

반응성 스퍼터링법에서의 RF전력, 기판온도 및 가스유량비가 WC_x막의 기계적 특성에 끼치는 효과

박연규 · 이종무[†]
인하대학교 신소재공학부

Effects of RF Power, Substrate Temperature and Gas Flow Ratio on the Mechanical Properties of WC_x Films Deposited by Reactive Sputtering

Y. K. Park and C. M. Lee[†]

Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Incheon, 420-751, Korea

(2005년 8월 2일 받음, 2005년 9월 9일 최종수정본 받음)

Abstract Effects of rf power, pressure, sputtering gas composition, and substrate temperature on the deposition rate of the WC_x coatings were investigated. The effects of rf power and sputtering gas composition on the hardness and corrosion resistance of the WC_x coatings deposited by reactive sputtering were also investigated. X-ray diffraction (XRD) and Auger electron spectroscopy (AES) analyses were performed to determine the structures and compositions of the films, respectively. The hardnesses of the films were investigated using a nanoindenter, scanning electron microscopy, and a salt-spray test, respectively. The deposition rate of the films was proportional to rf power and inversely proportional to the CH₄ content of Ar/CH₄ sputtering gas. The deposition rate linearly increased with increasing chamber pressure. The hardness of the WC_x coatings increased as rf power increased. The highest hardness was obtained at a CH₄ concentration of 10 vol.% in the sputtering gas. The hardness of the WC_x film deposited under optimal conditions was found to be much higher than that of the electroplated chromium film, although the corrosion resistance of the former was slightly lower than that of the latter.

Key words tungsten carbide, sputtering, deposition rate, hardness, corrosion resistance.

1. 서 론

크롬 도금공정에서 사용하는 육가크롬이 암을 유발할 수 있다는 사실¹⁾이 알려지면서 이를 대체할 새로운 증착기술이 연구되고 있다. 이러한 공정으로는 spray법,²⁾ ion plating법,³⁾ sputtering법,⁴⁾ ion implantation법,⁵⁾ trivalent chromium plating법⁶⁾ 등 다양하며, 이 중 spray법이 가장 폭넓게 연구되고 있다. Spray법은 증착속도가 높고 공정가격이 저렴하여 전기도금법과 경쟁성이 있는 것으로 평가받고 있다. 그러나 시야각이 극히 좁기 때문에 실린더 내부구조와 같은 복잡한 형태의 표면 증착막 형성에는 취약하다. 이와는 반대로 sputtering법은 회전과 경사가 가능한 시편홀더를 사용하면 더 우수한 step coverage를 얻을 수 있는 장점이 있다. CrN, Cr₂O₃, CrC, TiN, TiC, TiCN, TiCrN, TiAlN, Al₂O₃-TiO₂, stainless steel, Fe-Cr alloy, Zn-Ni alloy 등이 크롬 전기도금법을 대체

할 경질코팅 재료들로 연구되고 있는데, WC_x (tungsten carbide) 또한 크롬 전기도금을 대체할 수 있는 경질코팅 재료중의 하나이다. 높은 경도, 내식성 등의 장점 때문에 WC 코팅막에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으나,⁷⁻¹⁰⁾ 크롬 전기도금법의 대체 재료로서의 연구는 지금까지 별로 없는 실정이다.

본 연구에서는 크롬 전기도금법의 대안으로 반응성 sputtering법을 이용하여 WC_x를 증착하는 방법에 관하여 조사하였다. rf-magnetron sputtering법은 기존의 일반적인 rf-sputtering법보다 이온화 효율이 더 좋고 증착속도가 빠르며, 증착면적이 넓고, 낮은 기판온도에서도 증착이 가능하다. 증착시 rf 파워, 압력, 스퍼터링 가스 혼합, 기판온도 등의 변수가 WC_x막에 미치는 영향에 대해 연구하였다. PVD (Physical vapor deposition)법의 가장 중요한 장점은 크롬 전기도금법보다 증착속도가 더 높다는 데에 있다. 본 연구에서는 RF 파워와 스퍼터링 가스 혼합비의 변화에 따른 WC_x 코팅막의 경도, 내식성을 중점적으로 조사하였다.

[†]E-Mail : cmlee@inha.ac.kr

2. 실험 방법

rf-magnetron sputtering법으로 WC_x 막을 증착하였다. 다이아몬드 paste와 MgO 분말을 이용하여 Steel 기판 ($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$)을 연마하고 알콜과 아세톤으로 습식 전처리한 후 질소가스로 완전히 건조시켰다. 막 증착전 기판의 경도와 표면거칠기는 각각 8.2 GPa과 5.7 nm였다. 표면의 산화막을 제거하기 위해 5분간 텅스텐 타깃을 pre-sputtering을 실시하였다.

Ar/ CH_4 혼합가스를 이용하여 텅스텐 타깃을 스퍼터링하여 $3\ \mu\text{m}$ 두께의 WC_x 막을 증착하였다. rf 파워는 100-500 W의 다양한 범위에서 실시하였으며 기판온도는 280°C 및 25°C 로 유지하였다. 또한 공정압력, 타깃과 기판사이의 거리, 기저진공도는 각각 50 mTorr, 5 cm 및 5×10^{-6} Torr였다. 스퍼터링 가스로는 Ar과 CH_4 를 사용하였으며, 가스유량은 두개의 mass flow controller (MFC)에 의해 조절하였다. 이때 CH_4 의 농도를 10, 20, 25 및 30%로 변화시켰다.

증착된 막의 두께는 Detak profilometer를 이용하여 측정하였고, AFM (atomic force microscopy)로 표면거칠기를 관찰하였다. 우선 배향성을 알아보기 위해 Cu- K_α 선의 XRD (X-ray diffraction)분석을 실시하였다. 또한 Nanoindenter (XT MTS, USA)로 경도를 측정하였다. 경도값은 0.5 mN의 하중에서 20초간 실시하여 측정하였다. 그리고 WC_x 막의 내식성을 알아보기 위해 염수분무 cabinet (ASTM B 117-73)에서 가속실험으로 진행하였다. 이때 pH 7.0의 5% NaCl용액을 분무하였으며 밀봉된 cabinet의 노출부위의 온도를 3.5°C 로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 가스 유량이 25 sccm, 공정압력이 50 mTorr

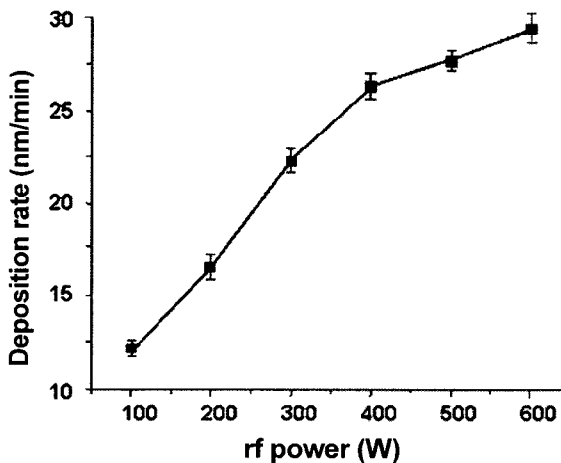


Fig. 1. Deposition rate as a function of rf power (CH_4 concentration: 20%).

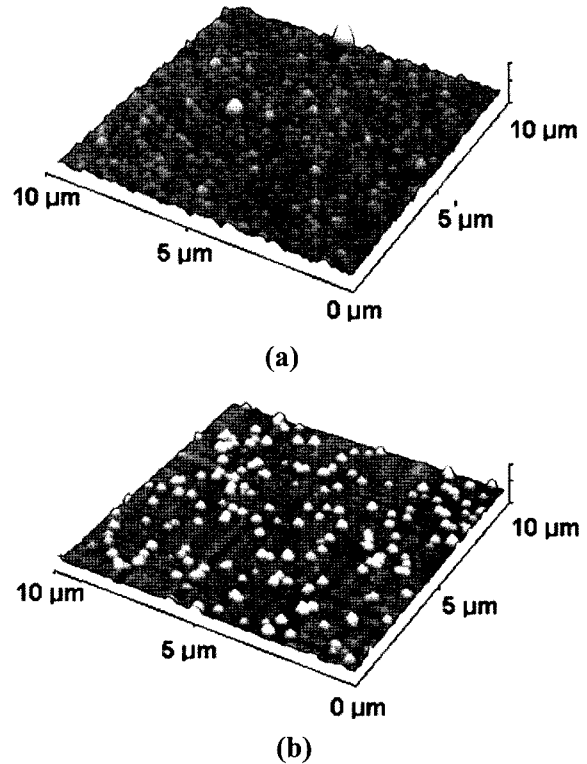


Fig. 2. Three-dimensional AFM images of WC_x films deposited (CH_4 concentration: 20%) at (a) 300 W and (b) 400 W.

일때 rf 파워에 따른 증착속도이다. 이때 분위기 중의 CH_4 가스의 농도는 20%로 유지하였다. rf 파워 구간별로 각 직선의 기울기값을 비교해 보면, 각각 1.06, 1.35, 0.90, 0.34, 0.38이다. rf 파워 400 W를 기준으로 했을 때, 400 W 이상에서 증착속도의 증가폭이 현저히 감소함을 알 수 있다. 표면거칠기는 Fig. 2에서 나타낸 것처럼 CH_4 의 농도가 20%일 때 rf 파워가 증가함에 따라 증가하였다. RMS (Root mean square) 거칠기는 300 W와 400 W에서 각각 12.9 nm, 13.7 nm로 측정되었는데, 이것은 크롬 전기도금법 (12.6 nm)으로 코팅한 WC_x 막의 표면거칠기와 비슷한 수준이다.

압력에 따른 WC_x 막의 증착속도와 탄소함량을 Fig. 3에 나타내었다. 증착속도는 압력이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 이온밀도는 압력이 증가함에 따라 증가한다. 그러나 타깃에서의 이온 current는 단순히 이온밀도에 따라 증가하지 않는데, 이는 공급된 파워(dc component)가 타깃에서 이온 current를 제한하기 때문이다. 다시 말해, 타깃전압은 전체압력이 증가함에 따라 감소하며 타깃의 sputtering 효율을 감소시키는 결과를 가져온다. 따라서 이온 current와 타깃전압의 변화가 증착속도에 끼치는 영향은 모두 사라지게 된다. 이번 실험의 경우에는 증착속도의 증가가 CH_4 가스

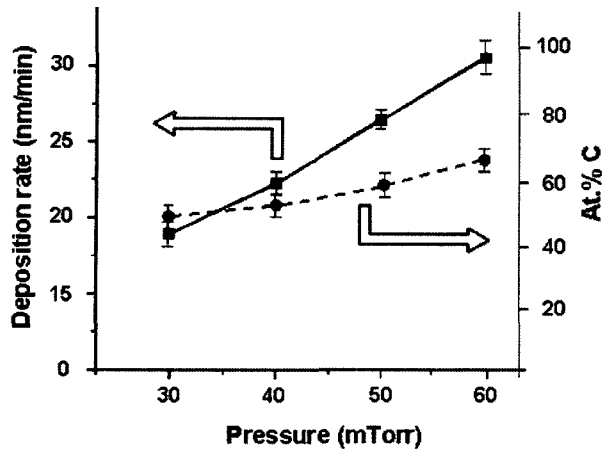


Fig. 3. Deposition rate and at.% carbon in WC_x film as functions of pressure (rf power: 400 W, CH₄ concentration: 20%).

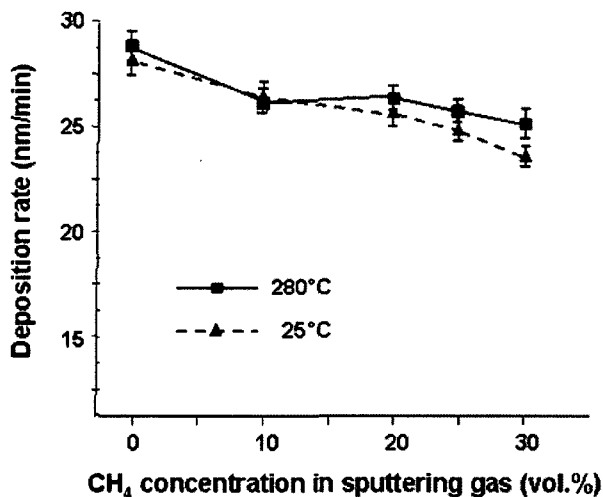


Fig. 4. Deposition rates as functions of CH₄ concentration in sputtering gas at 25°C and 280°C.

의 부분압의 변화와 관련이 있는 것으로 판단된다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 전체 가스압력이 증가함 (CH₄ 가스의 부분압도 증가)에 따라 탄소농도가 감소하는 경향을 보였다. 그러므로 증착속도의 증가는 전체압력 중 CH₄ 가스의 부분압력이 증가하기 때문이라고 할 수 있다. Sundgren 등은 TiC막 성장에 대하여 높은 부분압력에서 CVD-like 성장이 일어날 수 있다고 보고하였다.¹¹⁾ 스퍼터링법을 이용하여 WC막을 성장시키는 경우에도 높은 CH₄ 가스의 부분압력 하에서 CVD-like 성장을 보였다.

Fig. 4는 두 다른 온도에서의 rf 파워를 400 W로 고정시켰을 때 CH₄ 가스의 농도에 따른 WC_x막의 증착속도이다. 증착속도는 CH₄ 가스의 농도가 증가함에 따라 약간 감소하였다. Sputtering 가스로는 아르곤과 CH₄ 가스만을 사용하였으므로 CH₄ 가스농도의 증가는 곧 아르곤

가스농도의 감소를 의미한다. 따라서 CH₄ 가스의 농도가 증가한다면 이온화되는 아르곤 가스의 양이 줄어들게 되므로 증착속도는 낮아지게 된다. 증착속도가 낮아지는 또 다른 이유는 이른바 'poisoning 효과'¹²⁾이다. 반응성 sputtering 중 텅스텐 타겟의 표면부는 탄소와 반응하여 WC_x가 형성되는데, 이것은 타겟표면의 경도를 증가시켜 스퍼터링 속도를 낮추는 요인이 된다. 결과적으로 WC_x막의 증착속도가 감소하는 것이다. 기존 보고에 따르면, SiO₂,¹³⁾ GaAs¹⁴⁾ 및 Ge¹⁵⁾와 같은 많은 재료를 스퍼터링 증착할 경우 기판온도가 증가함에 따라 증착속도는 감소한다고 하였으나, Krikorian과 Sneed는 반응성 스퍼터링의 경우 기판온도가 증가함에 따라 증착속도도 증가한다는 입장을 보였다.¹⁵⁾ 기판온도가 증가함에 따라 반응성 가스와 타겟에서의 스퍼터되는 입자들간의 상호반응이 더욱 촉진되어 증착속도가 증가하는 것이다.

스퍼터링 가스 혼합비에 따른 WC_x막의 경도를 Fig. 5에 나타내었다. 이때 rf 파워는 400 W로 고정시켰다. CH₄ 가스의 농도가 0%일 때 증착된 WC_x막의 경도값은 17 GPa이었다. CH₄ 가스의 농도가 10%일 때는 0%일 때와 비교할 때 두 배 이상의 경도값을 나타낸다. 그러나 CH₄ 가스의 농도가 점점 증가함에 따라 경도값은 다시 감소하는 경향을 보였다. 전기도금법에 의한 크롬의 경도값은 11.6 GPa인 반면, WC_x막의 경도값의 최고치는 35 GPa임을 알 수 있다. CH₄ 가스의 농도가 10%를 넘어서면서 경도가 감소하는 것은 Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 WC_x막이 비정질화되기 때문인 것으로 보인다. Fig. 6은 CH₄ 가스의 농도가 10%일 때 다결정구조를 나타내는 β-WC_x (111) 및 (200) 피크를 볼 수 있다. CH₄ 가스의 농도가 20%일 때는 (200) 피크의 강도는 감소하였으나, 약한 (110) 피크도 관찰되었다. 25%일 때는 세 종류 피크의 강도가 모두 감소하였으며, 30%일 때는

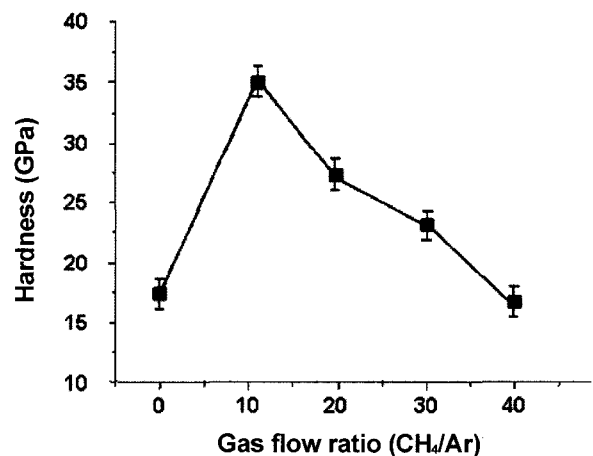


Fig. 5. Microhardnesses of films deposited at 280°C with different CH₄ concentrations in sputtering gas (rf power: 400 W).

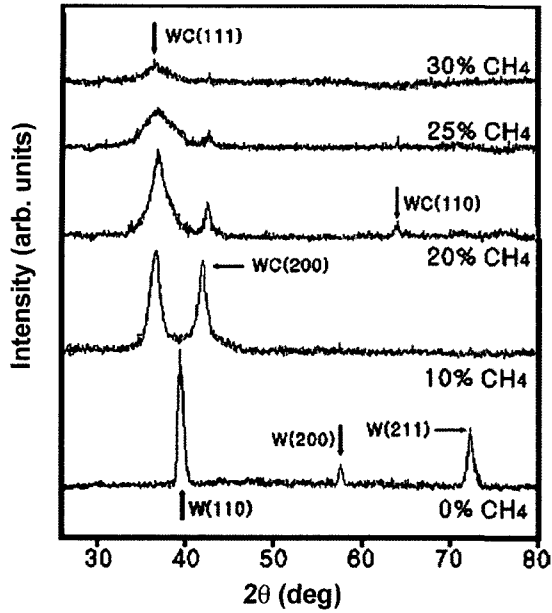


Fig. 6. X-ray diffraction spectra of films deposited at 280°C with varying CH₄ concentration (rf power: 400 W).

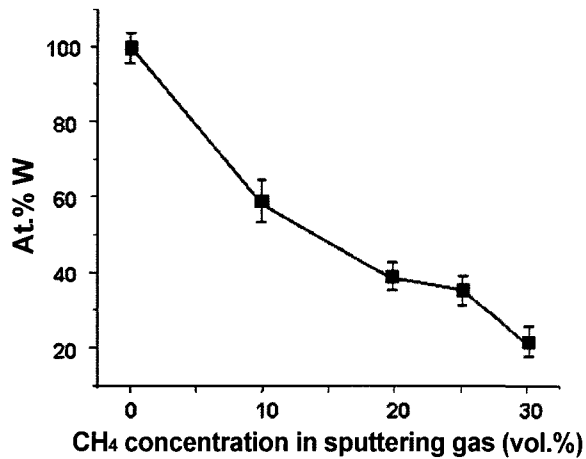


Fig. 7. Concentration of tungsten in WC_x film as a function of CH₄ concentration in sputtering gas.

약한 (111) 피크만이 관찰 되었다. 이러한 X선 회절 패턴의 변화는 CH₄ 가스의 농도가 증가함에 따라 WC_x 막의 결정구조가 비정질화되는 경향을 보이는 증거라 할 수 있다. 또한 Fig. 6은 WC의 우선배향이 (111)임을 확인시켜 준다. (111), (200) 피크의 강도를 각각 I(111)과 I(200)로 나타낼 때 CH₄ 가스의 농도가 증가함에 따라 I(111)/I(200)이 증가하는 경향을 보인다.

CH₄ 가스의 농도가 20%와 25%일 때 증착된 WC_x 막 중 텅스텐의 농도는 대략 40%(Fig. 7)였으며 이는 Esteve 등이 보고한 값과 비교적 잘 일치한다.¹⁶⁾ 그러므로 CH₄ 가스의 농도가 10%에서 증착된 WC_x 막이 가장 높은 경도값을 보인 것은 비정질화된 WC_x 막의 결정구조와 최

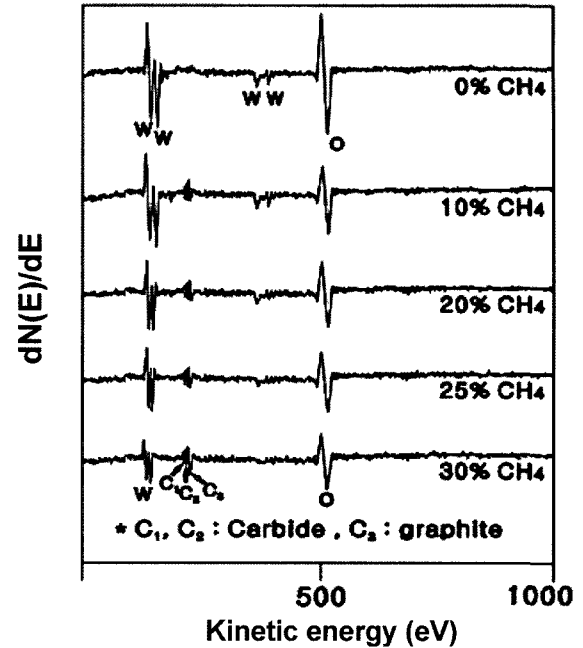


Fig. 8. AES spectra of WC_x films deposited by reactive magnetron sputtering at a depth of ~500Å from WC_x film surface.

적의 조성에서 가능한 것이다. Fig. 8은 다양한 CH₄ 가스의 농도에 따른 AES (Auger electron spectroscopy) 스펙트럼이다. CH₄ 가스의 농도가 0%일 때는 텅스텐 피크와 강한 산소 피크가 관찰되었으나 탄소 피크는 보이지 않았다. CH₄ 가스의 농도가 증가함에 따라서 위 두 피크는 감소하는 경향을 보였으며, 각각 10, 20, 25 및 30%일 때 252 eV와 260 eV에서 두 개의 작은 탄소 피크가 보였다. 그러나 30% 경우는 다른 나머지 농도의 경우와는 확연한 차이를 보였다. 30%일 때 271 eV에서는 흑연상의 존재를 입증하는 또 다른 피크가 나타났다. 이는 CH₄ 가스의 농도가 증가함에 따라 텅스텐 원자와 결합하지 않은 탄소 원자의 수가 증가하였음을 나타낸다.

염수 cabinet에서 실시한 가속부식실험 결과로부터 반응성 스퍼터링법으로 증착한 WC_x 막이 크롬 전기도금법보다 내식성이 더 우수함을 확실히 알 수 있다. CH₄ 가스의 농도가 10%일 때는 반응성 스퍼터링법으로 증착한 WC_x 막의 내식성이 최고에 이르렀다. 흰색과 적색의 녹이 각각 216과 421시간 경과 후 형성되었다. 반면 각각 242와 451시간이 경과되지 않았을 때는 전기도금법으로 만든 크롬표면에 흰색과 적색의 녹이 형성되었다. 그러므로 반응성 스퍼터링법으로 증착한 WC_x 막의 내식성은 크롬 전기도금법의 내식성과 비슷한 수준이라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 반응성 스퍼터링법으로 WC_x 막을 증착

하여 크롬 전기도금법의 대체 가능성에 관하여 조사하였다. 증착속도는 RF 파워에 비례하였고, CH₄ 가스의 함량에는 반비례하였다. 또한 압력이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 경도는 RF 파워가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고 CH₄가 10%일 때에 가장 높은 경도값을 보였는데, 이것은 전기도금에 의한 크롬막의 경도값보다 더 높은 것이다. 그러나 내식성은 크롬 전기도금법의 경우가 조금 더 높았다. 이상의 실험결과들을 종합해 볼 때, 반응성 스퍼터링 WC_x 코팅막의 스퍼터코팅법은 크롬 전기도금법을 대체할 효과적인 기술로 판단된다.

참 고 문 헌

1. B. Meyers and S. Lynn, Chromium Elimination, ASM Handbook, Surface Engineering ASM International, **5**, 925 (1994).
2. G. Irons, W. Kratochvil, M. Schroeder and C. Brock, Thermal Spray, ed. C. C. Berndt (ASM International, Ohio-USA, 1996).
3. D. Wang and T. Oki, Thin Solid Films, **185**, 219 (1990).
4. M. Pakala and R. Y. Lin, Surf. & Coat. Technol., **81**, 233 (1996).
5. A. Chen, X. Qiu, K. Sridharan, W. G. Home and R. A. Dodd, Surf. & Coat. Technol., **82**, 305 (1996).
6. G. Batis, P. Pautazopoulou and A. Routoulas, Methods and Mater, **48**, 107 (2001).
7. H. Herman and S. Sampath, Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, ed. K. H. Stern (St Edmundsbury Press, Suffolk, Great Britain, 1996).
8. B. E. Kramer and P. K. Judd, J. Vac. Sci. & Technol. A, **3**, 2439 (1985).
9. D. K. Srivastava, T. V. Tao, V. D. Vankar and K. L. Chopra, J. Vac. Sci. & Technol. A, **2**, 2161 (1984).
10. P. D. Rack, J. J. Peterson, J. Li, A. C. Geiculescu and H. J. Rack, J. Vac. Sci. & Technol. A, **19**, 62 (2001).
11. J. E. Sundgren, B. O. Johansson and S. E. Karlsson, Thin Solid Films, **105**, 353 (1983).
12. M. S. Wong and W. J. Chia, Surf. & Coat. Technol., **86/87**, 381 (1996).
13. P. D. Davidse and L. I. Maissel, J. Appl. Phys., **37**, 574 (1966).
14. P. Evans and A. J. Noreika, Phil. Mag., **13**, 717 (1966).
15. E. Krikorian and R. J. Sneed, J. Appl. Phys., **37**, 3665 (1966).
16. J. Esteve, G. Zambrano, C. Rincon, E. Martinez, H. Galindo and P. Prieto, Thin Solid Films, **373**, 282 (2000).