

## DC 및 RF 스퍼터링법으로 증착한 Cr 박막의 특성 비교

박민우 · 이종무<sup>†</sup>

인하대학교 공과대학 금속공학과

### A Comparison of the Properties of DC and RF Sputter - deposited Cr films

Minwoo Park and Chongmu Lee<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(2006년 6월 30일 접수, 2006년 6월 30일 최종수정본 접수)

**Abstract** Chromium (Cr) films were deposited on plain carbon steel sheets by DC and RF magnetron sputtering as well as by electroplating. Effects of DC or RF sputtering power on the deposition rate and properties such as, hardness, surface roughness and corrosion-resistance of the Cr films were investigated. X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed to investigate the crystal structure, surface roughness, thickness of the Cr films. Salt fog tests were used to evaluate the corrosion resistance of the samples. The deposition rate, hardness, and surface roughness of the Cr film deposited by either DC or RF sputtering increase with the increase of sputtering power but the adhesion strength is nearly independent of the sputtering power. The deposition rate, hardness, and adhesion strength of the Cr film deposited by DC sputtering are higher than those of the Cr film deposited by RF sputtering, but RF sputtering offers smoother surface and higher corrosion-resistance. The sputter-deposited Cr film is harder and has a smoother surface than the electroplated one. The sputter-deposited Cr film also has higher corrosion-resistance than the electroplated one, which may be attributed to the smoother surface of the sputter-deposited film.

**Key words** Chromium, Sputtering, Deposition rate, Hardness.

## 1. 서 론

전기도금에 의하여 코팅된 Cr층에 들어있는 6가 Cr이 암의 원인이 될 수 있음을 발견한 이래 전석코팅기술이 그 대체기술로 널리 연구되어 오고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 전석 코팅기술에는 spray,<sup>2)</sup> ion plating,<sup>3)</sup> sputtering,<sup>4)</sup> ion implantation,<sup>5)</sup> trivalent chromium plating<sup>6)</sup> 등이 있다. Spray기술은 전기도금 기술과 비교하여 증착속도가 높고 공정비용이 낮다는 점에서 매력적이다. 그러나, Spray기술은 복잡한 형상의 부품 표면에 막을 증착하는데 적합하지 않다. 예를 들어, 실린더의 안쪽 면에 코팅을 할 경우, 시야각이 극히 좁기 때문이다. Spray기술과 비교하여 스퍼터링법은 시편의 출구가 회전하거나 상하로 움직일 수 있기 때문에 더 나은 step coverage를 제공한다.

스퍼터링법에 의한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 CrN의 코팅에 관한 논문은 많이 발표되었으나 Cr 코팅에 관한 논문은 분자자들이 알기로서 편에 지나지 않는다. 그것은 스퍼터링 장비의 leakage로 인해 순수한 Cr막을 얻는 것이 어려운

반면, Cr막의 특성이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막이나 CrN막에 비해 특별히 우수하다고 말하기는 어렵기 때문이다. 그러나 6가 Cr분자를 갖고 있는 Cr 전기도금법을 대체할 PVD 코팅 기술을 개발하기 위해서는 도금된 Cr층과 유사한 특성을 가진, 모든 재료들이 조사되고 검토되어야 할 것이다. 지난 20년간 Cr 박막의 스퍼터 코팅에 관하여 발표된 주요 연구 결과를 정리하면 Table 1과 같다.

본 연구에서 우리는 Cr 전기도금법에 대한 대체 기술로 Cr스퍼터링법에 대한 조사 결과를 보고하고자 한다. Cr 박막은 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착되었다. RF나 DC 스퍼터링에 의해 증착된 Cr 박막의 증착속도, 강도, 접착력, 표면거칠기, 내식성에 대한 스퍼터링 파워의 영향을 조사하였으며 스퍼터링법으로 증착된 Cr 박막의 강도, 표면거칠기, 내식성 역시 전기도금된 Cr막들과 비교하였다.

## 2. 실험 방법

DC 및 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템과 순도 99.8%의 타겟을 사용하여 Cr박막을 증착하였다. Cr막을 증착

<sup>†</sup>E-Mail : ycmlee@inha.ac.kr

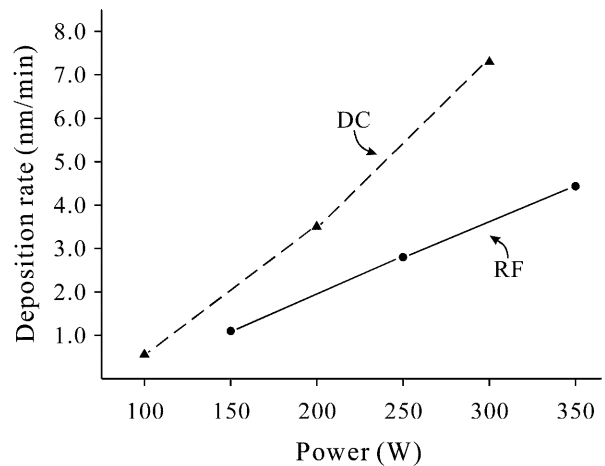
**Table 1.** Cr 박막의 스퍼터 코팅에 관한 지금까지의 주요 연구 내용

년도	연구자	Cr 스퍼터링 관련 연구 내용	참고문헌
1987	W. D. Münz 등	기관온도와 Cr막의 기계적 특성에 끼치는 효과	[7]
1989	J. A. Thornton 등	공정압력이 Cr막의 기계적 특성에 끼치는 효과	[8]
1989	H. Yamadera 등	증착되는 Cr 원자들의 입사각이 Cr막의 기계적 특성에 끼치는 효과	[9]
1995	V. Guilbaud-Massereau 등	Cr 박막의 접착특성	[10]
1994	A. Darbeida 등	전기도금된 Cr막과 스퍼터 증착된 Cr막의 내마모성 비교 연구	[11]
2001	A. Lousa 등	Cr/CrN 복합층의 기계적 특성 연구	[12]
2006	S. Maeng 등	전기도금된 Cr 박막, 스퍼터 증착된 Cr 및 Ta 박막의 내식성 연구	[13]

하기에 앞서 크기 21×21 mm의 평탄한 carbon steel 기판을 폴리싱 처리한 후, 아세톤, 메틸 및 Di-water이 혼합된 용액에 초음파 세정기를 사용하여 15분 동안 세정 처리 하였고, 질소 blow하여 건조시켰다. 스퍼터링 공정은 8 mTorr 압력의 챔버에서 실험하였다. 기관온도는 20 °C를 사용하였다. 타겟에 대한 DC와 RF 파워는 100에서 350 W까지의 범위내에서 사용하였다. 한편, Cr의 전기도금은 준비된 시편은 SEM(FESEM, Hitachi s4200), XRD(XRD, Phillips X'pert MPD)를 사용하여 측정하였다. 경도는 XP system(MTS, USA)를 사용하여 측정하였다. Cr 박막의 두께 역시 DEKTAK3 profilometer(Veeco, UK)을 사용하여 측정하였다. 또한, Cr 코팅층의 내식성 측정에는 염수분부시험을 통하여 가속부식 테스트를 행하였다. PH 7.0의 NaCl 용액을 사용하였으며 뚜껑을 닫은 후 분무통 안의 온도는 3.5°C로 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

스퍼터링 과정에 있어 진공을 뽑는 데 꽤 오랜 시간이 걸리므로 스퍼터링 공정의 속도는 전기도금 속도에 비해 떨어진다. 따라서 전기도금법의 대체기술로서 스퍼터링 기술을 개발함에 있어 중요한 요소는 펌핑 속도와 증착속도의 증가이다. 그러나 펌핑 속도는 스퍼터링 장비에 의해 결정되어지기 때문에 일단 장비가 제작되고 나면 고정되게 된다. 따라서 실제로 가장 중요한 요소는 막 증착속도이다. 경도, 표면거칠기, 내식성과 같은 박막의 물리적, 기계적 성질을 손상시키지 않는 한 스퍼터링 시스템의 하드웨어적 한계 내에서 파워를 가능한 한 높게 사용해야 한다. 모든 다른 공정 변수들 역시 증착속도를 가능한 높게 하는 방향으로 최적화 해야 한다. 스퍼터링에 의해 증착된 Cr 박막의 증착속도에 영향을 끼치는 중요한 공정 변수들에는 스퍼터링 파워, 챔버 압력, 기관 온도, Ar 가스의 유량, 기관과 타겟과의 거리 등이 있다. Fig. 1은 DC와 RF 파워가 증착속도와와의 상관관계를 나타낸다. 증착속도는 DC 및 RF 파워가 증가함에 따라 현저히 증가하는 것을 알 수 있고 DC 스퍼터링의 증



**Fig. 1.** Variation of the deposition rate of the Cr film with the sputtering power for RF and DC sputtering at a constant pressure and a constant substrate temperature.

착속도는 같은 RF 스퍼터링 보다 거의 2배 가량 높다. RF 스퍼터링의 경우 bias voltage의 빈번한 변화로 인하여 성장하고 있는 막의 일부(일반적으로 돌출부)가 지속적으로 제거되는 반면, DC 스퍼터링의 경우에는 그러한 국부적인 스퍼터 에칭 효과가 나타나지 않기 때문에 막 증착속도가 더 높은 것으로 생각된다. 일반적으로 스퍼터 타겟에 인가된 전압이 증가함에 따라 Ar 이온 에너지는 증가한다. 다시 말하면 Ar 이온 에너지가 증가함으로써 스퍼터링량도 증가한다. 즉, 음극을 때리는 Cr 입자의 수는 전류 밀도에 비례한다. 따라서 스퍼터링 파워의 2가지 요소(즉 전압, 전류) 중에서 전류는 전압보다 박막의 증착속도에 더 큰 영향을 준다.

일정한 압력과 기관 온도 하에서 RF와 DC 스퍼터링에 대한 파워에 따른 Cr 박막의 경도 변화를 Fig. 2에서 나타내었다. Cr 박막의 경도는 RF와 DC 스퍼터링 파워와 함께 증가하는 경향이 있다. 이것은 파워가 증가하여 실제로 경도가 변하는 것이 아니라 스퍼터링 파워에 따라 박막 두께와 함께 경도도 변하는 것이다. 만약 박막 두께가 너무 작다면 indenter 아래에 있는 플라스틱

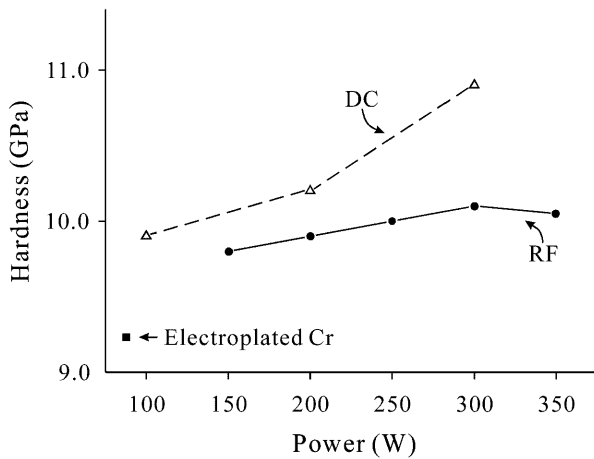


Fig. 2. Variation of the adhesion strength of the Cr film with the sputtering power for RF and DC sputtering at a constant pressure and a constant substrate temperature.

모양의 영역이 기관으로 확장될 것이기 때문에 “size effect”는 증가할 것이다. 따라서 기관 물질의 경도는 측정된 경도에 영향을 끼친다. 증착속도는 공정조건이 다른 각 샘플들에 대해 같은 Cr 박막의 두께가 얻어지도록 조절하였다. 그러나 Cr 박막의 두께 범위는 1.3 μm에서 1.7 μm이다. Paturaud<sup>4)</sup> 등의 보고에 따르면 Cr 박막의 경도는 박막의 증착속도에 비례하고 증착속도에 영향을 끼치는 가장 중요한 공정변수는 스퍼터링 파워이다. Fig. 2는 DC 스퍼터링에 의해 증착된 Cr 박막이 RF 스퍼터링에 의해 증착된 Cr막 보다 경도가 더 높음을 보여준다. 역시 RF 및 DC 스퍼터링에 의해 증착된 Cr 박막의 경도는 전기도금된 Cr 박막보다 더 높고 그것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 스퍼터링법에 의해서 증착된 박막은 전기도금법에 의한 것보다 결정립도가 훨씬 작다. 따라서 전자는 다음의 Hall-Petch 식으로부터 예측할 수 있듯이 후자보다 더 높은 경도를 가지고 있다.<sup>15)</sup>

$$H = H_0 + Kd^{-1/2}$$

H, H<sub>0</sub>, d, K는 각각 경도, 결정 고유의 경도, 결정립도이고 K의 상태에 따라 물질들은 고유한 값을 갖는다.

Cr 박막에서 역시 Ar 가스의 결합으로 설명할 수 있다. Cr 박막에 0-1 at% 정도 미량의 Ar 가스가 유입되어도 압축응력이 발생하기 때문에 격자를 뒤틀리게 하여 박막의 경도에 영향을 줄 것이다. Ar 이온이 스퍼터링에 사용되기 때문에 스퍼터링에 의해 증착된 Cr 박막이 전기도금에 의한 Cr막보다 경도가 더 높다.

스퍼터링 중의 스퍼터링 파워와 전기도금 중에 인가된 전압에 따른 Cr 박막의 표면 거칠기 값의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며 RF 스퍼터링과 전기도금법으로 증착

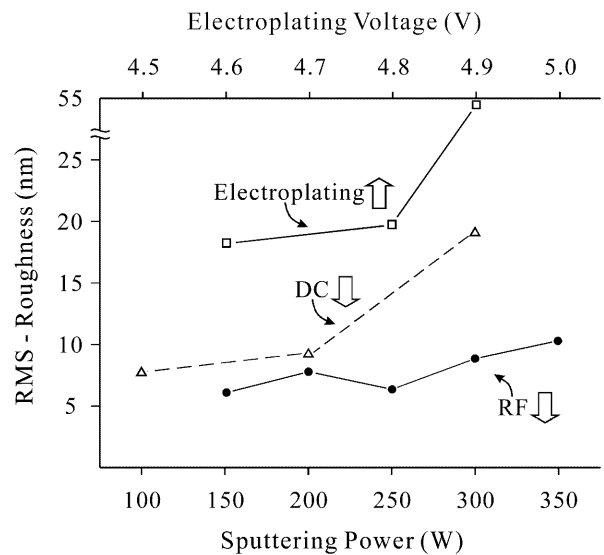
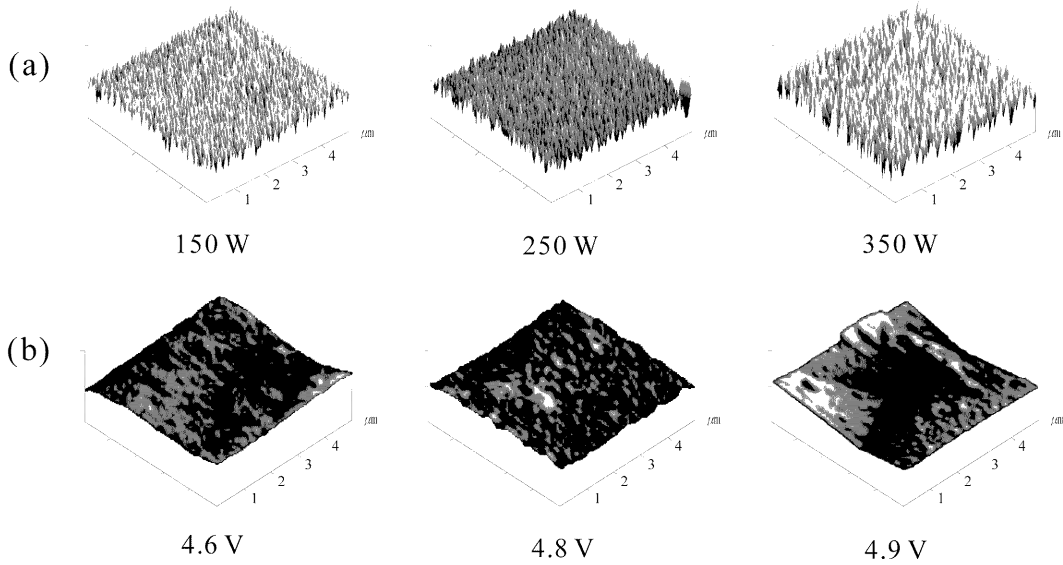


Fig. 3. Variation of the RMS-surface roughness of the Cr film with the sputtering power for RF and DC sputtering at a constant pressure and a constant substrate temperature.

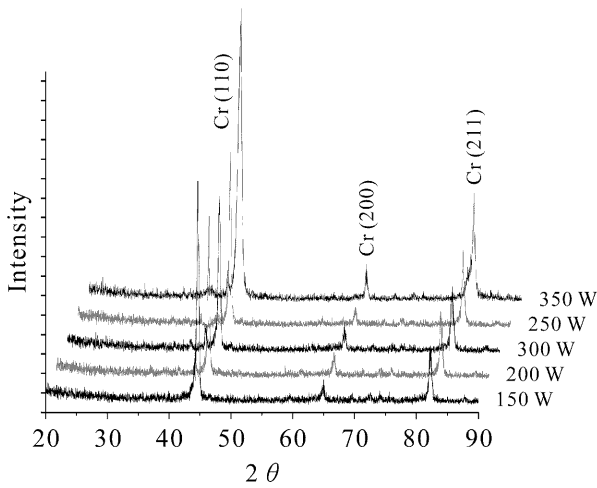
된 Cr 박막에 대한 AFM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 전기도금된 Cr 박막의 RMS 표면거칠기 값은 각각 17, 20, 54 nm로 측정되었다. 이와 대조적으로 300 W 이내의 파워 범위로 DC나 RF에 의해 증착된 Cr 박막의 RMS 표면 거칠기 값은 20 nm이다. 스퍼터로 증착된 Cr 박막은 전기도금된 Cr 박막보다 더 매끄러운 표면을 갖고 있는 것으로 보인다. 같은 파워를 주었을 경우 DC 스퍼터링에 의해 증착된 Cr 박막은 RF 스퍼터링에 의해 증착된 Cr막보다 더 매끄러운 표면을 나타낸다. DC 스퍼터링의 증착된 박막의 표면거칠기 값은 200 W 보다 높은 파워의 범위에서 파워가 더 느리게 증가한다. 반면에, RF 스퍼터링법으로 증착된 Cr 막의 표면거칠기 값은 연구에 사용된 전체 파워 범위 내에서 그다지 변화하지 않았다. DC와 RF 스퍼터링 사이의 파워와 표면거칠기의 변화에 대한 차이점은 박막의 성장 모드의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. RF 스퍼터링의 경우 bias voltage의 빈번한 변화로 인하여 성장하고 있는 막의 돌출부가 지속적으로 제거되기 때문에 스퍼터링 파워를 크게 증가시켜도 표면거칠기가 증가하지 않는다. 이와 대조적으로, DC 스퍼터링의 경우에는 성장하고 있는 막의 돌출부가 우선적으로 성장하므로 성장속도는 파워의 증가에 따라 가속된다.

Fig. 5에 공정조건이 다른 RF 파워로 증착된 Cr 박막에 대한 XRD 스펙트럼을 나타내었다. XRD 패턴은 스퍼터링 파워가 bcc 구조를 갖는 박막의 결정 구조에 큰 영향을 끼치지 않는다는 것을 나타낸다.

철 원자는 원자 크기의 차이로 인해 철 산화물 분자와 결합력을 갖지 않으므로 강철은 쉽게 부식된다. 대조

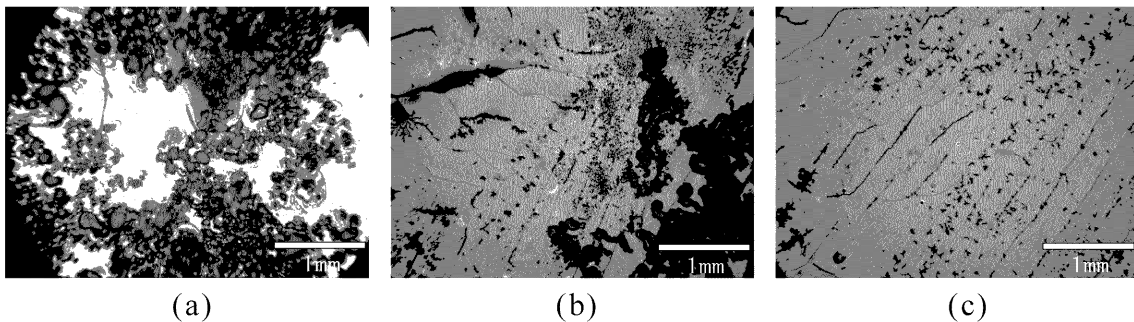


**Fig. 4.** The AFM images of (a) the Cr films deposited by RF magnetron sputtering at different RF powers and (b) the electroplated Cr films deposited at different applied voltages.

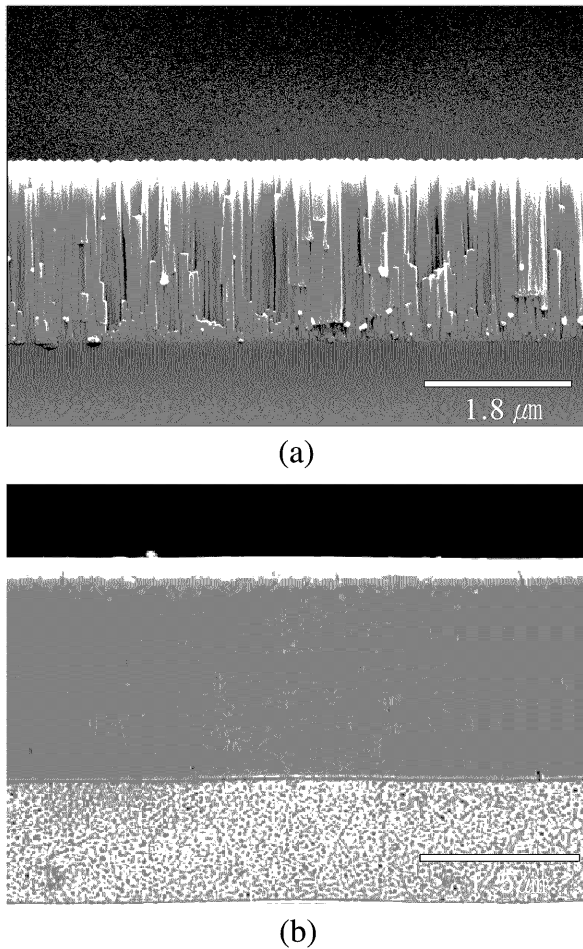


**Fig. 5.** The XRD spectra for the Cr films deposited by magnetron sputtering either DC or RF at different sputtering powers.

적으로 Cr 원자의 경우에는 Cr 산화물 분자와 크기가 비슷하여 결속력을 가지고 있기 때문에 Cr 산화막이 안정된 표면 계층을 형성한다. Cr 코팅이 산업에 널리 사용되는 이유는 Cr의 높은 내식성 때문이다. Fig. 6은 7시간 동안 염수분무시험한 후 Cr 박막을 광학 현미경으로 본 것이다. 전기도금법에 의해 증착된 Cr 박막은 스퍼터링법에 의해 증착된 박막보다 더 많이 부식된다. 이것은 거친 표면에 갈바닉 전지를 형성할 확률이 더 높기 때문에 후자보다 전자의 표면거칠기가 더 높은 데에 기인하는 것으로 생각된다. RF 스퍼터링법에 의해 증착된 것과 비교할 때 DC 스퍼터링법에 의해 증착된 Cr 박막의 부식이 더 심한데, 이것은 전자의 표면거칠기가 더 심한데 기인한다. Fig. 7의 a와 b는 각각 스퍼터와 전기도금법에 의한 Cr 박막의 단면 SEM 사진을 나타낸다. 두 종류 박막의 가장 중요한 차이점은 스퍼터법으로 증착된 Cr 박막은 columnar 구조를 갖는데 반해, 전기도



**Fig. 6.** The optical plan-view micrographs of the Cr films after the salt-spray test for 7 hrs. (a) an electroplated Cr film, (b) a Cr film deposited by DC sputtering and (c) a Cr film deposited by RF sputtering



**Fig. 7.** The cross-sectional view scanning electron micrographs of (a) sputter-deposited and (b) electroplated Cr films on plain carbon steel sheets.

금된 박막은 equiaxed 구조를 갖고 있다는 것이다. 이 columnar 구조는 스퍼터로 증착된 박막의 특성을 나타내고 있는 것으로 보인다. Spray나 electroless plating과 같은 다른 PVD 테크닉에 의해서 증착된 박막은 전기도금된 Cr 박막처럼 equiaxed 구조를 갖는다. Columnar 구조의 장점과 단점은 박막의 용도와 박막 재료가 단일성분계나 다성분계이나에 따라 달라진다. 합금과 화합물 같은 경우 columnar를 따라서 불순물의 편석이 일어나기 때문에 columnar 구조가 적합하지 않다. 그러나 스퍼터로 증착된 Cr 박막과 같은 단결정의 경우 columnar 구조는 특별히 나쁜 영향을 주는 것으로 생각되지 않는다. 광학 재료 및 자성재료 분야의 경우에는 columnar 구조의 이방성을 효과적으로 이용할 수 있다. 그러나 columnar 구조가 박막의 기계적 특성에 어떤 영향을 주는가에 대해서는 아직 잘 알려지지 않다. 아마 기관에 대한 박막의 접착력에 좋은 영향을 줄지도 모른다.

## 4. 결 론

DC 스퍼터링법에 의해 증착된 Cr 박막의 증착속도와 경도는 RF 스퍼터링에 의해 증착된 Cr 박막보다 더 높다. 그러나 RF 스퍼터링법에 의한 Cr막은 매끄러운 표면과 높은 내식성을 나타낸다. 스퍼터링법에 의해 증착된 Cr 박막은 전기도금법에 의한 것보다 더 강한 경도와 더 매끈한 표면을 갖고 있다. 스퍼터링법에 의해 증착된 Cr 박막 역시 전기도금법에 의한 것보다 더 높은 내식성을 갖는다. 따라서 장비 제작시 스퍼터 파워의 상한을 높이고 스퍼터 공정시 공정매개변수를 조절함으로써 증착속도를 최대화 한다면, Cr 스퍼터링법은 Cr 도금법의 유력한 대체기술이 될 수 있을 것이다.

## 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, in: Thermal Spray by 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. Horne, R. A. Dodd, A. H. Hamdi, A. A. Elmoursi, G. W. Malaczynski, J. R. Conrad. Surf. & Coat. Technol., **82**, 305 (1996).
6. G. Batis, P. Pautazopoulou and A. Routoulas, Anticorrosion Methods and Materials, **48**, 107 (2001).
7. W. D. Münz and J. Gobel, Surface Engineering, **3**(1) (1987).
8. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, Thin Solid Films, 171 (1989).
9. H. Yamadera and Y. Taga, Appl. Phys. Lett., **55**, 1080 (1989).
10. V. Guilbaud-Massereau, A. Celerier and J. Machet, Thin Solid Films, 258 (1995).
11. A. Darbeida, J. von Stebut, M. Barthole, P. Belliard, L. Lelait and G. Zacharie, Surface and Coatings Technology, 68 (1994).
12. A. Lousa, J. Romero, E. Martinez, J. Esteve, F. Montala and L. Carreras, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001).
13. S. Maeng, L. Axe, T. A. Tyson and P. Cote, Surface and Coatings Technology, 200 (2006).
14. C. Paturaud, G. Farges, M. C. Sainte Catherine, J. Machet, Thin Solid Films, **128**, 21 (1985).
15. C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials", London : Prentice-Hall, Inc., 1973, P.267
16. H. Skulev, S. Malinov, P.A.M Basheer and W. Sha, Surface and Coatings Technology, **185**, 2004, 18-29
17. H. Skulev, S. Malinov, W. Sha, P.A.M. Basheer, Surface and Coatings Technology, **197**, 177-84 (2005).
18. K.G. Keong, W. Sha and S. Malinov, journal of Alloys and