

표면전처리가 반응성 스퍼터링법으로 제조한 TiN 코팅층의 밀착력에 미치는 영향

김홍윤, 백운승*, 권식철*, 김규호**

산업과학기술연구소, 용용도금실

*한국기계연구원, 박막기술실

**영남대학교, 금속공학과

The Effects of Surface Pretreatments on Adhesion Strength of TiN Films by DC Magnetron Sputtering

Heung-Yun Kim, Woon-Seung Beak*, Sik-Chol Kwon*, and Kyu-Ho Kim**

Research Institute of Industrial Sci. & Tech., Hot Dip Galvanizing Lab., Kwangyang, Korea

*Korea Institute of Machinery & Metals, Thin Films Lab., Changwon, Korea

**Young-nam University, Dept. of Metallurgical Eng., Daegu, Korea

Abstract

Titanium nitride coatings were deposited onto SUS304 stainless steel substrates pretreated by mechanical scrubbing, chemical etching at 50% HCl solution and Ar ion etching. Adhesion strength were measured by scratch tester and confirmed by SEM with EDS. Adhesion strength of Ar ion etched substrate was 10 to 15 times higher than that of mechanical scrubbed or chemical etched substrate. Ar ion etching brought about an uniform and fine spherical shaped surface, while chemical etching gave rise to a rough and irregular surface on SEM micrograph. It was suggested that higher adhesion strength might be caused by anchoring effect of Ar ion etched surface prior to TiN deposition.

1. 서 론

TiN 박막은 용접이 높고, 화학적 성질도 안정하며, 경도, 내마모성이 우수하고 미려한 황금색으로 초경공구, 고속도강 등의 각종 공구 및 금형의 성능과 수명향상에 응용될 뿐만 아니라 건축용 유리, 시계 case 등에 황금색 코팅 및 장신구 등에 장식용 표면처리로 각광을 받고 있다.¹⁻³⁾ 이밖

에도 TiN 박막은 반도체에서 전도성 박막과 확산방지층으로 응용될 수 있어 많은 연구를 하고 있다.⁴⁾

위에서 언급한 여러 응용에서 중요한 물성이 박막의 밀착력이다. 금형, 공구, 기계, 핵심부품에 코팅층이 응용되는 경우에 TiN 박막의 밀착력은 특히 중요한 물성 중의 하나이다. 이러한 중요성에 의해서 여러 연구자들이 TiN 박막과 유사 박

막의 밀착력과 밀착기구를 연구하였다.⁵⁻⁹⁾

TiN, TiC 박막의 고속도강 기판에 대한 밀착력은 코팅 온도와 시편에 가해진 bias 전압이 증가할수록 밀착력은 증가하며⁵⁾, AES 분석에 의하면 화학적으로 혼합된 계면의 폭이 증가하였기 때문에 코팅층의 밀착력이 증가함을 주장한 바도 있고⁶⁾, TiC 코팅층과 steel 모재에 TiO₂ stoichiometry상보다 산소가 부족한 understoichiometry의 중간상이 형성될때 밀착력이 가장 우수한 코팅층이 형성된다는 연구자도 있었다.⁷⁾ 이 밖에도 코팅전 표면 전처리에 따른 모재의 표면 거칠기에 따라서 코팅층이 밀착력에 미치는 영향을 연구하였다. P. A. Stainman⁸⁾ 등은 서로 다른 가공도에 의한 표면 거칠기의 차이가 밀착력에 미치는 영향에 대해서 연구하였는데 표면 거칠기가 증가함에 따라 밀착력을 나타내는 임계하중 값(Lc)이 감소한다는 결과를 발표하였다. 이에 반하여 M. Cailler⁹⁾ 등은 화학에칭된 Ni기판 위에 Cu금속 코팅층에 대해 밀착력을 연구하였는데 표면 거칠기가 증가함에 따라 밀착력은 증가하며 밀착력에 미치는 표면 morphology는 매우 중요한 인자라고 하였다. 이온 에칭이 코팅층의 밀착력에 미치는 영향을 연구하였는데 이온에칭한 시편의 경우 밀착력이 우수하게 나타나는 결과를 보고 하였다. 이들은 이온 에칭에 의해 표면에서 계면의 폭이 넓어지는 것을 관찰하였는데, 계면의 폭은 microcavity와 vacancy에 의해 넓어지며, 이러한 현상이 코팅층을 interlocking하여 밀착력을 증가시킨다고 하였다.

여러 연구자들이 연구한 바와 같이 코팅층의 밀착력은 코팅전 표면의 상태, 코팅층/기판의 종류, 코팅변수 등 조건에 따라 다양한 결과를 얻고 있다. 본 연구에서는 시계 case 등의 장식 부품과 기계요소 부품에 응용되고 있는 TiN/SUS304 system에 대해 코팅전 표면을 mechanical scrubbing, chemical 에칭, 이온 에칭등의 표면 전처리가 밀착력에 어떻게 미치는가를 연구하였고 TiN 코팅층의 밀착력 향상 기구에 대해서도 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2. 1. 실험장치

본 실험에 사용한 장치(Leybold-Heraeus, Z-400)의 개략도를 그림 1에 나타내었다. Sputtering 장치는 진공용기, 진공 배기장치, 가스 도입장치, 전력 공급장치 등으로 구성되어 있다.

진공 용기는 타겟과 시편지지대로 구성되어 있으며, 타겟은 순도가 99.9%이고 크기가 75φ×1/4"인 티타늄 금속을 사용하였으며, 냉각수로 냉각되고 있는 backing plate에 티타늄 금속을 전도성 paste로 붙여 고정하였다.

99.999%의 순도를 가진 Ar과 N₂가스는 MFC(TYLAN, FC 280)의 needle valve를 통하여 용기 내로 주입되었다.

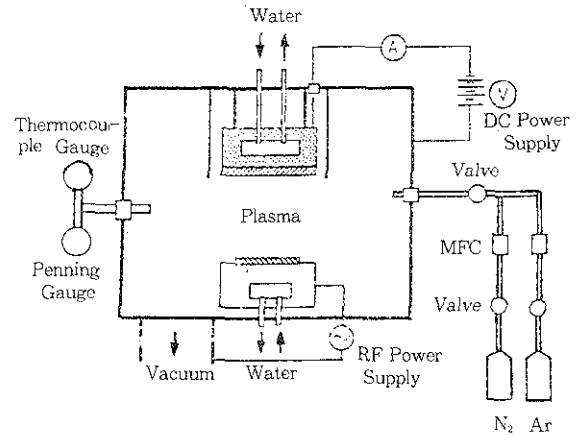


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering system.

2. 2. 시편 준비

본 실험에 사용한 시편은 SUS304 이며 화학 조성은 Table 1과 같다.

25×25×1.5mm의 크기로 준비하여 시편의 표면상태를 달리하기 위하여 emery paper 및 연마 천으로 연마한 시편 및 50°C, 50% HCl 용액 중에 시간을 달리하여 화학 에칭한 시편을 준비하였

Table 1. Chemical composition of substrate

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo |
|--------|-------|-------|--------|--------|-----|------|----|
| ≤ 0.08 | ≤ 1.0 | ≤ 2.0 | ≤ 0.04 | ≤ 0.03 | 8.0 | 18.0 | — |

다. 기계 연마 및 화학 에칭에 의해 준비된 시편 표면의 유기 및 무기 오염물질을 제거하기 위해서 trichloroethylene, acetone, methylalcohol 용액으로 각각 10분간 초음파 세척과 마지막으로 증류수로 rinsing 하였으며, 각 세척 공정 사이에 질소를 분사하여 건조하였다.

세척공정을 거친 시편을 진공용기에 넣은 다음 약 1.2×10^{-2} mbar 압력에서, 시편에 R.F. 전력을 공급하고 (입력 전압 : 0.9kV, 입력 전류 : 0.2A) 타겟에 접지를 연결하여 에칭 시간을 달리하여 이온 에칭한 시편을 준비하였다.

시편 표면 전처리에 대한 세부내용은 표 2에 나타내었다.

Table 2. Pretreatment conditions of substrate surface before TiN coating

| Pretreatment condition | | Range |
|------------------------|---------------|-------------|
| Mechanical polishing | emery paper | 80Cw-1200Cw |
| | diamond paste | 0.5 μ m |
| Chemical etching | HCl 50% | 5-30min |
| Ion etching | input 1 kV | 5-20min |

2. 3. 코팅 방법 및 조건

시편을 진공용기에 넣은 다음 TiN코팅층에 잔류 불순기체에 의한 불순물 형성을 최소화하기 위해 진공용기의 최초 압력을 약 2×10^{-5} mbar까지 배기하였다.

D. C magnetron sputtering system을 이용한 Ar 분압을 6×10^{-3} mbar, N₂분압을 5×10^{-4} mbar, 공급전력을 550W로 20분간 TiN 화합물을 코팅했으며, 이때 증착속도는 약 160nm/min 이었다.

2. 4. 코팅층의 두께 측정

두께 측정은 X-ray 형광 도금 두께 측정장치 (XRF-300, Veeco Instrument Inc.)을 이용하여, 10개의 지점에서 측정된 값의 평균치를 두께로 채택했으며, SEM 관찰로 코팅층의 두께를 확인하였다.

2. 5. 밀착력 측정

Scratch test법에 의해 측정된 상대적인 임계하중(Lc)값은 코팅층/기판간의 계면 밀착력 외에

loading rate, scratching speed, diamond tip radius 등 장치의 기계적 요소와 관련된 변수에 의해 좌우된다.⁸⁾

본 실험에서 Automatic Scratch Tester (REV-EST, CSEM : Centre Suisse d' Electronique et de Microtechnique)을 사용하였으며, 장치와 관련된 변수는 다음과 같다.

- o Diamond tip radius : 200 μ m
- o Loading rate : 100N/min
- o Scratching speed : 10mm/min

코팅층의 두께는 3~4 μ m로 준비하였으며, failure mode을 관찰하기 위하여 scratch channel 부분에 SEM관찰과 EPMA분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

TiN 코팅층의 두께에 따른 임계하중의 변화를 그림 2에 나타내었다.

코팅층의 두께가 약 3.5~13 μ m로 증가함에 따라 임계 하중은 약 3.5~8N으로 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 연구결과, A. J. Perry³⁾, W. D. Sproul⁶⁾ 등이 코팅층 두께의 증가에 따라 밀착력의 임계 하중(Lc)이 증가한다고 보고한 연구결과와 동일한 결과를 나타내고 있

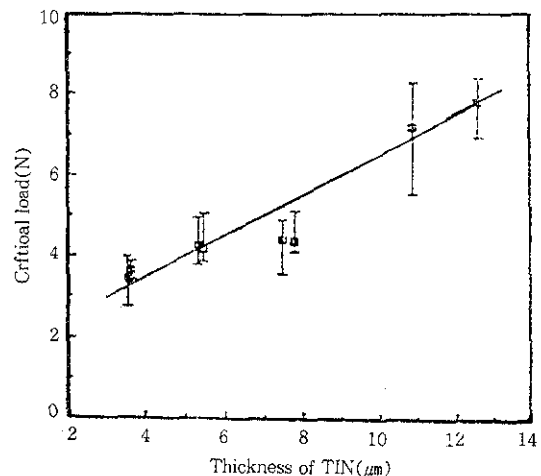


Fig. 2. Critical load changes of scratch adhesion test with the variation of thickness of TiN coatings.

다. 이에 대한 일반론에 의하면, hard material인 코팅층과 soft material인 기판에 하중이 작용할 때 기판에 전달된 하중에 의해 발생하는 소성변형 때문에 계면에서는 전단응력이 작용하게 된다. 이때, 계면에 동등한 임계 전단응력을 가해야 코팅층이 파괴된다고 가정할 경우 코팅층의 두께가 두꺼울수록 더 큰 하중을 가해야 하므로 코팅층의 두께가 증가할수록 밀착력을 나타내는 임계 하중 값은 높게 나타난다.

시편 표면 전처리 조건이 임계 하중에 미치는 영향을 그림 3, 4, 5에 나타내었다. Emery paper와 연마천으로 증착전 표면 거칠기에 따른 Lc값의 변화를 그림 3에 나타내었으며 5~30분까지 화학 에칭 시간에 따른 Lc값의 변화를 그림 4에 나타내었는데, Lc값은 거의 일정한 4~5N 정도를 나타내었다. 그러나, 그림 5에 나타낸 5~20분까지 이온 에칭 시간에 따른 Lc값의 변화에 의하면 Lc값은 약 60~80N 정도를 나타내며, 기계 연마 및 화학 에칭한 경우에 비하여 이온 에칭한 경우에 밀착성이 약 10~15배 향상됨을 나타낸다.

그림 6에는 Emery paper #660으로 scrubbing한 표면, HCl로 chemical etching한 표면과 이온 에칭한 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 대표적 인 morphology이다. 기계적인 연마와 화학 에칭한

것에 비해 이온 에칭한 표면은 거의 구형에 가까우며 표면에서 깊숙히 파여진 형태를 이루고 있고, 계면의 면적이 수십배까지 증가한 구조를 이루고 있었다. 이러한 표면구조에 TiN이 증착되는 경우 미소공동(microcavity)에도 TiN 화합물이

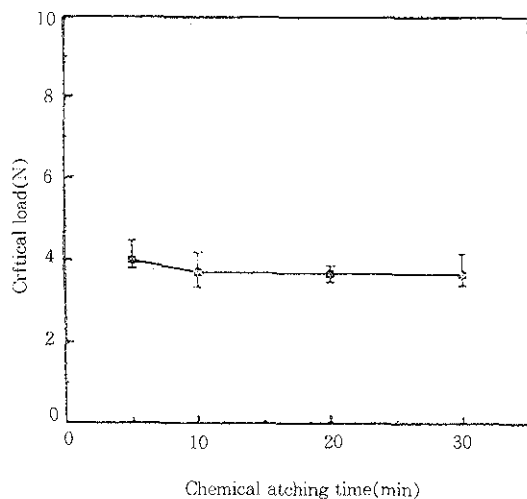


Fig. 5. Critical load changes of scratch adhesion test with the variation of chemical etching times at specimen surface before TiN coatings.

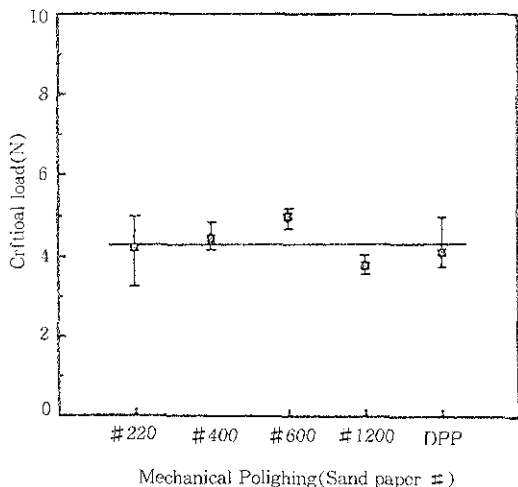


Fig. 3. Critical load changes of scratch adhesion test with the variation of mechanical scrubbing with several sand paper # before TiN coatings.

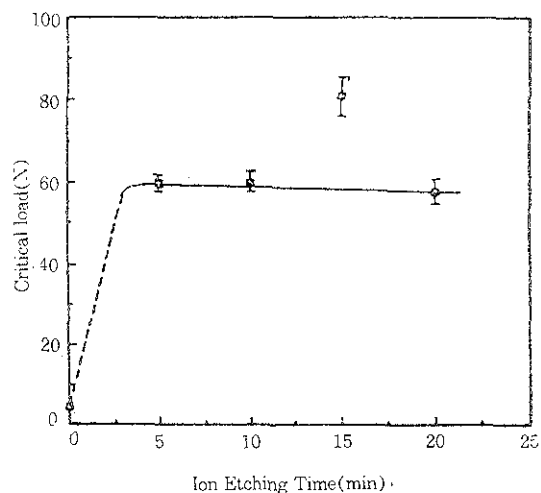
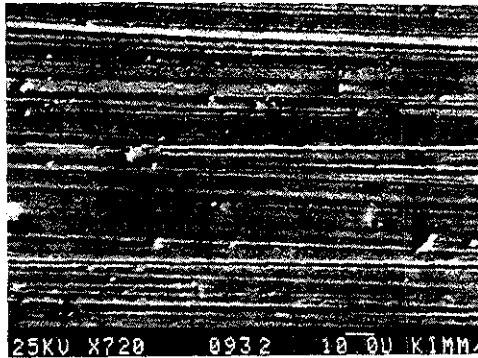
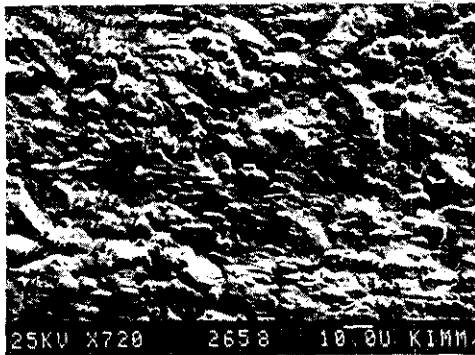


Fig. 4. Critical load changes of scratch adhesion test with the variation of ion etching times of specimen before TiN coating.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the uncoated surface prepared by pretreatment conditions.

(a) emery paper 600Cw

(b) chemical etching for 30min

(c) ion etching for 20min

코팅될 것이며 미소공동에 형성된 TiN 코팅층과 etching된 표면이 물리적으로 anchoring 작용을 하여 TiN 코팅층의 밀착력은 향상된 것으로 판단된다.

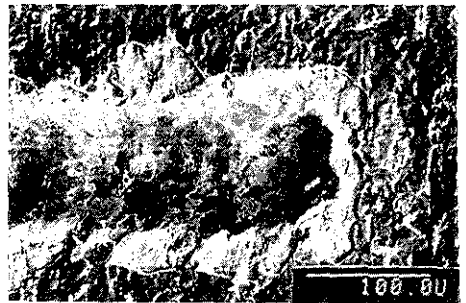
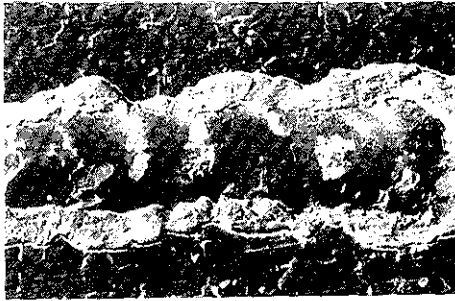
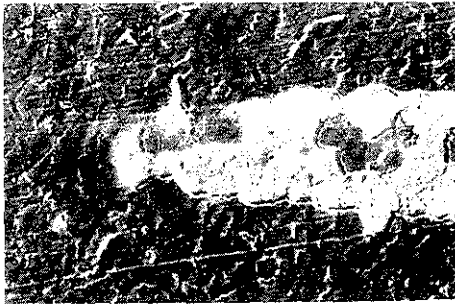
TiN/SUS 304 시편에 대한 scratch channel의 SEM 사진을 그림 7, 8에 나타내었다. 증착전 표면을 20분동안 화학 에칭한 경우인 그림 7에서 보는 바와 같이 channel주위에 flaking이 발생한 경계면이 뚜렷하게 나타났으나, 15분동안 이온 에칭한 경우인 그림 8에서 flaking이 발생한 경계면을 정확히 관찰할 수는 없었다. 이러한 결과는 밀착력이 좋지 않아 코팅층이 벗겨질 경우에는 경계면이 뚜렷하게 나타나고 밀착력이 우수하여 코팅층 자체가 파괴되는 경우에는 경계면이 뚜렷하지 않은 것으로 사료된다.

기관으로부터 코팅층의 분리 여부를 밝히기 위해서 EPMA 분석결과를 그림 9, 10에 나타내었다. 그림 9에서 나타난 바와같이 증착전 기계연마한 시편의 channel trace모서리에 발생한 flaked point와 unflaked point에 대한 EDS로 분석한 결과에 의하면 flaked point에서 Ti peak만 관찰되고 있다. 이것은 코팅층이 기관으로부터 완전 분리되었음을 나타내며 임계 하중이 4~5N으로 밀착성이 불량한 경우이다. 그림 10에서 나타난 바와같이 증착전 이온 에칭한 시편에 대한 flaked point와 unflaked point에 대한 EDS측정 결과에 의하면 flaked point로 예상되는 channel trace모서리 부분에서 기관 구성 원소인 Fe, Cr, Ni peak 및 Ti peak가 관찰되며, unflaked point에서는 Ti peak만 관찰되었다. 이것은 코팅층이 기관으로부터 완전히 분리되지 않았음을 나타내며 임계 하중이 60~85N으로 밀착성이 양호한 경우이다.

4. 결 론

본 실험 결과에서 나타난 이온 에칭 처리한 경우에 밀착력이 큰 이유는 이온 에칭에 수반되는 효과에 기인하리라 생각되며, 이러한 효과는 시편 표면의 잔류 오염물질이 완전히 제거되는 cleaning effect와 SEM관찰에서 알 수 있듯이 시편표면이 ion bombardment에 의한 표면구조의 변화에 기인하는 것으로 생각된다.

반응성 sputtering법을 이용하여 TiN 화합물을 코팅시킨 시편에 대한 증착전 시편 표면 전처리



(a)

(b)

Fig. 7. Scanning electron micrographs of scratch adhesion tested trace for different chemical etching times before TiN coating.

(a) 10 min.

(b) 30 min.

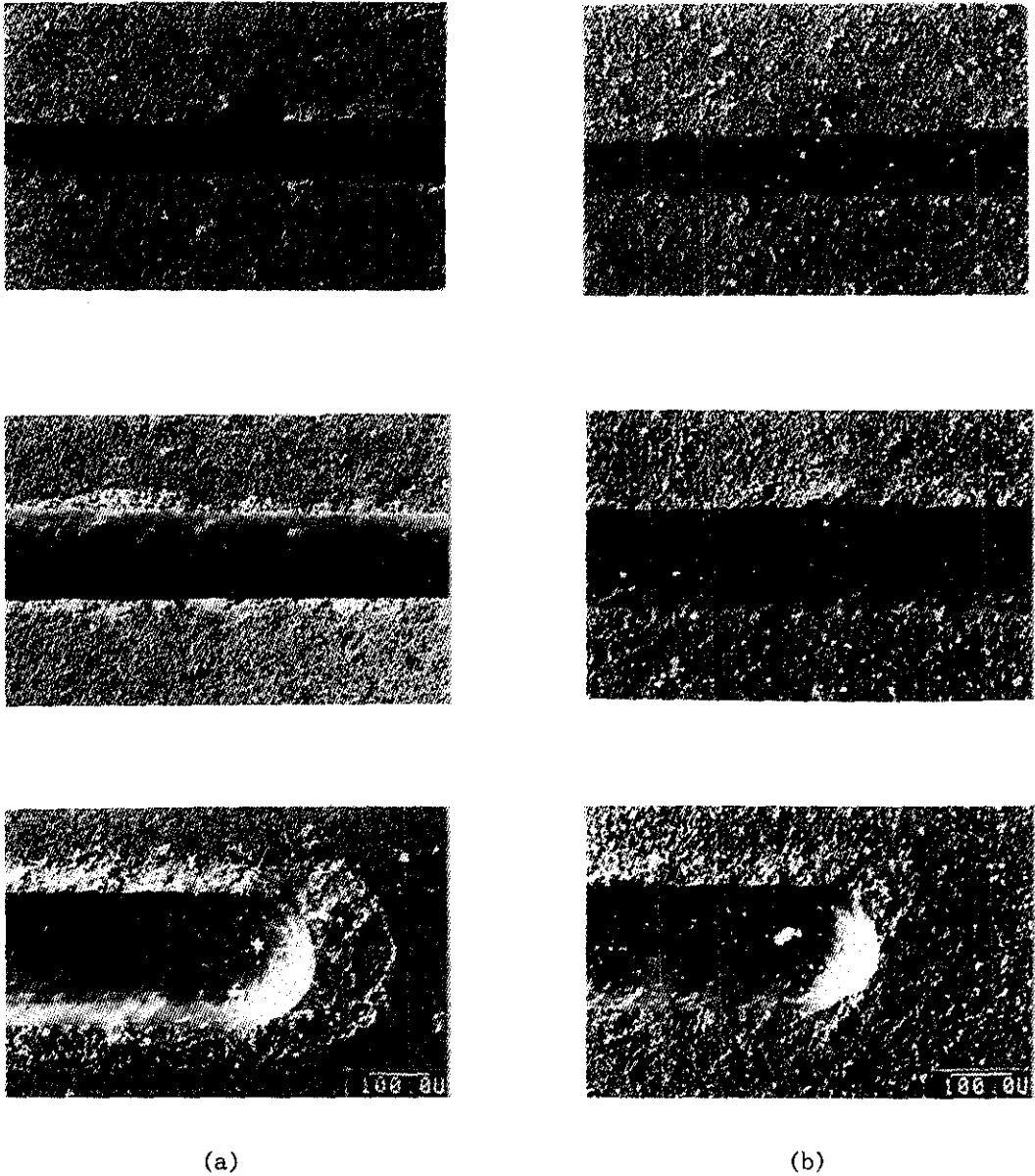
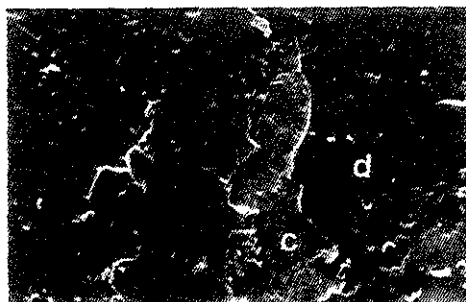
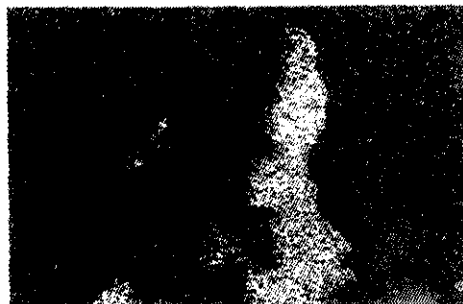


Fig. 8. Scanning electron micrographs of scratch adhesion tested trace for different ion etching times before TiN coating.

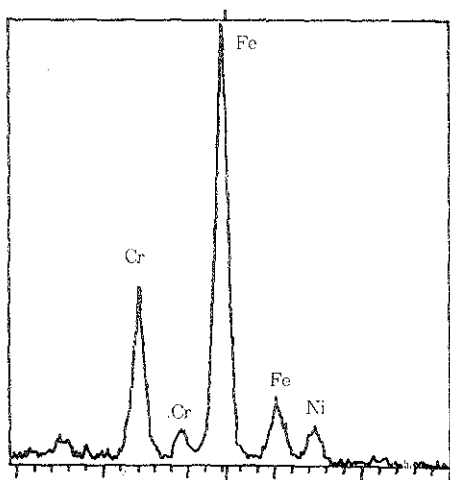
(a) 10 min. (b) 20 min.



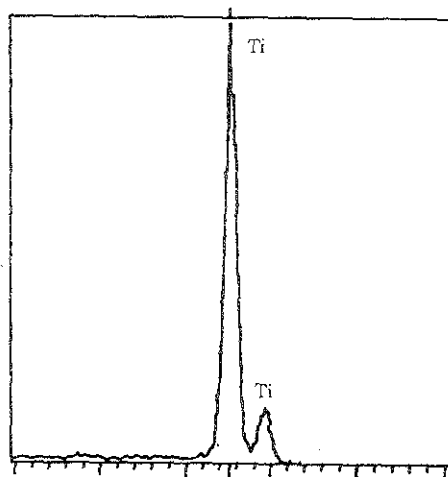
(a)



(b)



(c)



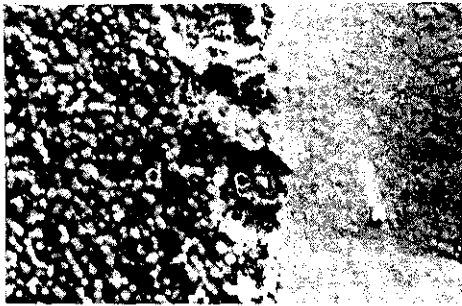
(d)

Fig. 9. Scanning electron micrograph and EDS spectroscopy of scratch adhesion tested trace of TiN coating.

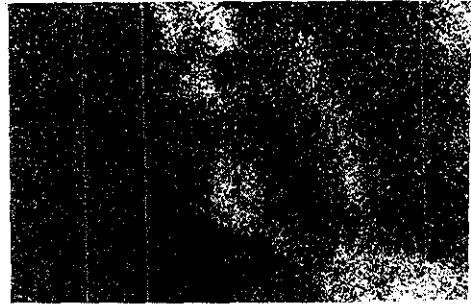
(a) Scanning electron micrograph.

(b) EDS dot mapping for Fe.

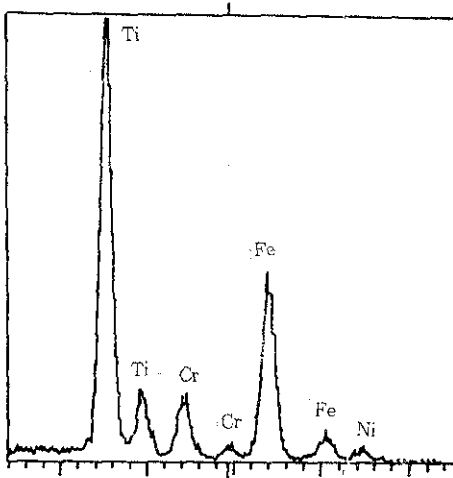
(c)(d) EDS spectrum for flaked c and unflaked d point.



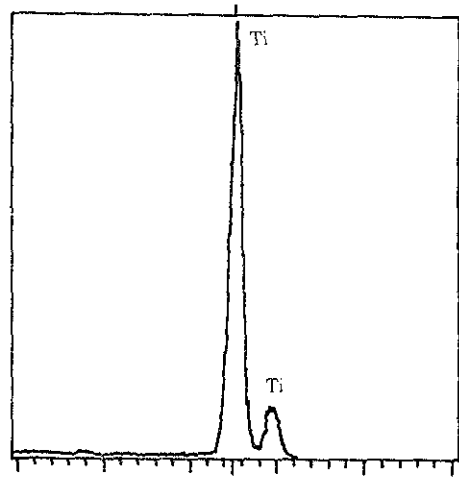
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. Scanning electron micrograph and EDS spectroscopy of scratch adhesion tested trace of ion etching specimen before TiN coating.

(a) Scanning electron micrograph.

(b) EDS dot mapping for Fe.

(c) (d) EDS spectrum for flaked c and unflaked d point.

조건의 변화, 즉 기계적 연마, 화학 에칭, 이온 에칭에 따른 밀착성의 변화를 scratch test법을 이용하여 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 피막층의 두께가 증가할수록 임계 하중 값은 거의 직선적으로 증가하였다.

2) 증착전 시편 표면을 기계적 연마 및 에칭 처리한 경우, 임계 하중은 4~5N이며, 이온 에칭 처리한 경우, 60~85N을 나타내었다. 따라서, 이온 에칭 처리한 경우는 기계적 연마 및 화학 에칭 처리한 경우에 비해 밀착력이 약 10~15배 향상되었다.

3) 이온 에칭한 경우에 밀착성의 향상은 이온 에칭할 때 생성되는 구형 입자와 코팅층간의 물리적인 작용에 기인하는 것으로 생각된다.

후 기

이 논문은 1991년 한국학술진흥재단 학술연구조성비(지방대 육성과제)에 의해 연구되었음을 밝히며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Y. Al-Jaroudi, H. T. G. Hentzell, S. Gong and A. Bengtson : Thin Solid Films, 195 (1991) 63
2. A. Pan and J. E. Greene : *ibid*, 97 (1982) 79
3. Prem C. Jindal, Dennis T. Quinto, and George J. Wolfe : *ibid*, 154 (1987) 361
4. Jin Stimmell : J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 1377
5. E. Ertrük and H. J. Heuvel : Thin Solid Films, 155 (1987) 135
6. U. Helmersson, B. O. Johansson, and J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell and P. Billgren : J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 308
7. A. J. Perry : Thin Solid Films, 107 (1983) 167
8. P. A. Steinmann, Y. Tardy, and H. E. Hintermann : *ibid*, 154 (1987) 333
9. G. H. Lee, M. Cailler, C. Constantinescu, and S. C. Kwon : J. Adhesion Sci and Technol., 4 (1990) 481