

······
論 文
 ······

Titanium Interlayer 가 TiN 박막의 밀착특성에 미치는 영향

공성호·김홍유*·신영식**·김문일

연세대학교 금속공학과

* 단국대학교 기계공학과

** 세일중공업

The Effect of Titanium Interlayer on the Adhesion Properties of TiN Coating

S. H. Kong, H. W. Kim*, Y. S. Shin** and M. I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

* Department of Mechanical Engineering, Dankook University

** Saeil Heavy Industrial Co.

ABSTRACT

In order to improve adhesive force of TiN film, we sputtered titanium as interlayer before TiN deposition by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition. We observed changes of hardness and adhesion at a various thickness of titanium interlayer and also examined analysis.

At the critical thickness of the titanium interlayer (about $0.2\mu\text{m}$), adhesive force of TiN films were promoted mostly. But over the critical thickness, a marked reduction of adhesive force was showed, because of the internal stress of titanium interlayer. From AES analysis, the adhesion improvement of TiN films was mainly caused by nitrogen diffusion into titanium interlayer during TiN deposition process which relieved stress concentration at TiN coating-substrate interface.

1. 서 론

PVD(Physical Vapour Deposition) 또는 CVD(Chemical Vapour Deposition) process를 사용하여 증착된 TiN 박막은 전자, 광학산업 및 내마모, 내부식성이 요구되는 기계, 화학적인 응용에 널리 쓰이고 있다¹⁾. 내마모 응용부문에서는 공구에 TiN을 coating 함으로써 coating 하지 않은 공구에 비하여 수배의 수명증가효과를 나타내고 있으나²⁾, TiN 박막과 모재의 계면에서의 밀착특성이 문제가 되어 이로 인해 여러가지 개선방법이 시도되고 있다.

Greene 등은 계면의 화학조성이 모재와 박막사이의 밀착력에 큰 영향을 미친다고 보고한 바 있으며³⁾, 표면

화학 조성과 구조는 여러가지 방법으로 변화가 가능하다. 즉 모재의 온도를 높여 계면편석을 일으키거나 박막이 성장하는 동안 모재로의 내부확산을 증가시키는 방법⁴⁾, substrate에 bias 전압을 가하여 성장 초기 단계에 높은 에너지를 가진 원자를 모재표면에 충돌시켜 intermixing을 일으키는 방법⁵⁾, sputter etching으로 불순물층과 표면 산화물을 제거하는 방법⁶⁾, sputtering을 통해 표면 조성과 표면 morphology를 변화시키는 방법, 화학적 친화력이 없는 표면에 ion beam으로 용해도가 있는 원소를 침투시켜 표면조성을 변화시키는 방법⁷⁾ 등이 시도되고 있다. 위에 언급된 방법들은 박막과 모재간의 계면 변화를 통하여 박막의 핵생성과 성장에 영향을 주며 그로 인해 막의 구조와 성질에 영향을 준다.

본 연구에서는 얇은 중간층의 증착을 통해 표면 화학 조성과 구조 변화를 일으켜 그로 인한 계면의 변화로 박막의 밀착 특성의 향상을 꾀하였으며, 중간층으로는 TiN 박막과 모재(SKH9)에 상호반응성이 있는 titanium 박막을 선택하였다. 그리고 이 titanium 중간층의 두께를 변화시켜 그에 따른 박막 성질의 변화와 titanium 중간층의 역할을 화학분석을 통하여 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 준비

본 실험에서 모재로 사용한 시편은 SKH9 중으로 원자흡수 분광법(Atomic Absorption Spectrometry)으로 측정된 화학조성은 Table 1 과 같다.

시편은 진공관상로에서 Quenching(1200°C, 1 시간 유지후 유냉) 및 Tempering(550°C, 1 시간 유지후 공냉) 처리를 행하여 HRC 64 ± 2의 경도를 얻었다. 열처리한 시편은 polishing 및 cleaning 하였다.

2.2. 증착실험

본 실험은 2단계 증착을 행하였으며, 먼저 Magnetron sputtering 장치로 titanium 을 증착하고, PECVD 법으로는 TiN 을 증착하였다. sputtering 시간을 1분, 2분30초, 15분, 19분으로 변화시켜 titanium 중간층의 두께를 조절하였고 TiN 박막은 500°C에서 2시간 증착하여 두께를 일정하게 유지시켰다.

2.3. 측정 방법

Titanium 의 두께 측정은 접촉식 박막 두께 측정기(DEKTAK-II A)⁸⁾로, titanium 과 TiN 박막의 성장단면은 SEM 으로, 박막층의 상 구조와 우선 성장방위, 결정성은 X 선 회절 시험으로 조사하였고, X 선은 Cu-K α 선을 사용하였다.

Titanium 중간층과 TiN 박막층의 경도를 측정하기 위해 Micro-Vickers hardness tester(Matsuzawa Co. MXT-70)를 사용하였고, Coating 의 밀착력 측정은

scratch test(Revestest, CSEM, switzerland)를 사용하였다.

본 실험에서 밀착력의 척도로서 사용한 임계하중(critical load)은 모재로 부터 박막이 파괴 제거되는 최소하중을 정의하였으며, scratch track 을 광학 현미경으로 관찰하여 임계하중을 결정하였다. scratch track 주위의 박막의 파괴 양상을 더욱 자세히 관찰하기 위해 Laser roughness tester(SAS Technology Co. NANOSURF488)를 사용하여 3차원적으로 mapping 하였고 높이 (z 축)방향의 표면거칠기 값을 inverse 변환시켜 track 내부의 파괴를 관찰하였다^{9,10)}. 밀착력을 평가하는 또 다른 방법으로 Indentation test 를 행하였으며 Vickers hardness tester 와 Rockwell hardness tester 로 각각 1kg, 15kg 하중을 가하여 TiN 박막의 peeling 거동을 관찰하였다.

TiN 박막과 titanium 중간층, 그리고 그 계면의 화학적인 정보를 얻기위해 AES 분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 두께 측정

D.C. magnetron sputtering 장치로 titanium 증착시 1분, 2분 30초, 15분, 19분의 sputtering 시간에 대한 증착층을 profilometer 로 측정된 결과 titanium 의 두께가 각각 0.08 μ m, 0.2 μ m, 1.0 μ m, 1.2 μ m 였고, 그 결과를 Fig.1 에 나타내었다.

Sputter 된 titanium 의 두께가 1.2 μ m 인 경우, 증착 후에 시편중 약 50% 정도가 titanium 박막의 자연박리 현상이 관찰되었다. 이는 박막의 두께가 증가함에 따라 박막의 내부응력이 직선적으로 증가한다는 Tucker¹¹⁾등의 보고에 따라 titanium 박막의 두께증가로 인한 내부응력을 견디지 못하여 생긴 결과로 생각되며, 따라서 1.2 μ m 두께의 titanium 을 증착한 시편은 박리로 인해 본 실험에서는 사용하지 않았다.

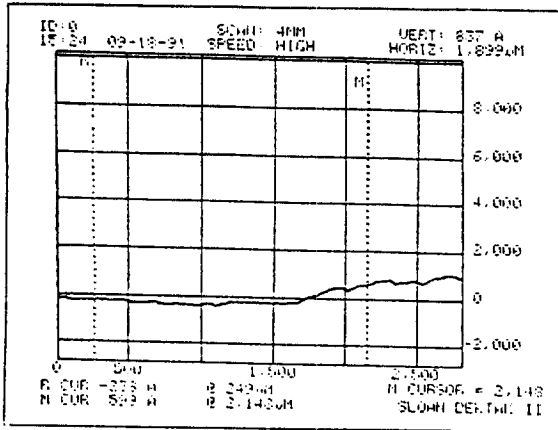
PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)에 의해 2시간 동안 TiN 박막을 증착시킨 시편의 단면을 SEM 으로 관찰한 결과 TiN 박막의 두께는 약 1.2 μ m 로 만든 시편에 대해서 비교적 균일하였다(Photo 1).

3.2. Titanium 과 TiN 증착층의 성장단면

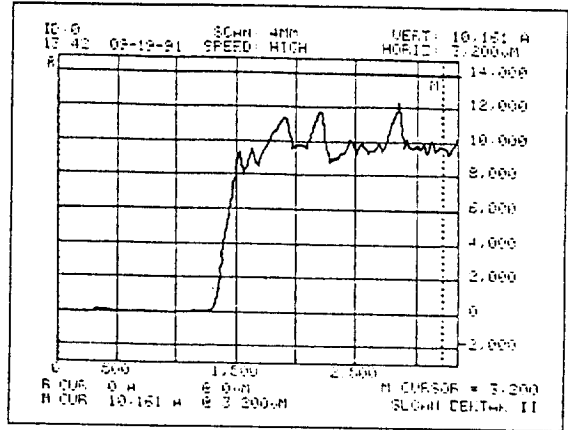
TiN 박막만을 증착한 시편과 Ti(0.08 μ m), Ti(0.2 μ m)

Table 1. Chemical Composition of Substrate (wt.%)

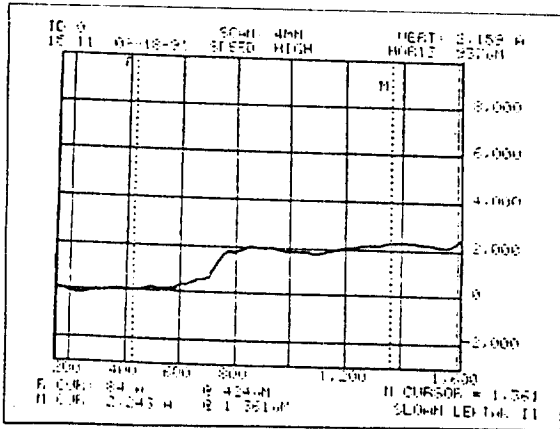
Composition	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Fe
SKH9	0.86	0.33	0.34	4.16	4.86	5.70	1.75	bal.



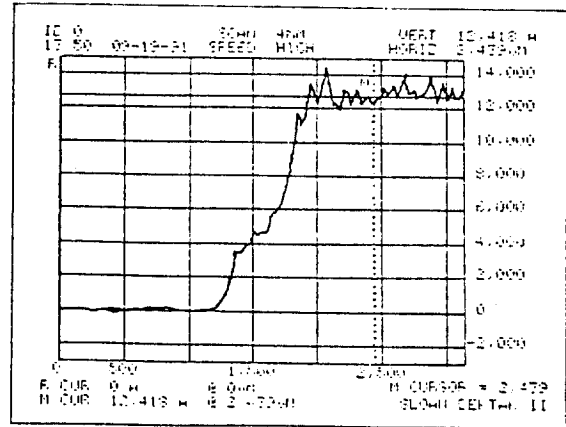
(A)



(C)



(B)



(D)

Fig. 1. Thickness of Ti films measured by profilometer.

(A) 1 min, (B) 2 min. 30 sec, (C) 15 min, (D) 19 min.

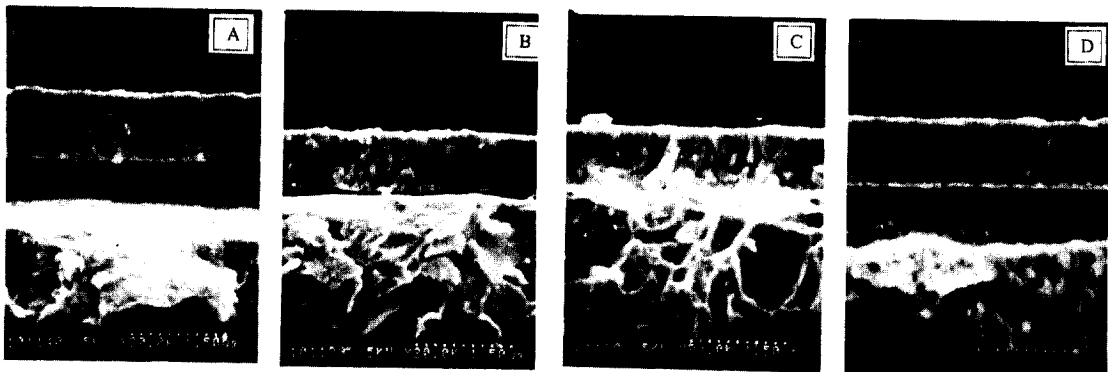


Photo 1. SEM fractographs of a TiN coating and TiN/Ti coatings.

(A) TiN/SKH9, (B) TiN/Ti(0.08 μ m)/SKH9, (C) TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9, (D) TiN/Ti(1.0 μ m)/SKH9.

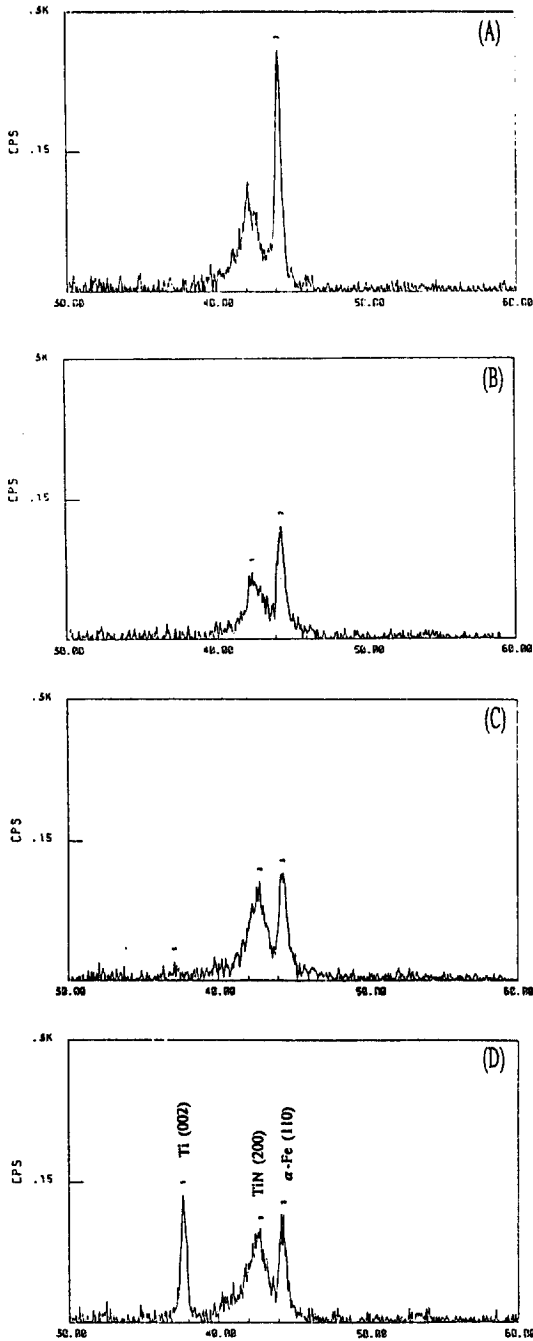


Fig. 2. X-ray diffraction results of TiN deposited by the Plasma-enhanced chemical vapour deposition method.

(A) TiN/SKH9, (B) TiN/Ti(0.08 μm)/SKH9, (C) TiN/Ti(0.2 μm)/SKH9, (D) TiN/Ti(1.0 μm)/SKH9.

m), Ti(1.0 μm) 위에 다시 TiN 박막을 증착시킨 시편의 단면사진을 Photo 1에 나타내었다. Ti(0.08 μm), Ti(0.2 μm), Ti(1.0 μm) 위에 TiN을 증착한 박막의 단면 SEM 사진으로는 두 박막 계면의 성장거동을 판별하기 어려웠다.

3.3. 증착된 TiN 박막의 상 구조

이 4종류의 시편에 대한 XRD 분석 결과 TiN/Ti(1.0 μm)에서는 중간층인 Ti peak가 나타났다(Fig.2). 그러나 TiN/Ti(0.2 μm) 시편에서는 Ti peak가 관찰되지 않았으며, 이것은 TiN/Ti(0.2 μm) 계면에서의 반응에 의한 titanium 중간층내의 성분변화라 생각된다.

3.4. 미소경도

하중에 따른 titanium 박막의 경도와 Ti와 TiN을 증착한 박막의 경도를 Fig.3에 나타내었다.

3.4.1. Ti/SKH9의 경도

Titanium bulk의 경도는 Hv 150 정도로 SKH9 모재보다 작다¹²⁾. 따라서 Fig.3(A)와 같이 titanium 박막의 경도는 큰 하중에서는 모재의 경도를 나타내며 하중이 감소할수록 경도가 저하하였으며, 경도 저하의 정도도 titanium 박막의 두께가 증가할수록 크게 나타났다. 하중의 감소에 따라 titanium 박막의 경도가 저하하는 것은 높은 하중에서는 모재의 경도가 titanium 박막의 영향보다 더 크게 영향을 미치는 반면, 하중이 낮아짐에 따라 순수한 박막만의 경도값에 가까운 경도값을 가지기 때문이다. Ti(1.0 μm) 시편에 대해 하중 100g, 200g의 압입시의 압흔주위에 심한 파괴가 관측되었으며 300g load에서는 titanium 막이 완전히 파괴되는 양상을 보였다(Photo 2). 이것은 titanium 박막의 두께 증가로 인한 높은 내부응력으로 외부하중이 가해질 때 적은 하중에서도 박막이 파괴되기 때문이라고 생각된다.

3.4.2. TiN/Ti/SKH9의 경도

모재와 Ti(0.8 μm), Ti(0.2 μm), Ti(1.0 μm) 시편위에 TiN을 증착시킨 후 경도를 측정해 본 결과 Fig.3(B)와 같이 titanium 중간층의 두께가 증가할수록 미소하중 경도가 증가함을 관찰하였다. titanium이 중간층으로 존재하는 시편이 titanium 중간층이 존재하지 않는 시편보다 미소하중 경도가 증가한 것은 XRD 분석과 AES 분석에서 확인할 수 있었던 것처럼 TiN/Ti 계면에서 질소의 확산으로 인한 titanium 중간층의 상(phase) 변화에 기인하는 것으로 생각된다.

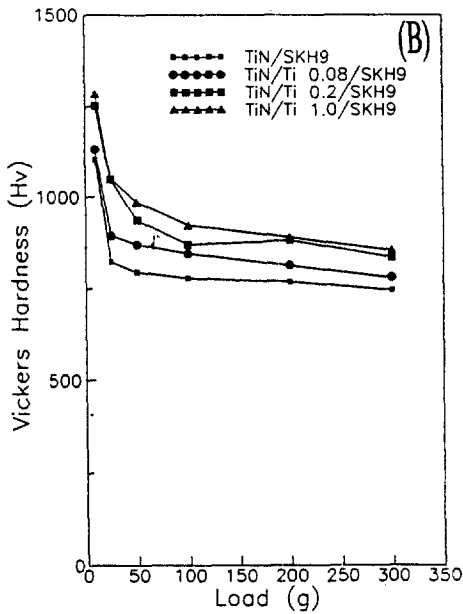
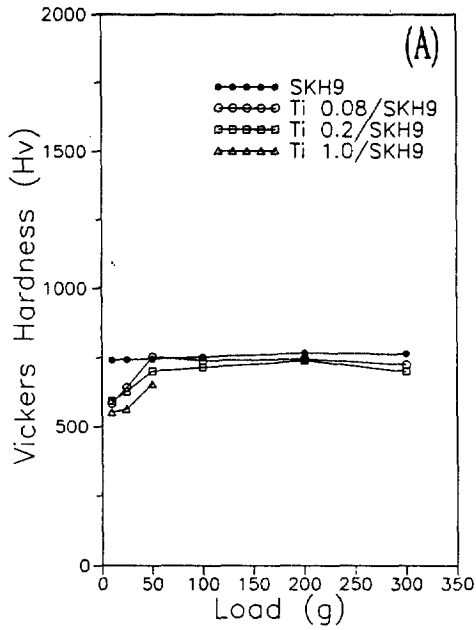


Fig. 3. Micro-Vickers hardness vs. Loads.
(A) Titanium only, (B) TiN/Ti film.

3.5. 밀착력 측정

3.5.1. Scratch test

Titanium 박막만의 임계하중과 titanium 중간층 위에 TiN 을 중착시킨 시편의 임계하중을 Fig.4에 나타내었다.

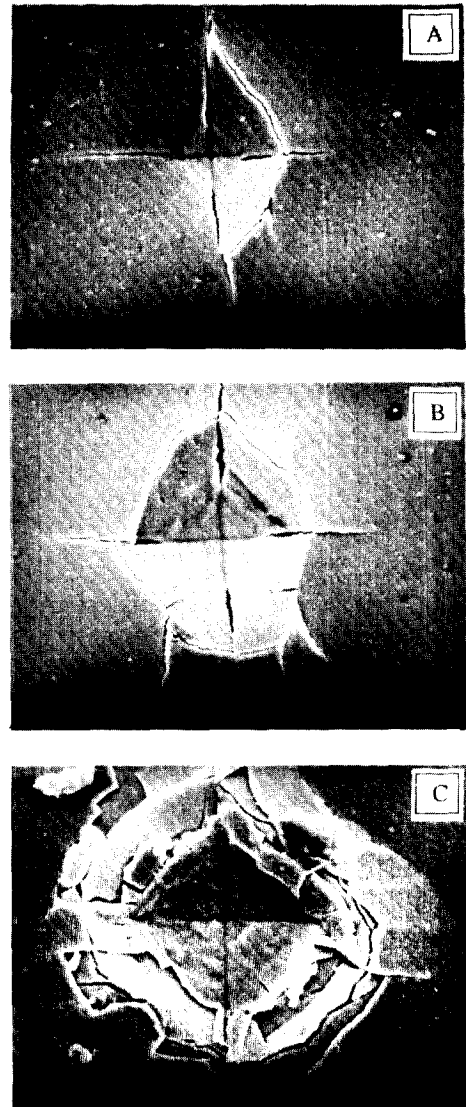


Photo 2. SEM micrographs of Vickers hardness indentations in a Ti(1.0µm) coating on the SKH9. (A) Load 100gf, (B) Load 200gf, and (C) Load 300gf.

Ti/SKH9 시편의 scratch test 시 titanium 의 두께에 관계없이 임계하중이 거의 변하지 않고 그 값이 1N 에서 1.5N 사이에서 존재하였다. scratch track 주위에 대한 박막 파괴양상은 Photo 3에 나타난 것처럼 Ti(0.08 µm)에서는 중착층의 두께가 너무 얇아서 scratch 자국을 따라 밀리며, Ti(1.0µm)에서는 넓은 범위에서

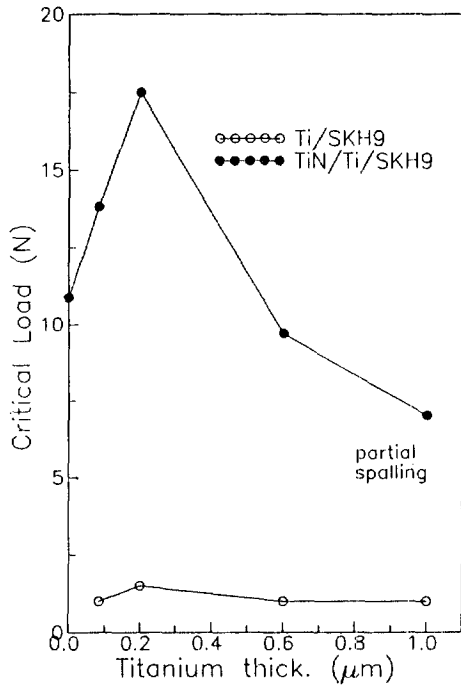


Fig. 4. Critical load as a function of Ti interlayer thickness.
(TiN film thickness $\approx 1.2\mu\text{m}$)

spalling 이 일어남을 관찰할 수 있다.

그러나 Photo 4 와 같이 Ti/SKH9 위에 동일한 두께 ($1.2\mu\text{m}$)의 TiN 을 증착시킨 TiN/Ti($0.08\mu\text{m}$), TiN/Ti($0.2\mu\text{m}$), TiN/Ti($0.6\mu\text{m}$), TiN/Ti($1.0\mu\text{m}$)의 임계 하중은 titanium 중간층의 두께가 증가함에 따라 TiN/Ti($0.2\mu\text{m}$)일때 최고치(17.5N)를 나타내다가 Ti 중간층의 두께가 $0.6\mu\text{m}$ 이상일 때에는 TiN 박막만의 임계하중(10.88N)보다 감소하는 경향을 나타내었다. Scratch test 로 인한 박막의 파괴양상을 보기 위해 TiN 과 TiN 보다 임계하중값이 컸던 TiN/Ti($0.08\mu\text{m}$), TiN/Ti($0.2\mu\text{m}$)에 scratch test 를 행한 시편을 laser roughness tester 로 3차원으로 mapping 하여 높이 방향의 값을 inverse ($z \rightarrow -z$) 시켜 Fig.5 에 나타내었다. TiN 만을 증착한 시편에서는 track 주위에 모재까지 심한 파괴가 관찰되는 반면 Ti($0.08\mu\text{m}$), Ti($0.2\mu\text{m}$)로 갈수록 track 주위의 파괴가 현저히 감소함을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 밀착력에 영향을 주는 2개의 인자가 존재함을 알 수 있다. 그 하나는 titanium 중간층의 두께증가에 따른 내부 응력의 증가, 또 다른 하나는 titanium 중간층의 밀착력 향상 효과이다. Titanium 중간층의 두께가 $0.2\mu\text{m}$ 이하일 경우에는 titanium 중간층의 두께가 얇기 때문에 내부응력보다 titanium 중간층의 밀착력 향상 효과가 우세하게 나타나는 반면,

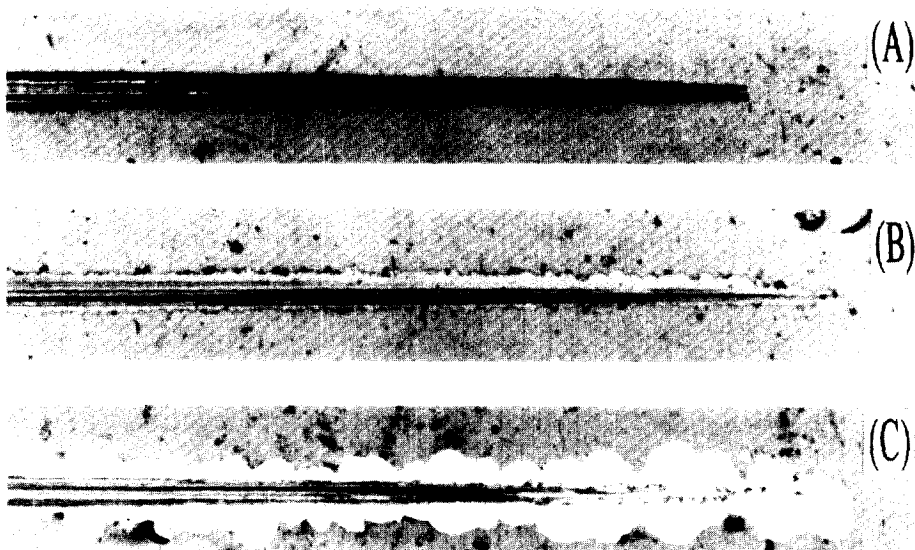


Photo 3. Optical micrographs of scratch-tested samples.
(A) Ti($0.08\mu\text{m}$)/SKH9, (B) Ti($0.2\mu\text{m}$)/SKH9, (C) Ti($1.0\mu\text{m}$)/SKH9.

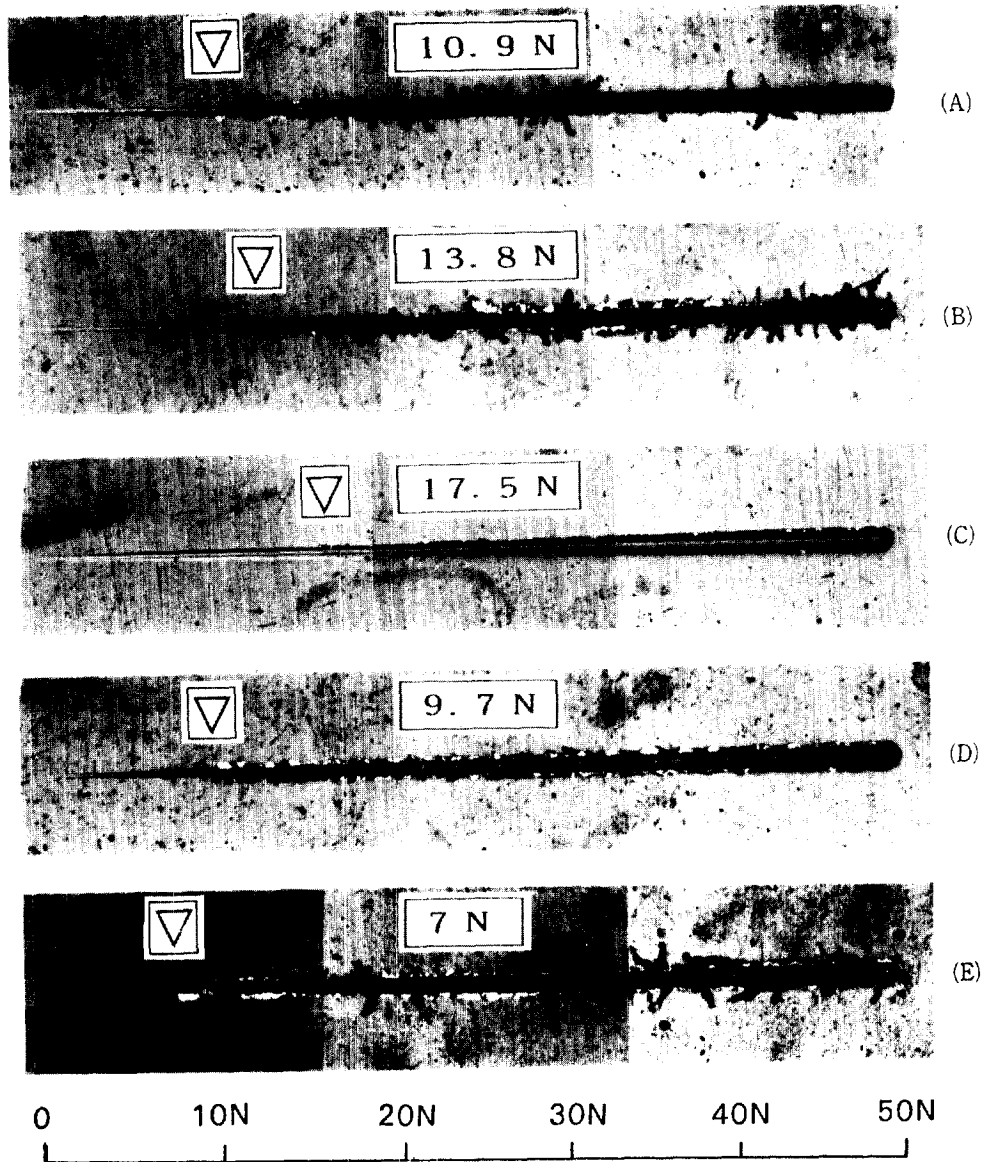


Photo 4. Optical micrographs of scratch-tested samples.

(A) TiN/SKH9, (B) TiN/Ti(0.08 μ m)/SKH9, (C) TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9, (D) TiN/Ti(0.6 μ m)/SKH9, (E) TiN/Ti(1.0 μ m)/SKH9.

titanium 중간층의 두께가 0.2 μ m 이상의 경우에는 내부 응력이 titanium 계면에서의 밀착효과를 상쇄시키는 것으로 생각할 수 있다.

3.5.2. Indentation test

Indentation test는 두가지 하중, 즉 Vickers indenta-

tion에서는 1kg, Rockwell "C" indentation에서는 15kg의 하중을 사용하였다.

Vickers indentation 하중 1kg 시 TiN/Ti(0.2 μ m) 시편에서는 crack의 수가 줄어들고 TiN/Ti(1.0 μ m)에서는 심한 파괴를 볼 수 있으며, (Photo 5) Rockwell

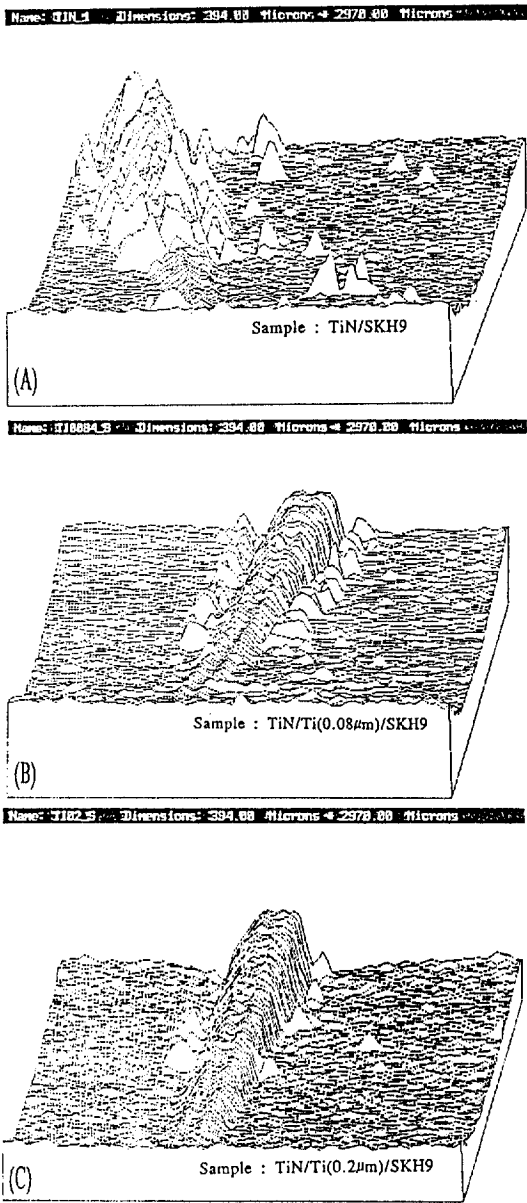


Fig. 5. Inverse 3D mapping of the scratch track by laser roughness tester.
 (A) : TiN/SKH9, (B) : TiN/Ti(0.08 µ m)/SKH9, (C) : TiN/Ti(0.2µm)/SKH9.

“C” diamond 15kg 하중을 가했을 때 파괴양상은 더욱 확실하게 나타났다(Photo 6).

이러한 결과로부터 titanium 중간층이 약 0.2µm 일

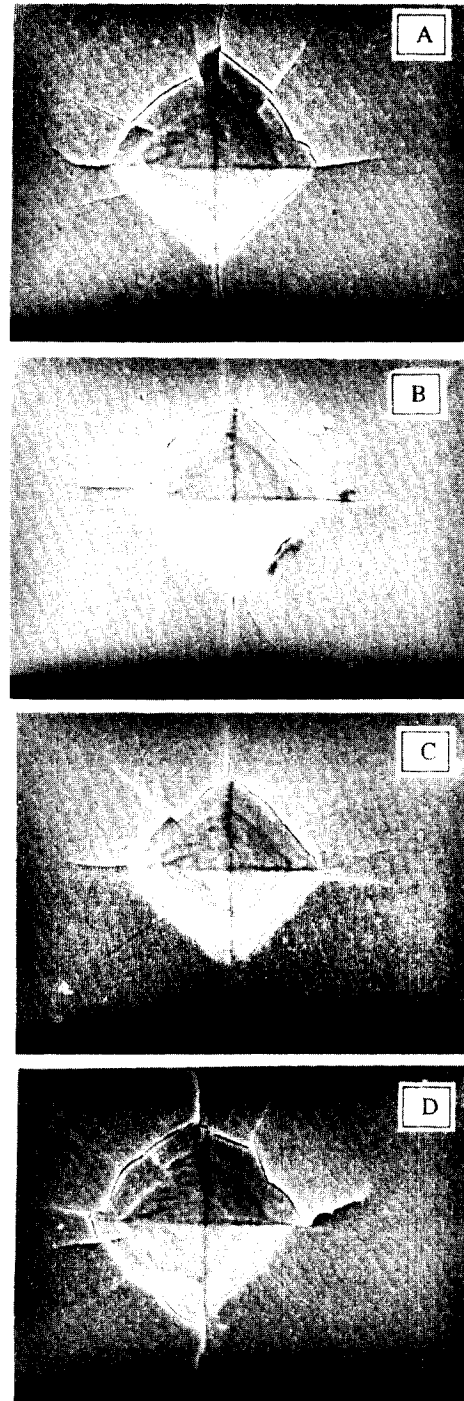


Photo 5. SEM micrographs around the indentation formed by Vickers hardness tester. (Load = 1kg)
 (A) TiN/SKH9, (B) TiN/Ti(0.08µm)/SKH9, (C) TiN/Ti(0.2µm)/SKH9, (D) TiN/Ti(1.0 µm)/SKH9.

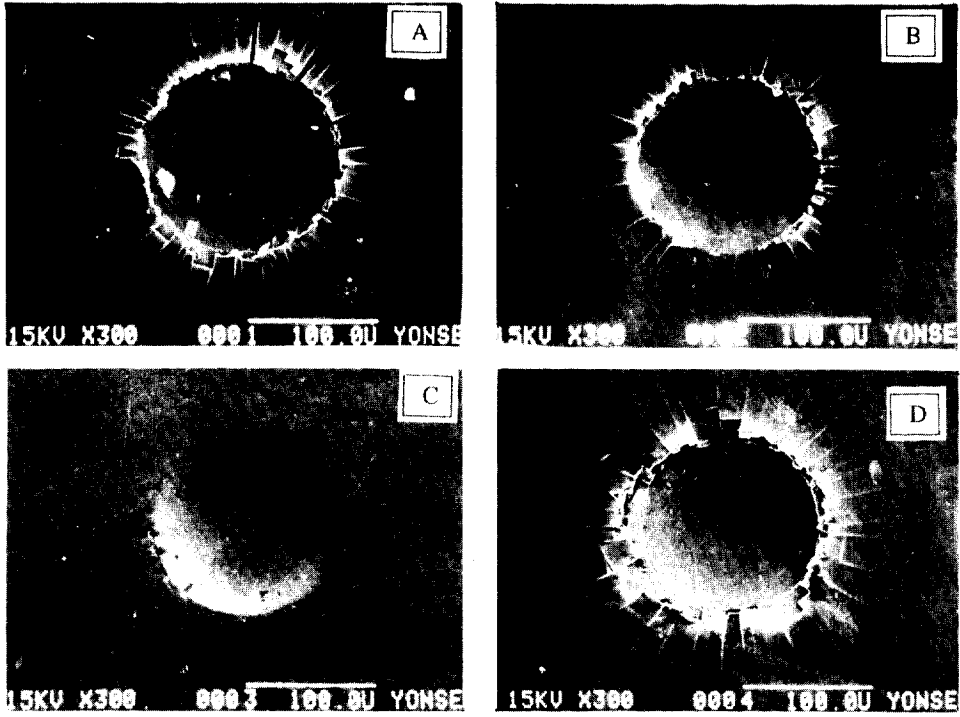


Photo 6. SEM micrographs around the indentation formed by Rockwell hardness tester. (Load = 15kg)
 (A) TiN/SKH9, (B) TiN/Ti(0.08 μ m)/SKH9, (C) TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9, (D) TiN/Ti(1.0 μ m)/SKH9.

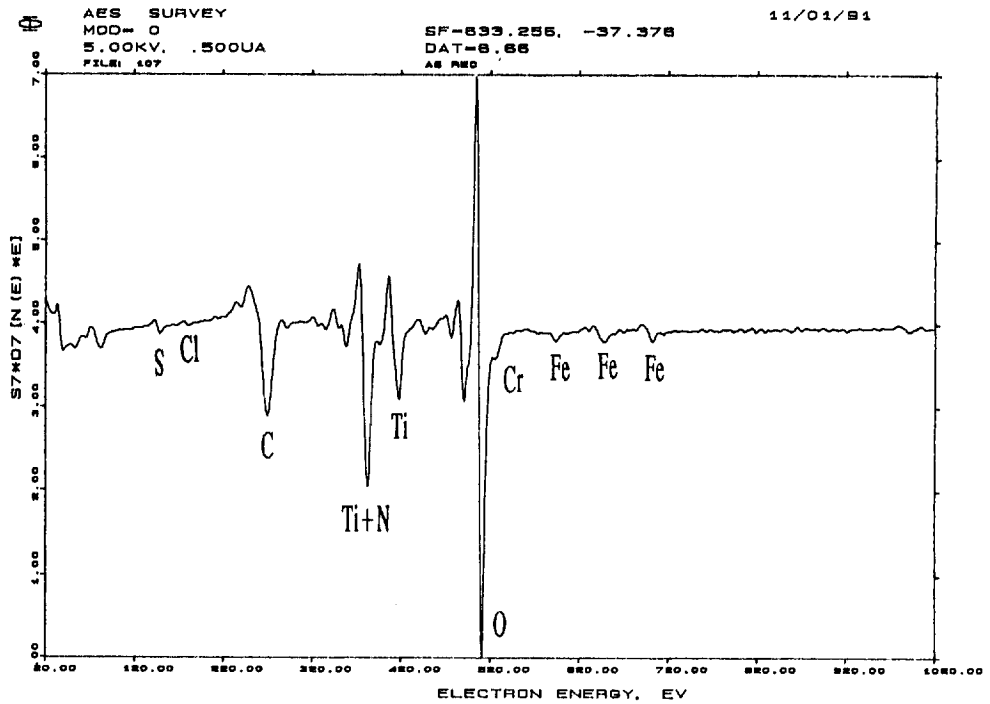


Fig. 6. AES spectrum of TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9. (as received)

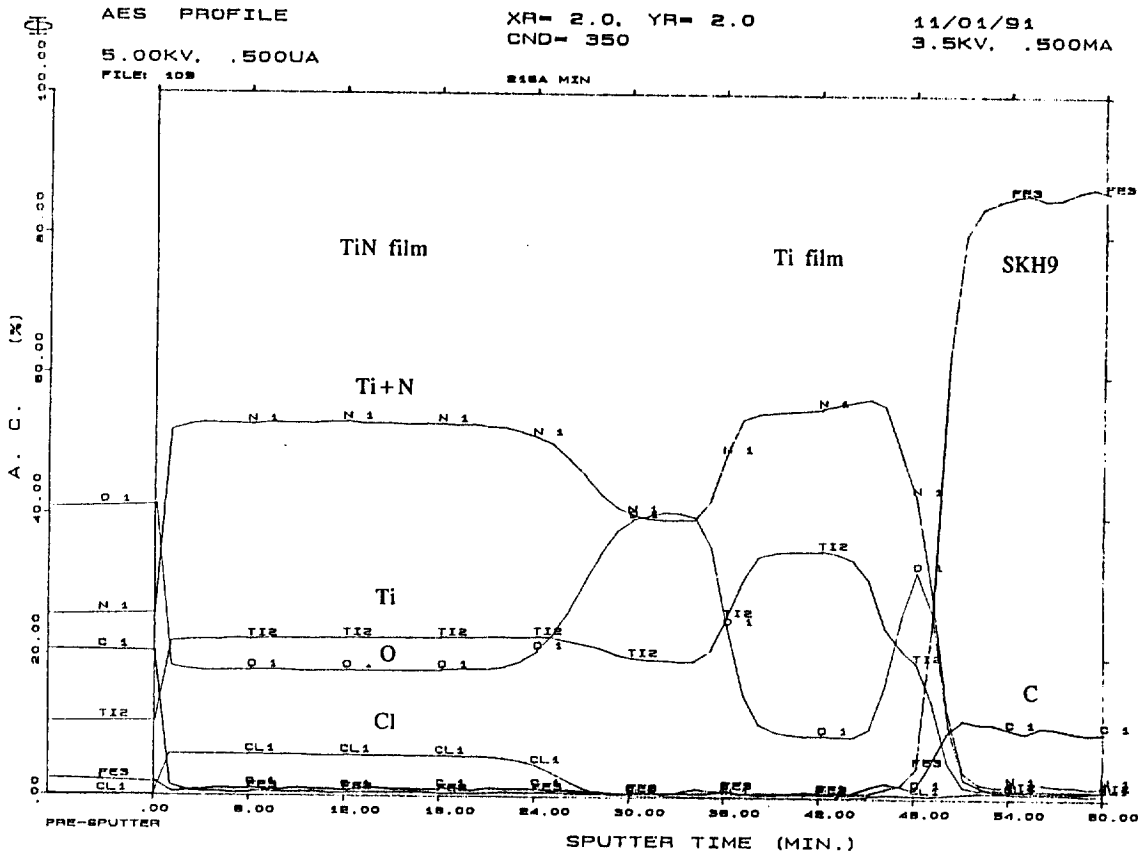


Fig. 7. AES depth profile of TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9.

경우 가장 큰 밀착력 향상효과가 있음을 알 수 있으며, 이것은 titanium 중간층이 임계두께 이상일 때는 박막내부의 잔류용량이 밀착력 향상에 저해요인으로 작용하는 것으로 생각된다.

3.6. AES Analysis

경도 측정과 scratch test, indentation test 에서 TiN 박막과 모재와의 밀착력이 가장 우수한 것으로 확인된 TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9 시편에 대하여 AES 분석을 행하였다.

TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9 시편의 표면 Auger spectrum 과 depth profile 을 Fig.6 과 Fig.7 에 나타내었다. AES depth profile에서 Ti, N, Fe 의 농도의 변화로 TiN 박막층과 titanium 중간층, 모재부분을 확인할 수 있었다.

TiN/Ti 계면에서 질소의 확산 거동을 보기 위해 다시 depth profile 의 sputter 위치중 TiN 박막인 10분위

치, TiN 박막과 titanium 중간층의 계면위치인 30분위치, titanium 중간층 내의 위치인 40분 위치의 AES spectrum 을 Fig.8 에 나타내었다.

Ti의 $L_3M_{23}M_{23}$ transition과 N의 $KL_{23}L_{23}$ transition에 의한 385eV peak와 Ti $L_3M_{23}M_{45}$ transition에 의한 418eV peak의 full peak ratio가 1.7(TiN 박막)에서 1.4(TiN/Ti interface)을 거쳐 1.04(Ti interlayer)로 감소함을 알 수 있다. 이 값을 sputter time에 따른 peak(383eV)-to-peak(418eV)의 값으로 Fig.9에 나타내었다. TiN 박막에서 titanium 중간층으로 감에 따라 N/Ti비가 상대적으로 감소함을 알 수 있으며 순수한 Ti의 385eV ($L_3M_{23}M_{23}$) peak와 Ti 418($L_3M_{23}M_{45}$) peak의 full peak ratio가 0.73인 것으로 볼때 TiN 박막내의 질소가 titanium 중간층으로 확산하였음을 알 수 있다.

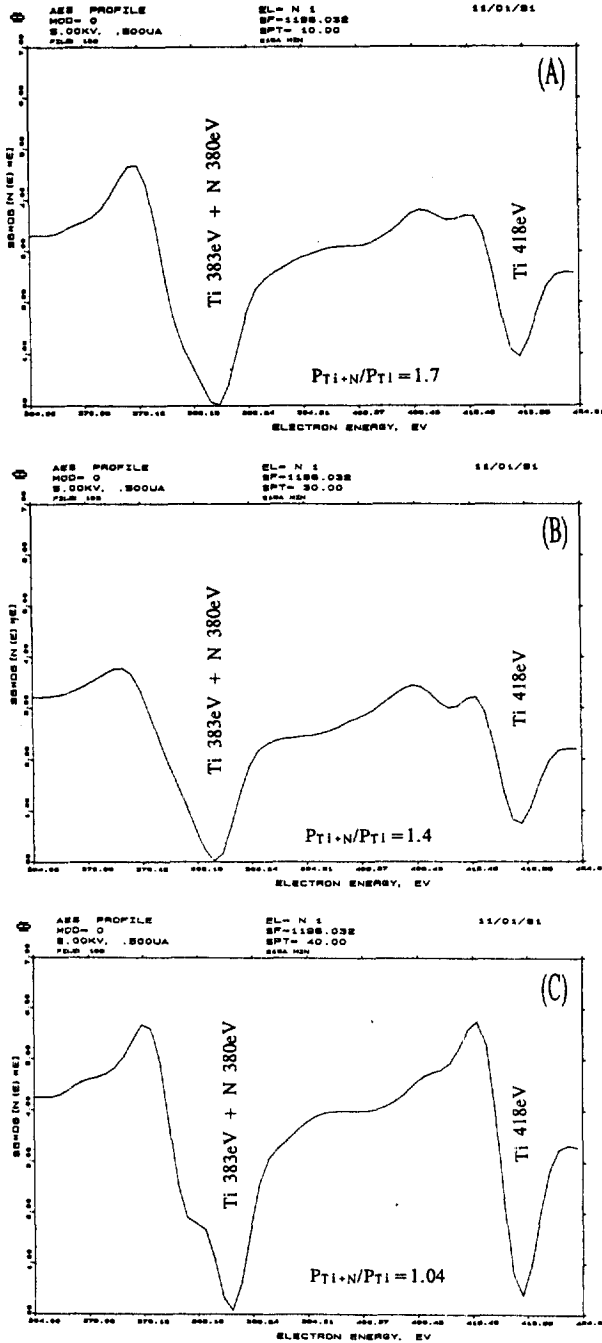


Fig. 8. Shape changes of Auger spectra [Ti $L_{23}M_{23}M_{23}$ (383eV) + N $KL_{23}L_{23}$ (380eV) peak and Ti $L_{3}M_{23}M_{45}$ (418eV) peak] at different sputter time.
 <Sputter time : (A) 10 min, (B) 30 min, (C) 40 min.>

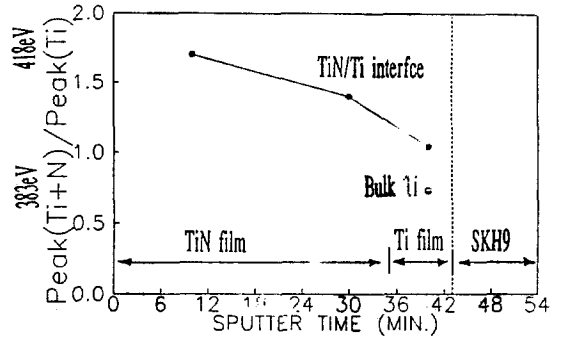


Fig. 9. Modified N/Ti ratio as a function of sputter time.
 <sample : TiN/Ti(0.2 μ m)/SKH9>

이상의 결과로부터 titanium 중간층의 존재로 인한 밀착력 향상 효과는 질소의 확산으로 인하여 TiN 박막과 모재사이에서 농도구배가 있는 계면이 생성되어 계면에서 도입될 수 있는 응력이 완화되어 나타나는 효과로 생각된다.

4. 결론

SKH9와 TiN 박막사이에 중간층으로써 두께가 0.08 μ m, 0.2 μ m, 1.0 μ m인 titanium 피막을 형성시켜 TiN 박막의 특성 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Titanium 중간층의 존재로 TiN 박막의 밀착력이 향상되었으며, titanium 중간층의 두께가 약 0.2 μ m일 때 최적의 향상을 이루었다.
2. Titanium 중간층의 두께가 약 1.0 μ m 이상일 때 TiN 박막의 밀착특성이 저하하였으며 이것은 titanium 박막의 두께가 증가함에 따라 내부 응력이 증가하여 밀착력이 저하한 것으로 생각된다.
3. AES 분석 결과 TiN/Ti 계면에서 질소의 확산이 확인되었으며, titanium 중간층의 존재시 TiN 박막의 밀착특성의 향상은 질소의 확산으로 interfacial diffusion zone이 형성되어 박막-모재간의 갑작스런 구조 변화를 완화시키고 응력집중을 감소시켜 TiN 박막과 모재의 밀착성을 향상시킨 것으로 생각된다.

「후 기」

본 연구에 많은 도움을 주신 한국 기계연구소 표면공

학실의 권식철 박사님과 이건환 박사님께 깊이 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. M.K. Hibbs, B.O. Johansson, J.E. Sundgren : "Effects of Substrate Temperature and Substrate Material on the Structure of Reactively Sputtered TiN Films", *Thin Solid Films*, 122(1984), p.115-129.
2. J.E. Sundgren and H.T.G. Hentzell : "Critical Review : A Review of the Present State of Art in Hard Coatings Grown from the Vapor Phase", *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(5), 1986, p.2259-2273.
3. J.E. Greens, M. Pestes, *Thin Solid Films*, 37 (1976), p.373.
4. J.P. Coad, R.A. Dugdale, L.P. Martindale, *Vacuum* 31(1981), p.365.
5. J.E. Greene, J.L. Zilko, *Surf. Sci.*, 72(1978), p. 109.
6. J.W. Coburn, *Thin Solid Films*, 64(1979), p.371.
7. J.J. Cuomo, S.M. Rossmagel, H.R. Hamfmg1 : "Handbook of Ion Beam Processing Technology", Noyes Publications, 1981, p.170-190.
8. Michael Louie, Ronald Christy : "A Comparison of Thickness-measuring Methods", *Thin Solid Films*, 154(1987), p.291-299.
9. J. Vonstebut, R. Rezakhanlou, K. Anoun, H. Michel, M. Gantois : "Major Damage Mechanisms during Scratch and Wear Testing of Hard Coatings on Hard Substrates", *Thin Solid Films*, 181(1989), p.555-564.
10. J. Vonstebut, K. Anoun : "Modification of Surface Mechanical Properties of IBAD-Cu Ni Coatings", *Thin Solid Films*, 181(1989), p.417-422.
11. R.C. Tucker, *J. Vac. Sci. & Technol.*, 11, (4) 1974, p.725.
12. Eric A. Brandes : "Smithells Metals Reference Book", Butterworth & Co., 1983.