

한국표면공학학회지

Journal of the Korean Institute of Surface Engineering

Vol. 24, No. 2, June, 1991

〈연구논문〉

## 이온플레팅에 의한 TiN증착중 계면형성과 박막 미소조직에 관한 연구

여 종 석, 이 종 민, 한 봉 희

서울대학교 금속공학과

### A Study on the Formation of Interface and the Thin Film Microstructure in TiN Deposited by Ion Plating

J. S. Yeo, J. M. Lee, B. H. Han

Dept. of Metallurgical Engineering

Seoul National University

#### Abstract

Recent studies on surface coatings have shown that the change of physical, chemical and crystallographic structure analysed and observed according to the deposition process variables has the effects on the resultant film properties. Under the same preparation condition conditions of the substrate and process variables, physical morphology variations characterized by substrate temperature and bias which effect the surface mobility of adatom and adhesion variations related to the formation of Ti interlayer were considered in the present study. Microhardness showed the highest value around 400°C of the substrate temperature and increased with the substrate bias. Adhesion was improved with the increase of substrate temperature and bias. An interlayer of pure titanium formed prior to deposition of TiN improves the adhesion at its optimum thickness. These results were explained by the change of physical morphology and phase analysis.

#### 1. 서 론

표면처리기술의 기계적인 응용분야에서 가장 많은 연구의 대상이 되고 실제로도 그 응용이 활발히 이루어지고 있는 것은 내마모성 및 수명향상을 위한 초경 피막 분야이다.<sup>1)</sup> 이러한 내마모성 보호피막의 재료는 높은 경도를 가지며 절삭재료와 고온에서 확산이 일어나지 말아야 하고 마찰시 발생하는 열을 감소시켜야만 하는데, IV-B족에 속하는 전이금속들의 탄소화물, 질화물, 산화물 내지는 그 복합화합물들이 가장 유효하다고 알려져 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 높은 경도와 작은 마찰계수, 그리고 유려한 황금색으로 인해 내마모성 보호피막뿐 아니라

장식용 피막으로도 이용되는 TiN을 활성화 반응성 이온플레팅법 (ARIP) 증착하였다.

이온플레팅법으로 증착시킨 박막은 수십에서 수백 eV의 에너지로 가속된 이온이나 중성입자들이 기판표면에 수십 Å 정도 침투하여 점진적인 계면 (graded interface)을 형성하므로 좋은 밀착성을 나타내며<sup>3)</sup>, 박막 형성중의 비평형 상태로 인해 큰 잔류응력, 높은 결함농도, 미세한 결정립 크기, 우선방위의 발달, 비평형상 (metastable phase), 미소공극, 불순물의 존재 등 여러가지 미소구조상의 변화가 있게 된다.<sup>4)</sup> 증착막의 핵생성 및 성장거동이론에 의하면 기판표면에 입사되는 이온 및 중성입자들이 표면유동도 (surface mobility)에 따라 피막의 미소조

적이 변화하게 되며, 기판 표면에서의 유동도는 입사되는 입자들의 유속 및 운동에너지와 기판표면의 온도, 조직, 상태 등에 따라 결정된다.<sup>5)</sup>

따라서 본 연구에서는 기판의 전처리 조건과 다른 공정변수는 일정하게 유지하며 집소분압, 기판온도, 기판바이어스, 기판종류를 변화시키면서 그에 따른 비소조직의 변화가 초경피막의 밀착성 및 비소경도와 같은 피막성질에 있어 미치는 영향을 조사하였다.

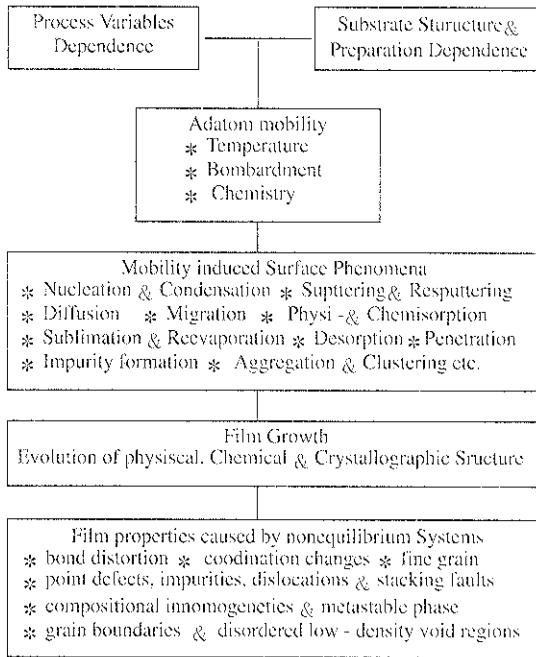


Fig. 1. Thin Film system determining processes

그림1은 증착막의 비소조직형성에 있어 영향을 미치는 이러한 요소들 및 그에 의한 성질들을 나타낸 것이다. 이와같은 증착막의 성장현상을 의미있게 이해하기 위해서는 모델적 접근이 필요한데, 물리적 현상(physical morphology)의 경우, 수치도 현상을 충분히 설명할 수 있는 모사(simulation)가 가능하므로 많은 연구가 이루어져왔다. Movchan과 Demchishin은 Ti, Ni, W, ZrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 증착막으로부터 열에너지 유동도에 의한  $T_s/T_m$ 에 따라 증착막의 조직변화를 도식화한 SZM(Structure Zone Model)을 처음으로 제안했다.<sup>6)</sup> 그후 Thorton은 스퍼터링 증착법에서 이온충돌에 의한

표면유동효과를 추가하여 Ar압력을 또 하나의 축으로 보완된 SZM을 제안하였으며<sup>7)</sup>, Messier등은 영역(zone)I에서 증착막의 성장단계에 프랙탈(fractal)이론을 도입하여 3 30nm의 대단히 작은 주상정조직(Columnar nanostructure)을 가지는 개정된 SZM(Revised SZM)을 제안하였다.<sup>8)</sup>

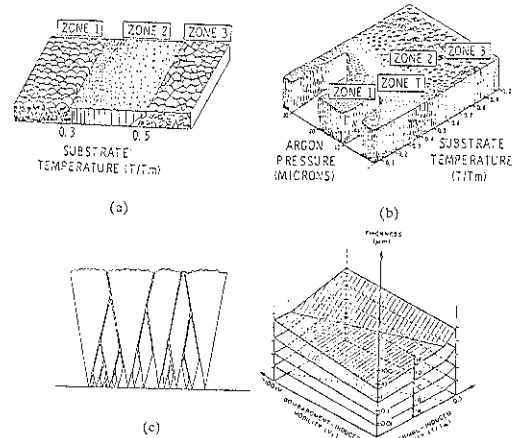


Fig. 2. Structural Zone Models for coating growth  
(a) Model proposed by Movchan Demchishin  
(b) Model proposed by Thornton  
(c) Fractal Model proposed by Messier and Revised SZM for Zone I physical structures

그림 2는 위의 모델들을 나타낸 것으로, ARIP와 같이 낮은 온도 ( $T_s/T_m < 0.3$ )에서 증착하는 막의 경우는 불분명하고 취약한 경계를 갖는 주상정조직의 영역 I이나 이온충돌에 의한 공극감소 및 차밀화공극 영역T와 같은 비소조직을 갖는다. 그림2(c)의 개정된 SZM에서 1A, 1B, 1C, 1D, 1E는 영역I내부의 크기비소(nano), 미소(micro) 공극과 주상정으로 이루어지는 5가지의 구분되는 부영역을 말하며 보고된 바에 의하면 각각 1-3, 5-20, 20 40, 50-200, 그리고 200 400nm의 크기로 이루어져 있다. 사실상 낮은 밀도 영역의 공극들이 이러한 부영역을 결정지으며, 연속적이지는 않으나 화이트포양의 공극들이 질서있게 배열한 Honeycomb 형태의 공극 네트워크(Honeycomblike void network)이 관찰되고 있다.

또한 TiN초경피막에서는 Ti계핀층의 형성시 기판과 피막간의 밀착성은 향상시킨다는 연구가 있어왔으므로<sup>9)</sup> 그 영향에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험 방법

본실험에 사용한 증착장치는 ANELVA사의 43 전자빔 증발장치를 기초로 하여 진공배기장치, 증발장치, 가스도입장치, 방전장치, 기관전압공급장치, 기관가열장치, 열전자방출장치 및 자장을 이용한 이온화온 증대장치로 이루어져 있다. 증발장치는 최대용량 2KW의 220° 회전식 전자빔 가열방식이며 증발물질로는 99.99%의 타이타늄을 사용하였고, 전자빔 방출전류 130mA-210mA에서 실험하였다.

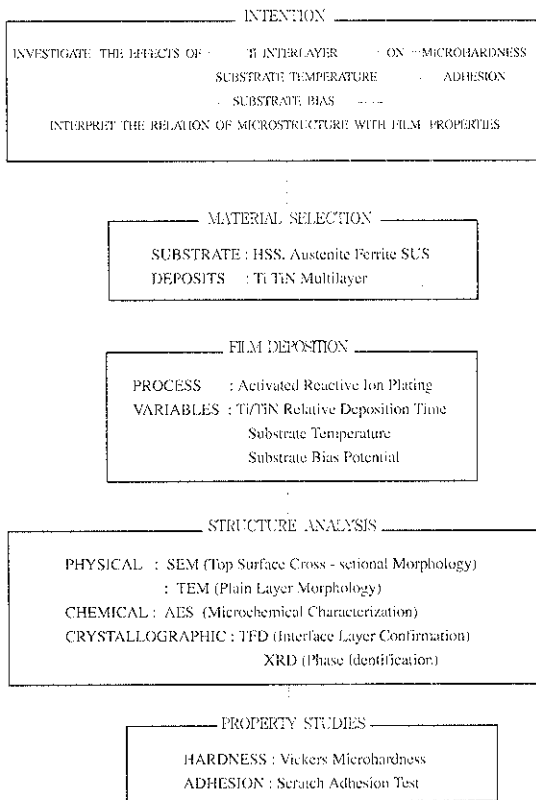


Fig. 3. Experimental Procedure

전체 실험과정은 그림 3에 나타낸바와 같이 기관 및 증착막 선택, 전처리과정, 막증착과정, 증착막분석, 및 성질평가 순으로 되어있다. 기관의 전처리와 스퍼터클리닝을 끝낸 후 기관가열장치를 이용하여 기관을 원하는 온도로 유지시키며 막증착을 한다. 고순도 질소를 공급하면서 열전자방출전류는 0.3A로, 기관전압은 원하는 값에 놓고, 전자빔의 방출전류와 ARE 보조전극의 전압을 천천히 올리며 글로우방전을 안정화시킨다. ARE 보조전극에 흐르는 전류는 0.5-1A 정도였으며 증착중 기관에 흐르는 전류는 0.2-0.4A

였다. 글로우가 안정화되면 Ar가스를 도입하여 이온 충돌효과를 기대하였으며, 증착중 유입되는 Ar과 N<sub>2</sub> 가스의 유량은 솔레노이드밸브(Solenoid valve)로 sccm(standard cubic cm/min)단위의 조절이 가능한 MFC를 사용하였다. Ar을 도입하면 글로우가 더욱 안정화되는 현상을 볼 수 있으며, Ar은 2.5-3sccm, N<sub>2</sub>는 예비실험에 의해 3.5 4.5sccm에서 증착하였다.

본 실험에서는 기관온도와 기관바이어스의 영향을 관찰하는 것이 주목적이므로 다른 공정변수들은 일정하게 유지하였다. 기관온도는 300에서 600℃로, 기관바이어스는 0에서 -500V까지 변화시키고, Ti계면층의 영향은 질소기체의 도입여부를 조절하여 Ti와 TiN의 상대증착시간을 총증착시간 10분 가운데 1:9에서 7:3까지 변화시켜가며 그 영향을 보았다. 이때 Ti의 증착시간만을 변화시켜 그 영향을 보지 않는 것은, 피막의 증두께가 밀착성과 미소경도 측정에 큰 영향을 미치므로 피막의 두께를 일정하게 유지하기 위한 것이다. 피막의 두께는 α step를 사용하여 측정하였으며 증착은 10분간 정확히 하여 피막의 두께를 3μm정도로 일정하게 유지하였다.

증착막의 조직 및 성질을 평가하기 위한 방법으로는 먼저 X-선 회절을 이용하여 상분석을 함으로써 적절한 실험조건을 정하였으며, 증착막과 기관간의 계면에서 형성되는층의 회전파크를 확인하기위해 박막 X-선법으로 상분석을 하였다. 실험에서 X-선 회절과 박막 X-선 회절은 각각 Rigaku사의 DAMX-2A기종과 TFD장치를 이용하였다. 또한 증착막의 표면 및 단면을 JEOL사의 JSM35 주사전자현미경과 JEOL사의 200CX 투과전자현미경으로 관찰하였다. SEM 관찰은 증착후 액체질소에 넣어 취성파괴를 일으킨후 그 파단면을 관찰하였으며, TEM관찰은 증착을 30분정도 하여 막두께를 10μm이상으로 만들어 간류응력에 의해 분리, 얇게하여 관찰하였다.

증착막의 성질평가로는 미소경도 및 밀착성을 측정하였는데, 미소경도시험은 Shimadzu사의 HMV-200비커스 미소경도계(Vickers Microhardness)로, 밀착성은 초경피막에 적합하며 쉽게 정량적인 결과를 얻을 수 있는 슬림시험으로 CSEM사의 REVETEST/Automatic Scratch Tester를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. X-선 분석 결과

질소가스분압을 변화시키면서 X 선 회절기로 상분석을 한 결과, 질소압력이  $8 \times 10^{-4}$  Torr에서는 Ti의 단일상만을 존재하였고,  $1 \times 10^{-3}$  Torr에서는 Ti와  $Ti_2N$ , TiN의 혼합상으로,  $1.2 \times 10^{-3}$  Torr에서는  $Ti_2N$ 과 TiN의 두상이 공존하는 영역으로  $1.4 \times 10^{-3}$  Torr에서도 유지되다가  $1.6 \times 10^{-3}$  이상이 되면서 거의 TiN만이 존재하게 된다. 피막의 미소경도값은 TiN과  $Ti_2N$ 의 2상영역에서 가장 크게 나타나므로<sup>10)</sup>, 질소가스 분압을 이 범위로 맞추어 실험하였다. 증착막의 색깔은  $8 \times 10^{-4}$  Torr에서는 은회색이었다가  $1 \times 10^{-3}$  Torr  $1.4 \times 10^{-3}$  Torr 구간에서는 질소압력이 높아질수록 노란색을 띄었으며,  $1.6 \times 10^{-3}$  Torr 이상에서는 붉은색에 가까운 황금색을 나타내었다.

그간 TiN조성피막의 미소구조 분석에서, 계면간의 반응으로 생겨난 반응생성상 (interphase)인 FeTi 및  $Fe_2Ti$ 에 대한 보고가 있었으며<sup>11)</sup> 이것이 밀착성을 향상시키는 것으로 여겨지고 있다.

본 연구에서는 SUS와 HSS기판에 Ti중간층과 TiN을, -500V와 400°C에서 10분간 증착하고 그림 4, 5와 같이 박막 X-선 회절법으로 상분석하였다.

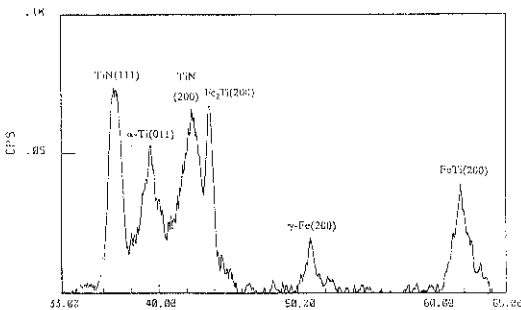


Fig. 4. Thin Film Diffraction showing the 2nd phase formation on SUS substrate

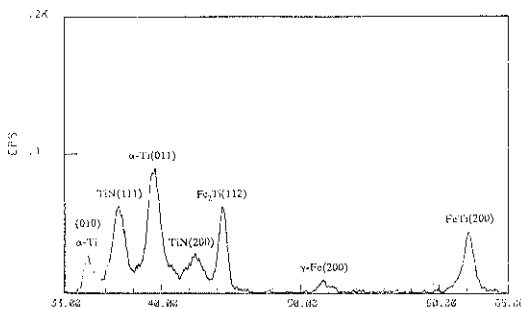


Fig. 5. Thin Film Diffraction showing the 2nd phase formation on HSS substrate

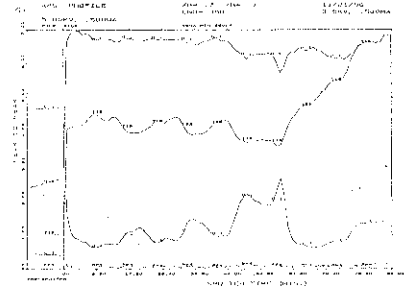


Fig. 6. AES sputter depth profiles of Ti and TiN coating on HSS

정상화결에서 작은 피크로 존재하던  $Fe_2Ti$  및  $FeTi$ 의 회절피크가 증가되어 나오는 사실로 계면층의 형성을 확인할 수 있으며, 이러한 계면층의 형성은 고속입자들이 충돌로 이루어지는 점진적인 계면형성 및 기판표면에서의 확산으로 설명할 수 있다. 또한 면간거리의 변화로부터 격자변형을 일으키나 미처 질소와 반응하지 않고 존재하는  $\alpha$ -Ti를 추정할 수 있었다. 그림 6은 Ti 및 TiN피막이 증착된 HSS에 대한 AES(Auger Electron Spectroscopy)의 깊이 에 따른 상분석결과를 나타낸 것으로 스퍼터시간 51.2분전까지는  $N_2$ 와  $Ti_2$ 가 같은 비율로 나타나 TiN층임을 알 수 있으며 스퍼터시간 51.20부터는  $Ti_2$ 가 강하게 나타나므로 Ti와 TiN의 다중막임을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 증착막의 SEM, TEM 관찰결과

TiN증착막의 표면 및 단면형상은 증착방법과 증착 조건에 따라 크게 변화한다. 물리증착법으로 제조한 TiN의 경우  $T_s/T_m < 0.3$ 에서 증착되므로 영역 I이나 영역 T의 조직이 나타나는데, 사진 1과 같이 기판 전압의 증가에 따라 추상정조직이 파괴되어 치밀하게 되며, 증가하는 이온충돌효과로 피막의 성장하는 섬형상들 (islands)이 더욱 미세화됨을 알 수 있었다.

사진 2는 기판온도를 300°C에서 550°C로 한 경우의 TEM영상(Image) 관찰사진으로 온도가 증가함에 따라 결정립계에서 존재하는 공공이 감소하고 조직이 치밀해지는 반면, 결정립의 크기가 커지며 균일하게 됨을 알 수 있었다.

사진 3은 결정립계와 결정립내에 형성된 결함군을 보여주며 500°C 정도의 온도에서 공공의 확산 및 집합으로 생겨난 전위환(dislocation loop)을 관찰할 수 있었다. 사진 4는 결정립 내부에 Messier등<sup>8)12)</sup>의 이론과 일치하는 아결정립(substructure)이 존

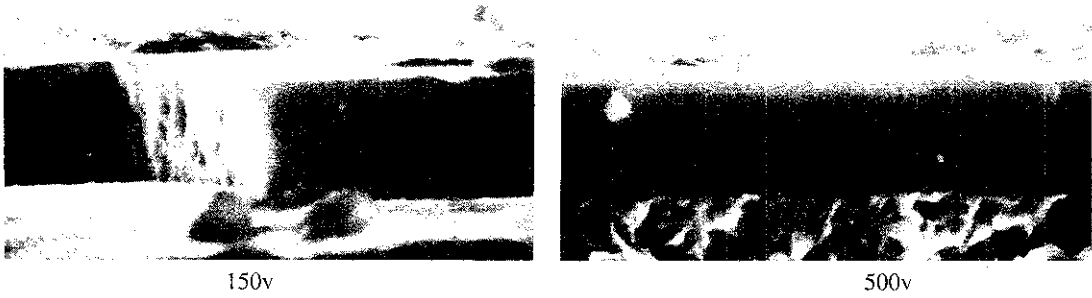


Photo 1. SEM Fractograph showing the morphology change with substrate bias  
( $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ar} = 2.5\text{sccm}$ ,  $\text{N}_2 = 5\text{sccm}$ )

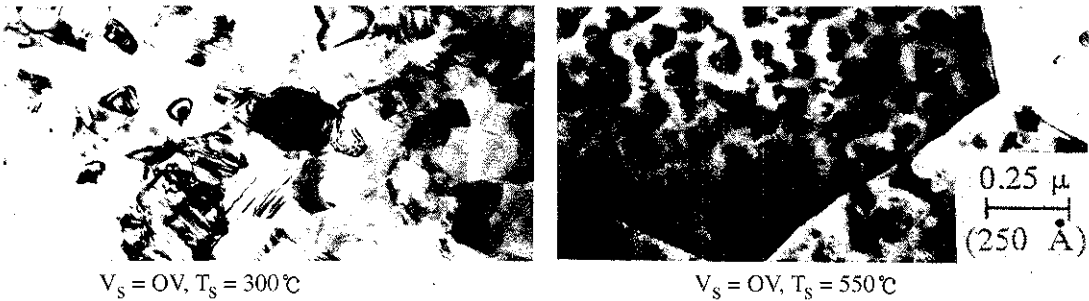


Photo 2. Plain TEM observation ( $\text{Ar} = 2.5\text{sccm}$ ,  $\text{N}_2 = 5.5\text{sccm}$ )

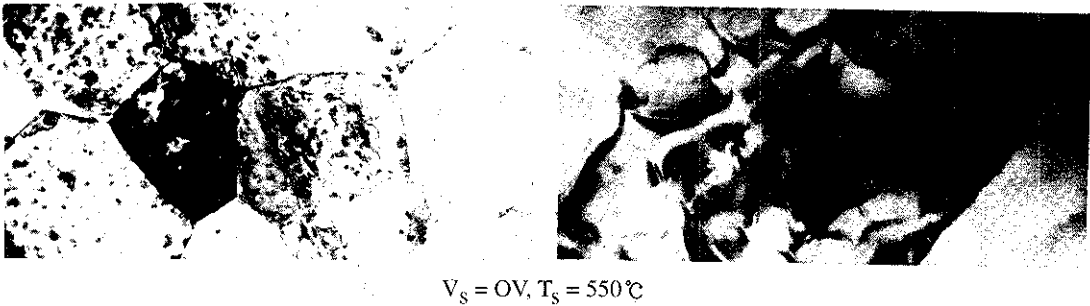
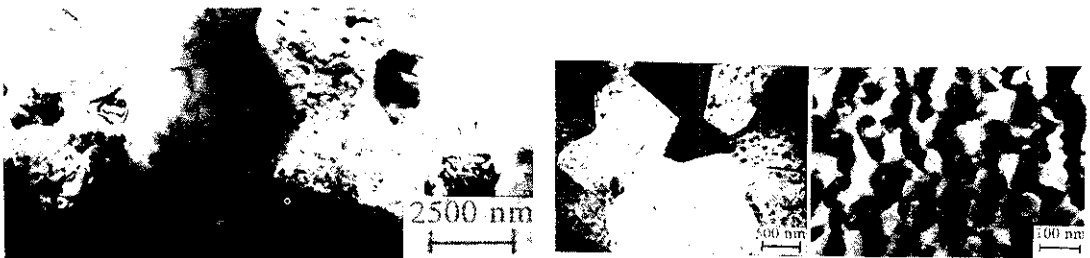


Photo 3. Plain TEM observation showing the defect group and dislocation loop



(a)  $V_s = 500\text{V}$ ,  $T_s = 350^\circ\text{C}$ ,  $T/T_m = 0.12$

(b)  $V_s = 0\text{V}$ ,  $T_s = 550^\circ\text{C}$ ,  $T/T_m = 0.19$

Photo 4. TEM observation results consistent with Revised SZM

소 공극의 확산으로 형성되는 이러한 구조는, 연속적이지는 않으나 Honeycomb형태의 공극 네트워크(Honeycomblike void network)로 관찰되며, 보고된 바에 의하면  $T/T_m = 0.27^{8)}$ 과 같이 낮은 에너지의 충돌 및 표면유동상태에서 형성된다고 한다.

### 3.3. 미소경도 및 밀착성의 평가

그림 7은 기판바이어스에 따른 미소경도값의 변화를 나타낸 것이며, 고속강도의 경우 C, O 등의 불순원소가 TiN과 함께 Ti(C, N), Ti(O, N) 등의 복합화합물을 형성하여 0V에서 비교적 큰 경도값을 나타내는 것으로 생각되어졌다. 150V 이상에서는 스퍼터링 효과에 의해 불순원소가 상당량 제거되고, 이온충돌로 증착막이 치밀한 막을 형성하게 되므로 경도값이 증가한다.<sup>13)</sup> 그림 8은 기판온도에 따른 미소경도값의 변화로서 낮은 온도에서의 성긴 조직과 공극 등의 결함층으로 경도값이 작다가, 온도가 높아짐에 따라 원자들의 이동도 향상으로 증착막이 단단해지는 결정립계 강화효과를 얻을 수 있었으며, 500°C 이상이 되면 잔류응력의 완화와 함께 결정립의 크기가 커지므로 경도값은 오히려 감소하였다.

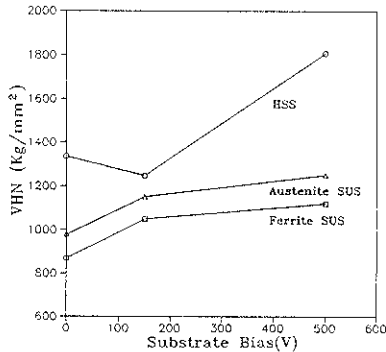


Fig. 7. Effect of Substrate Bias on the Microhardness

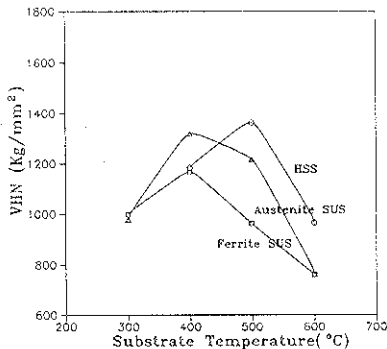


Fig. 8. Effect of Substrate Temperature on the Microhardness

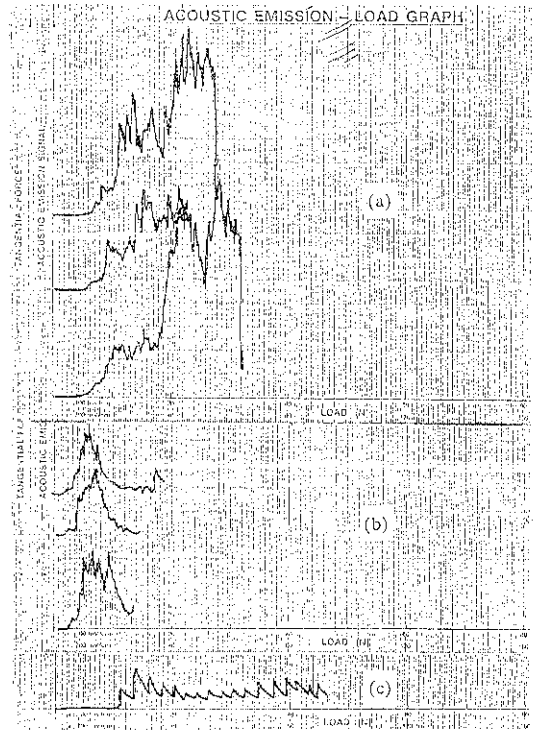


Fig. 9. Typical data of acoustic emission-load graph

그림 9는 Acoustic emission과 하중과의 관계를 나타낸 것으로 (a)는 0.3 미만의 Ti계면층과 TiN의 증착막인 경우이고, (b)는 TiN을 직접 증착한 경우 밀착성이 나빠 작은 하중에서 쪼개짐이 일어나게 되는 것을 나타내며, (c)는 Ti계면층의 두께가 두꺼워서 압흔자(indente)에 Ti층의 영향이 미치는 경우이다. TiN을 직접 기판에 증착하면 막에 큰 압축잔류응력이 걸리므로 이값이 계면파괴에너지(interfacial fracture)보다 커지면 쪼개짐이 일어난다. 반면에 Ti계면층이 존재하는 경우 TiN과 기판간의 직접적인 접촉을 피하고, 2개의 계면이 존재하게 됨으로써 계면에서 발생하는 내부응력을 완화하며, 더욱 강한 화학적 결합을 유도하여 밀착성을 향상시키게 된다.<sup>9)</sup>

그림 10은 Ti와 TiN의 상대증착시간에 따른 밀착성의 변화를 나타내었다. 이로부터 Ti계면층의 형성이 밀착성을 향상시키는 일계두께가 존재하며, 증착시간에 따른 두께와 증착시간의 비로부터 대략 0.3 미만의 값임을 알 수 있는데, 이는 Heimersson등<sup>14)</sup>의 보고와도 일치하였다. 그림 11에서는 기판온도 변화에 따른 밀착성효과를 나타낸 것으로 기판온도증

가에 따라 표면확산이 활발해지는 효과가 나타나므로 밀착성은 계속해서 증가하는 경향을 나타내었다.

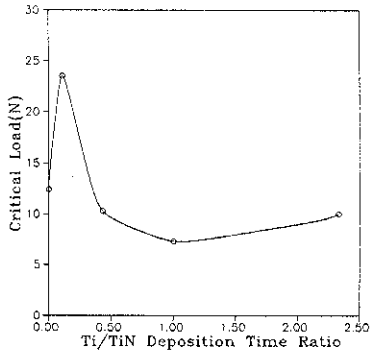


Fig. 10. Effect of Ti interlayer relative thickness on the Critical Load

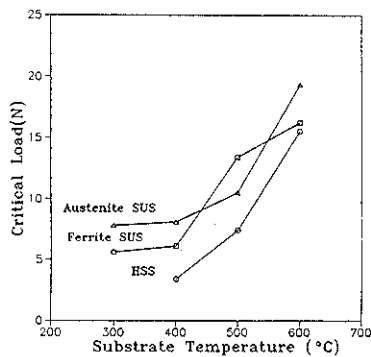


Fig. 11. Effect of Substrate Temperature on the Critical Load

#### 4. 결 론

1. TiN초경피막에서 밀착성을 향상시키는 Ti계면층의 입계두께가 0.3 $\mu$ m미만의 값임을 알 수 있었으며, 박막 X-선 분석으로부터 밀착성 향상에 기여하는 Fe<sub>2</sub>Ti 및 FeTi 계면층의 형성을 확인하였다.
2. 미소경도값의 변화는 기판온도가 400 $^{\circ}$ C 부근에서 최대값을 나타내었고 기판바이어스에는 비례하여 증가하였으며, 밀착성은 기판온도 및 기판바이어

스가 증가함에 따라 향상되었다.

3. 낮은 이온충돌 효과와 표면유동 상태에서 100nm 미만의 아결정립을 가지는 미소구조의 존재를 TEM 관찰로부터 확인하였다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. R. Buhl, H. K. Pulker and E. Moll, Thin Solid Films, 80 (1981) 265
2. H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol., 4(6), (1986) 2661
3. N.A.G. Ahmed, "Ion Plating Technology Developments and Applications", John Wiley & Sons, Chichester, 1987, 103
4. H. J. Boving and H. E. Hintermann, "Wear Resistant Coatings", IPAT workshop, Amsterdam, 1988, 66
5. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., A4(6), (1986) 3059
6. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Phys. Met Metallogr., 28, (1969) 83
7. J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci., 7, (1977) 239
8. R. Messier, A. P. Giri and R. A. Roy, J. Vac. Sci. Technol., A2(2), (1984) 500
9. C. C. Cheng, A. Erdermir and G. R. Fenske, Surf. Coatings Technol., 39/40 (1989) 365
10. J. E. Sundgren, Thin Solid Films, 128, (1985) 21
11. L. S. Wen and X. Jiang, Proc. 6th International Conference Ion & Plasma Assisted Techniques IPAT87, Brighton, 1987, 409
12. J. E. Yehoda and R. Messier, Appl. Surf. Sci., 22/23, (1985) 590
13. J. H. Jun, Structure and Properties of TiN Deposits by Plasma Assisted Physical Vapor Deposition, Ph.D Thesis, Seoul National Univ. (1988)
14. J. Vall, U. Makela, A. Matthews and V. Murawa, J. Vac. Sci. Technol., A3(6), (1985) 2411