

공학석사 학위논문

이온빔 보조 마그네트론 스퍼터법으로 증착한
금형보호막의 특성 향상 연구

A Study on the Improvement of Characteristic Properties of
Protective Layers Prepared by Ion Beam Assisted
Magnetron Sputtering Method

지도교수 이 병 우

2007년 8월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

최 종 원

공학석사 학위논문

이온빔 보조 마그네트론 스퍼터법으로 증착한
금형보호막의 특성 향상 연구

A Study on the Improvement of Characteristic Properties of
Protective Layers Prepared by Ion Beam Assisted
Magnetron Sputtering Method

지도교수 이 병 우

2007년 8월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

최 종 원

本 論 文 을 崔 鍾 元 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

주 심 문 경 만 (인)

위 원 최 일 동 (인)

위 원 이 병 우 (인)

2007년 8월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

최 종 원

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2.1 금형의 표면처리 기술	3
2.1.1 화학 기상 증착(CVD)	3
2.1.2 물리 기상 증착(PVD)	3
2.2 확산방지막의 개요	7
2.2.1 확산방지막의 종류 및 특성	7
2.2.2 CrN 박막	7
2.2.3 귀금속 재료의 특성	10
2.3 박막 증착의 원리	12
2.3.1 스퍼터링에 의한 박막 합성	14
2.3.2 스퍼터링 시 공정변수의 영향	16
2.3.3 비평형 마그네트론 스퍼터링의 원리	18
2.4 이온빔	21
2.4.1 엔드홀 이온건	21
2.4.2 이온빔 중성화	23
2.4.3 이온빔 전류 측정	24
2.5 이온빔 보조 증착	26
제 3 장 실험 방법	29
3.1 실험 장치	29
3.2 시편의 제작	29
3.3 금형보호막 증착	32
3.3.1 확산방지막이 적용된 금형보호막 증착 공정	32
3.3.2 합금원소 조성변화에 따른 금형보호막 증착	35
3.4 시편의 분석	37
제 4 장 실험 결과 및 고찰	39

4.1 확산방지막을 적용한 금형보호막의 특성	39
4.1.1 고온 열안정성 특성 평가	39
4.1.2 기계적 특성 평가	51
4.2 조성변화에 따른 금형보호막의 특성	55
4.2.1 스퍼터 파워 비율에 따른 증착막의 조성	55
4.2.2 조성변화에 따른 금형보호막의 표면 거칠기	57
4.2.3 조성변화에 따른 금형보호막의 열화학적 안정성	57
4.2.4 조성변화에 따른 금형보호막의 기계적 특성	64
 제 5 장 결론	 69
 참고문헌	 71

A Study on the Improvement of Characteristic Properties of Protective Layers Prepared by Ion Beam Assisted Magnetron Sputtering Method

Jong-Won Choi

Dept. of Materials Engineering, Graduate School of Korea
Maritime University, Busan 606-791, Korea

ABSTRACT

Iridium-based noble metal films, which show a relatively high oxidation resistance and high melting temperature, have been widely investigated as glass mold coatings due to its excellent reliability and performance in long-term high temperature usage. Recently, there has been an increasing interest in improving oxidation resistance and mechanical properties by the application for diffusion barrier layer and change of the alloy element content.

In this work, we investigated the thermal stability and mechanical properties of the Ir-based films prepared by ion beam assisted magnetron sputtering method. The microstructures and surface morphology were analyzed by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy. Auger depth profiling is used to examine chemical composition variation with the samples annealed at high temperatures. Ball on disc type wear test was used to examine wear amount with respect to alloy element contents. The micro hardness test has been also utilized to take the mechanical properties of the samples.

In summary, two different sets of Ir based films(Ir-Re/Cr/Sub., Ir-Re/CrN/Cr/Sub.) were successfully deposited by ion beam assisted

magnetron sputtering method. The Ir-Re/CrN/Cr sample showed more oxidation resistance than the Ir-Re/Cr sample, but higher than 500°C, both Ir-Re/Cr and Ir-Re/CrN/Cr samples were formed oxide phase, such as chromium oxide. Hardness values of the two different sets of Ir based films were decreased with increasing annealing temperature, while the values of the Ir-Re/CrN/Cr films were higher than these of Ir-Re/Cr films under high temperature conditions. Moreover, wear resistance are much improved with application for CrN barrier layer.

The mechanical properties of the Ir-based films by the change of the alloy element content show that the hardness value is decreased with Re contents under high temperature conditions. This must have been due to increasing structural defects by the volatilization of Re_2O_7 . But wear resistance improved with increasing Re content at room temperature.

제 1 장 서론

근래, 광학 렌즈의 광학 기능면은 내과 시술용의 내시경에 사용되는 소구경 렌즈에서부터 천체 망원경에 사용되는 대구경 렌즈에 이르기까지 보다 정확하고 선명한 상을 얻기 위하여 고품질 렌즈의 재료 기술, 설계 기술 및 가공 기술 등의 분야에서 다양한 연구가 수행되고 있다. 이러한 광학 렌즈에서 요구되는 가장 중요한 기능은 실물과 동일한 고품질의 형상을 구현하는 광학적 역할이다. 따라서 대부분의 광학계는 수차의 보정을 포함하여 고기능, 고품질 광학계의 필요성과 소형화 및 경량화의 추세로 인하여 구면 렌즈 광학계에서 비구면 렌즈 광학계로 변화되고 있다.

비구면 렌즈(aspherical lens)는 보통 일반적인 구면 렌즈 몇 장에 한 장 꼴로 사용되는데, 비구면 렌즈를 사용하면 중심부와 주변부의 초점 위치가 달라지는 구면 수차를 줄일 수 있어 초점 집광 성능이 향상되므로 구면 렌즈 보다 선명한 상을 얻을 수 있게 된다. 이러한 비구면 렌즈의 발달은 광학적 해상도 증가에 따른 구면 렌즈 매수의 증가로 두꺼워지는 카메라의 부피를 줄일 수 있어 카메라의 소형화를 구현할 수 있게 하였고, 또한 프로젝션용 광학계나 ODD(optical disk drive)용 레이저를 이용하는 광학계에서 구면 렌즈로는 실현 불가능한 성능적 한계를 뛰어넘을 수 있게 하였다. 그리고 유리 소재를 이용한 비구면 렌즈의 경우 플라스틱 소재를 사용한 비구면 렌즈보다 무겁고 단가가 높은 단점이 있지만, 넓은 범위에서 다양한 굴절율을 가진 재료를 선택할 수 있기 때문에 설계의 자유도도 높일 수 있는 장점이 있어 고화소의 영상을 필요로 하는 현대 광기술 산업에 필수적으로 사용되고 있다.

이러한 비구면 광학 유리 렌즈는 기존의 광학 렌즈 제조 방법인 광학 연마법으로는 다중 반경에 의한 연삭 공정의 어려움으로 가공성 및 양산성에서 뒤떨어지기 때문에 직접 프레스 성형법이 개발·이용되고 있다. GMP라 불리는 직접 프레스 성형법은 glass mold press의 약자로 미리 원하는 면 품질 및 면 정밀도를 완성한 비구면 금형의 성형면상에서 광학 유리의 고상물을 가열, 또는 미리 가열하고 있는 유리의 고상물을 싣고 그 위에서 프레스 성형하는 방법으로써, 프레스 성형 후, 연마 또는 세척 공정을 필요로 하지 않고 광학 렌즈를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 일반적인 광학 유리 렌즈의 성형 방법에서는 프레스 성형 후 얻어진 렌즈의 상 형성 성질이 손상되지 않을 정도의 우수

한 전사성이 얻어지지 않으면 안되며, 또한 렌즈의 양산성을 고려하여 높은 성형 온도에서 금형과 유리의 이형성이 좋고 짧은 성형 시간으로 생산할 수 있는 물성의 금형이 요구된다.

고가의 금형 수명 향상과 유지·보수 주기 연장 효과로 생산성을 높일 수 있는 방안으로 금형 표면에 금형과의 밀착력이 우수하고, 유리 소재와의 이형성이 좋은 물질을 금형 보호막으로 적용하는 기술이 점차 발전되고 있으며, 이러한 금형 보호막으로 외국의 여러 업체들은 TiN, TiC, TiCN 등과 같은 티타늄 합금막이나, 내열성 재료인 SiC 및 Si₃N₄ 박막, 고경도와 높은 내마모 특성을 지닌 크롬 합금 박막, 또는 윤활성과 이형성이 우수한 DLC(diamond like carbon) 박막을 사용하기도 하고, 이리듐(Ir), 백금(Pt), 레늄(Re), 루테튬(Ru) 등의 높은 용점과 분위기 가스와의 반응성이 작은 귀금속을 주성분으로 하여 금형 보호막으로 사용하기도 한다.

따라서 본 연구에서는 이온빔 보조 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 귀금속을 주성분으로 한 Ir-Re 2원계 합금 금형보호막을 제작한 후 그 특성을 평가하였다. 그리고 성형 시 문제점으로 제기되고 있는 고온·고압 조건에서 분위기 가스와의 화학적 반응에 의한 변질 또는 중간층 및 모재 원자의 외부확산으로 인한 보호막 손상 등의 열화학적 반응에 대한 개선방안으로 중간층과 보호막 사이에 경질 중간층을 적용하여 고온에서의 확산방지막 특성에 대해 연구하였다. 또한 기존의 합금타겟이 아닌 이리듐, 레늄 각각의 개별적인 타겟을 이용하여 스퍼터 파워 비율에 따른 증착막의 조성제어와 합금 원소 레늄의 조성 변화에 따른 열화학적 특성 및 기계적 특성을 연구하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 금형의 표면처리 기술

금형을 대상으로 한 표면처리법에서는 모재의 표면경화정도에 따라 질화, 쇼트피닝(shot-peening), 침탄처리 및 이온주입 등 모재자체를 경화시켜 처리하는 방법과 화학 기상 증착(CVD), 물리 기상 증착(PVD) 및 습식 도금 등과 같이 모재표면에 피막을 증착시키는 방법으로 대별된다. 특히 피막을 증착시키는 경우 피막의 종류에 따라 내마모성, 내열성, 내식성 및 윤활성 등의 차이가 있고, 금형도 사용상황, 손상상황 등에 대하여 여러 가지 형태가 있기 때문에 적절한 코팅방법과 피막 종류의 선정이 금형 수명에 중요하게 영향을 끼친다. 금형 표면의 피막 형성에 의한 표면처리 방법을 Fig. 1에 나타내었으며, 건식법에 의한 표면처리 기술에 대한 특징은 다음과 같다.

2.1.1 화학 기상 증착(CVD)

화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)은 박막을 구성하는 전구체(precursor)를 기체 상태로 생성 또는 구성원소가 되는 화합물가스(유기 금속 등)를 열 또는 플라즈마 분해에 의해 기판상에 석출하는 방법이다. 물리 기상 증착(PVD)에서는 막 구성원소의 수송을 운동에너지로 공급하므로 고진공 하에서 공정이 이루어져야 하지만, CVD에서는 기본적으로 확산 수송이므로 저진공 또는 상압에서도 가능하다. CVD의 특징은 막의 밀착성 및 via hole의 filling 특성이 일반적으로 PVD보다 좋고, 장치 가격이 저가이다. 또한 열평형 process(plasma CVD는 제외) 이므로 결정성장도 용이하고, 대면적에 균질한 박막의 제작이 가능한 장점이 있다.

2.1.2 물리 기상 증착(PVD)

물리 기상 증착(physical vapor deposition, PVD)은 박막 구성원자의 증발, 기판 표면으로 운송, 표면에서의 흡착-응집 과정에 의한 증착 공정이다. 증발 수단으로는 boat 가열 증발, 전자빔 증발, 스퍼터링, 아크 방전등이 이용되며 CVD에 비해 저온에서도 밀착력이 높은 박막 형성이 가능하다. 각종 질화물 및

탄화물도 코팅이 가능하며 매우 미세한 결정립 피막을 형성할 수 있고 두께 조절이 용이한 장점이 있다. 금형 표면 처리에 사용되는 PVD 코팅 박막 및 공정 에 대한 일례를 Table 1에 나타내었다.

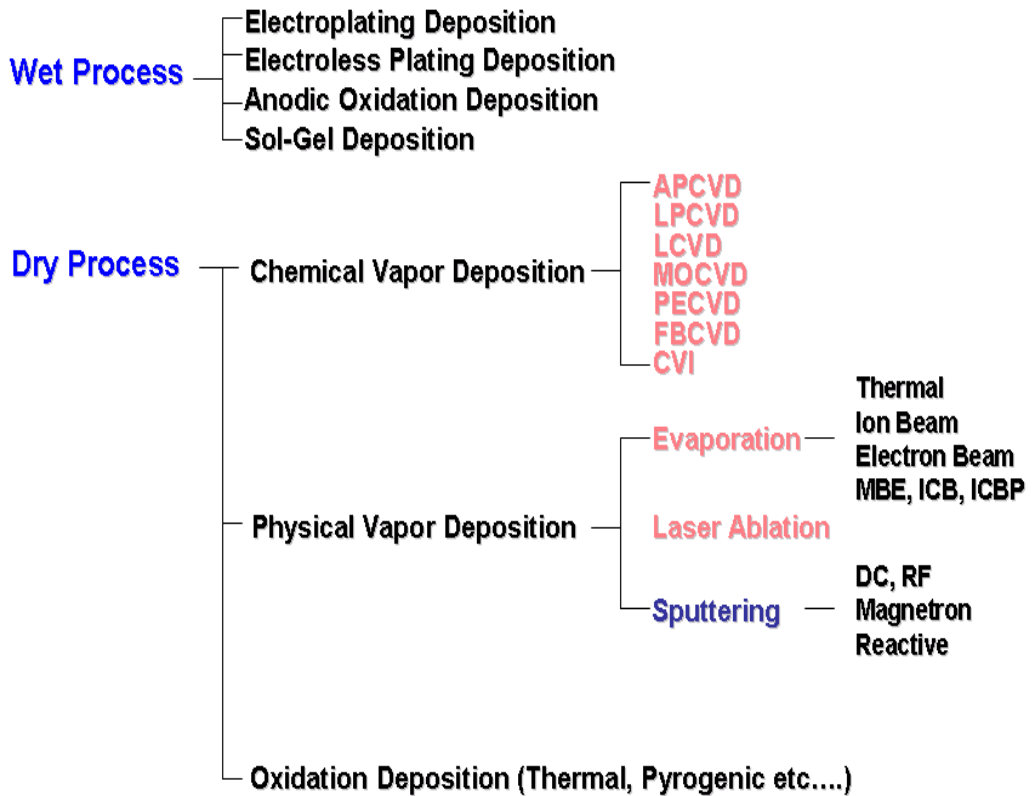


Fig. 1. Classification of techniques for surface treatment.

Table 1. Properties of coating materials for protecting films.

	TiN	CrN	TiAlN	DLC
Hardness (Hv)	1800-2200	1800-2000	2700	1400-8000
Coefficient of Friction	0.6	0.25	0.7	0.15
Oxidation Temperature (°C)	550	700	700	350
Color	gold-yellow	silver-grey	reddish-brown	black
Application	wear resistance /decoration	oxidation resistance /lubrication	wear resistance	wear and chemical resistance
Coating Process	Sputter/Arc	Sputter/Arc	Sputter/Arc	PECVD/Arc /Ion beam

2.2 확산방지막의 개요

2.2.1 확산방지막의 종류 및 특성

확산방지막(diffusion barrier)이란 접촉되고 있는 두 재료 사이에서 상호간의 금속학적 반응을 억제하기 위해 사용되는 박막이다. 이러한 확산방지막은 반도체 제조 공정 시 야기되는 고온에서의 배선재료 원자 확산을 방지하기 위해 활발히 연구되고 있으며, 또한 각종 금형 보호막의 내산화성 및 내부식성 향상을 위해 적용되고 있다.

확산방지막을 그 결정 구조에 따라 분류하면 다결정 박막과 비정질 박막으로 크게 나눌 수 있다. 다결정 확산방지막은 Ti, Ta, W 등의 전이금속이나 그 질화물들이 많이 연구되어 왔으며, Ti, Cr, Ni 등의 금속보다는 Ta, W, Mo 등의 refractory metal 또는 그 질화물이 더 우수한 특성을 갖는다고 보고되었다 [1]. 그러나 다결정 박막을 확산방지막으로 사용할 경우, 결정격자를 통한 확산보다는 입계나 dislocation 같은 결함을 통한 확산에 의해 확산방지막이 파괴되는 것으로 알려져 있다. 다결정 확산방지막에서의 이러한 입계 확산을 막아 주기 위해 입계를 산소나 질소와 같은 불순물로 메운 'stuffed barrier'도 연구되어 보다 향상된 확산 방지 특성이 보고되어 왔으며[2], 입계가 없는 비정질 구조의 확산방지막들도 최근 활발히 연구되어 TiN 등의 다결정 박막보다 더 우수한 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다[2-10]. 현재까지 연구된 비정질 확산방지막으로는 Ir-Ta[11], Ir-Zr[12] 등의 금속 합금류, Mo-Si[3], W-Si[3,13], Ta-Si[10] 등의 금속과 Si의 혼합물, W-N[14], Ta-N[15] 등의 금속과 질소의 혼합물, 그리고 Ti-Si-N[4], Ta-Si-N[8], W-Si-N[3] 등의 삼원계 비정질 박막들이 있다.

2.2.2 CrN 박막

1991년 이후 금형 및 기계부품의 표면을 보호하고 Al 또는 Al 합금 다이캐스팅에서 용탕에 의한 접촉으로 발생하는 응착마모를 피하기 위해 연구개발 되어진 CrN 박막은 높은 산화 개시 온도(약 700°C 이상), 낮은 마찰계수, 낮은 부식전류밀도, Hv ~2300의 특성을 지닌 고내식성, 고경도 내열피막이다. 특히, 미세조직이 치밀하고[16-18], 화학적인 안정성이 높아[19] 부식환경 하에서의 내식특성이 뛰어나며[20,21], 박막이 높은 경도를 유지하면서 우수한 인성을

지녀 낮은 마찰계수[16,18]를 나타낼 뿐만 아니라, 박막 내 잔류응력이 작아 [22] 박막의 두께를 증가시킬 수 있는 장점을 지니고 있다. 이러한 특징으로 Ti-46.7Al-1.9W-0.5Si 기판과 보호막으로 사용된 TiAlN 박막 사이에 CrN 박막을 확산방지막으로 적용하여 H₂/H₂S/H₂O 분위기에서 내부식성이 향상된 연구결과가 보고되었다[23]. CrN 박막의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Physical properties of CrN thin film.

Crystal structure	fcc
Microstructure	non-columnar equiaxially grained structure
Modulus of elasticity[GPa]	400
Knoop microhardness - 200 g Load, [HK]	3000-3500
Coefficient of friction	
- Diesel fuel lubricated	0.09-0.12
- Dry nitrogen	0.18-0.22
Surface roughness, Ra [nm]	40-70
Coating wear rate - Ball on disk test, 100 g 440C steel ball, [mm ³ /N·m]	2×10^{-6} - 6.7×10^{-8}
Coefficient of thermal expansion [$\times 10^{-6}$ /K]	2.3 [20-800°C] 7.5 [850-1040°C]
Scratch Test Critical Load [N]	115-120

2.2.3 귀금속 재료의 특성

금형 및 각종 기계부품 등의 보호막으로 TiN, TiC, TiCN, TiAlN과 같은 티타늄 합금 박막이나, 내열성 재료인 SiC 및 Si₃N₄ 박막, 윤활막으로 많이 사용되는 다이아몬드상 카본 박막(diamond like carbon film : DLC)을 코팅하여 사용하기도 하고, 이리듐(Ir), 백금(Pt), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 루테튬(Ru) 등의 귀금속을 주성분으로 하는 얇은 막을 코팅한 성형용 금형을 사용하기도 한다. 그러나 nitride, carbide, silicide에 의한 세라믹 경질 박막은 높은 경도와 뛰어난 내식성의 특징을 가지고 있지만, 고온에서 세라믹 코팅층-금속 모재간의 열팽창계수의 차이로 인한 박리 및 제조상의 어려움 등으로 문제점이 제기되고 있다. 따라서 높은 용점과 강도의 특성을 지니며 내식성이 뛰어난 귀금속 재료 및 귀금속 합금 등을 이용한 보호막 코팅에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

귀금속 재료중의 하나인 이리듐(Ir)은 백금족 원소의 하나이며 높은 용점(2440℃)을 가지고 산에 대한 저항성이 매우 강한 금속이다. 단단하지만 깨지기 쉽고 가공성이 없으며 공기 중에는 약 800℃에서 산화하기 시작한다. 이리듐의 취성적인 구조적 성질은 제2의 원소첨가를 통한 합금화로 개선될 수 있으며 백금(Pt), 오스뮴(Os), 레늄(Re) 등과 합금을 이룬다. 레늄(Re)은 망간족 원소의 하나로 화학적 성질은 망간(Mn)과 비슷하나, 금속으로서의 성질은 고유저항을 제외하고는 텅스텐(W), 오스뮴(Os)과 비슷하다. 조밀육방정구조(HCP, $c/a = 1.616$)를 가진 레늄은 체심입방구조(BCC)와 면심입방구조(FCC)를 가진 변이금속 내에서의 높은 용해도를 보인다. 또한 낮은 선열팽창 계수를 가지며 금속원소에서 오스뮴(Os)에 이어 첫 번째로 낮은 마찰계수와 높은 마모저항성의 특징을 가진다. 그러나 상대적으로 열에 취약한 성질을 나타내는 레늄은 산화되기 쉬우며 가장 안전한 레늄 산화물인 Re₂O₇은 635 K 이상에서 휘발한다. 이리듐과 레늄 및 기타 귀금속 재료의 특성을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Physical and thermal properties of noble metals.

Metal	T_m °C	ρ_{25} g/cm ³	$\alpha \times 10^6$ K ⁻¹	C_p J/g K	λ W/cm K	Hardness (Hv)	Crystal structure
Ir	2447	22.5	6.4	0.131	1.47	1760	FCC
Os	3033	22.5	5.1	0.130	0.876	-	CPH
Pt	1769	21.5	8.8	0.133	0.716	549	FCC
Re	3186	20.8	6.2	0.137	0.479	2450	CPH
Ru	2334	12.1	6.4	0.238	1.17	-	CPH

T_m : Melting point in °C

ρ_{25} : Density at 25°C in g/cm³

α : Coefficient of linear expansion at 25°C in K⁻¹(the quantity listed is $10^6 \times \alpha$)

C_p : Specific heat capacity at constant pressure at 25°C in J/g K

λ : Thermal conductivity at 27°C in W/cm K

2.3 박막 증착의 원리

박막 증착이란 기판층(substrate layer)에 형성된 수 μm 이하의 두께를 갖는 것으로 독립적인 기능을 보유한 막을 열에너지나 역학적 에너지 또는 전기적 에너지를 가해 증착하려는 물질을 공간 중에서 원자·분자로 만들어 다른 장소에 결합 또는 응축 시키는 공정을 말한다.

박막 증착의 원리는 Fig. 2의 effusion cell을 이용한 기본 공정 모식도로 설명하면, 증착에 필요한 증착원은 ① T_{source} , ② P_{eq} , ③ z , ④ J_{Ω} 와 같은 요소로 소스의 특성을 제어하며, ⑤ λ 는 진공 챔버의 상태, 즉 주위 환경을 말하며, ⑥ j_i , ⑦ j_c , ⑧ v_D 는 기판에 응착되는 박막의 증착 환경을 제어하는 요소이다. 박막의 증착에 있어, 기판에 도달하는 입자는 기판의 상태 및 플라즈마 상태에 따라 다양한 형태의 결정구조를 가지게 할 수 있다. Fig. 3은 가장 단순한 박막 형성 기구이다. 이 기구를 통하여, 기판 및 챔버의 환경을 제어하면, Fig. 4와 같은 여러 가지 결정 형태를 가지는 박막을 증착할 수 있다.

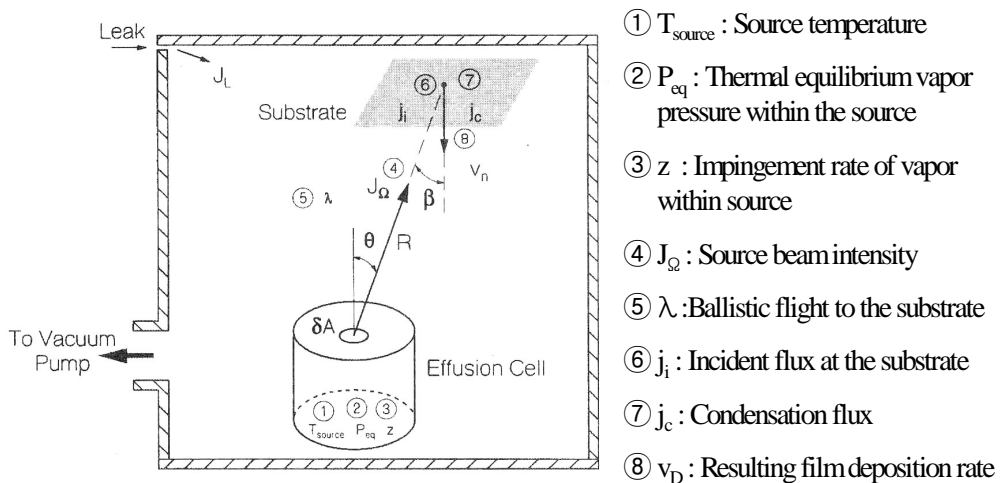


Fig. 2. Vapor deposition of a thin film. An illustration of the chain of concepts and principles leading from the temperature of an evaporation source to the film deposition rate.

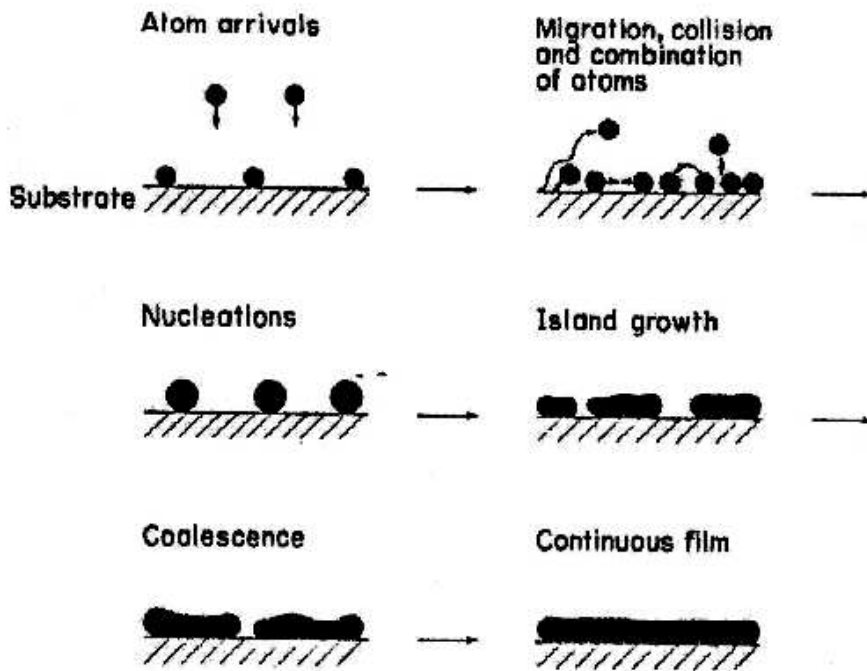


Fig. 3. Basic modes of thin film growth.

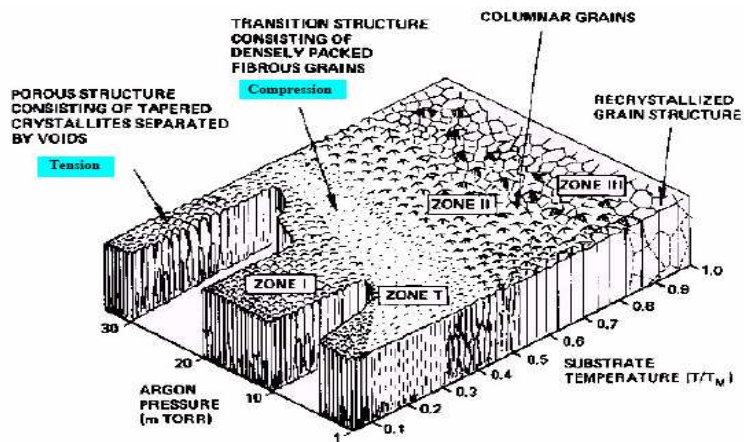


Fig. 4. Schematic representation of the influence of substrate temperature and argon working pressure on the structure of metal films deposited by sputtering.

2.3.1 스퍼터링법에 의한 박막 합성

스퍼터링이란 고 에너지를 갖는 입자(주로 이온들)를 타겟 표면에 충돌시킬 때 타겟 입자들이 고 에너지 입자와의 운동량 교환으로 물질 밖으로 튀어나오는 현상이다. 이 때 금속 타겟과 이온들 사이에는 여러 가지 현상들이 일어난다. Fig. 5는 타겟 표면과 이온들 사이의 상호작용을 간략하게 도식한 것이다. 그림에서 보듯이 가격하는 양이온의 운동에너지가 타겟 표면에 존재하는 원자들의 결합에너지보다 크면, 타겟 원자들은 방출되어 기판위에 증착된다.

스퍼터링 현상을 이용한 박막제조 방법을 간략히 요약하면 다음과 같다. 먼저 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-7}$ Torr의 진공도로 배기시킨 후, 불활성 가스인 Ar 가스를 주입하여 1~100 mTorr의 압력을 유지하면서 타겟과 기판사이에 전기적 방전(glow discharge)을 일으켜 플라즈마를 발생시킨다. 타겟에는 음전위가 인가되므로 플라즈마의 양이온 등이 타겟 표면에 충돌하게 되고, 이 때 타겟으로부터 튀어나온 입자(원자 혹은 분자)들이 기판 표면으로 이동함으로써 증착이 이루어진다.

스퍼터 증착에 의한 박막의 구조는 성막 조건에 따라 다공성(porous)구조, 조밀(dense)구조, 주상정(columnar)구조, 조대(coarse)구조 등의 다양한 형태로 나타난다. 그리고 조성 또는 성막 조건에 따라 다결정 또는 비정질로 형성될 수 있는데, 특히 기판온도가 낮아 기판에 도달하는 원자의 이동성이 작을 경우 주상정의 비정질 박막 형성이 용이하다.

그러나 스퍼터 증착에 의한 합금 박막은 형성되는 박막의 조성과 타겟의 조성이 일치하지 않는 경우도 있다. 이는 합금 구성원소의 원자량 차이에 따라 고유 스퍼터 일드(sputter yield)가 다르기 때문이다. 천이금속과 metalloid 원소, 또는 천이금속과 산화되기 쉬운 원소 사이의 합금 박막에서는 구조적 불균일과 조성적 불균일이 모두 나타나기 쉽다. 이는 metalloid나 산화되기 쉬운 원소가 진공 챔버 내의 잔류산소와 반응하여 천이금속 입자 주위를 둘러싸는 산화물을 형성하고, 천이금속 입자가 거의 완전히 고립되어 주상정으로 성장하는 불균일로서 보여진다. 이러한 불균일성은 원자의 입사각, 기판 바이어스 전압, 성막 전 기판가열, 성막 후 박막가열 등의 각종 공정변수 조건에 따라 조절된다.

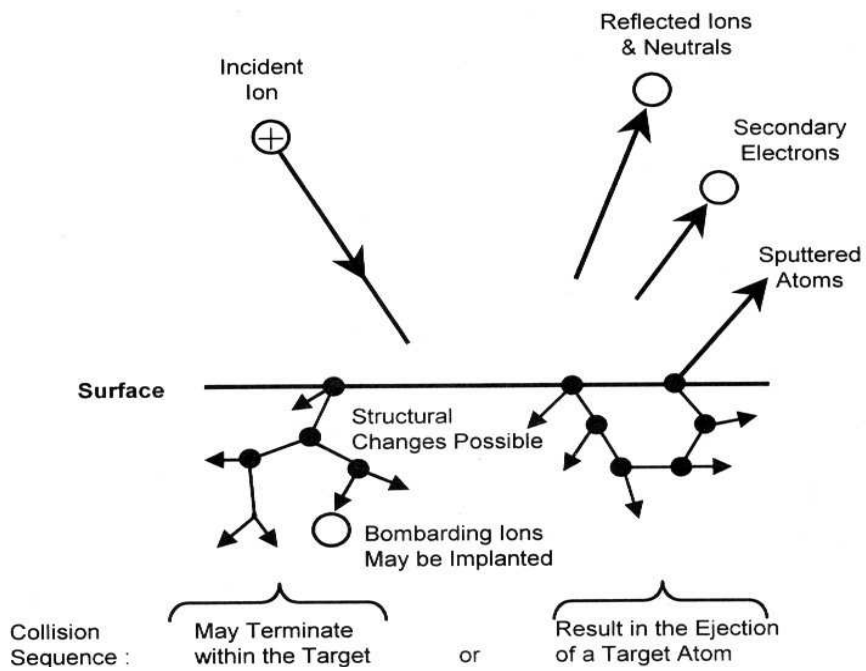


Fig. 5. Interaction of ions with surface.

2.3.2 스퍼터링 시 공정변수의 영향

공정인자에 의해 박막의 기계적 특성 및 결합 특성이 변화하는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 저온 플라즈마 중에 존재하는 전자 및 하전입자가 힘을 받아서 이동함과 동시에 중성 기체분자 등과의 충돌을 계속한다. 이 충돌에 의해 에너지를 얻은 입자는 화학반응을 촉진하기도 하고 스퍼터링을 일으키게 된다. 이와 같이 스퍼터된 타겟 물질은 마주보고 있는 기관상에 적층되어 피막을 형성하게 되며, 이 때 피막의 물성은 충돌이온의 에너지에 영향을 미치는 스퍼터 타겟의 인가전압(또는 파워), 플라즈마의 밀도, 평균자유행정 등에 영향을 미치는 공정압력 등에 의해 달라지게 된다.

스퍼터링 시 공정변수로는 초기압력, 스퍼터링 가스 및 반응가스, 스퍼터링 압력, DC 전력, 기관온도, 타겟 표면 자장의 세기, 타겟과 기관사이의 거리등이 있으며, 각각에 대하여 간략히 설명하면 다음과 같다.

(1) 초기 압력

스퍼터링 전 진공 챔버 내부의 압력을 가능한 한 낮춤으로써 챔버 내부에 존재하는 수분이나 잔류가스와 같은 불순물들의 영향을 줄여 스퍼터링 시 불필요한 반응을 방지하고, 박막내의 불순물 혼입을 최소화하여야 한다.

(2) 스퍼터링 시 가스 및 반응 가스

스퍼터링 시 플라즈마의 형성을 위해 사용되는 스퍼터링 가스는 이온화가 용이하고, 반응성이 없는 불활성 가스를 사용해야 한다. 원자번호가 클수록 스퍼터 일드가 좋으나, 방사능을 방출하기 때문에 일반적으로 원자의 크기가 작지 않으며, 값이 저렴한 아르곤 가스가 주로 사용된다.

반응가스는 증착할 박막의 화합물 형태에 따라 O_2 , N_2 , H_2 가스등을 사용한다. 예를 들어 CrN, TiN, TaN 등의 박막을 증착할 경우, 스퍼터링 가스인 아르곤과 반응 가스인 질소 가스를 사용한다. DC 반응성 스퍼터링의 경우 타겟 물질의 산화, 질화 등의 현상이 발생하여 플라즈마 공정이 불안정하게 됨으로, 아르곤과 반응가스의 비를 조절하여 박막 증착을 실행해야 한다.

(3) 스퍼터링 압력

스퍼터링 시 작업 압력은 박막의 증착속도에 영향을 미치는 주요 인자이다.

예를 들어, 스퍼터링 압력이 너무 낮을 경우 플라즈마 밀도가 감소함으로써 증착 속도가 감소하게 된다. 반대로, 스퍼터링 압력이 과도하게 높을 경우 스퍼터된 입자의 가스 산란현상이 발생함으로써 증착 속도가 감소하게 된다. 따라서 일정 전력하에서 적절한 스퍼터링 압력으로 증착을 행할 때, 최대의 증착 속도를 얻을 수 있다.

(4) DC 전력

스퍼터링 일드는 입사 이온 당 방출되는 원자(혹은 분자)의 수로 정의되며, 입사된 이온 에너지에 의해 크게 좌우된다. 입사된 이온에너지가 증가할수록 스퍼터링 일드는 증가하지만, 특정한 이온에너지(대략 수십 KeV) 이상에서는 오히려 감소한다. 또한 매우 높은 이온에너지를 가지고 타겟 표면에 충돌할 경우, 타겟 내부의 이온주입(ion implantation) 현상이 발생하게 되므로 주의해야 한다. 통상적으로 스퍼터링에 효과적인 이온에너지는 대략 수백 eV 정도로 알려져 있다.

전력이 증가할수록 스퍼터링 일드가 증가하게 되며 증착 속도 또한 증가하게 되지만, 과도한 전력이 타겟에 인가될 경우 기관에서 재스퍼터된 물질의 입자가 산란을 일으키므로 오히려 비효율적인 스퍼터링을 초래하게 된다. 또한 반응성 스퍼터링에서 과도한 전력의 공급은 화합물의 형성속도보다 금속 박막 형성속도가 빠르게 되므로 요구되는 화합물의 형성이 어렵게 된다.

따라서 최적의 전력 공급은 기관에서 재스퍼터 되지 않고, 타겟 내부의 이온주입 현상이 발생되지 않으며, 동시에 요구되는 재료가 형성되는 최대의 전력에서 스퍼터링이 행해질 때 가장 효과적으로 증착이 이루어진다.

(5) 기관온도

스퍼터링 시 기관온도는 외부로부터 가열 또는 냉각함으로써 조절되기도 하지만, 증착 동안 높은 에너지를 가지는 입자의 기관 표면 충돌에 의해서도 온도가 증가하게 된다. 기관 온도는 박막의 결정구조 및 밀착력 등에 큰 영향을 미치므로 요구되는 재료의 특성에 따라 적절한 온도를 조절해 주어야 한다.

(6) 타겟 표면 자장의 세기

타겟 뒤편에 영구자석(magnet)을 설치함으로써 타겟 표면에 자장을 형성시키

는 마그네트론 스퍼터링은 전자의 이동거리를 증가시킴으로써, 이온화 확률이 증가되고 따라서 증착속도가 증가하게 된다. 또한 타겟 표면 자장의 세기가 증가할수록 이온화 확률이 증가됨으로서 증착 속도가 증가하게 된다.

(7) 타겟과 기관사이의 거리

스퍼터링 시 타겟과 기관사이의 거리는 증착 속도에 큰 영향을 미치는 인자이다. 예를 들어 타겟과 기관사이의 거리가 너무 클 경우, 타겟 입자들이 기관에 도달하기 전에 가스 산란을 일으킬 가능성이 높아지므로 증착 속도가 감소하게 되며, 거리가 너무 가까울 경우에는 플라즈마 형성에 문제가 된다. 일반적으로 스퍼터링이 행해지는 작업 압력은 10^{-3} Torr 정도이므로, 평균 자유 행로(mean free path)는 약 5 cm 정도이다. 따라서 타겟과 기관 사이의 거리는 작업 압력에 따른 평균 자유 행로 등을 고려하여 적절한 거리를 유지하는 것이 중요하다.

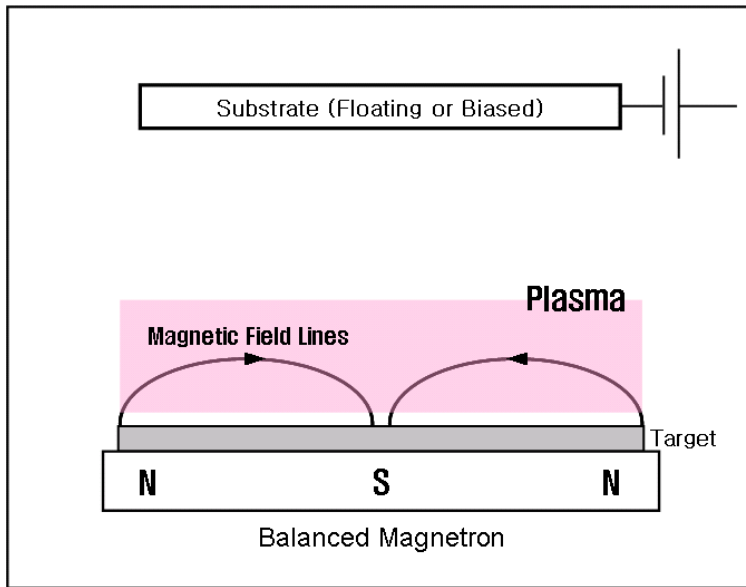
2.3.3 비평형 마그네트론 스퍼터링의 원리

마그네트론 스퍼터링이란 타겟(음극)의 뒷면에 영구자석이나 전자석을 배열함으로써, 전기장에 의해(RF 또는 DC) 음극으로부터 방출되는 전자를 타겟 바깥으로 형성되는 자기장내에 국부적으로 모아 Ar 기체원자와의 충돌을 촉진시킴으로써 스퍼터 일드를 높이는 방법이다.

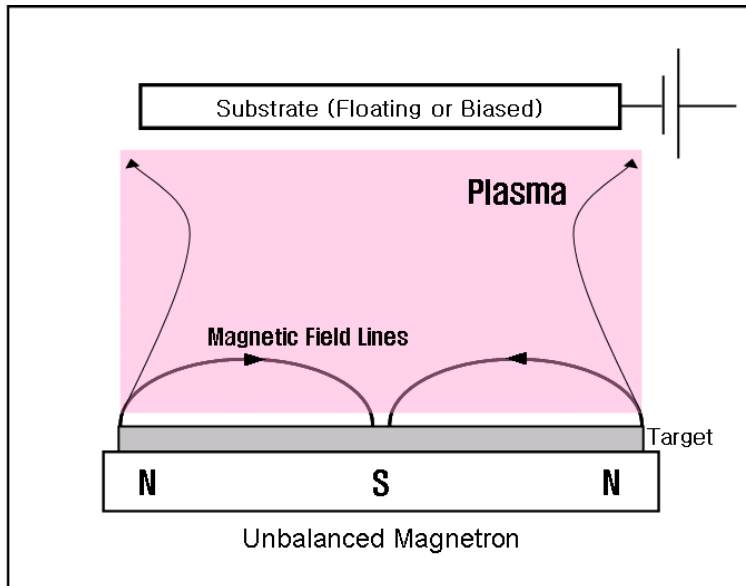
그러나 일반적인 마그네트론 스퍼터링은 전기장에 수직인 자기장($B \perp E$)의 영향으로 양전하가 두 역장에 수직인 방향 즉, $B \times E$ 의 힘을 받게 되어 타겟 위에 제한적인 식각 형태(Trench Mark)를 형성하는 단점이 있다. 이러한 마그네트론 스퍼터링을 변형시켜 이온 충돌 효과를 향상시키기 위해 개발된 기술이 비평형 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering, UBM)이다. 비평형 마그네트론 스퍼터링의 기본 원리는 타겟 배면에 있는 자석들의 내부 자장과 외부 자장의 세기에 차이를 두어서, 플라즈마가 타겟 근방에 구속되는 것이 아니라 일부 자장을 기관 방향으로 향하게 하여 이온의 흐름을 기관 방향으로 유도하는 것이다[24-28].

Fig. 6은 비평형 마그네트론 스퍼터링의 원리를 설명하기 위한 것으로 기존의 마그네트론(BM)소스와 비평형 마그네트론(UBM)을 비교하여 나타낸 그림이다. UBM에서는 이온의 흐름이 자기장 방향에 평행하게 진행하다가 기관 근처에서

퍼지므로 평형 마그네트론 스퍼터링 방법에서 제기된 박막의 평탄도 문제를 해결할 수 있으며, 또한 기판 부근에도 플라즈마가 형성되기 때문에 평형 마그네트론 스퍼터링과는 달리 이온 충돌 효과를 유도하여 박막의 특성 변화를 기대할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 6. Schematic representation of the plasma localization and confinement for the modes of operation: (a) balanced magnetron and (b) unbalanced magnetron.

2.4 이온빔

이온건은 1960년대에 구러시아 및 미국에서 우주선 추진제로 개발되기 시작하였으며, 1980년대부터는 박막이나 물질 표면의 특성을 변화시키는 이온빔 공정에 많이 이용되고 있다. 이온건은 열 증발 박막의 증착 변수에 박막의 미세구조를 변화시킬 수 있는 이온빔 변수를 추가시켰으며, 내구성이 높은 고품질의 광학 박막 증착, 이온과 박막 표면 사이의 상호작용, 화학 박막 증착 등의 연구 및 개발에 이용되고 있다. 또한 이온건을 이온빔 기관세척, 이온빔 에칭, 이온빔 연마, 이온빔 표면처리, 이온빔 밀링 등에 사용하고 있으며, 이 외에도 여러 분야에서 이온건이 활용되고 있다.

이온건은 이온빔의 에너지와 이온빔 전류를 독립적으로 조절할 수 있고, 이동이 간편하며, 이온빔의 방향과 이온빔을 조사하는 면적의 위치와 크기를 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 이온건은 이온을 생성하는 방전 방법에 따라 열음극을 사용하는 이온건과 RF를 사용하는 이온건으로 분류할 수 있으며, 열음극 이온건으로는 가속그리드가 있는 카프만(kaufman) 이온건과 그리드가 없는 엔드홀(end-hall)형 이온건을 많이 사용하고 있다. 본 연구에서는 그리드가 없는 엔드홀 이온건이 사용되었다.

2.4.1 엔드홀 이온건

그리드가 없는 엔드홀 이온건은, 이온빔 전류의 크기에 제약을 주고 이온빔을 평행하게 만드는 두 개의 그리드가 없으므로, 이온빔 전류를 크게 증가시킬 수 있고, 이온빔이 넓게 퍼진다. 이온빔 에너지는 약 50~200 eV로 낮출 수 있으며 에너지의 선택폭이 매우 넓다.

Fig. 7은 그리드가 없는 엔드홀 이온건의 내부 구조이다. 기체는 양극 밑의 기체 분배기를 통해 균일하게 방전 챔버로 공급되며, 기체 분배기 밑에는 자석이 있다. 음극에서 방출된 전자는 전위가 높은 양극을 향해 운동한다. 전자는 중성 기체와 충돌하여 기체를 이온화 시키며, 기체 밀도가 양극 주위에서 크므로 플라즈마는 양극 주위에서 밀도가 높다. 전자가 자력선을 중심으로 나선 운동을 하며 자력선을 따라 내려오므로, 자기장에 평행한 성분의 전기 전도도는 자기장에 수직인 전도도보다 매우 크다. 자기장에 수직인 방향의 전기 전도도가 작으므로 이 방향으로 전위차가 형성되며 자력선이 거의 등정위선을 이룬

다. 즉 이온건 축 중심에서의 자력선은 음극 전위에 가깝고 중심에서 먼 양극 근처의 자력선은 양극 전위에 가까우므로 이온건 중심축에서 동경 방향으로 전위차가 생기게 된다.

또한 자기장이 이온건의 길이 방향으로 균일하지 않아 발생하는 플라즈마 전위차도 이온을 축방향으로 가속시키는데 기여한다. Fig. 7에서와 같이 양극 근처에서의 자기 유도 B_a 가 음극 근처에서의 자기유도 B_c 보다 크므로 전하는 자기장이 강한 곳에서 약한 곳으로 힘을 받는다. 두 지점 사이의 플라즈마 전위차 ΔV 는

$$\Delta V = k_B \frac{T_e}{e} \ln\left(\frac{B_a}{B_c}\right)$$

가 되며, T_e 는 전자 온도이다. 양극 근처의 플라즈마 전위가 음극 근처보다 높으므로 이온빔은 음극 방향으로 가속되어 나간다.

이와 같이 양이온을 가속시키는 전기장은 양극과 음극 사이의 전압에 의한 축방향 성분과 자력선 사이의 동경 방향 성분으로 나눌 수 있다. 축방향 전기장이 동경 방향 전기장보다 매우 크므로 대부분의 이온은 양극에서 음극 방향으로 가속된다. 또한 양극 근처의 이온은 동경 방향 전위차 때문에 전위가 낮은 중심 축 방향으로 가속되며 축을 지나 반대편으로 가면 다시 전위가 높아져 중심 축 방향으로 되돌아오게 된다. 이온빔 가속 운동은 축방향과 동경방향 두 성분을 가지고 있으나, 축방향 성분이 크므로 이온빔은 기관을 향해 운동하며 넓게 퍼지게 된다. 이온이 공간적으로 서로 다른 전위에서 생성되고 이온생성과 가속이 같은 곳에서 일어나므로 이온빔 에너지는 양극 전압의 약 60% 정도이고 에너지 선택폭이 매우 넓다.

일반적으로 엔드홀 이온건은 그 이온빔 전류와 이온에너지가 직접 전원장치에 표시되지 않으며 그 값들은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \text{이온빔 전류 } (I_b) &= (20\%)I_a = 0.2 \times I_a \\ \text{평균이온에너지 } (E_{mean}) &= (60\%)V_a = 0.6 \times V_a \end{aligned}$$

Fig. 8은 엔드홀 이온 소스에서 전기적 등가회로를 나타낸다. 각각의 전류

흐름 및 그 관계는 다음과 같다.

$$I_A = I_{BEAM} + I_{GLOW}$$

$$I_E = I_{SUB} + I_{GLOW}$$

$$I_{NEUT} = I_{BEAM} - I_{SUB} = I_A - I_E$$

I_A : 가스의 유량에 제어됨

V_A : 자율적으로 제어된 전압

I_{NEUT} : I_{CATH} 에 제어되는 전류값

I_{BEAM} : Ar 이온을 통해서 기관 또는 챔버에 도달하는 전류

I_{SUB} : 전자를 통해 기관 또는 챔버에 도달하는 전류

I_{GLOW} : 방전 시 생성된 전류

엔드홀 이온건은 이온빔 에너지가 200 eV 이하로 낮고 에너지 선택폭이 크며 이온빔 전류가 매우 크다. 또한 이온빔의 발산이 크므로 넓은 영역에 이온빔 영향을 줄 수 있다. 그리드 광학계를 사용하지 않으므로 카프만 이온건에 비하여 이온 에너지가 작고 넓게 퍼지기 때문에 이온빔 보조 증착에서 박막에 상해를 주지 않고 코팅 면적이 넓은 기관에 사용할 수 있으며, 증착 전 기관의 이온빔 세척에 많이 사용하고 있다.

2.4.2 이온빔 중성화

부적절한 이온빔의 중성화는 기관의 손상 및 오염의 원인이 된다. 따라서 이것을 방지하기 위한 이온빔의 중성화는 필수적이다. 엔드홀 이온건에 대한 중성화 공정은 대략 cathode emission [I_e]과 anode 전류 [I_a]가 같을 때 얻어진다. 전체 전류 중성은 균일하게 분포된 전류의 중성에 의존하기 때문에 I_e 와 I_a 는 기관에서 볼 때, 여전히 부적절한 중성화를 제공하게 된다. 그러므로 좀 더 많은 중성화 전자를 제공하기 위하여 비율 I_e/I_a 를 조정할 필요가 있다. 동작하는 동안 기관과 주위 하드웨어를 볼 수 있다면, 부적절한 중성화는 진공 챔버 내부에서 주위 하드웨어의 여러 부분에서 작은 arcing이 발생하는 것을 볼 수 있을 것이다. 이 arcing에 의한 잔 입자의 발생은 시편을 오염시키기도 하고, 직접 시편에 발생한다면, 시편의 손상을 초래하기도 한다. 따라서 I_e/I_a 의 비율을 증가시킨다면, 잦은 아크 방전은 줄어들거나 완전히 제거되어진다.

공정을 시작하는 동안 중성 아래에서 동작하는 것은 주의하여야 하는데 특별히 시동하는 동안 과도한 양의 전자를 제공하기 위해, 충분한 음극 가열을 이루어 열전자를 많이 발생시켜 I_e/I_a 비율을 높이고 원하는 안정상태의 동작 조건이 되었을 때 서서히 낮추는 것이 좋다.

2.4.3 이온빔 전류 측정

이온빔 전류를 측정하는 간단한 방법으로는 평면 탐침 패러데이컵을 이용할 수 있다. 평면탐침에 음의 바이어스 전압을 인가시키면 전자는 반발되고, 이온이 평면탐침에 도착하게 되며, 탐침에 흐르는 이온 전류를 전류계로 측정한다. 이온 전류를 탐침 면적으로 나누면 이온 전류 밀도이다. 바이어스 전압은 충돌하는 이온빔에 의해 이차 전자가 발생하는 전압보다 작아야 하며, 바이어스 전압을 변화시키더라도 이온빔 전류의 변화가 작은 바이어스 전압을 인가한다. 카프만 이온건은 약 -30 V , 엔드홀 이온건은 약 -50 V 를 사용한다. 이온빔의 중성화 정도는 탐침에 바이어스 전압을 인가시키지 않고 탐침에 전류계를 바로 연결하여 전류를 측정하며, 중성화가 잘 되었다면 전류계 전류는 0이 된다.

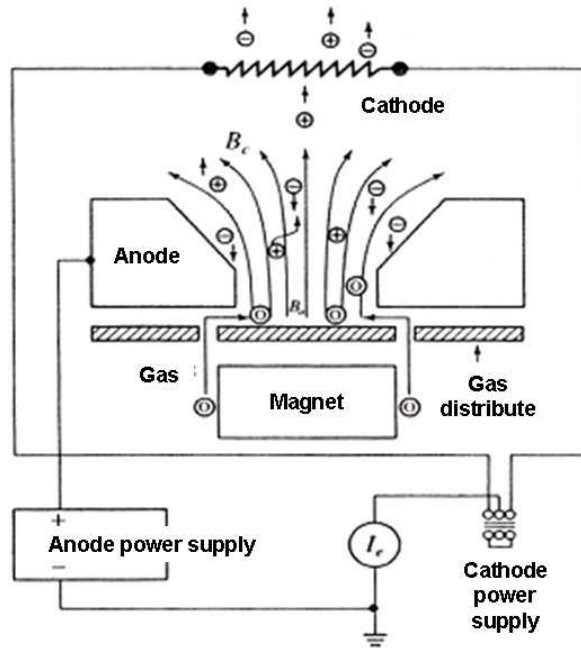


Fig. 7. Schematic diagram of end-hole ion source.

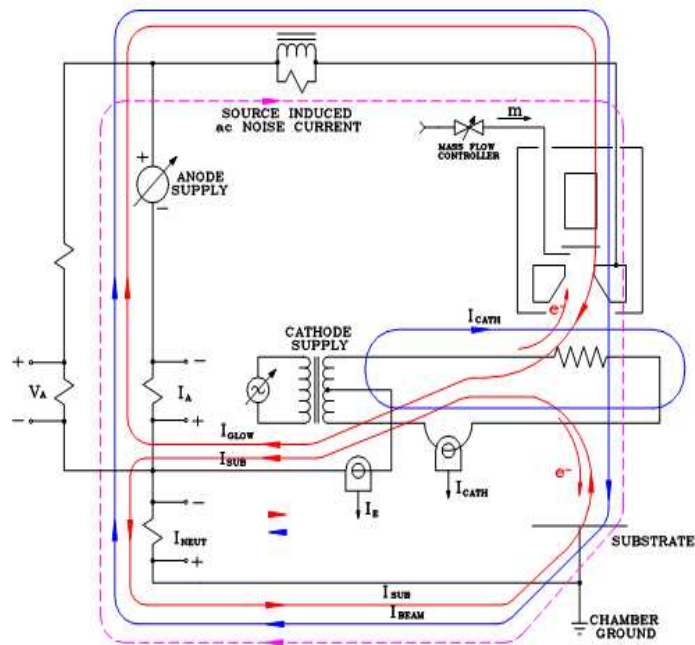


Fig. 8. Equivalent electric circuit of end-hole ion source.

2.5 이온빔 보조 증착

이온빔 보조 증착은 마그네트론 스퍼터링만을 이용한 증착 방식에 이온건을 설치하여 증착되는 박막에 이온빔을 동시에 충돌시키는 증착 방법이다. 적당한 에너지와 전류밀도의 이온빔으로 증착되고 있는 박막에 충격을 주어 박막의 증착 구조를 부수면, 조밀도가 커지므로 외부 환경에 강한 박막을 증착할 수 있다. 또한 증착전에 이온빔으로 기판을 세척할 수 있으므로 박막과 기판과의 밀착력을 증가시킬 수 있다. 이온건은 낮은 압력에서도 작동하므로 이온건을 사용하지 않을 때의 높은 증착률을 유지할 수 있다. 이온빔 보조 증착에서는 이온빔 에너지, 이온빔 전류밀도와 이온빔의 입사 각도를 각각 독립적으로 변화시킬 수 있으므로, 기존의 마그네트론 증착의 공정 변수에 박막의 미세 구조를 변화시킬 수 있는 이온빔 변수가 추가될 수 있다.

이온빔 에너지(μ)와 이온빔 전류밀도(J_i)는 증착할 때 이온건의 조절 변수이며, 이온빔이 표면 원자와 충돌할 때, 기판에 도착한 원자에 영향을 주는 중요한 물리량으로 박막의 미세구조와 원소의 조성비를 변화시킬 수 있다. 단위 면적, 단위 시간당 기판에 도달하는 이온수 S_i 는

$$S_i = \frac{J_i}{e}$$

이고, 증착 원자수 S_a 는

$$S_a = \frac{\rho D}{m}$$

으로 주어진다. 여기서 e 는 전하의 전하[C], ρ 는 입자의 밀도[kg/m^3], D 는 입자의 증착률[m/s]이고, m 은 질량[kg]이다. 기판에 도달하는 원자수에 대한 이온수의 비율

$$\gamma = \frac{S_i}{S_a}$$

와 같이 정의하면, γ 는 한 개의 원자와 충돌하는 이온수 이다. 이 때 한 개의 원자가 받는 이온에너지 W 은

$$W = \gamma W$$

이고, 한 개의 원자에 전달된 이온 운동량 P' 은

$$P' = \gamma \sqrt{2mW}$$

이다. W 과 P' 은 이온빔 보조 증착 박막의 광학적, 기계적, 전기적 특성을 나타내는 물리량이다.

이들 물리량에 의한 이온빔 보조 증착의 원리는 수백 eV 에너지의 이온이 박막의 표면 원자와 충돌하여 박막 안으로 수 원자층 정도의 깊이를 들어가는 것으로 설명한다. 들어간 이온은 연쇄적으로 표면 근처의 원자와 충돌하며 원자를 산란시키거나 포논을 발생 또는 빈자리를 만든다. 박막의 표면 원자는 이온과의 비탄성 충돌에 의하여 에너지와 운동량을 전달받아 표면에서 튀어나오거나 박막 안으로 산란되어 들어간다. 산란된 원자는 바로 밑에 있는 원자와 충돌을 하게 되며, 이러한 원자 상호간의 연쇄적 충돌이 계속 일어나 빈 공간을 둘러싸고 있는 원자에 전달되면, 이 원자는 빈 공간 안으로 밀려들어가 빈 공간을 채우게 된다. 표면에는 채워지지 않은 구멍이 생기게 되어 표면의 조밀도가 작아진다. 이 때 새로 기관에 날아오는 원자의 일부가 비어있는 표면의 구멍을 채우므로 표면의 조밀도가 증가한다.

조밀한 박막을 증착하기 위해서는 이온빔에 의해 박막 안으로 전방 산란된 원자수가 튀어나온 원자 수보다 많아야 한다. 한 개의 이온에 의해 바깥으로 튀어나온 원자 수를 스퍼터 일드 S_Y 라 할 때, $1/\gamma$ 이 S_Y 보다 커서

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{S_a}{S_i} \gg S_Y$$

이어야 한다. 또한 한 개의 이온 당 연쇄 충돌에 의해 재배치된 원자의 수가 X 일 때, 원자가 균일하게 잘 섞여 빈 공간 없이 조밀한 박막을 증착하기 위해

서는

$$X \gg \frac{1}{v} \gg S_r$$

이어야 한다. 또한 이온 충돌에 의해 표면 원자의 이동도가 증가하고 표면 확산이 일어나며 국소적 온도 증가가 나타나, 빈공간이 감소하고 조밀도가 증가하며 재결정화가 이루어진다. 따라서 이온빔 충격에 의해 기둥 구조가 파괴되고 빈공간이 채워져 조밀도, 결정성이 변화하며, grain 방향 및 크기, 응력 등을 변화시킬 수 있다.

제 3 장 실험 방법

3.1 실험 장치

금형보호막을 증착하기 위한 이온빔 보조 마그네트론 스퍼터 장비는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 크게 진공 챔버, 배기부, 가스 공급부, 및 전원 공급부로 구성되어 있다. 진공 챔버 내부는 3개의 스퍼터 건(4", UBM)과 1개의 이온소스(end-hole type) 그리고 회전 가능하면서 가열 및 전압인가가 가능한 기판(6")이 장착되어 있으며, 스퍼터 타겟과 기판 사이의 거리는 260 mm로 고정되어 있다. 또한 고진공용 터보분자 펌프(배기용량 600 l/sec)와 저진공용 로타리 펌프(배기용량 10 l/sec)가 연결되어 있어 최대 도달 진공 10^{-6} Torr, 작업압력 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr 범위로 진공 배기를 할 수 있도록 구성되어 있다. 작업압력은 메인밸브와 터보분자펌프 흡입구 사이에 버터플라이형 스로틀 밸브를 장착하여 배기되는 기체량을 조절함으로써 설정치 만큼 조정 가능하게 하였으며 초기 저진공 형성 시 갑작스런 기체흐름으로 인한 와류 형성으로 챔버 내 잔류하고 있는 미세 입자들이 시편표면에 달라붙는 현상을 방지하기 위하여 roughing line에 버터플라이 밸브를 장착하여 배기량을 서서히 증가할 수 있게 하였다. 챔버 내 진공 측정을 위해 진공 게이지로 Pirani-BA 게이지를 사용하여 저진공 및 고진공의 진공도를 확인하였으며, 공정에 사용되는 Ar 및 N₂ 가스의 기체량은 유량조절기(mass flow controller)를 통하여 조절하였다. 전원 공급 장치로는 기판에 바이어스 전압을 인가할 수 있는 10 kW급의 비대칭 펄스형 전원 장치, 각각의 스퍼터 타겟에는 1.5 kW급의 DC전원 장치를 사용하였고, 이온소스에는 음극 전류와 이온빔 발생을 위한 DC 전원을 사용하였다.

3.2 시편의 제작

본 실험에 사용된 기판은 증착된 보호막의 두께 측정, 열화학적 특성 평가 등을 위하여 Si wafer(dummy wafer, 550 μm)를 사용하였다. 또한 증착막의 기계적 특성 평가를 위해 경면 사상성이 우수하고, 열처리 시 변형이 작으며, 부식분위기에서 내식성이 우수한 stavax(Fe-C0.38-Si0.8-Mn0.5-Cr13.6-V0.3)

시편을 표면 연마 후 사용하였다. 연마는 에머리 페이퍼를 이용한 기계적 연마 과정을 이용하였으며, 최종 3 μm 연마천을 이용하여 경면성을 확보하였다. 연마공정 후 시편 표면의 유기오염물을 제거하기 위해 아세톤과 에탄올에 각각 20분 동안 초음파 세척하였고, 세척이 끝난 시편은 질소 가스로 표면을 충분히 불어준 후 내부의 습기 및 잔류가스의 out-gassing을 위해 건조로에서 약 2시간 정도 건조한 후 챔버에 장착하였다.

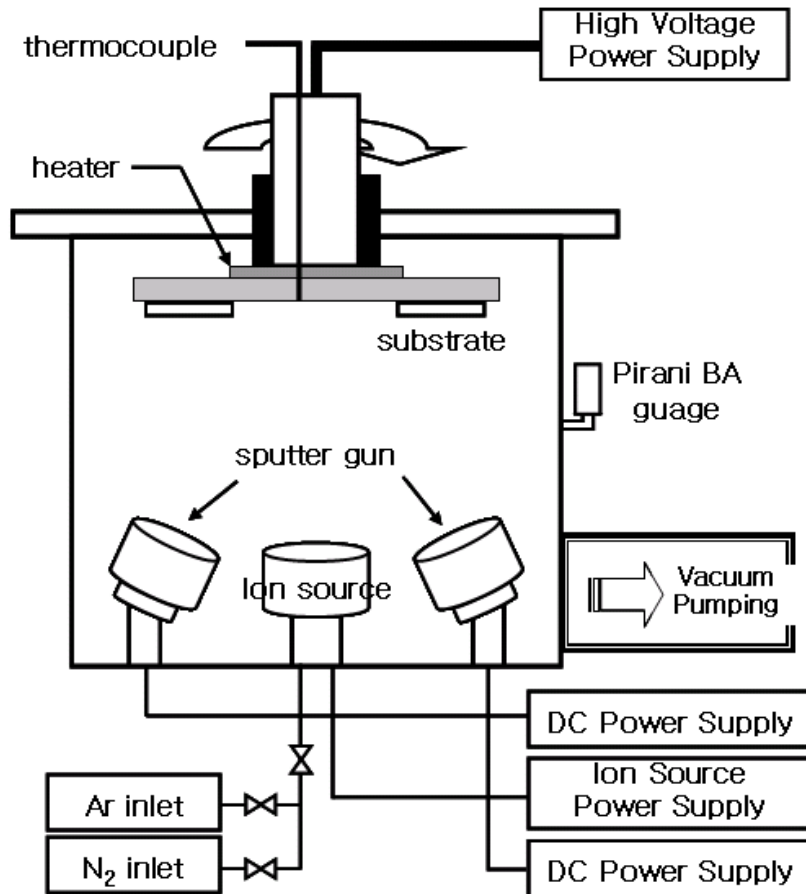


Fig. 9. Schematic diagram of ion beam assisted magnetron sputtering system.

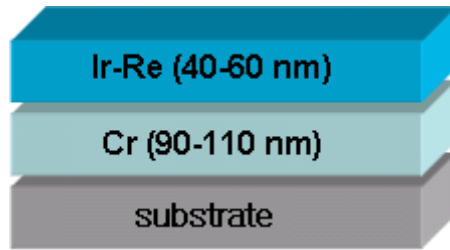
3.3 금형보호막 증착

3.3.1 확산방지막이 적용된 금형보호막 증착 공정

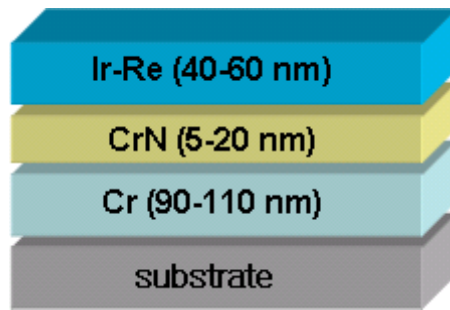
확산방지막이 적용된 금형보호막(Ir-30Re/CrN/Cr)은 앞 절에서 설명한 이온빔 보조 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 초기 진공도 8×10^{-6} Torr, 공정 압력 1.5×10^{-3} Torr에서 제작하였다. 증착막 형성을 위한 스퍼터 타겟은 챔버 내부 양옆에 위치한 스퍼터 건에 장착하였으며, 중간층 형성을 위한 Cr 타겟(순도 99.9 %, $4" \times 0.250"$)과 금형보호막 형성을 위한 Ir-30Re(순도 99.9 %, $4" \times 0.125"$, at.%) 타겟을 사용하였다. 또한 보호막과 중간층 사이에 반응성 스퍼터법에 의한 CrN 확산방지막 증착을 위해 반응성 가스로 99.99 %의 고순도 질소 가스를 사용하였으며, 이온화 가스로는 99.99 %의 고순도 아르곤 가스를 사용하였다.

시편 장착 후 초기 진공도에 도달하면 기관가열을 시작하여 설정치 온도에 도달한 후 1시간 유지하였고, 증착 공정 전 시편 표면의 잔존 유기물 및 산화물을 제거하기 위해 Ar 양이온을 이용한 플라즈마 이온빔 세정을 실시하였다. 또한 각각의 스퍼터 증착 직전 타겟 표면의 불순물 및 산화물 제거를 위해 기관의 메인셔터를 닫은 상태에서 예비 스퍼터를 수분간 실시하여 증착 물질의 불순물 함유를 최소화 하였다.

확산방지막이 적용된 금형보호막의 물성을 비교분석 하기 위해 기존의 금형보호막 또한 같은 조건에서 증착을 하였으며, 확산방지막을 제외한 나머지 증착막의 두께는 동일하게 적용하였다. 확산방지막 적용 유무에 따른 금형보호막의 증착 개요도와 조건을 Fig. 10과 Fig. 11에 각각 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 10. Schematic diagram of protecting film deposition: (a) Ir-Re/Cr/substrate and (b) Ir-Re/CrN/Cr/substrate.

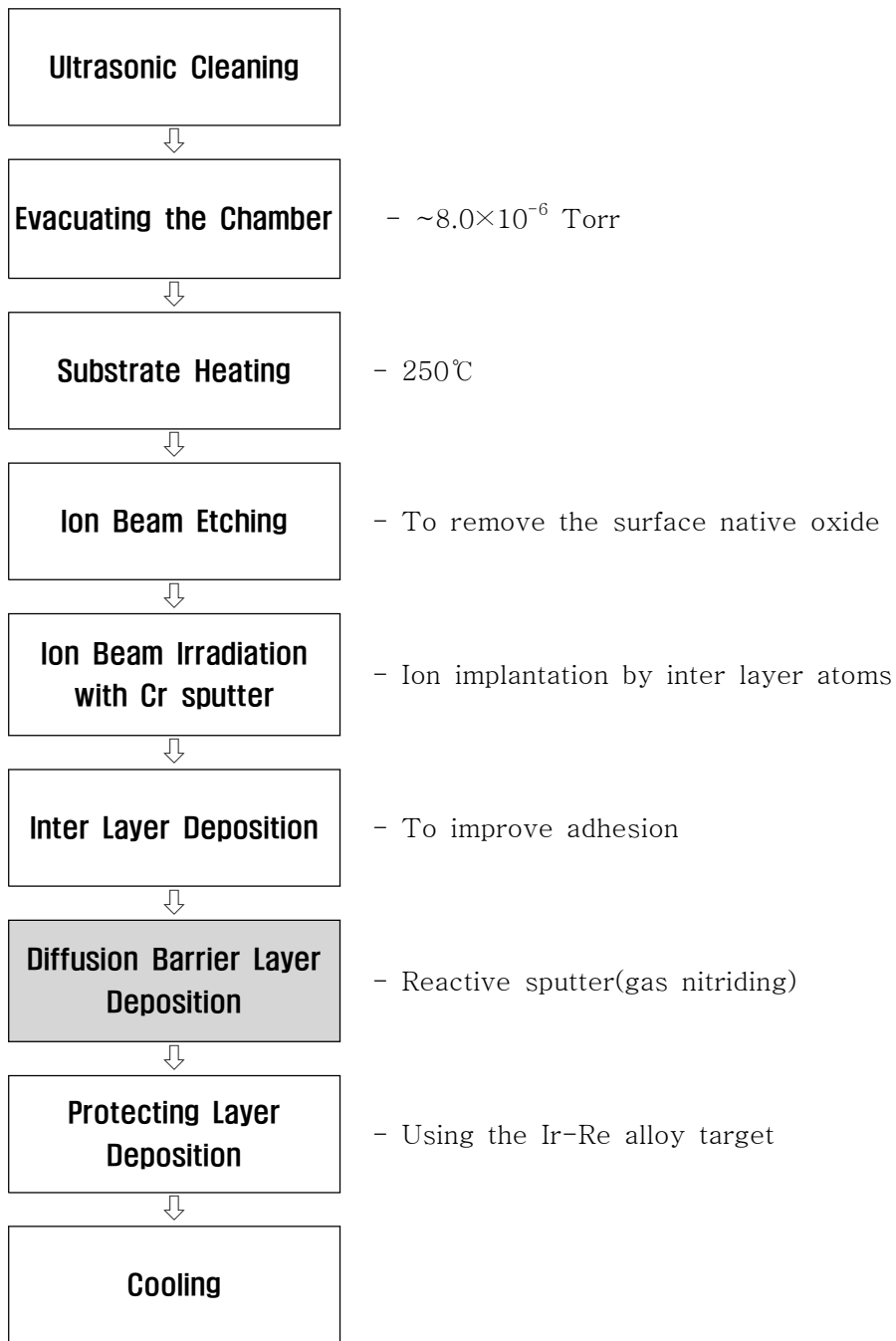


Fig. 11. Flow chart for IBAD method of Ir-Re/Cr/substrate and Ir-Re/CrN/Cr/substrate.

3.3.2 합금원소 조성변화에 따른 금형보호막 증착

금형보호막(Ir-30Re)의 합금원소 Re의 조성 변화에 따른 물성변화에 대한 연구를 위하여 기존의 합금 타겟 대신 Ir(순도 99.99 %, 4"×0.250") 타겟과 Re(순도 99.99 %, 4"×0.125") 타겟을 각각 개별적으로 챔버 내 양 옆에 위치한 스퍼터 건에 장착하였고, 중간층 형성을 위한 Cr 타겟은 챔버 정면에 위치한 스퍼터 건에 장착한 후 실험을 수행하였다.

전체적인 증착 공정 및 공정 변수는 앞 절에 명시된 실험 조건과 동일하게 적용하였으나 각 증착막의 두께는 Cr 40-50 nm, Ir-Re 450-500 nm로 설정하여 공정을 수행하였다. Fig. 12에 실험에 사용된 챔버 내부의 스퍼터 건 배치와 금형보호막의 증착 개요도를 그리고 Fig. 13에 전체적인 공정 조건 및 금형보호막의 증착조건을 나타내었다.

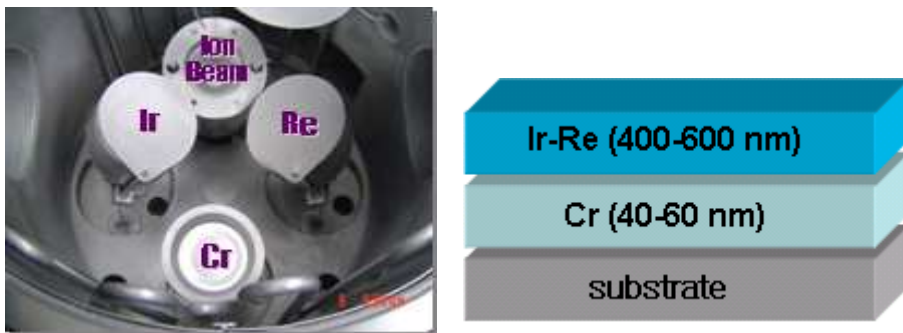


Fig. 12. Three-gun sputter system for change of Re contents during deposition and schematic diagram of the film.

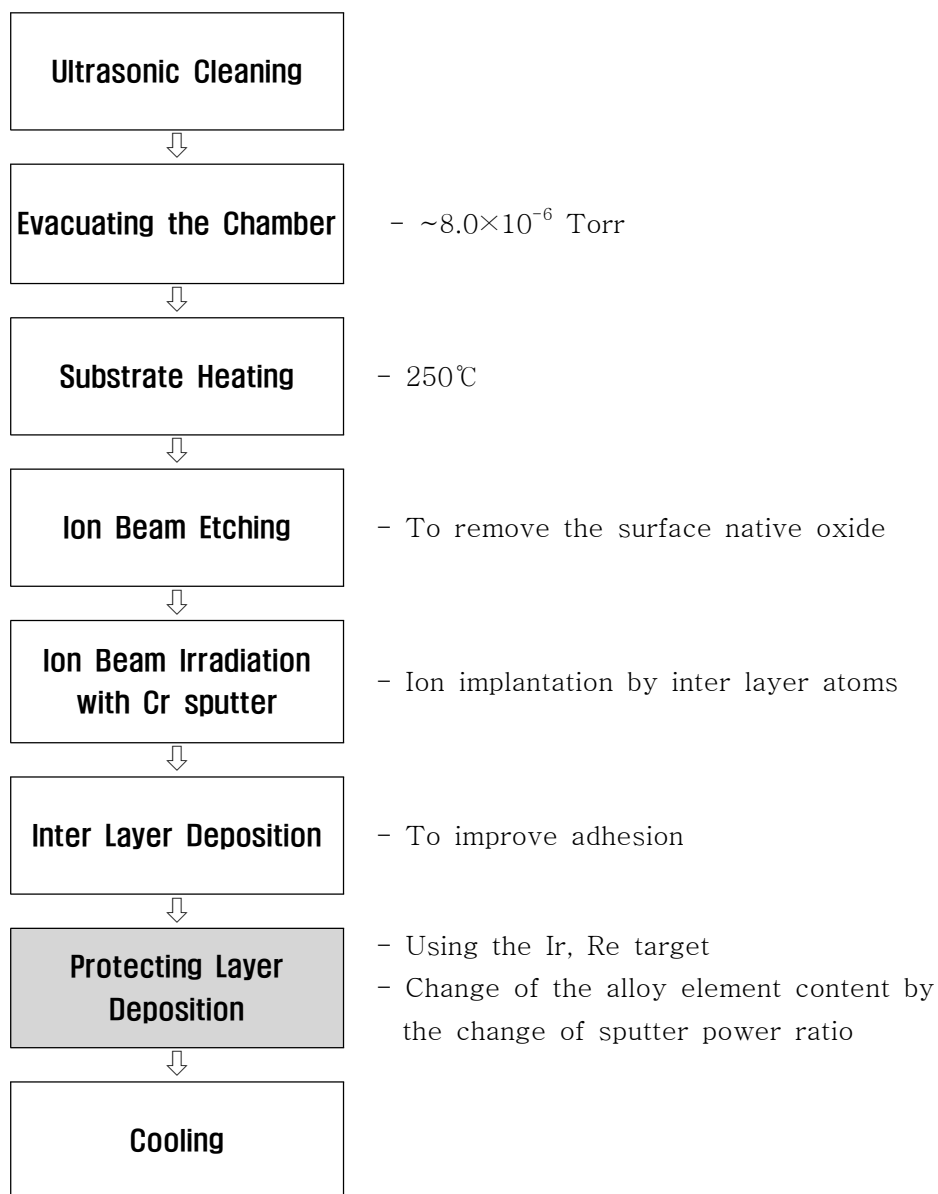


Fig. 13. Flow chart for IBAD method of protecting films by different sputter power ratio.

3.4 시편의 분석

증착된 금형보호막의 두께 및 표면거칠기, 확산방지막 적용 유무에 따른 열화학적 반응과 합금원소 조성변화에 따른 물성변화를 살펴보기 위하여 다음과 같은 분석을 실시하였다.

(1) 접촉식 표면조도계 (Surface Profiler Meter, α -step P-11, TENCOR Inc.)

시편의 일부를 마스킹하여 제작한 다음 공정 후 증착면과의 단차를 측정하여 박막의 두께를 측정하였다. 또한 시편홀더 중심으로부터 외곽부근까지 거리별로 단차를 측정하여 증착막의 균일도를 확인하였다.

(2) AFM (Atomic Force Microscope, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Inc.)

재료 표면과 팁 사이에 작용하는 원자간력을 이용하여 표면을 분석하는 AFM을 이용하여 박막의 표면 형상과 거칠기 정도를 분석하였다.

(3) X-선 회절 분석 (X-ray Diffractometer, D/Max-3C, Rigaku Inc.)

열처리 전/후 박막의 상분석 및 열화학적 반응에 의한 화합물 형성 등을 관찰하기 위하여 X선 회절 분석실험을 하였다. 측정은 $\text{CuK}\alpha(1.5405 \text{ \AA})$, 40 kV/30 mA, 측정 범위는 $10^\circ\sim 90^\circ$, scan speed/interval - 4/0.02, scan axis 2 theta/theta로 설정하여 측정하였다.

(4) 주사전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, JSM-5410, JEOL Inc.)

열처리 전/후 박막의 표면 형상 변화를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경을 이용해 분석하였다. 분석표면을 Gold-coating 전처리 후, 가속전압 20 kV에서 최대 $\sim \times 10,000$ 까지 표면을 분석하였다.

(5) 오제전자 분광 분석 (Auger Electron Spectroscopy)

금형보호막의 물리, 화학적 특성과 확산방지 특성을 이해하기 위해 auger depth profile 분석 및 표면 성분 분석을 실시하였다.

(6) 미소경도 측정 (Vickers Hardness Test, DMH-1, Matsuzawa Inc.)

각기 다른 공정조건에서 증착된 금형보호막의 기계적 특성을 이해하기 위해 비커스 경도 실험을 실시하였다. 압입하중은 10~50 g 적용하였고, 하중적용시간은 15 s, 30 s로 설정하였으며, 시험 결과의 신뢰성을 높이기 위해 7번의 반복 실험 후, 최대-최소값을 제외한 나머지 평균값을 취하였다.

(7) 마모시험 (Ball-on-Disc type tribometer)

금형보호막이 다른 물체와 접촉한 상태에서 상대운동이 진행되는 과정 중에 일어나는 현상인 트라이볼로지 특성을 평가하기 위하여 마모시험을 수행하였다. 시험기는 ball-on-disc 형태의 마모 시험기를 사용하였으며, 이의 주요사양은 다음과 같다. 최대 인가 하중 1 kg, 마찰력 측정 범위 100 mg~1 kg, 회전속도 0~500 rpm이며, A/D converter를 이용하여 연속적으로 마찰계수를 컴퓨터에 저장할 수 있도록 제작되었다. 상대시편으로 3 mm 루비볼을 사용하였으며, 시험하중 50~100 g, 회전속도 100~200 rpm의 조건에서 5,000~15,000 회 까지 시험을 수행하였다. 시험이 끝난 시편의 마모트랙은 surface profiler meter를 이용하여 마모깊이와 트랙의 단면을 분석하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 확산방지막을 적용한 금형보호막의 특성

4.1.1 고온 열안정성 특성 평가

기존의 금형보호막(Ir-30Re/Cr)과 확산방지막이 적용된 금형보호막(Ir-30Re/CrN/Cr)의 열화학적 특성을 비교평가 하기 위해 열처리를 실시한 후 표면형상 변화, 화합물 형성으로 인한 결정구조의 변화 및 확산방지막 역할 등의 특성을 분석하였다.

열처리를 위한 시편으로는 Si wafer 기판에 증착된 시편을 사용하였으며, 진공 열처리 장비와 급속열처리장비(rapid thermal annealing process)를 이용하여 500°C~600°C 온도에서 진공 중 2 hr, 대기 중 30 min 동안 각각 열처리를 실시하였다.

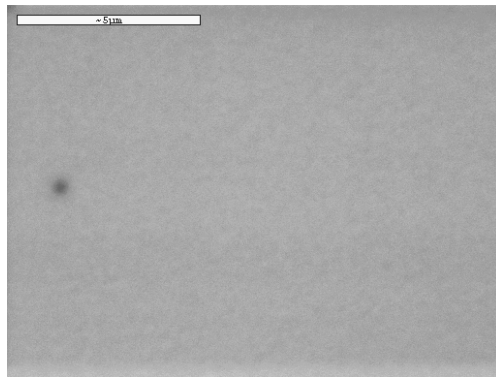
열처리 전과 0.5 Torr 진공분위기에서 각각 500°C, 600°C-2 hr 열처리 후 온도변화에 따른 금형보호막의 SEM 이미지를 Fig. 14와 Fig. 15에 나타내었다. 확산방지막을 적용하지 않은 기존의 금형보호막의 경우 500°C 열처리 후 표면에 열화학적 반응으로 인한 석출물이 생성됨을 관찰할 수 있었으며, 온도가 높아질수록 생성된 석출물의 분포가 높아짐을 알 수 있었다. 그러나 확산방지막이 적용된 금형보호막의 경우 응력에 의한 박막의 균열 현상이 관찰되나 화합물 형성에 의한 석출현상은 관찰되지 않았다. 열처리 후 박막 표면의 확산 및 분위기 가스와의 반응에 의한 조성 변화는 오제전자 표면 성분분석을 통해 알 수 있었으며, 그 결과를 Fig. 16에 나타내었다. 진공 분위기에서 600°C 열처리 전/후 변화된 박막의 조성을 살펴보면, 기존의 금형보호막의 경우 중간층 재료인 Cr 원자와 Si 기판원자가 열에너지에 의해 보호막 표면으로 확산되어 나왔음을 확인할 수 있었다. 또한 보호막 재료인 Ir과 Re이 열처리전과 비교하였을 때, 내부 확산으로 인하여 표면의 조성변화를 일으킨 것으로 이해할 수 있었다. 확산방지막이 적용된 금형보호막의 경우 표면에 중간층 재료인 Cr 원자 성분이 검출되었으나, Si 모재 원자는 검출되지 않았으며 보호막의 조성 또한 열처리전과 비교하였을 때 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 경질 확산방지막에 의해 열에너지에 의한 원자의 확산 현상이 억제된 것으로

로 판단된다.

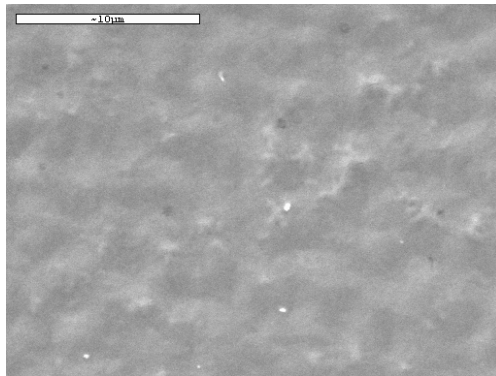
분위기 가스와의 반응과 확산에 의한 화합물 생성으로 변화된 금형보호막의 결정구조를 이해하고 생성된 화합물을 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 500°C 열처리 후 확산방지막 적용에 관계없이 확산에 의한 크롬과 실리콘 화합물이 형성되었으나, 600°C 열처리 후 확산방지막을 적용한 금형 보호막의 경우 추가적인 화합물의 형성으로 인한 결정성의 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 기존의 금형보호막의 경우 중간층 재료에 의한 크롬-실리콘 화합물 및 크롬-산소 산화물에 의한 결정성의 변화가 관찰되었으며, 열화학적 반응에 의한 막의 변질이 현저하게 나타났음을 알 수 있었다.

대기분위기에서 확산방지막 적용에 따른 열화학적 반응을 살펴보기 위해 급속 열처리 장비로 500°C~600°C-30 min 열처리 후 SEM을 이용한 표면형상 관찰 결과를 Fig. 18과 Fig. 19에 나타내었다. 기존의 금형보호막의 경우 500°C 부터 표면이 미세하게 변화되는 것이 관찰되었고, 600°C 온도에서는 생성된 화합물 및 산화물이 뚜렷한 island를 형성하며 진공분위기에서와는 다른 양상의 변질이 관찰되었다. 그러나 확산방지막을 적용 후 500°C 온도에서는 별다른 표면의 변화가 관찰되지 않았으며, 600°C 온도에서는 진공분위기에서 열처리시와 비슷한 주름진 형태의 변질을 보였으나, island에 의한 변질은 관찰되지 않았다. 대기분위기에서 열화학적 반응에 의한 새로운 화합물 및 산화물 형성은 X-선 회절 분석 실험을 통하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 20에 나타내었다. 기존 금형보호막의 경우 500°C부터 크롬 산화물 생성이 관찰되었고 이후 600°C 온도에서는 크롬-실리콘 화합물, 레늄-실리콘 화합물이 생성되었으며, 열처리 전과 열처리 후 이리듐과 레늄의 결정성 변화를 살펴볼 때 확산에 의한 막의 변질이 일어났음을 알 수 있었다. 그러나 확산방지막을 적용한 금형보호막의 경우 500°C까지는 결정성의 아무런 변화가 일어나지 않았으며, 550°C에서 레늄-실리콘 화합물, 600°C에서는 레늄-실리콘 화합물, 크롬-실리콘 화합물, 그리고 크롬 산화물 생성이 관찰되었다. 확산방지막 적용 유무에 따른 열화학적 특성을 살펴보면 600°C 부근에서 확산방지막을 적용했을 때 이리듐과 레늄 원자의 모재로의 내부 확산 현상이 확산방지막에 의해 억제되어 결정성이 열처리 전과 비교하여 기존의 금형보호막보다 뚜렷함을 알 수 있었다. 또한 중간층 원자의 억제된 확산으로 산소와의 반응에 의한 크롬 산화물 형성이 상대

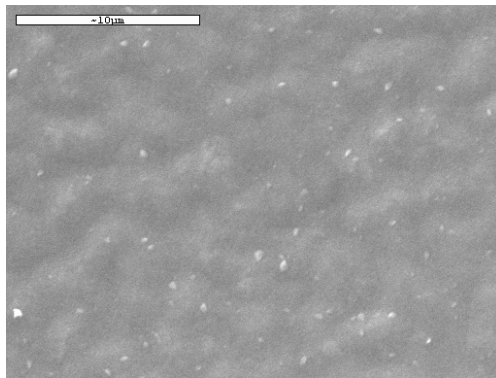
적으로 작음이 관찰되었다. 열처리 전/후 원자의 확산현상과 확산방지막의 역할을 규명하기 위하여 실시한 AES depth profile 분석 결과를 Fig. 21과 22에 나타내었다. 600℃ 열처리 후 기존 금형보호막의 경우 중간층과 모재원자의 외부 확산이 확산방지막을 적용했을 때 보다 현저하게 진행되었음을 알 수 있었고, 또한 보호막의 레늄 원자의 내부 확산으로 인하여 표면에서의 Ir-Re 조성이 변화되었음을 알 수 있었다. 따라서 경질 중간층에 의해 고온에서의 상호 확산현상이 억제되어 산화물 및 화합물 형성에 의한 막의 변질 현상이 개선됨이 확인되었다.



(a)

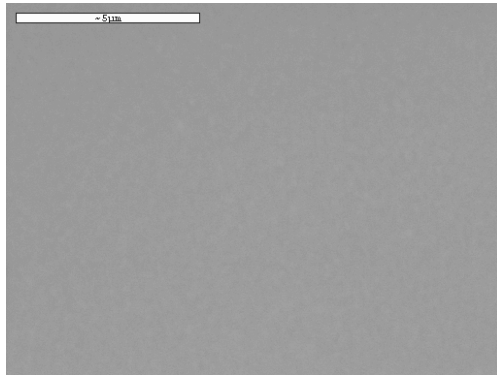


(b)

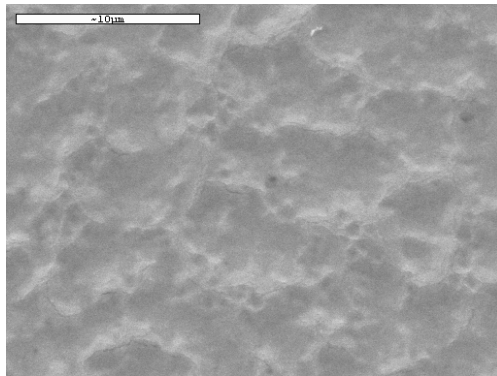


(c)

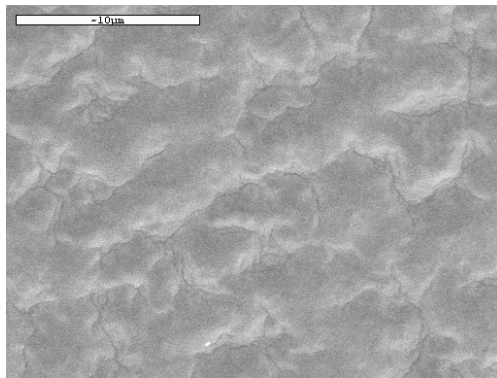
Fig. 14. SEM images of the Ir-Re/Cr/Si films after annealing at various temperatures (under 0.5 Torr pressure for 2 hr): (a) as-deposited, (b) 500°C and (c) 600°C.



(a)

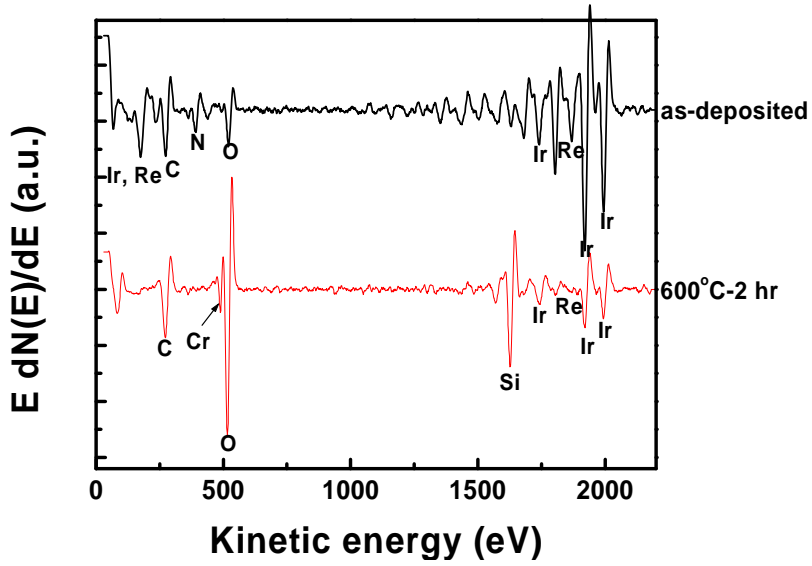


(b)

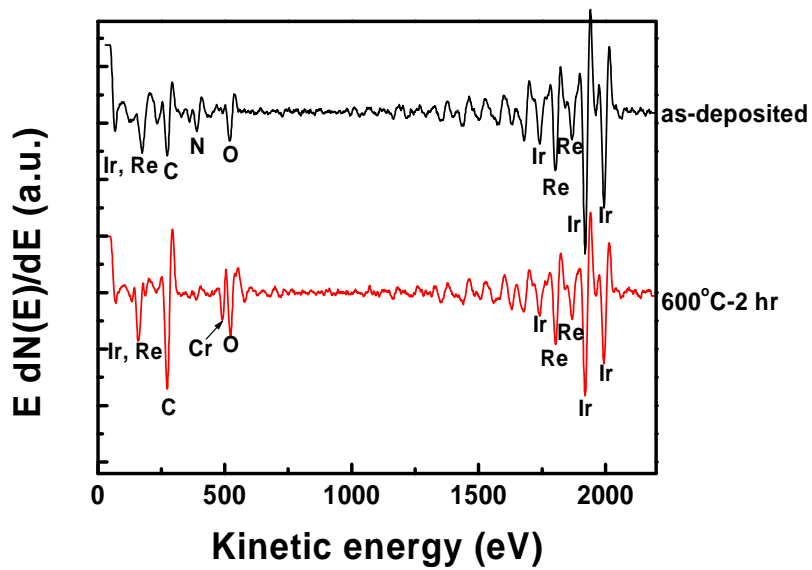


(c)

Fig. 15. SEM images of the Ir-Re/CrN/Cr/Si films after annealing at various temperatures (under 0.5 Torr pressure for 2 hr): (a) as-deposited, (b) 500°C and (c) 600°C.

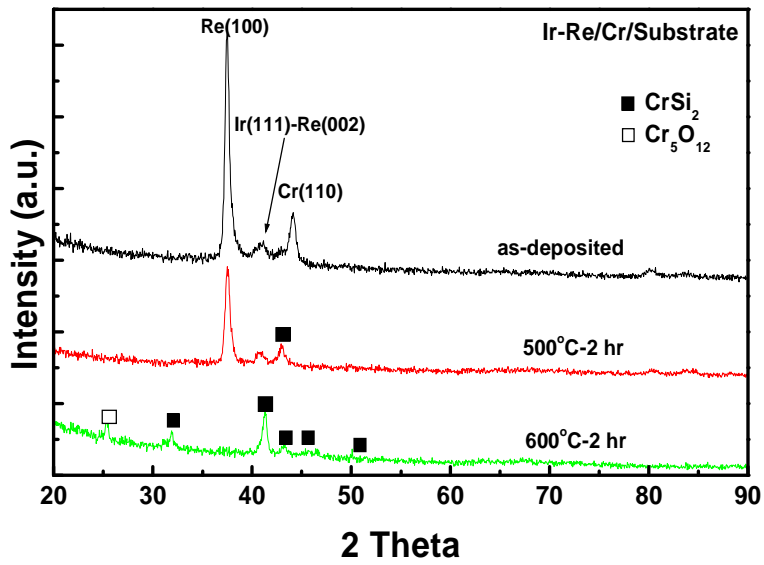


(a)

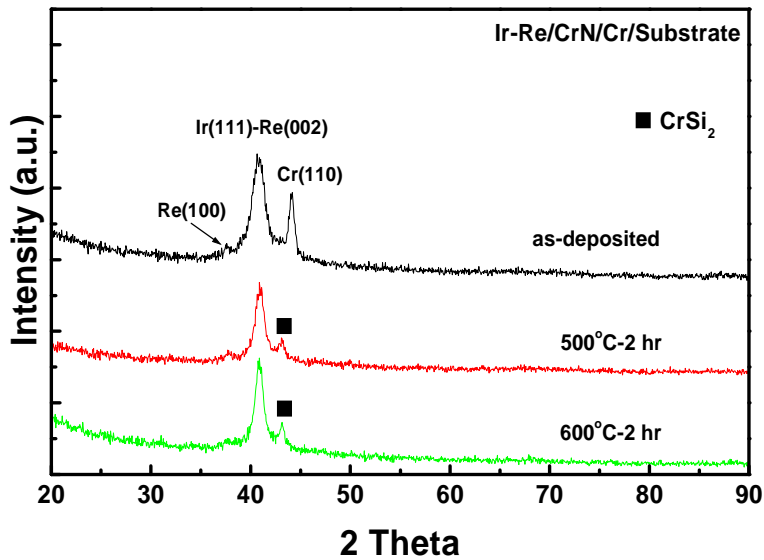


(b)

Fig. 16. AES spectra of the protecting films after annealing under 0.5 Torr pressure at 600°C for 2 hr: (a) Ir-Re/Cr/Si and (b) Ir-Re/CrN/Cr/Si.

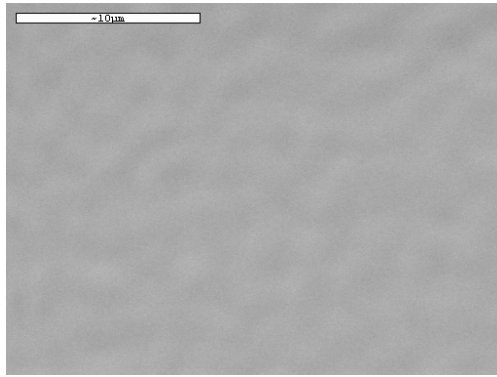


(a)

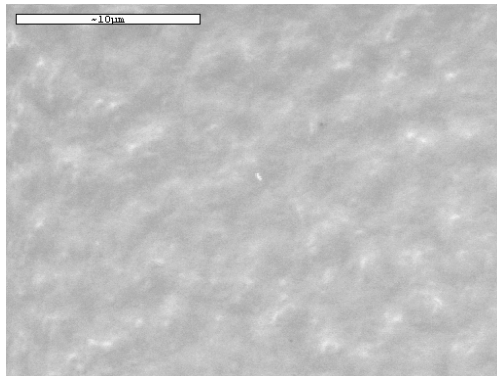


(b)

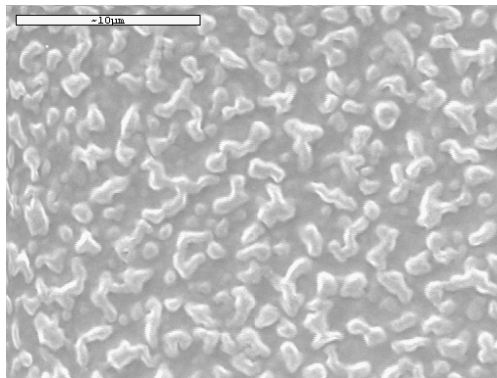
Fig. 17. XRD patterns of the protecting films after annealing at various temperatures (under 0.5 Torr pressure for 2 hr): (a) Ir-Re/Cr/Si and (b) Ir-Re/CrN/Cr/Si.



(a)

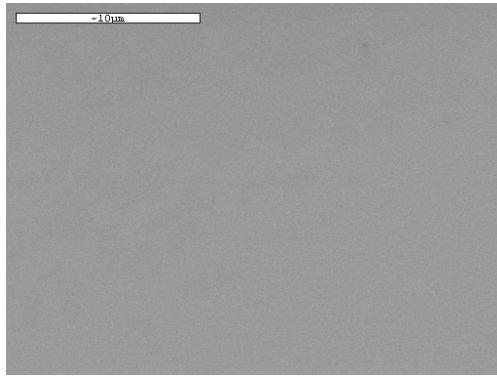


(b)

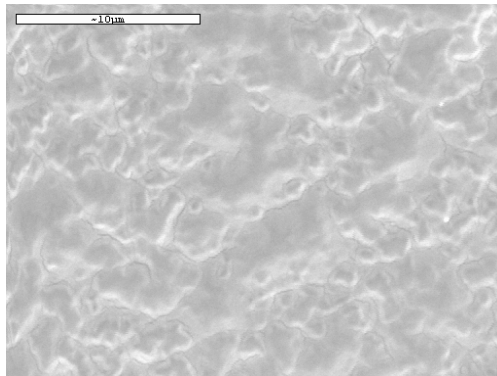


(c)

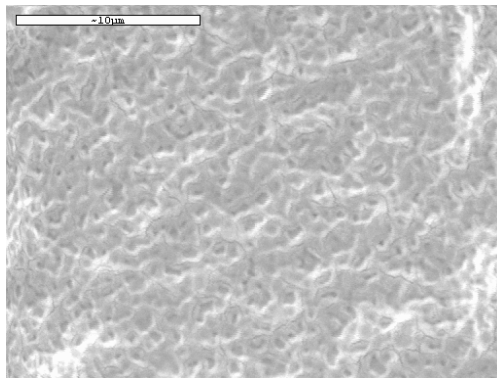
Fig. 18. SEM images of the Ir-Re/Cr/Si films after annealing at various temperatures (in air atmosphere for 30 min): (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C.



(a)

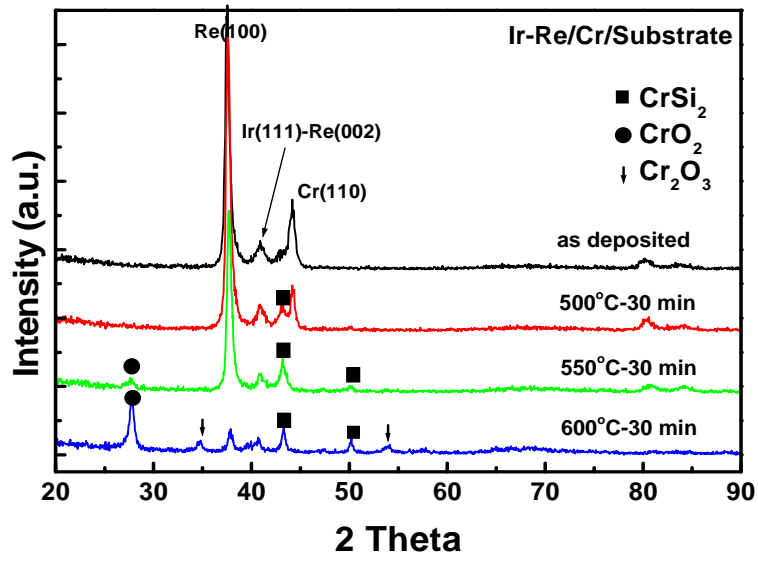


(b)

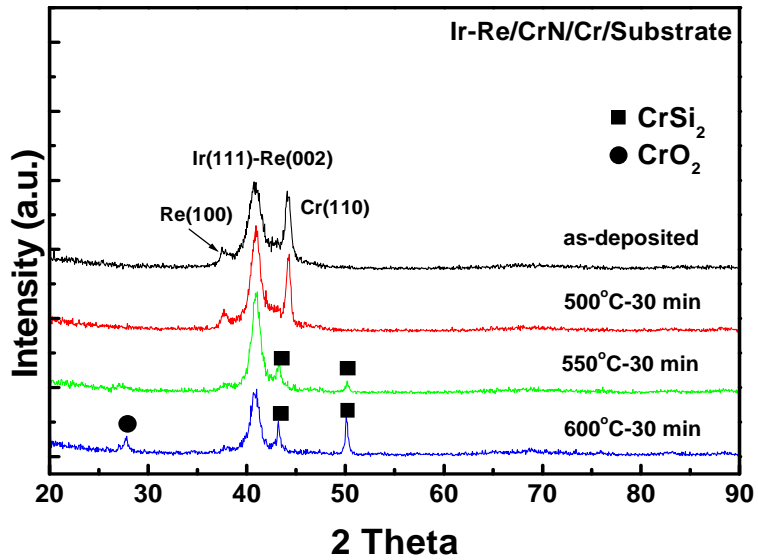


(c)

Fig. 19. SEM images of the Ir-Re/CrN/Cr/Si films after annealing at various temperatures (in air atmosphere for 30 min): (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C.

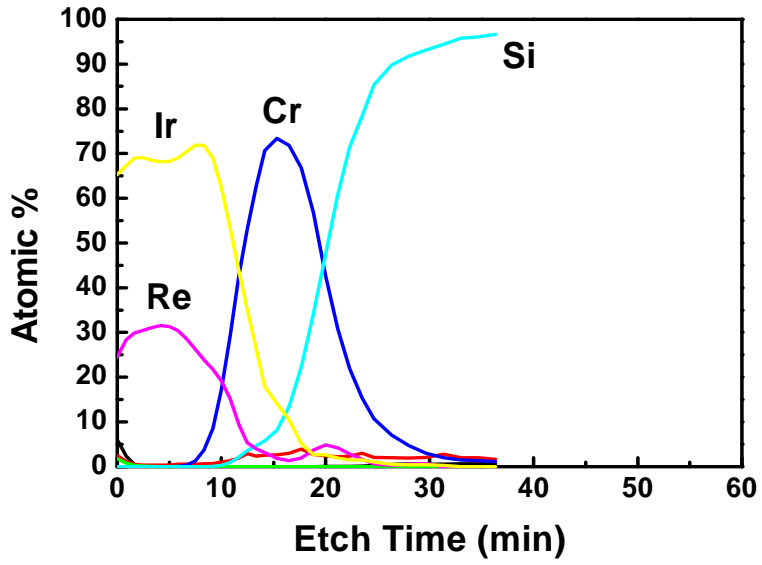


(a)

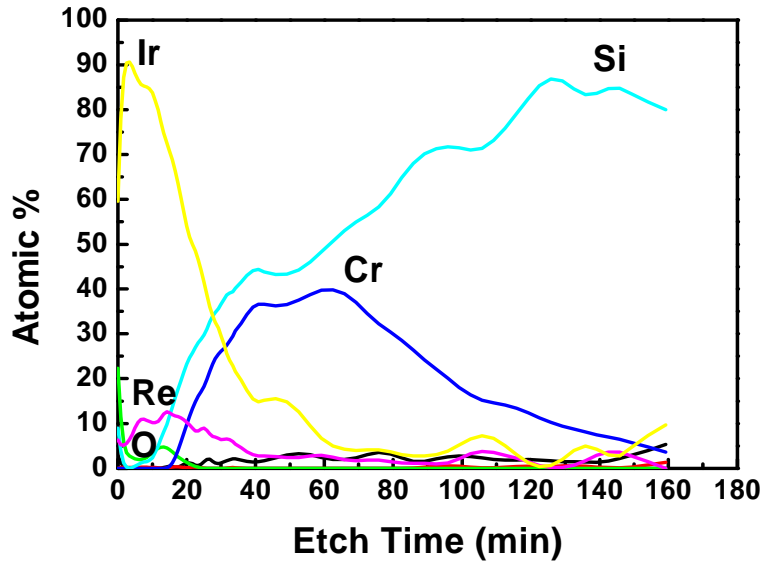


(b)

Fig. 20. XRD patterns of the protecting films after annealing at various temperatures (in air atmosphere for 30 min): (a) Ir-Re/Cr/Si and (b) Ir-Re/CrN/Cr/Si.

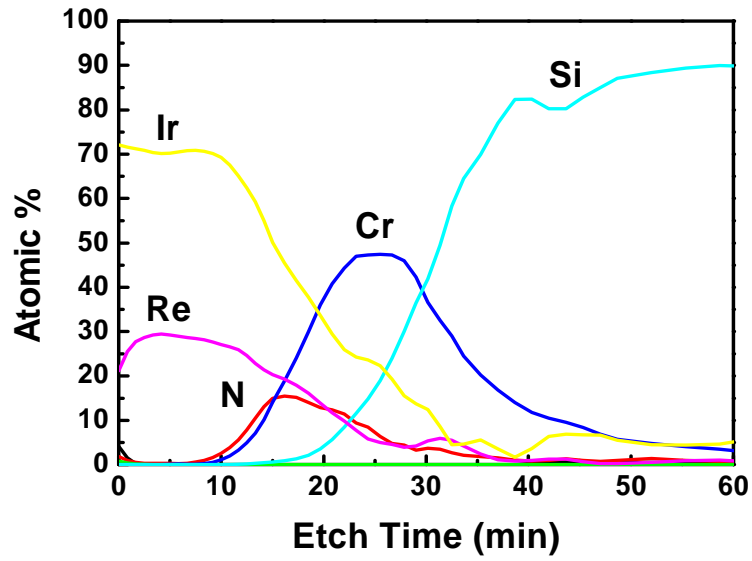


(a)

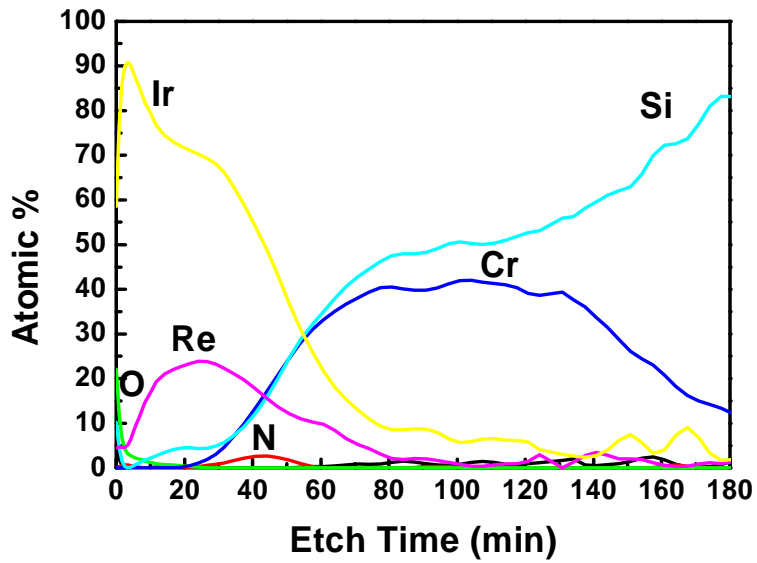


(b)

Fig. 21. AES depth profiles of the Ir-Re/Cr/Si films after annealing in air at 600°C for 30 min: (a) as-deposited and (b) 600°C.



(a)



(b)

Fig. 22. AES depth profiles of the Ir-Re/CrN/Cr/Si films after annealing in air at 600°C for 30 min: (a) as-deposited and (b) 600°C.

4.1.2 기계적 특성 평가

확산방지막 적용 유무에 따른 기계적 특성 평가를 위해 비커스 경도 시험을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 23에 나타내었다. 금형보호막과 모재와의 복합경도를 최소화하여 보호막만의 경도를 측정하고자 압입하중은 10 g, 25 g, 50 g으로 최소단위부터 시작하고 하중 유지시간은 각각 30 s, 15 s, 15 s로 설정하여 측정을 실시하였다. 이 때 경도측정을 위한 시편으로 stavax에 증착된 금형보호막을 사용하였고, 열처리 전/후 특성변화를 분석하기 위해 열처리 전 시편과, 대기분위기중 각각 500℃, 600℃ 온도에서 2 hr 열처리한 시편에 대해 경도 시험을 실시하였다. 시험에 사용된 박막의 각 증착막 두께는 Cr 80-100 nm, CrN 5-20 nm, Ir-30Re 300-350 nm로 설정하여 증착한 두께이다.

비커스 경도 실험 결과 확산방지막 적용 유무에 관계없이 열처리 전에는 280 Hv 전후의 경도값을 나타내었으나(모재의 경도 약 210 Hv) 열처리 온도가 상승할수록 확산방지막의 영향에 관계없이 경도값이 현저히 감소하였다. 그리고 두 시편 간 상호 경도치를 비교하였을 때, 수치상으로는 열처리 후 CrN 확산방지막을 적용한 금형보호막의 경도치가 높게 나왔지만, 박막의 두께가 500 nm 이내로 얇다는 것을 생각할 때, 모재의 경도값에 의한 오차범위라고 판단된다. 따라서 비커스 경도 시험에 의한 두 시편간의 기계적 특성은 확산방지막 적용 유무에 관계없이 거의 비슷한 표면균기를 나타내는 것으로 생각이 된다.

CrN 경질 확산방지막 적용 전/후 박막의 마모특성을 비교하기 위해 ball-on-disc type 마모시험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 24와 25에 각각 나타내었다. 두 시편간의 마찰계수를 비교해 볼 때, 약 4,000 회전까지는 0.2~0.25의 비슷한 마찰계수를 나타내었으며 확산방지막을 적용하지 않은 박막의 경우 약 4,000 회전 이후부터 wear debris의 영향에 의해 큰 폭으로 변동되는 구간들이 관찰된 반면, 확산방지막을 적용한 박막의 경우 약 0.2~0.25의 안정된 마찰계수를 유지하였다. 또한 surface profiler를 이용하여 마모트랙의 단면을 분석한 결과 확산방지막을 적용하지 않은 박막의 경우 깊이 10 μm 이상, 너비 약 400 μm 정도의 마모트랙을 형성하며 박막이 완전히 파괴되어 모재까지 마모가 진행된 것을 알 수 있었다. 그러나 확산방지막을 적용한 박막은 깊이 약 30 nm, 너비 약 100 μm 정도의 마모트랙을 형성하였으며, Ir-Re의 두께가 약 40~50 nm 인 것을 고려할 때 마모의 진행이 중간층 까지 진행되지 않아 CrN 경질 박막에 의해 마모저항성이 현저히 향상된 것을 알 수 있었다.

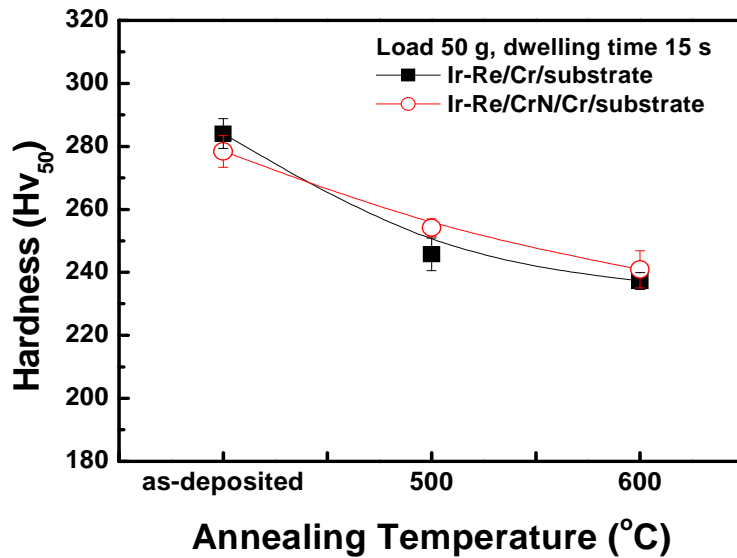
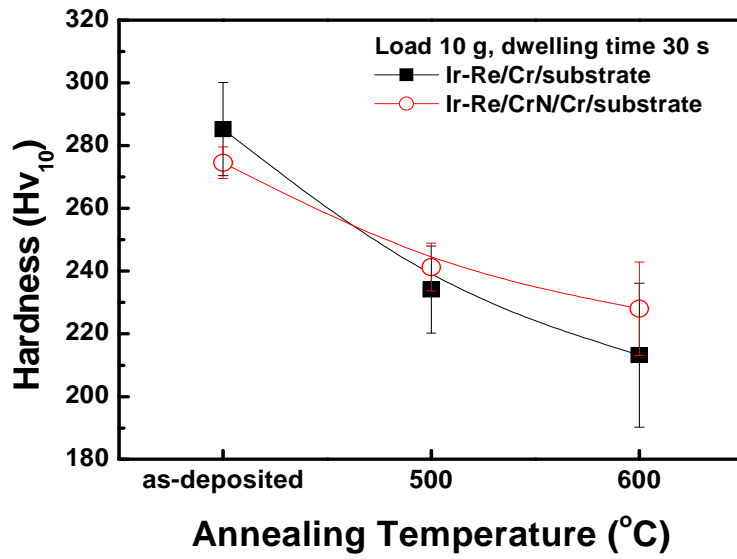
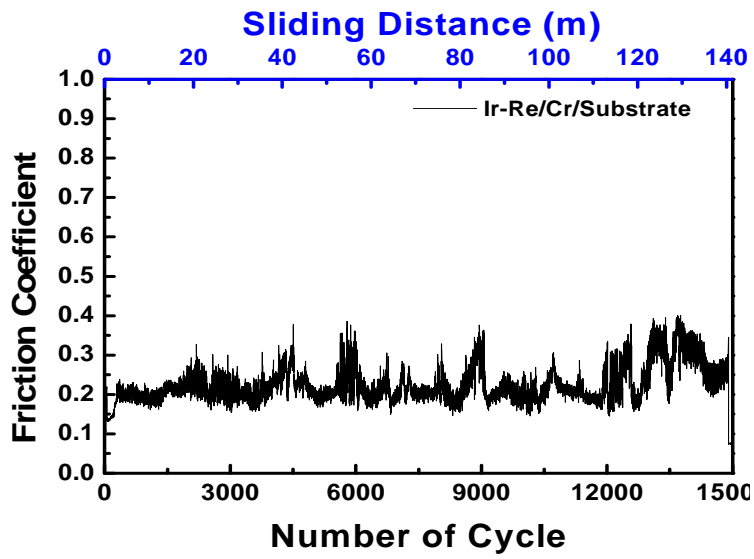
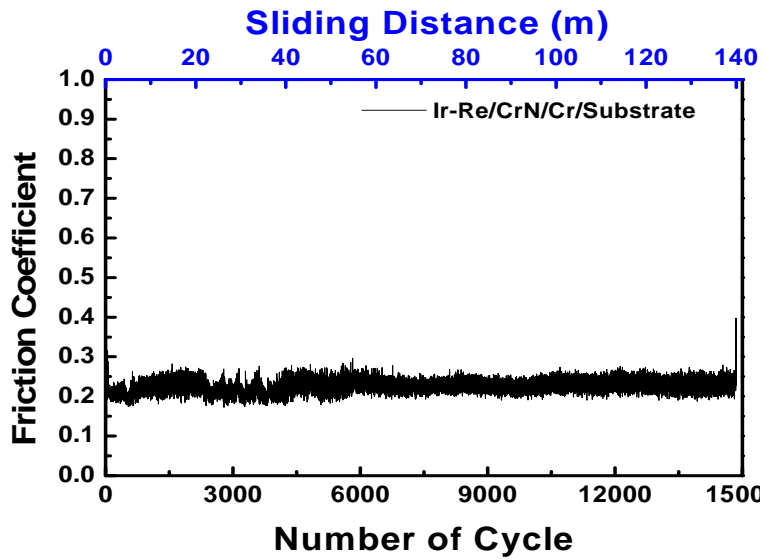


Fig. 23. Vickers hardness of protecting films after annealing at various temperature (in air atmosphere for 2 hr).

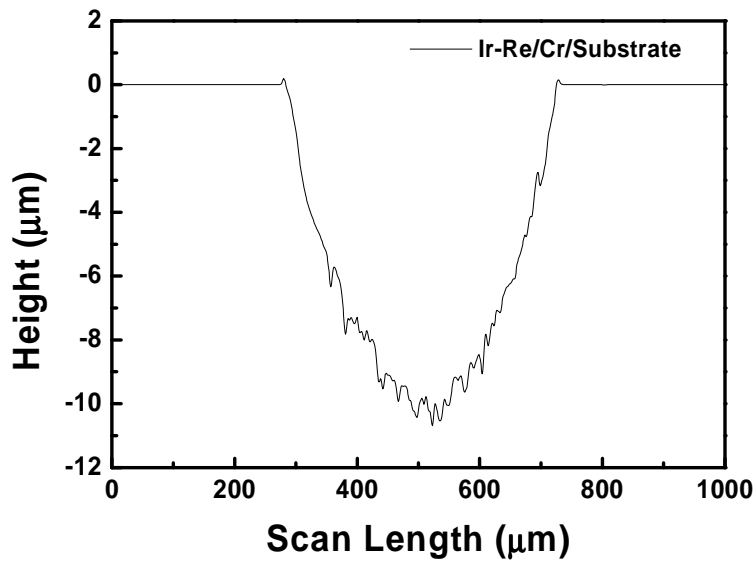


(a)

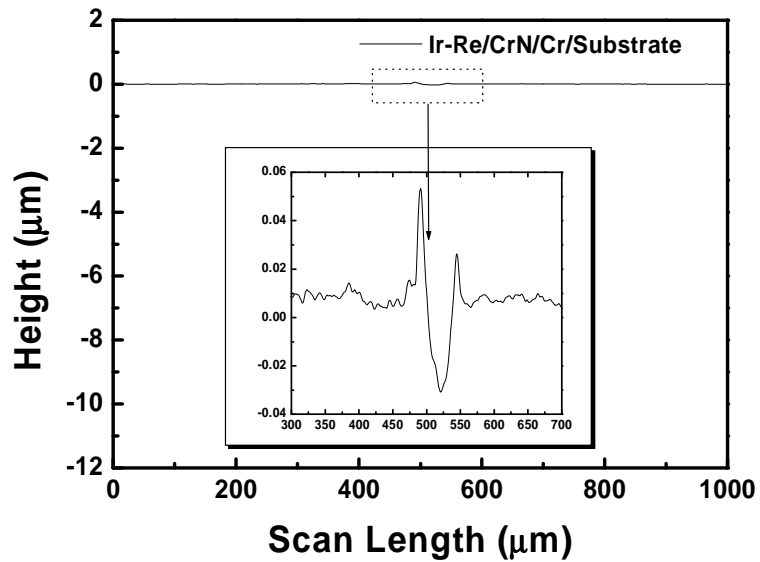


(b)

Fig. 24. Frictional behavior of protecting films: (a) Ir-Re/Cr/Substrate and (b) Ir-Re/CrN/Cr/Substrate.



(a)



(b)

Fig. 25. Cross-sectional profiles of wear track for protecting films: (a) Ir-Re/Cr/Substrate and (b) Ir-Re/CrN/Cr/Substrate.

4.2 조성변화에 따른 금형보호막의 특성

4.2.1 스퍼터 파워 비율에 따른 증착막의 조성

서로 다른 스퍼터 파워 비율에 따라 증착된 Ir-Re 금형보호막이 그에 따라 어떠한 조성변화를 나타내는지 살펴보기 위해 EDS 성분분석을 실시하였다. 스퍼터 파워 비율(P_{Ir}/P_{Re})이 1/1→3/1로 변화해 갈수록 조성 비율(Ir/Re)은 [56.47 / 43.53 (at.%)] → [85.29 / 14.71 (at.%)]의 변화를 나타내었으며 스퍼터 파워 비율이 2/1(P_{Ir}/P_{Re})일 때 합금 타겟의 조성과 가장 근접한 [Ir/Re : 73.33 / 26.67 (at.%)] 조성 비율을 나타내었다. 스퍼터 파워 변화에 따른 Re조성의 변화를 Fig. 26에 나타내었고, 증착조건에 대한 EDS 성분분석 결과를 Table 4에 나타내었다.

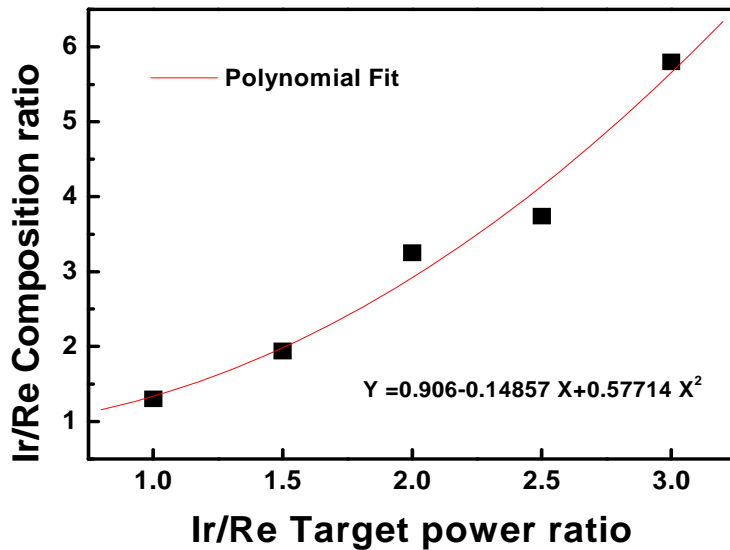


Fig. 26. Ir/Re composition ratio (at.%) vs. P_{Ir}/P_{Re} sputter power ratio.

Table 4. EDS analysis of protecting films by different sputter power ratio.

No.	Ir Sputter Power (A/W)	Re Sputter Power (A/W)	Ir/Re Target Power Ratio	Re content in deposit (at.%)
1	0.5/210	0.5/220	1/1	44
2	0.66/290	0.33/140	2/1	24
3	0.75/325	0.25/100	3/1	15
4	0.75/	-	Ir only	0 (Ir only)

4.2.2 조성변화에 따른 금형보호막의 표면거칠기

프레스 성형법에 의한 비구면 렌즈의 제조에 있어 금형의 표면거칠기는 광학적 정밀도와 직접적으로 연관이 있고 회절수차(diffraction aberration)의 원인이 될 수 있으므로 금형보호막의 표면거칠기 제어는 중요한 사항으로 지적되고 있다. 따라서 금형 및 금형보호막의 표면거칠기는 보통 10 nm를 최대 한계치로 보고 있다[29].

금형보호막의 Re 조성 변화에 의한 표면 형상 및 표면거칠기는 AFM을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 27에 나타내었다. 약 15 at.%의 Re이 첨가된 경우(Ra 1.52 nm) 합금원소를 첨가하지 않은 순수 Ir 박막(Ra 1.81 nm)보다 향상된 표면거칠기를 보였으나, 24 at.%의 Re이 첨가되었을 때 최대표면거칠기(Ra 2.9 nm)를 나타내었으며, 44 at.% 첨가된 경우에도 비슷한 표면거칠기(Ra 2.73 nm)를 나타내었다. 따라서 상온상태에서의 금형보호막 표면거칠기는 Re의 함량이 약 15 at.%일 때 가장 우수함을 알 수 있었다.

4.2.3 조성변화에 따른 금형보호막의 열화학적 안정성

합금원소의 조성변화에 따른 열화학적 특성을 분석하기 위해 Si 기판에 Cr 중간층 40-60 nm, Ir-Re 금형보호막 500-550 nm가 증착된 시편을 급속열처리 장비(rapid thermal annealing process, RTA)를 이용하여 500°C와 600°C 대기분위기에서 각각 30 min 동안 열처리를 실시한 다음 X-선 회절 분석 실험을 시행하였으며, 그 결과를 Fig. 28-30에 나타내었다. 열처리 전 합금원소 성분 비율에 따른 금형보호막의 결정성을 살펴보면, $2\theta = 75^\circ \sim 88^\circ$ 사이에서 Re 함량에 따라 결정성이 변화됨을 관찰할 수 있었다. 500°C 열처리 후 Re의 조성비율에 관계없이 산화물 및 화합물 생성에 의한 새로운 결정상은 관찰되지 않았으며, 이리듐과 레늄의 결정상을 유지하고 있었다. 그러나 600°C 열처리 후 Re 함량이 44 at.%인 경우를 살펴보면 $2\theta = 27^\circ \sim 28^\circ$ 부근과 $2\theta = 50^\circ \sim 51^\circ$ 부근에 크롬 산화물 및 크롬-실리콘 화합물의 결정성이 나타난 것을 볼 수 있다. 이것은 상대적으로 대기분위기 중 열에 약한 레늄이 가장 안정한 화합물인 Re_2O_7 을 형성한 후 약 400°C(635 K) 이상에서 휘발하여 박막 내 결합을 형성한 것으로 생각된다. 따라서 Re의 함량이 높아질수록 박막 내 결합밀도가 높아지게 되고 이러한 현상은 결국 산소의 내부 확산경로를 생성하게 되어 확산에 의한 중간층과 모재의 원자와 결합하여 새로운 화합물 및 산화물을

생성한 것으로 생각할 수 있다. 이상과 같은 내부 결함에 의한 화합물 및 산화물 생성 모식도를 Fig. 31에 나타내었다.

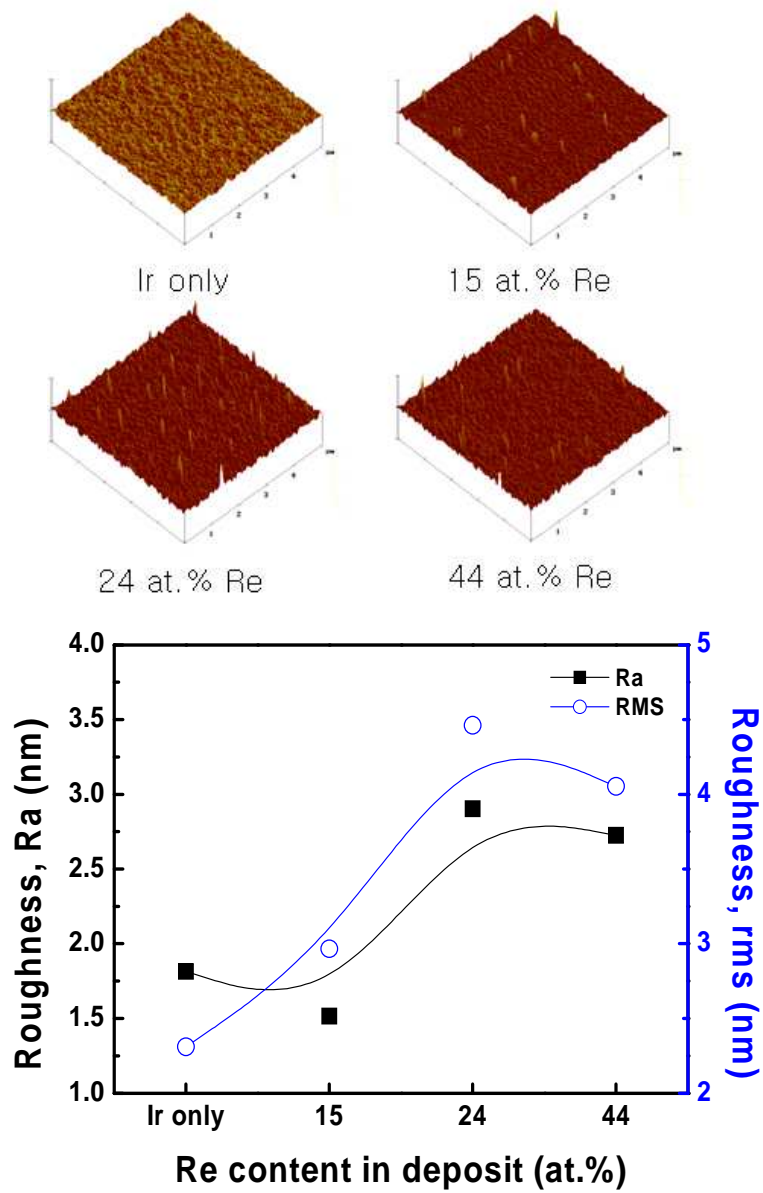


Fig. 27. AFM surface morphology and roughness of the protecting films by different Re contents in deposit.

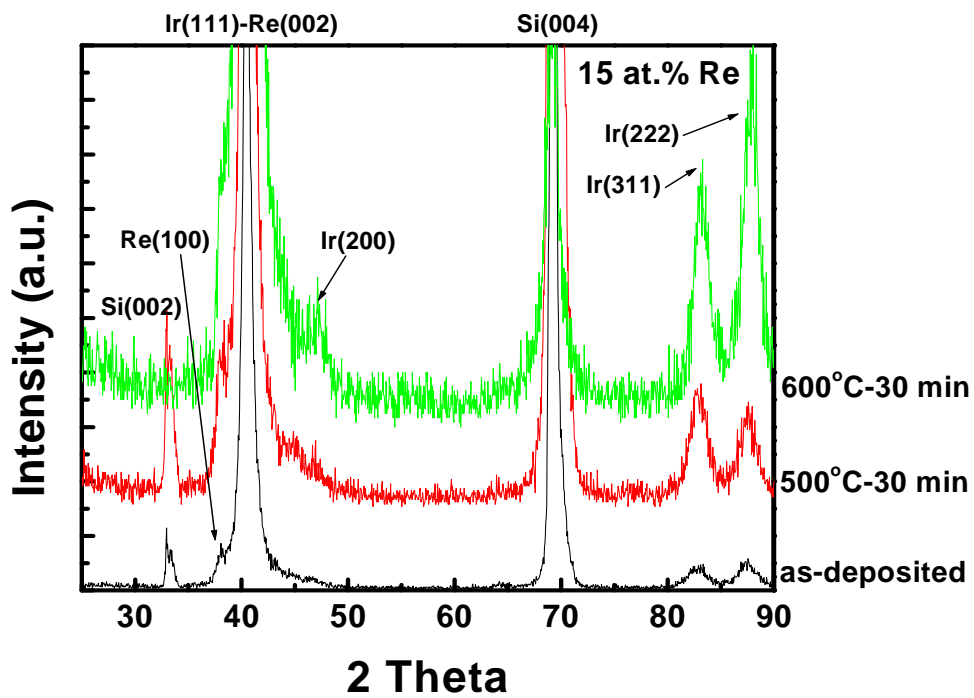


Fig. 28. XRD patterns of the protecting films (15 at.% Re) after annealing at various temperatures (in air atmosphere for 30 min).

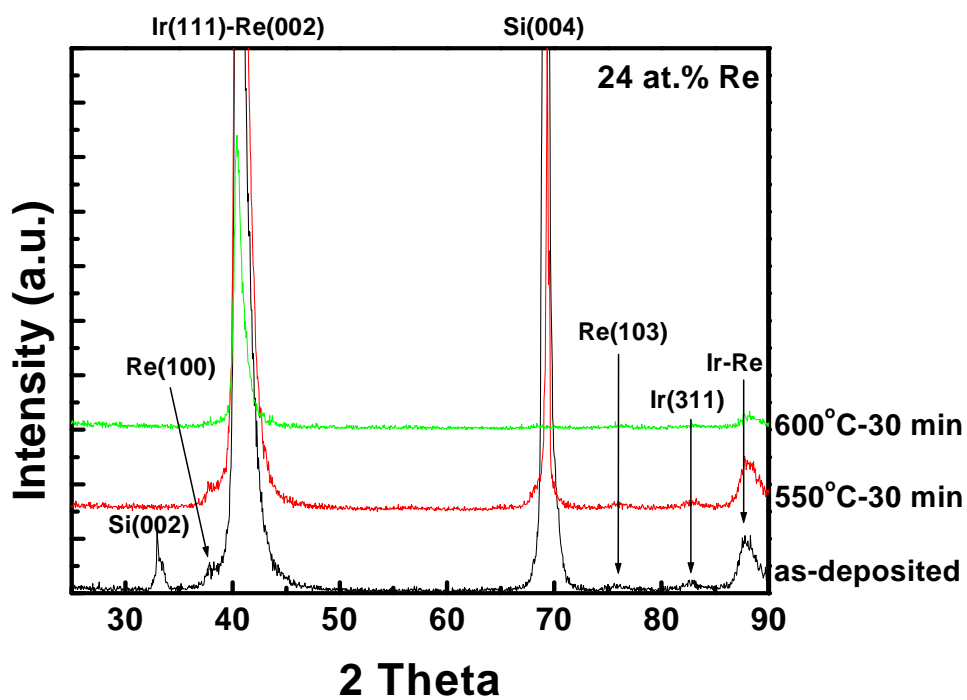


Fig. 29. XRD patterns of the protecting films (24 at.% Re) after annealing at various temperatures (in air atmosphere for 30 min).

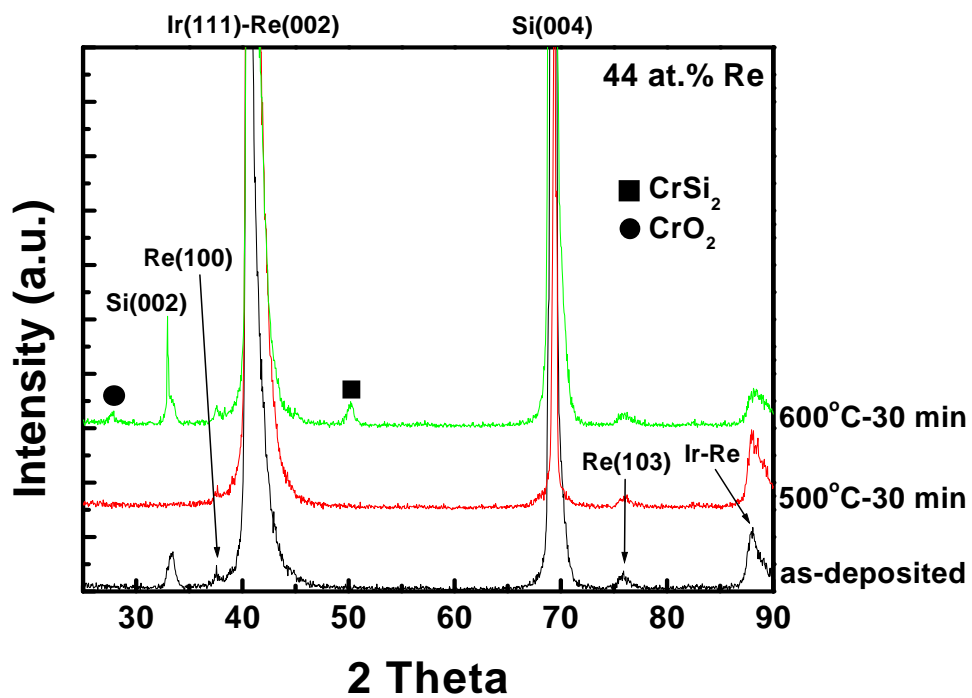


Fig. 30. XRD patterns of the protecting films (44 at.% Re) after annealing at various temperatures (in air atmosphere for 30 min).

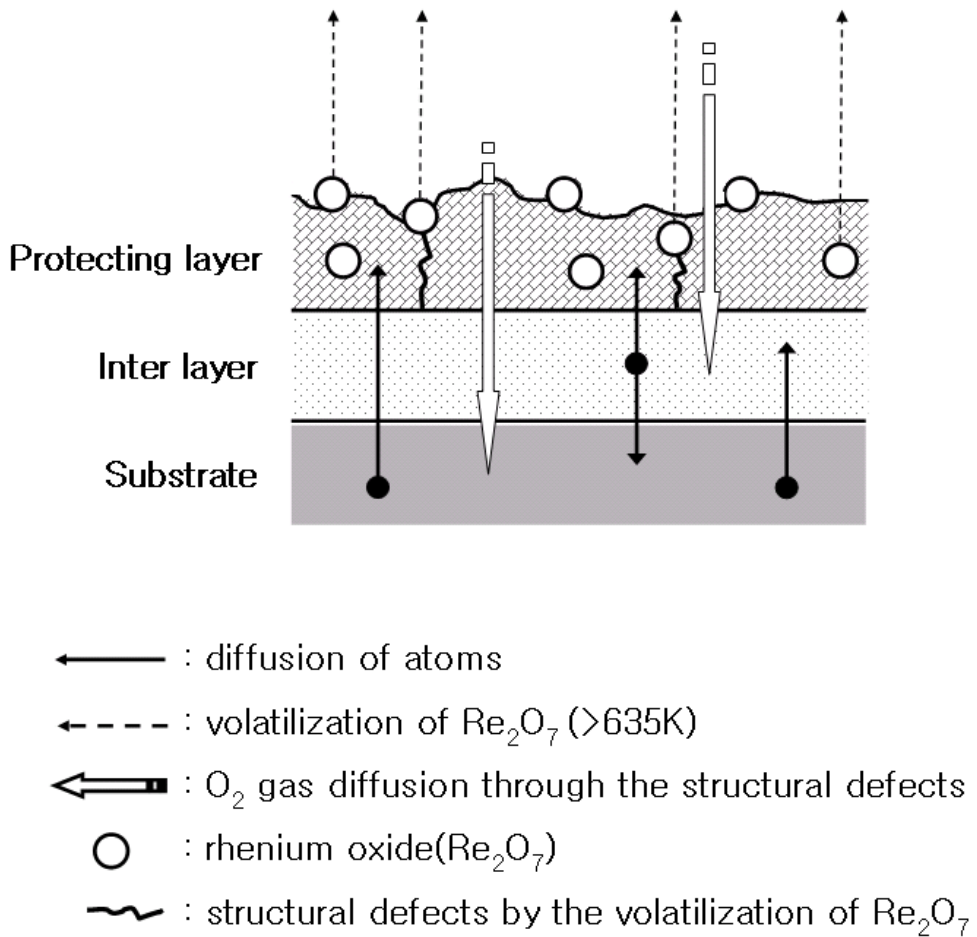


Fig. 31. Schematic diagram of O_2 gas diffusion by the volatilization of rhenium oxide.

4.2.4 조성변화에 따른 금형보호막의 기계적 특성

열처리 전/후 금형보호막의 조성변화에 따른 기계적 특성을 분석하기 위해 비커스 경도 시험을 실시한 결과를 Fig. 32에 나타내었다. 경도시험을 위해 사용된 시편은 stavax에 증착된 금형보호막이며, 열처리는 RTA를 이용하여 대기분위기에서 600°C-30 min 열처리를 실시하였다.

열처리 전 합금원소 Re의 첨가에 의해 전체적으로 경도가 증가함을 알 수 있었으며, 약 24 at.%의 함량일 때 가장 높은 경도를 나타내었다. 그러나 600°C 열처리 후 Re 함량이 약 15 at.%일 때 가장 높은 경도를 나타내었으며 이것은 열처리 전과 비교했을 때 거의 동일한 값을 나타내었다. 고온에서 Re의 함량이 증가함에 따라 경도가 감소하는 것은 앞서 X-선 회절 분석실험에서 확인되었듯이 고온에서 레늄산화물의 휘발로 인한 격자 내 결함과 그에 따른 산화물 및 화합물 생성으로 물성저하를 유발한 것으로 판단된다.

조성변화에 따른 금형보호막의 기계적 마모 저항성을 평가하기 위하여 ball-on-disc type 마모시험을 수행하였다. Fig. 33에 나타난 Re의 조성변화에 따른 마찰계수의 변화를 살펴보면 Re의 함량이 증가할수록 마모저항이 점차 향상됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 34에 나타난 surface profiler를 이용하여 보호막의 마모트랙 단면을 그래프화 시킨 결과를 살펴보면 Re의 함량이 증가함에 따라 wear debris에 의한 융착반응이 현저히 감소되고 뛰어난 마모저항성을 나타냄을 알 수 있었다. 즉 레늄은 오스뮴(Os)에 이어 첫 번째로 낮은 마찰계수와 높은 마모저항의 특성을 가지므로 상온에서 조성비가 증가할수록 마모저항성이 향상됨을 알 수 있다.

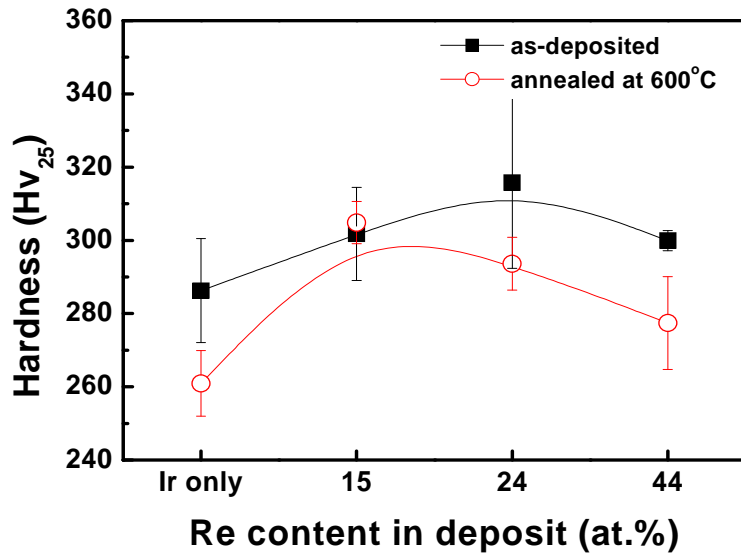


Fig. 32. Vickers hardness of protecting films after annealing in air at 600°C for 30 min.

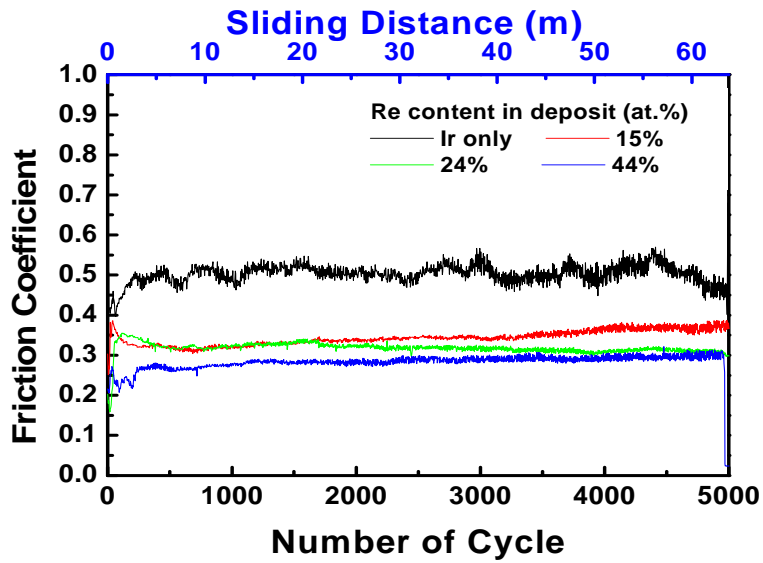
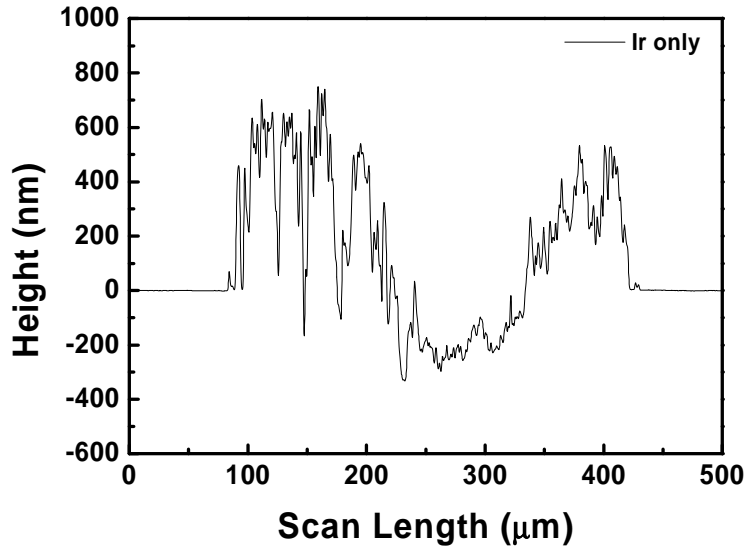
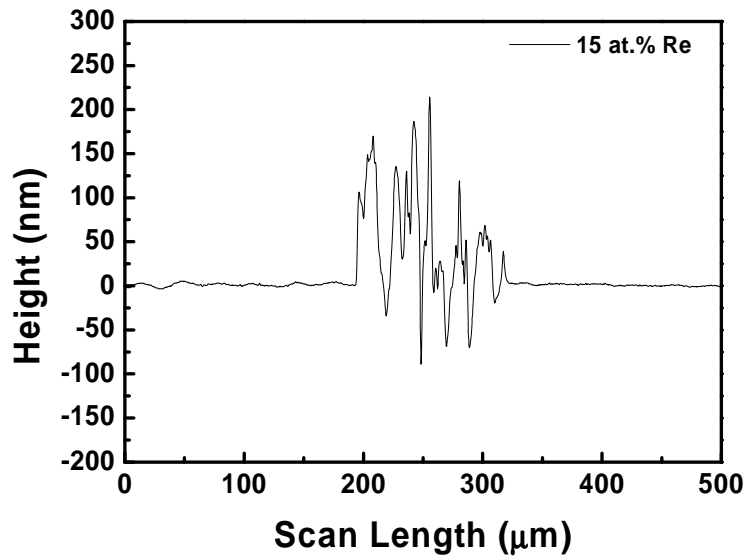


Fig. 33. Frictional behavior of protecting films by different Re contents in deposit.

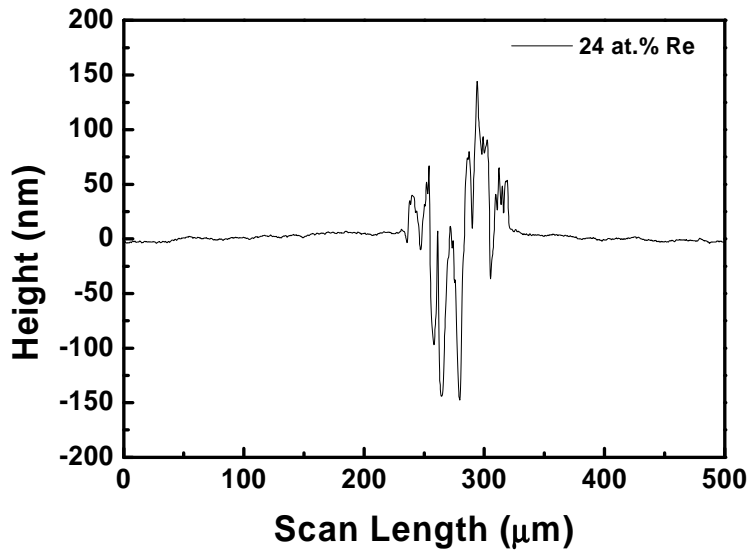


(a)

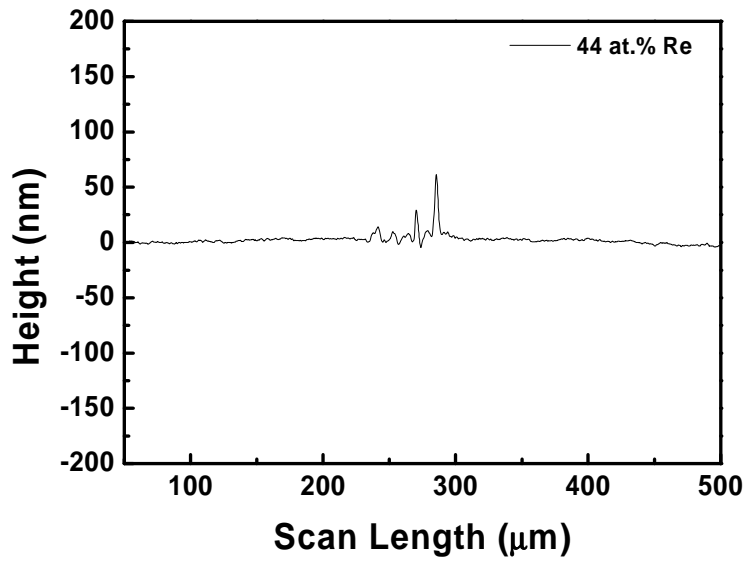


(b)

Fig. 34. Cross-sectional profiles of wear track for protecting films by different Re contents in deposit: (a) Ir only, (b) 15 at.% Re, (c) 24 at.% Re and (d) 44 at.% Re.



(c)



(d)

Fig. 34. (continued)

제 5 장 결론

이온빔 보조 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착한 금형보호막의 확산방지막 적용과 합금원소 조성비율 변화에 따른 열화학적 특성 및 기계적 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고온에서 열적 안정성이 우수한 질화물계 확산방지막을 적용한 금형보호막의 연구 결과, 중간층과 보호막 사이에 확산방지막을 적용하였을 때, 미세조직이 치밀하고 화학적 안정성이 높은 CrN 박막에 의해 열화학적 반응으로 인한 증착막 상호간의 원자 확산을 방지하여 중간층 및 모재원자에 의한 Cr_2O_3 , CrSi_2 등의 화합물 형성과 보호막의 조성 변화 및 표면 형상의 변화를 억제하게 되는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 비커스 경도시험을 통한 기계적 특성 비교 연구 결과에서도 기존의 금형보호막과 비교하여 상온에서 Hv 260~290의 비슷한 경도값을 나타내었고 500°C~600°C 열처리 후 확산방지막 적용에 관계없이 경도값이 감소하였으나 CrN 확산방지막을 적용한 경우 상대적으로 우수한 경도값을 나타내었다. 또한 마모시험 결과 CrN 확산방지막을 적용하였을 때 안정적이고 낮은 마찰계수(약 0.25)를 나타내었으며, 마모트랙의 깊이가 30 nm 정도로 확산방지막을 적용하지 않은 박막(마모깊이 약 10 μm)보다 마모저항성이 현저히 향상되었음을 알 수 있었다. 따라서 확산방지막을 적용한 금형보호막의 경우 열화학적 작용을 최소화 할 뿐만 아니라 기계적 물성을 향상시켜 장기적 수명향상에 큰 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다.

(2) 합금 타겟이 아닌 개별 타겟을 이용한 증착 공정으로 스퍼터 파워 전력비율의 변화에 따라 합금 박막의 조성을 제어할 수 있는 결과를 얻었다. 증착막의 조성변화에 따른 표면거칠기 특성을 AFM을 이용하여 분석한 결과 레늄의 함량이 약 15 at.% 일 때 Ra 1.5 nm로 가장 우수하였고 레늄의 함량이 약 24, 44 at.% 일 때는 Ra 3 nm로 표면거칠기가 상승하였으나 전체적으로 Ra 5 nm 이하의 우수한 표면거칠기 특성을 나타내었다.

개별 타겟을 이용한 공정으로 합금원소 레늄의 조성비율에 따른 열화학적 특성 및 기계적 특성에 관한 연구를 한 결과 대기 중에서 600°C 열처리 후

레늄의 함량이 약 44 at.% 일 때 중간층과 모재원자에 의한 CrO_2 및 CrSi_2 와 같은 새로운 화합물이 형성됨으로써 결정성의 변화가 관찰 되었다. 이러한 결과는 대기 중 430 K 이상에서 생성된 레늄 산화물(Re_2O_7)이 635 K 이상에서 휘발하고 공공에 의한 격자 내 결함을 유발하여 산소원자의 내부 확산 경로를 확보함으로써 산화물 생성을 촉진하였기 때문으로 판단된다. 상온에서 실시한 비커스 경도시험 결과 레늄의 함량이 약 24 at.% 일 때, Hv 310~320의 가장 우수한 경도값을 나타내었으나, 600℃ 열처리 후 레늄의 함량이 증가할수록 경도값은 감소하였다. 그리고 레늄의 함량이 약 15 at.% 일 때 열처리 후 Hv 290~310의 가장 우수한 경도값을 나타내었으며 이것은 열처리 전과 비교하였을 때 거의 동일한 수준이었다.

상온에서 실시한 내마모특성 분석 결과 레늄의 함량이 증가할수록 낮은 마찰계수(약 0.25~0.3, 44 at.% Re)와 높은 마모저항성을 나타내는데 이것은 레늄 고유의 높은 마모저항 특성 때문인 것으로 생각된다. 따라서 개별 타겟을 이용한 증착 공정으로 성형 환경과 용도에 따라 합금 원소의 조성을 달리한 기능성 금형보호막 제작이 가능할 것으로 생각이 되며 이러한 기능성 금형보호막은 재료의 소모경비 감소효과 및 물성 향상에 따른 수명 연장 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. S.Q. Wang, "Barriers against copper diffusion into silicon and drift through silicon dioxide", MRS Bulletin 19, 30-40 (1994).
2. W.C. Wang, T.S. Chang, and F.S. Huang, "Diffusion barrier study on $TaSi_x$ and $TaSi_xN_y$ ", Thin Solid Films 235, 169-174 (1993).
3. J.S Reid, E. Kolawa, R.P. Ruiz, and M.A. Nicolet, "Evaluation of amorphous (Mo, Ta, W)-Si-N diffusion barrier for $\langle Si \rangle$ /Cu metallizations", Thin Solid Films 236, 319-324 (1993).
4. J.S. Reid, X. Sun, E. Kolawa, and M.A. Nicolet, "Ti-Si-N diffusion barriers between silicon and copper", IEEE Electron Device Letters 15, 298-300 (1994).
5. E. Kolawa, X. Sun, J.S. Reid, J.S. Chen, M.A. Nicolet, and R. Ruiz, "Amorphous $W_{40}Re_{40}B_{20}$ diffusion barriers for $\langle Si \rangle$ /Al and $\langle Si \rangle$ /Cu metallizations", Thin Solid Films 236, 301-305 (1993).
6. J.S. Reid, R.Y. Liu, P.M. Smith, R.P. Ruiz, and M.A. Nicolet, "W-B-N diffusion barriers for Si/Cu metallizations", Thin Solid Films 262, 218-223 (1995).
7. T. Iijima, Y. Shimooka, G. Minamihaba, T. Kawanoue, H. Tamura, H. Hirabayashi, N. Sakurai, H. Ohkawa, T. Kubota, Y. Mase, M. Koyama, J. Ooshima, J. Wada, and K. Suguro, "Microstructure and electrical properties of amorphous W-Si-N barrier layer for Cu interconnections", VMIC Conference Proc., 168-173 (1996).
8. E. Kolawa, P.J. Pokela, J.S. Reid, J.S. Chen, R.P. Ruiz, and M.A. Nicolet, "Sputtered Ta-Si-N diffusion barriers in Cu metallizations for Si", IEEE Electron Device Letters 12, 321-323 (1996).
9. E. Kolawa, P.J. Pokela, J.S. Reid, J.S. Chen, and M.A. Nicolet, "Amorphous Ta-Si-N diffusion barriers in Si/Al and Si/Cu metallization", Appl. Surf. Sci. 53, 373-376 (1991).
10. E. Kolawa, J.S. Chen, J.S. Reid, P.J. Pokela, and M.A. Nicolet, "Tantalum based diffusion barriers in Si/Cu VLSI metallizations", J.

- Appl. Phys. 70, 1369-1373 (1991).
11. R. de Reus, R.J.I.M. Koper, H. Zeijlemaker, and F.W. Saris, "Stability of amorphous Ir-Ta diffusion barriers between Cu and Si", Mater. Lett. 9, 500-503 (1990).
 12. H. Yang, C.M. Gilmore, and D.E. Ramaker, "Ir-Zr alloys as diffusion barriers between Cu and Si(100)", J. Vac. Sci. Technol. A 11, 1454-1457 (1993).
 13. R.E. Thomas, J.H. Perepezko, and J.D. Wiley, "Crystallization of sputter deposited amorphous metal thin films", Appl. Surf. Sci. 26, 534-541 (1986).
 14. P.J. Pokela, C.K. Kwok, E. Kolawa, S. Raud, and M.A. Nicolet, "Performance of $W_{100-x}N_x$ diffusion barriers between $\langle Si \rangle$ and Cu", Appl. Surf. Sci. 53, 364-372 (1991).
 15. M. Stavrev, C. Wenzel, A. Moller, and K. Drescher, "Sputtering of tantalum-based diffusion barriers in Si/Cu metallization: effects of gas pressure and composition", Appl. Surf. Sci. 91, 257-262 (1995).
 16. A. Aubert, and R. Gillet, "Hard chrome coatings deposited by physical vapor deposition", Thin Solid Films 108, 165-172 (1983).
 17. B. Navinsek, and P. Panjan, "Novel applications of CrN(PVD) coatings deposited at 200 °C", Surf & Coat. Tech 74-75, 919-926 (1995).
 18. E. Erturk, H.J. Heuvel, and H.G. Dederichs, "CrN and (Ti,Al)N coatings deposited by the steered arc and random arc techniques", Surf & Coat. Tech 39-40, 435-444 (1989).
 19. H. Schulz, and E. Bergmann, "Properties and applications of ion-plated coatings in the system Cr-C-N", Surf & Coat. Tech. 50, 53-56 (1991).
 20. O. Knotek, F. Loffler, and H.J. Scholl, "Properties of arc-evaporated CrN and (Cr,Al)N coatings" Surf & Coat. Tech. 45, 53-58 (1991).
 21. K.O. Legg, M. Graham, and P. Chang, "The replacement of electroplating", Surf & Coat. Tech. 81, 99-105 (1996).

22. J. Albert Sue, Anthony J. Perry, and Jorg Vetter, "Young's modulus and stress of CrN deposited by cathodic vacuum arc evaporation", *Surf & Coat. Tech.* 68-69, 126-130 (1994).
23. H.L. Du, P.K. Datta, D. Griffin, A. Aljarany, and J.S. Burnell-Gray, "Oxidation and sulfidation behavior of AlTiN-coated Ti-46.7Al-1.9W-0.5Si intermetallic with CrN and NbN diffusion barriers at 850°C", *Oxidation of Metals* 60, 29-46 (2003).
24. D.P. Monaghan, D.G. Teer, K.C. Laing, I. Efeoglu, and R.D. Arnell, "Deposition of graded alloy nitride films by closed field unbalanced magnetron sputtering", *Surf. & Coat. Tech.* 59, 21-25 (1993).
25. X. Chu, S.A. Barnett, M.S. Wong, and W.D. Sproul, "Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings", *Surf. & Coat. Tech.* 57, 13-18 (1993).
26. William D. Sproul, Michael E. Graham, Ming-Show Wong, and Paul J. Rudnik, "Reactive unbalanced magnetron sputtering of the nitrides of Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Ti-Al, Ti-Zr and Ti-Al-V", *Surf. & Coat. Tech.* 61, 139-143 (1993).
27. W.D. Munz, F.J.M. Hauzer, D. Schulze, and B. Buil, "A new concept for physical vapor deposition coating combining the methods of arc evaporation and unbalanced-magnetron sputtering", *Surf. & Coat. Tech.* 49, 161-167 (1991).
28. A. Voevodin, P. Stevenson, C. Rebholz, J.M. Schnelder, and A. Matthews, "Active process control of reactive sputter deposition", *Vacuum* 46(7), 723-729 (1995).
29. Chih-Hsiung Lin, Jenq-Gong Duh, and Bao-Shun Yau, "Process of chromium tungsten nitride hard coatings for glass molding", *Surf. & Coat. Tech.* 201, 1316-1322 (2006).

감사의 글

짧고도 아쉬움이 남는 2년이라는 시간동안 작은 결실을 맺기까지 도움을 주신 주위의 모든 분들에게 먼저 감사의 인사를 드리며 이 글을 씁니다.

학부 실험실 생활에서부터 지금에 이르기까지 세심한 지도와 함께 끊임없는 격려를 해주신 이병우 지도 교수님께 먼저 감사드립니다. 그리고 전공에 대한 지식과 이해를 넓혀주신 최일동 교수님, 문경만 교수님, 김영식 교수님, 이성열 교수님 그리고 김운해 교수님께도 감사드립니다. 연구소 생활을 시작할 때부터 사소한 것 하나까지 신경을 써 주시고 진취적이고 능동적인 사고방식을 일깨워 주신 김종국 박사님, 시간 활용의 중요성과 책임감이란 무엇인가에 대해 느끼게 해주신 김도근 박사님, 실험에 대한 목적의 당위성과 방법에 대해 지도하여 주신 변웅선 박사님, 의문점이 있을 때 자신의 일처럼 적극적으로 나서주신 김동호 박사님께 감사드립니다. 그리고 항상 옆에서 지켜봐주시고 격려해주신 권식철 박사님, 이구현 박사님, 이건환 박사님, 남기석 박사님, 그리고 나종주 박사님 에게도 감사드립니다. 여러 박사님들과 더불어 실무적인 지식과 경험을 쌓게 해주신 박창하 연구원님과 이성훈 연구원님, 항상 저희들을 즐거운 마음으로 생활하게 해주시고 전자현미경 업무에 도움을 주신 남옥희 선생님께도 감사의 말씀을 전합니다.

제 인생의 새로운 반환점이 될 수 있었던 기계연구원에서 새로운 경험과 도전을 할 수 있도록 기회를 주신 김경태 선배님께 크게 감사드립니다. 그리고 언제나 친형처럼 조언과 격려를 해주셨던 김현기 선배님, 홍석민 선배님, 운영채 선배님, 이무중 선배님, 김도완 선배님, 도형협 선배님, 방해중 선배님 그리고 전자재료 실험실 후배들에게도 진심으로 감사드립니다. 잘못된 일은 따끔히 지적해 주시고 올바른 연구소 생활을 할 수 있게끔 이끌어 주신 만형 학준이형, 언제나 듄직하고 자신감 넘치는 모습을 보여주신 진효형, 항상 친동생처럼 챙겨주시고 즐거운 연구소 생활을 하게 해주신 윤철이형, 모범적인 생활로 본보기가 되어주신 현범이형, 옆에 있는 것만으로도 위안이 되고 힘이 되어준 종하와 대용이, 믿음직한 동생 장원이와 진호, 그리고 미랑이와 유정이, 지원이, 성일이 그리고 민기형에게 감사드립니다. 그리고 저의 오랜 벗 덕중이, 동은이, 천석이 그리고 종진이에게도 감사의 인사를 드립니다. 세연, 동환, 동민, 대곤, 현제, 태현, 성안, 기준, 승택, 배영, 성호, 지한, 창우, 정현 등 어려운 일이 있

을 때면 힘이 되어주고 좋은 일이 있을 때면 자신의 일보다 더 기뻐해준 가족
같은 한국해양대학교 재료공학과 98학번 친구들에게도 감사의 뜻을 전합니다.
언제나 든든한 후원자이며 때론 부모님처럼, 때론 친구처럼 격려와 조언을 아
끼지 않으셨던 누나들과 매형에게 감사드립니다. 그리고 한결같이 제 곁에서
버팀목이 되어주고 변함없는 관심과 사랑으로 큰 힘이 되어준 소연이에게 사랑
한다는 말과 함께 감사의 뜻을 전합니다. 마지막으로 그 누구보다도 저의 선택
을 믿어주시고 지원을 해주시며 사랑으로 모든 것을 감싸주신 부모님께 자랑스
런 아들이 될 것을 약속드리며 사랑한다는 말씀을 드리고 싶습니다.