

일본 플라즈마 열처리기술의 최신 기술동향 - 플라즈마처리에 의한 금속표면경화 기술의 동향 -

노부유키 가네야마
일본 시마네산업기술연구소

The Latest Technology on Plasma Heat Treatment in Japan - The Trend of the Metal Surface Hardening with Plasma Treatment -

Nobuyuki Kanayama
Shimane Institute for Industrial Technology, Japan

1. 서 론

플라즈마 침탄법은 상자 침탄법의 한 종류이다. 이 공정에서는 메탄(CH₄) 또는 프로판(C₃H₈)과 같은 탄화 수소 가스를 DC 글로우 방전하여 이온화된 탄소 또는 탄소 라디칼을 제조하여야 한다. 이러한 이온화된 탄소 또는 탄소 라디칼은 피처리재의 표면과 충돌하여 표면으로부터 내부로 침투해 들어가게 된다. 플라즈마 침탄법에서는 탄소원으로서 고에너지를 갖는 탄소 이온 또는 라디칼을 이용하기 때문에 기존의 가스 침탄법에 비해 처리 시간을 단축할 수 있고 높은 탄소 농도를 기대할 수 있으며 또한 침탄이 곤란한 합금에 응용이 가능하고 내부 산화를 방지할 수 있다.

이와 같은 장점을 갖고 있음에도 불구하고 플라즈마 침탄은 처리하고자 하는 부품 또는 이를 응용하고자 하는 목적에 따라 엄격하고 정밀한 공정관리를 필요로 한다. 그러나 피처리재의 표면에서 일어나는 반응공정이 아직은 자세하게 밝혀져 있지 않기 때문에 플라즈마 침탄시 공정관리의 어려움이 있는 것 또한 사실이다. 피처리재의 표면 근처에서의 탄소 포텐셜을 측정하기 위해서는 Okuyama 등이 고안한 Langmuir 프로브법 또는 Edenhofer 등에 의해 제안된 전류밀도 측정에 의한 탄소유량 평가법 등이 이용되고 있다.

일본 시마네현에서는 1997년부터 1999년까지 NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)와 컨소시움을 구성하여 "In-situ 제어에 의한 플라즈마 표면처리 공정 개발"이라는 연구과제를 수행하였다.

이 연구에는 시마네공과대학, 교토공과대학, 현 내의

산업체, 시마네산업기술연구소 및 국립쥬코쿠산업연구소 등이 참여하였다. 이 연구에서는 타원편광반사측정법(Ellipsometry)을 이용하여 플라즈마 침탄공정을 모니터링하고 제어하는 기술을 개발하였다. 본 고에서는 연구 프로젝트에서 개발된 기술 중 주로 타원편광반사측정법에 대해서 소개하고자 한다.

2. 실험

2.1. 타원편광반사측정법의 개요

타원편광반사측정법이란 피처리재의 표면을 손상하지 않고 표면에서 반사된 편광을 측정하여 피처리재의 표면에 대한 광학적 변수들을 얻기 위한 광학적 방법이다. 그림 1은 플라즈마 침탄시스템이 설치된 타원편광반사측정장치의 구성도를 나타낸다.

광원으로부터 방출된 빛을 편광판을 이용하여 선형적으로 편광시켜 피처리재에 조사하면 피처리재로부터 반사된 빛은 진폭 및 위상이 변하게 된다. 이 때 반사된 빛은 타원형으로 편광되며 편광도는 분석기에 의해 측정할 수 있다.

타원 편광도(degree of elliptical polarization)는 다음 식과 같다.

$$r_p/r_s = \tan y \cdot \exp(iD)$$

r_p : 표면에 평행한 성분에 대한 반사계수

r_s : 표면에 수직인 성분에 대한 반사계수

$\tan y$: 상대적인 진폭 변화

D : 상대적인 위상 변화

그림 1. In-situ 타원편광반사측정장치가 설치된 플라즈마 침탄로.

타원편광반사측정을 하는 목적은 y 및 D 값을 구하는 것이다. y 및 D 값으로부터 시편의 가장 중요한 광학적 성질인 반사계수(n) 및 흡수계수(k)를 유도할 수 있다.

2.2 소형 플라즈마 침탄로의 in-situ 타원편광반사측정법

피처리재의 표면을 평가하기 위하여 그림 1과 같이 소형 플라즈마 침탄로에서 in-situ 타원편광반사측정법으로 실험하였다. 침탄로에는 2개의 광학 포트를 설치하였으며 이러한 광학 포트는 피처리재 표면에서 광축이 일치하도록 설계하였다. 광학 포트에 M-88 스펙트로스코픽 타원편광반사측정계(J.A.Woolam Co., Inc.)를 부착하여 파장 범위 280-760 nm, 입사각 65°, 75W의 제논 단호(short-arc)램프 그리고 편광기의 회전속도 25/s에서 실험하였다. 샘플링 간격은 5초, 샘플링 시간은 0.8초 이었다. 시편은 0.15 wt% C, 0.65 wt% Mn 및 0.15 wt% Si를 함유한 연강을 선택하였다. 시편의 크기는 20×20×5(mm)이었다. 시편은 2×10^{-6} Torr의 진공 분위기에서 930°C까지 가열하였다. 이 후 표면의 산화물을 제거하기 위하여 0.4 Torr의 고순도 H_2 가스를 주입하였다. H_2 가스를 주입한 후 0.5~4.0 Torr의 고순도 NH_3 가스 분위기에서 1200°C까지 시편을 가열하여 플라즈마 침탄을 실시하였다. 침탄시 전압 400~500 V 그리고 주파수 10 kHz의 구형파(square wave)의 전력을 공급하였다.

그림 2. 시마네연구소의 타원편광반사측정장치를 설치한 산업용 규모의 플라즈마 침탄로.

2.3 산업용 규모의 플라즈마 침탄로에 대한 적용

소형 침탄로에서 얻어진 실험결과를 바탕으로 산업용 규모의 플라즈마 침탄로에 적용할 수 있는 실시간 타원편광반사측정기술을 개발하였다. 그림 2는 시마네산업기술연구소에서 사용한 침탄로를 나타낸다.

침탄로 내부의 플라즈마 전극 위에 피처리재를 올려 놓을 수 있는 작업대를 설치하고 침탄로에 광원 및 광감지기를 부착하여 오부에서 컴퓨터로 제어하였다. 작업 중에 타원편광반사측정을 하기 위하여 광축을 조절할 수 있도록 위치조정 시스템을 작업대에 설치하였다. 피처리재로는 경면의 $30 \times 10(\text{mm}^2)$ 의 크기를 갖는 Cr-Mo강(JIS SCM 420)을 선정하였다. 처음에는 노 내 분위기를 1.0×10^{-2} Torr 이하로 유지하여 피처리재를 1050°C까지 가열하였다.

다음에, Ar 플라즈마를 얻기 위하여 Ar- H_2 혼합가스를 주입하고 이온 충돌에 의하여 피처리재의 표면을 세정하였다. 세정 후 다시 진공을 뽑고 C_3H_8 가스를 주입하여 플라즈마 침탄처리를 실시하였다. 이후 탄소가 피처리재 내부로 확산해 들어가도록 C_3H_8 분위기에서 플라즈마 처리를 중단하였다.

타원편광반사측정을 위하여 DCA-LF 편광반사측정기와 광원으로서 He-Ne레이저($\lambda=633$ nm)를 채용하였다. 침탄이 진행되는 동안 입사각 75°에서 10초 간격으로 시료 표면을 모니터링하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소형 플라즈마 침탄로에서의 in-situ 타원편광반사측정

그림 3은 소형 플라즈마 침탄로에서 연강을 플라즈마

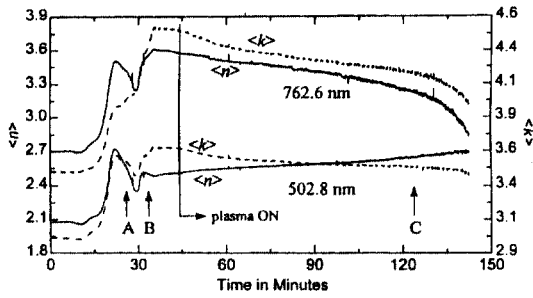


그림 3. 소형 플라즈마 침탄로에서의 가열 및 플라즈마 침탄 공정(처리시간 45분에서 침탄이 시작됨).

침탄하였을 때 얻어진 타원편광반사측정 결과로서 레이저의 파장이 각각 $\lambda = 762.6$ 및 502.8 일 때 반사지수 (n) 및 흡수계수(μ)를 나타낸다.

$\lambda = 502.8$ 일 때 가열시 반사지수를 나타내는 곡선에는 2 개의 피크를 볼 수 있다(그림 3의 A 및 B). 피크 A 및 B의 온도는 각각 570°C 및 880°C 이었다.

이러한 피크 온도로부터 판단하건 데 피크 A는 피처리재 표면에서의 결정립 성장에 상응하고 피크 B는 $\alpha \rightarrow \gamma$ 변태에 상응하는 것으로 판단된다. 플라즈마 침탄을 개시한 후 처리시간 45분 이후부터 반사지수는 $\lambda = 502.8$ nm일 때는 점차적으로 증가하고 $\lambda = 762.6$ nm일 때는 감소하였다. 125분 후부터는 반사지수 및 흡수계수는 큰 폭으로 변화하였으며 특히 $\lambda = 762.6$ 일 때 두 값은 급격히 감소하였다. 이러한 이유는 매우 얇은 층의 탄소층의 생성에 기인하는 것으로 사료된다. 그림 4는 90, 125 및 135분에서 반사지수의 변화를 나타낸다. 700 nm보다 긴 파장범위에서의 반사지수는 125분 후에 시간이 지남에 따라 감소하였다. 이러한 이유 역시 매우 얇은 흑연층이 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

표면의 반사지수 거동을 설명할 수 있는 모델을 도입하여 시간에 따른 표면의 탄소 농도의 변화를 계산하였으며 그 결과는 그림 5와 같다.

곡선 (a)는 메탄가스 압력이 1.5 Torr일 때 침탄처리에 따른 실험결과를 나타낸 것으로서 처리시간이 증가함에 따라 탄소농도는 단순하게 증가하였다. 한편 곡선 (b)는 이후의 공정에 대한 실험결과를 나타낸다. 2.2 Torr의 메탄가스 분위기에서 침탄처리 개시후 12분까지는 플라즈마 침탄처리를 실시하였으며 이후 18분까지는 침탄처리를 멈추고 일정한 온도를 유지하였다. 19~23분 사이에는 메탄가스 압력 3.4 Torr에서 다시 침탄 처리를 실시하였으며 이후 23~32분 사이에는 침탄을 멈추

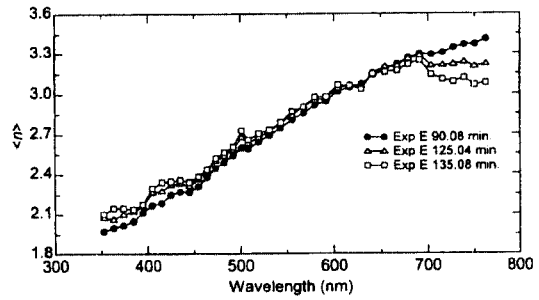


그림 4. 매우 얇은 흑연 층이 생성되는 시점에서의 반사지수의 변화.

처리시간 90분 : 흑연층 생성 이전
처리시간 125분 : 흑연층 생성 시작
처리시간 135분 : 흑연층 생성 이후

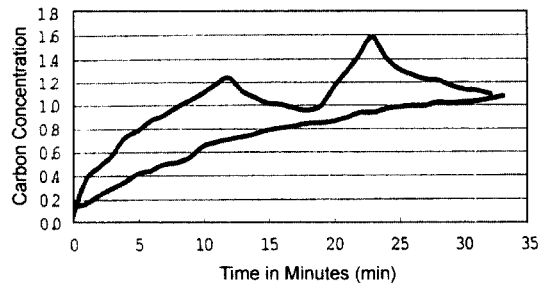


그림 5. 플라즈마 침탄 공정중 탄소농도의 변화.

- (a) 메탄가스 압력 : 1.5 Torr
- (b) 0-12분 : 메탄가스 압력 2.2 Torr에서 플라즈마 침탄
12-18분 : 플라즈마 처리하지 않은 상태에서 일정온도 유지
19-23분 : 메탄가스 압력 3.4 Torr에서 플라즈마 침탄
23-32분 : 플라즈마 처리하지 않은 상태에서 일정온도 유지

고 일정한 온도를 유지하였다.

곡선의 기울기는 메탄가스 압력이 2.2 Torr인 경우보다 3.4 Torr에서 더 크게 나타났으며 이것은 침탄속도가 더 빠르다는 것을 나타낸다. 침탄처리를 중지한 후에 탄소농도는 비대칭적으로 감소하였다. 이러한 경향은 표면 근처에서 탄소가 피처리물 내부로 확산해 들어가는 것을 나타낸다.

3.2. 산업용 규모의 플라즈마 침탄로에서의 타원편광반사측정

소형의 플라즈마 침탄로에 대한 타원편광반사측정에 대한 결과를 기초로 하여 Cr-Mo강의 침탄처리에 대한 in-situ 타원편광반사측정실험을 수행하기 위하여 산업용 규모의 플라즈마 침탄로에 He-Ne레이저 및 타원편광반사측정장치를 부착하였다.

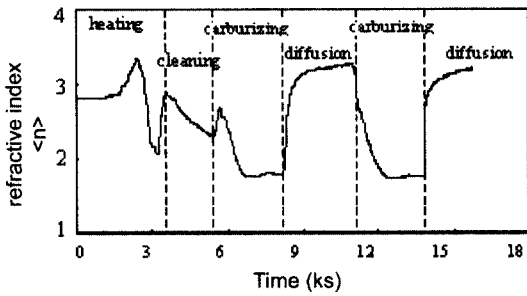


그림 6. 산업용 규모의 플라즈마 침탄로에서의 타원편광반사 측정 결과.

그림 6은 플라즈마 침탄시간에 따른 피처리재 표면의 반사지수 $\langle n \rangle$ 을 나타낸다. 1050°C까지 가열한 후에 Ar가스를 주입하면 반사지수 $\langle n \rangle$ 은 감소하였다. 이러한 경향은 스테인레스강의 산화막을 제거할 때와 같은 경향을 나타냈다. 따라서 이 단계에서는 산화막 제거에 의한 표면세정이 일어나는 것으로 보인다. 플라즈마 침

탄공정이 개시됨에 따라 $\langle n \rangle$ 값은 급격히 감소하였다. 기울기는 시간이 증가함에 따라 점차 감소하였으며 $\langle n \rangle$ 값은 일정한 값을 나타낸다. 표면에서 탄소의 확산을 증가시키기 위해 플라즈마 발생을 중지시켰다. 이때 반사지수는 침탄과정과는 다르게 급격히 증가한 후 일정한 값에 이르렀다. 이러한 결과는 이미 언급한 연강의 플라즈마 침탄 및 확산 과정과 동일한 경향을 나타냈다. 따라서 반사지수가 감소하는 것은 탄소농도가 증가함을 나타내며 이후에 반사지수가 일정한 값을 갖는 것은 탄소농도가 최대치에 도달하여 안정한 상태에 도달한 것으로 추정할 수 있다. 또한 반사지수가 감소하는 것은 확산에 의해 표면에서의 탄소농도가 감소하는 것을 나타낸다.

위에 언급한 실험결과들부터 산업용 규모의 플라즈마 침탄로에서 in-situ 반사지수측정에 의해 표면탄소농도의 실시간 모니터링이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.