이 낮은 경우(진공도가 높은 경우)에는 전자온도가 대단히 높게 되어 Te ≫ Ti = Tg로 되는 비평형 상태로 된다. 즉, Fig.1에서 보이는 바와 같이 플라즈마의 이온과 전자의 온도가 동일한 평형 상태의 영역을 고온

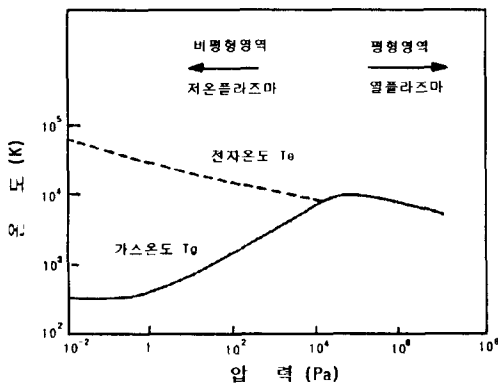
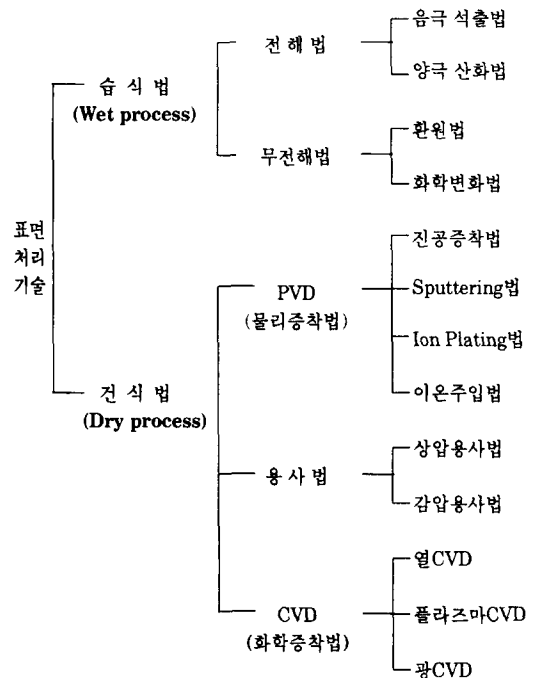


Fig. 1 플라즈마의 온도와 압력의 관계

플라즈마, 비평형 상태의 영역을 저온 플라즈마라고 정의하고 있다. 고온 플라즈마는 핵융합, 용접, 용해나 용사와 같이 고온 효과를 필요로 하는 분야에서 많이 이용되고 있다. 한편 수백도의 이온과 수만도에 해당하는 전자온도로 나누어지는 저온 플라즈마 영역에서는 질량이 훨씬 큰 이온의 온도가 지배하여서 계 전체의 온도는 낮은 상태로 된다. 그러나 열적으로 비평형 상태에 있는 여기 입자, 이온, 원자, Radical 등의 내부 에너지를 가진 입자는 고온 플라즈마에서와 같이 그대로 존재하므로 저온에서도 화학 반응이 활발한 에너지 상태(플라즈마 반응 상태)에 있게 된다. 이와 같은 활발한 에너지 상태의 이온, 여기 입자, 전자 등의 입자를 이용하여 원자나 분자 단위의 새로운 기능성 재료를 창출할 수 있다고 하는 것이 플라즈마를 이용하는 표면 처리 분야라고 할 수 있다.

Table 1은 표면 처리 프로세스의 분류를 나타내고 있고, 플라즈마를 이용한 표면 처리 프로세스는 건식법 중 열 CVD나 진공 증착법 등의 일부를 제외한 PVD나 CVD가 모두 여기에 해당한다.

Table 1. 표면 처리 프로세스의 분류



2.2 프로세스의 증착원리 및 플라즈마효과

PVD나 CVD 프로세스의 증착원리는 고체표면에서 기상(Gas Phase)과 고상(Solid Phase)에 있어서의 평형관계를 통해 설명 가능하다. Fig.2는 증착원리의 개념도를 간단히 나타낸다. 즉, 일반적으로 T1온도에서 증발된 기체증기(증기압 P1)입자는 기판(Substrate)부근까지 이동되어 T2온도에서 석출(Deposition)하는 과정을 거친다. 여기서 진공증착처럼 단순히 물질의 증발과 응축과정으로만 증착이 행해지는 경우는 T1>T2가 된다. 여기서 고상층의 T2에서 증기압을 P2라고 하면 석출구동력은 과포화도((P1-P2)/P2로 나타낼수 있다. 그러나 화학반응을 수반하는 PVD 또는 대부분의 CVD에서는 T1<T2가 되고 이동되는 입자들의 에너지는 열적으로 활성화되어 결국 ΔH라고 하는 화학반응에 필요한 열에너지가 공급하는 셈이 된다. 특히 Sputtering이나 Ion Plating법등의 PVD나 플라즈마CVD에서는 열적활성화(Thermal Activation)대신 전장중에서 이온화된 플라즈마가 운동에너지 ΔE를 받아서 거시적으로는 비평형이 되나 미시적으로는 입자의 활성화가 이루어짐에 따라 증착을 촉진하게 된다.일반적으로 증착층 막형성에 미치는 플라즈마의 효과는 다음과 같이 생각할 수 있다.

- (1) 이온의 운동에너지 효과
  - (A) Sputtering 효과 - 기판표면의 청정효과, Etching 효과, 밀착력증강, Morphology, 결정성 및 배향성의 변화 개선
  - (B) 핵형성 및 성장의 촉진 효과 - 핵생성, 핵성장, 핵의 응집(Coalescence), 성장배향성, Morphology

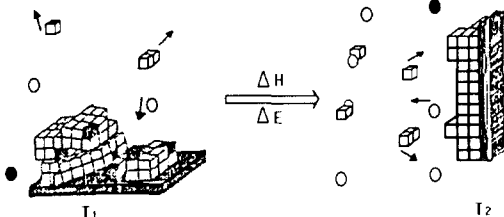


Fig. 2 증착프로세스의 개념도

- (C) 이온주입 및 가열 효과 - 결정 배향성, Morphology, 화학반응의 촉진, 확산성
- (D) Migration 효과 - 표면이동, 확산효과, 결정성 효과

(2) 이온의 존재 효과

- (A) 막형성기능의 활성화 - 핵형성, 핵성장, 응집으로의 효과, 배향성, 온도효과와의 대응, 부착력증강, 내부응력 감소 등
- (B) 화학반응의 촉진 - 산화막, 질화막, 탄화막 등 Reactive성, 성막의 저온화, 효율화

(3) 고온전자온도의 효과

기판표면에서 전자효과에 의해 반응, 석출, 형성 중의 Positive 효과

3. PVD(Physical Vapour Deposition, 물리증착법)

PVD에는 진공 증착, 이온 플레이팅, Sputtering 및 이온주입법 등이 있고, 이들에 대한 원리와 특징을 설명하면 다음과 같다.

3.1 진공증착(Vacuum Evaporation)

진공증착은 약 10<sup>-2</sup> Pa이하의 진공중에서 증발원의 물질을 증발시켜 기판상에 막을 부착·증착시키는 방법이다. 1857년 M. Faraday에 의해 최초로 행해졌다고 알려져 있다. 원리는 간단한 방법이나 그 응용범위가 PVD법중 상당히 넓다.

진공증착의 프로세스과정은 ①진공배기, ②가열에 의해 증발원내 물질의 증발, ③증발분자가 기판으로 부착·증착으로 되어 있다. 또한, 코팅 박막의 성장기구는 ①증발물질과 기판과의 부착조합, ②증발속도, ③기판온도, ④기판의 청정도 등에 따라 달라지는 것으로 생각되고 있다. 현재는 ⑤핵성장, ⑥층상성장, ⑦혼합성장의 3종류의 Model기구가 제안되고 있고, Fig.3은 가장 많이 나타나는 핵성장기구의 양식을 보여주고 있다.

진공증착에 관련한 장치는 ①진공장치, ②가열·증발장치, ③기판으로 되어 있고, Fig.4는 기본적인 진공증착장치의 구성도를 보여준다. 여기서 증발원의 물질을 가열시키는 방식에는 저항가

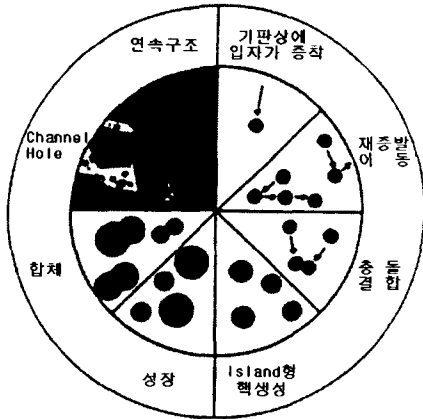


Fig. 3 코팅박막의 생성 및 성장과정

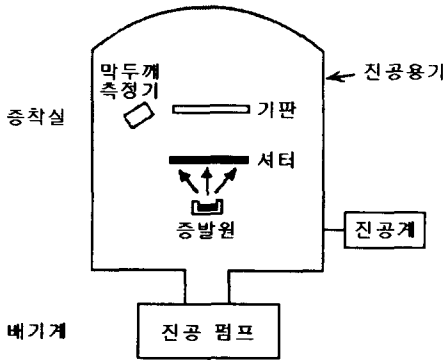


Fig. 4 진공증착장치의 구성도

열(RE), 전자빔(EB), 아크방전가열(AK), 고주파 유도가열(HF) 및 레이저가열(LA)등이 있다.

진공증착은 장치구성이 비교적 간단하여 취급하기가 용이하다. 또한 이것은 금속에서 유기물에 이르기까지 많은 물질의 코팅이 가능하며, 막의 형성속도도 크고 막을 두껍게 형성시킬 수 있다. 반면 진공증착법은 PVD의 다른 방법에 비해 기판의 막 부착력이 가장 작다고 하는 단점이 있다.

### 3. 2 이온플레이팅 (Ion Plating)

이온 플레이팅은 진공증착으로 형성한 막이 부착력이 작다는 것을 개선하려는 목적으로 개발되었다. 1963년 미국의 D. M. Mattox가 직류여기 방식을 개발한 이래 각종 방식이 고안되어 표면 코팅법으로써 광범위하게 발전해 왔다. 이온플레이팅

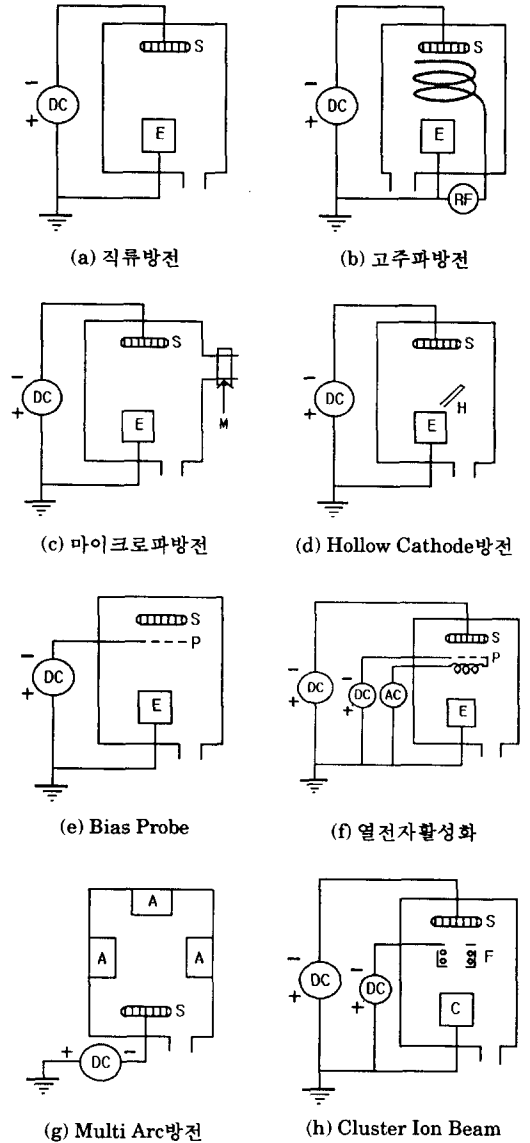


Fig. 5 각종 이온플레이팅 방식의 장치 구성도

(E : 증발원, S : 기판, DC : 직류전원, AC : 교류전원, RF : 고주파전원, M : 마이크로파, H : Hollow Cathode, P : Probe 전극, F : 필라멘트, A : Arc 증발원, C : Cluster 증발원)

은 '이온, 플라즈마를 이용한 활성화증착' 방법으로써 현재 많은 종류의 코팅방식이 응용개발되어 있고, 수십 mm~수십 μm 두께의 막이 형성 가능하다.

이온플레이팅에 의한 코팅의 장점으로서 ①

Table 2. 이온플레이팅에 의해 제작한 탄화물 및 질화물 박막과 그 용도

피막	기능	용도	
탄화물	SiC	경도, 내마모성, 내열성, 내식성, 기계적강도, 내열충격성, 전기특성	습동부품, 펌프의내마모부표면부, 베어링표면부, 고온구조재(가스터빈부재, 금속의복합코팅, 반도체용치구등의 전자재료, 프린트기판방열부)
	TiC	내마모성, 경도, 내열성, 기계적강도	절삭공구(세라믹공구, 서멧공구, 코팅칩등) 내마모표면코팅(디젤엔진밸브, 압출다이스, 소형터빈부재, 열가압연롤라가이드 등의표면)
	B4C	내마모성 등	내마모재(샌드브라스트노즐및 각종내마모노즐의표면) 기타(중성자흡수재, 원자로억제재)
	WC	내열, 내마모성	초경공구(WC-Co)의표면
	TaC	내열, 내마모성	세라믹및서멧공구, 공구, 시계케이스의표면
	VC	내열, 내마모성	실린더, 볼트코팅
	ZrC	내열, 내마모성	실린더, 볼트코팅
질화물	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	내열성, 내열충격성, 기계적강도, 내식성, 화학적 불활성, 절연성, 전기특성	고온구조재(베어링, 샤프트, 가스터빈부품등의표면코팅, 금속용융, 주조용(펌프, 비철금속용도가니), 수송파이프 열전대보호관의표면코팅, 전자재료(반도체절연체, 고온유전체)
	BN	내열성, 내식성, 절연성, 열전도성	윤활, 이형재(다이캐스트, Glass성형이형재, 수지, 금속용침가제, Glass성형치구의표면)
	AlN	내마모성, 경도, 절연, 내약품성, 색	습동부재(축및베어링등) 반도체기판, 내열펌프, 네임플레이트
	HfN	내식성, 경도	세라믹공구의표면
	TaN TiN	내마모성, 색	절삭공구의표면, 금속코팅, 장식, 시계용케이스등
	NbN	전도성	전자관

막의 부착력이 크다. ②막의 결정성이 좋다. ③반응성이 우수하다는 등을 들 수 있다. 즉, 이들은 ①이온이나 Radical이 막형성에 기여하고 있다. ④이온충격에 의해 기판의 청정화나 가열효과를 갖는다. ⑤기판에 이온주입이 일어난다는 등의 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

이온 플레이팅은 저압 방전에 의해 발생시킨 플라즈마를 직접 이용하는 방식이 대부분을 이루고 있다. 플라즈마를 이용하는 방식으로 플라즈마를 발생시키는 방법으로는 ㉔직류(DC)방전, ㉕고주파(RF)방전, ㉖마이크로파 방전, ㉗Hollow Cathode 방전, ㉘Bias Probe, ㉙열전자 활성화, ㉚Arc 방전 등이 이용되고 있다. Fig.5는 각종 이온플레이팅 장치에 대한 구성도를 각각 나타내고 있다.

이온플레이팅의 동작 압력은 각종 방식에 따라서 차이는 있으나 주로 10<sup>-3</sup>~10 Pa의 범위로 하고 있다. 또한 이온플레이팅에 의해 막을 증착하기 전에는 불활성가스인 Ar의 플라즈마를 통한 Bombardment Cleaning을 해서 밀착특성을 크게 할 수 있다. 막의 제작은 단체금속이나 합금의 경우는

물론 반응가스의 플라즈마를 이용해서 증발물의 가스와 화학반응시켜 화합물의 막을 합성하는 반응성 이온플레이팅을 하는 경우도 많다. 따라서 이온플레이팅은 다양한 특성의 기능성 재료나 신재료의 개발에 적합하다. Table2는 이온플레이팅에 의해 제작한 탄화물 및 질화물에 대한 기능과 용도의 예를 나타내고 있다.

### 3.3 Sputtering

진공용기내에 도입한 Ar, Ne 등의 불활성가스를 이온화하고, 그 이온을 Target 이라고 하는 고체시료표면에 충돌시키면 Target의 원자나 분자 또는 Cluster를 중성상태로 튀어나오게 하여 기판상에 부착시키는 코팅방법을 Sputtering 또는 Sputter라고 한다. 이와 같은 현상은 1852년 W. R. Grove에 의해 최초로 관측된 것으로 알려져 있다.

Sputtering은 일반적으로 높은 에너지를 가진 이온을 Target에 충돌시킴에 의해 Target 표면에서 중성 원자가 튀어나오는 현상을 말한다. 이때 1개 이온의 충격에 의해 Target표면에서 튀어나온

원자의 수를 Sputter율(Atoms/Ion)이라고 한다. 이 Sputter율이 크면 클수록 막의 형성속도는 크게 된다. Sputter율은 ①입사이온의 에너지, ②입사이온의 종류, ③입사각도, ④Target재료와 밀접한 관계가 있다.

Sputtering 방식은 Fig.6에 나타낸 것처럼 ①플라즈마를 직접 이용하는 방식과 ②플라즈마를 이온화원으로서 이온빔을 이용하는 방식으로 크게 분류할 수 있다. Fig.7에는 여러 종류의 Sputtering 장치구성을 보여주고 있고, Table3는 이들 장치의 명칭과 특징을 설명하고 있다. 최근에는 기판온도가 저온에서 고속의 Sputtering이 행해지는 Magnetron 방식이 많이 이용되고 있다. 즉, 이것은 전자계 중에 유도된 전자의 나선운동을 이용한 방전현상에 의한 고밀도 플라즈마를 활용한다.

Target으로는 대부분의 모든 재료를 사용할 수 있다. 그 종류로써는 ①조성이 균일한 단일 재료를 사용한 1종류의 Target, ②2종류 이상의 재료로 구성하여 합금 등을 제작하는데 사용하는 복합 Target, ③여러 개의 단일 Target을 이용해서 다층막 또는 합금 등을 만드는데 유용한 복수 Target 등이 있다. 이와 같이 Sputtering에서는 금속, 무기재료에서 유기재료에 이르기까지 여러 가지 물질을 Target으로 사용할 수 있다. 조성을 제어하며 합금막을 제작할 때 진공증착에 비하면 다루기가 간편하고 밀착성도 크다. 그러나 진공증착이나 이온플레이팅에 비하면 대체적으로 형성속도가 작기 때문에 막을 두껍게 제작하는 것은 불리한 편이

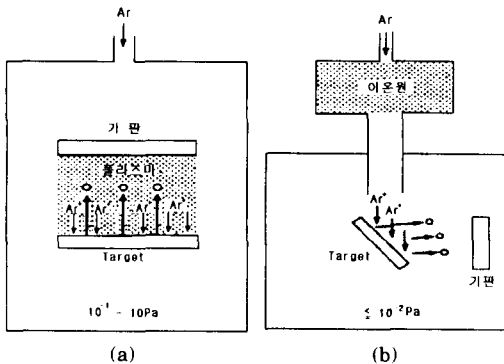


Fig. 6 스퍼터링방식; (a) Plasma를 직접이용하는 방식, (b) Ion Beam을 이용하는 방식

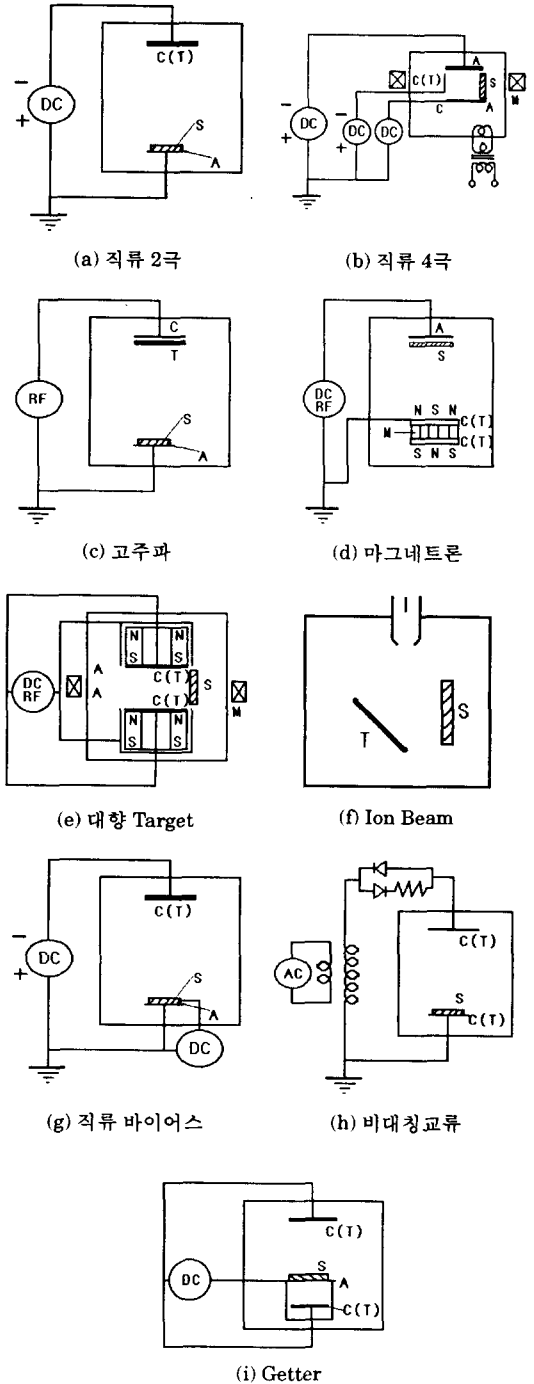


Fig. 7 각종 Sputtering 방식의 장치 구성도

(C : Cathode, T : Target, A : Anode, S : 기판, DC : 직류전원, AC : 교류전원, RF : 고주파전원, I : 이온원, M : 자계)

Table 3. 각종Sputtering방식의 명칭과 그 특징

Sputter 방식	Sputter 재료	동작압력 (Pa)	Sputter전압 (kV)	생성속도 (A/s)	특 징
직류2극	도전체	1~10	1~7	~ 1	구성이 간단
직류3극 또는 4극	도전체	0.1~1	0~2	1~9	저압력, 저전압, 4극은3극보다 방전 개시 전압이 낮다
고주파	모든재료	~1	0~2	~ 20	구성이 간단, 금속의 sputter에는 전극에 직렬로 C를 넣는다
마그네트론	모든재료	~0.1	0.2~1	수십~500	고속, 저온, 전장과자장직교, 강자상체 에는 신중히 설계할 것
대향 Target	모든재료	~0.1	0.2~1	수십~500	고속, 저온, 평행평판Target와 수직 자장의 방전
이온빔	모든재료	≤0.01	~ 5	1~9	저온, 고진공, 고순도막, 차동배기를 이용한다.
직류 바이어스	도전체	1~10	1~7	~1	기판을 양극으로 하고, 0~500V 범위의 바이어스, 고순도막
비대칭교류	도전체	1~10	1~5	~1	고순도막
캐타	활성금속	1~10	1~7	~1	Pre sputter에서 활성가스를 제거
반용성	모든재료	0.1~10	0.2~7	1~300	Sputter분위기 중에 활성가스를 첨가한다. 화합물막

Table 4. Sputtering 응용분야 및 사용박막재료의 예

분 야	소 자	용 도	대표적 재료
전자공업	집적회로, 반도체소자	전극, 배선	Au, Al, Al합금, Ti, Pt, Mo-Si, Pt-Si
		절연막, 보호막	SiO <sub>2</sub> , SiO, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		반도체	Si, Ge, Se, Te, CdS, ZnO
	표시소자	투명도전막	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>
		Electro chromic 막	WO <sub>3</sub> , IrO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		절연막, 보호막	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	자기소자	형광채	ZnS, ZnS + ZnSe, ZnS + CdS
		연자성막	Fe-Ni, Fe-Si-Al
		경자성막	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	광학전자소자	캡재, 절연막	Cr, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		광도파로	ZnO, BeO
		광기록	TeOx, Te-C, In-Se
		광자기기록	Gd-Tb-Co, Gd-Tb-Fe, PtMnSb
		조셉슨소자	초전도막
	기 타	절연막	SiO <sub>2</sub> , SiO
		저항막	Ta, Ta <sub>2</sub> N, Ta-Si, Ni-Cr
		유전체막	LiNbO <sub>3</sub> , K <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> , AlN, SiO <sub>2</sub> , PLZT
		압전체막	ZNO, BaTiO <sub>3</sub> , PZT
Thermal-head		Ta <sub>2</sub> N, SiO <sub>2</sub> , Ni-Cr, SiC, Si-Ta	
광학공업	태양전지	전지	a-Si, Si
		투명도전막	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SnO <sub>2</sub>
		전극	Al, Ag, Ti
	광열변환소자	반사방지막	SiO <sub>2</sub> , SiO
		선택흡수막	ZrC-Zr
		반사막	Ag, Al
기계공업	Shadow-mask	선택투과막	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>
		반사막	Ag, Al, Au, Cu
		반사방지막, 보호막	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>
	내마모	Shadow-mask	Cr
		내식	Cr, Ta, Pt, TiC, TiN
		내열	Al, Zn, Cd, Ta, Ti, Cr
플라스틱공업	장식	윤활	W, Ta, Ti
		장식	MoS <sub>2</sub>

다. Table4는 Sputtering 의 응용분야 및 사용박막 재료에 대한 예를 나타내고 있다.

### 3.4 이온주입법(Ion Implantation)

이온주입법은 기판에 제작한 증착막 또는 증착 중에 Ion beam 발생원을 통해 이온을 주입하여 증착막의 합금화나 화합물을 제작함은 물론 증착막과 기판소재와의 합금화나 화합물화를 촉진하므로써 증착막의 밀착성을 향상시키는 방법이다. 최근에 이것은 반도체분야에서의 이용뿐만 아니고 금속, 세라믹, 고분자재료 등에 이르기까지 모든 분야에서 활발하게 응용되어지고 있다.

이온주입법에 대한 개념도를 Fig.8에 나타내고 있다. 또한 Fig.9는 금속재료표면에 이온주입을 하는 대표적인 3종류의 방법을 나타내고 있다. 즉,

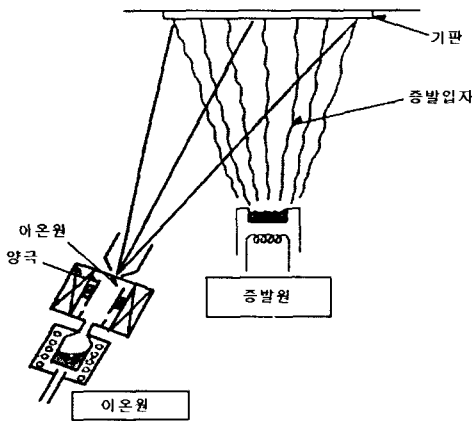


Fig. 8 이온주입법의 개념도

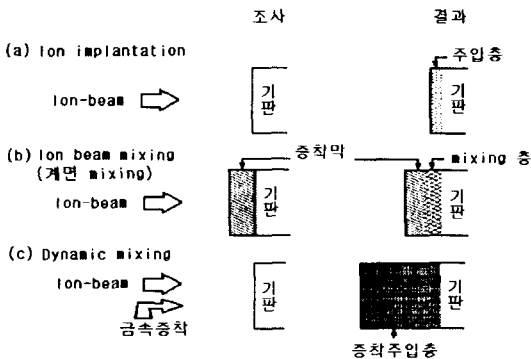


Fig. 9 이온주입법의 종류

(a)는 주로 금속이온 등의 임의의 이온만을 주입하여 표면에 내식성이나 내마모성을 부여하는 방법이다. (b)는 기판에 박막을 제작한 후 이온주입의 충격으로 계면 또는 표면에 완전 또는 불완전한 합금층을 형성하는 방법이다. (c)는 전자빔증착이나 Sputter 등의 수단으로 금속입자를 기판표면에 공급함과 동시에 아르곤이나 질소 등의 이온으로 충격주입 또는 반응주입(화합물)을 행하는 방법이다.

일반적으로, 이온주입법은 ①저온 프로세스로써 주입이온과 주입시료를 임의로 선택 가능함, ②주입입자의 깊이분포 등 고정도의 제어가 가능하며 재형성이 좋음 등의 장점이 있다. 한편, 이것은 ①주입면적과 깊이가 작음(가속에너지에 의존), ②Ion beam의 직진성, ③주입조작 및 장치의 보수정비가 복잡하다는 등의 단점이 있다.

### 3.5 용사법(Melt Spray Coating)

용사라고 하는 것은 금속이나 세라믹 등의 물질을 어떤 종류의 열원을 이용하여 용융-미립화된 것을 분사하므로써 막을 제작하는 방법이다. 이것은 분사원료의 형태에 따라 분말(Powder)방식과 용선(Wire)방식 등이 있으며, 열원의 종류에 따라 Flame방식과 플라즈마(열 및 고온 플라즈마)방식 등으로 분류한다.

일반적으로 용사피막은 대기 중 소재크기에 관계없이 편리하게 막을 제작할 수 있는 등의 커다란 장점을 갖고는 있으나, ①소재와 피막과의 밀착력이 기계적임, ②피막표면이 다소 거칠고 약간의 기공이 존재함(단, 자용합금분말을 사용하면 기공이 없음), ③산화물이 함유되기 때문에 경도가 높고 전기저항은 큰 편임, ④항장력이나 내굴곡성이 작은 편임 등의 특징이 있으므로 이와 같은 점에 유의하여 적극적으로 개선 활용하는 것이 중요하다. 한편, 최근에는 산화나 기공 등의 결점을 제거할 목적으로 상압플라즈마용사가 아닌 진공 중 또는 감압 중에서 행하는 플라즈마용사도 개발되어 사용되고 있다. 감압 혹은 진공용사에서는 밀착성의 향상이나 조성의 변화 등을 통한 우수한 막을 형성할 수 있다는 점에서 주목을 끌고 있다.



#### 4. CVD(Chemical Vapour Deposition, 화학증착법)

CVD는 코팅하려고 하는 재료의 구성원소를 포함한 단체 또는 화합물 한 종류 이상의 원료가스를 기판표면에 공급해서 기상(Gas Phase)중 화학반응에 의해 막을 제작하는 방법이다. Fig.10은 CVD장치의 원리에 대한 개략도를 나타내고 있다. 즉, 원료가스를 반응실에 집어 넣고 열, 플라즈마 또는 빛의 작용에 의해 반응을 일으키게 한다. 이러한 CVD는 화학반응을 일으키는 에너지의 방식에 따라 크게 열 CVD, Plasma CVD 및 光 CVD로 분류한다. Table5에서는 CVD법에 의해 제작한 각종 박막과 그 용도에 대한 예를 나타내고 있다. 이렇게 CVD에서는 광범위하게 재료의 코팅을 할 수 있고, 원료가스의 조합 및 조절에 따라 완전히 새로운 구조나 조성의 막이 만들어지기도 한다.

CVD에 있어서 주요한 인자는 ①원료가스의 종류 및 조성, ②압력, ③온도, ④반응실의 구조 등이 있으며, 이들을 제어해서 최적조건을 설정하는 것이 중요하다. 이들에 내용을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

##### (1) 원료가스의 종류 및 조성

Table5에서 보인 바와 같이 목적하는 특성의 막을 제작하기 위해서는 여러 가지의 반응 원료가스의 선택이 가능하다. 실온에서 기체상태로 존재하는 재료는 그대로 사용하고, 실온에서 증기압 큰 액체 또는 고체재료는 기화시켜 사용한다. 또한 기화시킨 것을 반응용기로 이송할 때는 Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등의 Carrier가스를 사용한다. 또한 CVD에 있어서 막의 제작은 원료가스의 조성에 따라 크게 영향받는다. 특히 화합물의 막을 제작할 경우에는 원료가

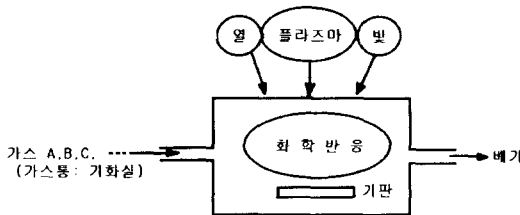


Fig. 10 CVD 장치의 개념도

스의 조성에 대한 선택이 중요하다. 복수가스의 혼합방식으로서 반응용기에 도입시키기 전에 새롭게 혼합하는 방식과 반응용기에 노즐을 이용해서 도입하여 기판부근에서 혼합하는 방식 등이 있다. 가스의 유량은 Mass Flow Control 등의 방식에 의해 제어한다. CVD에서는 발화성, 폭발성, 독성 등의 점에서 위험한 가스를 사용하는 일이 많으므로 그 취급에 충분히 주의를 해야 한다. 또한 배기가스의 처리에도 충분히 주의하여 처리하지 않으면 안된다.

##### (2) 압력

열 CVD의 경우 초기에는 주로 대기압에서 행하는 상압 CVD가 대부분이었다. 그러나 현재는 막 두께의 균일성이나 성장속도 등의 향상을 위해 감압(10<sup>-2</sup>~105 Pa)해서 제작하는 경우가 많아졌다(감압 CVD). 즉, 막의 성장속도나 막 물성의 관점에서 압력을 하나의 제작인자로서 변화시켜 최적상태를 설정하는 것이 필요하다. 압력의 측정에는 가스종류에 따라 영향을 받지 않는 다이아프램 진공계나 캐퍼시턴스마노메타 및 피라니진공계가 사용되고 있다.

##### (3) 온도

열 CVD에서는 온도에 따라 막의 성장, 구조, 물성 및 부착력에 미치는 영향이 크다. 따라서 온도는 매우 중요한 인자로 작용한다. 최근에 기판재료나 장치구조 등의 개선을 통해 저온화 분위기에서 막을 제작할 수 있는 Plasma CVD나 광 CVD가 개발되었으나, 이들 방식의 경우에도 온도는 매우 중요한 조건이 되고 있다. 예를 들면, 원료가스로서 SiH<sub>4</sub>와 N<sub>2</sub>O를 이용하여 SiO<sub>2</sub>막을 제작할 때의 온도가 열 CVD에서는 400~800°C, Plasma CVD에서는 200~300°C이고 광 CVD에서는 약 100°C이다. 또한, SiH<sub>4</sub>와 NH<sub>3</sub>에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>막을 제작할 때의 온도가 상압열CVD에서는 700~1150°C, 감압열CVD에서는 650~900°C, Plasma CVD에서는 300~500°C, 광 CVD에서는 약 100°C로 현저하게 차이가 난다. 이와 같이 다른 방식으로 제작한 막은 그 막의 물성에 차이를 보인다. 제어하는 온도로서는 기판온도, 기상온도, 용기벽 온도 및 노즐온도 등이 있다.

Table 5. CVD법에 의해 제작한 박막과 그용도

피막의 조성	원료	처리온도 (°C)	용도	
산화물	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	800 ~ 1000	공구	
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> TaCl <sub>5</sub> , O <sub>2</sub>	800	박막합체	
	SnO <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	800 ~ 1000	Si상에 피복, 반도체	
	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , O <sub>2</sub>	425 ~ 578	광전device	
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 킬렛	500	음극발광용	
	CeO <sub>3</sub> CeCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1200	유전체	
질화물	BN B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub>	700 ~ 1250		
	BCl <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	1000 ~ 1400	Pt · Rh상에 절연피막	
	BCl <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl	1100	BN	
	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1800		
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiCl <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	1000 ~ 1500	확산마스크, Capacity, 보호피막, 구조재료	
	SiH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	200 ~ 1450	"	
탄화물	TiN TiCl <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	915	초경합금상의 피복	
	HfN HfCl <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	900 ~ 1300	W선상에 피복	
	B <sub>4</sub> C	BCl <sub>3</sub> , C(기판)	1500	흑연상에 피복
		BCl <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>	1200	B, W 필라멘트상에 피복
	SiC	BCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>	1200 ~ 2200	흑연상에 석출
		SiH <sub>4</sub> , C(기판)	1100 ~ 1400	SiC섬유상에 피복
		SiH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>	1300	흑연, W상에 내산화성 피복
		SiCl <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1200 ~ 1500	흑연, 세라믹상에 피복
		CH <sub>3</sub> , SiCl <sub>3</sub>	1300 ~ 1400	W, SiO <sub>2</sub> , 필라멘트상에 피복
			1000 ~ 1650	고온고강도막
	TiC	TiCl <sub>4</sub> , C(기판)	1100 ~ 1800	흑연상에 피복, 금속과의 반응방지
		TiCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>	1000	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상에 피복, 공구
			> 1200	초경합금상의 피복, 공구
		TiCl <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	915	"
		TiCl <sub>4</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	> 1050	탄소섬유상에 피복
		ZrC ZrCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>	1050 ~ 1500	흑연상에 피복, 단일성향상
		ZrCl <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1150 ~ 1320	ZrC-C다층막
		HfC HfCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>	1000 ~ 1300	W선상에 피복, 복합재료
		HfCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>	1250 ~ 1450	흑연상에 피복
		TaC TaCl <sub>5</sub> , CH <sub>4</sub>	-	W 필라멘트상에 피복
WC	WCl <sub>6</sub> , CH <sub>4</sub>	900 ~ 1150	초경합금상에 피복	
W <sub>2</sub> C	WF <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	400 ~ 700	강에 피복	
Ti-Si-C	TiCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub>	1100~1300	Ni기합금상에 피복, 내산화막	
C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , etc.	800 ~ 1000	보론화합물	
보론화합물	SiB <sub>14</sub> SiBr <sub>4</sub> , BBr <sub>3</sub>	927 ~ 1327		
	TiB <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> , BCl <sub>3</sub>	850 ~ 1100	내열감상에 피복, 내마모성
		TiCl <sub>4</sub> , BCl <sub>3</sub>	900 ~ 1200	흑연, Ti상에 피복
	NbB <sub>2</sub>	NbBr <sub>5</sub> , BBr <sub>3</sub>	1500	
	TaB <sub>2</sub>	TaBr <sub>5</sub> , BBr <sub>3</sub>	1500	
기타	Si-C-N	SiCl <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub>	1100 ~ 1300	전도, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
		CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> , N <sub>2</sub>	1400	발열체
	Si-Ti-N	SiCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	1000 ~ 1500	복합재료
	Ti-Ci-N	TiCl <sub>4</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> , N <sub>2</sub>	1050	탄소섬유상에 피복
		TiCl <sub>4</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , N <sub>2</sub>	800 ~ 1100	초경합금상의 피복
		TiCl <sub>4</sub> , N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	580 ~ 680	"
타	Si-B-N	SiCl <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub>	1100 ~ 1300	투명체
		SixHy계 (글로방전법, 광CVD법)	200 ~ 350	태양전지 및 각종 박막도체디바이스
		GaAs AsH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga	500 ~ 800	
	ZnS	H <sub>2</sub> S, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn	110 ~ 500	MOCVD법에 의한 각종 박막반도체디바이스
CdTe	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Te, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd	350 ~ 450	"	
기타				

(4) 반응실의 구조

반응실의 구조는 제작한 막의 품질이나 성장속도에 커다란 영향을 준다. 특히 실제 생산을 하는 경우에는 효율적인 막의 제작을 위한 설계가 충분히 고려되어야 한다. 기본적인 구조로써는 수평형(횡형), 수직형(종형) 및 실린더형 등이 있고 그밖에 여러 가지 구조가 고안되어 있다. 또한 기판은 수평, 수직 혹은 경사된 상태로 놓여지거나 회전시키는 경우도 있다. 기판위치를 어떻게 하는 가도 매우 중요한 인자로 된다. 그밖에 가스의 도입위치, 도입방법, 배기가스의 배출구 위치 크기 및 가스의 흐름도 막질에 영향을 미친다. 각종 CVD방식에 따라 반응장치의 구성은 동일하지 않다. 그 내용을 간략히 설명하면 다음과 같다.

(A) 열 CVD

열CVD의 장치구조에는 수평형, 수직형, 실린더형, 바렐형, 판케익(pan cake)형 등이 있다. 이것은 기판의 가열을 어떤 방식으로 할 것 인가가 중요하

다. 기판의 가열방식에는 저항가열, 고주파유도가열, 적외선램프 가열 및 레이저 가열 등의 방식이 있다. CVD가열방식은 장치의 구조나 제작하는 막의 종류에 따라 선택되며, 보통 기판은 약 1200°C 까지 가열 가능하다.

(B) Plasma CVD

Plasma CVD는 반응가스를 플라즈마상태로 해서 활성인 Radical이나 이온을 생성시킨 활성분위 기에서 화학반응을 일으켜 보통 저온의 기판상에 막을 형성하는 방법이다. 일반적으로 Glow방전을 이용하는 경우에는 압력을 1~100 Pa 범위로 한다. 열 CVD에서는 반응가스를 약 1000°C로 가열해서 코팅을 하고 있으나, Plasma CVD에서는 약 300°C의 온도 혹은 그 이하 온도에서 양호한 막을 형성할 수 있다.

플라즈마 발생은 공업적으로 고주파방전과 마이크로파 방전 방식이 많이 이용되고 있다. Fig.11은 각종 Plasma CVD방식의 장치 구성을 보여주

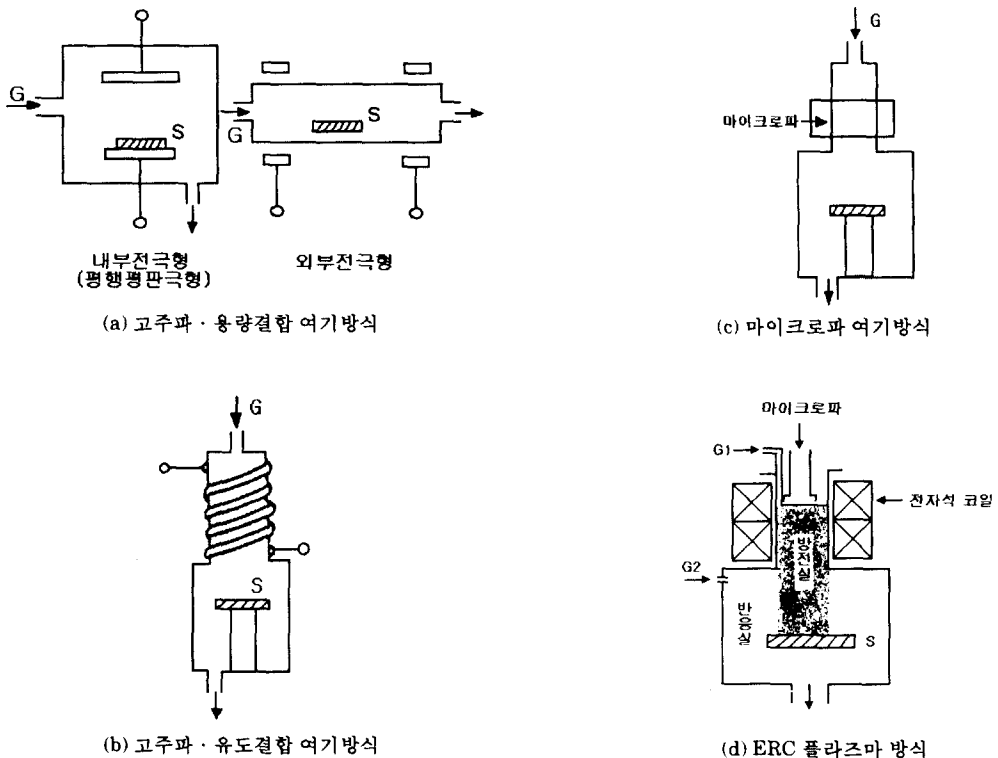


Fig. 11 각종 플라즈마 CVD 방식의 장치 구성도 (S : 기판, G : 원료가스)

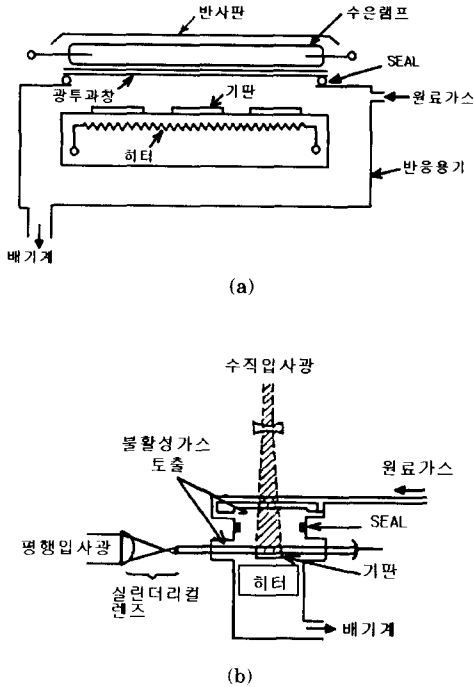


Fig.12 광CVD 방식의 장치 구성도; (a) Lamp사용, (b) Laser사용

고 있다.

(C) 광 CVD

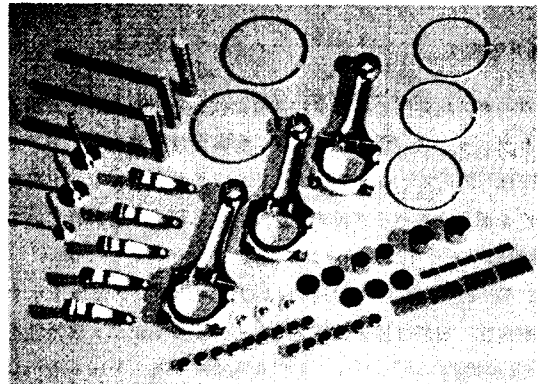
광 CVD에서는 광화학반응을 이용해서 막을 제작하며, 저온상태에서 프로세스를 할 수 있다. 광 에너지의 이용으로 인해 플라즈마는 발생하지 않고 여기입자, Radical 등 중성활성입자 만이 생성되기 때문에 하전입자에 의한 기판의 손상을 방지할 수 있다. 또한 광 CVD는 각종 가스분자에 따라 분해에 필요한 흡수파장이 서로 다르다. 사용하는 가스분자에 맞는 파장의 빛을 사용하는 것이 중요하다. 자외선 및 진공자외선 광은 가스분자의 전자 상태를 여기해서 분해하는데 이용되어진다. 광원으로서는 저압수은램프, 엑시머레이저 및 신크로트론 방사광 등이 사용되고 있다. 이것을 이용한 광 CVD 장치는 Fig.12에서 보이고 있다. 한편,

광투과창에 막이 형성되어 광투과율이 저하되는 일이 없도록 방지하는 것이 중요하다.

5. 결 언

목적하는 특성의 재료성능을 얻기 위해서는 당연히 프로세스에 대한 정보와 더불어 그 프로세스에 대한 이해가 필요하다. 즉, 동일성분의 물질을 사용한다 할지라도 프로세스의 방식은 물론 그 조건에 따라 특성이 달라지는 일이 얼마든지 있기 때문이다. 그런 의미에서 이상에서 설명한 PVD 및 CVD와 같은 플라즈마 표면처리방법은 모재의 부가가치를 상승시키는 물론 새로운 물성을 갖는 재료개발에 상당히 유효한 프로세스라고 생각된다. 더구나 최근에 전세계적으로 문제화되고 있는 지구환경오염문제를 고려해 볼 때, 이들이 환경친화적인 무공해프로세스라고 하는 점에서도 더욱더 광범위한 발전을 계속해 나갈 것으로 전망된다.

본고에서는 지면관계상 표면처리기술중 주로 PVD나 CVD를 중심으로 하여 기본적인 원리 및 특징 그리고 그 응용 예를 간단히 소개할 수 밖에 없었으나, 관련분야의 설계·제작 담당자에게 조금이라도 기여가 될 수 있었으면 더한 보람이 없겠다.



<참고사진 : Ion Plating에 의해 표면처리한 엔진부품>