

비대칭 마그네트론 스퍼터링법에 의해 합성된 STR304 스테인리스강 박막에서의 질소와 산소의 첨가 효과

김광석 · 이상율 · 김범석 · 한전건*

한국항공대학교 항공재료공학과
 * 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술센터

Effect of N₂ and O₂ on the Properties of STS304 Stainless Steel Films Synthesized by Unbalanced Magnetron Sputtering Process

G. S. Kim, S.Y. Lee, B. S. Kim, J. G. Han*

Department of Materials Engineering, HanKuk Aviation University, Koyang,
412-791, Korea

* Center for Plasma Advanced Surface Technology, SungKyunKwan University,
Suwon 440-764, Korea

Abstract

N- or O-doped STS304 stainless films were synthesized by an unbalanced magnetron sputtering process with various argon and reactive gas (N₂, O₂) mixtures. These films were examined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Auger electron spectroscopy (AES) and Knoop microhardness tester.

The Results from X-ray diffraction (XRD) analysis showed that a STS304 stainless steel film synthesized without reactive gas using a bulk STS304 stainless steel target had a ferrite bcc structure (α phase), while the N-doped STS304 stainless film was consisted of a nitrogen supersaturated fcc structure, which has a strong γ (200) phase. In the O-doped films, oxide phases (Fe₂O₃ and Cr₂O₃) were observed from the films synthesized under an excess O₂ flow rate of 9sccm. AES analysis showed that nitrogen content in N-doped films increased as the nitrogen flow rate increased. Approximately 43 at.%N in the N-doped film was measured using a nitrogen flow rate of 8sccm. In O-doped film, approximately 15 at.%O was detected using a O₂ flow rate of 12sccm. the Knoop microhardness value of N-doped film using a nitrogen flow rate of 8 sccm was measured to be approximately H_k 1200 and this high value could be attributed to the fine grain size and increased residual stress in the N-doped film.

1. 서 론

최근 표면처리 산업에서 지구 환경보호 문제가 대두되면서 6가 크롬액을 사용하는 습식 크롬도금은 그 사용이 제한되고 있으며, 이 같은 이유로 습식도금을 대체하기 위해 플라즈마를 이용한 진공 표면처리 기술의 중요성이 크게 인식되고 있다. 이러한 관점에서 PVD법의 일종인 비대칭 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 스테인리스강 박막의 합성은 bulk 크롬을 타겟으로 사용하여 합성하는 내식성 박막에 비해 타겟가격이 수십배나 저렴하여, 공정가격을 낮출 수 있고, 내식성이 우수하다는 장점을 가지고 있어 주목할만하다¹⁻⁶⁾.

기존의 스테인리스강 박막의 연구에서는 오스테나이트계 (γ 상 : fcc구조) 스테인리스강을 타겟으로 사용하여 박막을 합성할 경우 합성된 박막의 조성은 타겟물질의 조성과 거의 일치하지만, 박막의 구조는 오스테나이트상 (γ 상 : fcc구조)이 아니라 페라이트상 (α 상 : bcc구조)을 갖는다고⁷⁻⁹⁾ 하며 오스테나이트계 박막을 얻기 위해서는 500°C 이상의 고온에서 박막을 합성하거나, 오스테나이트 구조를 갖는 모재를 사용하여 epitaxy 성장을 시켜야 한다고⁷⁾ 보고하고 있다. Triod 스퍼터링법을 이용하여 STS304 스테인리스강 박막을 합성하는 연구를 수행했던 Dahlgren은 648K이하의 온도에서 합성한 박막은 bcc구조를 가지며, 648~773K에서 합성한 박막은 fcc구조와 bcc구조를 동시에 갖는 박막이 합성된다고 보고하였다¹⁰⁾. 이는 고온 안정상인 fcc구조를 갖는 박막을 합성하기 위해서는 높은 에너지가 필요하다는 것을 보여주는 결과이다.

그러나 자장분포의 균일성을 최대화시킨 비대칭 마그네트론 스퍼터링법을 이용하면 고밀도의 플라즈마가 타겟주위에 형성되어 타겟에 충돌하는 이온의 양과 유속을 증대시킴으로써 타겟의 표면온도를 500°C 이상으로 상승시켜 타겟표면에서 스퍼터되는 입자는 고에너지를 가지고 모재에 증착되

로 상온에서 박막을 합성하여도 fcc와 bcc상을 동시에 갖는 스테인리스강 박막을 합성할 수 있다¹⁾.

따라서 본 실험에서는 비대칭 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 STS304 스테인리스강 박막의 특성향상을 목적으로 반응성 가스인 질소와 산소를 첨가하여 박막을 합성하였으며, 공정변수인 반응성 가스의 flow양을 변화시킴으로써 박막에 수반되는 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 스테인리스강 박막의 합성공정

본 실험에 사용한 소재는 자동차 부품 금형, 기계 구조용 부품 및 제지 롤러 등 상업적으로 광범위하게 사용되고 있으나 부식에 취약한 S45C강을 모재로 사용하였고, 모재의 표면은 SiC 연마재 #2000까지 연마한 후 아세톤과 알코올 등의 순으로 각각 10분간 초음파 세척, 건조하여 사용하였다. 박막의 두께 측정과 XRD, AES 분석 및 SEM 촬영 시편은 Si(111) 웨이퍼 위에 코팅한 것을 사용하였으며, SEM용 시편은 동일한 조건에서 5분 동안 코팅한 것을 이용하여 박막의 단면조직을 관찰하였다.

스테인리스강 박막의 코팅은 직경 100 mm, 두께 10 mm의 디스크 형태의 STS304 스테인리스강을 타겟으로 장착한 비대칭 마그네트론 스퍼터링장치를 이용하였으며, 코팅 전 초기진공도를 2×10^{-6} torr 까지 배기 한 후, Ar 가스와 반응성 가스 (N_2 또는 O_2)를 주입하여 작업 진공도는 항상 2×10^{-3} torr를 유지하여 코팅을 실시하였다. 타겟과 모재와의 거리(ds-t)는 50 mm로, 타겟에 인가하는 power density (Ut)는 36.92W/cm²로, 코팅층의 밀착력과 밀도를 향상시키기 위해 인가하는 모재 바이어스 전압(Vs)은 -150V로 고정시켜 10분간 코팅하였다. 코팅공정 시 분위기 온도는 박막의 잔류응력을 감소시켜 박막과 모재의 밀착력을 향상시키기 위해 300°C를 유지하였으며, 코팅처리 전 300°C에

서 30분간 유지하고 코팅처리 후에도 300°C에서 30분간 유지한 후 냉각시켰다.

코팅공정변수로는 반응성 가스인 질소와 산소의 flow 양을 조절하였으며, 질소는 2, 4, 6, 8sccm, 산소는 3, 6, 9, 12sccm으로 flow 양을 증가시켰고, 그에 따라 Ar gas의 flow양을 줄여 공정작업 압력을 일정하게 유지하였다.

2. 2. 스테인리스강 박막의 특성분석 방법

반응성 가스를 첨가하지 않고 합성한 STS304 스테인리스강 박막과 반응성 가스인 질소와 산소를 첨가하여 합성한 STS304 스테인리스강 박막의 단면조직의 차이를 관찰하기 위해 SEM (HITACHI S-2400)을 이용하였으며, 공정변수에 따라 합성된 각 박막의 우선 성장 결정방위와 스테인리스강 박막에 포함된 질소와 산소의 양을 조사하기 위해 XRD 및 AES (Auger Electron Spectroscopy) 분석을 실시하였다. XRD 분석조건은 Cu-K α 선을 이용하여 전압 40KV, 전류 300mA, 주사속도 8deg/min에서 수행하였다. 각 시편의 코팅층의 표면경도는 Matsuzawa MXT-a7 Knoop 미소경도기로 시험하중 50gfs에서 10초간 압입 하였으며, 10회 측정하여 최대, 최소 값을 제외한 나머지 값들의 산술 평균치를 경도 값으로 취하였다. 반응성 가스인 질소와 산소의 flow 양의 변화에 따른 각 박막들의 상대적인 밀착력 특성을 비교하기 위해 로커웰 경도기(Mitutoyo AR-10)를 이용하여 B-scale로 압자를 압입한 후 압흔 주위의 박막상태를 광학현미경을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 스테인리스강 박막의 미세구조 및 조성분석

Fig. 1과 Fig. 2는 반응성 가스인 질소와 산소의 flow양을 변화시켜 합성한 각 박막들의 X선 회절 분포를 나타낸 것이다. 오스테나이트(γ 상: FCC 구조) 스테인리스강을 타겟으로 사용하여 합성한

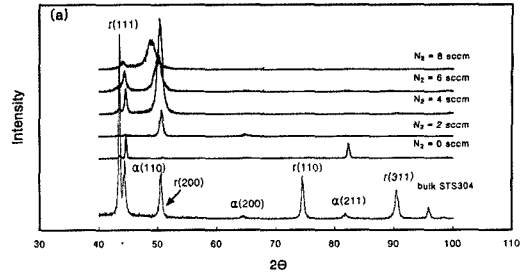


Fig. 1. XRD patterns for N-doped STS304 stainless steel films deposited with various N₂ flow rates.

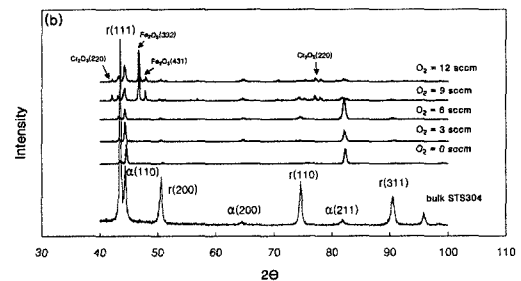
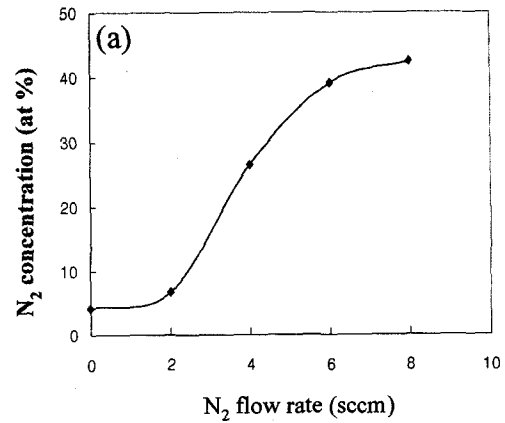


Fig. 2. XRD patterns for O-doped STS304 stainless steel films deposited with various O₂ flow rates.

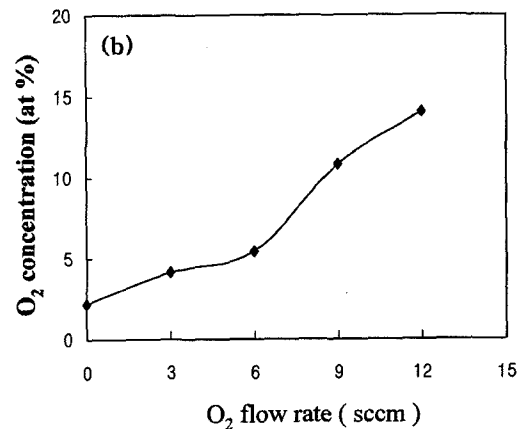
박막은 페라이트- α (BCC) 구조를 갖는다는 것은 여러 연구를 통해 이미 알려져 왔으며⁷⁻⁹⁾, 본 연구에서도 반응성 가스를 첨가하지 않고 합성한 박막에서도 주피크가 $2\theta=44.5$ 의 $\alpha(110)$ 피크로 관찰되었다. 그러나 반응성 가스인 질소를 첨가하여 합성한 STS304 스테인리스강 박막에서는 질소가 오스테나이트상을 안정화 시킴에 따라 주피크가 $\gamma(200)$ 피크로 천이한 것을 관찰할 수 있었다. STS304 스테인리스강의 γ (FCC 구조) 상은 고온상으로 상온에서는 준안정상이기 때문에 불안정하다. 따라서 타겟으로부터 스퍼터되어 모재에 빠르게 증착되면서 응고하는 박막에서는 쉽게 α (bcc 구조) 상을 갖게 된다⁷⁾. 그러나 반응성 가스인 질소가 첨가되면 질소는 침입형 고용체를 형성하는데 bcc구조보다는 fcc구조에 쉽게 고용되므로 γ 상을 형성하는 것이 더 안정적이다. 따라서 질소를 첨가하여 합성한 STS304 스테인리스강 박막에서는

γ (FCC 구조) 상을 갖게 되는 것이다. Fig. 1의 X선 회절피크를 보면 질소는 STS304 스테인리스강의 주원소인 Fe, Cr, Ni 등과 결합하여 질화물을 형성하지 않고, 다만 고용되는 형태로 박막에 존재한다는 것을 알 수 있다. 그리고 질소의 flow 양이 증가함에 따라 주피크인 γ (200) 피크가 low angle 쪽으로 이동하면서 회절선의 폭이 점점 넓어지는 경향을 관찰할 수 있다. X선 회절피크가 low angle 쪽으로 이동한다는 것은 면간거리가 증가하기 때문에 나타난 결과인데, 이는 질소가 침입형 고용체를 형성하면서 격자변형이 생기고, 이로 인해 면간거리가 증가한 것으로 사료된다. 그리고 X선 회절피크의 폭이 증가하는 원인은 현재 3가지로 알려져 있는데, 미세한 결정립의 크기, 불균일한 스트레인, 그리고 적층결함 등이다¹¹⁾. 그러나 질소를 첨가하여 합성한 박막에서는 입자의 크기에 의한 회절선의 폭에 대한 영향이 지배적으로 작용한다고 판단되며, 이는 뒤에 나오는 박막의 단면사진을 통해 알 수 있듯이 질소를 첨가하여 합성한 박막은 입자가 매우 미세해 지는 것을 관찰할 수 있기 때문이다. 산소를 첨가하여 합성한 304 스테인리스강 박막에서는 질소의 경우와 같이 고용된 형태로 존재하는 것이 아니라 산소의 flow 양을 9sccm 이상 첨가했을 때부터 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 의 산화물을 형성하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 AES 분석을 이용하여 질소와 산소의 flow 양에 따른 박막의 질소와 산소의 조성을 나타낸 것이다. 질소의 flow 양이 2sccm에서 4sccm으로 증가함에 따라 박막에서 질소의 고용되는 양이 4배 이상 급격히 증가하여 약 28 at% 정도 포함되는 것으로 나타났는데, 이는 Fig. 1에서 질소의 flow 양이 2sccm일 때 보다 4sccm일 때 박막의 주피크인 γ (200) 피크의 폭이 급격히 넓어지는 현상과 일치하는 결과로 판단된다. 즉 박막의 구조가 bcc에서 fcc로 변환에 따라 질소의 고용도가 크게 증가된 것으로 분석된다. 그리고 질소의 flow 양이 8sccm일 때는 약 43 at% 정도 포함되는 것으



(a) N-doped STS304 stainless steel films



(b) O-doped STS304 stainless steel films

Fig. 3. Results from AES analysis on compositions in the STS304 stainless steel films.

로 나타났으며, 산소는 질소보다는 포함되는 양이 작아 산소의 flow 양이 12sccm일 때 약 15 at% 정도 박막에 포함되는 것으로 나타났다.

3. 2. 박막의 미세조직 및 경도분석

스퍼터링법에 의한 박막형성의 특징은 각 스퍼터 입자가 모재에 도착할 때 갖는 에너지는 대단히 크며, 이로 인하여 박막표면의 온도 상승, 박막 조성 변화, 불순물의 혼입, 내부응력의 증가 등의

현상을 일으킨다는 것이다. 이 스퍼터 입자가 모재 표면에 도착할 때에 갖는 에너지는 모재와 타겟과의 거리, 작업 공정중의 분위기 가스압 등에 의해 크게 영향을 받기 때문에 박막의 형태는 분위기 가스압 및 모재온도, 증착물질의 용융온도에 따라 변화한다¹²⁾. 그리고 이와 같은 과정으로 형성된 박막의 단면조직의 형태는 코팅피막의 여러 가지 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 반응성 가스의 종류에 따라 5분 동안 Si(111) 웨이퍼에 코팅한 STS304 스테인리스강 박막의 단면조직 사진을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4(a)는 반응성 가스 없이 Ar만 넣고 합성한 박막의 단면조직으로 Thornton¹³⁾이 제안한 Zone model의 Zone 1과 Zone 2의 천이영역에서 관찰되는 Zone T의 치밀한 섬유상 결정입자를 가진 columnar 구조를 나타내고 있다. Zone model은 주입 가스 압력과 모재온도(T/T_M)에 따라 형성되는 박막의 단면조직 형태를 4영역으로 분류한 것인데, 본 실험의 코팅공정은 Zone T영역에 해당되며 형성된 박막의 형태도 Zone T의 형태를 갖는 것으로 보아 Zone model의 내용과 잘 일치하고있다.

질소를 첨가하여 합성한 박막의 단면조직(Fig. 4(b))은 질소의 입자 미세화 효과로 인하여 column의 폭이 매우 작아졌으며, 보다 치밀한 조직을 갖는 박막이 형성되었다. 이로 인해 경도 상승 효과도 나타났다. 산소를 첨가하여 합성한 박막의 단면조직(Fig. 4, (c))에서도 입자 미세화 현상이 일어났으나, 질소효과에는 못 미치는 것으로 관찰되었으며, 표면경도 상승폭도 질소를 첨가하여 합성한 박막에 비해 작게 나타났다.

304스테인리스강 박막은 bulk 304스테인리스강보다 경도가 2배정도 상승한 약 $H_K=530$ (load : 50kgf) 정도로 나타났는데, 이 값은 상온에서 합성한 STS304 스테인리스강 박막¹⁾의 표면경도(약 $H_K=630$) 보다는 다소 떨어지는 것이며, 이는 모재의 표면온도가 300°C이어서 내부 잔류응력이 완화

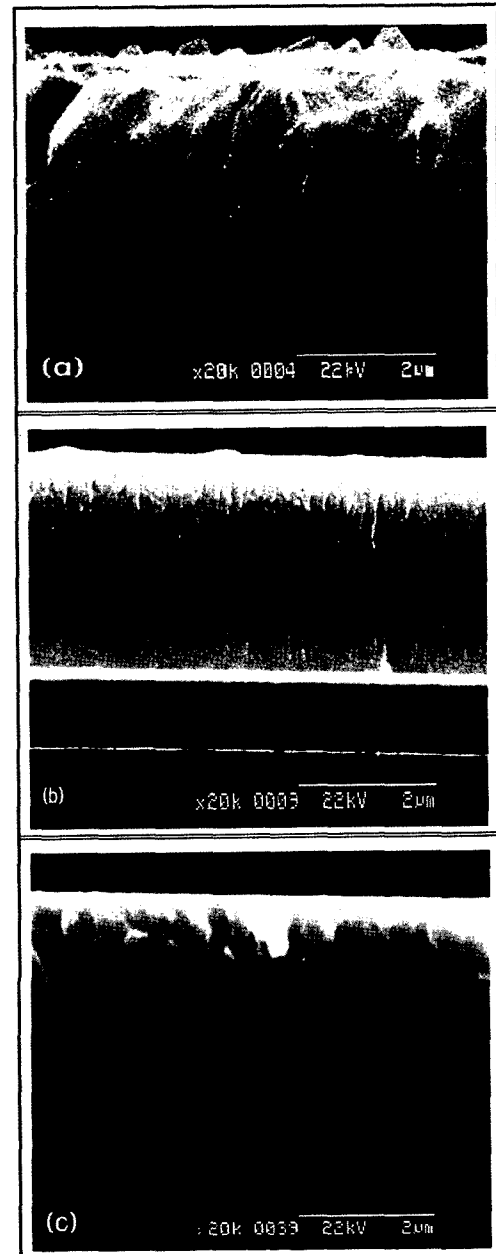


Fig. 4. Cross-sectional morphology of STS304 stainless steel films.

- (a) STS304 stainless steel film without reactive gas
- (b) N-doped STS304 stainless steel film ($N_2=12\text{sccm}$)
- (c) O-doped STS304 stainless steel film ($O_2=12\text{sccm}$)

되어 나타난 현상으로 사료된다. 304스테인리스강 박막이 bulk 304스테인리스강보다 표면경도가 높은 이유는 타겟에서 스퍼터되어 형성되는 박막에서는 스퍼터 시 높은 에너지를 가지고 모재에 도달하므로 보다 치밀하고 미세한 입자를 가진 박막이 형성되면서¹⁴⁾ 내부 잔류응력이 존재하므로 이로 인해 경도가 상승하는 것이다.

질소를 첨가하여 합성한 박막에서는 질소의 flow 양이 증가함에 따라 박막에 고용되는 질소의 양이 증가하고, 입자의 미세화 현상이 가속화되면서, 박막 내부에 존재하는 잔류응력도 증가하여 질소의

flow양이 12sccm일때는 약 $H_k=1200$ (load : 50kgf) 정도로 높은 경도값을 나타냈다. 이는 질소를 첨가하여 합성한 304스테인리스강 박막은 내마모용 박막으로 사용될 수 있는 가능성을 보여주는 것이라 사료된다.

3. 3. 박막의 밀착력

각 박막들과 모재와의 밀착력 특성을 알아보기 위해 로커웰 경도기를 이용하여 B스케일로 압착을 압입한 후 박막의 표면 상태를 광학현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 질소를 첨가하여 합성한 박막에서는 질소의 flow양이 6sccm 이상부터 압흔 주변에 금이가는 현상을 관찰하였다. 그러나 박막이 떨어져 나가지 않은 것으로 보아 양호한 밀착력을 갖는 것으로 판단된다.

STS304 스테인리스강 박막합성 시 질소를 첨가하면 질소는 침입형 고용체를 형성하며 fcc격자내에 존재하는데, 이때 발생하는 격자변형에 의해 박막내부에 잔류응력이 발생한다. 이는 질소를 첨가하여 합성한 박막의 XRD 주피크인 $\gamma(200)$ 피크의 폭이 넓어지는 경향을 보면 알 수 있다. 따라서 질소의 flow양이 증가함에 따라 박막내부의 잔

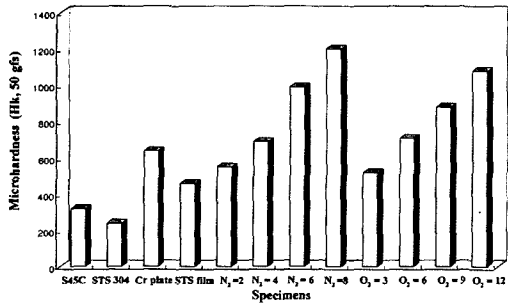


Fig. 5. Surface micro-hardness of specimens by loop microhardness tester (load 50gfs).

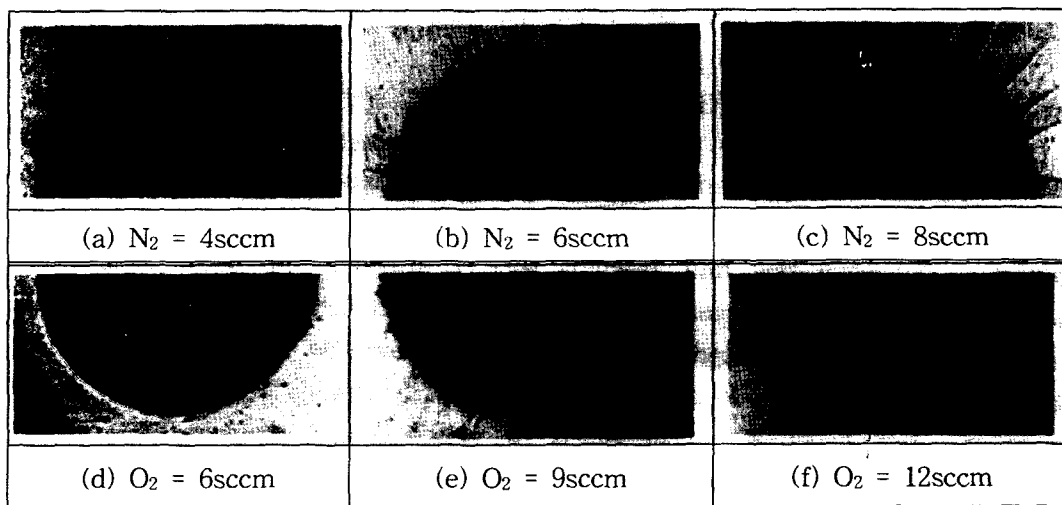


Fig. 6. Adherence test of N- or O-doped STS304 stainless steel films.

류응력이 증가하고 점점 brittle해져 압흔 주위에 금이 가는 것으로 사료되며, 산소를 첨가하여 합성한 박막에서의 압흔 주변에 금이 가는 것은 산화물이 형성되어 박막이 brittle해진 결과로 사료된다. 실제로 산소를 첨가한 박막의 XRD 분석결과를 살펴보면 산소의 flow양이 9sccm일 때부터 산화물 피크가 관찰되었는데, 압흔 주변에 금이 가는 현상이 나타난 것도 9sccm의 산소를 첨가하여 합성한 박막부터 나타났다.

4. 결 론

반응성 가스인 질소와 산소를 첨가하여 합성한 STS304 스테인리스강 박막의 특성분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질소를 첨가하여 합성한 304스테인리스강 박막의 XRD분석 결과, $\gamma(200)$ 피크가 주피크로 관찰되었는데, 이는 질소가 오스테나이트 안정화 원소이기 때문에 나타난 결과이며 질소는 STS304 스테인리스강의 주원소인 Fe, Cr, Ni등과 결합하여 질화물을 형성하지 않고 다면 고용된 형태로 박막에 존재하는 것으로 나타났다.

2) STS304 스테인리스강 박막 합성 시 질소의 flow양이 증가함에 따라 주피크인 $\gamma(200)$ 피크의 폭이 넓어지면서 low angle쪽으로 이동하였고, 산소를 첨가하여 합성한 박막에는 산소의 flow 양이 9sccm부터 산화물 피크가 관찰되었는데, 산소는 질소처럼 박막에 고용된 형태로 존재하는 것이 아니라 Fe, Cr과 결합하여 산화물을 형성하는 것으로 나타났다.

3) 반응성 가스를 첨가하여 합성한 304스테인리스강 박막의 단면조직은 매우 미세한 column 조직으로 관찰되었으며, 특히 질소를 8sccm 첨가하여 합성한 박막에서는 입자 미세화 현상이 뚜렷이 관찰되었다.

4) 반응성 가스의 flow양이 증가함에 따라 형성된 박막의 표면경도는 증가하였으며, 질소가 8sccm 첨가된 박막의 표면경도는 약 Hk 1200정도로 높게 나타나 스테인리스강 박막이 내식성 뿐만 아니라 내마모용으로 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 산소를 12sccm 첨가한 STS304 스테인리스강 박막에서는 약 H_k 1100정도로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 플라즈마 응용표면기술 연구센터(ERC)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G.S. Kim, S.Y. Lee, S.M. Han, J.G. Han, J.H. Lee : J. Kor Inst. Met. & Mater. 38 (2000) 346
2. S.Y. Lee, J.W. Chung, K.B. Kim, J.G. Han, S. S. Kim : Surf. & Coat. Technol. 86-87 (1996) 325
3. S.Y. Lee, J.W. Chung, H.J. Park, J.G. Han, J. H. Lee : J. Kor Inst. Met. & Mater. 35 (1997) 1734
4. J.H. Yoon, S.D. Lee, M.Y. Son, E.S. Byon, S.K. Hur : J. Kor Inst. Met. & Mater. 35 (1997) 616
5. G.S. Kim, S.Y. Lee, E.Y. Lee : J. Kor Inst. Met. & Mater. 37 (1999) 578
6. S.S. Kim, J.G. Han : J. Kor Inst. Met. & Mater. 37 (1999) 314
7. B.A. Shedden, F.N. Kaul, M. Samandi, B. Window : Surf. & Coat. Technol. 97 (1997) 102
8. J. Koskinen, P. Torri, J.P. Hirronen, A. Mahiout, A. Stanishevsky : Surf. & Coat. Technol.

-
- 80 (1997) 57
9. P. Gutier, A. Darbeida, A. Billard, C. Frantz, J. van Stebut : Surf. & Coat. Technol. 114 (1999) 148
10. S.D. Dahlgren : Metal. Trans., 1 (1970) 3095
11. S.D. Cullity : Elements of X-ray Diffractions 2 (1978) 286
12. M. Ohring : The materials science of thin films (1992) 224
13. J.A. Thornton : Z. Metall Kunde 75 (1984) 11
14. M.P. Ryan, N.J. Laycock, H.S. Isaacs, R.C. Newman : J. Electro. Society 146 (1999) 91