

## Arc Vapor Ion Deposition법으로 제조된 TiN피막의 내마모성에 관한 연구

신현식, 한전전, 장현구\*, 고광진\*\*

성균관대학교 금속공학과, \*성균관대학교 재료공학과

\*\*인하공업전문대학 금속과

## A Study on Wear Resistance of TiN Films Prepared by Arc Vapor Ion Deposition Process

H. S. Shin, J. K. Han, H. K. Chang\*, and K. J. Koh\*\*

Dept. of Metallurgical Engineering, \*Dept. of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University

\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, Inha Technical Junior College

### Abstract

The TiN films were deposited on the stainless steel substrates using arc vapor ion deposition process to investigate the wear resistance. Pin-on-disc tests were performed to measure the volume wear loss of TiN films. The substrate bias voltages and nitrogen flow rates were selected as the deposition parameters of TiN films. It was found that the wear resistance of TiN films was enhanced with increasing bias voltages(0~ -300 V) and nitrogen flow rates(220~380 SCCM). The volume wear loss of TiN films were about  $9.5 \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{mm}^3$  and  $3.5 \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{mm}^3$  with bias voltages and nitrogen flow rates, respectively.

### 1. 서 론

최근 진공박막 제조공정기술이 발달됨에 따라 금속재료의 내마모성 및 내식성을 향상시키기 위한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 내마모성 향상을 위한 초경피막재료는 TiN, TiC, Ti(Al)N 등 질화물 및 탄화물이 개발되어 현재 활용되고 있으며 피막자체의 고성능화를 위한 많은 연구가 주요 관점이 되고 있다. 이들중 TiN은 가장 널리 사용되고 있는 초경피막재료로서 고용점(2950°C), 높은경도(2500~3000 Hv), 우수한 내마모성 및 내식성이 있기 때문에 크게 각광을 받고 있다. 최근에는 태양전지의 co-

ntact layer, 반도체집적회로 다결정실리콘의 대체재, 또는 diffusion barrier 등에서의 적용에 관한 연구가 진행중에 있으며 그 응용범위가 점점 확대되고 있다.<sup>1, 2)</sup>

TiN피막의 성질은 피막자체의 결함, 결정방위, 혼합상의 유무 및 두께 등에 따라 크게 영향을 받는 것으로 널리 알려져 있다.<sup>3, 4)</sup> 따라서 이러한 성질을 조절하는 TiN코팅의 주요 공정변수인 질소분압, 기판(substrate)의 온도, 바이어스전압 및 타겟과 기판사이의 거리 등과 같은 변수들을 제어하는 공정개발이 매우 중요시된다.

한편 TiN피막의 내마모성에 관한 연구는 많은 연구자들에 의하여 진행되어 왔으며 마모기구,

tribology, 마모와 파괴역학과의 관계 등 다양한 접근방법으로 내마모성을 평가하고 있다.<sup>5, 6, 7)</sup> 또한 평가방법도 상당히 다양하기 때문에 마모재의 종류와 형태에 따라 적절한 방법이 선택되고 있다. 또한 정량적인 마모량의 측정방법도 마모량의 무게 측정, 마모부피, 면적 등에 의하여 평가하는 수식적인 모델이 연구자에 따라 여러가지 형태로 표현되고 있다.<sup>8, 9, 10)</sup>

본 연구에서는 최근 코팅속도 및 고융점금속의 대용량코팅에 매우 효율적인 공정법으로 각광받고 있는 아카이온증착법(arc vapor ion deposition, AVID)을 이용하여 TiN코팅의 성능향상을 위한 주요 공정변수제어 및 특성평가의 일환으로 바이어스전압과 질소 유동속도 및 시편과 타겟사이의 거리를 변수로 하여 TiN을 제조한 후 pin-on-disc테스트 방법에 의한 마모테스트를 수행하여 바이어스전압과 질소유동속도가 TiN피막의 내마모성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 TiN을 도금하기 위하여 아크방전형 이온도금장치를 사용하였다. 코팅용 타겟재료는 15×20cm의 순 티타늄판(순도, 99.95%)을 사용하였으며 chamber는 multi-cusped B-field를 형성시켜 플라즈마의 효과적인 구속, 밀도의 향상 및 방전효율을 도모하였다. 진공 chamber의 초기 진공도는 약  $5 \times 10^{-7}$  Torr를 유지하였으며 진공도를 측정하기 위하여 pirani cold cathode gauge controller를 설치하였다.

마모시험용 시편의 제작은 일정한 크기(7×7×0.2cm)의 스텔레스강판에 TiN을 코팅하여 제작하였으며 코팅전 강판의 표면조도는 0~0.02 $\mu$ m의 표면상태를 유지하였다. 또한 코팅층의 두께측정 및 TiN피막의 조직관찰용 시편은 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 스텔레스강판은 코팅하기 전에 초음파탈지, 산세, 수세, 및 방전세정(글로우 방전, 1000V, 10min)등의 전처리를 수행하였고 chamber안에서 약 200°C 정도로 예열한 후 코팅하였으며 코팅온도는 약 500°C 전후로 조절하였다. 또한, 코팅후의 시편은 냉각과정에서의 변형을 방

지하기 위하여 chamber안에서 약 30분간 냉각시킨 후 채취하였다.

TiN피막의 조직관찰은 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-35 CF) 및 광학현미경을 사용하여 관찰하였으며 SEM관찰시 약 400Å 정도 gold sputtering을 한 후 관찰하였다. TiN피막의 표면조도 및 마모trace 폭의 측정은 Mitutoyo-surf-test analyzer(surf-test 402)를 사용하였으며 각 시편마다 서로 다른 위치에서 5회 이상 측정하였다. TiN피막의 내마모성은 pin-on-disc 테스트방법에 의하여 수행하였으며 마모시험을 한 후 마모진행 거리에 따른 마찰력의 크기변화를 바이어스 전압 및 질소 유동속도를 조건으로 하여 조사하였다.

코팅조건으로서 바이어스 전압은 0V에서 -300V의 영역으로 정하였는데 이 영역은 AVID 프로세스에서 바이어스 전압이 플라즈마의 가속에 의한 이온 충돌효과 및 기관의 온도상승을 유발시키기 때문에 기관이 고온으로 가열되어 연화되지 않고 적절한 두께의 TiN피막이 코팅될 수 있는 영역으로써 예비실험을 통하여 선택하였다. 이 경우 chamber의 크기, 냉각능력 및 타겟과 기관사이의 거리 등을 함께 고려하였으며 거리는 30cm로 일정하게 유지하였다. 질소 유동속도의 선정은 아크전류의 변화에 따른 티타늄 입자의 발생량과 질소와의 적절한 배합에 의하여 TiN이 잘 형성될 수 있는 220~380 SCCM으로 하였다.

Pin-on-disc 테스트는 하중을 200g으로 일정하게 하였고 비윤활조건에서 마모시험을 하였으며 pin은 강구(steel ball)를 사용하였다. 원판의 회전수는 46rpm, 85rpm 두 조건을 택하여 rider의 sliding velocity를 11cm/sec, 12.5cm/sec로 하였다. 또한 TiN 마모량의 측정방법으로 조도계(roughness tester)를 사용한 마모 trace의 면적 계산에 의하여 마모에 의한 부피손실(volume loss)을 계산하였으며, 다음과 같은 Habig식<sup>11)</sup>을 이용하였다.

$$V = \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h)$$

$$h = R - \frac{1}{2} (4R^2 - d^2)^{1/2}$$

여기서, V는 마모된 부피손실량, R은 rider의 반경, d는 마모 trace의 직경, h는 disc와 pin의

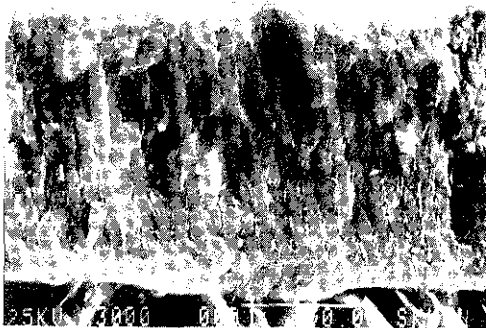
마모된 부분중 높이를 나타내는 상수이다.

### 3. 실험결과 및 고찰

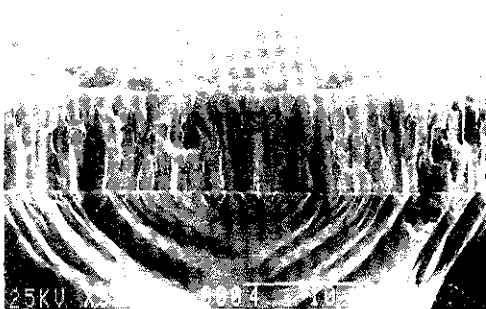
#### 3. 1. TiN피막의 조직관찰 및 X-선 분석

TiN피막의 단면 및 표면조직의 형태는 TiN피막의 여러가지 성질에 영향을 주며 코팅조건에 따라 다양하게 형성된다. 일반적으로 이온도금에 의하여 제조된 피막은 코팅시 기판의 온도와 아르곤 압력을 변수로하여 창안된 Thornton 모델<sup>12)</sup>에 근거하여 평가되고 있다.

Fig. 1은 AVID프로세스에 의하여 코팅한 TiN



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of fracture surfaces of TiN films deposited at different distances.

(a) 7cm (b) 17cm

피막의 단면조직을 나타낸 것으로 타겟과 기판사이의 거리가 가까울수록 두껍게 피막이 형성된 모습을 보여주고 있으며 대체적으로 모두 미세하고 표면의 수직방향으로 성장한 조직을 나타내고 있다. 이와같은 코팅층 두께의 차이는 거리가 멀어질수록 타겟에서 방출되는 증발입자들이 산란되어 시편에 도달하는 입자의 양이 감소하게 되므로 얇은 피막이 형성되게 된다. 또한 Fig. 1의 (a)는 Thornton의 structural zone diagram에서 zone T ( $T/T_m=0.1\sim0.5$ )의 영역에 속하며 (b)는 zone T와 zone 1이 혼재된 모습을 나타내고 있다. 따라서 TiN도금시 기판의 도금온도는 TiN피막의 형태에 결정적인 영향을 줄 것으로 생각된다.

AVID프로세스에서는 아크전류와 바이어스전압도 TiN피막의 두께에 큰 영향을 주게 되는데 아크전류는 타겟에서 방출되는 입자의 양과 직결되므로 전류가 높을수록 두꺼운 피막이 형성되며 바이어스전압은 거리에 따라 그 경향이 다르다. 즉 어느 일정한 거리에서는 바이어스전압이 증가할수록 피막이 두껍게 형성이 되나 그 한계거리를 지나면 오히려 감소하는 경향이 있는데 이것은 resputtering 효과에 의한 deposition rate의 감소로 볼 수 있다. 또한 resputtering의 반복에 의하여 형성된 피막은 두께는 얇지만 상당히 치밀한 조직도 얻을 수 있으며 실제로 바이어스전압을 증가시켜 그 효과를 확인할 수 있었다.

Fig. 2, 3, 4에는 코팅공정에 있어서 TiN피막

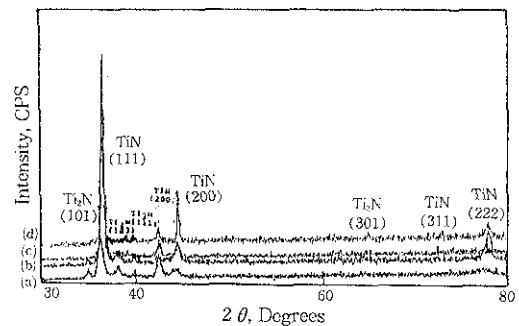


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiN arc coatings deposited at different bias voltages.

(a) 0V (b) -100V  
(c) -200V (d) -300V

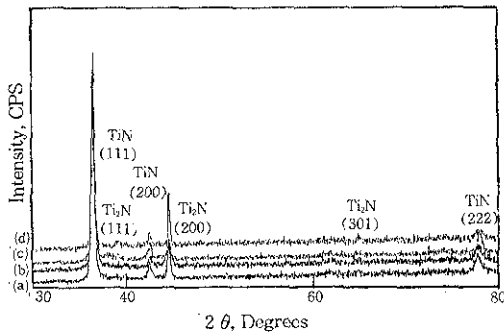


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiN arc coatings deposited at different arc currents.  
(a) 60A (b) 80A (c) 100A (d) 120A

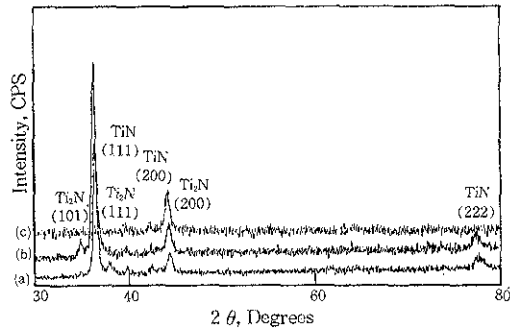


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiN arc coatings deposited at different distances.  
(a) 15cm (b) 20cm (c) 25cm

의 형성에 주요변수로 작용하는 바이어스전압, 아크전류 및 타겟과 기관사이의 거리를 달리한 TiN 피막의 X-선 분석을 나타낸 그림이다. 그림에서 보이는 바와 같이 TiN피막은 다결정조적으로서 각 코팅조건에 따라 결정방위가 다양하게 나타나며 결정방위의 intensity도 달리 나타난다. 또한 TiN과 더불어  $Ti_2N$ 혼합상이 존재함을 알 수 있다. AVID프로세스에 의하여 제조된 TiN피막의 결정방위는 그림에서 나타낸 바와 같이 (111), (200), (222) 그리고 (311)방위가 뚜렷하게 나타나고  $Ti_2N$  혼합상의 (200)방위가 잘 나타나고 있다. 그중 TiN(111)방위의 intensity가 가장 높은 peak를 보이고 있다. 이와같이 코팅조건에 따른 결정방위의 변화와 혼합상의 존재는 TiN피막의

성질에 큰 영향을 줄 것으로 생각이 된다. 그러나 본 연구에서는 AVID에 의하여 코팅한 TiN피막의 내마모성에 결정방위, 혼합상 이외에 microvoid, droplets, 표면조도 등과 같은 다양한 변수가 복합적으로 작용하기 때문에 이와같은 변수와 내마모성과의 구체적인 비교데이터는 언급하지 않았다.

### 3. 2. TiN피막의 마모량 측정

Fig. 5는 도금하지 않은 스텐레스강판을 pin-on-disc type의 마모시험 후 관찰한 마모trace의 모양과 마모조적을 나타낸 그림이다. 그림 (a)의 surface profile에서 마모 trace는 상당히 요철이 많은 형태로 나타났음을 알 수 있으며 연삭 및 응착 마모의 혼합된 형태를 보이고 있다. 마모trace의 폭은 그림 (a)의 경우 약  $300\mu m$ 로써 주사 전자현미경으로 관찰된 마모 trace의 폭(그림 (b)의 화살표)과 잘 일치하고 있다.

TiN피막의 마모테스트는 TiN피막의 두께를 미리 측정된 후에 기관이 드러나지 않는 범위내에서 마모를 시켜서 순수한 TiN피막자체만의 마모경향을 분석하였다. 실제로 마모를 많이 시킨 경우는 TiN피막과 기관사이의 접착력(adhesion)에 크게 영향을 받기 때문에 TiN피막자체의 마모경향을 분석하기는 어렵다. 본 마모테스트에서는 마모테스트중 TiN피막이 기관으로부터 떨어져 나가는 현상은 볼 수 없었기 때문에 접착력의 영향은 무시할 수 있었다. 본 연구에서 관찰된 TiN피막의 마모형태는 주로 연삭마모의 형태를 보였으며 TiN도금시 질소유동속도의 증가에 따라 내마모성이 향상되어 마모trace의 폭이 좁아짐을 알 수 있다. 마모량의 정도와 마모형태는 TiN피막의 결함, 접착력,  $Ti_2N$ 혼합상의 유무 등에 따라 크게 달라질 것으로 생각되며 도금조건에따라 이와같은 인자들이 변하게 된다. 본 저자의 앞선 연구<sup>13)</sup>로부터 AVID프로세스에 있어서 바이어스전압, 질소유동속도 및 도금온도 등은 혼합상의 형성 및 결정방위에 영향을 주게 되어 TiN피막의 경도, 형태, 표면조도 및 내마모성 등에 영향을 주는 것으로 보고한 바 있다.

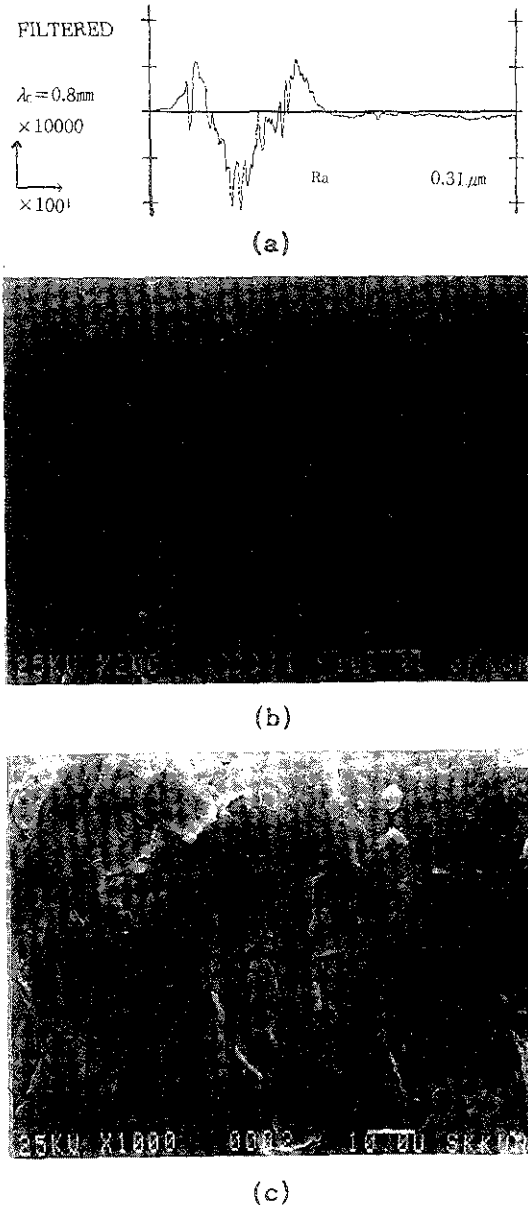


Fig. 5. Surface profilometer traces and wear traces of stainless steel. (a) wear trace profile (b) wear width (c) wear trace

Fig. 6은 바이어스전압(0~ -300V)의 변화에 따른 마모 trace의 폭을 측정한 그림으로써 대체적으로 바이어스전압이 증가할수록 마모traces의 폭이 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 바이어

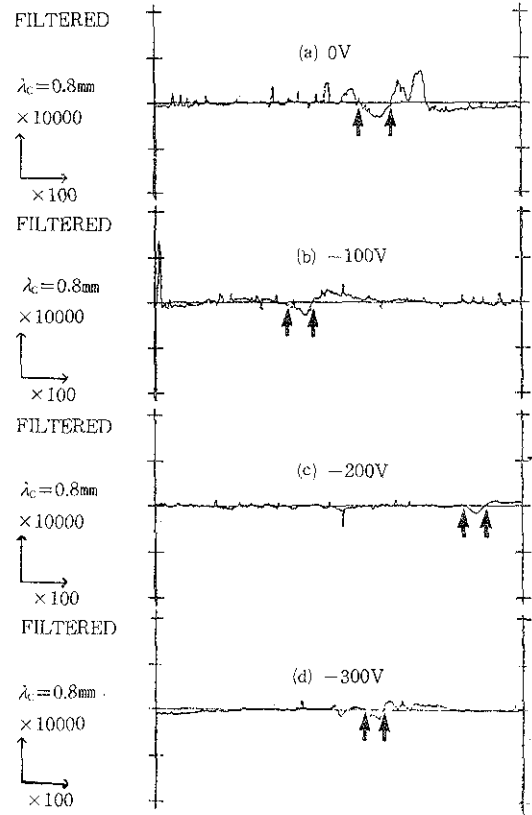


Fig. 6. Surface profilometer traces for diameter of wear traces in TiN films. (substrate; stainless steel, nitrogen flow rate; 300SCCM, arc current; 100A, coating time; 30min, distance; 30cm)

스전압을 인가하지 않은 그림 (a)의 경우는 상당히 많이 마모되었음을 알 수 있다. 이온도금시 바이어스전압의 증가는 이온입자들이 기판에 부딪히는 속도를 가속화시켜 기판표면에서 강한 resputtering 효과를 가져온다. 따라서 피막내에 존재하는 micro-void의 발생을 억제하게 되어 치밀한 피막을 형성시키기 때문에 내마모성이 향상될 것으로 생각된다. Fig. 7은 질소유동속도(220, 300, 380 SCCM)를 변화시켜 도금한 TiN피막의 마모 trace를 나타낸 그림으로써 질소유동속도가 증가함에 따라 마모 trace의 폭이 감소함을 알 수 있다. TiN도금시 질소유동속도는 기판표면의 질소 이온농도를 변화시켜 혼합상의 형성, 결정방위 등에 영향을 준다. Sue<sup>3)</sup>등의 연구에 의하면 TiN피

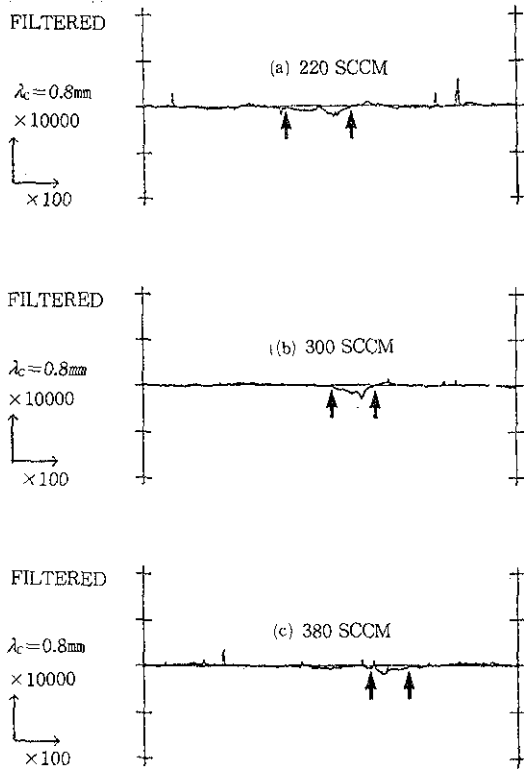


Fig. 7. Surface profilometer traces for diameter of wear traces in TiN films. (substrate; stainless steel, bias voltage;  $-200V$ , arc current;  $100A$ , coating time;  $30min$ , distance;  $30cm$ )

막의 경도는  $I(111)/I(200)=40$ 의 경우에 최대 경도값을 나타낸다고 보고한 바 있으며, 일반적으로 TiN피막의 최대경도는 TiN과  $Ti_2N$ 혼합상이 존재하는 경우에 나타나는 것으로 보고 되고 있다. 본 연구에서도 X-선 분석결과  $Ti_2N$ 상의 존재를 확인할 수 있었으며 질소유동속도의 증가는 본 실험조건에서 앞에서 언급한 경도향상을 위한 유효한 조건으로 작용하였기 때문에 내마모성이 향상되었을 것으로 생각된다. Fig. 8은 바이어스 전압을 변화시켜 도금한 TiN피막의 volume wear loss를 측정 한 그림이다. 본 연구에서 TiN피막의 volume wear loss는 Habig식<sup>13)</sup>을 이용하여 측정 하였으며 그림에서 높은 바이어스전압에서 TiN을 도금한 경우일수록 volume wear loss가 감소함을 알 수 있다. 이와같은 경향은 바이어스전압이 증가할수록 치밀한 TiN피막이 형성되어 높은 경도

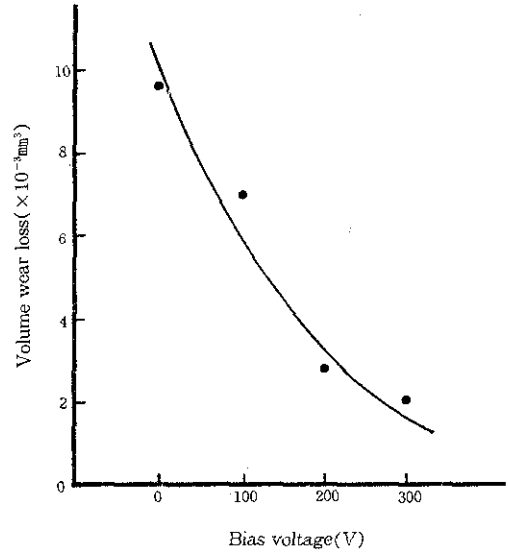


Fig. 8. Volumetric wear loss of TiN films with bias voltages. (substrate; stainless steel, nitrogen flow rate;  $300SCCM$ , arc current;  $100A$ , coating time;  $30min$ , distance;  $30cm$ , sliding velocity;  $12.5cm/sec$ )

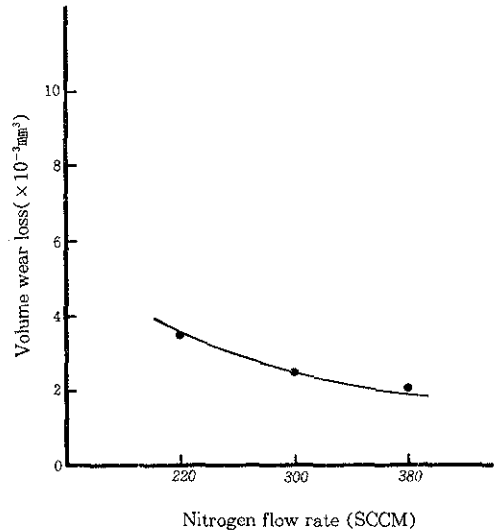


Fig. 9. Volumetric wear loss of TiN films with nitrogen flow rates. (substrate; stainless steel, bias voltage;  $-200V$ , arc current;  $100A$ , coating time;  $30min$ , distance;  $30cm$ , sliding velocity;  $11cm/sec$ )

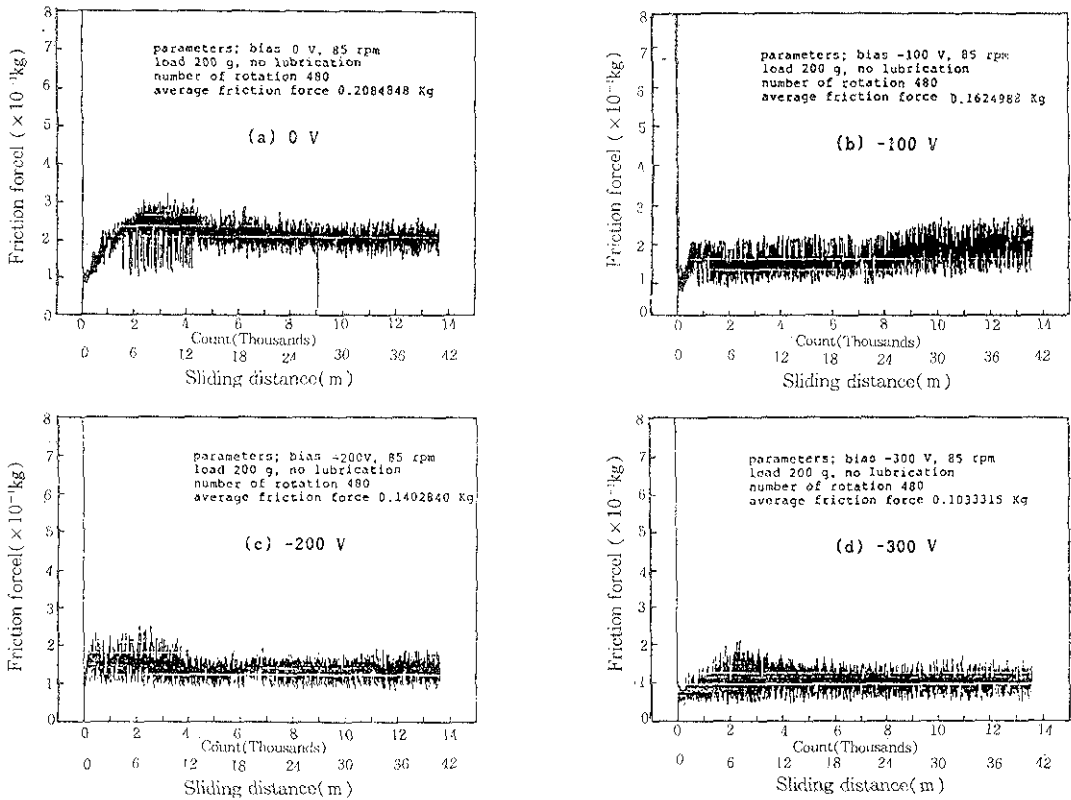


Fig. 10. Variation of friction forces with sliding distance. (sliding velocity; 12.5 cm/sec)

값을 나타내는 점과 잘 일치된다. Fig. 9는 질소 유동속도에 따른 TiN피막의 마모량을 나타낸 그림이다. TiN도금시 질소유동속도가 증가할수록 volume wear loss의 양은 감소함을 알 수 있으며 질소유동속도 220~380 SCCM에서의 마모량의 변화는 바이어스전압을 변화시킨 경우보다 훨씬 그 폭이 크지 않음을 알 수 있다. 따라서 TiN도금시 바이어스전압은 질소유동속도보다 TiN피막 형성에 더 큰 영향을 줄 수 있으며 실제로 바이어스전압의 변화는 기판의 도금온도에 가장 크게 영향을 준다.

### 3. 3. TiN피막의 평균마찰력 측정

평균마찰력의 변화는 pin-on-disc 테스트에서 마모가 진행됨에 따라 마모량이 많아짐으로 인하여 pin과 disc의 접촉면적이 넓어지고 마모 trace의 요철이 증가함에 따라서 변화되는 것으로 생각이

된다. 따라서 똑같은 sliding velocity와 load하에서 pin-on-disc 테스트를 하였을 경우에 평균마찰력의 감소는 내마모성의 향상을 의미한다고 할 수 있다.

본 연구에서 바이어스전압에 따른 마모테스트는 sliding velocity 12.5cm/sec, 질소유동속도에 따라서는 11cm/sec로 다르게 하였으나 도금조건에 따른 평균마찰력의 변화는 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 10은 바이어스전압을 변화시켜 도금한 시편을 가지고 pin-on-disc 테스트를 한 후 측정된 마찰력의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우 마찰력의 진폭은 큰 변화가 없으나 평균마찰력(average friction force)은 바이어스전압이 증가함에 따라 각각 0.208, 0.162, 0.140, 0.103kg으로써 감소하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 일정한 하중하에서 마찰계수는 접촉면적과 관계가 없기 때문에

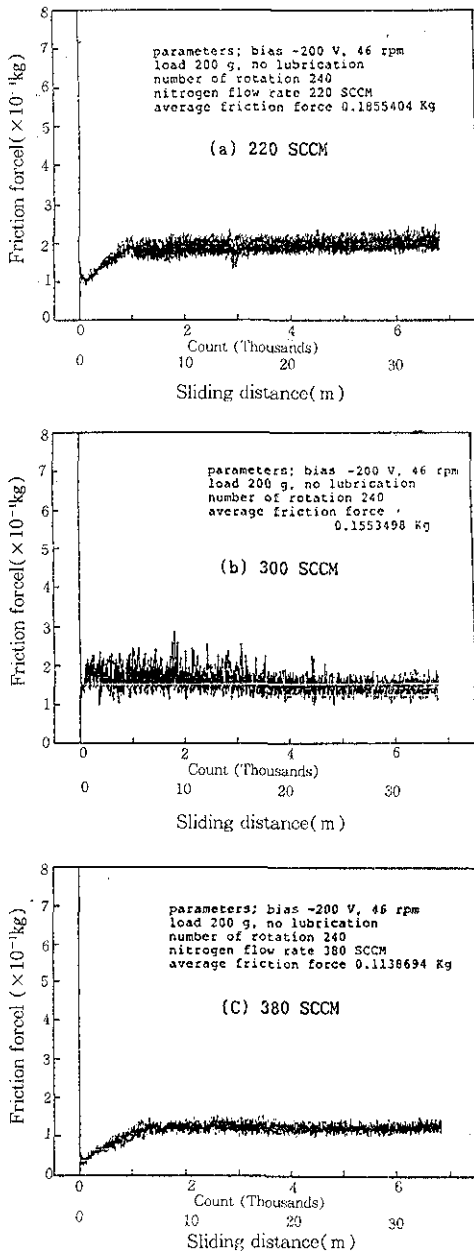


Fig. 11. Variation of friction forces with sliding distance. (sliding velocity; 11 cm/sec)

sliding distance가 길어짐에 따라 마모량이 점점 늘어나더라도 마찰력의 큰 변화는 없게 된다. 특히 마찰력은 양면성이 있는 힘으로써 변형과 응착이 같이 작용하여 나타나는 현상으로 설명되는 것이 일반적으로 받아들여지고 있는 이론이다. 마찰

력의 초기변화에서 일부 불규칙 peak는 TiN표면에 붙어있는 droplets(pure Ti)의 영향으로 생각이 되며 마모가 진행됨에 따라 droplets는 금방 없어지므로 불규칙한 peak는 더이상 나타나지 않는다. 이와같은 droplets는 티타늄타겟에서 arc spots가 발생하여 molten pool이 형성되었을때 Ti 증기와 더불어 생성되며 아크이온증착 프로세스에서 흔히 발생하는 것으로써 droplets를 최소화하는 연구가 필요하다. Fig. 11은 질소유동속도를 변화시켜 도금한 시편의 pin-on-disc테스트에서 측정된 마찰력의 변화를 나타낸 것으로써 질소유동속도가 증가할수록 평균마찰력의 값이 0.185, 0.155, 0.113kg으로 감소하는 경향을 나타내었다.

본 연구에서 TiN을 도금하지 않은 스테레스강판을 마모시험 한 후 측정된 friction forces의 변화는 마모의 폭이 상당히 크나 마찰력의 변화는 TiN피막보다 상당히 작은 경향을 보였는데 이와 같은 경향은 금속인 스테레스강판과 세라믹인 TiN의 재료의 차이에 의한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

AVID법에 의한 TiN피막의 내마모성을 기판바이어스전압(0~-300V)과 질소유동속도(220~380 SCCM)를 변화시켜 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) AVID법으로 제조된 TiN피막의 조직은 미세하고 치밀한 조직으로 형성되었으며 도금조건에 따라 다양한 형태로 변화하여 Thornton모델에 잘 부합하는 경향을 보였다.

2) 기판 바이어스전압을 0, -100, -200, -300V로 변화시켜 TiN을 도금한 후 평균 마찰력을 측정한 결과 평균마찰력이 각각 0.208, 0.162, 0.140, 0.103kg으로 감소하여 바이어스전압이 높을수록 내마모성은 향상되는 경향을 나타내었다.

3) 질소유동속도 220, 300, 380SCCM으로 변화시켜 TiN을 도금한 경우에는 평균 마찰력이 0.185, 0.155, 0.113kg으로 감소하여 질소유동속도가 빠를수록 TiN피막의 내마모성은 향상되었다.

4) TiN피막의 volume wear loss는 바이어스전



압 및 질소유동속도가 증가함에 따라 감소하였으며 바이어스전압의 변화(0~−300V)에서는 volume wear loss가 약  $9.5 \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ , 질소유동속도의 변화(220~380 SCCM)에서는  $3.5 \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ 를 나타내어 바이어스전압이 질소유동속도보다 TiN 피막의 내마모성에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. A. K. Suri, R. Nimmagadda, and R. F. Bunshah : Thin Solid Films, 72 (1980) 529
2. G. Lemperiere and J. M. Poitevin : Thin Solid Films, 111 (1984) 339
3. J. A. Sue and H. H. Troue : Surface and Coatings Technology, 33 (1987) 169-181
4. R. F. Bunshah and C. V. Deshpandey : Surface and Coatings Technology, 27 (1986) 1-21
5. E. H. Sirvio and M. Sulonen : Thin Solid Films, 96 (1982) 93
6. Y. Wang, Y. Jin, and S. Wen : Wear, 129 (1989) 223
7. P. Wallen and S. Hogmark : Wear, 130 (1989) 123
8. P. A. Dearnley and A. N. Grearson : Materials Science and Technology, January, 2 (1986) 47
9. K. Kato : Scripta Metallurgica, 24 (1990) 815
10. P. J. Burnett and D. S. Rickerby : Thin Solid Films, 148 (1987) 41
11. K. H. Habig : Wear, 28 (1974) 135
12. J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol, 11 (1974) 660
13. H. S. Shin, J. G. Han, and H. K. Chang : Proceedings of the 1st Korean-Japanese joint symposium on dry process technology on new materials. T. Kang and J. G. Han. (eds.), KISE, Seoul, Korea, (1990)73