

Inductively Coupled Plasma Assisted D.C. Magnetron Sputtering 법으로 제작된 TiCrN 코팅층의 특성 분석

차병철 · 김준호 · 이병석 · 김선광 · 김대욱 · 김대일 · 유용주[†]
울산대학교 첨단소재공학부

Investigation of the TiCrN Coating Deposited by Inductively Coupled Plasma Assisted DC Magnetron Sputtering.

B.C. Cha, J. H. Kim, B. S. Lee, S. K. Kim, D. W. Kim, D. Kim, Y.Z. You[†]
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749

Abstract Titanium Chromium Nitrided (TiCrN) coatings were deposited on stainless steel 316 L and Si (100) wafer by inductively coupled plasma assisted D.C. magnetron sputtering at the various sputtering power on Cr target and N₂/Ar gas ratio. Increasing the sputtering power of Cr target, XRD patterns were changed from TiCrN to nitride Cr₂Ti. The maximum hardness was Hk₃₀ 3900 at 0.3 N₂/Ar gas ratio. The thickness of the TiCrN films increased as the Cr target power increased, and it showed over Hk₃₀ 3100 hardness at 100 W, 150 W. TiCrN films were deposited by the ICP assisted DC magnetron sputtering shown good wear resistance as the N₂/Ar gas ratio was 0.1, 0.3.

(Received July 23, 2009; Revised July 27, 2009; Accepted August 5, 2009)

Key words: TiCrN, wear test, ICP, sputtering, nitride.

1. Introduction

자동차 및 선박산업의 지속적인 발전은 기존의 재료에 비해 더 우수한 고기능성의 재료를 사용하였고 더욱 복잡해 졌으며 다양한 부품들이 추가되었다. 우수한 재료의 부품들과 금형 등을 생산 및 가공하기 위한 절삭공구 및 금형부품의 표면개질에 대한 다양한 연구는 계속적으로 진행되고 발전하고 있다. 대표적인 표면 개질 방법으로 질화물을 제품의 표면에 코팅하는 것이다. 특히 TiN[1], CrN[2, 3], NbN[4] 같은 천이 금속의 질화물은 대체로 우수한 기계적 특성과 높은 부식저항성을 가지고 있어 공구 및 금형 등의 다양한 표면 보호 코팅 재료로 사용되고 있다. 이런 2상 질화물 코팅의 물성을 더욱 향상 시키고 기능성 코팅층을 얻기 위해 TiAlN, TiCN, TiZrN, TiNbN과 같은 3상 질화 코팅도 계속 연구되고 있다[5, 6]. 이런 3상 질화물은 2상 질화물에 비해 우수한 기계적, 전기화학적 성질을 가지는데 TiCrN 코팅은 TiN과 CrN과 비교할 때 더 높은 경

도와 내마모성, 내부식성을 갖는 것으로 알려져 있다 [7-9]. 또한 표면 처리 방법으로는 가스질화, 염욕질화, 플라즈마 이온질화 등의 CVD법과 스퍼터링법, 이온주입 등의 PVD방법이 대표적이고 그 중 스퍼터링법은 코팅층을 제작할 때 가장 많이 사용되는 방법의 하나로서 낮은 온도에서 증착이 가능하고 특성을 조절할 수 있으며 재현성이 우수한 장점을 가지고 있지만 단점으로는 타겟 표면에서 발생하는 미세한 아크로 인하여 발생된 큰 입자들이 시편의 표면에 충돌하여 발생하는 Pinhole 및 기공 또는 격자 불일치에 의한 높은 내부응력, 박리의 발생으로 코팅층의 특성과 수명을 크게 저하시킨다. 이를 방지하기 위하여 다양한 방법이 있지만 유도결합 플라즈마를 이용하게 되면 낮은 온도와 압력에서 타겟의 표면에 쉽게 스퍼터링을 일으키며[10] 챔버 내 높은 이온밀도의 플라즈마를 형성 시키게 된다. 더욱이 안테나에 형성된 자기장에 의해 기관으로 가속된 이온들의 충돌로 인해 코팅층의 표면굴곡화와 더불어 pinhole 및 기공 등의 결함을 효과적으로 제거할 수 있다.

[†]E-mail : zyyou@mail.ulsan.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of STS 316 L

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
Wt. %	0.024	0.33	1.38	0.03	0.025	10.09	16.7	2.06	0.345

Table 2. Summaries of experimental conditions.

(1): Gas ratio: 0.2, (2) Cr target power: 150 W

Constant	Pressure (Pa)	0.4
	Ti target power (W)	600
	Bias voltage (V)	-50
	Deposition time (min)	180
	ICP power (W)	300
Variables	Cr target power (W) ⁽¹⁾	50, 100, 150, 200, 250, 300
	Gas ratio ⁽²⁾ $\frac{N_2(Sccm)}{Ar(Sccm)}$	0.1, 0.3, 0.5, 0.7

본 연구에서는 유도결합 플라즈마를 이용한 D.C. 마그네트론 스퍼터링법으로 Ti와 Cr의 동시증착할 때 Cr 타겟의 인가전력이 증가할 때와 챔버 내 주입되는 N_2/Ar 가스비의 변화가 박막물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 박막증착

실험에 사용된 시편은 $\Phi 22 \times 6$ mm 디스크 형태인 스테인레스 316 L 강으로 화학조성은 Table 1에 나타내었고 박막의 물성을 비교 분석 하기 위해 Si(100) 웨이퍼도 함께 사용하였다. 금속시편은 #220에서 #2000까지의 연마지를 이용하여 기계적 폴리싱을 거친 후 아세톤과 에탄올에 넣어 초음파세척기를 이용하여 탈지 및 세척을 실시하였다.

Ti-Cr-N 코팅은 유도결합 플라즈마를 이용한 D.C. 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하였으며 실험의 초기 진공은 확산펌프를 이용하여 7×10^{-6} Torr 이하로 하였고 시편 장입 후 유도결합 플라즈마를 발생시켜 1시간 동안 -200 V의 바이어스 전압을 인가하여 시편의 오염물질을 제거하였다. 220 cm^2 의 면적을 가지는 직사각형 마그네트론 스퍼터링건에 각각 99.99%의 순도를 가지는 Ti와 Cr 타겟을 사용했고, 시편과의 거리를 13 cm를 유지하여 6 RPM의 속도로 일정하게 회전시켜 코팅층을 증착하였다. 각각의

실험조건은 Table 2에 나타내었다.

2.2 박막두께와 구조 및 미세조직 관찰

시편에 증착된 코팅층의 두께 측정과 마모실험 후 트랙을 관찰하기 위해서 Veeco사의 Dektak 150 모델인 3차원 표면측정기를 이용하였고, 성장구조 및 표면 조직의 관찰은 JEOL사의 JSM-820 모델인 전계방사형 주사전자 현미경을 사용하였다. 4°로 고정된 Glancing Angle X선 회절분석은 Philips사의 X'pert APD 모델을 이용하여 분석하였다.

2.3 기계적 특성 평가

박막의 경도는 Mitutoyo사의 HM-124 모델 마이크로 비커스 경도 시험기를 이용하여 0.3, 0.5 gf/ cm^2 의 하중으로 측정하였고 마모 특성을 분석하기 위해 자체 제작한 ball-on-disk 방식의 마모테스터기에 Si_3N_4 볼을 이용하여 하중은 5.9 N에 3.6 cm/s의 속력으로 500 M 후의 마모 트랙을 광학 현미경 및 3차원 표면측정기로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cr 타겟의 인가전력에 의한 영향

Cr의 화학적 조성 변화가 코팅층에 미치는 영향을 알아 보기 위해 Cr 타겟의 인가전력을 변화시켜 증착된 코팅층의 화학조성과 경도변화를 Fig. 1에

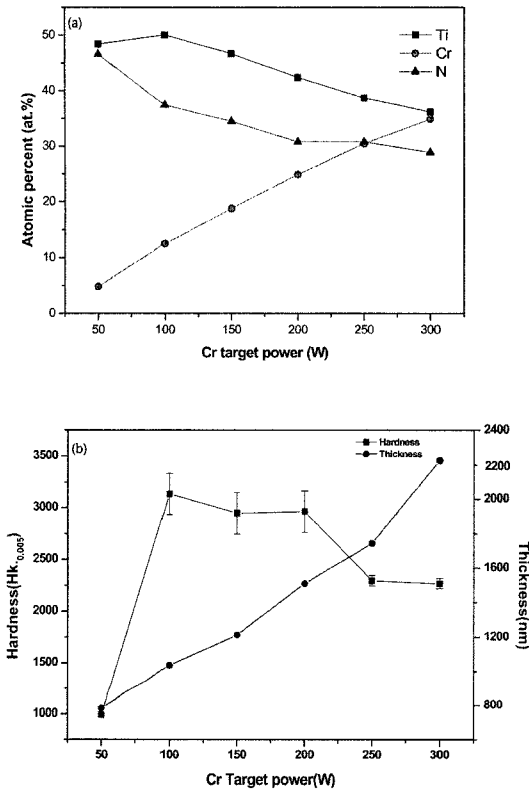


Fig. 1. Results of TiCrN film deposited at the different Cr target power by Electron Probe Microanalysis. (a) Chemical composition, (b) Hardness and Thickness.

나타내었다. Cr 타겟의 인가전력이 50 W일 때는 Ti와 N은 약 48, 46 at.%이며 Cr은 약 5 at.%의 화학조성을 가졌으며 증가되는 Cr 타겟의 인가전력에 의해 선형적으로 증가하게 되며 Ti와 N은 조금씩 감소하다 300 W에서는 거의 비슷한 조성을 나타내고 있다. 또한 검출된 산소의 화학조성은 3% 미만으로 거의 모든 박막에서 변화가 없어 무시하였다.

또한 Cr의 화학조성의 증가와 같이 코팅층의 두께도 선형적으로 증가를 하게 되지만 경도값의 변화는 두께와는 상관없이 Cr의 인가전력이 100 W일 때 가장 높은 경도값을 나타냈으며 150 W 이후부터의 인가전력에서는 경도값이 점차적으로 낮아지는 경향을 나타내었다. 위와 같은 코팅층을 X선 회절분석을 이용하여 나타난 회절패턴에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Cr 타겟의 전력이 50 W와 100 W일 때는 TiCrN과 같은 면심입방구조의 (111), (200), (220)의 우선성장방위를 가진 TiCrN 상을 보여 주고 있다.

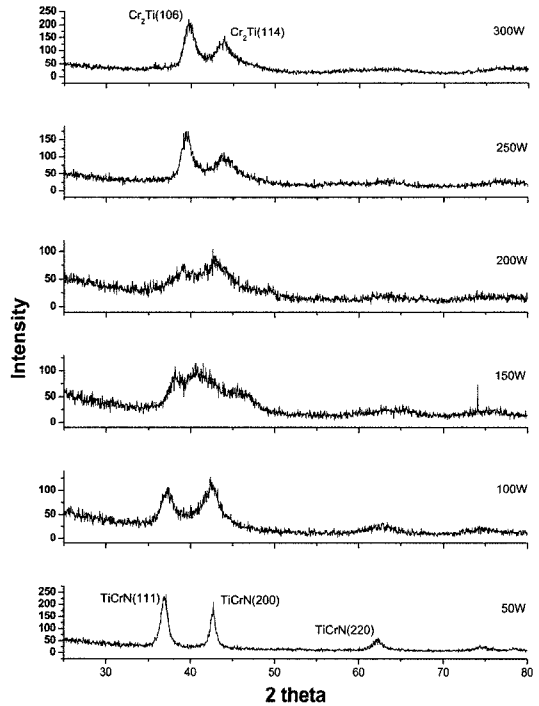


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiCrN films deposited at the different Cr target power.

그러나 150 W와 200 W의 Cr 타겟 인가전력 일 때 회절피크는 높은 회절각으로 이동하면서 전체적인 회절강도는 낮아졌고 넓게 퍼진 회절피크를 보여주었으며 250 W와 300 W에서는 (106)와 (114)의 우선성장방위를 가진 질화된 Cr₂Ti상을 확인 할 수 있었다 [11]. 즉 Cr의 조성이 증가 할수록 TiCrN 상에서 넓게 퍼진 회절피크를 보여주고 있다 질화된 Cr₂Ti상이 나타나는 것을 알 수 있었다.

이러한 코팅층을 전계방출형 주사전자 현미경을 이용하여 표면조직과 단면구조를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Cr 타겟의 인가전원이 50 W일 때는 Cauliflower 형태이고 100 W, 150 W일 때는 일정방향으로 향하는 계곡형태이며 인가전원이 점차적으로 증가함에 따라 박막의 표면조직은 뚜렷하고 경계가 확실한 돔(Dome)형 구조로 변화했다. 그리고 단면조직은 섬유상 구조에서 주상정 구조로 변화했다. 이러한 이유는 [12] Cr 타겟에 인가되는 전력의 증가로 이온들이 더 큰 에너지를 가진 상태로 타겟에 충돌하며, 이때 떨어져 나온 타겟 이온들은 충돌 에너지에 의한 높은 열에너지에 가진 상태로 시편

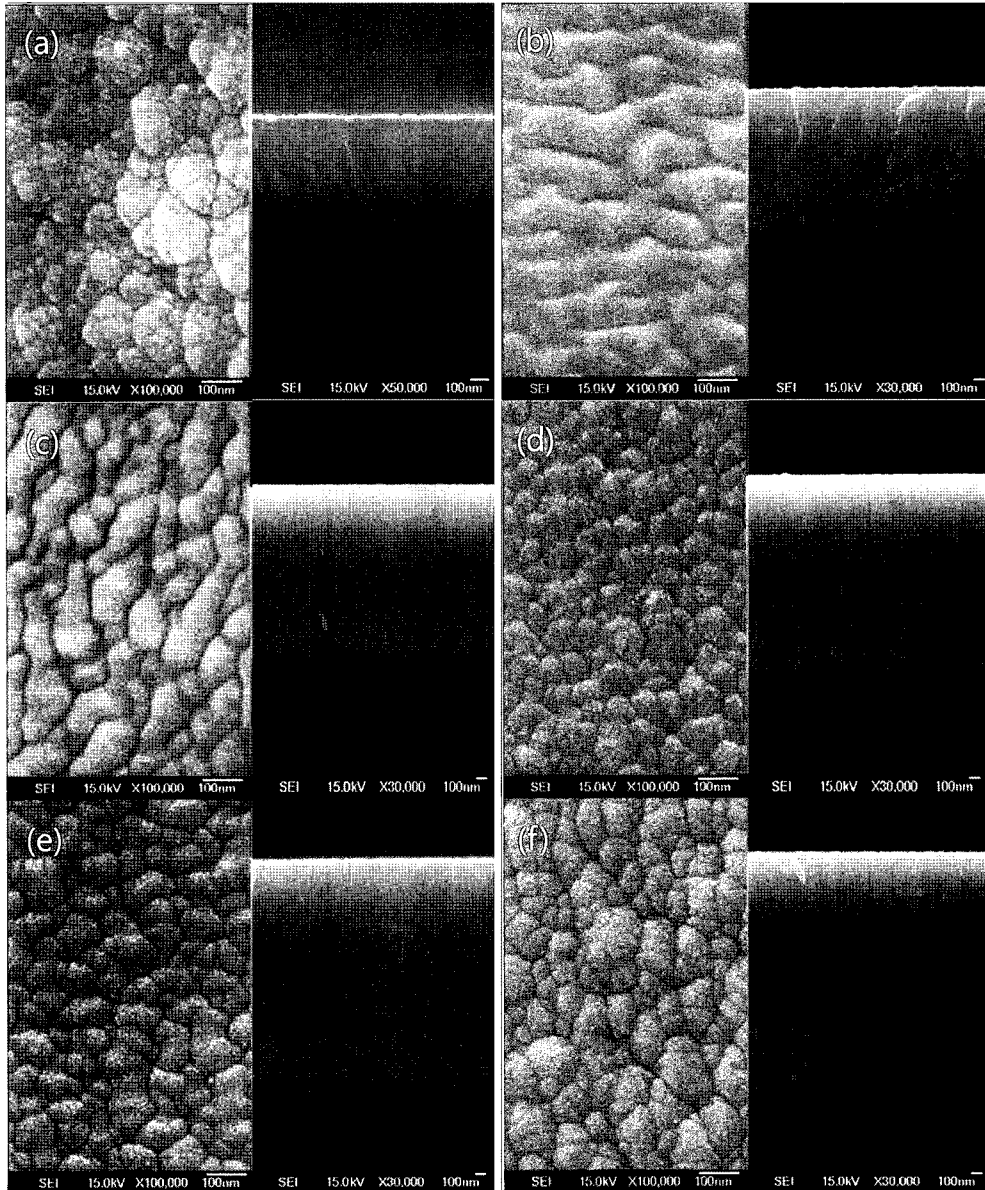


Fig. 3. Morphology and cross-section of TiCrN films deposited at the various Cr target power. (a) 50 W, (b) 100 W, (c) 150 W, (d) 200 W, (e) 250 W, (f) 300 W.

표면에 증착되는데 이 열에너지에 의해 입계가 구분되는 조직으로 성장하고 인가전력이 높아짐에 따른 열에너지의 증가로 인해 결정립 크기가 점차적으로 커지는 것을 확인 할 수 있다.

마모실험 후 생성된 마모트랙을 3차원 표면 측정기를 이용하여 단면을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 대부분 모재의 손상은 크지 않았지만 코팅층

내 Cr의 조성이 낮으면 상대재의 소착이 많이 일어나는 것을 알 수 있었다.

3.2 질소비의 영향

챔버에 주입되는 N_2/Ar 의 가스비에 따른 TiCrN 코팅층의 변화에 대해 조사하였다. N_2/Ar 가스비는 0.1, 0.3, 0.5, 0.7로 하여 실험을 진행하였고, 변화

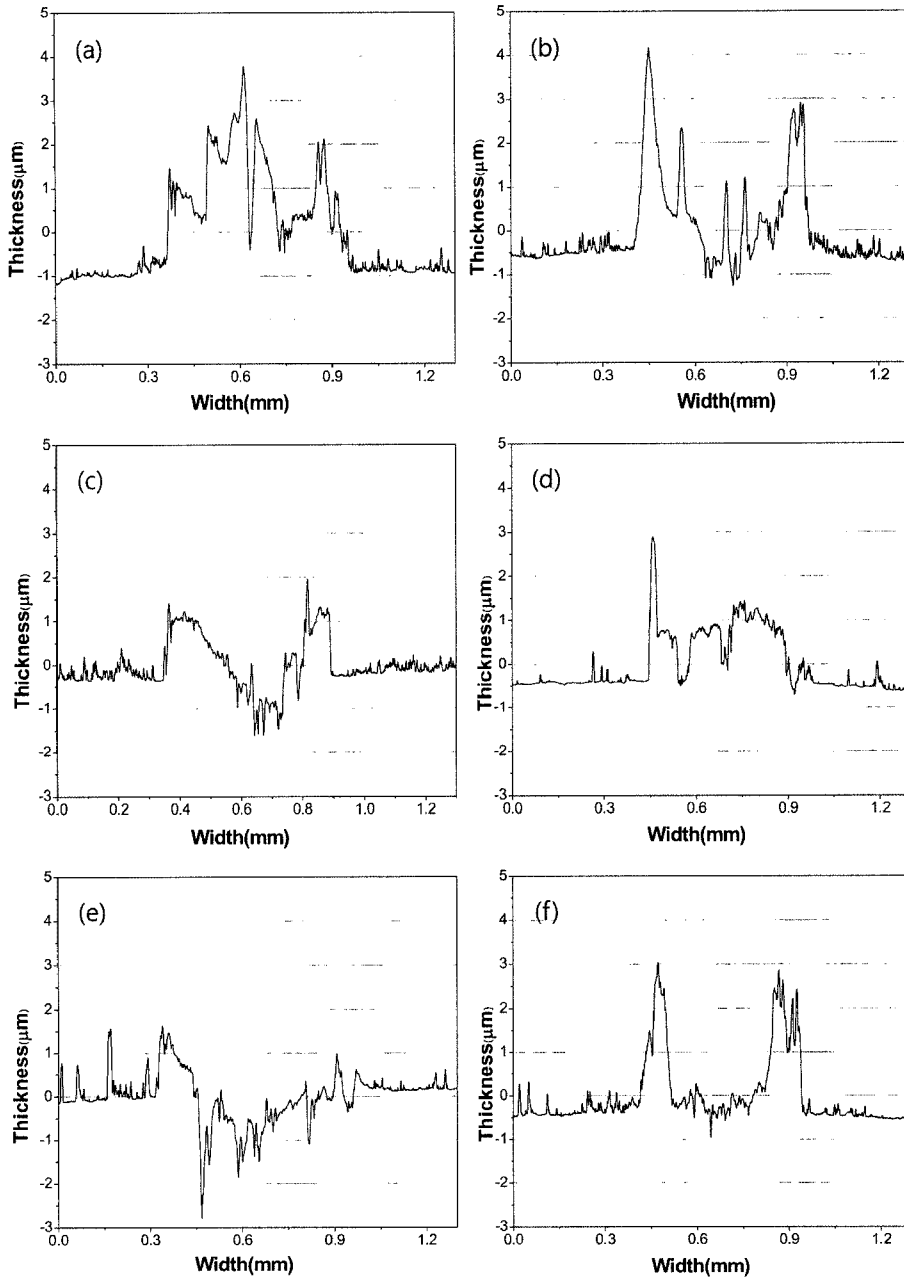


Fig. 4. Wear tracks of TiCrN films as a function of the Cr target power were measured by profiler (a) 50 W, (b) 100 W, (c) 150 W, (d) 200 W (e) 250 W, (f) 300 W.

되는 박막경도 및 두께의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 경도는 질소가스비가 0.3일 때 $Hk_{0.3g}$ 3900의 최고 경도값을 나타내었고 더 높은 질소가스비에서는 경도가 크게 하락하였다. 그리고 박막두께는 질소가스비의 증가에 따라 감소하였다.

형성된 박막의 표면조직 및 단면사진을 Fig. 6에 나타내었다. N_2/Ar 가스비의 변화에 따른 코팅층의 표면과 단면조직은 크게 변화되는데 챔버에 주입되는 가스비가 0.1 일 때는 작은 입자형태의 표면조직과 두껍고 특별한 구조가 없는 단면을 가지고 있다

0.3의 가스비에서는 계곡형태의 표면조직과 두께의 감소가 거의 없으며 밀도가 높고 단단한 단면 구조를 보여주고 있다. 하지만 0.5의 가스비에서는 불규칙적이며 낙엽모양의 표면조직과 쉽게 파괴되는 주상

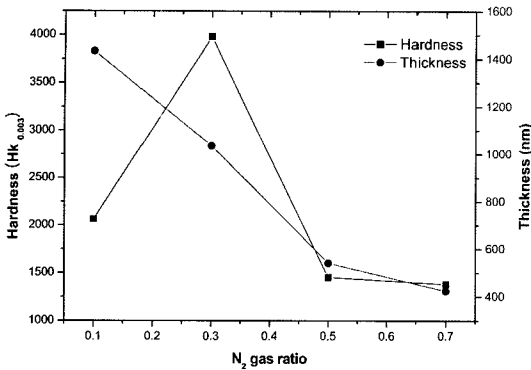


Fig. 5. Hardness and thickness of TiCrN films deposited at the different N₂ gas ratio.

정 형태의 단면구조를 가지는 것으로 나타났으며 코팅층의 두께가 크게 감소하였다. 이런 현상의 원인은 챔버 내 유입되는 질소가스의 증가에 의한 포이즌 효과(poisoning effect)에 의한 것으로 사료된다[13]. 포이즌 현상이란 스퍼터링 시 타겟의 표면에서 발생되는데 산소 또는 질소 등의 높은 분압의 반응가스에 의해 스퍼터링 타겟의 표면에 얇은 산화층 또는 질화층을 형성하게 되고 이로 인해 타겟 표면에 전하가 축적되어 발생하는 아크현상으로 스퍼터 수율이 낮아지는 현상이다. 또한 이런 표면조직과 단면구조는 TiCrN 코팅층의 경도에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다.

실제로 TiCrN 코팅층의 경도를 측정된 결과 0.3의 가스비 일 때 가장 우수한 경도값을 보여 주고 그 이상의 가스비에서는 경도가 낮아짐을 확인 하였다. 이런 이유는 포이즌 현상에 의해 얇아진 코팅층도 원인이 되겠지만 Fig. 6(d)를 보게 되면 코팅층

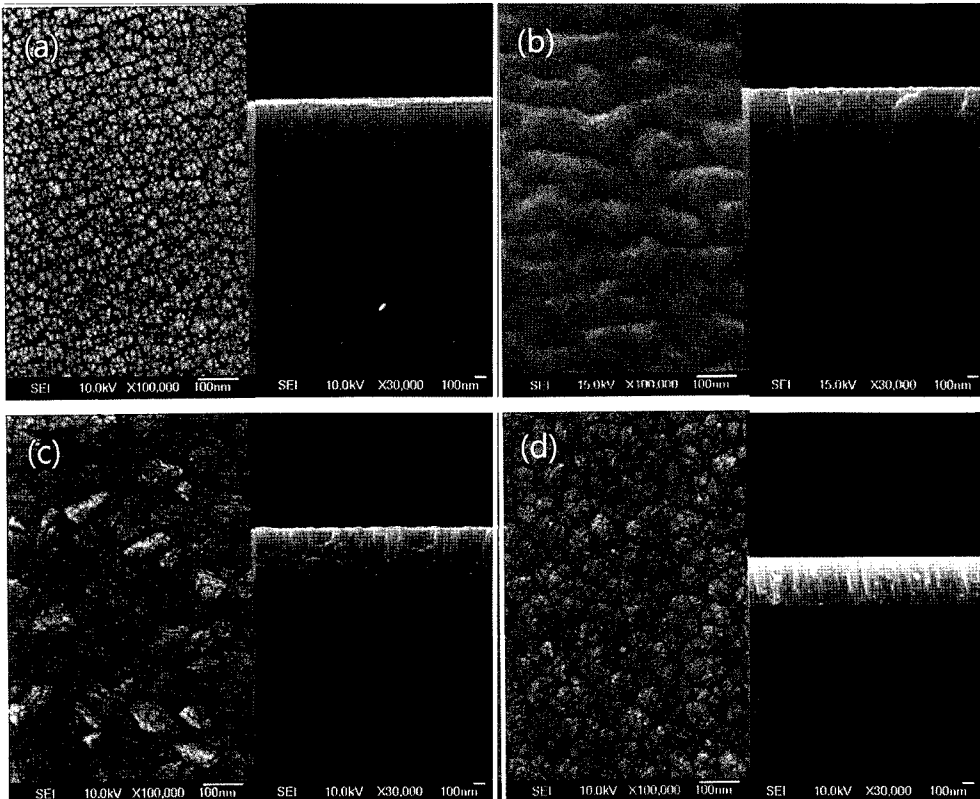


Fig. 6. FE-SEM image of the morphology and cross-section of TiCrN films deposited at the different N₂/Ar gas ratio. (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7.

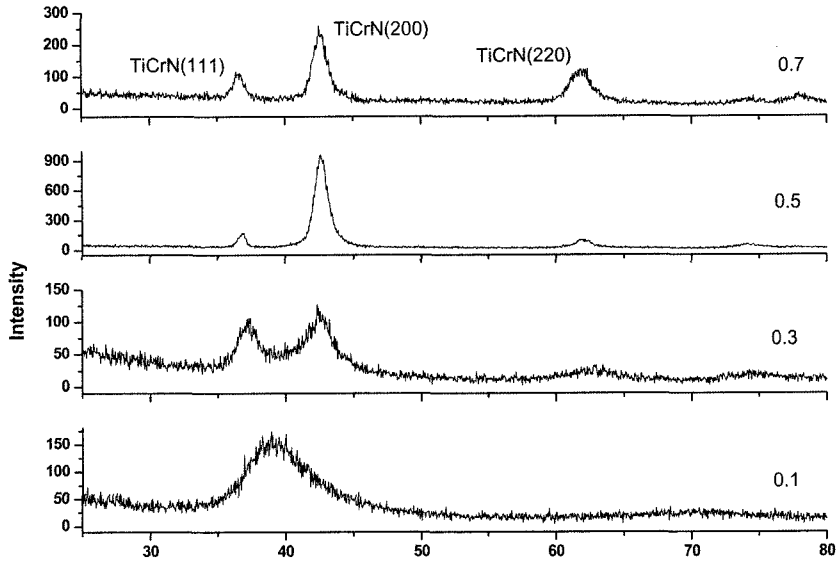


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of TiCrN films deposited at the different N₂ gas ratio.

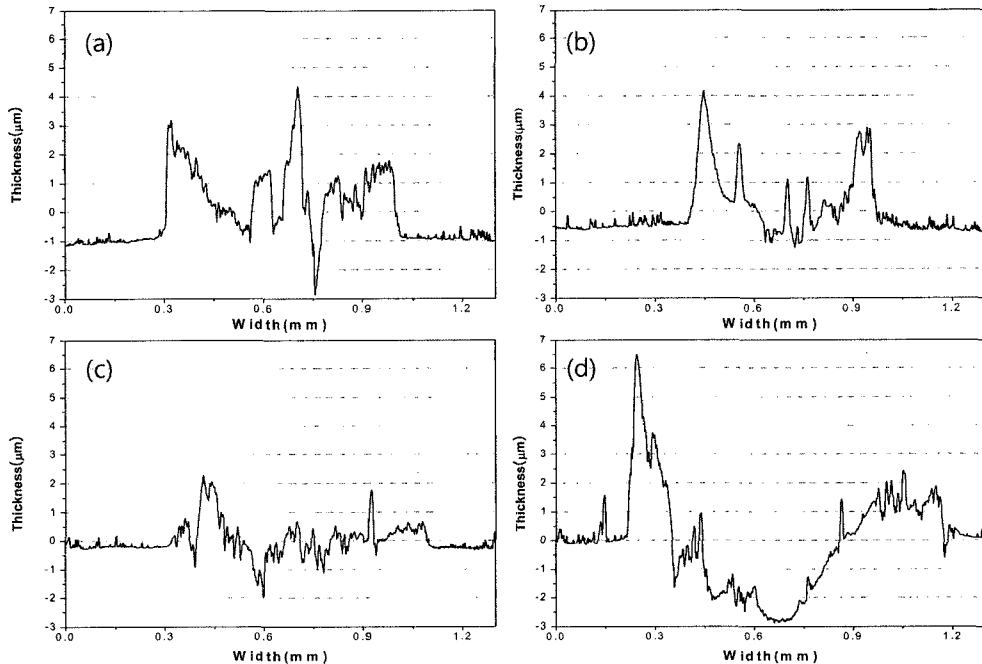


Fig. 8. Wear track of TiCrN films as a function of the gas ratio measured by profiler (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7.

이 치밀하지 못하였고 다수의 기공에 의해 영향을 받은 것으로 생각된다.

위의 코팅층을 X선 회절 분석을 이용하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. N₂/Ar 가스비가 0.1일

때는 넓게 퍼진 회절피크를 보여주고 있으며 0.3 N₂/Ar 가스비 이후로는 TiCrN상만 존재하였다.

TiCrN 코팅층을 마모시험 후 마모트랙을 3차원 표면측정기로 확인 했을 때의 단차 그래프를 Fig. 8

에 나타내었는데 높은 경도값과 치밀한 코팅층을 가진 0.1과 0.3 가스비의 경우 모재의 손상이 보이지 않았으나 0.5과 0.7은 모재부의 손상이 확인 되었다.

4. 결 론

Ti-Cr-N 코팅층을 유도결합플라즈마를 이용한 D.C. 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하였다. 코팅층 형성 시 Cr 타겟의 인가전원이 증가되면 코팅층내 Cr의 조성과 두께는 선형적으로 증가하였고 Cr 타겟의 인가전원이 100 W 일 때 $Hv_{0.5g}$ 3100의 높은 경도값을 보여주었으나 인가전원이 200 W 이후부터는 코팅층의 경도값이 낮아졌다. XRD 분석 결과 Cr의 조성이 증가하면 코팅층은 $TiCrN(36.8^\circ, 42.7^\circ, 62.3^\circ)$ 상에서 $Cr_2Ti(39.8^\circ, 43.3^\circ)$ 질화물상으로 변화하였고 $TiCrN$ 상이 더 높은 경도값을 가지는 것을 알 수 있었다. 그리고 Cr의 조성이 많을수록 마모 시 상대체의 소착이 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 챔버에 주입되는 N_2/Ar 가스비가 0.3일 경우 $Hk_{0.3g}$ 3900의 경도값을 보여 주었고 우수한 내마모성을 보여주었지만 더 이상의 N_2/Ar 가스비 증가는 스퍼터 타겟의 표면에서 발생하는 포이즌 현상에 의해 증착율 및 마모 특성을 저하시켰다.

후 기

본 연구는 울산대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. B. Navinsek, P. Panjan, and A. Cvelbar : Surface and Coatings Technology **74-75** (1995) 155-161.
2. J. L. Mo and M. H. Zhu : Applied Surface Science **255** (2009) 7627-7634.
3. C. Gautier, H. Moussaoui, F. Elstner and J. Machet : Surface and Coatings Technology **86-87** (1996) 254-262.
4. S. K. Kim, B. C. Cha and J. S. Yoo : Surface and Coatings Technology **177-178** (2004) 434-440.
5. J. G. Han, H. S. Myung, H. M. Lee and L. R. Shaginyan : Surface and Coatings Technology **174-175** (2003) 738-743.
6. M. Cekada, P. Panjan, B. Navinsek and F. Cvelbar : Vacuum **52** (1999) 461-467.
7. H. Hasegawa, A. Kimura and T. Suzuki : Surface and Coatings Technology **132** (2000) 76-79.
8. S. M. Aouadi, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, F. Namavar, E. Tobin, D. M. Mihut and S. L. Rohde : Applied Surface Science **229** (2004) 387-394.
9. Y. Massiani, P. Gravier, L. Fedrizzi and F. Marchetti : Thin Solid Films **261** (1995) 202-208.
10. H. D. Na, H. S. Park, D. H. Jung, G. R. Lee, J. H. Joo and J. J. Lee : Surface and Coatings Technology **169-170** (2003) 41-44.
11. K. M. Nagasaka, Hiroshi, Miyasaka, Matsuho, Kataoka, Tadashi Cr-containing titanium nitride film in: United States Patent, Ebara Corporation (Tokyo, JP), USA, (2003).
12. S. S. L. B. Freund, Thin Film Materials, Cambridge University Press, (2003).
13. J. T. Chen, J. Wang, F. Zhang, G. A. Zhang, X. Y. Fan, Z. G. Wu and P. X. Yan : Journal of Alloys and Compounds **472** (2009) 91-96.