

스퍼터링 증착조건이 TiN막의 마모특성에 미치는 영향

류준욱 · 유재욱 · 임대순

고려대학교 재료공학과

The Effect of Sputtering Deposition Conditions on Tribological Characteristics of TiN films

Jun-uk Ryoo, Jai-wook Yu and Dae-soon Lim

Department of Material Science and Engineering, Korea University

Abstract—Sputtering parameters such as N₂ flow percentage and bias voltage in reactive TiN film deposition by RF magnetron sputtering system were selected to investigate the effects of sputtering deposition conditions on tribological characteristics of TiN films. Wear scar of the steel ball damaged by TiN films was measured by SEM to understand wear behavior of deposited TiN films. Crystallization and induced strain of TiN were detected by XRD. Wear mode changed from plastic to brittle with increasing N₂ ratio. Wear scar by sliding with TiN film deposited at around 27% N₂ ratio was maximum. The results indicate that bias voltage affects tribological behavior by formation of high density film and internal stress.

1. 서 론

일반적으로 화학증착법(chemical vapor deposition: CVD)과 물리증착법(physical vapor deposition: PVD)에 의한 코팅층의 미세구조 변화는 경도, 접착강도, 잔류응력과 같은 기계적 성질에 영향을 준다는 사실이 잘 알려져 있다. 여러 종류의 금속, 합금 및 화합물의 코팅 및 박막의 미세구조는 또한 기관 종류 및 상태, 기관온도, 가스압 등에 따라 변화됨이 보고되었다. Thornton은 가스압력과 기관온도 변화에 따른 독특한 구조 영역의 변화를 diagram으로 보고한 바 있다[1].

본 연구에서 다루고자 하는 TiN 코팅은 TiN이 높은 경도와 내마모 특성이 우수하여 절삭공구, 내마모 부품 등의 응용이 기대되기 때문에, 미세구조에 미치는 공정변수의 영향에 대한 많은 연구가 있었다. Hibbs 등은 반응 질소가스의 substoichiometric 조성에서는 질소의 부결자가 결함을 많이 포함하게 되고 hyperstoichiometric 조성에서는 Ti 부결자가 결함을 많이 포함하게 되어 이들 조성에서 공공들이 나타남을 보고하였고, 결정립 크기에도 영향을 미침을 보고하였다[2]. 또한 코팅 증착층의 기관 바이어스 전압도 PVD막의 성장이나 미세구조에 큰 영향을 미침이 보

고되고 있다[3-6].

TiN과 같은 경질재료가 내마모 관련 응용분야에 활용되기 위해서는 이들 공정조건 변화에 따른 미세구조 변화와 이들 미세구조가 어떻게 마모 마찰 특성에 영향을 미치는가에 대한 이해가 필수적이다. 그러나 마모 마찰 특성은 이들 코팅재의 미세구조 외에도 상대재의 종류와 표면상태, 하중, 속도, 분위기 등에 따라 변화하고 코팅재의 물리적, 기계적 성질이 상호 연관되어 영향을 미치기 때문에 이들 간의 상관관계에 대한 규명은 잘 되어 있지 않다[7]. 본 연구에서는 스퍼터링 증착층의 질소가스량과 바이어스 전압을 변화시켜 이들 미세구조가 어떻게 마모마찰 특성에 영향을 주는가를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

기관은 고탄소 크롬 베어링강인 AISI 52100강을 사용하였다. 지름 13 mm의 봉형태로, 탄화물의 구상화 처리된 고탄소 크롬 베어링강을 두께 5 mm로 절단한 후 diamond paste로 1 μm까지 연마하였다. 마그네트론 스퍼터링 기기에서 확산펌프를 사용하여 반응실의 진공도를 1.2×10^{-2} Pas로 유지한 후 Ar과

N_2 를 주입하여 50.6 mm 지름의 Ti 타깃을 사용하여 준비된 시편위에 TiN막을 증착하였다. 증착전에 시편을 TCE(trichloroethylen)과 ethanol에서 각각 10분씩 초음파 세척기에서 세척하여 건조기로 말린 후 증착을 행하였다. RF generator는 13.56 Mhz로 유지하였다. 증착전 Ti 타깃 위의 산화물을 Ar만 주입하여 6.7 Pas에서 150W의 전력을 인가하여 sputter-cleaning시켰다. 증착전 전력과 기판거리를 250W, 45 mm로 각각 고정시키고 작업압력은 6.7 Pas로 고정하였다. 기판온도는 상온으로 하였다. 기판에 가해주는 바이어스 전압은 0V, -20V, -40V로 조절하였다. 반응실내에 주입하는 Ar과 N_2 의 상대적인 비를 mass flow meter를 이용 조절하였으며 실험변수로 선택된 Ar과 N_2 의 상대적인 비를 Table 1에 나타냈다. TiN 증착된 시편의 어닐링 온도에 따른 응력 완화 효과가 마모특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 질소 유량 27% 조건 시편 중 바이어스 전압을 -40V 걸어 준 시편을 각각 400°C, 500°C, 600°C 에서 진공도 1.3×10^{-2} Pas를 유지한 진공로에서 3시간 동안 어닐링

Table 1. Selected Ar/ N_2 mass flow ratio in this experiment

	1	2	3	4	5
Ar/ N_2 (%)	87/13	80/20	73/27	67/33	60/40

시켰다.

변수 조건에 따라 증착된 시편의 마모 시험을 행하였다. 사용한 마모시험기의 개략도는 Fig. 1과 같다. TiN 코팅된 디스크 시편 위에 12.7 mm반경의 AISI 52100강의 볼을 올려 놓아 하중을 받게 하고 모터에 의한 회전력에 의해 마찰력이 발생하게 하여 이를 로드셀에 전달시켜 GPIB(general purpose interface board)를 통해 연속적으로 변화하는 값을 읽게 하였다. 이 때 가해준 하중은 1.5N으로 하고 속도는 0.4 m/sec로 하였다. 미끄럼거리는 48, 120, 240m로 하였다. 모든 실험은 상온 및 실험실 분위기에서 행해졌다.

변수조건에 따라 증착된 시편들을 Rigagu사의 X-ray 분석 회절기를 이용하여 30 KV, 10 mA 조건과 Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.71 \text{ \AA}$) 타깃을 이용하여 step mode에서 15~19°의 영역으로 피크를 조사하였다. step width는 0.05로 하였고 0.05°당 40초 유지하였다.

마모 시험 결과 상대적으로 움직이는 볼과 디스크의 접촉에서 볼 부분의 접촉면적이 원형에 가까운 모양이 생성되고 마모가 진행됨에 따라 이 원형모양이 확대된다. TiN의 상대재인 베어링볼의 마모시험 후의 wear scar 직경을 광학현미경으로 측정하였다. TiN 코팅막의 wear track의 넓이는 측정부위에 따라 차이를 보여 측정하지 않았다. wear scar 직경의 측정회수는 각 경우에 4회였다. 마모 시험 후 생긴 wear

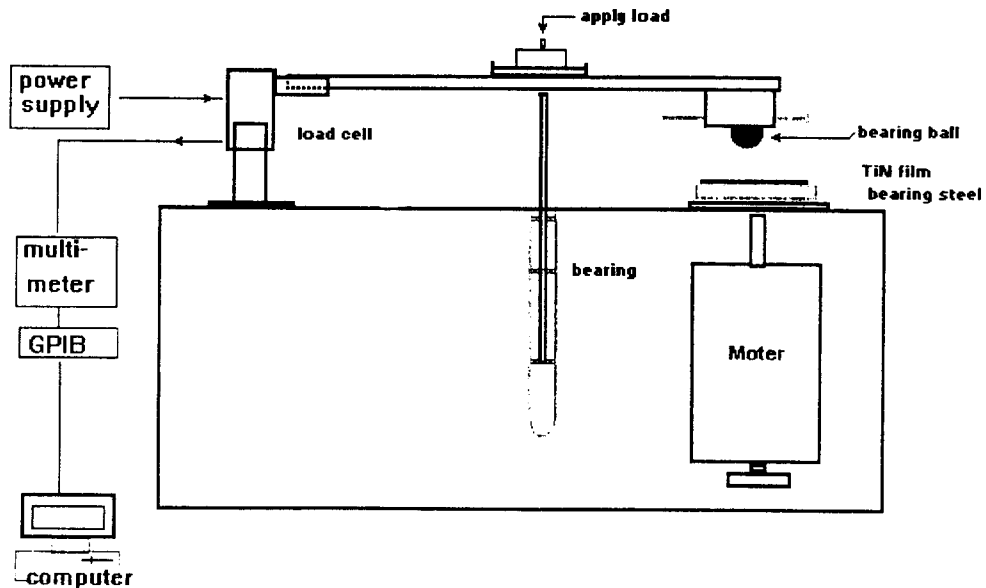


Fig. 1. Schematic of ball on disk type wear tester.

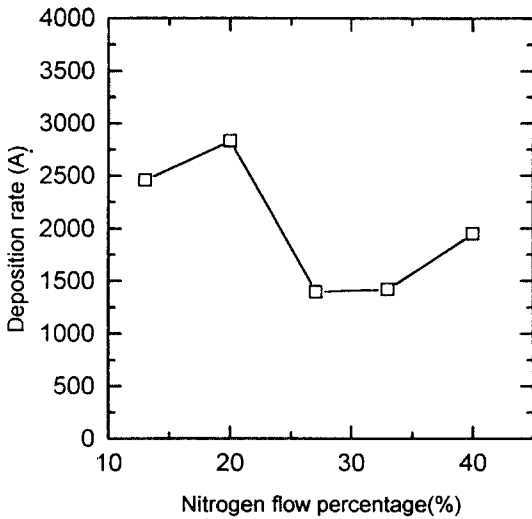


Fig. 2. Deposition rate of TiN film against nitrogen flow percentage.

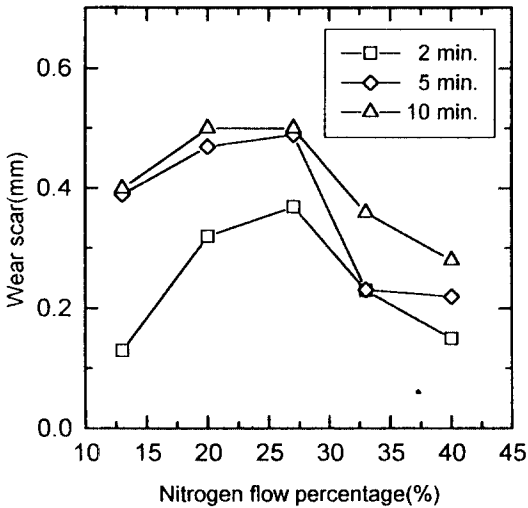


Fig. 3. Wear scar change of the steel ball by the TiN film deposited at various nitrogen flow percentage.

track과 질소 유량 27%의 기판에 가해지는 바이어스 전압에 따른 파단면 변화를 전자주사현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 질소가스의 유량비에 따른 증착율을 나타

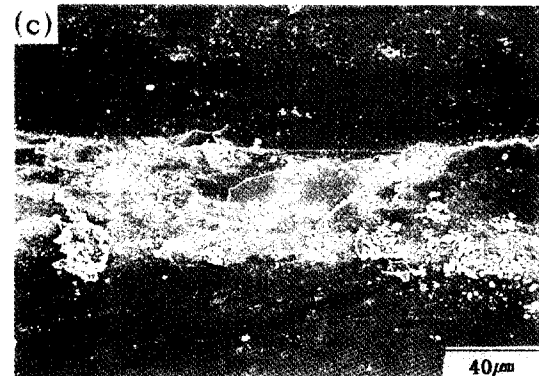
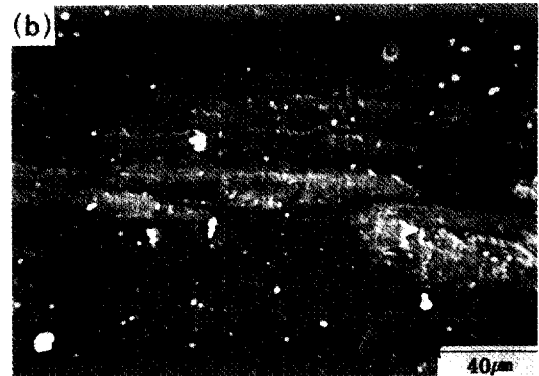
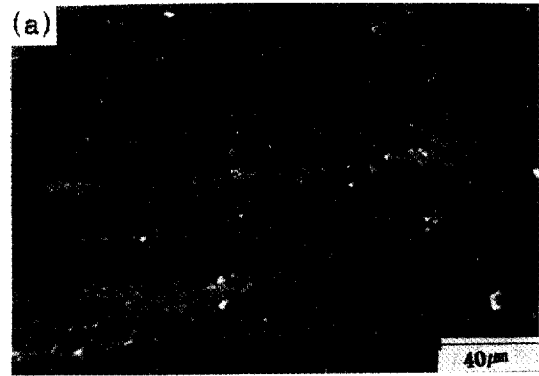


Fig. 4. SEM micrographs of the worn TiN surface track at various nitrogen flow percentage after 2 minutes wear test: (a) 13% (b) 27% and (c) 40%.

낸 것이다. 반응성 스피터링 작업 동안 증착율은 질소의 유량이 20% 이후 감소하다 증가하는 경향을 보인다. 감소되는 주된 이유로 질소 유량이 증가함에 따라 타겟 표면에 금속 가스상에서 화합물 가스상이 형성됨으로써 스피터링율이 떨어지고, 타겟 주위에 많이 점유된 TiN과 N_2 로 인해 ion efficiency가 줄

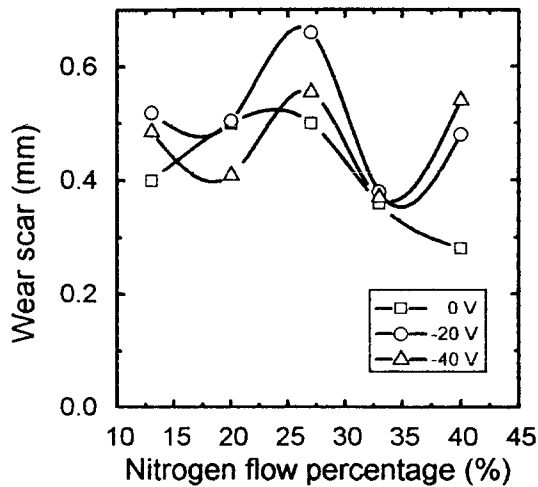


Fig. 5. Wear scar change of the steel ball by the TiN film deposited at various nitrogen flow percentage and bias voltage.

어드는 것으로 설명될 수 있다[5]. 일반적으로 반응성 스퍼터링에서 질소 유량이 25%에서 33%사이에서 금속 질화물이 형성되는 것이 많이 보고되었는데 질화물 증착으로 인해 증착율이 감소하는 것은 질화물 막의 화학양론 조성과 관계있음으로 설명되고 있다[8, 9]. 위의 연구결과에서 처럼 질소 유량 27% 부근이 TiN막의 화학양론 조성을 만족하는 영역임을 간접적으로 알 수 있다.

질소 유량에 따라 각각 증착된 시편과 베어링볼과의 마모시험 결과에 따른 상대재인 베어링볼의 wear scar 직경의 변화를 Fig.3에서 보여주고 있다. 마모 시간과 관계없이 질소 유량 27%에서 상대재인 베어링볼의 wear scar 값이 최대를 나타내고 있다. Fig. 4는 질소 유량 변화에 따른 TiN 시편의 2분 마모시험에 의해 손상된 부위를 보여주는 SEM사진이다. 질소 유량 13%에서는 금속재료간에 흔히 관찰되는 응착 마모(adhesive wear)의 전형적 형태를 보여주며 질소유량이 27%, 40%로 증가됨에 따라 세라믹재료에서 흔히 관찰되는 abrasive에 의한 마모 부스러기들이 많이 관찰된다. CrN에서도 질소 첨가에 따라 마모량이 증가되고 마모부위에 부스러기들의 관찰이 보고된 바 있다[10]. 이는 TiN의 화학양론 조성에서 미달되는 13%에서는 Ti상이 많이 존재하여 상대재인 베어링볼과의 미끄럼 마찰에서 응착마모가 발생된 것으로 보이며 화학양론 조성을 지나면서 취성거동을 보여 abrasive에 의한 마모 부스러기들이 생성된 것으로

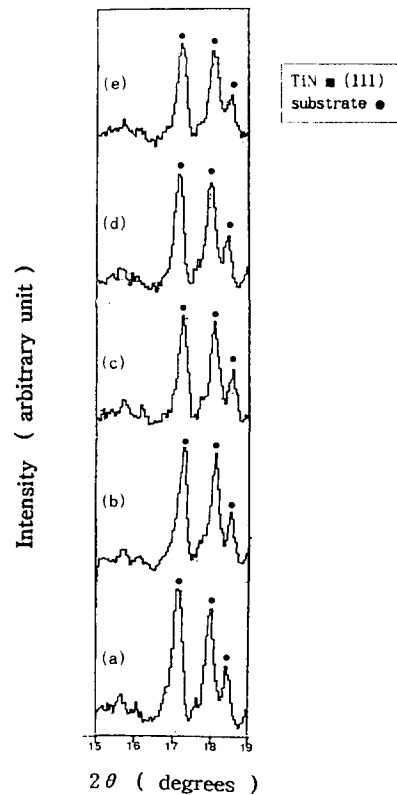


Fig. 6. XRD pattern of TiN films deposited at different nitrogen flow percentage: (a) 13% (b) 20% (c) 27% (d) 33% and (e) 40%.

보인다. 질소 유량 27%에서 상대재인 베어링볼의 wear scar가 최대를 보인 것은 화학양론 조성을 만족하는 막에서 강도와 밀도가 최대로 된다는 보고[5, 10,11]로 설명될 수 있다. 질소 유량 33%와 40%에서는 상대재인 베어링볼의 wear scar가 줄어드는데 이는 공공의 증대 등으로 밀도와 미세경도가 떨어지기 때문으로 보인다.

Fig.5는 질소 유량에 따른 wear scar 직경의 변화가 바이어스 전압에 따라 어떻게 변화되는가를 보여준다. 바이어스를 걸지 않은 Fig.3의 결과와 같이 -20, -40V의 전압을 걸었을 때에도 질소 유량 27%에서 최대값을 보인다. 또한 바이어스 전압을 걸지 않은 TiN막에 비해 음의 전압을 걸었을 때 상대재인 베어링볼의 마모가 크게 되는 경향을 보인다. 이는 박막 증착 중 음의 전압이 가해지면 에너지를 가진 이온의 영향으로 증착층이 조밀화되고 잔류응력이 증가하게 되어 경도를 증가시킨 때문으로 보인다. 바이어스

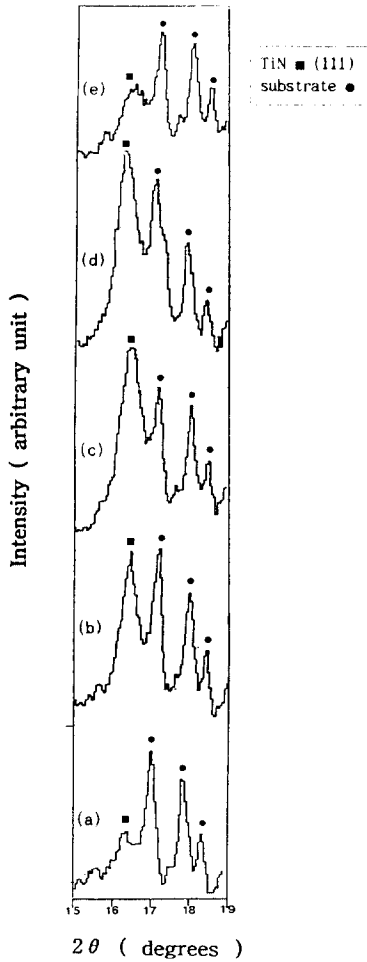


Fig. 7. XRD pattern of the TiN in films deposited at bias voltage $-40V$ and nitrogen flow percentage: (a) 13% (b) 20% (c) 27% (d) 33% and (e) 40%.

전압을 걸지 않았을 때와 걸었을 때 질소 유량 27%에서 최대의 상대재 마모를 갖는 것이 실제 TiN의 화학양론 조성과 관계있는가를 확인하기 위해, 질소 유량 변화에 따라 제조된 시편을 X-ray 회절 분석하였으며 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에서 나타냈다. Fig. 6은 바이어스를 걸어주지 않은 상태의 결과로서 기판온도를 올리지 않아 TiN의 결정성은 보이지 않고 있는데, 낮은 기판온도($<0.1 T_m$)로 인해 성장하는 막에 도달하는 adatom의 유동성이 약하고 낮은 에너지를 갖는 입자들은 scattering됨으로써 효과적인 결정성장이 어렵게 된다. Fig. 7에서는 바이어스를 걸어줌에 따라 모든 질소 유량에서 TiN의 결정성이 나

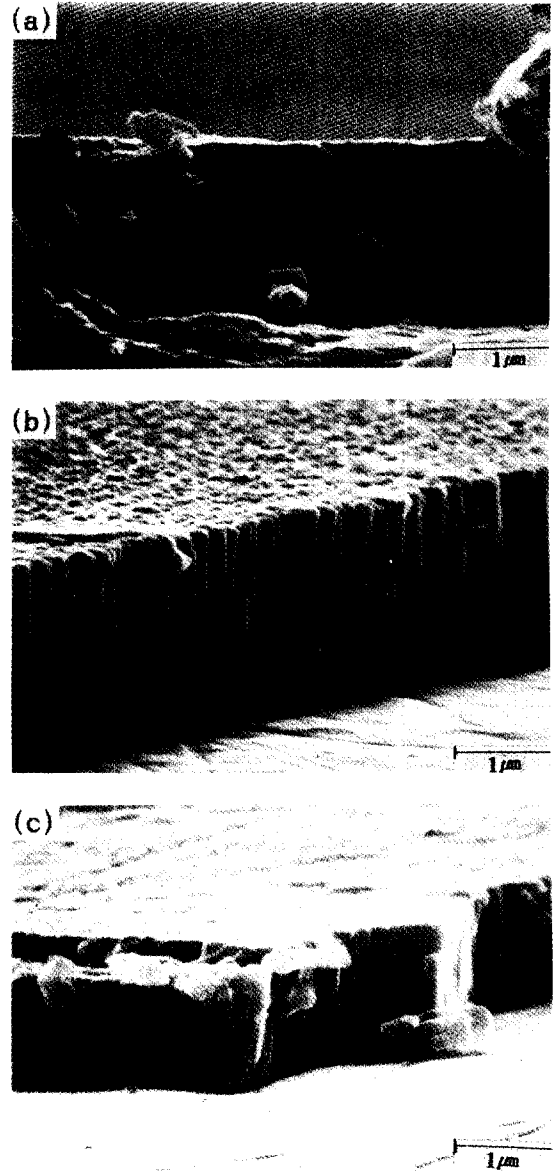


Fig. 8. SEM micrographs of deposited TiN films at different bias voltage : (a) 0V (b) $-20V$ and (c) $-40V$.

타남을 보였다. 이 결과는 질소 유량 27% 부근에서 TiN의 상대적인 피크가 가장 큰 것을 보여준다. 이를 통해 질소 유량 27% 부근에서 TiN의 화학양론 조성을 가장 만족함을 알 수 있다. 질소 유량 40%에서는 다시 결정성이 감소하는데, 질소의 과고용으로 인한 Ti 공공의 과대발생 때문인 것으로 볼 수 있다. Fig. 8은 질소 유량 27%에서 기판에 가해지는 바이어스 전압

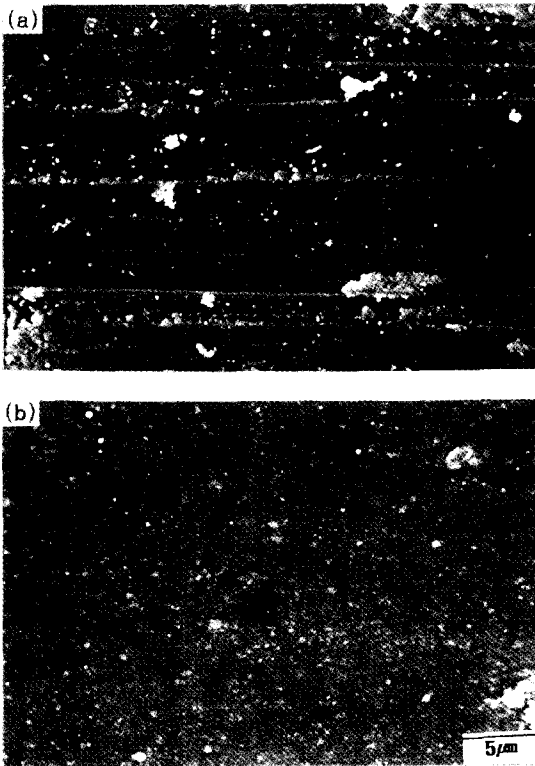


Fig. 9. SEM micrograph of the worn surfaces of TiN films deposited at 27% nitrogen flow and (a) no bias and (b) -40V.

변화에 따른 TiN막의 과단면 사진이다. 바이어스 전압이 0V에서 -20V로 증가함에 따라 무질서한 열린 결정성장에서 주상정 형태의 밀도 높은 결정 성장 형태를 보인다. -20V에서 -40V로 증가함에 따라 주상정 결정성장의 굴곡이 줄어들어으로써 더 조밀한 결정성장을 보여주고 있다. 두번째의 바이어스 전압을 걸어줌에 따라 상대재 마모가 증가되는 현상은 박막 증착중에 음의 전압이 가해지면 에너지를 가진 이온의 영향으로 증착층이 조밀화되고 잔류응력이 증가되어 경도가 증진되기 때문으로 설명될 수 있다. Fig. 9는 바이어스 전압을 걸어주지 않은 시편과 -40V를 가해준 시편의 2분 마모 시험 결과 후의 wear track 부위에 대한 미세사진이다. 바이어스 전압을 걸어줌에 따라 질소 유량 27%에서 wear track의 폭이 좁아지고 재료손상이 줄어들음을 보인다. 이는 위에서 설명된 치밀화 및 잔류응력 등의 결과로 보인다. Fig. 10은 실제 바이어스를 걸어줌에 따라 질소 유량 27%에서 생긴 strain변화이다. 이는 에너지를 가진 입자들이

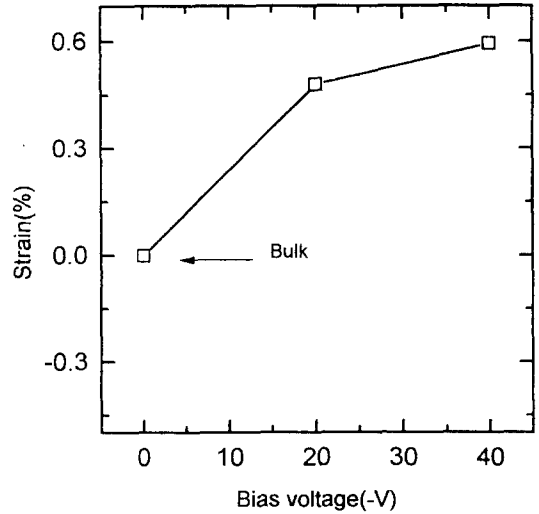


Fig. 10. Strain change of the TiN films at different bias voltage. (nitrogen flow percentage: 27%)

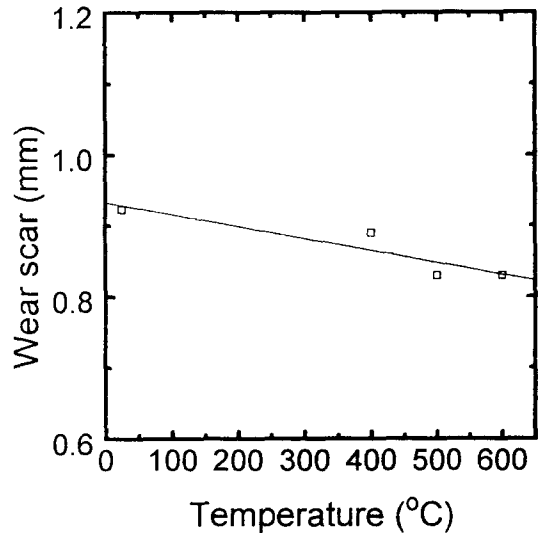


Fig. 11. Wear scar change of the bearing ball as a function of annealing temperature at nitrogen flow percentage 27% and bias voltage -40V.

결정내로 침투되어 잔류응력이 생길 수 있음을 보여 준다[4].

Fig. 11은 질소 유량 27%에서 진공 어닐링시킨 TiN 시편의 상대재인 베어링볼의 wear scar 변화이다. Fig. 12는 열처리 온도가 증가됨에 따라 TiN의 원자간 간격이 감소되고 결정성이 감소함을 보여준다. 500°C

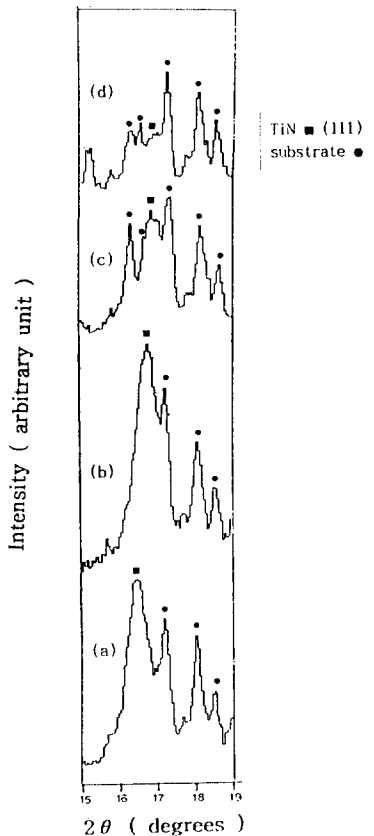


Fig. 12. XRD pattern of the nitrogen percentage 27% TiN in $2\theta=15\sim 19^\circ$ region at different annealing temperature: (a) room temp. (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C .

이상의 온도에서는 TiN의 결정성이 급격히 감소됨을 보인다. 이것은 열처리 온도를 올려줌으로써 이온화된 질소 등에 의한 잔류응력이 완화된 결과로 보이며 500°C 이상에서 결정성이 급격히 줄어드는 현상을 보이는데, 이것은 열처리 온도의 영향으로 질소이온이 빠져나와 결정성을 떨어뜨리고 그 결과 경도 감소로 인한 마모량 감소를 가져오는 것으로 보인다.

4. 결 론

반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해 TiN 박막 증착시 bias 전압과 질소유량비 등이 마모마찰 특성에 어떠한 영향을 주는가 알아보고자 하였다. 이들 조건을 변수로 한 증착실험 및 증착된 TiN막과의 마모마찰 실험과 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 질소유량이 점차 증가함에 따라 생성된

막이 Ti에서 TiN으로 변화되어 이들 재료간의 마모양상이 전형적인 금속재료의 마모에서 취성재료의 마모형태로 변화됨을 보였고 TiN의 화학양론적 조성을 만족하는 것으로 보였고, 질소 27% 부근에서의 bias 전압과 관계없이 증착된 TiN막이 상대재인 강구의 마모를 많이 일으킴을 확인할 수 있었다. bias 전압을 걸어줌으로서 TiN의 결정성 형성에 도움을 줌을 확인할 수 있었고 마모특성에 영향을 끼침을 알 수 있었다. Bias 전압 증가에 따라 원자간의 strain이 증가됨을 XRD 회절결과로 확인할 수 있었고 이들 strain을 annealing에 의해 완화시킨 결과 상대재의 wear scar가 감소함을 알 수 있어 bias 전압 증가가 잔류응력에 기여하고 이 응력이 실제 상대재의 마모에 기여함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. A. Thornton, "High rate thick film growth", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, pp239-260, 1977.
2. M. K. Hibbs *et al.*, "The microstructure of reactively sputtered Ti-N films", *Thin Solid Films*, **107**, pp149-157, 1983.
3. J. E. Sundgren *et al.*, "Mechanism of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure", *Thin Solid Films*, **105**, pp367-384, 1983.
4. D. M. Mattox, "Particle bombardment effects on thin film deposition: A review", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7(3)**, May/June, pp1105-1114, 1989.
5. G. Lemperiere *et al.*, "Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of D.C. sputtered titanium and titanium nitride films", *Thin Solid Films*, **111**, pp339-349, 1984.
6. J. E. Sundgren *et al.*, "Mechanism of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide I: Influence of process parameters on film composition", *Thin Solid Films*, **105**, pp353-366, 1983.
7. 임대순, "요업재료의 마모특성", *요업재료의 과학과 기술*, **4(1/2)**, pp23-28, 1989.
8. S. Berg *et al.*, "predicting thin film stoichiometry in reactive sputtering", *J. Appl. Phys.*, **63(3)**, 1 Feb., pp887-891, 1988.
9. F. Shiniki *et al.*, "Mechanism of RF reactive sputtering", *J. Appl. Phys.*, **46(8)**, Aug., pp3381-3384, 1975.
10. K. K. Shih *et al.*, "Properties of Cr-N films produced by reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4(3)**, May/June, pp564-567, 1986.
11. J. P. Terrat *et al.*, "structure and mechanical properties of reactively sputtered chromium nitrides", *Surf. Coat. Technol.*, **45**, pp59-65, 1991.