

아크이온플레이팅에 의한 질화 티탄-크롬의 박막특성 평가

후지타 카즈히사*, 양영준#

Evaluation for Thin Films Characteristics of Nitride Titanium-Chromium using Arc Ion Plating

Kazuhisa Fujita*, Young-Joon Yang#

(Received 25 May 2011; received in revised form 15 July 2011; accepted 8 August 2011)

ABSTRACT

The thin films of TiN have been used extensively as wear-resistant materials, for instance, such as tools of high-speed cutting, metal mold forming etc. In these days, because the thin films capable of being used more severe conditions are needed, the technologies of arc ion plating are tried to improve its characteristics. The purpose of this study is to investigate the characteristics of thin films of (Ti,Cr)N compared with those of TiN. The method of arc ion plating, which is known as showing good tight-adherence and productivity, was used. After manufacturing thin films of (Ti_{1-x}Cr_x)N (x=0~1) with change of Cr in (Ti,Cr) target, atomic concentration, structure, size of crystallite, residual stress and surface roughness of thin films on substrate were investigated. As the results, it was confirmed that Cr atomic concentrations of thin films were proportionally changed with Cr atomic concentrations of target, and thin films of (Ti_{1-x}Cr_x)N (x=0~1) showed NaCl type and CrN existed as solid solution to TiN.

Key Words : Thin Film(박막), Surface Treatment(표면처리), AIP(아크이온플레이팅), TiN(질화티탄), Wear-resistant(내마모성), Thin Film of (Ti,Cr)N(질화 티탄-크롬 박막)

1. 서 론

티탄(Ti)은 지구상에 9번째로 많은 원소이며 또한 생체 용화성이 뛰어나기 때문에 인공뼈로 이용되어질 뿐만 아니라 경량 및 내열성을 가진 TiAl 합금으로서 공업적으로도 뛰어난 성질을 발휘하는 물질이다. 그 특성은 알루미늄(Al)보다 1.5배 무겁지만 경도가 6배

에 이르며 가공하기도 쉽다. 또한 내부식성이 뛰어나며 수중에서도 80℃까지 부식되지 않고 공기 중에서는 600℃까지 안정하다¹⁻³⁾. TiN은 그 특성으로부터 고속도 절삭공구, 펀치, 금형성형공구 등과 같은 내마모성을 필요로 하는 곳의 표면 피막으로서 넓게 이용되어지고 있다. TiN, (Ti,Al)N 등을 코팅한 각종 공구들이 실제 많이 사용되어지고 있으며 이들의 박막 형성에는 진공증착이나 플라즈마를 이용한 스퍼터링(sputtering) 또는 아크이온플레이팅(arc ion plating) 등의 물리적 수법이 주로 이용되어지고 있다. 위의 방법들은 잘 알려진 바와 같이 물리적 증착법(physical

* 나고야공업대학교 극미디바이스 기능시스템연구소

교신저자 : 경남과학기술대학교 자동차공학과

E-mail : yangyj@gntech.ac.kr

vapor deposition : PVD)로 불리우고 있다^[4-5]. 아크이온 플레이팅법도 PVD의 일종이지만 특히 밀착성이 뛰어나고 또한 생산성이 좋기 때문에 많이 사용되어지고 있는 방법이다. 내마모성을 필요로 하는 표면피막의 각 특성에 대한 요구는 점점 엄격해지고 있고 지금까지의 TiN 박막으로는 이러한 요구에 부응하는 것이 곤란해지고 있다. 고속도 절삭공구 등의 마찰열에 의해 고온상태가 되는 재료에 있어서는 고경질 및 내마모성이 우수한 것 외에 고온안정성도 요구되어지고 있으며, TiN 박막의 특성을 향상시키기 위해 Al을 첨가한 (Ti,Al)N에 관한 연구가 수행되었다^[6-8].

본 연구에서는 TiN 박막의 특성을 향상시킬 수 있는 방법의 일종으로써, Cr을 첨가한 (Ti,Cr)N 박막의 제작 및 그 특성 평가를 목적으로 한다. 제작 방법으로는 밀착성 및 생산성이 뛰어난 아크이온 플레이팅법을 이용하였으며, 아크이온플레이팅법에 의해 (Ti,Cr) 타겟의 Cr 양을 변화시켜 (Ti_{1-x}Cr_x)N 박막 (x=0~1)을 제작한 후, 그 결정구조, 잔류응력, 표면거칠기 등의 각 특성을 조사하였다.

2. 실험 장치 및 방법

Fig. 1에 아크이온 플레이팅 장치를 나타내었다. 진공아크방전은 진공용기측 벽에 부착되어진 금속

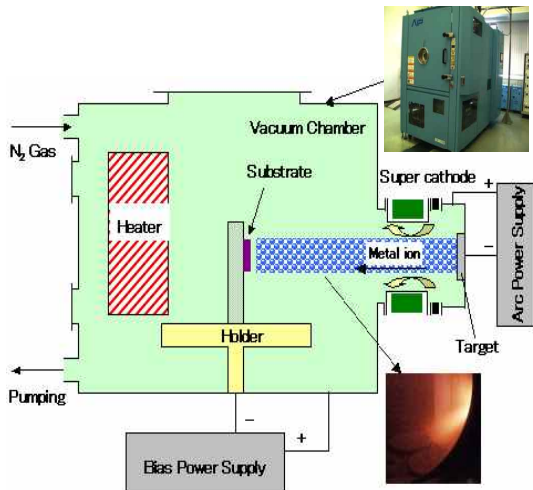


Fig. 1 Schematic diagram of arc ion plating

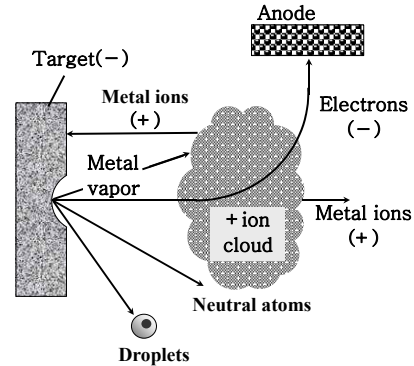


Fig. 2 Formation of arc ion

증기를 발생하는 타겟(target)과 양극 사이에서 발생하고 타겟 표면위에 수 μm 의 크레이터 형상의 아크 스팟(arc spot)을 생기게 한다. 진공아크방전에서는 이 아크 스팟이 타겟 표면을 랜덤하게 움직이는 것이 특징이다. 아크 스팟의 물리현상에 관해서는 충분한 규명이 되어 있지 않으나 Johnson 등이 제안한 모델이 많이 알려져 있으며^[9,10], 아크 스팟은 $10^8 \text{A}/\text{cm}^2$ 에 이르는 고밀도의 방전전류가 집중하기 때문에 4,000~10,000K의 고온을 발생하여 타겟 물질을 순식간에 용해 발생시키는 것으로 알려져 있다^[11]. Fig. 2에 나타낸 것처럼 발생물질은 타겟 물질의 이온(ion)과 용융입자(droplet)로 구성되어 있다. 본 연구에서는 (Ti_{1-x}Cr_x)N 박막(x=0~1)의 제작에 아크이온플레이팅장치인 AIP 4024type(Kobe Steel Co.)을 이용하였다. 질화물의 생성을 위해 N₂ 가스 분위기에서 진공아크 방전을 시켜 타겟 금속의 질화물이 형성되도록 하였다. 타겟에 Ti, (Ti_{0.9}Cr_{0.1}), (Ti_{0.84}Cr_{0.16}), (Ti_{0.55}Cr_{0.45}), Cr의 5종류를 이용하였다. 기판은 Si 웨이퍼를 이용하였으며 타겟, N₂가스유동, 바이어스 전압, 박막시간을 변화시켰다. 박막조건으로서 아크전류 100A, 압력 2.66 Pa, N₂가스유량 600SCCM, 히터온도 500℃, 증착시간 120분으로 하여 약 2 μm 의 박막을 제작하였다.

박막의 해석 방법은 다음과 같다. 박막의 특성 평가에 X선 회절(X-ray diffraction : XRD)은 유효한 측정법이지만 표면으로부터 심부까지의 평균상이기 때문에 박막 표면층의 분석에는 적합하지 않다. 따라서 박막의 측정법으로서 X선의 침입깊이를 제어

하고 박막층의 검출감도를 올리기 위해 입사각을 저 각도에 고정하는 미소각 입사 X선 회절 (grazing angle X-ray diffraction)을 이용하여 결정구조를 조사하였다. 금속재료에서는 외력에 의해 탄성한계 내의 응력이 생기면 응력의 크기에 비례하여 결정의 격자면 간극이 이동(shift) 하며, 이것이 잔류응력의 원인이 된다. 또한 박막의 표면 및 깊이방향의 조성분석(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)에 관한 측정(Quantum 2000, Alkaphi Co.)이 필요하다. 표면거칠기 측정은 거칠기를 표시하는 수치로서 Ra(arithmetic average roughness : 중심선평균거칠기)을 이용하였으며, 막두께, 표면거칠기 및 마모흔적의 형상을 측정(SAFU1400, Tokyoseimitsu Co.)하였다. 본 연구에서 박막의 두께가 약 2 μ m 이기 때문에 압흔을 깊게 하면 기관의 경도에 영향을 끼치게 된다. 따라서 압흔을 위한 하중을 작게 설정할 필요가 있지만 하중이 너무 작으면 압흔이 보이지 않고 측정이 불가능하게 되기 때문에 압흔을 비교적 크게 측정할 수 있는 누프경도(knoop hardness) 측정(HMV-2000, Simatsu Co.)을 하였다. 압흔이 기관에 주는 영향을 고려하여 측정조건을 정하였으며 1시료에 5회의 측정을 하여 그 평균을 경도로 정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 박막의 조성분석 및 구조

박막의 조성분석을 위하여 XPS 분석을 통해 그 깊이방향 분석결과로부터 구한 Ti, Cr, N 각각의 원소조성비를 Table 1에 나타내었다. 이 표에서와 같이 5종류의 타겟을 이용하여 Ti와 Cr의 조성이

Table 1 Atomic concentration of thin films

Coating films	Target	Atomic concentration (%)			x
		Ti	Cr	N	
TiN	Ti	53	-	47	0.00
(Ti _{1-x} Cr _x)N	Ti-0.1Cr	45	5	50	0.10
(Ti _{1-x} Cr _x)N	Ti-0.2Cr	44	8	48	0.16
(Ti _{1-x} Cr _x)N	Ti-0.5Cr	28	23	49	0.45
CrN	Cr	-	48	52	1.00

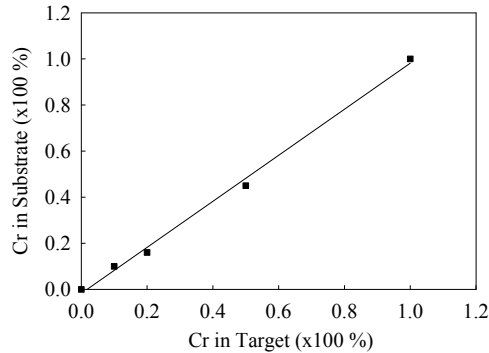


Fig. 3 Relation between Cr in target and Cr in substrate

변하는 박막을 제작하였으며, 박막 중의 Cr 양으로서 (Ti+Cr)과 Cr의 비를 x의 값으로 나타내었다. 타겟 성분 중의 Cr 양과 박막 중의 Cr 양의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이것으로부터 타겟에 있는 Cr 양은 박막 중에 생성된 Cr 양과 비례관계에 있으며 그 양이 거의 일치함을 알 수 있다. 이것은 스파터링 방식과 달리 아크이온플레이팅법이 타겟 물질을 짧은 시간에 용해·증발시켜 이온화시키기 때문인 것으로 판단된다. 이것으로부터 Ti-0.1Cr, Ti-0.2Cr, Ti-0.5Cr의 타겟에서 형성된 박막을 각각 (Ti_{0.90}Cr_{0.10})N, (Ti_{0.84}Cr_{0.16})N, (Ti_{0.55}Cr_{0.45})N 박막으로 한다.

박막의 X선 회절 결과를 Fig. 4에 나타내었다. TiN 박막, CrN 박막 모두 Ti₂N, Cr₂N의 피크가 인지되지 않고 각각 TiN 및 CrN의 NaCl 형을 나타내었다. 또한 Cr 양을 변화시킨 (Ti_{1-x}Cr_x)N 박막 계에 있어서는 CrN의 피크가 인지되지 않고 TiN 박막과 비교하여 피크가 높은 각도 측에 이동(shift)한 결과가 얻어졌다. 이것으로부터 (Ti_{1-x}Cr_x)N 박막에서는 TiN에 CrN이 고용(solid solution)되어 있어 TiN의 Ti 원자가 원자반경이 작은 Cr 원자와 치환되어 있는 것으로 판단되어진다. 이것은 브래그 조건(Bragg condition)을 변형 ($\theta = \sin^{-1}(\lambda/2d)$)하면 알 수 있는 바와 같이, Ti와 Cr이 치환함에 의해 면간격(d)이 작게 되어 피크가 높은 각도 측으로 이동(shift)한 것으로 사료된다. 또한 Fig. 4의 X선 회절 결과의 (220) 면을 이용하여 각각 박막의 격자정수를 산출한 결과, Cr 양의 증가에 따라 격자정수는 연속적으로 감소하였다. 이것으로부터도 TiN에 CrN이

고용되어 있는 것을 예측할 수 있는 것으로 판단되어진다.

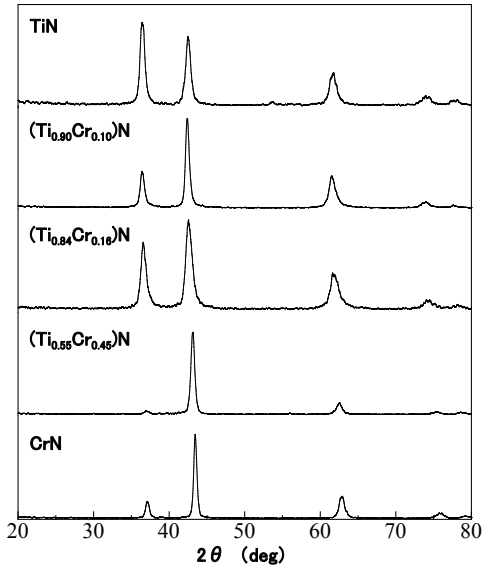


Fig. 4 Structure analysis by X-ray diffraction

3.2 결정자의 크기 및 잔류응력

결정자의 크기를 X선 회절 측정의 (220) 면 피크의 반값폭(half-width)으로부터 산출하였다. 그 결과, $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ 박막 ($x=0\sim 1$)의 결정자의 크기는 약 20nm 였으며 Cr 양의 차이로 인한 큰 변화는 관측되지 않았다.

X선 회절의 (422) 면을 이용하여 잔류응력을 조사하였다. 사용한 식으로는 $\sigma = K \cdot \Delta(2\theta) / \Delta(\sin^2\psi)$ 이며, 여기서 σ 는 응력, K 는 응력정수(재료 및 회절 각도에 의해 정해지는 정수), θ 는 브래그 각(Deg), ψ 는 시료면 법선과 격자면 법선이 이루는 각이다. 측정값의 $(\psi-2\theta)$ 로부터 $2\theta \cdot \sin^2\psi$ 선도를 그리고 최소이승법으로 구배를 구해 K 를 곱하면 응력이 구해진다. Fig. 5에 $(Ti_{0.84}Cr_{0.16})N$ 박막, $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N$ 박막의 $2\theta \cdot \sin^2\psi$ 를 나타내고 이 관계를 이용한 최종 잔류응력을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 영의 계수(E)와 프와송 비(ν)의 값은 TiN과 CrN의 값을 사용하였다. 이것으로부터 잔류응력(σ)은 음이기 때문에 압축잔류응력이 존재하며 Cr 양의 증가에

따라 압축잔류응력이 증가하였다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 제작된 $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ 박막($x=0\sim 1$)은 고용체로 NaCl형을 하고 있으며 결정자의 크기는 약 20nm의 미소결정이고 큰 압축 잔류응력을 가진 박막이 형성된 것을 알 수 있다.

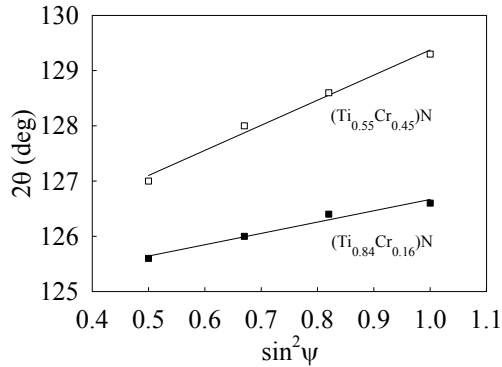


Fig. 5 Relations between $\sin^2\psi$ and 2θ

Table 2 Residual stress

Sample name	E(GPa)	ν	$2\theta/\sin^2\psi$	σ (GPa)
$(Ti_{0.84}Cr_{0.16})N$	500	0.3	2.3	-3.9
$(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N$	500	0.3	4.5	-7.7

3.3 표면거칠기

박막의 Cr 양에 따른 용융입자(droplet)의 밀도와 표면거칠기와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 용융입자의 밀도라는 것은 광학현미경 사진으로부터 구한 것으로써 단위면적당 용융입자의 수로 나타내었다(droplet number/mm²). 여기서 용융입자의 밀도가 증가함에 따라 표면거칠기도 증가함을 확인할 수 있다. Cr 양에 따른 표면거칠기의 영향을 살펴보면, Cr 양이 증가함에 따라 표면거칠기도 점차 증가하다가 어느 지점에서 최대점에 도달한 후 감소하기 시작한다. 본 실험에서는 Cr 양이 $x=0.45$ 일때의 박막이 가장 거칠었다. 그러나 더 정확한 표면거칠기의 최대점을 찾기 위해서는 $x=0.5\sim 1$ 사이의 추가실험이 필요한 것으로 판단된다. 그러나 결과적으로 Cr의 증가에 대해 용융입자와 표면거칠기는 서로 같은 경향을 보인다는 것을 알 수 있다.

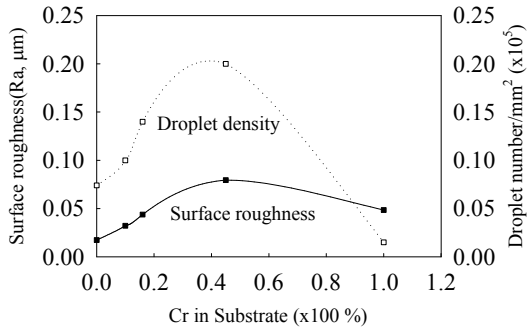


Fig. 6 Relations between Cr in substrate and surface roughness, droplet density

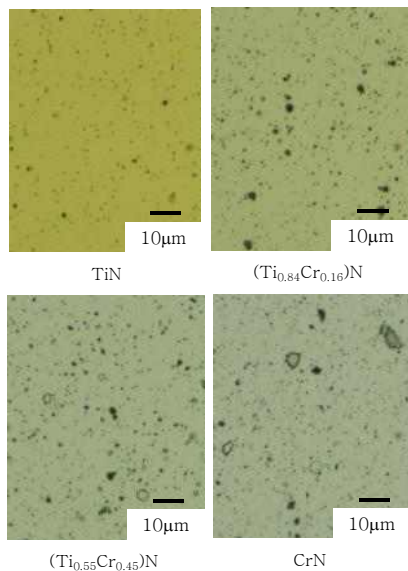


Fig. 7 Microphotograph of thin films

Fig. 7에 박막의 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 7 및 Fig. 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ 박막들을 비교하면 $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N$ 박막의 용융입자의 수가 가장 많다. 용융입자가 부착하면 결과적으로 박막의 표면거칠기가 증가한다. 이 용융입자의 성분은 타겟의 금속 물질로 예상되어진다. 본 연구에서 이용한 박막장치에서는 용융입자의 부착을 줄일 수 있는 기능을 가지고 있지만 완전하게 제거할 수 없었다. $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N$ 박막의 용융입자의 수가 많았던 이유

는 Ti-0.5Cr 타겟이 다른 타겟과 비교하여 경도가 작기 때문에 그 결과로서 타겟 표면에 발생하는 아크 스팟(arc spot)의 매우 강한 힘에 의해 많은 용융입자가 생성되어 박막에 부착했기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

아크이온플레이팅법(arc ion plating)을 이용하여 $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ 박막($x=0\sim 1$)에 대하여 박막의 조성 및 구조, 결정자의 크기 및 잔류응력, 표면거칠기 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아크이온플레이팅법은 $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ 의 박막 형성에 적합한 수법이다.
2. 아크이온플레이팅법에서는 타겟 성분의 Cr 양과 박막성분의 Cr 양이 거의 변하지 않는다. 이것은 아크이온플레이팅법이 아크 스팟(arc spot)에 의해 고온을 발생시켜 타겟 물질을 짧은 시간에 용융·증발시켜 이온화하기 때문이다.
3. 아크이온플레이팅법에 의한 $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ 박막($x=0\sim 1$)은 모두 NaCl형이며 CrN은 TiN에 고용한다.
4. Cr 양의 증가에 따라 표면거칠기는 증가하며 CrN 박막보다 $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N$ 박막이 더 거칠다. 이것은 Ti-0.5Cr 타겟이 다른 타겟보다 경도가 작기 때문이며 아크이온플레이팅 특유의 용융입자의 부착에 의한 것이다.

후 기

이 논문은 2010년도 기성회 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 김성현, 최환, 이종찬, “티타늄합금의 연삭특성에 관한 연구”, 한국기계가공학회, Vol. 1, No. 1, pp. 55-62, 2002.
2. 이호창, 김해지, 김남경, “티타늄 난삭재의 태핑가공 특성”, 한국기계가공학회, Vol. 10, No. 1, pp. 80-86, 2011.

3. Kim, H.S., Choi, J.G., Kim, D.M. and Lyu, M.Y., "Machining characteristics of Ti-6Al-4V thread", Journal of the Korean Society of Machine Tool Engineers, Vol. 18, No. 5, pp. 514-520, 2009.
4. Kim, H.J., "Effects of deposition parameters in arc ion plating on the surface characteristics of TiN-coated high speed steel", Department of Mechanical Eng., Graduate School, GNU, 2007.
5. Lyu, S.K., Jung, K.J. and Lu, L., "A study on the influence of ceramic coating on characteristics of friction and abrasion of aluminum alloy(7075 T6) used in mechanical casting", Journal of the Korean Society of Safety, Vol. 18, No. 3, pp. 14-21, 2004.
6. 고대림, 정동원, 김진우, 이경식, "Al 합금의 전단 작업시 발생하는 버어에 관한 연구", 한국기계가공학회, Vol. 6, No. 2, pp. 17-21, 2007.
7. Li, M., "An experimental investigation on cut surface and burr in trimming aluminum autobody sheet", International Journal of Mechanical Sciences 42, pp. 889-906, 2000.
8. 김태영, 신형곤, 김종택, 김민호, 이한교, "TiAlN 코팅드릴의 구멍가공특성에 관한 연구", 한국기계가공학회, Vol. 3, No. 4, pp. 29-36, 2004.
9. Johnson, P.C., "Physics of thin films", 1989.
10. Otani, Y. and Hofmann, S., "Thin solid films", 1996.
11. 平尾孝, 新田恒治, 三小田眞彬, 早川茂, "イオン工學技術の基礎と応用", 工業調査會, 1992.