

## 화학증착된 TiN 박막의 구조적 특성 및 결합력에 관한 연구

李 敏 變 · 李 性 來 · 白 璧 鉉

고려대학교 공과대학 금속공학과

### Structural Characteristics and Adhesion of Chemically Vapor Deposited TiN Films on Stainless Steels

Min-Sub Lee, Seong Rae Lee and Young Hyun Paik

Dept. of Metallurgical Engineering

Korea University, Seoul, Korea 136-701

The structural characteristics and adhesion of chemically vapor deposited TiN film on stainless steels have been investigated as functions of deposition temperature, surface roughness of substrate, and types of substrates.

The grain size and the lattice parameter of TiN film decreased with decreasing roughness of substrates. The (200) preferred orientation was developed dominantly and the lattice parameter decreased as temperature increased regardless of the surface roughness and types of the substrates used. The surface morphology of TiN film changed from bushed crystal to a plate and then to pyramidal dense crystals with an increase in the deposition temperature.

The adhesion of TiN films increased with coating thickness and decreased with surface roughness in general. The calculations using a Benjamin & Weaver's and a Laguier's model have been compared. Maximum values of adhesion energy calculated using Laguier's model were  $W_{304} = 336 \text{ Jm}^{-2}$ ,  $W_{410} = 113 \text{ Jm}^{-2}$ , and  $W_{430} = 107 \text{ Jm}^{-2}$

## 1. 서 론

TiN을 내마모성이 요구되는 보호피막으로 사용할 때 효율성은 소지와 증착막간의 결합력(adhesion)에 의하여 결정된다. 결합력 측정방법 중에서 가장 널리 쓰이는 것이 Scratch 시험이다. Scratch 시험은 하중이 가해진 구형의 침(Stylus)으로 증착막을 긁는데 증착막이 명확한 Scratch Channel을 남기며

박막의 분리가 일어날 때까지 하중을 증가시키는 방법으로 박막의 분리가 일어날 순간의 수직하중을 임계하중(Critical Load)이라 하며 이것으로 결합력을 비교한다.

본 연구에서는 증착온도, 기판의 표면조도 및 종류에 따르는 TiN박막의 조직 및 경도의 변화와 결합력과의 관계를 분석하는데 그 근본 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2-1 소지의 준비 및 증착조건

실험에 사용한 소지는 304, 410, 430 스테인레스강이며 열적응력에 의한 기판의 변형을 최소화하기 위해 15×15×0.7 mm의 크기로 준비하였다. 각 소지는 증착하기 전에 emerypaper 400, 800, 1200 및 연마천을 사용하여 원하는 표면조도를 얻은 후 acetic acid (50%), 증류수, 에탄올로 초음파 세척하여 불순물을 제거하였다. 본 실험에 사용한 증착장치는 지난 연구<sup>(1)</sup>에서 상세히 보고하였다. 증착조건은 Table. 1에 나타내었으며, 이 조건은 지난 연구에서 찾은 최적조건에 맞추어 온도만을 변수로 하였다. 표면조도는 Talysurf 6 Model 표면조도기로 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

Table 1. Deposition conditions

Time	2hrs
Total Flow Rate	H <sub>2</sub> 600ml/min, N <sub>2</sub> 600ml/min
Partial press. TiCl <sub>4</sub>	0.116 atm.
Partial press. H <sub>2</sub>	0.476 atm.
Deposition Temperature	1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C
Surface Roughness	0.059, 0.031, 0.025 μm
Substrate	AISI 304, 410, 430

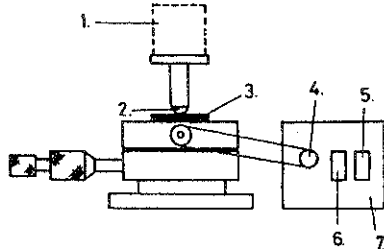


Fig. 1 Schematic diagram of the scratch tester.

- 1) weight
- 2) diamond indenter
- 3) sample
- 4) deaccelerating motor
- 5) motor switch
- 6) forward/backward switch
- 7) motor control box

### 2-2 증착막의 특성분석 및 결합력 분석

증착된 TiN박막의 표면조직, 경도, 집합조직계수, 격자상수, 입자크기등을 관찰, 측정 및 계산하였으며 구체적인 방법은 지난 연구<sup>(1)</sup>와 동일하다. 증착막의 결합력측정은 Fig. 1에 나타낸 Scratch Tester로 각 조건에서 피복된 증착막의 결합력을 Benjamin & Weaver 모델과 Laugier 모델을 사용하여 계산하였다.

Benjamin과 Weaver<sup>(2,3)</sup>는 피복층과 소지의 계면에서는 미끄러지는 침에 의해 전단 응력을 받는다는 가정하에 임계하중(Lc)을 계면에서의 결합강도(Adhesive Strength)의 값으로 나타내었다.

결합력 F는

$$F = \left( \frac{K \cdot Lc \cdot H}{\pi \cdot R^2} \right)^{1/2} (a \cdot R) \dots \dots \dots (1)$$

이다. 여기서 F : 결합력

Lc : 임계하중

H : 소지의 경도

R : Stylus반경

a : Half-width Scratch Channel

K : 0.2와 1.0 사이에 있는 상수이다.

Laugier<sup>(4,5)</sup>는 Stylus와 피복층 사이의 마찰을 중요한 인자로 하여 Benjamin과 Weaver 모델을 발전시켰다.

피복층의 결합력 W는

$$W = \frac{\sigma^2}{2E} \cdot h \dots \dots \dots (2)$$

여기서 h : 피복층의 두께

E : 피복층의 탄성계수

σ : indenter앞의 피복층의 압축응력

이다. 그리고 indenter앞의 압축응력 σ는 indenter에 부과된 수직응력(σ<sub>appl</sub>)과 내부응력(σ<sub>int</sub>)의 합으로 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma = \sigma_{appl} + \sigma_{int} \dots \dots \dots (3)$$

압축응력 σ<sub>appl</sub>는 다음 식으로 나타낸다.

$$\sigma_{appl} = \frac{P}{2\mu a^2} \cdot \left[ (4 + \nu_1) \cdot \frac{3\pi f}{8} (1 - 2\nu_1) \right] \dots \dots \dots (4)$$

여기에서 a는 Hertz 접촉반지름<sup>(6)</sup>이며 다음과 같다.

$$a^3 = \frac{3}{4} \cdot P \cdot R \cdot \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \dots\dots\dots (5)$$

여기서 P : indenter에 작용하는 수직하중  
 E : indenter의 곡률 반지름  
 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> : 피복층과 indenter의 탄성계수  
 ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub> : 피복층과 indenter의 Poisson's ratio  
 f : indenter와 피복층 사이의 마찰계수이다.

또 σ<sub>im</sub>은 피복층의 내부응력이다.

사용한 Diamond Indenter의 Tip 반경은 2.2mm이며 Scratch Tester의 속도는 10mm/min로 하였다. 피복층의 제거 여부는 주사전자현미경(SEM, EPMA), 광학현미경으로 확인하였다. TiN 및 Diamond의 탄성계수는 640<sup>(7)</sup> 및 1,160 GPa, 마찰계수는 0.15,<sup>(8)</sup> Poisson's ratio는 0.25로 계산하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1 TiN피막의 구조분석

AISI 304소지의 표면조도에 따르는 증착온도가 격자상수, 입자크기에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 증착온도가 증가함에 따라 격자상수의 값은 표준분말의 값(4.240Å)에 근접하였고 입자크기는 증가하였다. 그리고 같은 온도에서 증착시켰을 경우 기판 표면조도가 낮을수록 격자상수와 입자크기는 작았다. 410과 430소지의 경우도 304와 동일한 경향을 보였다. 소지에 박막을 피복하면 상당한 응력이 존재한다는 것은 잘 알려진 사실이며 이 응력의 발생원은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 열팽창계수 차이에 의한 열응력과 박막이 성장하면서 증착방법의 특성에 따르는 여러 형태의 격자결함에 의해 유발된 성장응력으로 나눌 수 있다. 화학증착방법에 의해 피복된 TiN의 경우에도 상당한 인장응력이 존재하며, 이는 격자변형을 유발한다. 입자크기와 격자상수는 온도에 따라 서로 상반되는 경향을 보이며 입자크기와 증착후 증착층에 존재하는 변형과의 관계는 지난 연구에서는 보고한

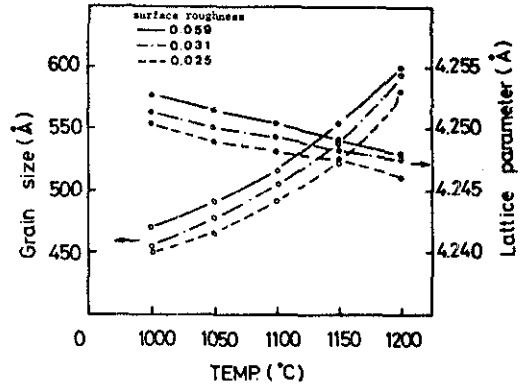


Fig. 2 Lattice parameter and grain size variation of the TiN films as functions of the deposition temperature and the surface roughness of the substrate.

바와 같이 입계 이완모델을 따른다. 즉, 박막에 존재하는 변형량은 결정립의 크기에 반비례한다. 따라서 소지와 열팽창계수 차이와 다른 내부인자들에 의한 변형량의 값은 결정립이 미세할수록 커지게 되며 이 변형량에 따라 격자상수의 증감폭이 결정되는데 변형량이 양(+)의 값을 갖기 때문에 결정립이 미세할수록 격자상수의 증가가 나타난다. 표면조도가 낮을수록 같은 온도에서의 입자크기는 작았는데 이와같은 이유는 표면조도가 낮을수록 핵발생 가능한 자리수가 증가함으로써 최종 증착막의 조직이 치밀해지기 때문이다.

일반적으로 기체상 상태에서 성장한 증착막에서는 증착면에서 우선방위가 관찰되며 증착막의 우선방위는 박막의 제조방법이나 성장조건에 따라 여러가지 상이한 우선방위가 보고되고 있다. 본 실험에서의 우선방위 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소지의 종류나 표면조도에 상관없이 온도가 증가함에 따라 (200)으로 우선방위를 나타내었다. 이와같이 (200)면이 우선방위로 나타나는 이유는 다른 PVD에 비해 CVD는 고온평형반응에 의한 증착이기 때문에 (200)면이 B<sub>1</sub>(NaCl)구조인 TiN에서 에너지가 가장 낮은 면이어서 (200)면으로 입자들이 발달해 나가기 때문이다.

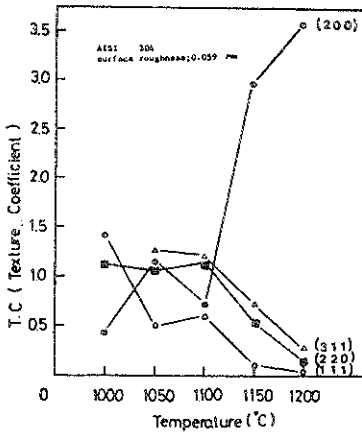
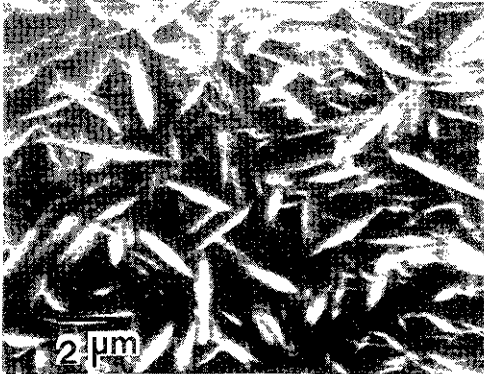


Fig. 3 The T.C. of TiN films as a function of the deposition temperature.

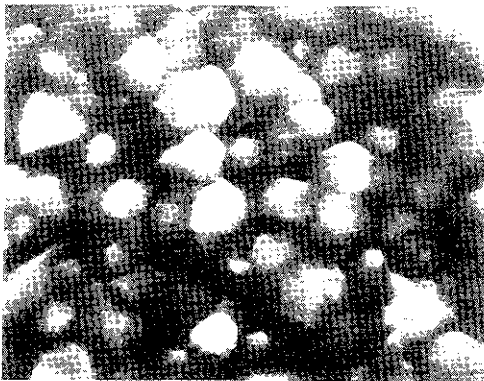
증착온도의 변화에 따른 표면조직사진을 Photo. 1에 나타내었다. 1000°C에서 침상의 조적을 나타내고 있으며 온도가 증가함에 따라 점차 dome의 형태로 발달한 후 1200°C에서는 입방 또는 다이아몬드 형태의 치밀한 결정물의 성장이 나타난다. 증착온도가 비교적 낮은 경우 핵생성 속도는 크므로 표면에 흡착된 TiN분자들의 이동도가 비교적 느리게 되고 표면반응이 율속<sup>1)</sup>하므로 성장속도가 느리게 된다. 따라서 얇고 미세한 침상조적으로 되며 온도가 상승하면 반대로 흡착된 TiN분자들의 이동도가 증가하여 점차 dome의 형태로 발달하게 된다. 물질이동이 율속인 온도영역(1050°C) 이상에서는 표면에서 TiN 형성이 용이하게 되고 한편 이동도가 매우 크



a) 1000°C



b) 1050°C

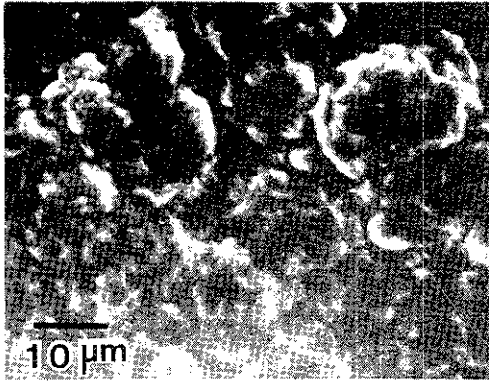


c) 1150°C



d) 1200°C

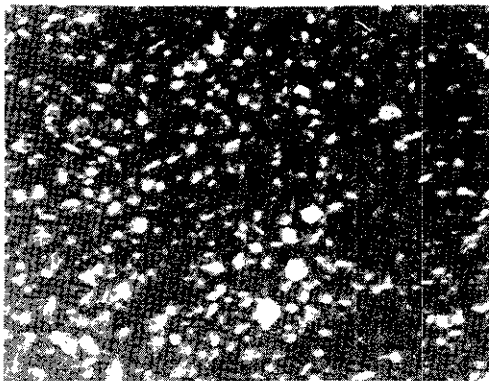
Photo 1. Surface micrographs of the TiN films deposited at the various temperatures.



a) 0.059 μm



b) 0.031 μm



c) 0.025 μm

Photo 2. Surface micrographs of the TiN films deposited as a function of the roughness of 304 steel substrate.

게 되어 이들 침상의 결정들이 뭉쳐져서 표면에너지를 최소화하기 위해 입방형이나 삼각형 형태의 입자를 만들게 되어 치밀한 구조를 갖게 된다.

표면조도의 변화에 따른 표면조직을 Photo. 2 에 나타내었다. 표면조도가 낮을수록 입자크기는 감소하였다. 피복층은 온도 조성등 증착변수 뿐만 아니라 소지의 표면상태에 의해서도 영향을 받는다. 본 실험에서 X-ray line broadening의 결과로부터 구한 입자크기 (Fig. 2)와 SEM으로 관찰한 particle size (Photo. 2)를 비교한 결과 입자크기가 증가하면 particle size는 증가하였고, 입자크기가 감소하면 particle size는 감소하였다. 그러므로 표면조도가 낮을수록 핵발생 자리수가 많기 때문에 입자가 작아진다고 사료된다.

TiN의 표면조직은 소지금속의 종류에 크게 영향을 받지 않았으며 낮은 온도에서는 침상, 온도가 증가함에 따라 점차 dome의 형태로 발달하여 최종적으로 입방체 또는 다이아몬드 형태의 치밀한 결정조직으로 성장하였다. Cheng<sup>(14)</sup> 등의 보고에 의하면 TiN의 특징적인 형태는 온도에 의해 결정되며 조성은 2차성장 모양을 결정한다고 주장하였다.

증착온도의 변화에 따른 미소경도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 AISI 304스테인리스강의

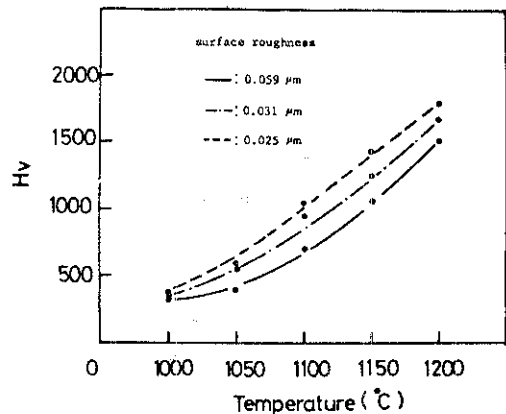


Fig. 4 Microhardness of TiN films as functions of the deposition temperature and the roughness of the substrate.

경우 표면조도가 0.059 $\mu\text{m}$ 일때 최고경도값은 1500 Hv, 0.031 $\mu\text{m}$ 일때 1700Hv, 0.025 $\mu\text{m}$ 일때 1800Hv 인 값을 나타내었다. AISI430스테인리스강의 경우 표면조도가 0.059 $\mu\text{m}$ 일때 1600Hv, 0.031 $\mu\text{m}$ 일때 1740 Hv, 0.025 $\mu\text{m}$ 일때 1800Hv인 최고경도값을 나타내었다.

이와같이 표면조도가 낮아짐에 따라 경도값이 증가하는 이유는 Fig. 2와 Photo. 2에 나타내었듯이 일정한 온도에서 표면조도가 낮은것이 미세하여 조밀하고, 격자상수가 표준격자 상수에 근접하여 격자 변형이 작았기 때문이며 온도가 증가함에 따라 경도가 증가하는 이유는 증착막의 두께 및 조직의 치밀성이 증가하고 집합조직이 발달하며, lattice perfection을 증가시켜 Peierls stress를 일으키며 입계들이 강화현상을 일으키서 경도는 증가하였다고 사료된다. 이것은 Hibbs<sup>(15)</sup> 등이 magnetron sputtering에 의해 스테인리스강에 TiN을 증착시켰을 때의 실험결과와 잘 일치하고 있다.

소지별로 경도값을 비교하면 TiN의 미소경도값은 다같이 높았으며 (1500~2000Hv) 그 중에서도 AISI 410 스테인리스강에 증착시킨 것의 경도가 제일 높았으며 AISI430과 AISI304 스테인리스강에서는 큰 차이가 없었다. 이와같은 이유는 입자크기가 AISI 410스테인리스강이 가장 작고, 소지금속의 경도가 가장 높으며 AISI430과 AISI304스테인리스강에서는 큰 차이가 없기 때문이다.

### 3-2 TiN피막의 결합력 분석

AISI304기판을 사용하였을 때의 임계하중과 피복 두께와의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

증착온도가 증가함에 따라, 즉 두께가 증가함에 따라 임계하중의 값은 증가하였다. 같은 파괴전단 변형을 얻기 위해서는 피복층이 두꺼운 경우에 더 많은 표면에서의 수평변위(displacement)가 요구된다. 그런데 stylus가 평면일 경우에 피복층-소지 계면간에는 수평변위가 일어나지 않는다. 그러나 stylus tip을 구형으로 만들었기 때문에 stylus의 하

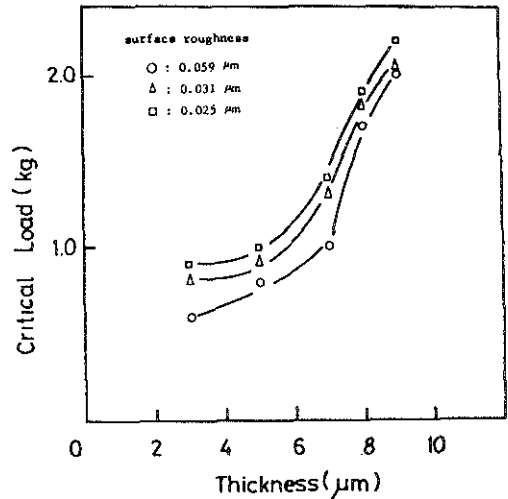


Fig. 5 Critical loads for adhesion loss for the TiN coatings on 304 stainless steel as functions of coating thickness and surface roughness of substrate.

중이 높을수록 stylus가 증착층에 깊게 들어가게 되므로 변위가 증가하게 된다.

표면조도가 낮을수록 임계하중값이 증가하였으며 이는 Fig. 2에서 보았듯이 표면조도가 낮은 것이 작은 입자크기와 치밀한 조직을 갖기 때문이다. Ranthawa<sup>(16)</sup>는 표면조도가 높으면 계면에서의 마찰을 증가시켜 마찰열을 일으키며 파괴가 먼저 일어난다고 보고하였으며, Valli<sup>(17)</sup>에 의하면 표면조도는 결합력에 영향을 미치는데 신뢰성있는 데이터를 얻기 위해서는 0.25 $\mu\text{m}$ 보다 작아야 된다고 보고하였다. Fig. 6은 피복층의 두께에 따르는 임계하중값의 변화로서 거의 직선적으로 증가하고 있다. 기판으로 사용한 스테인레스의 종류에는 큰 영향을 받지 않고 있다. 일반적으로 강을 기판으로 할 경우상당한 두께까지 임계하중없이 증가를 하나 초경재료와 같은 매우 경한 재료를 기판으로 할 경우에는 임계하중값이 두께는 크게 의존하지 않는것으로 보고되고 있다.<sup>(18)</sup>

Scratch실험결과로 얻은 임계하중값으로부터 Static 및 Dynamic 모델을 이용하여 계산된 두께에 대한 변화 및 표면조도의 영향을 Fig. 7, 8, 9에 각각 나타

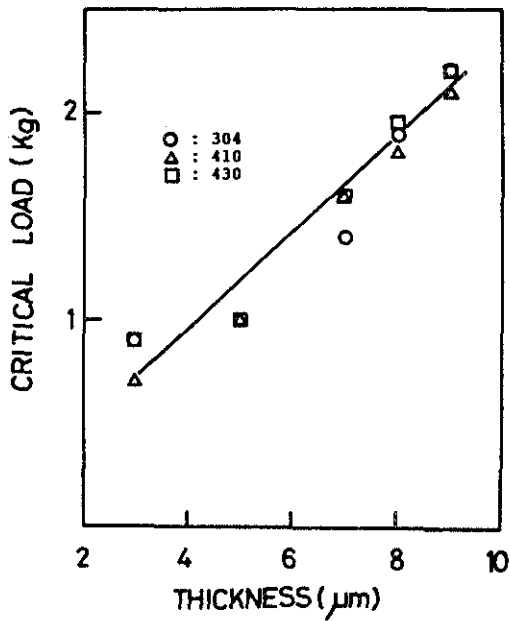


Fig. 6 Critical loads for adhesion loss for the TiN films as functions of coating thickness and types of substrate.

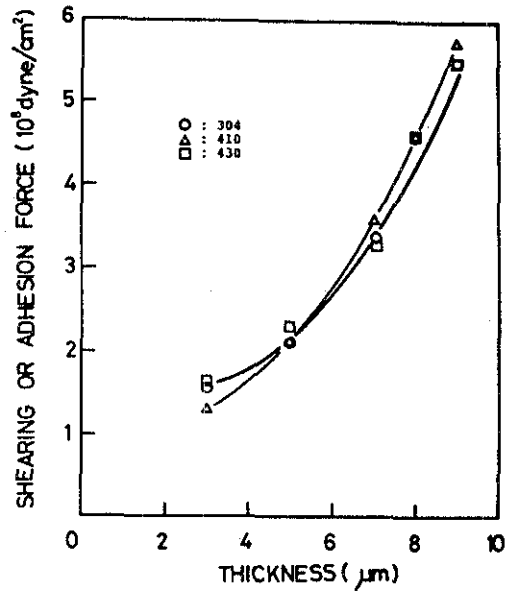


Fig. 7 Adhesion force for the TiN films as functions of film thickness and types of substrate.

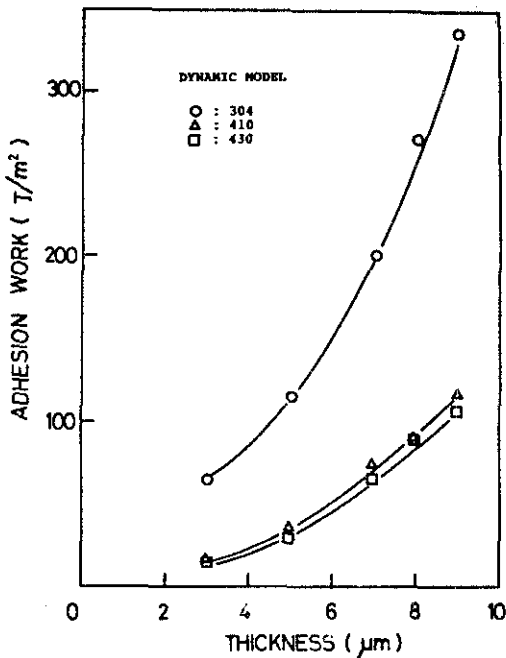


Fig. 8 Adhesion works for the TiN films as functions of film thickness and types of substrate.

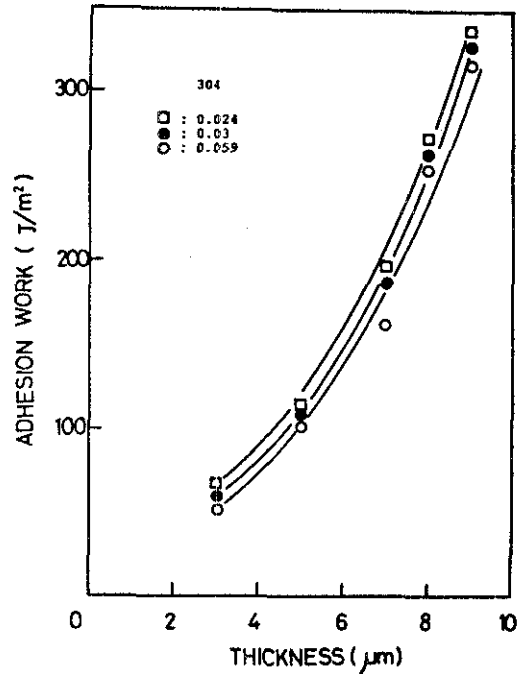


Fig. 9 Adhesion works for the TiN films as functions of film thickness and surface roughness of AISI304 substrate.

내었다.

피복층의 두께가 증가함에 따라서 결합력의 값은 증가하였고 표면조도가 낮을수록 결합력의 값은 증가하였다. 피복층의 두께가 증가하면 임계하중의 값이 증가하고 (Fig. 5) 같은 파괴전단변형을 얻기 위하여는 피복층이 두꺼운 경우에 더 많은 표면에서의 수평변위가 요구되므로 결합력이 증가한다. 표면조도가 높으면 계면에서의 마찰을 증가시켜 표면조도가 낮은 것보다 파괴가 먼저 일어나게 되며 표면조도가 낮은 것이 치밀한 조직을 갖기 때문이다.(Fig. 2 photo2) Static 모델 (Eq. 1)로 구한 결합력의 값은 소지의 종류에 거의 영향을 받지않으나 그중에서 410강의 경우가 가장 크게 나타났으며 이와같은 이유는 Static 모델의 결합력의 값은 소지의 경도값의 함수이기 때문에 소지금속의 경도를 비교하여 보면 410강이 320Hv, 304강이 240Hv, 430강이 160Hv이므로 소지금속의 경도가 가장 높은 410강이 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 dynamic 모델로 (Eq. 2) 구한 결합력의 값은 static 모델값과는 다르게 304강이 가장 높은 값을 나타내었고 소지의 종류에 크게 영향을 받으며 430, 410강의 순서로 감소하였다. Eq. 3에서 내부응력  $\sigma_{int}$ 은 소지와 피복층 사이의 열팽창계수 차이로 인한 열응력과 같다고 가정하고 다음식에 의해 계산하였다.

$$\sigma_{thermal} = \frac{E \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu} \quad (6)$$

여기서  $\Delta\alpha$ 는 소지와 피복층 사이의 열팽창계수 차이이고,  $\Delta T$ 는 피복층의 온도와 상온과의 온도차이다. 304, 410, 430 및 TiN의 열팽창계수는 각각 10.4, 7.6, 7.3 및  $9.3 \times 10^{-6} / ^\circ K$ 이다. 그러므로 304스테인리스강의 열응력 즉 내부응력은 압축(+) 응력으로 작용하고 410 및 430강의 경우는 모두 인장(-) 응력으로 작용한다. 그러므로 304기판의 경우가 다른 스테인리스강보다 indenter 앞의 압축응력이 크게 작용하게 되어 결합력이 크게 나타났다.

Laugier 모델은 Benjamin과 Weaver 모델에서 고려치 않은 피복층과 indenter간의 마찰계수를 고려함으로써 개선되긴 하였으나 Laugier 모델 자체가

소지와 피복층이 다 같이 경한 재료를 바탕으로 탄성변형에 근거를 둔 이론이다. 그러나 본 연구에서 사용한 소지금속의 경도가 크지 않으므로 Scratch Test중 소지금속이 소성변형을 전혀 일으키지 않는다고 볼수 없으므로 이에 의한 오차가 있으리라 본다. 또한 소지의 온도가 증가함에 따라서 강의 표면에 있는 철의 산화물인  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ 가 Cr의 존재로 인하여 TiN과 같은 결정구조인  $FeO$ (NaCl 구조,  $a_{FeO} = 4.31 \text{ \AA}$ )로 환원되어 결합력을 증가시킨다. <sup>19)</sup> 박막의 산화층에 있는 Cr의 양이 강의 내부에 있는 합금원소들의 확산을 조절하며 소지와 박막 사이에 구조적인 일치가 좋을수록 결합력이 증가하므로 Cr의 존재량이 410 및 430강 보다 304강에 상대적으로 많기 때문에 결합력이 높게 나타난 것으로 해석된다.

#### 4. 결 론

화학증착법을 사용하여 TiN을 스테인리스강에 증착시켜 격자상수, 입자크기, 우선방위, 표면조직, 결합력을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판의 표면조도가 작을수록 입자크기와 격자상수가 작았으며 경도는 증가하였다. 입자크기와 격자상수와와의 관계는 입제이완 모델로써 설명하였다.

2. TiN피막의 우선방위는 기판의 종류, 표면조도에 상관없이 증착온도가 증가함에 따라 (200) 면으로 발달되었고 격자변형이 감소하였으며 표면조직은 침상에서 다이아몬드 형태의 치밀한 조직으로 발달하여 경도가 증가되었다.

3. Scratch Test 결과, 결합력은 TiN 피막의 두께가 증가하고 조직이 치밀하며 기판의 표면조도가 낮을수록 증가하였다. Laugier 모델의 결합력의 최고값은 304 스테인리스강의 경우  $336 \text{ Jm}^{-2}$  410 및 430 강 경우 113 및  $107 \text{ Jm}^{-2}$ 로 얻었다. Benjamin & Weaver 모델의 값은 기판의 종류에 크게 영향을 받지 않으며, 최고 약  $5.5 \times 10^8 \text{ dync/cm}^2$  값으로 나타났다.



## 5. 후 기

본 연구의 일부는 교수특별연구비에 의해 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. J. H. Shin, S. R. Lee, and Y. H. Paik, J. of Metal Finishing Soc. of Korea, **20**(1987)106
2. P. Benjamin and C. Weaver, Proc. Royal Soc. London, **A254** (1960)163
3. P. Benjamin and C. Weaver, Proc. Royal Soc. London, **A254** (1960)
4. M. T. Laugier, Thin Solid Films, **76**(1981)289
5. M. T. Laugier, Thin Solid Films, **117**(1984)243
6. S. Timoshenko and J. N. Goodier, Theory of Elasticity, McGraw-Hill, New York, 1951
7. E. Torok and A. J. Perry, Thin Solid Films, **153**(1987)37
8. J. Valli, J. M. Molarius, and A. S. Korhonen, Thin Solid Films, **154**(1987)351
9. R. W. Hoffmann, Thin Solid Films, **34**(1976)18185
10. F. A. Doljack and R. W. Hoffmann, Thin Solid Films, **12**(1972)71
11. M. Kobayashi and Y. Doi, Thin Solid Films, **54**(1978)67
12. H. M. Gabriel and K. H. Kloos, Thid Films, **118** (1984)243
13. G. J. Wolfe, C. J. Petrosky and D. T. Quinto, J. Voc. Sci. Tech., **A4**(1986)2747
14. Duen-Jen Chngng, Wen-Pin Sun, and Min-Hsiung Thin Solid Films, **146**(1987)115
15. M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, and U. Helmersson, Thin Solid Films, **122** (1984)115
16. H. Randhawa, J. Vac. Sci. Tech., **A6**(1986)2755
17. J. Valli, idid, **A6**(1986)3007
18. A. J. Perry, Thin Solid Films, **107**(1983)167
19. V. Helmersson, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell, and P. Billgren, J. Vac. Sci. Tech., **A3** (1985)308