

論 文

이온 질화층이 TiN 박막의 밀착성에 미치는 영향

고광만·김홍우*·김문일

연세대학교 공과대학 금속공학과

*단국대학교 공과대학 기계공학과

The Adhesion of TiN Coatings on Plasma-nitrided Steel

K.M. Ko, H.W. Kim* and M.I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*Department of Mechanical Engineering, Dankook University

ABSTRACT

In PECVD(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) process, titanium nitride is thin and its adhesion is poor for the protective coatings. Therefore it has been studied that intermediate layer forms between substrate and TiN thin film. Using R.F. plasma nitriding, nitride layer was first formed, then TiN thin film coated by PECVD.

The chemical composition of the coatings has been characterized using AES, EDS and their crystallographic structure by means of XRD. Mechanical properties such as microhardness and film adhesion have also been determined by vickers hardness test, scratch test and indentation test.

As a result, there was no difference in chemical composition and structure between the TiN deposition only and the composite of TiN deposition on nitrided steel. It was found that nitrided substrate increased the hardness of TiN coatings and was beneficial in preventing the plastic deformation in the substrate. Therefore the effective load bearing capacity of the TiN coatings on nitrided steel was increased and their adhesion was improved as well.

According to the results of this study, the processes that lead to the formation of composite layers characterized by good working properties, i.e., high microhardness, adhesion and resistance to deformation,

1. 서 론

TiN 박막을 코팅하는 방법으로는 크게 CVD(Chemical Vapor Deposition)와 PVD(Physical Vapor Deposition)법, 그리고 PECVD(Plasma Enhanced

Chemical Vapor Deposition)법으로 나누어진다. 본 연구에서는 plasma를 이용한 PECVD 공정을 이용하였다. PECVD에 의한 TiN 박막은 두께가 얇고 밀착 특성이 나빠 TiN 자체의 특성을 완전히 나타내지 못하므로 공업적인 면에서의 기대치를 평가하기가 어렵다. 따

라서 모재와 TiN 박막 사이에 중간층을 형성하는 방법이 개발되고 있다. 1983년 미국의 Perry¹⁾의 연구결과에 의하면 티타늄을 포함하는 합금에는 티타늄 중간층을 형성하고 철강재나 초합금강에는 질화층을 중간층으로 형성하므로써 밀착력이 매우 증가한다고 보고하였다.

본 연구에서는 R.F. plasma nitriding을 하여 두꺼운 질화층을 형성하므로써 외력에 의한 모재의 소성변형을 억제하므로써 질화층 위에 TiN을 증착한 composite의 경도와 밀착 특성의 변화를 고찰하므로써 공업적 이용에 이바지하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험방법

R.F. Plasma Nitriding과 R.F. PECVD에 의한 TiN증착의 제반 조건은 다음과 같다. 질화와 증착의 반응온도는 모두 510°C로 동일하게 하였으며 질화는 5 torr의 압력하에서 5시간과 8시간 동안 시행하였으며 TiN 박막은 2 torr하에서 3시간 증착하였다. 본 실험에서 모재로 사용한 시편은 Al-Cr-Mo강으로, 지름이 12 mm, 두께 6 mm의 크기로 가공한 시편 측면에 지름 4 mm, 길이 5 mm의 구멍을 뚫은 시편에 chromel alumel 열전대를 삽입하여 증착온도를 측정하였다. 이때 시편은 620°C에서 1시간 annealing하여 내부 응력을 제거하여 주었다²⁾.

2.2. 분석 방법

2.2.1. 성분 분석

이온질화에 의한 질화층과 플라즈마 화학 증착법에 의한 TiN 박막의 결정성을 조사하기 위하여 X선 회절 실험을 행하였다. TiN 박막층의 조성분석을 조사하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)와 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하였다. EDS분석은 EDS분석기에서 사용되는 Be window가 원자번호 10번 이하의 원소로부터 방출되는 X선을 흡수하므로 이들 원자의 검출은 불가능하다³⁾. 따라서 EDS분석은 증착층내의 질소원자를 제외한 Ti, Cl, Fe 등의 함량분석을 위해 사용되었으며, AES는 Auger electron의 방출이 가능한 원자번호 3번이상의 원소에 대하여 분석이 가능하므로⁴⁾ 플라즈마 화학증착된 TiN의 화학성분은 주로 AES를 사용하여 분석하였다.

2.2.2. 경도 측정

질화층과 TiN 박막의 미소 경도를 측정하기 위하여 비커스 경도계를 사용하였으며 질화층은 50 gf의 일정하중으로, TiN 증착층은 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 및 1000 gf의 하중으로 경도를 측정하였다. 각각의 압입자국을 주사전자현미경으로 압흔의 크기와 압흔 주위의 변형 양상을 관찰하였다.

2.2.3. Scratch Test

박막의 밀착력 평가를 위해서 scratch Tester를 사용하였다⁵⁻⁷⁾. 본 실험에서 사용된 장비의 침자는 Rockwell "C" diamond(conical angle 120°, hemispherical tip of 200 μm radius)로서 표준조건 (speed dx/dt=10 mm/min, loading rate dL/dt=100 N/min, sensitivity 1.2 scale unit)을 채택하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 이온 질화

80% N₂ - 20% H₂ 분위기중에서 가스압력 5 torr, 처리온도 510°C를 일정하게 유지하면서 5시간, 8시간 동안 이온질화한 시편에 대해 경도, 질화층의 단면조직 및 조성은 처리된 시편의 측면을 연마한 후 표면으로부터 단면경도를 측정하고 광학현미경 관찰 및 X선 회절

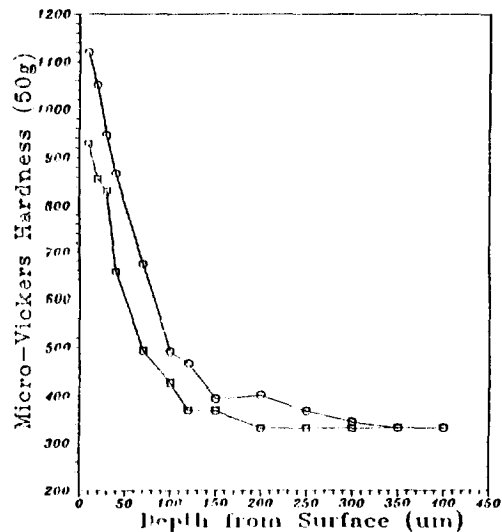


Fig.1. Micro-Vickers hardness profiles of the ion-nitrided specimen at 510°C (□; 5h ion nitriding, ○; 8h ion nitriding)

시험을 행하였다. 이때 질화층은 모재 경도보다 10% 이상의 증가를 나타내는 곳을 질화깊이로 정의하였다.

질화처리 시간을 변화시켰을 때의 단면 경도변화를 Fig.1에 나타내었다. 5시간 이온질화 처리한 시편의 표면 경도는 927 Hv이며, 확산층 깊이는 약 120 μm 로 판정된다. 반면에 8시간 이온질화 처리한 시편의 표면 경도는 1120 Hv로, 확산층 깊이는 약 250 μm 로 증가함을 관찰할 수 있다.

질화처리를 5시간, 8시간으로 변화시킨 경우의 단면 조직 사진을 Photo 1에 나타내었다. Nital 4% 용액으로 수 초동안 부식시켜도 부식되지 않고 백색으로 나타나는 부분이 표면 화합물층으로 Photo 1에서와 같이 표면부가 희게 나타난다. 질류 이온질화에서는 표면부에서 균일한 화합물층을 뚜렷이 관찰할 수 있으나, 본 실험장치에서는 시편에서의 이온충돌이 약하기 때문에 질류에서와 같은 sputtering 효과나 이온충돌에 의한 가

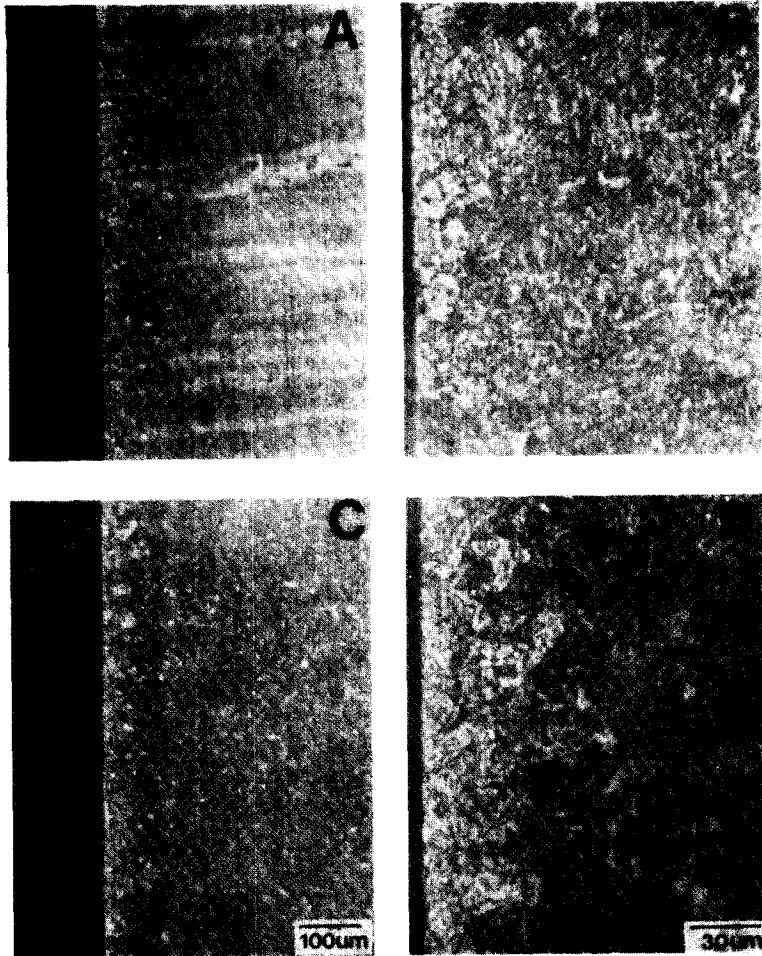


Photo 1. Microstructure of Al-Cr-Mo steel ion-nitrided at 510°C.
 (A) 5h ion nitriding($\times 100$) (B) 5h ion nitriding ($\times 400$)
 (C) 8h ion nitriding($\times 100$) (D) 8h ion nitriding ($\times 400$)

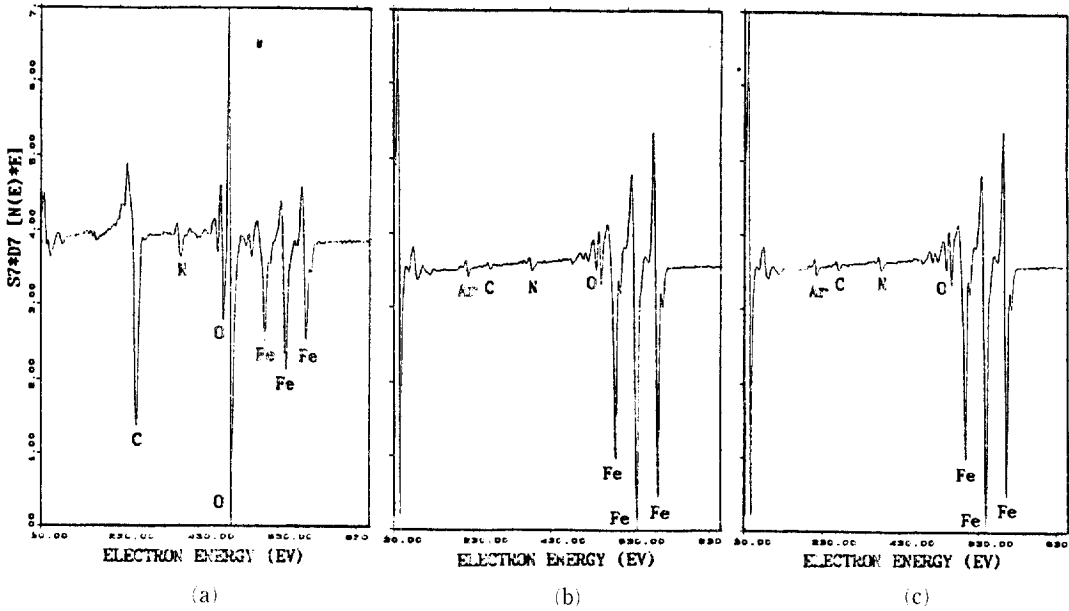


Fig. 2. AES spectrum of the ion-nitrided specimen.
 (a) as received (b) after 20 min. Ar ion sputtering, (c) after 30 min. Ar ion sputtering.

열 효과가 적기 때문에 표면화합물층이 확실하게 나타나지는 않았다. 이는 1988년 Mattews⁸⁾가 보조열원을 달고 R.F. plasma nitriding을 하였을 때 R.F.를 사용하면 음극강하거리(cathode fall distance)가 짧아져서 백색층을 관찰할 수 없었다고 보고한 바와 일치한다.

X선 회절분석 결과, 표면 화합물층이 ϵ -Fe₂₋₃N 상과 γ -Fe₄N상의 혼합상으로 이루어져 있으며 Fig. 2에 질화층의 표면과 표면을 Ar ion으로 sputtering한 후의 AES spectrum을 각각 나타내었다. 이로부터 질소가 침투하여 확산하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. TiN 증착층의 X-선 회절분석

증착층의 상 조성(phase composition)을 조사하기 위하여 X-선 회절분석(XRD)을 하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 이들은 TiN 증착만을 하였을 경우("D"로 약칭)와 8시간 질화처리한 후 TiN 증착을 하였을 경우("8ND"로 약칭)의 회절 분석결과이다. D와 8ND 모두 (200)과 (111)면에서 TiN의 회절피크가 확인되었으며, 모든 증착층에서 (200)_{TiN} 피크가 가장 강하게 검출되었다. 이는 TiN의 NaCl type fcc구조이므로 (200)_{TiN}면이 가장 조밀 충전된 면으로 TiN 결정격자의 최저 에너지면에 해당되기 때문이다⁹⁾.

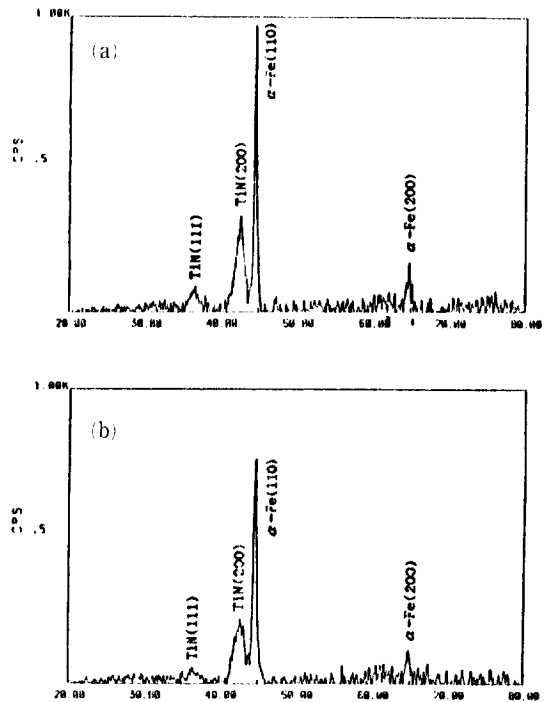


Fig. 3. X-ray diffraction results.
 (a) TiN deposition only
 (b) TiN deposition after 8h ion nitriding

3.3. 증착층의 성분 분석

증착층의 성분 분석을 위하여 AES spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. Fig.4(a)의 AES spectrum에서는 Ti의 $L_3M_{23}M_{45}$ transition에 의한 418 eV peak와 Ti의 $L_3M_{23}M_{23}$ transition과 N의 $KL_{23}L_{23}$ transition이 중첩된 383 eV peak뿐만 아니라 Cl(181 eV), C(272 eV), O(483, 503 eV) peak도 검출되고 있다.

순수한 Ti의 AES spectrum¹⁰⁾에서는 Ti(418 eV) full peak가 Ti(383 eV) full peak보다 크지만, Fig.4(a)에 나타난 증착층의 AES spectrum에서는 Ti와 N의 중첩 peak인 383 eV peak와 Ti peak인 418 eV peak full peak ratio가 약 2.14 정도되므로, 플라즈마 화학증착층은 Ti와 N으로 형성되었으며, 다량의 C와 O 및 소량

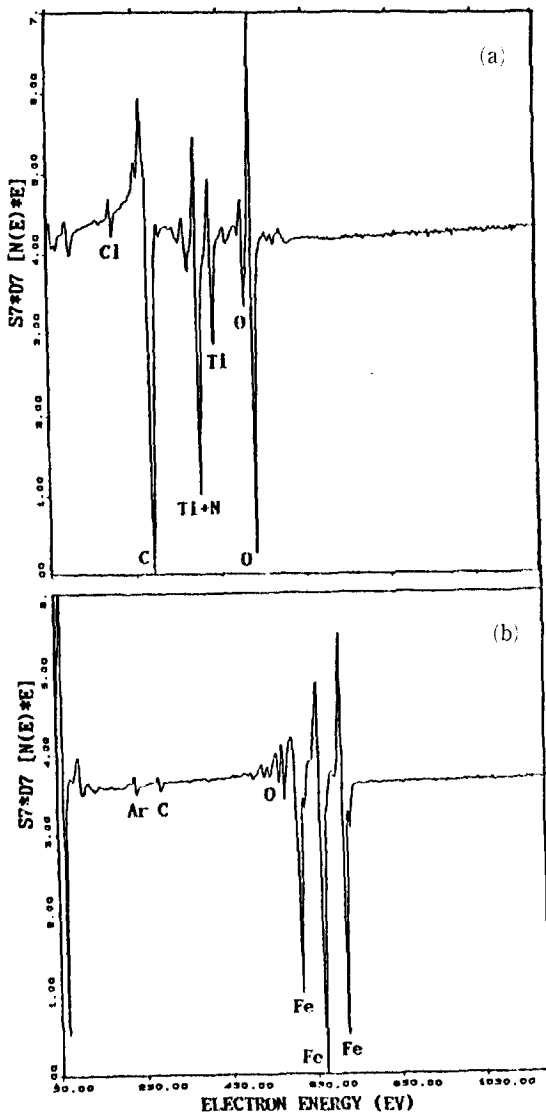


Fig. 4. AES spectrum of TiN deposited on the bare substrate.
 (a) as received
 (b) after 70 min. Ar ion sputtering

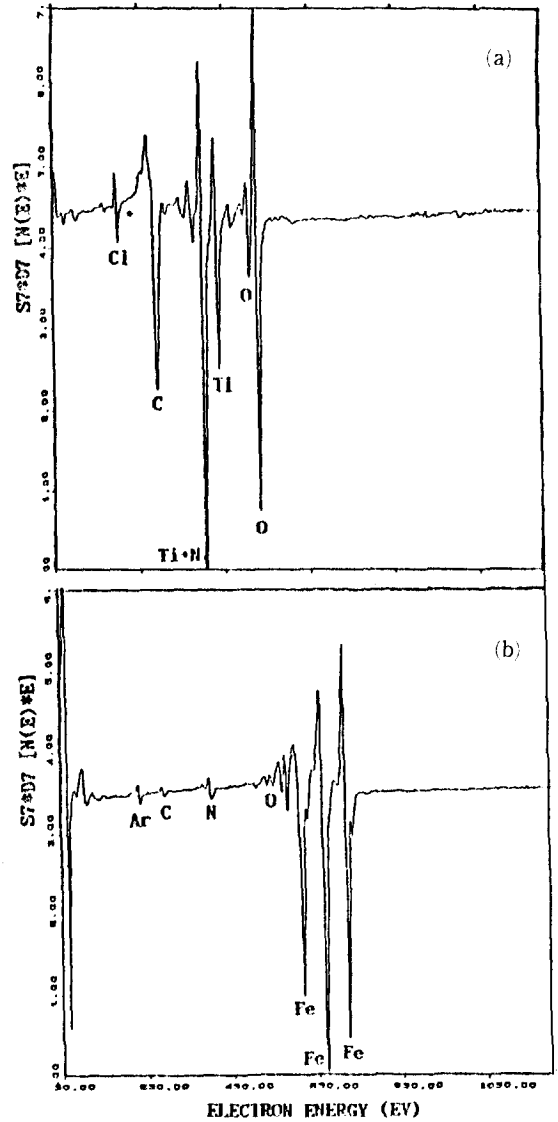


Fig. 5. AES spectrum of TiN deposited on the ion-nitrided specimen.
 (a) as received
 (b) after 84 min. Ar ion sputtering

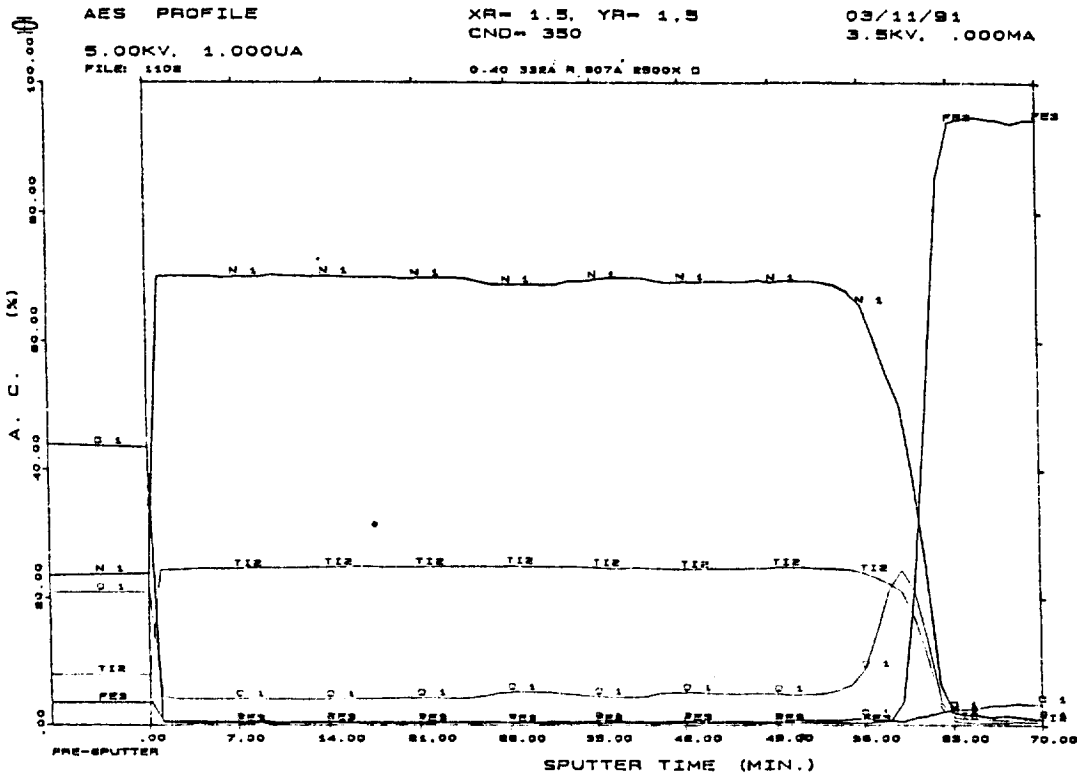


Fig.6. Auger elemental depth profile of the TiN deposited on the bare substrate.

의 Cl을 함유하고 있음을 보여주고 있다. 이때의 TiN 증착층이 불순물로 chlorine을 함유하는 것은 TiCl₄를 반응기체로 사용하여 TiN을 플라즈마 화학증착할 때 일반적으로 나타나는 현상⁹⁾, 플라즈마 화학증착반응이 저온에서 진행되므로 TiCl₄ 또는 TiCl₃들의 환원반응이 완전하게 진행되지 못하거나 반응 생성물인 chlorine 화합물들이 완전하게 탈착하지 못하고 증착층에 잔류하기 때문으로 생각된다. 표면을 Ar ion으로 sputtering하여 모재 부분의 성분을 분석한 것을 Fig.4(b)에 나타내었다. 표면과는 달리 극소량의 O와 C가 존재하는 것으로 보아 다량의 O와 C는 표면에 산화물 및 불순물로 존재하는 것으로 생각되며, 이는 Hilton⁹⁾ 등의 연구와 일치한다.

이온질화 전처리를 한 경우(8ND)의 AES spectrum을 Fig.5에 나타내었으며, TiN 증착만을 수행하였을 때의 Fig.4(a)의 spectrum과 유사하다. Ti와 N의 중첩 peak인 383 eV와 Ti peak인 418 eV의 full peak ratio

가 약 2.24로 D의 2.14와 거의 비슷하다. 표면을 Ar ion으로 sputtering하여 모재 부분의 성분을 분석한 것을 Fig.5(b)에 나타내었다. 이로부터 이온질화 전처리로 인하여 질소가 sputtering 후에도 모재내에 존재함을 알 수 있다. 이는 Auger depth profile에 의해서도 확실하다.

D와 8ND의 Auger depth profile을 Fig.6과 Fig.7에 각각 나타내었다. Ti와 N은 증착층의 표면으로부터 계면에 이르기까지 일정한 분포를 나타내며, 계면은 sharp하고 산소가 많이 존재함을 볼 수 있다. 이와같은 산소의 존재는 TiN 증착 초기에 시편 표면에서 sputtering이 미약하므로 산화물을 완전히 제거할 수 없었기 때문이다.

3.4. TiN 증착층의 표면 및 단면 조직

증착층의 미세구조를 조사하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였으며, 이를 Photo 2에 나타내었다. TiN 증착만을 하였을 경우(d)의 morphology는 비교적 균일

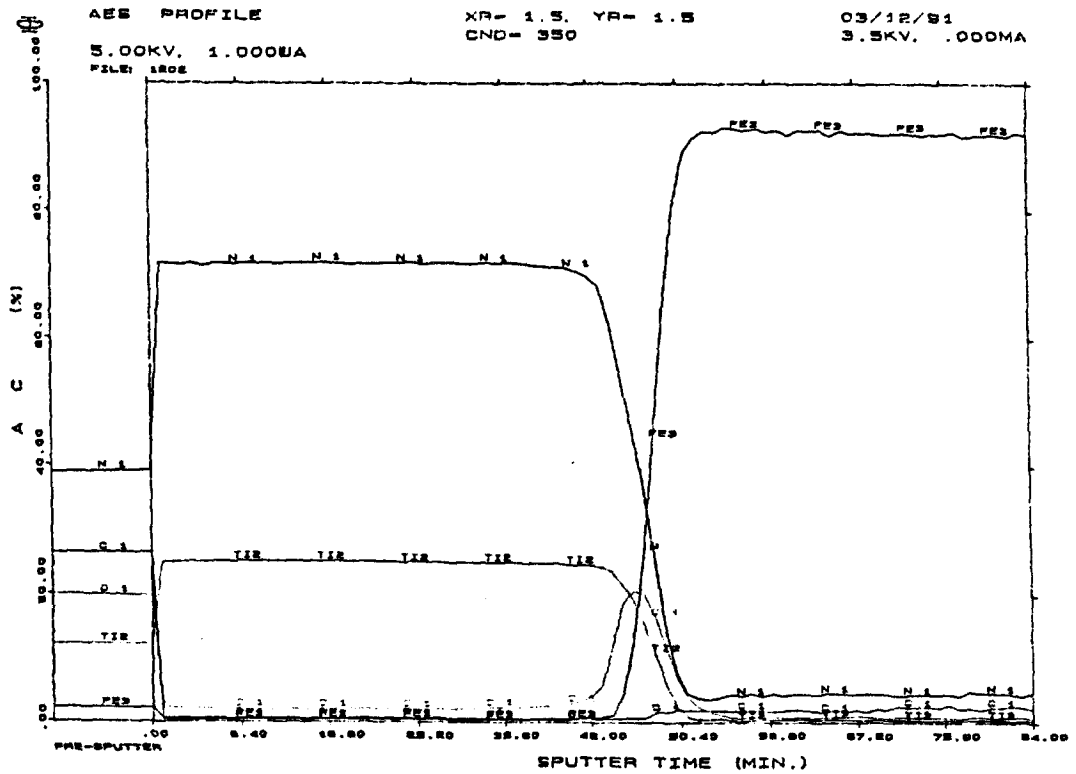
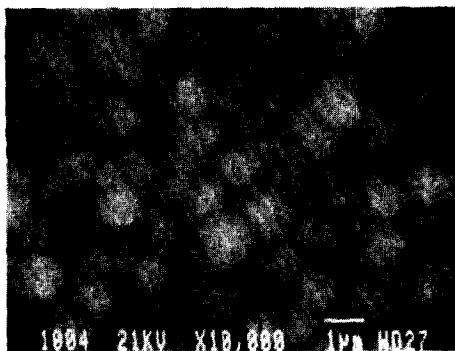


Fig.7. Auger elemental depth profile of the TiN deposited on the ion-nitrided steel.

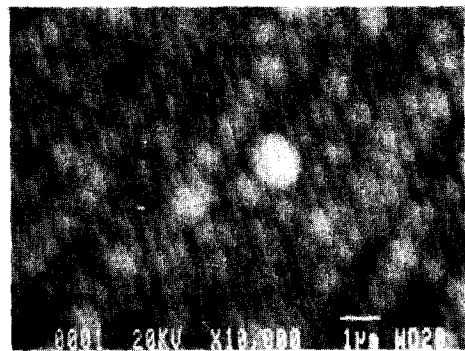
한 구형의 돌기형상을 나타내고 있으며, columnar 선단의 grain size는 약 $1\mu\text{m}$ 이다. 반면에 8ND 경우의 morphology는 D와 동일한 구형의 돌기형상을 나타내지만, grain size가 약 $0.6\mu\text{m}$ 로 작아졌다. 이는 이온질화처리를 하므로써 표면의 거칠기가 증가하여 모재 표

면에서의 핵생성 site가 증가하고, adatom의 mobility가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

증착층의 단면조직을 Photo 3에 나타내었으며, D와 8ND 모두 주상정 조직을 나타내었다. 이는 증착온도가 낮은 PVD와 PECVD공정에서 나타나는 일반적인 현상



(a)



(b)

Photo 2. SEM micrographs showing the morphology of the TiN films.

(a) TiN deposition only, (b) TiN deposition after 8h ion nitriding.

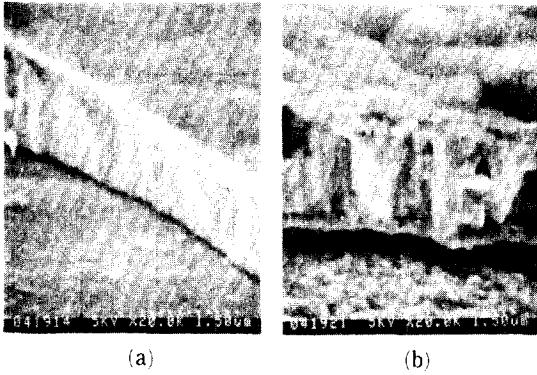


Photo 3. SEM micrographs showing the cross section of the TiN films.
 (a) TiN deposition only,
 (b) TiN deposition after 8h ion nitriding.

으로 여러 연구자들¹¹⁾에 의해서 확인되어 왔다. 단면사진으로부터 측정된 증착층의 두께는 1.5 μm , 1.75 μm 로 커다란 차이는 없었다.

3.5. 미소 경도 시험

작용 하중에 따른 경도 변화를 Fig.8에 나타내었다. 압입하중은 모든 시편에 대해 10 gf부터 500 gf까지 가하였으며 모재, TiN 증착층, 이온질화 시편, 이온질화 전처리를 한 후 TiN 증착을 행한 시편을 각각 나타내고 있다.

모재의 경도 변화는 하중이 감소함에 따라 약간 증가하는 경향을 보이며, 이는 압흔의 주변에 잔류하는 응력의 탄성회복효과 때문이다⁵⁾. TiN 증착층의 경도값은 압입하중이 200 gf이하로 감소함에 따라 점점 증가하는 경향을 보이다가 10 gf의 하중에서 최고 경도값 1100 Hv를 갖는다. 이와같은 이유는 압입하중이 감소함에 따라 composite의 경도값에 미치는 박막의 영향이 우세하기 때문이다. 8시간 이온질화 처리를 행한 시편은 500 gf의 하중을 가하여도 indenter의 침투깊이가 질화층의 깊이내에 존재하기 때문에 TiN 증착층의 경도변화와는 달리 하중이 증가함에 따라 경도가 완만히 감소하고 있다.

8시간 이온질화 전처리를 행한 시편 위에 동일 조건 of TiN 증착을 한 경우, 하중이 50 gf이하로 감소함에 따라 경도의 증가가 매우 급격하게 일어났으며 하중이 50 gf이상 증가하여도 TiN 증착층의 경도값은 이온질화 시편의 경우와 같이 완만히 감소하고 있다. 이는 질화

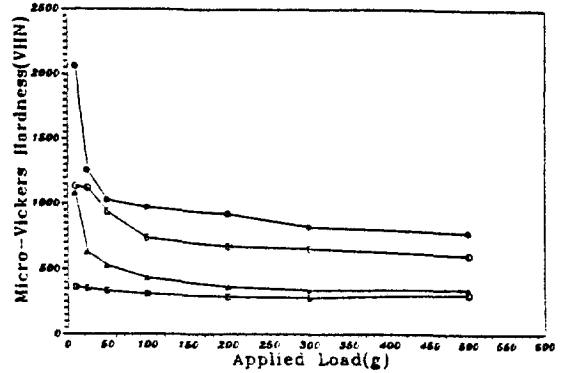


Fig.8. Dependence of micro-vickers hardness on the load.
 (□; the bare substrate, ▲; TiN deposition only, ○; 8h ion nitriding, ●; TiN deposition after 8h ion nitriding)

층 위에 TiN을 증착한 composite의 하중 지지능(load bearing capacity)¹¹⁾이 증가했기 때문이다.

3.6. Scratch Test

Scratch test에 의한 TiN 증착층의 밀착평가는 acoustic emission signal, 광학현미경과 주사전자현미경, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 그리고 surface profilometer 등의 4가지 방법에 의하여 이루어졌다.

3.6.1. Acoustic Emission Signal

Film의 파괴 즉, 균열의 발생은 acoustic emission signal로 나타나며, 이 때 가해진 하중을 임계 하중(L_c)이라 한다. 이와같은 임계하중은 밀착파괴가 발생하는 최소하중을 의미하며, acoustic emission scratch 시험법에서는 초음파 신호로부터 이 값을 결정할 수 있다¹⁰⁾. 본 실험에서는 하중을 0 N에서 60 N 까지 변화시켰으며, L_c 값은 D와 8ND 둘 다 약 2N을 나타내었다. 이온질화 전처리를 시행한 시편에서도 L_c 값이 증가하지 않았으며, 이와같은 이유로는 acoustic emission scratch 시험에서는 adhesion 파괴시 발생하는 acoustic signal과 cohesive 파괴시 발생하는 signal, 그리고 모재의 불균일성으로 발생하는 signal 등이 복합적으로 발생하므로 각 signal의 구별이 불가능하다^{6,7)}.

따라서 이의 확인을 위해 광학현미경이나 주사전자현미경을 이용하여 밀착파괴를 유발시키는 임계하중을 결정하여야 한다. 본 실험에 의한 TiN 증착층에서 형성

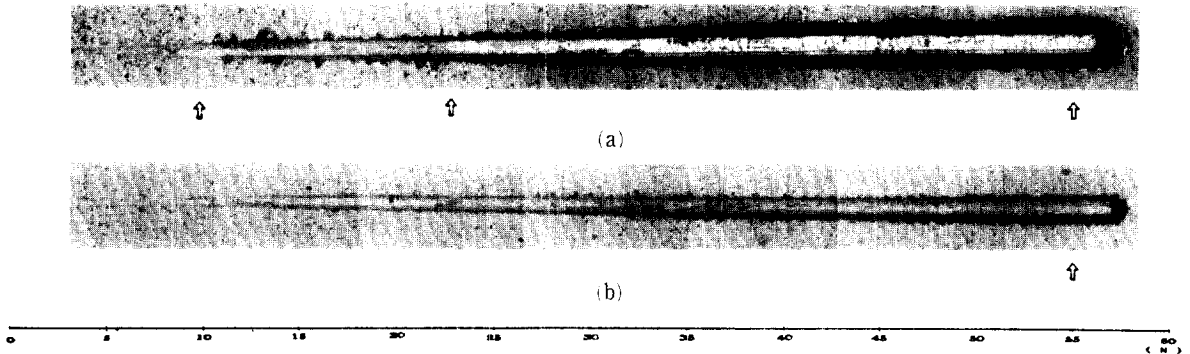


Photo 4. Optical micrographs of the scratch tracks.
(a) TiN deposition only, (b) TiN deposition after ion nitriding

된 scratch track의 모습을 광학현미경으로 관찰하면 Photo 4와 같고, D와 8 ND의 TiN 증착층이 2 N의 하중에서 균열의 발생이나 밀착파괴 모습은 발견할 수 없었다. 이는 Hintermann⁷⁾ 등이 scratch test로부터 임계하중값을 결정할 때 반드시 acoustic signal과 현미경에 의한 관찰을 서로 비교하여야 한다고 보고한 것에 비추어 볼때 acoustic signal에 의한 임계하중을 절대적인 값으로 평가할 수는 없다고 생각한다.

3.6.2. 광학현미경과 주사전자현미경

scratch에 의해서 생긴 표면의 damage는 광학현미경에 의해서 직접적으로 검사할 수 있으며, 이는 코팅이 파괴되는 출발점을 비교적 쉽게 확인할 수 있기 때문이다. Photo 4에 D와 8 ND의 scratch track을 각각 나타내었다.

D의 경우, 10 N 부근에서 edge flaking이 발생하기

시작하며 23 N 부근에서 모재가 드러나기 시작한다. scratch track 내부에서는 semicircular tensile cracking¹⁷⁾이 발생하며, track 주위에서 코팅층 파괴 모습(edge flaking)을 뚜렷이 관찰할 수 있다. 8 ND의 경우, D와는 달리 edge flaking이 잘 보이지 않고, 55 N 부근이 되어서야 겨우 모재가 드러나기 시작하며, 약 60 N의 하중에서도 밀착파괴 모습은 뚜렷이 관찰할 수 없었다.

코팅의 damage를 보다 자세히 관찰하기 위해서 주사전자현미경 사진을 Photo 5에 나타내었다. Photo 4에 표시한 D의 10 N, 23 N, 55 N 그리고 8 ND의 55 N 부분을 SEM으로 확대한 사진이 Photo 5이다. 사진의 좌측은 scratch track을 100 배 확대한 것이며, 우측은 좌측사진의 네모부분을 500 배 확대한 사진이다.

D의 경우, 10 N 부근에서 코팅과 모재의 소성변형이

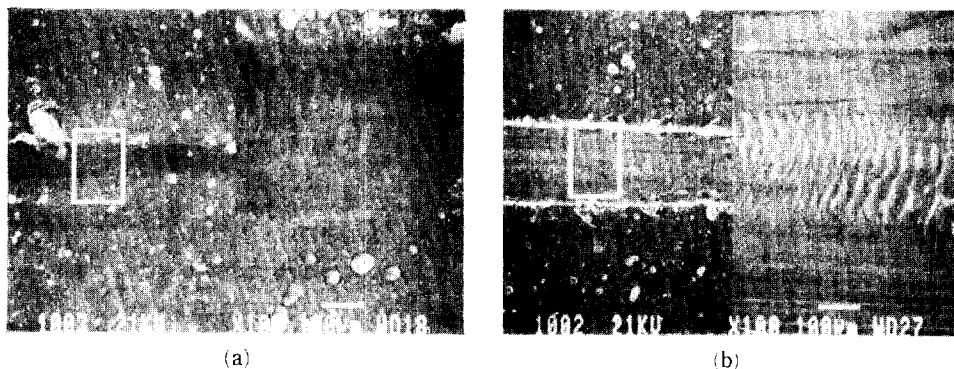


Photo 5-1. SEM micrographs showing the parts of the scratch tracks.
(a) 10N region of TiN deposition only (b) 23N region of TiN deposition only

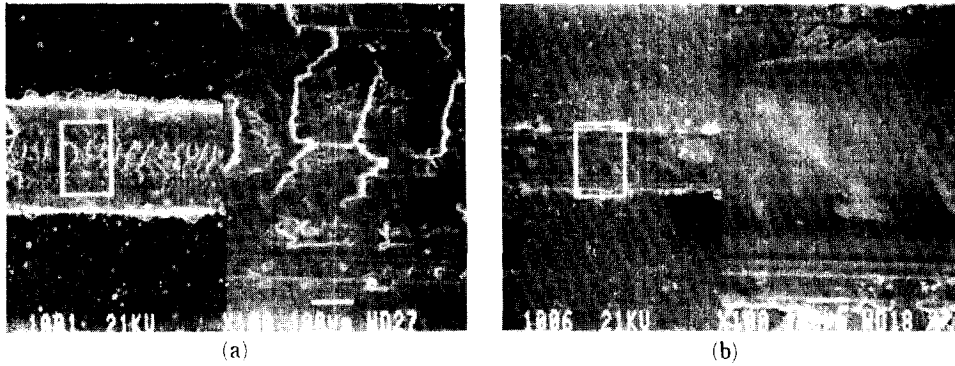


Photo 5 2. SEM micrographs showing the parts of the scratch tracks.
 (a) 55N region of TiN deposition only (b) 55N region of TiN deposition after 8h ion nitriding

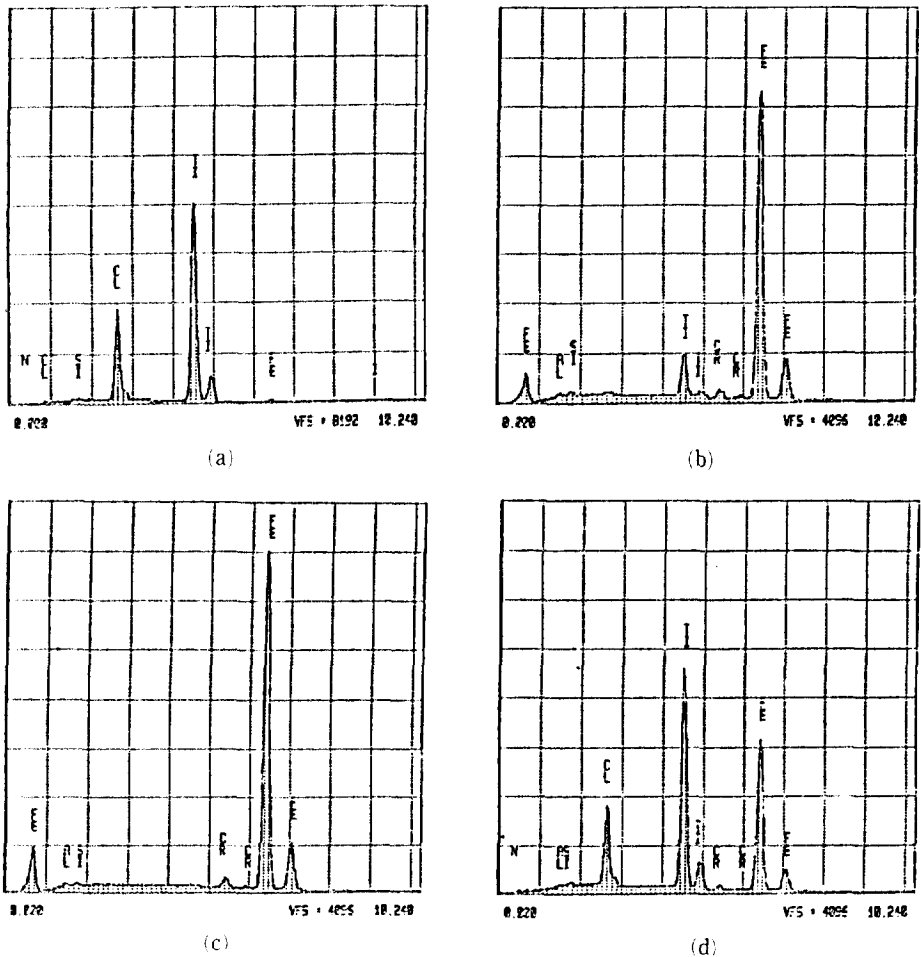
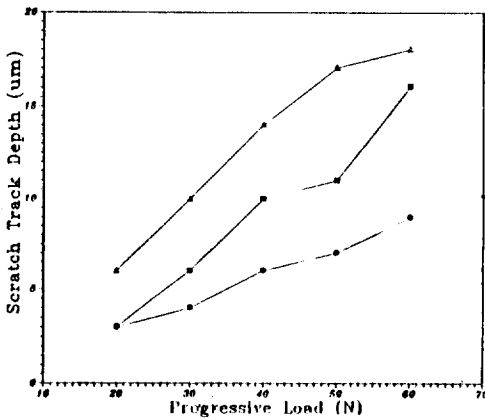


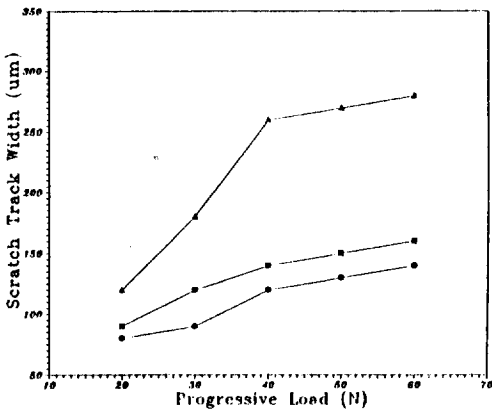
Fig.9. EDS spectrum of the parts of the scratch tracks.
 (a) 10N region of TiN deposition only (b) 23N region of TiN deposition only
 (c) 55N region of TiN deposition only (d) 55N region of TiN deposition after 8h ion nitriding

일어나기 시작하여 미세한 균열(microcrack)이 발생하였으며, 23 N 부근에서 모재의 소성변형을 뚜렷이 볼 수 있으며 55 N 부근에서는 모재의 소성변형이 상당히 크게 일어났음을 볼 수 있다. 8 ND의 경우, 55 N 부근이 되어서야 모재의 소성변형^{5,13)}이 일어나며, 이와같은 양상은 D의 10 N 부근에서의 미세한 균열과 매우 흡사하다.

이상과 같이 광학현미경과 주사전자현미경으로 scratch track을 관찰한 결과 이온질화처리를 행한 TiN 증착층은 하중지지능¹⁾의 증가로 인하여 밀착성이 향상됨을 알 수 있다.



(a) Scratch track depth



(b) Scratch track width

Fig.10. Dependence of scratch track depth and width on the progressive load.

(▲; TiN deposition only, ■; TiN deposition after 5 h ion nitriding, ●; TiN deposition after 8 h ion nitriding)

3.6.3. EDS

scratch track 내부를 성분 분석하여 Fig.9에 나타내었으며, 질소는 검출한계 이하이므로 TiN 증착층을 Ti와 Fe의 peak의 상대적인 양으로 고찰하였다.

Fig.9에서 보는 바와 같이 D의 경우, Ti peak는 10 N에서는 TiN 증착층의 표면과 거의 비슷하다가 23 N에서 줄어들기 시작하여 55 N에서는 나타나지 않고 모재의 Fe peak만이 나타나며, 반면에 8 ND는 Ti peak가 55 N까지 나타난다. 이와같이 scratch track의 각 부분을 성분 분석한 결과 현미경 관찰에 의한 분석과 동일한 것으로 판단된다.

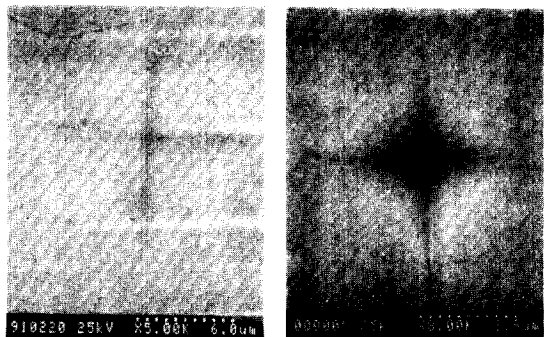
3.6.4. Surface Profilometer

Surface profilometer로 측정된 scratch track 깊이와 광학현미경으로 측정된 scratch track 폭을 Fig.10에 나타내었다. 하중이 증가함에 따라 track 깊이는 모두 증가하는 양상을 나타내었으며, D보다 8ND의 경우가 훨씬 감소하였다. track 폭 또한 깊이와 마찬가지로 D보다 8ND의 경우 현저히 감소하였다.

이상의 scratch test를 종합하여 볼 때, 질화층 위에 TiN을 증착한 composite는 하중지지능이 증가하여 밀착성이 향상되며 마모 또한 적게 일어남을 확인할 수 있었다.

3.7. Indentation Test

코팅의 기계적 특성 특히 밀착력 및 내마모 성질을 평가하는 방법중에는 indentation test법이 있으며^{14,15)}, 최근 코팅을 평가하기 위하여 광범위하게 연구되고 있



(a)

(b)

Photo 6. SEM micrographs showing the typical Vickers indentations at the same load (25gf) in the coatings.

(a) TiN deposition only, (b) TiN deposition after 8h ion nitriding

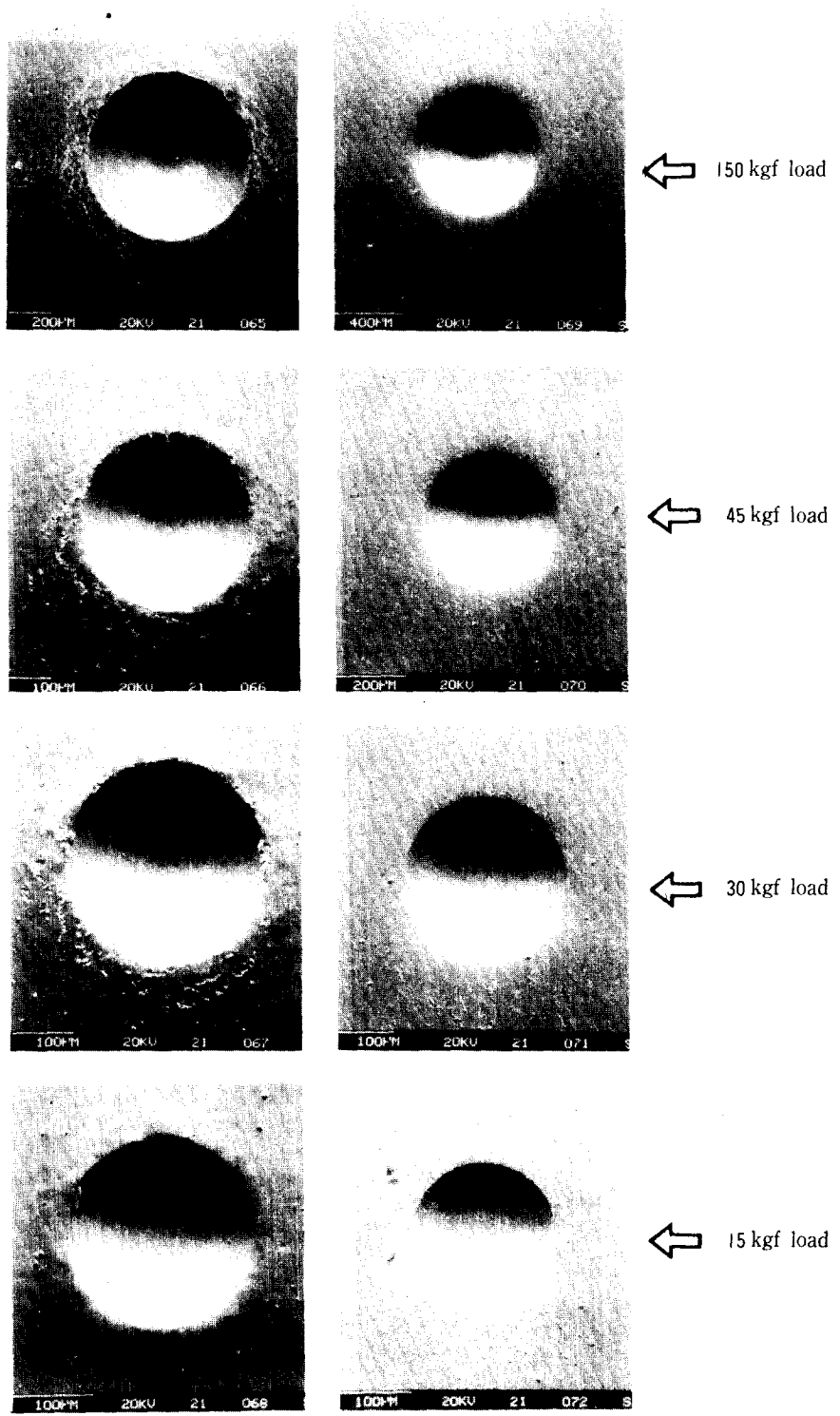


Photo 7. SEM micrographs showing the typical Rockwell indentations at the different loads in the TiN deposition only(left-hand column) and in the TiN deposition after 8h ion nitriding(right-hand column)

다. 이를 위해서 Micro-Vickers hardness tester와 Rockwell hardness tester를 사용하여 압흔 자국을 Photo 6과 Photo 7에 각각 타내었다.

TiN증착층에 하중을 가하면 압입중에 형성되는 radial 압축응력으로 인해서 증착층 표면이 파괴되거나 buckling이 생성된다¹⁴⁾. Photo 6은 Micro-Vickers hardness tester를 사용한 압흔 자국이다. 미소하중 25 gf를 가하였을 때 형성된 압흔에 의한 변형 양상은 D의 경우, 압흔 내부에는 미세 균열이 발생하고 외부에는 광범위하게 균열이 발생하였다. 반면에 8 ND는 압흔 내부에만 radial crack이 발생하고 외부에는 압흔 모서리 부분에서 바깥쪽으로만 균열이 전파되는 것을 볼 수 있다.

Photo 7을 보면 좌측이 TiN 증착만을 행한 시편이고 우측이 이온질화처리를 행한 후 TiN 증착을 한 시편으로 Rockwell hardness tester를 사용하여 하중을 가하였다. D의 경우, 높은 하중에서 radial crack 및 buckling 현상이 일어났으며 낮은 하중에서는 buckling 현상이 일어났다. 반면에 8 ND의 경우, 하중이 높을 때나 낮을 때 모두 압흔 주변에 변형이 일어나지 않았으며, D에 비해 압흔 크기 또한 작아짐을 알 수 있다.

이와같이 이온질화 전처리를 행한 TiN 증착층은 하중 지지능이 증가하여 압흔 주변에 심한 변형이 발생하지 않았다. 따라서 밀착성이 향상되며 내마모 특성 또한 향상됨을 알 수 있다.

4. 결 론

R.F. plasma nitriding으로 형성된 질화층 위에 PECVD에 의하여 TiN 박막을 증착하여, 질화층이 TiN 박막의 경도와 밀착성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질화와 증착의 2단계 처리에 의한 Tin 박막의 성분은 TiN만을 증착시켰을 경우와 차이가 없었으며, 질화층과 TiN 박막 계면에서의 질소 확산 현상은 나타나지 않았다.

2) 질화층 위에 TiN을 증착한 composite의 경도는 TiN만을 증착한 경우보다 월등히 증가하였다. 이것은 경한 질화층의 존재로 하중지지능의 증가와 질화층의 표면거칠기 증가로 인한 TiN 결정립의 미세화때문이다.

3) Scratch test 분석결과, acoustic emission signal에 의한 임계하중값(L_c)은 질화층 위에 TiN을 증착한 composite가 TiN만을 증착시켰을 때보다 증가하지 않았다. 그러나 scratch track의 현미경 관찰과 EDS분석, 그리고 indentation test로부터 밀착성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

4) 현재 밀착력을 평가하기 위해 널리 사용되고 있는 scratch test는 박막의 밀착력보다는 파괴강도를 의미하는 것으로 생각되며, 따라서 박막의 밀착성을 정확히 평가하기 위해서는 scratch test외에도 indentation test, pull-off test 등의 종합적인 분석이 필요하다고 생각된다.

6. 참고문헌

1. A.J. Perry : Thin Solid Films, 107 (1983), p.167-180.
2. 佐藤吉彦 : "窒化鋼," 熱處理, Vol.18, No.4, 1978, p.212-221.
3. J.E. Sundgren, A. Rockett and J.E. Greene : J.Vac. Sci. Technol., A4(6), Nov/Dec, 1986, p.2721-2776.
4. D.B. Williams : "Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science," 1984, p.55-88.
5. J.C. Knight and T.F. Page : Thin Solid Films, 177 (1989), p.117-132.
6. P.A. Steinmann, Y. Tardy and H.E. Hintermann : Thin Solid Films, 154 (1987).
7. J. Sekler, P.A. Steinmann and H.E. Hintermann : Surface and Coatings Technol., 36 (1988), p.519-529.
8. A Leyland and A Matthews : Plasma Surface Engineering, Vol.1, 1988, p.269-276.
9. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan and G.A. Somorjai : Thin Solid Films, 139 (1986), p.247-260.
10. L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber : "Handbook of Auger Electron Spectroscopy," Physical Electronics Division Pekin-Elmer Corporation, 1976, p.1-73.

11. A.J. Perry : J. Vac. Sci. Technol., A 4(6),
Nov/Dec, 1986, p.2801-2808.
12. S.J. Bull, D.S. Rickerby, A. Matthews, A.
Leyland and J. Valli : Surface and Coatings
Technol., 36 (1988), p.503-517.
13. A.J. Perry : J. Vac. Sci. Technol., A 8(3),
May/Jun, 1990, p.1351-1358.
14. M.R. Hilton, R. Bauer and P.D. Fleis-
chauer : Thin Solid Films, 188 (1990), p.219-
236.
15. J.C. Knight : Wear, 138(1990), p.239-257.