

## 플라즈마 이온주입과 산업적 응용

박 은 식

지성무역

### Plasma Source Ion Implantation and its Industrial Application

Eun-Sik Park

Ji Sung Int'l Corp.

#### 1. IBII와 PSII

이온주입이란 전기장을 이용하여 주입하고자 하는 이온들을 높은 운동에너지를 갖도록 가속시켜서 고체 상태인 재료의 표면에 충돌시킴으로써 이온을 주입시키는 기술이다. 재료의 표면에 이온을 주입(注入)함으로써 표면의 화학 상태를 변화시키는 이온주입(Ion implantation) 기술은 재료 표면의 내마모성, 내식성, 피로 특성, 마찰 특성 등을 향상시키는데 큰 효과를 나타내며, 또한 전기적 특성이나 광학적 특성을 변화시키는 데에도 널리 활용되고 있다.

전통적 이온주입인 IBII(Ion Beam Ion Implantation)로 재료의 표면개질 기술이 실용화된 분야는, 반도체 제조공정 분야를 제외하고는 그리 넓지 못하다. 이온주입 기술이 널리 이용되지 못하는 가장 큰 원인은 다른 표면개질 기술에 비해서 제조비용이 높다는 것이다. 제조비용이 높은 원인은 이온주입 설비와 공정(工程)의 두 가지 측면으로 나누어 생각할 수 있다. 이온주입 장치는 기본적으로 이온 발생원과 가속장치, 그리고 고진공(高眞空)장치를 갖추어야 하며, 이온빔(Ion beam)의 구경을 크게 하고 가속전압을 높일수록 설비제작 비용은 크게 높아진다. 그 이유로 대부분의 이온주입 장치들은 실리콘웨이퍼를 가공하는 반도체 제조공정에 맞추어 개발되고 설계되어 있으며, 금속학적인 응용 분야에 사용되는 이온주입 장치들도 이러한 기본 구성에서 크게 벗어나지 못하고 있다. 공정적인 측면에서 볼 때에는 3차원 형상을 갖는 재료의 이온주입이 제조 비용을 상승시키는 요인이 된다. 이온빔을 이용한 이온주입 기술(IBII)은 직선적인 공정(Line-of-sight process)이므로 3차원 표면 형상을 갖는 소재를 처리하려면, 소재의 표면 형상에 따라서 여러 개의 이온빔을 설치하

거나 이온빔을 고정시키고 소재를 여러 각도로 회전시켜야 한다. 여러 개의 이온빔을 설치하는 것은 설비 제작비용을 상승시키며, 소재를 회전시키는 것은 공정제어를 어렵게 할뿐만 아니라 처리시간이 길어지게 하므로 제조비용의 상승을 초래하는 결과를 가져온다.

이와 같은 이온빔 주입 IBII 기술의 한계를 극복할 수 있는 기술이 플라즈마 이온주입 (Plasma Source Ion Implantation, 이하 PSII)이다. PSII는 IBII와는 달리 별도의 이온 발생원과 가속장치를 사용하지 않는다. 대신에 주입하고자 하는 물질을 기체 상태로 도입하고 플라즈마를 형성시킨 후 처리하고자 하는 소재에 고전압의 바이어스를 인가함으로써 플라즈마 중의 양이온들이 소재의 표면에 충돌, 주입되도록 하는 것이다. 소재 주위에는 Plasma sheath가 형성되며 이온들은 소재의 모든 표면에 입사, 충돌을 일으키게 된다[1, 2].

PSII 기술은 IBII 기술이 갖는 중요한 문제점 또는 제한점들을 극복할 수 있다고 생각된다. PSII는 IBII와는 달리 Line-of-sight process가 아니기 때문에 처리할 소재를 마스크(Masking)하거나 회전시킬 필요 없이 Plasma sheath의 크기만을 제어함으로써 소재 표면에 균일한 이온주입층을 형성시킬 수 있으며, 따라서 처리 속도를 크게 향상시킬 수 있다. 또한 소재의 표면형상뿐 아니라 소재의 크기에 있어서도 훨씬 큰 자유도를 갖는다. 이러한 사실은 이온주입 기술의 응용가능 분야를 근본적으로 확대시키는 효과를 갖는다. 즉, 소규모의 평판 또는 단순한 형태를 갖는 소재의 표면개질에서 벗어나, 복잡한 형상을 갖는 대규모 시편의 표면개질에까지 그 응용범위를 넓힐 수 있게 되는 것이다. 작은 소재를 처리하는 경우에도 동시에 여러 개의 소재를 처리할 수 있으므로 그 생산성이 혁신적으로 향상된다.

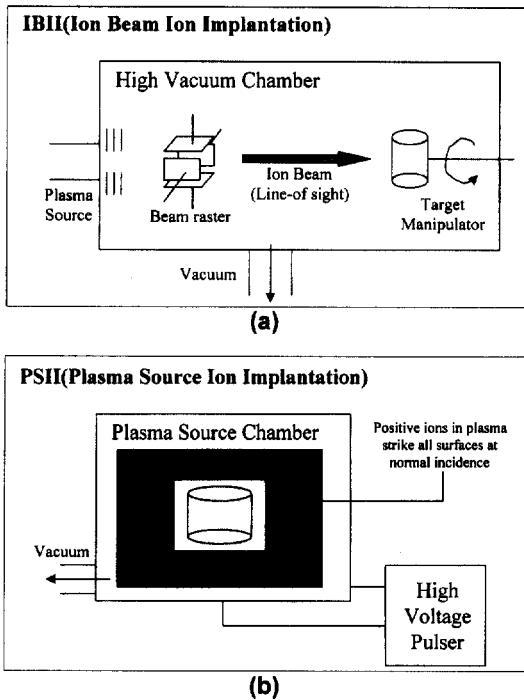


Fig. 1. Comparison of ion beam implantation and plasma source ion implantation

## 2. PSII의 원리

3차원 형상의 소재를 처리하는데 있어서 PSII와 IBII의 공정 비교를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1 (a)의 IBII 공정에서는 처리하고자 하는 소재를 진공조에 장입하고 소재를 3차원으로 회전시킬 수 있는 치구(治具)를 장착한다. 소재의 회전 방법은 소재의 표면형상과 이온주입 처리하고자 하는 표면적에 따라 달라지며, 따라서 소재의 표면형상이 달라지면 그에 적합한 형태로 회전 방법 및 치구를 변경해서 적용해야 한다. 진공조 벽에 부착된 이온빔 발생원으로부터 이온빔을 가속해서 진공조 안으로 도입하고 Beam raster를 이용해서 소재의 표면으로 이온빔을 조사(照射)한다.

반면에, Fig. 1 (b)에 나타낸 PSII 공정에서는 처리하고자 하는 소재를 진공조에 장입하고 20kV 이상의 고전압을 펄스 DC 형태로 인가한다. 물론 소재를 회전시키는 특별한 치구는 필요로 하지 않는다. 또한, 주입하고자 하는 반응가스를 도입하고 플라즈마를 발생시킨다. 소재 주위에는 인가된 고전압 펄스로 인하여 Plasma sheath가 형성되며 플라즈마 중의 양이온들은

Sheath 경계에 수직하는 방향으로 소재 표면에 입사(入射)하게 된다. 소재 표면에 입사된 이온들은 높은 운동에너지로 소재 표면을 뚫고 침투하게 되어 이온주입이 일어나게 되며, 소재 표면에 개질층을 형성한다. 소재 표면에 인가하는 전압의 크기를 조절해서 이온의 침투 깊이를 제어할 수 있으며, 플라즈마 밀도를 조절함으로써 단위시간당 이온의 주입량(Ion dose)을 제어할 수 있다.

PSII에서 플라즈마 발생원으로 이용하는 방법은 크게 세 가지이다[3]. 하나는 전자 충돌을 이용하는 방법으로서 Thoriated tungsten이나 LaB<sub>6</sub> 등의 필라멘트를 가열해서 발생하는 열전자 방출(Thermionic emission)을 이용하여 반응가스를 이온화시켜서 플라즈마를 발생시키는 것이다. 방출된 전자들은 100V 내외의 DC 전압으로 가속되어 이온화 원으로 이용되며, 열전자의 이동경로를 길게 해서 수명을 연장시킬 목적으로 진공조 벽에 자석을 설치하여 자기장을 형성시키는 것이 바람직하다. 대개 10<sup>-4</sup> Torr 영역에서 PSII를 실시할 수 있다. 두 번째는 글로 방전(Glow discharge) 플라즈마를 이용하는 방법으로서 반응가스와 불활성가스를 함께 도입하여 1~50 mTorr 수준으로 압력을 유지하면서 고전압이 인가된 소재 표면에서 발생하는 2차 전자의 운동에너지를 이온화원으로 이용하는 것이다. 이 경우에는 Ionization cross section은 작지만 가스압력이 높으므로 충분한 이온화를 얻을 수 있다. 세 번째 방법은 고주파 발생장치를 이용하여 플라즈마를 발생시키고 유지하는 것이다. 수백 kHz 영역에서부터 RF(13.56 MHz)까지의 주파수를 활용할 수 있다.

이러한 플라즈마 발생방법의 장단점을 비교해 보면, 필라멘트 방식은 장치제작 비용이 크지 않고 높은 밀도의 플라즈마를 쉽게 발생시킬 수 있다는 장점이 있으나 전력 소모가 크다는 단점이 있으며, 저주파 RF 방식은 비교적 고가의 장치제작 비용이 요구되기는 하지만 필라멘트 방식에 비해 전력 소모가 월등히 적어서 유지비용이 저렴하다. PSII 공정에서 필요로 하는 플라즈마 밀도는, 처리 면적과 처리 시간 등에 따라 달라지기는 하지만, 대개 10<sup>8</sup>~10<sup>12</sup>/cm<sup>3</sup> 범위이다.

이온주입에 있어서 주입량과 깊이를 결정하는 요인은 소재의 표면특성과 이온들의 운동에너지 외에 이온의 입사각도를 생각할 수 있다. 이온들이 소재 표면에 수직에 가깝게 입사할수록 이온주입 효율이 높아진다. 이러한 현상은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

나는 경우에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$D = N \frac{R_p}{S} \cos^{8/3} \theta$$

여기에서 N은 소재의 원자량,  $R_p$ 는 Projected ion range, S는 스퍼터링율(Sputtering yield)를 나타낸다.

따라서 IBII에서는 소재의 표면이 평면이 아닐 경우에 마스크를 이용해서 가능한 한 수직에 가까운 입사각도를 유지하도록 해야 한다(Fig. 2 (a)). 반면 PSII에서는 Plasma sheath에 수직하도록 이온들이 입사하므로 마스크를 필요로 하지 않는다(Fig. 2 (b))[4]. 하지만 소재의 표면형상이 복잡할 경우에는 PSII에서도 이온들의 수직입사를 유도하는 것이 쉽지 않다. 작고 복잡한 형상을 갖는 소재의 표면에 균일하게 플라즈마 이온주입을 실시하기 위해서는 Plasma sheath의 크기를 가능한 한 작게 유지해야 한다.

PSII에 의해서 형성되는 이온 주입층의 깊이는 이온의 가속전압에 의해서 1차적으로 결정되며 소재와 주입 이온의 종류, 이온 주입량 등에 의해서도 영향을 받지만, 소재를 별도로 가열하지 않고 PSII를 실시하는 경우에는 대개 3000Å을 넘지 않는다. 용도에 따라서는 이보다 깊은 이온 주입층이 요구되는 경우도 있다. 이 때에는 소재의 가열을 검토할 필요가 있다. 소재를 적절한 온도로 가열하여 주입된 이온들의 확산을 활발하게 함으로써 침투깊이를 증대시킬 수 있다. 단, PSII 과정 중에도 이온충돌로 인하여 시간이 경과함에 따라 소재의 온도가 상승하므로 이러한 효과를 함께 고려하여 소재의 온도를 제어해야 할 것이다.

Fig. 2. Comparison of IBII and PSII with respect to retained-dose problem.

$$D = \Phi_0 \cos \theta$$

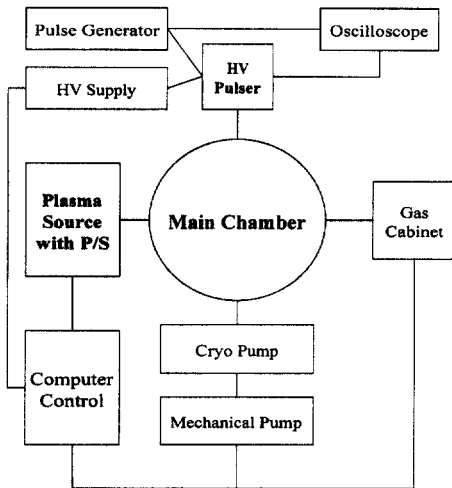
여기에서 D는 이온주입량(Retained dose),  $\Phi_0$ 는 수직으로 입사한 유속, 그리고  $\theta$ 는 실제 입사각도를 의미한다. 또한, 이온빔에 의해 소재의 스퍼터링이 일어

Table 1. Comparison of various techniques in preparing hard surface layers.

	Microhardness (Vickers)	Coating thickness (μm)	Thermal stability(°C)	Adhesion
PVD				(on high-speed tool steel)
TiN	2200	2 to 4	550	≥17,000 psi
(Ti,Al)N	2800	2 to 4	750	≥17,000 psi
CVD				(on cemented carbide)
TiN	2100	3 to 5	550	≥24,000 psi
TiCN/TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2300	10	1000	≥24,000 psi
PSII				
N- 주입 Cr 도금	1800	0.1	1050	N/A
C- 주입 Cr 도금	2150	0.1	1810	N/A
Electroplating				(on steel)
Hard Cr	1100	0.25 to 520	500	10,000 psi
Ni	600	2.5 to 125	1350	10,000 psi

**Table 2.** Examples of ion implantation in wear resistant applications.

Tool/Part	Material	Application	Result
Compacting punches	S7	Compacting bronze powder	6 × fatigue life
Compacting punches/dies	D2	Compounding filled epoxy	2.5 × life
Draw die	D2	Drawing 0.85mm STS	15 × life
Draw punches	Chrome	Ironing 3mm 4140 steel	5 × life
Stamping dies	Carbide	0.4mm bronze connectors	3 × life
Mold cavities	Chrome	Injection molding polyester	21 × life
Notching punches	WKE45	Cutting keyways in STS 316	3 × life
Pierce punches	M2	1/2in hot-rolled steel	12 × life
Pilot pins	M2	0.05mm STS 302	5 × life
Plastic calibrator die	420SS	Shaping vinyl siding	2 × life
Finishing roll	H13	Finish rolling Cu	3 × life
Bearings	STS 440C	Bearings	1.4 × life
Punch/die	WC-Co	Sheet steel lamination	6 × life
Taps	Cr plate	Tapping cold-rolled steel	8 × life



**Fig. 3.** Schematic diagram of typical PSII system.

### 3. PSII의 산업적 응용

PSII 기술은 가장 최근에 개발된 기술의 하나이기 때문에 그 역사가 10여년에 불과하여 아직 폭넓은 산업적 응용이 이루어지고 있지는 못하다. PSII 기술이 1차적으로 활용되기 시작한 것은 소재의 내마모성을 향상시켜서 사용 수명을 연장하는 응용 분야이다. 이 분야는 경질 크롬도금, 질화 및 침탄, PVD 및 CVD와 같은 기술들과의 경쟁이 불가피하다. Table 1에 이 분야에서의 PSII와 경쟁기술들의 특징을 비교하여 나타내었다.

PSII를 이용한 소재 표면의 경화기술은 그 품질특성

**Fig. 4.** SEM images showing the fretting wear tracks of D-2 steels with various surface treatments.

측면에서 Cr, Ni 등의 습식도금 제품들보다 월등하여 PVD, CVD 등에 의한 초경박막과 경쟁할 만한 수준이다. 또한 제조비용을 비교해보면, 질소의 PSII를 이용한 표면경화 기술은 TiN 또는 (Ti, Al)N의 PVD 기술에 비해서 1/3 정도의 수준이라고 알려져 있다. 그뿐 아니

**Table 3.** Preparation conditions of PSII and/or Cr-plated specimens.

Surface treatment methods applied	Substrate material: D2 and S7 tool steel coupons					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Pre-PSII of N <sub>2</sub> Ion dose = 2 × 10 <sup>17</sup> /cm <sup>2</sup> Filament source = 20V/0.98A Filament bias = 100V/0.46A Acceleration voltage = -25kV/23.1mA Pulse width = 20 N <sub>2</sub> supply = 11.5sccm/5.5 × 10 <sup>-4</sup> Torr	-	○	-	○	-	○
Electroplating of Cr Coating thickness = 10	-	-	○	○	○	○
PSII of N <sub>2</sub> Ion dose = 3 × 10 <sup>17</sup> /cm <sup>2</sup> Filament source = 20V/1.0A Filament bias = 100V/0.48A Acceleration voltage = -25kV/23.5mA Pulse width = 20 N <sub>2</sub> supply = 11.5sccm/5.5 × 10 <sup>-4</sup> Torr	-	-	-	-	○	○

D2 steel : Fe-1Mo-12Cr-1.5C steel : Fe-1.4Mo-3.25Cr-0.5C

라 PVD가 근원적으로 안고 있는 문제점인 소재의 형상 및 크기에 대한 제약을 PSII는 훌륭히 극복할 수 있다. 이러한 관점에서 볼 때 초경피막 분야에서 PSII의 역할은 향후 크게 증대될 것으로 기대된다. PSII를 실제로 적용하여 제품의 수명을 향상시킨 예를 Table 2에 정리하였다.

국내에서 PSII를 응용할 수 있는 분야로는 우선 경질 크롬도금 대체[5]를 생각할 수 있다. 산업분야 전반에 걸쳐서 널리 사용되고 있는 경질 크롬도금은 6가 크롬 산에 대한 폐기물 처리규제가 날로 엄격해지고 선진국에서 그 사용 자체를 규제하기 시작하면서 대체기술의 개발이 불가피해지고 있다. PVD, CVD 등을 이용한 초경피막이 그 대체기술로서 대두되고 있기는 하지만 Roll과 같은 대형 부품이나 복잡한 형상을 갖는 금형 등에는 그 적용에 한계가 있다. 이러한 분야에 응용이 가능한 기술이 PSII라고 할 수 있다. 경질 크롬도금의 대체기술로서 PSII를 응용하는 방법은, 크롬도금을 실시 하되 추가로 질소 또는 탄소를 PSII로 주입하여 경질 크롬도금의 수명을 향상시킴으로써 크롬도금 횟수를 줄이거나 크롬도금을 배제하고 순수하게 PSII 처리만을 실시하는 두 가지 방법으로 나누어 생각할 수 있다.

PSII의 경질 크롬도금 대체 가능성을 조사하기 위해서 Table 3과 같은 조건으로 시편을 준비하였다. Fig. 4와 5는 각 시편에 대하여 Fretting wear test를 실시한 후 마모 흔적을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서

**Fig. 5.** SEM images showing the fretting wear tracks of S-7 steels with various surface treatments.

알 수 있듯이 D-2 강에 질소 PSII만을 처리한 시편이 경질 크롬도금을 실시한 시편과 동등한 수준의 내마모성을 나타내었으며, 크롬도금 전후에 질소 PSII를 실시

한 경우에는 거의 마모 흔적을 관찰할 수 없는 우수한 내마모성을 갖는 것을 확인하였다. S-7 강의 경우에는 PSII의 효과가 더욱 뚜렷하여 질소 PSII만을 처리한 시편이 경질 크롬도금을 실시한 시편보다 월등한 내마모성을 보여주었다. 크롬도금 전 또는 전후에 질소 PSII를 실시한 시편은 거의 마모 흔적을 관찰할 수 없는 우수한 내마모성을 나타내었다. 실제 산업현장에 적용하기 위해서는 보다 체계적이고 광범위한 연구가 필요하겠지만, 기본적으로 PSII 기술을 이용해서 우수한 내마모성을 얻을 수 있으며, 특히 크롬도금과 병행하여 사용할 경우에는 크롬도금층의 사용 수명을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

탄소의 PSII는 메탄( $CH_4$ )이나 아세틸렌( $C_2H_2$ ) 가스를 이용하며, 대부분의 철강재료에 대해서 높은 표면경화 효과를 나타낸다. 탄소는 질소와는 달리 표면에 증착하려는 경향성이 강하므로 공정 조건을 적절히 제어함으로써 탄소를 표면에 증착시킬 수도 있고 표면층에 침투시킬 수도 있다. 이온들의 입사 에너지가 낮을 때에는 탄소의 증착이 이루어지고, 에너지가 높아질수록 증착과 주입이 함께 일어나다가 높은 에너지에서는 탄소의 주입 현상이 지배적으로 일어난다. 이를 응용해서 DLC(Diamond-like carbon) 박막을 제조하는 것도 가능하다[6].

또한, PSII는 PVD source와 조합하여 Ion assisted deposition(IAD) 기술로서 응용할 수도 있다[7]. IBED에 PSII를 응용하게 되면 이온주입에서와 마찬가지로 Line-of-sight process인 이온빔의 한계를 극복하고 3차원적인 이온충돌(Ion bombardment) 효과를 얻을 수 있다. 이 경우에는 PVD source로서도 Line-of-sight process인 전자빔 증발원(EB evaporation source)보다는 스퍼터링원(Sputtering source)이나 아크증발원(Arc evaporation source)을 이용하는 것이 좋은 조합을 이룰 것이다. 이러한 경우에 PVD source로부터 발생하

는 플라즈마를 PSII에서 요구되는 플라즈마 발생원으로 병용할 수 있다. PSII에 기초한 IBED의 응용례로서는 W, Pt, Cr, TiN, TaN, CrN, Cr-Mo 박막의 제조 등을 들 수 있다[8]. 이러한 피막들은 대단히 우수한 밀착성과 기계적 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 앞으로 극대화된 이온충돌 효과를 필요로 하는 c(Cubic)-BN 등의 박막 증착에 PSII를 응용한 IAD 기술을 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

현재 미국에서는 Empire Hard Chrome (Chicago, U.S.A.) 에서 Aluminium mill의 압연Roll의 수명향상을 위한 상업적 응용을 하고 있으며 Los Alamos National Lab에서는 Dia.1.5 m × Length 4.5 m의 대형 장비를 미국의 자동차회사들의 재정협조로 주로 Stamping Die의 수명향상을 목적으로 운영하고 있다.

또한 General Motors는 Aluminium piston의 DLC (Diamond-Like-Carbon)coating에 PSII 를 응용하고 있으며 대형 Die (주로 Press 금형)에의 PSII의 상업적 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 그 결과가 속속 산업전반에 걸쳐 응용되고 있다.

## 참고문헌

1. J. R. Conrad, Materials Science and Engineering, A116(1989) 197
2. J. R. Conrad et al., Surf. & Coat. Technol., 36(1988) 927
3. S. M. Malik et al., J. Vac. Sci. Technol., B12(1994) 843
4. J. R. Conrad et al., International Journal of Environmentally Conscious Design and Manufacturing, 2 (1993) 61
5. A. Chen et al., Surf. & Coat. Technol., 82(1996) 305
6. L. Xie et al., Proc. Mater. Res. Soc. Symp., 4(1992) 427
7. J. R. Conrad et al., J. Vac. Sci. Technol., A8(1990) 3146
8. M. B. Abuzriba et al., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin-Madison (1993)