

# 미끄럼운동 시 TiN코팅에 형성되는 산화막이

## 마찰 및 마멸 특성에 미치는 영향

조정우, 임정순, 우상규, 이영제\*

성균관대학교 기계공학부 대학원, 성균관대학교 기계공학부\*

**Abstract** – In this study, the effects of oxide layer formed on the wear tracks of TiN coated silicon wafer on friction and wear characteristics were investigated. Silicon wafer was used for the substrate of coated disk specimens, which were prepared by depositing TiN coating with 1 $\mu$ m in coating thickness. AISI 52100 steel ball was used for the counterpart. The tests were performed both in air for forming oxide layer on the wear track and in nitrogen to avoid oxidation. This paper reports characterization of the oxide layer effects on friction and wear characteristics using X-ray diffraction (XRD), Auger electron spectroscopy (AES), scanning electron microscopy (SEM) and sliding tests.

**Keywords** – oxide layer; TiN coated silicon wafer; sliding test; X-ray diffraction analysis; Auger electron analysis; frictional force image.

### 1. 서론

산화에 의한 마멸은 공기중에서 건마찰상태의 두 재료의 접촉 시 겪게 되는 주요 마멸메커니즘이다. 이러한 산화에 의한 마멸은 두 재료 사이의 마찰계수와 마멸율에 많은 영향을 주게 된다[1]. 산화에 의한 마멸은 두 재료의 접촉하중과 운동속도에 따라 다양하게 나타나는데[2, 3], 이러한 접촉변수에 의한 두 재료의 접촉면의 순간적인 온도는 수백 도까지 상승하게 된다. 이 순간적인 접촉 온도가 두 재료의 마멸메커니즘을 지배한다[1].

현재까지 산화에 의한 마멸에 대한 연구는 주로 스틸-스틸의 접촉 시 두 재료의 접촉면에 형성되는 산화막에 의해 두 재료 사이의 마찰 및 마멸메커니즘이 결정된다는 연구[1, 4, 5]가 주를 이루고 있다. 이러한 연구에 의하면 접촉면에 형성되는 산화막은 접촉하는 재료를 마멸로부터 보호하여 마멸율을 낮아지게 하는 역할을 하고, 산화막은 접촉하는 두 재료 보다 상대적으로 연하기 때문에 두 재료 사이의 마찰계수는 낮아진다고 하였다.

상대제와의 접촉운동 시 모재를 마멸로부터 보호하고 마찰을 줄이기 위한 표면처리 수단으로 세라믹코팅의 사용이 매우 증가하고 있다[6, 7]. 세라믹코팅 된 기계요소는 대부분 공기중에서 건마찰상태에서 사용되는데, 이때 위와 같이 산화에 의한 마멸을 겪게 된다. 그러나 세라믹코팅 중 TiN, CrN, TiAlN 등과 같은 경질코팅은 그들이 갖고 있는 낮은 마찰특성 때문에 산화에 의한 마멸

이 발생할 경우 스틸-스틸의 접촉에서와 다른 마멸 및 마찰특성을 갖게 될 것이라 생각한다.

최근에 TiN(titanium nitride)과 CrN(chromium nitride)과 같은 경질코팅의 접촉면에 각각 형성되는 TiO<sub>2</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 두 재료 사이에 낮은 마찰계수를 유도하고, 마멸을 줄여주는 역할을 한다[8, 9, 10]고 하였다. 그들은 TiN이 상대제와 접촉운동

할 때 형성되는 TiO<sub>2</sub>는 TiN박막을 더욱 경하게 하여 더 낮은 마찰계수를 갖게 한다고 하였다.

그러나 선행연구[11]에서 TiN으로 코팅된 스틸볼과 코팅되지 않은 스틸디스크의 미끄럼운동 시 두 재료의 접촉면에 형성되는 산화막에 의해 원래의 TiN코팅의 마찰계수 보다 높은 값을 갖게 한다는 실험결과를 얻었다. 이것은 경질코팅의 접촉면에 형성되는 산화막에 대한 연구[8-10]와 다른 실험결과이므로 이에 대한 더 많은 연구가 있어야 한다는 필요성에 의해 다음과 같은 연구를 수행하게 되었다.

### 2. 실험장치 및 실험조건

#### 2-1. 미끄럼실험장치

본 연구에서는 범용의 ball-on-disk형 미끄럼실험기를 사용하였으며, 개략도는 Fig.1과 같다. 분동(deadweight)을 올려 볼시편과 디스크시편에 직접 가하여 접촉하중을 결정하였다. 마찰력은 로드셀을 사용하여 측정하였는데, 측정된 마찰력신호는 인디케이터를 통하여 아날로그/디지털 컨버터로 변환 후 1Hz로 샘플링하여 컴퓨터에 저장되었

다. 저장된 마찰력신호는 신호처리프로그램을 사용하여 마찰계수로 변환하였다.

## 2-2. 시편 및 실험조건

본 연구에서 사용한 세라믹코팅시편은 두께 750 $\mu\text{m}$ 인 실리콘 웨이퍼를 아크이온플레이팅법(arc ion plating method)을 이용하여 코팅두께 1 $\mu\text{m}$ 로 TiN코팅을 증착하여 제작되었다. 실리콘 웨이퍼를 코팅시편의 모재로 사용한 이유는 미끄럼 접촉면에 산화막이 형성되는 특성이 두 재료의 실접촉면적(real contact area)에 따라 산화막이 형성되는 속도 그리고 형성 특성 등이 많이 달라진다는 선행연구[11] 결과에 의해 기계적인 폴리싱에 의한 표면 가공법은 동일한 조도값을 갖는 시편을 가공하기에 많은 어려움이 있기 때문이다. 일반적으로 공업용 실리콘 웨이퍼는 CMP(chemical mechanical planarization) 공정에 의해 정밀 표면 가공이 이루어진다. 본 연구에서 사용된 실리콘 웨이퍼에 TiN 코팅을 증착한 후 AFM(atomic force microscopy)의 토포그래피 이미지(topographic image)를 이용하여 20회 측정 후 그 평균값을 측정한 결과 표면조도는 Ra 0.0002 $\mu\text{m}$ 이고, 오차범위는  $\pm 0.00001\mu\text{m}$ 이었다. 상대재는 지름이 10mm인 AISI 52100 베어링강 볼을 사용하였다.

미끄럼시험 시 속도와 접촉하중은 60rpm (0.03m/s), 1.0N으로 고정하여 실험하였다.

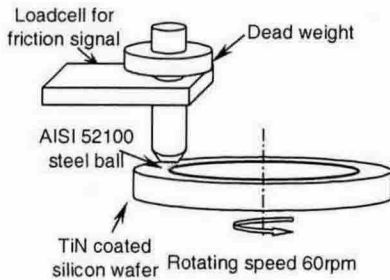


Fig.1 Schematic diagram of sliding tester.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 코팅되지 않은 시편과 TiN으로 코팅된 시편의 공기 중 그리고 질소분위기에서의 미끄럼시험

Fig.2는 코팅되지 않은 실리콘 웨이퍼와 TiN 코팅된 실리콘 웨이퍼를 상대재인 스틸볼을 이용하여 공기중에서 그리고 질소분위기에서 미끄럼시험 시 마찰신호이다. 모든 조건에서 초기 마

찰신호의 상승과 더불어 접촉회전수 400 이후 일정한 마찰계수값을 갖는 것을 볼 수 있다.

위의 네 가지 실험 조건에서 각각 미끄럼시험을 5회 수행 후 접촉회전수 400 이후 마찰계수의 평균값을 Fig.3과 같이 나타낼 수 있다.

코팅되지 않은 실리콘 웨이퍼와 스틸볼의 마찰계수는 관련연구[1-5]에서와 같이 미끄럼 접촉면에 산화막이 형성되는 공기중에서의 실험 시 산화막이 형성되지 않는 질소분위기의 실험과 비교하여

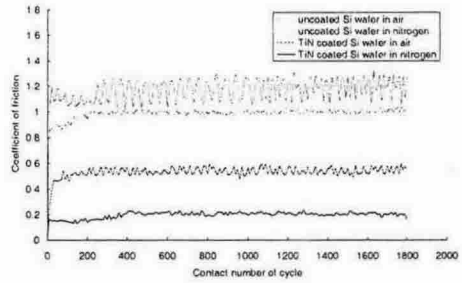


Fig.2 Coefficient of friction signal from the sliding tests in various test conditions.

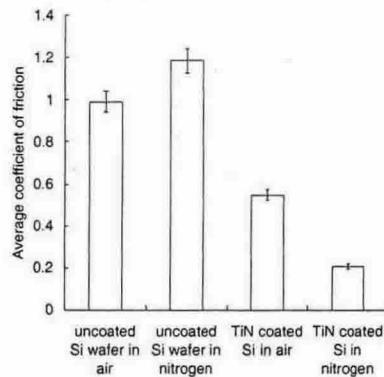


Fig.3 Average values of the steady state coefficient of friction in various test conditions.

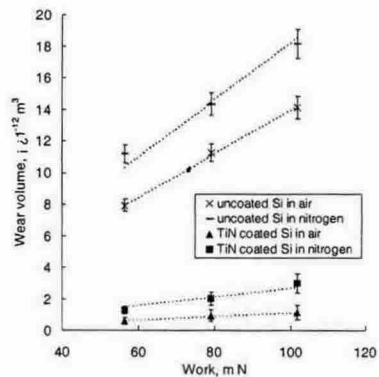


Fig.4 Wear volume as a function of work in various test conditions.

마찰계수 값이 약 0.2 정도 낮은 것을 볼 수 있다. TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 경우 코팅되지 않은 실리콘 웨이퍼와 비교하여 공기 중 그리고 질소분위기에서 모두 낮은 마찰계수 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 이는 TiN코팅, 즉 경질코팅의 마찰 특성이라 할 수 있다.

위의 각각의 실험 조건에서 wafer의 마멸트랙의 마멸량을 측정해 본 결과는 Fig.4와 같다.

코팅되지 않은 실리콘 웨이퍼의 공기중에서의 미끄럼마멸시험 시 마멸트랙에 형성된 산화막의 영향으로 마멸량이 질소분위기에서 보다 적은 것을 볼 수 있다. TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 경우도 공기중에서의 미끄럼마멸시험 시 마멸트랙에 형성된 산화막의 영향으로 마멸량이 질소분위기에서 보다 적은 것을 볼 수 있다. 그리고 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 마멸량은 코팅되지 않은 실리콘 웨이퍼 보다 1/6~1/11까지 적은 것을 관찰 할 수 있다. 이는 TiN 코팅의 마멸 저항성을 잘 나타낸다고 볼 수 있다.

### 3.2. 미끄럼마멸시험 후 SEM, EDX 분석

미끄럼마멸시험 후 각각의 시편을 SEM으로 관찰하고 EDX분석을 수행하여 마멸 형상 및 특성 관찰 그리고 표면의 성분분석을 수행하였다.

Fig.5는 코팅되지 않은 실리콘 웨이퍼를 질소분위기에서 미끄럼시험 시 접촉회전수 10과 1800에서 마멸트랙의 SEM 이미지이다.

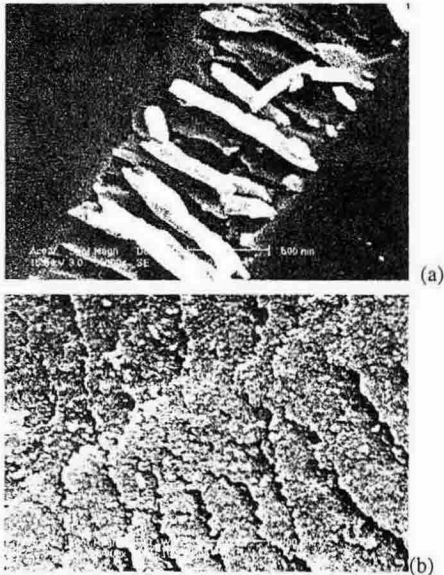


Fig.5 SEM micrographs of the wear tracks on uncoated silicon wafer generated during the sliding tests in nitrogen up to various contact number of cycles; (a) up to 10; (b) up to 1800.

미끄럼마멸시험 시 초기에 Fig.5 (a)와 같이 미세한 연삭마멸이 나타났으며 접촉회전수가 증가함에 따라 Fig.5 (b)와 같이 스틸볼에 의한 연삭마멸과 응착마멸이 심하게 발생한 것을 관찰할 수 있다.

Fig.6은 코팅되지 않은 실리콘 웨이퍼를 공기중에서 미끄럼시험 시 접촉회전수 400과 1800에서 마멸트랙의 SEM 이미지이다.

미끄럼마멸시험 시 초기에 Fig.6 (a)와 같이 미끄럼 초기부터 실리콘 웨이퍼 표면에 심한 응착마멸이 발생한 것을 볼 수 있다. 이러한 응착마멸은 미끄럼 접촉회전수가 증가함에 따라 Fig.6 (b)에서와 같이 실리콘 웨이퍼 표면에 Fe계열의 산화막이 형성된 것을 관찰 할 수 있다. 마멸트랙에 형성된 이러한 산화막에 의해 실리콘 웨이퍼는 마멸로부터 보호 받는다는 것을 관찰할 수 있다.

Fig.7은 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼를 각각 질소분위기와 공기중에서 미끄럼시험 시 접촉회전수 400과 1800에서 마멸트랙의 SEM 이미지이다.

Fig.7 (a)와 같이 질소분위기에서 미끄럼시험 시 마멸트랙은 미끄럼 초기부터 연삭마멸과 응착마멸이 동시에 발생한다는 것을 볼 수 있다. 그리고 Fig.7 (c)에서 보는 바와 같이 공기중에서 미끄럼시험 시 마멸트랙도 미끄럼 초기부터 연삭마멸과 응착마멸이 동시에 발생하는 것을 볼 수 있다. 미끄럼 초기에 Fig.7 (a)와 (c)를 비교해 보면 연삭 마멸은 질소분위기에서 실험한 마멸트랙이 더 심한 것을

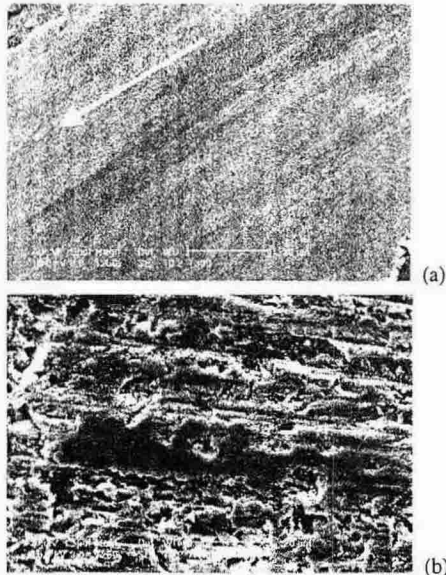


Fig.6 SEM micrographs of the wear tracks on uncoated silicon wafer generated during the sliding tests in air up to various contact number of cycles; (a) up to 400; (b) up to 1800.

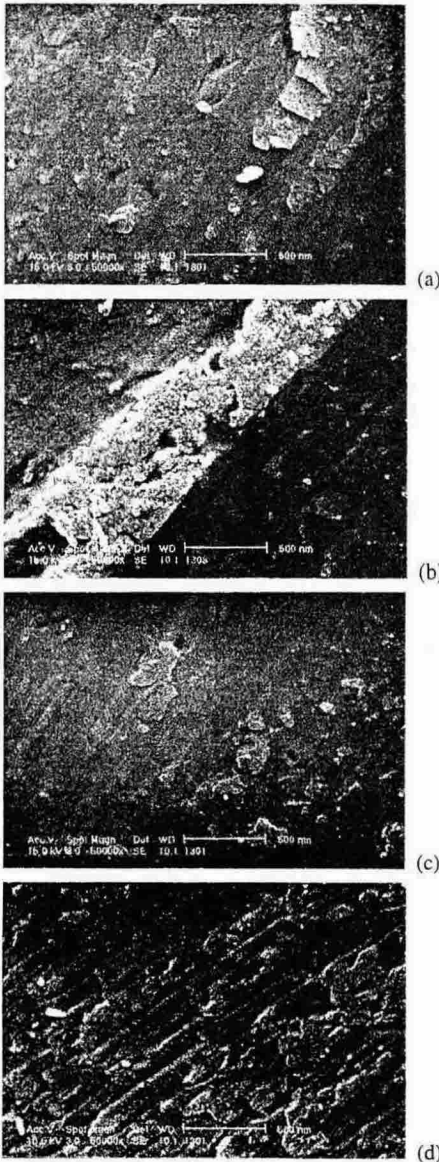


Fig.7 SEM micrographs of the wear tracks on TiN coated silicon wafer generated during the sliding tests up to various contact number of cycles; (a) in nitrogen up to 400; (b) in nitrogen up to 1800; (a) in air up to 400; (b) in air up to 1800.

관찰할 수 있다. 이는 미끄럼 접촉회전수가 증가할수록 Fig.7 (b)에서 볼 수 있듯이 Fig.7 (d)의 공기중에서 실험한 마멸트랙보다 연삭마멸이 더욱 심해지는 것을 관찰할 수 있다. 이와 달리 공기중에서 실험한 Fig.7 (d)의 마멸트랙에서는 응착마멸에 의한 산화막이 심하게 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이는 다음과 같이 각각의 마멸트랙을 EDX분석을 수행한 다음의 Fig.8에서도 확인 할 수 있다.

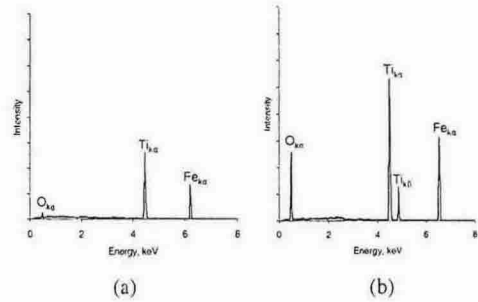


Fig.8 EDX analysis results of the wear tracks presented in Fig.7; (a) in nitrogen up to 1800; (b) in air up to 1800.

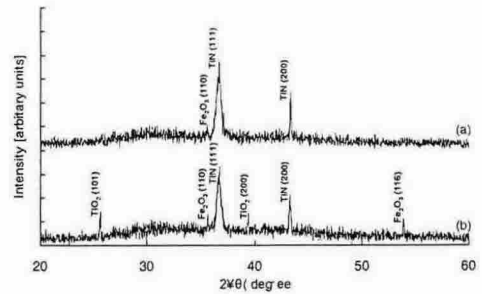


Fig.9 XRD spectra of the wear tracks of TiN coated silicon wafers tested in various test conditions; (a) in nitrogen; (b) in air.

Fig.8에서 Fe 원소의 상대적인 양은 공기중에서 실험한 마멸트랙에서 더 많이 검출되었다. 이는 선행연구[11]의 결과와 같이 산화막의 형성이 응착마멸과 밀접한 관련이 있는 것임을 뒷받침해 주고 있다.

### 3-3. 산화막의 결정상 분석을 위한 XRD분석

TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 마멸트랙상의 성분 변화를 관찰하기 위하여 두 가지 분위기 실험 후의 마멸트랙을 XRD분석으로 결정상을 Fig.9와 같이 관찰하였다.

Fig.9의 XRD 분석 결과를 살펴보면 웨이퍼에 증착된 TiN 코팅의 결정상이 TiN (111)과 (200)인 것을 관찰할 수 있다. Fig.9 (a)에서  $Fe_2O_3$  피크가 작게 관찰되나, 이는 질소분위기 실험 후 마멸트랙에 형성된 chemically reacted layer에 의한 영향으로 보이는데, 이를 제외한 마멸트랙에 어떠한 결정상도 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다. 이에 따라 SEM 이미지에서 관찰되었듯이 질소분위기에서 미끄럼마멸시험 시 주요 마멸 메커니즘은 연삭마멸이며, 산화막과 같은 결정상을 형성시키는 응착마멸은 상대적으로 적게 발생한 것을 알 수 있다. 공기중에서 실험 후 마멸트랙에 형성되는 결

정상은 Fig.9 (b)에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub> (101)과 (200) 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110)과 (116)이 주요 피크로 관찰되는 것을 관찰할 수 있다. 이전의 관련연구들은 이러한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>와 같은 산화막이 두 재료의 접촉표면에 저마찰 특성을 일으키는 것으로 보고하고 있다. 그러나 본 연구와 같이 TiN과 같은 경질코팅의 접촉면에 이러한 산화막이 형성될 때는 산화막이 형성되지 않는 접촉면 보다 상대적으로 고마찰을 유도하는 것을 볼 수 있다. 이는 경질코팅 고유의 저마찰 특성 보다 이러한 산화막은 상대적으로 고마찰 특성을 갖기 때문이다. 이러한 사실은 본 연구의 마지막 부분의 FFM에 의

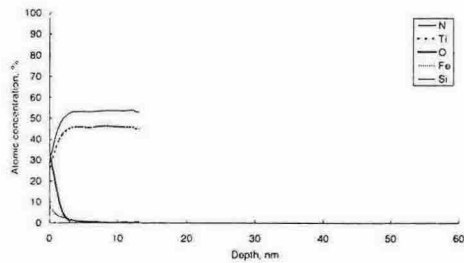


Fig.10 Auger depth-profile for the TiN coated silicon wafer

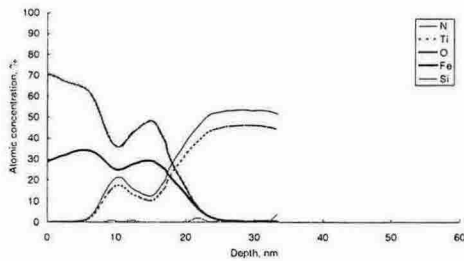


Fig.11 Auger depth-profile for the wear track of TiN coated silicon wafer tested in air up to 400 of contact number of cycles.

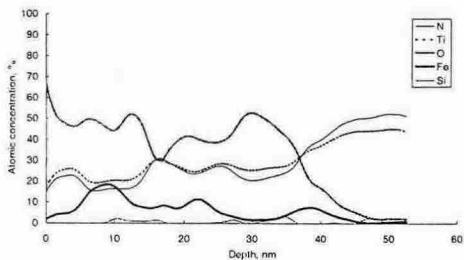


Fig.12 Auger depth-profile for the wear track of TiN coated silicon wafer tested in air up to 1800 of contact number of cycles.

한 마찰력 측정에서도 나타난다.

### 3-4. TiN coated Si wafer의 고마찰을 유도하는 산화막의 두께 측정을 위한 Auger 분석

TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼와 스틸볼의 미끄럼운동 시 상대적으로 고마찰을 유도하는 산화막의 두께를 측정하기 위하여 다음과 같이 Auger분석을 수행하였다.

Fig.10은 미끄럼운동 전의 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼를 Auger분석의 depth-profile을 수행한 것이다.

Fig.10에서 chemically reacted layer가 미끄럼실험을 수행하지 않은 TiN 코팅 시편의 표면에 형성되어 있는지의 여부는 관찰할 수 없는 것을 알 수 있다. Fig.10의 미끄럼실험 전의 TiN 코팅의 depth-profile을 이용하여 Fig.11과 12의 산화막의 두께 측정을 위한 기준으로 사용하였다.

Fig.11은 2.1절의 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 미끄럼마멸시험을 공기중에서 접촉회전수 400까지 수행한 후 Auger 분석을 수행한 것이다.

접촉회전수 400까지 TiN으로 코팅된 웨이퍼의 마멸트랙 표면에서 깊이 방향으로 약 17nm 두께의 산화막이 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 산화막은 표면에서 약 5nm까지 Fe 계열의 산화막이 형성되어 있으며 표면으로부터 5nm부터 17nm까지는 Fe와 Ti 계열의 산화막이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 미끄럼 접촉회전수 400까지 표면에서 Ti 성분이 관찰되지 않은 것은 접촉회전수 400에서 관찰한 SEM 이미지에서 나타났듯이 미끄럼 초기에 스틸볼에 의한 연삭마멸에 의해 TiN 코팅이 표면손상 과정을 거친 후 Ti와 Fe 계열의 산화막이 형성되고 그 이후에 스틸볼에서 TiN 코팅면으로의 용착마멸에 의한 Fe 계열의 산화막이 형성된 것이라 할 수 있다.

Fig.12는 2.1절의 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 미끄럼마멸시험을 공기중에서 접촉회전수 1800까지 수행한 후 Auger 분석을 수행한 것이다.

접촉회전수 1800까지 TiN coated Si wafer 표면에서 깊이 방향으로 약 38nm 두께의 산화막이 형성된 것을 볼 수 있다. 접촉회전수 400까지 실험한 후 분석 결과와 다르게 표면에서부터 Ti 성분이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이는 접촉회전수가 증가함에 따라 마멸트랙 넓이의 증가와 함께 깊이 방향으로의 마멸이 증가하였기 때문이다.

이상의 Auger 분석결과 공기중에서 미끄럼마멸시험 시 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 마멸트랙에 형성되는 산화막은 TiN 코팅의 두께(1 $\mu$ m)와 비교하여 상당히 얇은 두께(38nm)로 형성되나 스틸볼과의 마멸시험 시 두 재료의 마찰 및 마멸

특성에 미치는 영향은 상당히 큰 것으로 나타났다.

### 3-5. Multi-mode SPA을 이용한 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 토포그래피 이미지 분석과 마이크로 스케일 마찰력 이미지 분석

본 실험은 Seiko SPA-300HV system을 사용하였고 모든 이미지는 SI-AF01 팁 (silicon tip)을 사용하여 진공 중에서 접촉모드(contact mode)에서 측정되었다. 그리고 마찰력 이미지(frictional force image)는 토포그래피 이미지와 동시에 측정하였으며, 실리콘 캔틸레버(silicon cantilever) 축과 수직한 방향으로 실리콘 팁의 스케닝에 의해 측정되었다.

Fig.13와 14는 각각 질소분위기와 공기중에서 접촉회전수 1800까지 미끄럼마멸시험 후 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 마멸트랙을 토포그래피 이미지와 마찰력 이미지를 관찰한 것이다.

3.2절의 SEM 이미지와 유사한 마멸트랙이 관찰되는 것을 볼 수 있다. Fig.13에서 보는 바와 같이 질소분위기에서 실험한 마멸트랙에서는 연삭마멸에 의한 표면 형상이 관찰되었고, Fig.14의 공기

중에서 실험한 마멸트랙에서는 응착마멸에 의한 표면 형상이 관찰되었다. 그리고 각각의 마찰력 이미지 Fig.13 (c)와 Fig.14 (c)에서 볼 수 있듯이 실리콘 팁을 이용한 마이크로 스케일 마찰력에서 산화막이 존재하는 공기중에서 실험한 마멸트랙 (Fig.14 (c))의 표면이 질소분위기에서 실험한 마멸트랙의 표면보다 수 십배 큰 것으로 관찰되었다. 이상의 실험결과에서와 같이 TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 마멸트랙에 형성되는 산화막은 마이크로 스케일과 마이크로 스케일에서 모두 산화막이 형성되지 않은 TiN코팅 표면보다 상대적으로 큰 마찰력을 유발하는 것을 볼 수 있다.

## 4. 결론

TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼와 스틸볼의 미끄럼마멸시험 시 TiN코팅의 마멸 트랙에 형성되는 산화막에 의해 두 재료의 마찰 및 마멸특성에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

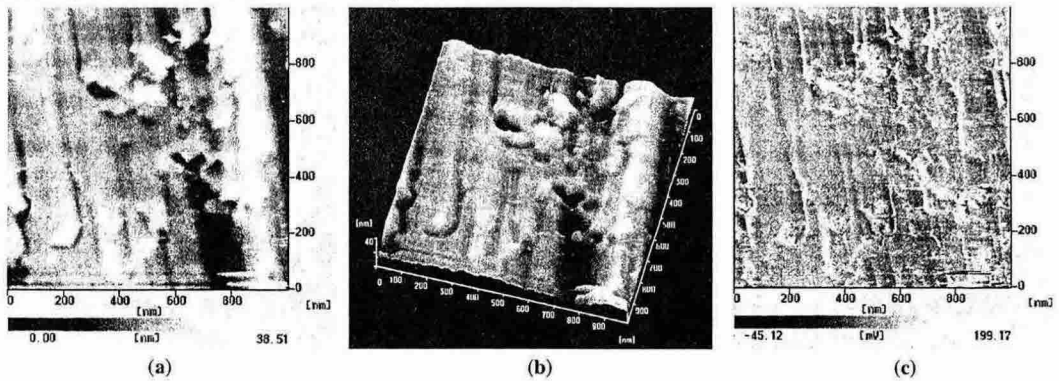


Fig.13 Topographic images and frictional force image of the wear track of TiN coated silicon wafer tested in nitrogen; (a) topographic image in 2D; (b) topographic image in 3D, (c) frictional force image in 2D.

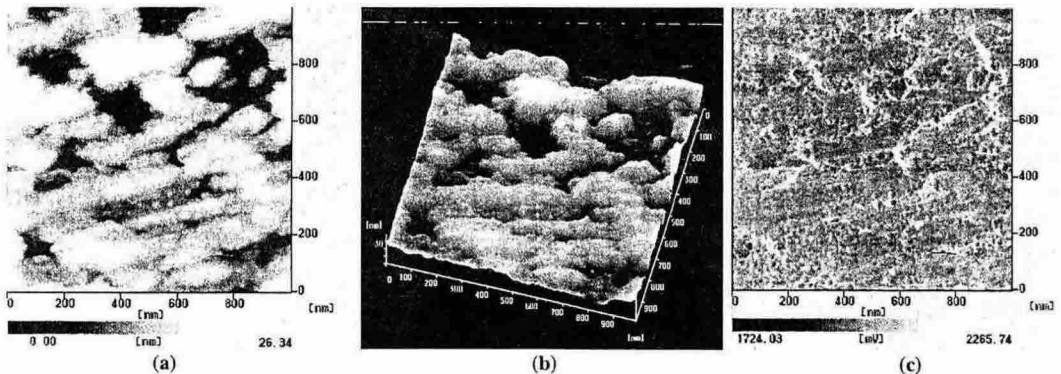


Fig.14 Topographic images and frictional force image of the wear track of TiN coated silicon wafer tested in air; (a) topographic image in 2D; (b) topographic image in 3D, (c) frictional force image in 2D.

1) TiN으로 코팅된 실리콘 웨이퍼는 접촉면에 형성된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 산화막에 의하여 상대적으로 고마찰이 유도된다.

2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>와 같은 산화막은 TiN코팅과 스틸 볼의 접촉 시 마멸 저항성을 증가시켜 주어 마멸량을 적게 한다.

3) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>와 같은 산화막은 TiN코팅 두께와 비교하여 얇은 두께로 형성되지만 두 재료의 미끄럼접촉시 마찰 및 마멸 특성에 큰 영향을 미친다.

## 후 기

이 연구는 한국과학기술원 지정 산업설비안전성 평가연구센터의 연구비와 2001년 성균관대학교 삼성학술연구비의 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- [1] G.W. Stachowiak and A.W. Batchelor, Engineering Tribology, Elsevier, Amsterdam, pp.643-647, 1993
- [2] A.R. Riahi and A.T. Alpas, Wear, Vol. 251, pp.1396-1407, 2001
- [3] S. Wilson and A.T. Alpas, Wear, Vol. 245, pp.223-229, 2000
- [4] J.F Archard and W. Hirst, Proc. Roy. Soc., London, Series A, Vol. 236, pp.397-410, 1956
- [5] A. Ohnuki, JSLTE Transactions, Vol. 28, pp.53-56, 1983
- [6] K. Holmberg and A. Matthews, Coatings Tribology, Elsevier, 1994
- [7] K. Kato, Wear, Vol. 241, pp.151-157, 2000
- [8] M. Woydt, A. Skopp, K.H. Habig, Wear, Vol. 148, pp.327-332, 1991
- [9] J.F. Lin, M.H. Liu and J.D. Wu, Wear, Vol. 198, pp.7-14, 1996
- [10] Y.M Zhou, R. Asaki, K.Higashi, W.H. Soe and R. Yamamoto, Surface and Coatings Technology, Vol. 130, pp.9-14, 2000
- [11] 조정우, 이영제, Journal of the KSTLE, Vol. 17, No. 6, pp.459-466, 200