

수미크론 두께를 갖는 TiN코팅층의 미소경도 측정법

趙永來 · E. Fromm*

고등기술연구원
*막스플랑크연구소

Microhardness Measurement for a few Micron Thick TiN Thin Films

Institute for Advanced Engineering, P.O.BOX2849 Seoul, Korea

*Max-Planck-Institut für Metallforschung

초 록 기계적으로 연마한 고속도강과 구리 두 종류의 서로 다른 기판상에 dc 마그네트론 스파터 방법으로 TiN 박막을 성막시켜 코팅층의 비커스 미소경도를 측정하였다. 압입체의 침투깊이와 시험하중과의 관계를 log-log 좌표상에 도시함으로써 기판의 영향을 받지 않고 코팅층만의 경도를 측정할 수 있는 최대하중인 임계하중(critical load)을 구할 수 있었다. 임계하중을 가했을때 압입체의 침투깊이와 코팅층 두께간의 비율은 코팅층의 두께에 무관하였고 기판의 경도에 크게 의존하였다.

Abstract The microhardness of dc magnetron sputtered TiN thin films on polished high speed steel (HSS) and Cu substrates have been measured by Vickers indentation method. The log-log plot of indentation depth versus applied load (modified Meyer plot) shows the point at which the substrate begins to influence the hardness measurements. The ratio of indentation depth to film thickness at the critical load depended on substrate hardness, not on film thickness.

1. 서 론

최근 재료의 내마모, 내산화 및 윤활 특성을 개선하려는 목적으로 다이아몬드¹⁾, TiN²⁻⁵⁾, HfN⁶⁾, TiC⁷⁾ 그리고 다이아몬드상 카본(diamond like carbon, DLC) 등의 경질박막을 모재(matrix)에 코팅하는 기술에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 코팅된 경질박막층이 코팅층/모재 복합체의 기계적, 화학적 특성을 증가시키기 위해서는 코팅층과 기판간의 부착력(adhesion strength)이 매우 좋아야 함은 물론이고, 코팅층 자체의 경도가 모재의 경도에 비해 매우 높아야 한다.

그러나 박막재료의 경도를 측정하는 데는 여러가지 어려움이 있다. 기판의 영향을 받지 않고 코팅층만의 경도를 측정하기 위해서는 매우 작은 하중을 사용해야 하기 때문에 압흔의 크기가 매우 작아지게 되어, 결국 기존의 방법인 압흔의 대각선길이를 측정하므로써 경도를 측정하는 방법은 더 이상 사용이 불가능

하게 된다. 최근에는 현미경을 사용해 압흔의 대각선길이를 측정하는 대신에 각종 센서를 사용하여 하중을 시편에 가한 상태 하에서 압입체가 시편에 침투한 깊이를 측정하는 방법이 사용되고 있다¹¹⁾. 이 방법 역시 다음과 같은 몇 가지의 문제점을 갖고 있다. 즉 시험하중이나 기판의 경도, 코팅층의 두께가 변화하게 되면 비록 동일한 조건으로 제조한 코팅층이라 할 지라도 측정조건에 따라 경도값이 다르게 나타나게 된다¹²⁾. 따라서 아직까지는 여러 종류의 코팅층에 공통적으로 이용할 수 있는 일반화된 코팅층만의 경도를 측정하는 방법이 없다.

본 연구에서는 첫째로 임의의 코팅층에 대해 기판의 영향을 받지 않고 코팅층만의 경도를 측정하려 할때 사용할 수 있는 하중의 최대하중인 임계하중(critical load)을 구하는 방법에 대해 논한다. 둘째로 경도가 서로 다른 기판을 사용했을 때 이들 기판들이 임의의 하중에서 코팅층의 경도에 미치는 영향에 대해

논한다. 마지막으로 코팅층/기판 복합체의 경도를 측정할때 고려해야 할 사항에 대해 논한다.

2. 이 론

Vickers경도는 임의의 하중을 시편에 가했다 제거하였을때 가했던 하중 F 와 소성변형에 의해 생긴 압흔의 표면적 A 와의 비로 표시한다. 압흔의 표면적 A 는 압흔의 대각선길이 d 를 사용해 나타낼 수 있으며, Vickers경도 HV 와 시험하중 F 및 압흔의 대각선길이 d 의 사이에는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$HV = \frac{F}{A} = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

위의 식 1의 양변에 각각 상용로그를 취하고 이항하여 정리하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\log F = \log K_1 + 2 \log d \quad (2)$$

여기서

$$K_1 = \frac{HV}{1.854} = 0.539HV \quad (3)$$

하나의 시편에 대해 시험하중 F 를 조금씩 변화시키면서 그때마다 압흔의 대각선길이 d 를 측정하므로써 $\log F - \log d$ 의 관계를 직교좌표계에 나타낼 수 있으며, 이 그래프를 Meyer plot이라 부른다¹³⁾. 이 경우 식 2에서 보듯이 기울기는 시편의 경도에 무관하게 항상 2의 값을 가지며, y절편의 값인 $\log K_1$ 은 식 2와 3에서 보듯이 시편의 경도값에 의존한다. 즉 Vickers경도 HV 가 높은 시편 일수록 K_1 값이 크게 되어 y절편의 값이 높아진다.

한 예로서, 경도가 낮은 기판에 TiC와 TiN처럼 경도가 높은 박막을 코팅한 복합체에 하중을 점차 증가시키면서 그때 마다의 압흔의 대각선길이를 측정하면 그림 1에서와 같은 Meyer plot를 얻을 수 있다. 작은 하중 범위에서는 경도가 높은 코팅층만의 경도가 측정될것이기 때문에 y절편의 값이 높게 나타나는 코팅층의 직선을 따르겠지만, 하중이 큰 범위에서는 거의 100% 기판에 의한 경도가 측정되어 y절편 값이 낮은 기판의 직선을 따르게 된다. 따라서 중간 영역의 하중에서는 코팅층만의 경도에서 기판의 영향이 점차 커

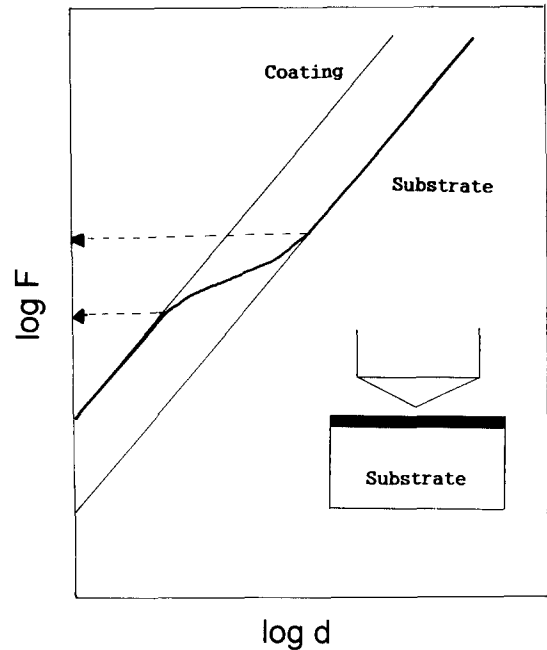


Fig. 1. Typical Meyer plot for microhardness indentations in hard TiN thin film on soft substrate.

지는 천이영역(transition region)이 존재하게 된다.

위의 Meyer plot에서 천이영역은 매우 중요한 정보를 제공하며, 하중이 증가함에 따라 천이점이 처음으로 나타나는 부분에서의 하중을 임계하중(critical load)이라 부른다. 이 임계하중은 기판의 영향을 받지 않고 코팅층만의 경도를 측정하려 할때 사용할 수 있는 최대하중이 된다는 의미를 갖는다.

본 연구에서와 같이 수미크론 이내의 얇은 박막을 기판상에 코팅하여 코팅층만의 경도를 측정하려면, 시험하중은 가능한한 수십 mN이하로 작게 해야하기 때문에 압흔의 대각선길이를 측정하는 것은 거의 불가능하므로 하중을 가한 상태에서 압입체의 침투깊이를 측정함으로써만 미소경도를 측정할 수 있다. 압흔의 깊이 h 를 사용해 Vickers경도 HV 를 시험하중 F 와의 관계로 나타내면 다음과 같다.

$$HV = \frac{F}{26.43h^2} \quad (4)$$

위의 식 4를 이항하여 양변에 상용로그를

각각 취하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F = \log K + 2 \log h \quad (5)$$

여기서

$$K = 26.43 \text{ HV} \quad (6)$$

본 연구의 핵심내용은 식 5를 마치 Meyer plot에서 처럼 $\log F$ 를 y에, 그리고 $\log d$ 대신에 $\log h$ 를 x축으로 하는 직교좌표계로 나타냄으로써 기판의 영향을 받지 않고 코팅층만의 경도를 측정하는데 필요한 임계하중을 구할 수 있는가 여부에 있다. 만약 코팅층/기판으로 이루어진 시편을 사용해 변형된 Meyer plot인 $\log F$ - $\log h$ 의 관계를 직교좌표상에 나타낼때, Meyer plot에서 처럼 천이점이 관찰된다면 이번 연구에서 처음으로 시도한 변형된 Meyer plot 방법으로 임계하중을 구할 수 있다는 것이다.

3. 실험 방법

3.1 시편의 제조

본 연구에서는 다결정 HSS(high speed steel, DIN 1.3247)과 99.9%의 순도를 갖는 다결정 Cu를 기판으로 사용하였다. 먼저 적당한 크기로 절단후 최종적으로 $0.1\mu\text{m}$ 크기의 알루미늄 분말을 사용해 기계적 연마를 하였고, 이어서 알콜과 아세톤 용액을 사용해 각각 15분씩 초음파 세척을 하였다. TiN박막은 dc 마그네트론 스파터기를 사용하며 성막하였으며, 코팅층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 에서 $6\mu\text{m}$ 까지 변화시켰다.

3.2 Vickers 미소경도 측정

미소경도는 Helmut Fischer사의 Vickers 미소경도계(Fischerscope H100)를 사용하여 측정하였다. 미소경도계는 피라미드형의 다이아몬드 압입체, 시험하중을 임의로 변화시킬 수 있는 조절장치 및 각각의 하중에서 압입체가 시편에 침투한 깊이를 personal computer를 이용해 측정할 수 있는 장치로 구성되어 있다. 여기서 시험하중 하에서 압입체가 시편에 침투한 깊이를 측정하는 장치의 깊이 분해능은 0.2nm 정도였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 Vickers 미소경도계를 사용해 얻은 전형적인 시험하중과 압입체의 침투깊이의 관계를

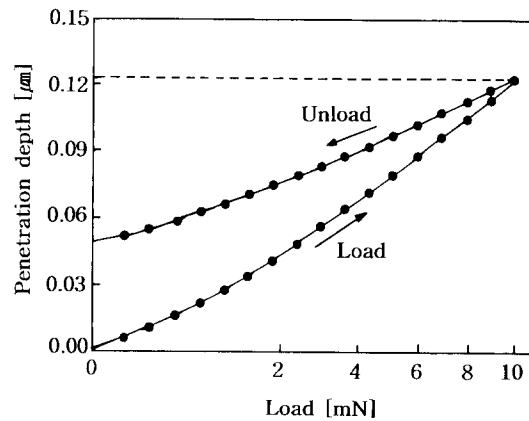


Fig. 2. Typical change of penetration depth as a function of load for bulk materials.

나타낸 것이다. 시험하중이 증가함에 따라 침투깊이도 점차 증가한다. 미소경도는 별도의 언급이 없는 한 10mN 의 하중을 사용해 동일 시편에 대해 10번 압입체의 침투깊이를 측정해 그 평균값을 식 4에 대입하여 구했다.

3.3 임계하중의 측정법

코팅층/기판 복합체의 임계하중을 측정하기 위해서 먼저 본 연구에 사용한 HSS기판만에 대한 변형된 Meyer plot를 작성하였다. 기판만을 사용해 작성한 변형된 Meyer plot에서 직선의 기울기는 피라미드형 압입체의 형상에 대한 정보를 주며, 복합체의 기울기에 대한 벌크재료의 기울기를 보여주는 기준(standard)이 된다. 코팅층/기판 복합체에 대한 임계하중은 코팅층/기판 복합체에 대한 변형된 Meyer plot상에서 $\log F$ 와 $\log h$ 의 기울기를 기판만을 사용해 작성한 변형된 Meyer plot에서의 기울기와 비교하였을때 어느 하중에서부터 벗어나는 지를 관찰함으로써 구했다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 임계하중에 미치는 기판의 영향

그림 3은 새로운 방법을 사용해 임계하중을 구할 목적으로 $1\mu\text{m}$, $3.5\mu\text{m}$ 그리고 $6\mu\text{m}$ 두께로 TiN박막을 HSS기판과 Cu기판에 성막시킨 시편에 대해 변형된 Meyer plot인 시험하중 F 와 압흔의 침투깊이 h 를 \log - \log 그래프에 나타낸 것이다. 예상한 바와 같이 코팅하지 않은 시편인 HSS기판만에 대한 $\log F$ - \log

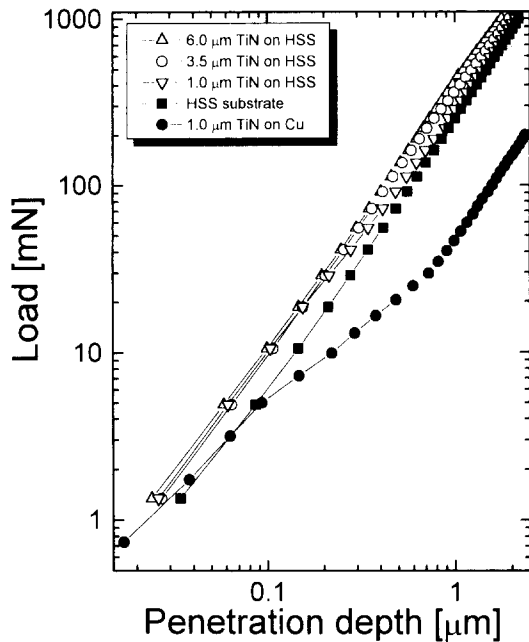


Fig. 3. Modified Meyer plot for TiN thin films of various thickness on HSS and Cu substrates.

h 그래프에서는 변곡점이 나타나지 않고 하나의 직선만이 관찰된다. 반면 TiN코팅층에 비해 경도가 낮은 재료인 HSS기판에 1 μ m 두께의 TiN박막을 코팅한 시편에서는 시험하중이 증가함에 따라 코팅층만이 지배하던 영역에서 기판의 영향이 점차 나타나기 시작하는 천이영역이 약 15mN의 하중에서부터 보이기 시작한다. 이처럼 코팅층/기판으로 이루어진 복합체의 경도를 측정할 때 두가지 재료의 경도가 복합적으로 나타나는 천이영역은 코팅층과 기판의 경도차이가 크면 클수록 더욱 뚜렷이 나타날 것으로 기대된다. 그 이유는 그림 1에서 도식적으로 나타냈듯이 코팅층과 기판재료의 경도값의 차이가 크면 클수록 변형된 Meyer plot 상에서 y절편의 차이가 커지기 때문이다.

또한 그림 3에는 HSS기판에서와 동일한 조건으로 1 μ m 두께의 TiN박막을 HSS기판에 비해 경도가 훨씬 낮은 Cu기판에 성막시킨 TiN 코팅층/Cu기판의 변형된 Meyer plot를 나타냈다. 여기서는 코팅층과 기판의 경도가 복합적으로 나타나는 부분인 천이영역의 범위가 TiN코팅층을 HSS기판에 성막시킨 경우에서 보다 훨씬 뚜렷이 나타난다. 그런데 천이영역

이 끝나는 지점, 즉 코팅층과 기판의 복합적인 경도에 의한 부분에서 기판의 경도가 거의 지배적인 부분으로 바뀌는 하중(대략 40mN)은 뚜렷이 나타나지만, 임계하중을 구하는데 필요한 천이영역이 시작되는 지점은 확실히 구분하기가 힘들다. 즉 임계하중은 아마도 10mN 이하가 될 것으로 판단된다.

위의 결과를 요약하면 첫째, 변형된 Meyer plot을 이용함으로써 코팅층/HSS기판으로 이루어진 복합체에서 코팅층만의 경도를 측정하려 할때에 필요한 최대하중인 임계하중을 구할 수 있음을 알 수 있다. 둘째, 순수한 Cu를 기판으로 사용하여 1 μ m 두께의 TiN코팅층을 성막시켜 코팅층만의 경도를 측정하려면 최소한 시험하중은 10mN 이하로 작게 해야 됨을 알 수 있다. 셋째, 임계하중을 구하는데 필요한 천이영역은 코팅층과 기판사이의 경도차이가 커지면 커질수록 뚜렷해지나, 코팅층에 비해 경도가 너무 낮은 재료를 기판으로 사용하면 임계하중이 작아져 코팅층만의 경도를 측정하기는 더욱 힘들어 진다.

4.2 임계하중에 미치는 코팅층 두께의 영향

그림 3에서 보듯이 HSS기판에 1 μ m 두께로 TiN박막을 코팅한 시편의 경우 시험하중이 15mN 이하에서는 log F와 log h의 관계가 거의 직선적이다. 즉 임계하중이 대략 15mN 정도임을 의미하며, HSS기판에 1 μ m 두께의 TiN박막을 코팅한 시편의 경우 코팅층만의 경도를 측정하기 위해서는 15mN보다 작은 하중을 사용해야 한다. 임계하중인 15mN에서 피라미드형 압입체가 코팅층을 침투한 깊이 h는 0.13 μ m로써 코팅층의 두께가 1 μ m이었던 점을 감안하면, 침투깊이 h와 코팅층두께 t와의 비율 t/h는 대략 6.7이다.

코팅층의 두께가 3.5 μ m과 6 μ m로 점차 두꺼운 경우는 임계하중이 각각 150mN과 500mN로 높게 나타난다. 이 경우 역시 임계하중에서 압입체의 침투깊이 h를 코팅층의 두께 t와의 비로 나타내면 t/h가 대략 7정도이다. 이 결과는 임계하중에서의 t/h 값은 TiN/HSS의 복합체에서는 대략 7로 코팅층의 두께에 거의 무관함을 보여준다. 이것은 코팅층 자체의 미세구조가 코팅층의 두께에 무관한 경우 코팅층의 두께를 크게 함으로써 임계하중을 증

가시킬 수 있다는 것을 의미한다.

4.3 임계하중의 측정에 미치는 압입체형상의 영향

그림 3에서 보듯이 벌크재료인 HSS기판에 대한 변형된 Meyer plot에서도 엄밀하게 볼 때 $\log F$ 와 $\log h$ 의 관계는 완전한 직선이 아니고 윗쪽으로 약간 오목하게 휘어져 있다. 압흔의 대각선길이를 관찰함으로써 미소경도를 측정하는 기존의 방법인 식 1를 달리 표현한 Meyer plot에서도 역시 $\log F$ 와 $\log h$ 의 관계는 불완전한 직선을 나타낸다¹³⁾. 즉 피라미드형 압입체의 꼭지점형상이 이상적이지 못하고 끝부분이 무디어(blunt) 있으면 동일한 하중에서 압흔의 침투깊이는 이상적인 피라미드형을 갖는 압입체에 근거하여 계산한 값보다 작아지게 된다. 이처럼 기존의 미소경도 측정법에 근거한 Meyer plot과 변형된 Meyer plot에서 모두 기울기가 완전한 직선이 아니라 휘어지게 나오는 현상은 임계하중을 구하는데 있어 장애요소가 된다.

압입체의 비이상적인 형상이 미소경도에 미치는 영향은 시험하중이 작아질수록 커지며, 이것은 시험하중이 감소함에 따라 동일한 시편에 대해서도 Vickers경도가 크게 나타나는 주요한 원인이 된다. 그래서 ASTM에서는 피라미드의 꼭지점 부분을 서로 마주보는 한쌍의 면이 만나는 것처럼 만들어 마치 기와지붕의 꼭대기처럼 만들고, 모서리의 길이가 0.5 μm 이하로 되도록 규정하고 있다¹⁴⁾. 어쨌든 마이크로 범위까지 피라미드형 압입체의 꼭지점 부분을 예리하게 만들기는 실제적으로 힘들기 때문에 실제적으로 제작이 가능한 압입체를 사용해 임계하중을 구하기 위해서는 기판만의 변형된 Meyer plot과 코팅층/기판 복합체에 대한 변형된 Meyer plot를 각각 작성해 서로 비교함으로써 어느 하중에서부터 서로의 기울기가 달라지는가를 살펴봄으로써 보다 정확한 임계하중을 구할 수가 있다.

4.4 미소경도에 미치는 시험하중과 기판의 영향

그림 4는 여태까지 살펴본 변형된 Meyer plot를 이용해 구한 임계하중이 실제 코팅층/기판 복합체의 미소경도를 측정할때 어떤 효

과를 보이는지를 살펴보기 위해 경도가 높은 HSS기판과 경도가 낮은 Cu기판에 동일한 조건으로 성막시킨 1 μm 두께의 TiN박막/기판 복합체를 사용해 시험하중의 크기 변화에 따른 미소경도의 변화를 나타낸 것이다. 여기에 나타난 특이한 현상은 크게 두가지로 요약되는데, 첫째는 시험하중이 작아질수록 경도는 점점 증가한다는 것이고, 둘째는 HSS기판에 코팅한 TiN의 경도는 전하중 범위에서 Cu기판에 코팅한 TiN의 경도보다 현저하게 높다는 것이다. 이런 현상은 시험하중을 10mN까지 작게하여 미소경도를 측정할 경우에서 역시 나타난다.

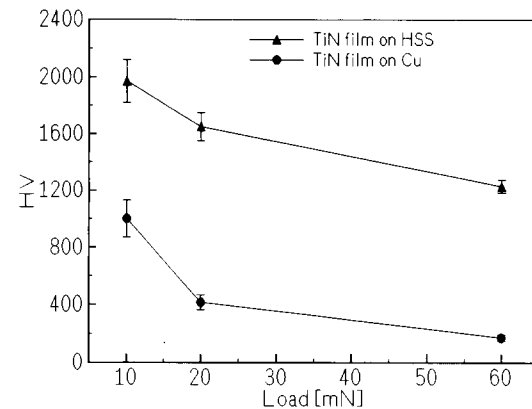


Fig. 4. Vickers microhardness for 1 μm thick TiN thin films on Cu and HSS substrates as a function of load.

위에서 보듯이 10mN의 하중을 사용해 구한 1 μm 두께의 TiN코팅층의 미소경도가 사용한 기판의 경도에 따라 다르게 나타난 원인은 1 μm 두께의 TiN박막을 Cu기판에 코팅한 시편에서의 임계하중은 10mN보다 작기 때문인 것으로 판단되며, 이것은 그림 3에 나타냈듯이 Cu기판에 1 μm 두께의 TiN박막을 코팅한 경우는 변곡점이 나타나기 시작하는 하중이 10mN보다도 작다는 사실과 잘 일치한다. 반면에 HSS기판에 1 μm 두께의 TiN박막을 성막시킨 코팅층/HSS기판 복합체의 미소경도가 10mN의 하중을 사용하였을 때 2000HV 정도로 높게 나타난 이유는 그림 3에서 구한 임계하중을 고려해 볼 때 코팅층에 의한 미소경도일 가능성이 높다. 연질의 기판에 경질의 코팅층을 성막시킨 경질코팅/연질기판 복합체의 임계하중은 그 반대인 경우보다도 훨씬 작

아진다는 사실은 Laursen과 Simo에 의해 자세히 연구된 바 있다¹⁴⁾. 그들의 연구결과에 의하면 연질의 Al박막을 경도가 높은 Si기판에 코팅한 경우 경도시험시 소성변형 영역은 대부분 연질의 Al코팅층 내부에 존재하였다. 반면에 경질의 Si박막을 경도가 낮은 Al기판에 코팅하였을 경우는 경질의 TiN박막을 Cu기판에 코팅한 경우처럼 대부분의 소성변형 영역이 연질의 Al기판에 존재하였다. 이처럼 경질박막을 경도가 낮은 기판에 코팅한 경질박막/연질기판 복합체의 경도를 측정할 때 필요한 임계하중은 그 반대의 경우보다 훨씬 작아지게 되어 코팅층만의 경도를 측정하기가 상당히 힘들다.

5. 결 론

dc마그네트론 스파터법으로 제조한 두께가 $1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 범위의 TiN코팅층의 경도를 Vickers 미소경도계를 사용하여 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각각의 시험하중에서 압입체가 시편에 침투한 깊이를 연속적으로 측정하여 $\log F\sim \log h$ 그래프를 작성함으로써 기판의 영향을 받지 않고 코팅층만의 경도를 측정할 때 필요한 최대하중인 임계하중을 구하는 새로운 방법을 제시하였다.
2. HSS기판에 TiN박막을 코팅한 경우 임계하중은 TiN코팅층의 두께가 커질수록 증가하였으며, 임계하중은 TiN코팅층의 두께가 $1\mu\text{m}$ 일 때는 15mN, $3.5\mu\text{m}$ 과 $6\mu\text{m}$ 일 때는 각각 150mN와 400mN이었다.
3. $1\mu\text{m}$ 두께의 TiN박막을 HSS와 Cu에 각각 코팅하여 10mN의 하중으로 경도를 측정한 경우 $1\mu\text{m}$ 두께의 TiN코팅층/기판 복합체의 경도는 기판의 경도가 큰 HSS에 코팅한 경우가 순수한 Cu기판에 코팅한 경우보다 훨씬 높게 나타났다. 이것의 코팅층에 비해 기판의 경도가 낮은 Cu기판의 경우가 HSS기판에 코팅한 경우에 비해 더욱 작은 임계하중을 갖기 때문이다. 따라서 일정한 두께를 가진 코팅층/기

판의 복합체에서 코팅층만의 경도를 측정하기 위해서는 가능한한 기판은 코팅층과 비슷한 경도를 갖거나 혹은 코팅층보다 약간 경도가 높은 재료로 선택하는 것이 좋다.

참고문헌

1. R. Beckmann, W. Kulisch, H.J. Frenck and R. Kassing, *Diamond and Related Materials*, 1, 164 (1992).
2. R.L. Hatschek, *Am. Mach.*, 127, 129 (1983).
3. S. Berg, S.W. Kim, V. Grajewski and E. Fromm, *Mat. Sci. Eng.*, A139, 345 (1991)
4. D. Müller, Y.R. Cho, S. Berg and E. Fromm, *J. Adhesion Sci. Technol.* 7, 837 (1993).
5. D. Müller, Y.R. Cho and E. Fromm, *Thin Solid Film*, 200, 93 (1993).
6. H.A. Jehn, Uwe Kopacz and S. Hofmann, *J. Vac. Sci. Technol.* 3, 2406 (1985).
7. P.a. Steinmann and H.E. Hintermann, *J. Vac. Sci. Technol.* A3, 2394 (1985).
8. S.S. Wagel, E.M. Juengerman and C.B. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988).
9. J.B. Pethica, P. Koidi, J. Cobrecht and C. Schüler, *J. Vac. Sci. Technol.* A3, 2391 (1985).
10. H. Tsai and D.B. Bogy, *J. Voc. Sci. Technol.* A5, 3287 (1987).
11. J.M. Olaf, PhD-Thesis, University of Freiburg, 1992.
12. Y.R. Cho, PhD-Thesis, University of Stuttgart, 1994
13. C. Feldman, F. Ordway and J. Bernstein, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 117 (1990).
14. T.A. Laursen and J.C. Simo, *J. Mater. Res.*, 7, 618 (1993).
15. ASTM 384-84, *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 3, 342 (1986).