

## 技術解説

# PVD 표면코팅기술

김성완·손윤호

생산기술연구원 생산기술기반센터 공장자동화부

## 1. 서 론

일반적으로 코팅은 주위 환경에 대하여 모재가 가지는 열악한 표면특성을 개선하기 위해 행하여진다. 그 용도는 내식성, 내마모성, 고온 내산화성 및 전자기적인 성질부여등 기술이 발전함에 따라 확대되어 왔다. 또한 그에 따라 코팅기술도 발전되어 전통적인 전기도금등의 습식표면코팅기술외에도 CVD(Chemical Vapor Deposition)와 PVD(Physical Vapor Deposition)로 대별되는 건식표면코팅기술이 사용되고 있다.

습식표면코팅기술은 그 뛰어난 경제성으로 인해 우리나라에서도 많이 사용되어 왔으나 공해문제라든가 코팅물질의 제한등의 문제를 가지고 있다. 반면에 건식표면코팅기술은 낮은 경제성문제를 극복하고 그의 장점들을 살려 최근 급속히 이용이 확대되고 있다. 이 중 CVD법은 금속화물등의 반응가스들을 사용하여 비교적 고온(800℃)에서 화학반응을 일으켜 모재표면에 반응물이 흡수, 확산되는 원리를 이용한 방법이다. CVD법을 응용하면 순금속을 비롯하여 질화물 및 산화물등 각종화합물 피막형성이 가능하고 밀착성과 균일성이 뛰어난 피막을 얻을 수 있다. 그러나 처리온도가 고온이므로 모재에 치수변화등 변형이 도입되기 쉬운단점이 있으며 어떤경우엔 모재에 따라 응용이 곤란하다. 한편 PVD법은 원하는 코팅물질을 진공조 내부에서 증발 혹은 스퍼터링등의 방법으로 재료를 원자 혹은 분자상태로 비산시켜 모재에 피막을 입히는 방법이다. 처리온도가 저온이므로 변형이 적으나 피막과 모재사이의 밀착성이 문제가 되어왔다. 하지만 이온 플레이팅과 같은 신기술의 개발로 밀착성문제가 해결되었다. 특히 요즘의 환경문제에 대처하는데에도 PVD기술의 특성이 무공해인

점을 감안한다면 앞으로의 이용이 기대된다. 따라서 이 글은 PVD의 원리와 종류, 그리고 그의 응용에 대하여 이해를 돕고자 시도되었다.

## 2. PVD법의 종류와 특성

물리적 증기 증착법, 이하 PVD법은 증발방식과 이온화 여부에 따라 크게 진공증착(vacuum deposition), 스퍼터링(sputtering), 이온 플레이팅(ion plating)으로 구분된다. 또한 각 방법은 장입 가스, 증발방식 및 이온화 방식에 따라 세분된다. 본 절에서는 각 PVD법의 원리와 종류, 그에 따른 장단점을 기술한다.

### 2.1. 진공증착법

모든 물질은 어떤 온도에서나 특정한 증기압을 갖으며 그 증기압은 온도에 따라 상승한다. 이러한 사실을 기초로 진공증착법은 그림 1에서 보듯이  $10^{-5}$ Torr 이하의 고진공하에서 증발원을 가열함으로써 증발된 기체가 비교적 저온의 기판위에 집적하게 되는 원리를 이용한 것이다. 고진공 공정이므로 유화산염등 고성능 진공장비가 필요하며 증착물질을 증발시키기 위하여 저항식, 유도식, 혹은 전자빔식등을 사용할 수 있다. 저항식은 저가인 반면 고융점 순금속이나 화합물등 경우에 사용이 곤란하고 전자빔은 고가인 반면 증발물질의 용점에 제한받지 않는다.

진공증착법의 장점으로는 증착속도(0.1-75 $\mu$ m/min)가 매우 빠르고, 장비가 비교적 간단하여 연결처리에 의해 대량생산이 가능하다는 점이다. 반대로 단순히 1eV 이하의 저 에너지를 갖는 원자 혹은 분자가 직선운동에 의해 기판에 집적되므로 코팅의 균일성과 밀착성

이 다른 방법에 비해 좋지 않고 또한 증발원을 향한 표면에서만 증착이 이루어진다. 따라서 이들 문제를 개선하기 위하여 후속 열처리나 회전치구의 사용이 고려되어야만 한다. 한편 순금속 및 화합물의 증착이 가능하지만 합금의 증착시엔 성분조절이 어렵다. 이것은 합금속에 용해된 순금속의 평형증기압이 합금농도의 함수로 주어지기 때문이다. 따라서 합금증착을 위해서는 두개 이상의 순금속 증발원을 사용하여 각각의 온도를 조절해야하는 등 공정변수 조절에 어려움이 수반된다.

2.2. 스퍼터링법

스퍼터링은 높은 에너지를 가진 입자가 고체 표면에서 충돌시 원자 혹은 분자가 방출되는 현상을 말한다. Fig.1에서는 가장 간단한 2극 DC 스퍼터링을 나타내었다. 앞서의 진공증착경우처럼 용기내를 고진공으로 한후  $10^{-2}$ Torr 이하의 압력으로 불활성기체(통상적으로 Ar 가스)를 채운 다음, 증발될 물질(타겟)을 음극, 기판을 양극으로 하여 고전압(일반적으로 2-5kV)을 걸어주면 음극근처에서 glow 방전을 일으키고 기체는 이온화되어 음극에 고속으로 충돌된다. 이 충돌에 의해 타겟으로부터 방출된 원자 혹은 분자가 기판에 집적되어 피막이 형성된다.

이러한 스퍼터링의 원리는 이미 오래전에 알려져 왔으나 실제 공업적으로 이용되기 시작한 것은 약 30년전서 부터이다. 1963년 집적회로의 Ta 박막기판의 연속제작설비의 완성을 시작으로 주로 전자산업분야에서 많이 이용되어져 왔다.

스퍼터링을 이용한 증착은 코팅층의 균일성과 밀착성이 비교적 좋고, 타겟의 제조가 가능하면 순금속, 화합물 및 합금의 피막이 용이하게 얻어질 수 있다는 등의

장점이 있다. 이 경우 코팅층의 순도는 타겟의 순도에 크게 의존하므로 고순도 타겟의 제조가 매우 중요하다. 스퍼터링법의 가장 큰 단점은 증착속도가 느리므로 수  $\mu\text{m}$ 의 두께의 코팅층을 필요로 하는 부품에는 응용이 곤란하다는 점이다.

한편 DC 스퍼터링의 단점들을 개선하기 위하여 RF 스퍼터링(Radio Frequency Sputtering), 바이어스 스퍼터링(Bias Sputtering), 반응성 스퍼터링(Reactive Sputtering), 마그네트론 스퍼터링(Magnetron Sputtering)등 여러가지 개량된 방법들이 개발되었다. 교류를 이용한 RF 스퍼터링은 기존의 DC 스퍼터링에서 불가능 하였던 세라믹등의 절연체의 증착을 가능하게 함과 동시에 증착속도도 증가하고, 바이어스 스퍼터링은 밀착성을 향상시키기 위하여 전기적으로 바이어스를 걸어주어 기판에 대한 스퍼터링 효과로 증착전에 청정처리를 수행할 수 있게 하였다. 반응성 스퍼터링은 화합물과 불활성 기체대신에 순금속과 불활성 및 반응성 혼합가스를 사용하여 화합물 피막을 형성시킨다. 예를 들어보면, 순금속 Ti와 Ar + N<sub>2</sub> 혼합가스를 이용하면 TiN 화합물 피막을 얻을 수 있으며 이 방법이 적층속도등 여러 면에서 유리하다. 마지막으로 마그네트론 스퍼터링은 자기장과 전기장을 이용하여 불활성 기체의 이온화율을 증대시키므로 적층속도를 한층 증가시키는 효과가 있다. 보통 다른 스퍼터링법보다 저 압력에서 코팅이 이루어지므로 이온충돌에 의한 기판온도 상승도 작게된다.

2.3. 이온 플레이팅법

마찬가지로 Fig.1에 나타난 이온 플레이팅은 증발원으로부터 증발된 증성원자들을 이온화시켜, 이 이온들

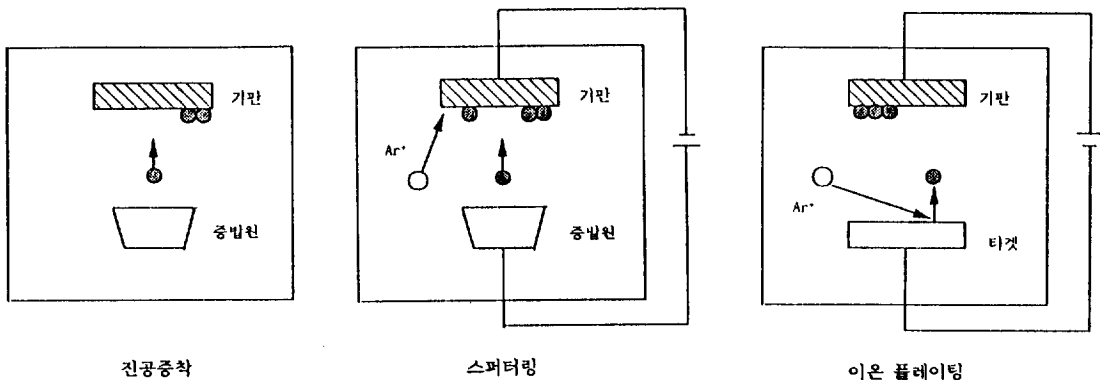


Fig.1. PVD 법의 종류와 원리

이 음극에 위치한 기판에 높은 에너지로 충돌하여 증착시키는 방법이다. 물론 이때 증발된 증성원자 모두가 이온화되지는 않으므로 실제 증착은 중성원자와 이온들에 의해 이루어진다.

이 방법에서는 불활성 기체(보통 Ar 가스)가 주입되어 실제 코팅이 이루어지기 전에 기체 이온들에 의한 스퍼터링 효과로 기판이 청정되는 효과를 갖는다. 또한 피막을 입히기 위해서는 실제 조업에서 증착속도가 스퍼터링속도 보다도 커야함은 물론이다. 한편 이온들이 높은 에너지를 가지고 기판을 가격하므로 기존의 침탄처리와 같은 확산처리법외에는 피막과 모재사이의 밀착성이 뛰어나다. 실제로 계면을 가로지르는 농도분포도 진공증착과 달리 step 형태로 주어지지 않고 연속적인 형태를 보여준다. 또한 이온 플레이팅은 적층속도도 빠르게 할 수 있을 뿐만 아니라 코팅층의 균일성 및 두께 조절 등 거의 모든 면에서 진공증착보다도 우월한 표면코팅기술이다.

이온 플레이팅 방식은 불활성 가스나 혹은 반응성 가

스를 주입한 후 증발한 순금속 혹은 화합물의 입자를 이온화시킴으로써 코팅이 이루어지기 때문에 가스의 종류, 이온화 방식, 증발방식에 의해 분류된다. 그림 2에서 여러가지 이온 플레이팅법의 개략도를 나타내었다.

1963년에 미국의 Mattox 에 의해 개발된 Mattox 법이 최초의 이온 플레이팅으로  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ Torr의 압력범위에서 수백 내지 수천 Volt의 전압을 걸어주면 음극의 기판근처에서 glow 방전이 일어나고 이 구역에서 불활성 가스와 증발원자가 이온화되어 기판에 고속으로 증착이 이루어진다. 이 방법은 golw 방전을 이용하므로 기판의 온도가 상승하는 단점이 있다. 이 온도상승은 가스압력, 전압, 시간에 따라 다르므로 정확한 온도조절은 불가능하다. 1972년 Bunshah 에 의해 개발된 ARE 법(Activated Reactive Evaporation)은 증발원 직상에 링상 혹은 망상의 전극을 설치하여 증발원 근처의 이차전자를 끌어당겨 방전이 일어나도록 수십 Volt의 전압을 거는 방식을 취한다. 이 방법은 TiC 등 각종 경질피막에 적당하며 기판의 온도상승도 작으므로 플라스

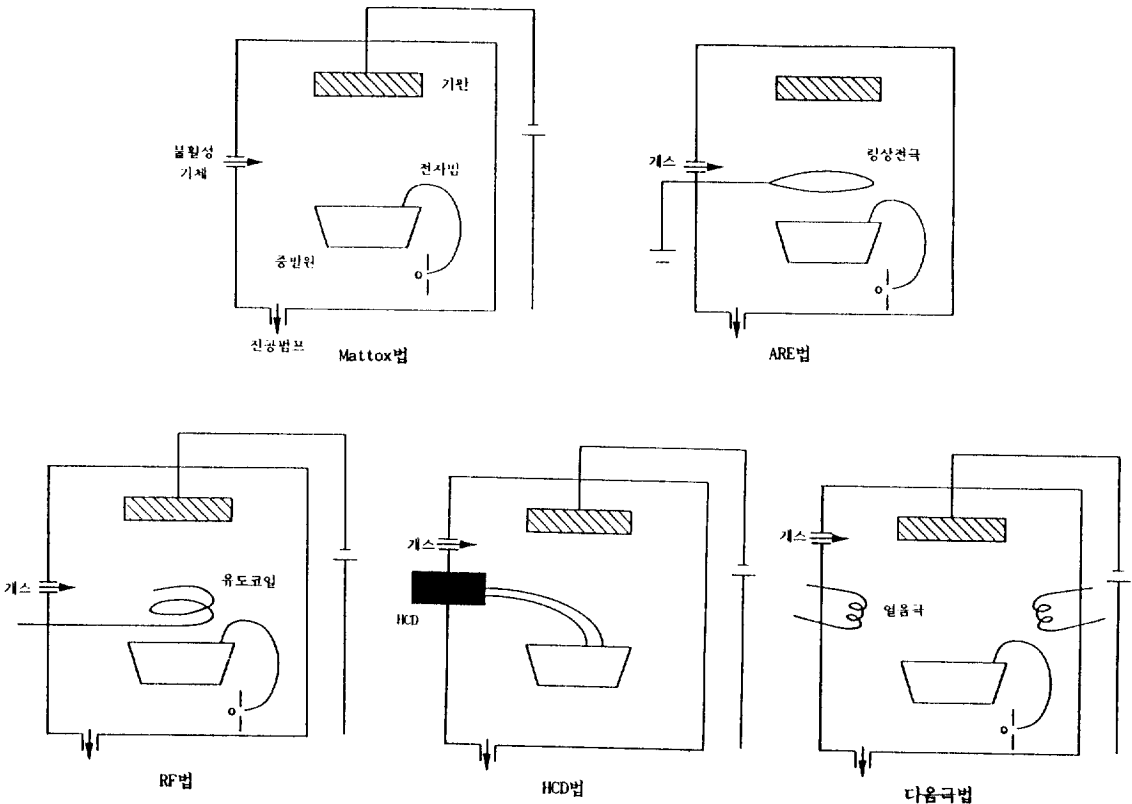


Fig. 2. 각종 이온 플레이팅 장치의 개략도

틱등의 저융점재료에 피막을 입히는 것도 용이하다. 또한 기관의 온도조절이 필요한 경우에는 히터의 사용으로 해결된다. RF 법은 일본의 村山에 의해 개발되었으며 가스압력이  $10^{-3}$ – $10^{-4}$ Torr의 범위에서 고주파진동(13.56MHz)에 의해 증발물질이 이온화하며 이어 전기장에 의해 기관으로 가속된다. 따라서 이 방법에 의한 이온화와 가속을 별도로 조절 할 수 있다. 앞서의 ARE 법 처럼 기관의 온도상승이 높지 않으며 이온화율이 크다는 장점이 있다. HCD 법(Hollow Cathode Discharge)은 특히 일본에서 활발히 산업화가 되고 있는 방법으로 HCD 건은 1977년 Morley 등에 의해 처음 사용되었다. 이 방법은 증발물질에 대적경의 HCD 빔을 조사하여 증발과 동시에 이온화시키는 방법이다. 일반적인 전자빔과는 반대로 저전압 대전류의 출력특성을 가지며 따라서 이온화율이 10–40% 정도로 매우 높다. 다음극법은 이온화를 증대시키기 위하여 열음극으로부터 나온 열전자를 이용하여 증발된 중성원자를 이온화하는 방식을 취하며, 이외에도 Arc 방전법은 이온화 전극을 전자빔증발원의 근방에 설치하여 Arc 방전을 발생하며, 이 경우 방전전류가 크므로 높은 이온화율을 얻을 수 있다. 한편 실제 조업에서는 상기에 기술한 방법들을 혼합하여 사용하는 경우도 있다.

#### 2.4. PVD 법의 문제점

PVD 법은 각 방법에 따라 기존의 습식표면처리방법으로는 곤란한 화합물등의 코팅등 여러가지 장점들을 가지므로 그 이용분야는 증가해 왔다. 특히 PVD 법은 공해문제를 유발하지 않으므로 앞으로의 사용증가가 기대된다. 하지만 이 방법도 고가의 장비비등 여러문제점을 가지는 것도 사실이다. 그 중 첫째로 기관오염에 따른 피막의 밀착성 저하, 둘째로 복잡한 형상의 부품에 응용이 곤란하다는 점이 꼽혀 왔다. 불량률 전체의 약 80%가 기관오염이 피막의 밀착성 저하의 원인으로 꼽혀왔다. 이러한 문제는 초음파 세척등의 세심한 전처리와 스퍼터링을 이용한 기관 청정, 그리고 환원성 가스 사용 등으로 일부 개선이 가능하다. 또한 밀착성개선을 위한 다층 구조의 코팅도 고려될 수 있다. 후자의 경우 예를들면 pin hole 이 있는 경우 그 내부에 코팅하는 것은 현재로서는 불가능하다. 또한 대부분 복잡한 형상의 부품에 균일한 피막을 입히는 것이 어려우며 이 문제를 해결하기 위해서 기관의 배치 및 회전치구 개발이 필요하다.

### 3. PVD 기술의 응용 및 전망

각종 부품의 표면특성을 개선하기 위하여 행해진 코팅은 그 용도에 따라 내마모용, 내식용, 전자 및 광학용, 장식용등으로 나뉘어질 수 있다. 각각 용도에 따라 코팅물질이 바뀌어져야 하는데 PVD 기술은 순금속, 합금, 화합물등 성분에 관계없이 모두 제조가 가능하며, 저온처리이므로 모재의 변형이 적어 후처리가 불필요하다는 장점들로 인해 사용도가 증가해 왔다.

실제 PVD 기술의 상업화에는 진공증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅이 각각의 특성을 살려 결합하고 있는 예가 많이 있다. 진공증착은 합금피막을 입히기 어려우므로 주로 순금속과 화합물 피막제조에 이용되어 왔다. 각종 가전제품, 자동차부품, 플라스틱, 그래스등에 Al 이나 Cr 등의 순금속 피막을 이용한 것이 많이 있으며 한편 반사방지, 내마모성, 도전성 및 절연성등을 위해  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  등 각종 화합물의 코팅에도 이용한다. 스퍼터링은 특히 반도체분야에서 많이 이용되어져 왔으며, 얻어지는 피막의 종류가 다양하고 밀착성 또한 우수하므로 다른분야에서도 상당히 널리 이용될 수 있다. 전기적 자기적성질을 부여할 목적으로 비정질피막의 형성에서부터 적층속도가 느리므로  $BaTiO_3$ ,  $In_2O_3$ 와  $SnO_2$  등의 투명피막의 제조에도 이용된다. 한편 이온 플레이팅은 증착속도가 빠르고 모재와 코팅층간의 밀착성이 아주 좋으므로 그 이용이 급속히 이루어지고 있다. 그중에 대표적인 것이 TiN 화합물로서 경도(Hv 2000–3000)가 아주 높아 각종 공구에 내마모용으로서 뿐만 아니라 색깔도 금색으로 미려하므로 안경테, 시계줄등에 장식용으로 활발히 사용되고 있다. 이밖에도 TiC, HfN, CrN, TiCN 등의 경질피막이나 이들을 혼합한 다층구조피막의 제조도 활발하다.

이밖에도 PVD 기술을 이용하여 다이아몬드피막(표 1 참조), 각종 다원계 경질피막, 비정질피막, 초전도체박막등이 연구 개발되고 있으므로 앞으로도 PVD 기술의 응용은 의료, 전자, 광학, 기계산업등에 더욱 확대될 전망이다.

새로운 코팅기술의 개발은 단순히 공구등의 수명연장 효과 뿐만아니라 최종 생산품의 고품질 및 경제성을 보장하는 전제조건이므로 끊임없는 노력이 요구된다. PVD 코팅기술 개발은 기존 장비의 국산화 및 새로운 장비개발, 그리고 그에따른 software 의 개발을 들 수 있다. 여러종류의 software 의 개발은 신물질의 개발,

Table 1. PVD 기술에 의한 다이아몬드피막의 형성

탄소 공급원	반응가스	방법	비고
흑연	H <sub>2</sub>	마그네트론 스퍼터링	기판온도 실온-150°C
	H <sub>2</sub> + Ar	아크 방전형 이온 플레이팅	생성속도 약 1μm/hour
탄화수소계 가스	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 혹은 CH <sub>4</sub>	이온 플레이팅	생성속도 약 6μm/hour 기판온도 400°C 이하
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		열음극에 의한 이온화 WeissmanteI 고안
	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 등		고주파여기

그리고 온도, 압력, 전압 등 각 공정변수의 최적화와 잔류응력 및 사용중 일어나는 각종 마모, 확산, 그리고 산화현상등 여러가지를 고려해야 하므로 쉽지 않으나 최종제품의 경쟁력확보를 위하여 반드시 필요하다. 표 1에서는 외국에서 진행되고 있는 다이아몬드 피막의 개발을 예로서 나타내었다. 또 다른에는 기존의 TiN 코팅을 들 수 있다. TiN의 우수한 내마모성을 나타내지만 사용시 약 600°C 이상에서 산화가 일어나 TiO<sub>2</sub>를 형성하고 이것이 파괴되어 수명저하의 원인이 되므로 다원계 TiAlN 등 내산화성이 우수한 피막을 개발하는 것이 바람직하다. 현재 국내에서는 HCD법 등의 각종 PVD 장비들이 활발히 개발, 산업에 적용되고 있으므로 각종 software 개발 및 data base 구축에도 힘을 쏟아야 할 것이다.

#### 참고문헌

1. N.A.G. Ahmed, Ion Plating Technology, John Willey and Sons Ltd., (1987)
2. R.J. Hill, Physical Vapor Deposition, The BOC Group Inc., (1986)
3. 松永正久, 특수표면처리의 최신기술, 시-엠시-편집부 (1984)
4. 열처리기술, 한국산업기술센터 KOTEC : SM043
5. J.R. Roos et al., Thin Solid Films, 193 (1990) 547
6. 플라즈마를 이용한 표면처리기술, 동경도립공업기술센터