

## D. C. 마그네트론 스퍼터링에 의한 증착조건이 TiN다층박막의 밀착력에 미치는 영향

김선규, 유정광\*, 이진환\*\*, 권식철\*\*

울산대학교 공과대학 금속공학과, \*대우전자제2연구소

\*\*한국기계연구원 박막연구실

## The effect of deposition conditions on the adhesion strength of TiN multilayer by D. C. magnetron sputtering

S. K. Kim, J. K. Yoo\*, G. H. Lee\*\* and S. C. Kwon\*\*

Dept. of Metallurgical Engineering, University of Ulsan  
Ulsan, Kyung Nam, Korea 680-749

### Abstract

The characteristics and adhesion strength of TiN layer deposited by D. C. magnetron sputtering were investigated. Three types of TiN layers were deposited on STS 304 stainless steel. Scratch tests were performed to determine the effect of deposition temperature, the thickness of coated TiN layer and the titanium inter-layer on the adhesion strength. TiN multilayer with titanium inter-layer showed the highest critical load in the deposition temperature range of 25°C to 300°C. Adhesion strength of TiN multilayer with titanium inter-layer was raised from 15N to 20N by raising deposition temperature from 25°C to 400°C. Adhesion strength was raised from 18N to 38N by increasing the thickness of outer layer of TiN multilayer from 2.1  $\mu\text{m}$  to 9.5  $\mu\text{m}$ .

### 1. 서 론

산업화가 고도화 됨에 따라 고부가가치를 위한 신소재 개발 및 기존재료의 특성을 효과적으로 이용하기 위한 박막증착이 첨단기술 개발 분야도 주목을 받고 있다. 질화물과 탄화물코팅층은 피삭재와 낮은 마찰 및 화학적 안정성을 나타냄으로 내마모 내부식 보호피막으로 많이 사용되고 있다<sup>1-2)</sup>. TiN 박막은 높은 경도, 화학적 안정성 및 미려한

색상으로 각종 공구 및 금형의 내마모성 향상을 위한 피복재료로 사용되고 있음은 물론 건축용 유리, 장신구등 기능성 피복재료로도 각광을 받고 있다<sup>3)</sup>.

최근 내마모용용 부문에서는 공구에 TiN을 코팅함으로 일반 공구에 비해 수배의 수명증가를 가져왔다<sup>4-5)</sup>. TiN 박막의 내마모성에 미치는 여러인자 가운데 특히 밀착력은 박막의 내마모성과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 좋은 밀착력을 얻기 위한 방법으로 표면의 불순물제거와

코팅층의 상호 혼합작용을 위해 다양한 방법이 연구되어져 왔다. Helmersson<sup>6)</sup> 등은 고속도강에 0.1 $\mu$ m 정도의 Ti의 중간층을 증착하여 TiN박막의 밀착력을 증가시켰으며 Stappen 등은 스테인레스강 위에 증착한 Ti코팅층은 모재 위에 형성된 산화물과의 결합력이 강하여 밀착력을 증가시킨다고 보고하였다<sup>7)</sup>. 또한 온도의 영향에 관해서는 M. Y. Aljaroudi와 H. G. T. Hentzell<sup>8)</sup> 등이 주로 연구하였는데 TiN을 공구강에 증착시켰을 경우 400 $^{\circ}$ C 까지 온도의 증가에 따라 밀착력이 증가한다고 발표하였다. M. Callier<sup>9)</sup>는 모재에 스퍼터 에칭처리에 따라 밀착성이 영향을 받는다고 보고 하였다.

본 연구에서는 DC마그네트론 스퍼터링을 사용하여 STS304모재위에 Ti를 중간층으로 하고 단계별로 증착시킨 TiN다층 박막과 Ti를 중간층으로만 사용한 TiN박막 그리고 TiN박막만을 코팅한 세가지 시편을 각각 준비하여 Ti중간층의 효과로 인한 밀착력 변화와 온도 변화에 따른 밀착력의 변화를 연구하였고 그 중 TiN다층박막을 코팅한 시편으로 코팅층 두께에 따른 밀착력변화를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

TiN박막의 증착에 사용된 장비는 마그네트론 스퍼터링 장치(Leybold-heracus, model z-400)이며 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. 스퍼터링 장치는 진공시스템, 스퍼터링타겟과 D. C. 전원공급장치, R. F. 전원공급장치, 모재지지대, 가스주입장치로 구성되어 있다. 진공펌프는 터보분자펌프를 사용하였으며 1차진공펌프로는 회전 펌프를 사용하였다. 진공도는 고진공 영역에서는 페닝게이

지, 저진공 영역에서는 열전대 게이지를 사용하여 측정하였다. D.C.전원을 사용하였으며, 기판지지대에 RF전원을 연결하여 스퍼터에칭과 바이어스 스퍼터링이 가능하게 하였다. 모재지지대는 저항 발열체를 이용하여 모재를 400 $^{\circ}$ C까지 가열할 수 있으며 K-형 열전대를 부착하여 온도조절을 하였다. 스퍼터링시 반응가스인 Ar은 MFC(MKS사)를 통해 0~100sccm까지 조절이 가능하였으며 챔버내 불순물을 최대한 제거하기 위하여 초기진공도를  $1.5 \times 10^{-6}$ Torr로 형성시켰다. MFC를 이용하여 챔버내부의 압력을 일정하게 유지한 다음 D. C.전력을 가하여 플라즈마를 형성시켰다. 본 실험의 모재로 사용한 시편은 STS304로 화학조성은 표 1과 같다.

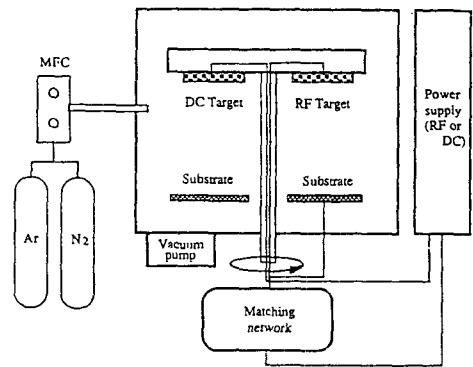
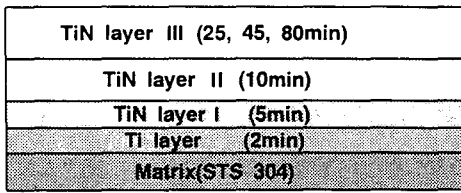


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering system.

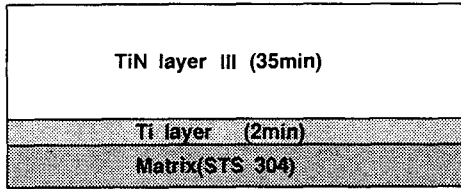
시편은 지름 15mm, 두께 5mm로 제작하여 연마, 탈지, 초음파 세척을 하였다. Ti중간층의 영향을 조사하기 위하여 3종류의 박막을 증착하였는데 이들의 모형도를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)는

Table 1. Chemical composition of STS304 stainless steel

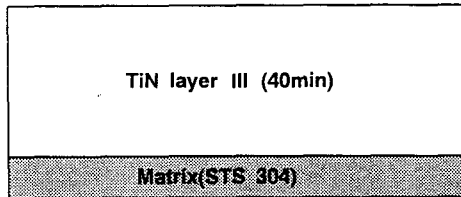
element	C	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Fe
wt. %	0.04	0.49	0.36	0.07	9.09	18.20	2.10	balance



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Schematic diagram of three types of deposited layers.

Ti를 중간층으로 하고 N<sub>2</sub>가스량을 조절하여 TiN 코팅층을 단계별로 증착시킨것이고 (b)는 Ti를 중간층으로 하고 TiN단일박막을 증착시킨 것이며 (c)는 Ti중간층을 증착시키지 않은 TiN 단일 박막을 나타낸 것이다.

초기 진공도를 회전펌프와 터보분자펌프를 이용하여 10<sup>-6</sup>Torr까지 만든 다음 Ar을 주입하여 작업압력을 맞추고 Ti타겟 표면에 흡착되어진 오염 물질을 제거하기 위하여 Pre-sputter을 행하고 시편에 D. C. 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 2분간 Ti를 증착시켰다.

그리고 연속적으로 TiN다층박막을 증착시켰는데 조건은 표2와 같다. TiN다층박막의 표면 형상과 성장단면은 SEM(Jeol Jsm-820)으로 관찰하였으며 미소경도는 경도측정기(MXT-70, Matsuzawa)로 하중 50g, 부하시간 15초로 측정하였다. X선 회절 분석시험은 XRD(D-max 3C Rigaku)를 사용하였고 밀착력측정은 scratch tester(Revestest, CSEM)를 사용하였다.

Table 2. Process parameters

Process Parameter	Sputter etching	Ti interlayer coating	TiN multilayer coating
Source	Ar	Ti target	Ti target+N <sub>2</sub>
Temperature	25℃	25℃, 200℃, 250℃ 300℃, 400℃	25℃, 200℃, 250℃ 300℃, 400℃
Pressure	2mbar	4×10 <sup>-3</sup> mbar	4×10 <sup>-3</sup> mbar
Power	150W	400W	400W
Electrode distance	—	5cm	5cm
Gas fraction	—	Ar(65sccm)	Ar(65sccm) : N <sub>2</sub> (sccm) : N <sub>2</sub> (6sccm) : N <sub>2</sub> (8.3sccm) =0.81 : 0.03 : 0.078 : 0.11
Time	5min, 10min, 20min, 40min, 60min	2min	5min(N <sub>2</sub> =3sccm) 10min(N <sub>2</sub> =6sccm) 25min, 45min, 80min(N <sub>2</sub> =8.3sccm)

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 온도를 25°C에서 400°C까지 변화시켜 X선 회절 분석한 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 코팅된 TiN박막은(111), (200), (222) 회절강도와 그리고 Fe 회절강도가 나타남을 알 수 있다. TiN 박막의 (111)면 회절강도가 다른 회절 강도 값에 비해 강하게 나타남은 상온에서 (111)면으로 우선 배양되고 있음을 보여 주고 있으며 이는 스피터링에서의 우선 성장방위는 (111)면으로 나타난다는 Sungren<sup>10)</sup>의 보고와도 일치한다. 온도증가와 상관없이 나타나는 Fe회절강도는 X-ray침투깊이가 30 $\mu$ m정도이므로 모재(STS304)로부터 나타난 Fe라고 사료된다. 그림 3의 (b), (c), (d)에서 보면(200) Ti회절강도가

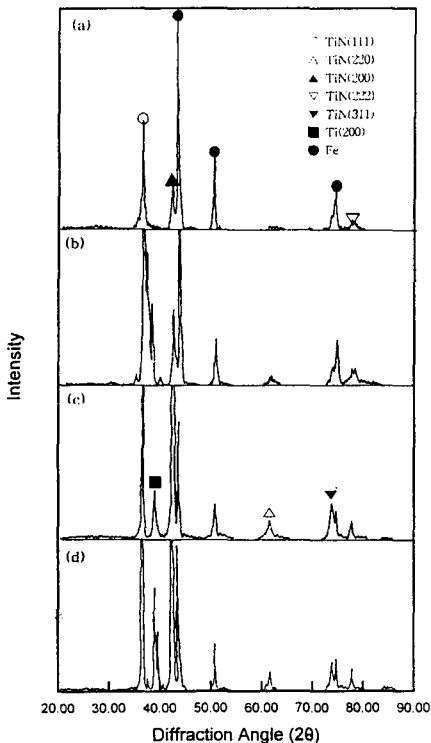


Fig. 3. X-ray diffraction of TiN multilayers at various deposition temperatures. (a) 25°C (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C

온도가 증가됨에 따라 강도가 증가함을 볼 수 있는데 이는 계면 확산에 의한 것으로 판단된다. 상온에서부터 온도가 증가함에 따라 (111)면과 (200)면과 그리고 (311)면이 점점 증가하면서 배가 폭이 좁아지는 것을 볼 수 있는데 이는 모재표면에서 증착온도가 올라감에 결정성이 좋아지며 우선성장방위가 표면에너지가 스트레인 에너지로 이루어진 박막의 전체에너지를 최소화하는 면으로 성장하는 것에 기인된 결과라고 할 수 있다<sup>11)</sup>.

그림 4는 25°C에서 400°C까지 97분간 처리하여 얻은 TiN다층박막의 단면 사진이다. 그림4에서 보면 25°C에서 300°C까지는 표면이 전체적으로 고른 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있으며 이는 스피터링 증착의 장점이라고 할 수 있다. 이때 표면 결정립(grain)의 크기는 약 0.7 $\mu$ m정도이고 성장단면은 온도변화에 따라 변화되기는 하나 주로 주상정 조직임을 알 수 있다. 상온에서 증착된 (a)는 결정립들이 혼합되고 void가 함유된 불균일한 조직을 볼 수 있으며 온도가 증가함에 따라 (b), (c), (d)와 같이 조직이 미세해지고 균일한 조직들을 볼 수 있으며 이러한 조직변화는 그림8의 경도 변화에도 영향을 주게된다. 400°C에서는 증착된 코팅층 표면의 결정립들이 상당히 조대해져 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 온도증가에 따라 Ti가 표면으로 확산되는 것으로 사료된다.

그림 5는 여러온도범위(25~400°C)중 상온에서 그림 2와 같이 박막증착조건을 변화시켜 Ti중간층이 코팅층의 밀착력에 미치는 영향을 나타내고 있다. 그림 5에서 Ti중간층+TiN다층박막, Ti중간층+TiN단일박막, TiN단일박막 순으로 임계 하중이 감소하고 있음을 알 수 있다. 그림6은 상온에서 400°C까지 각각의 박막을 증착시켜 이에 따른 임계하중의 변화를 나타내고 있다. 상온에서 200°C까지는 TiN 다층박막이 임계하중 14N으로 우세한 밀착력을 나타내고 있으며 이 값은 Ti중간층이 없는 TiN단일박막에 비해 거의 2배에 가까운 밀착력이다.

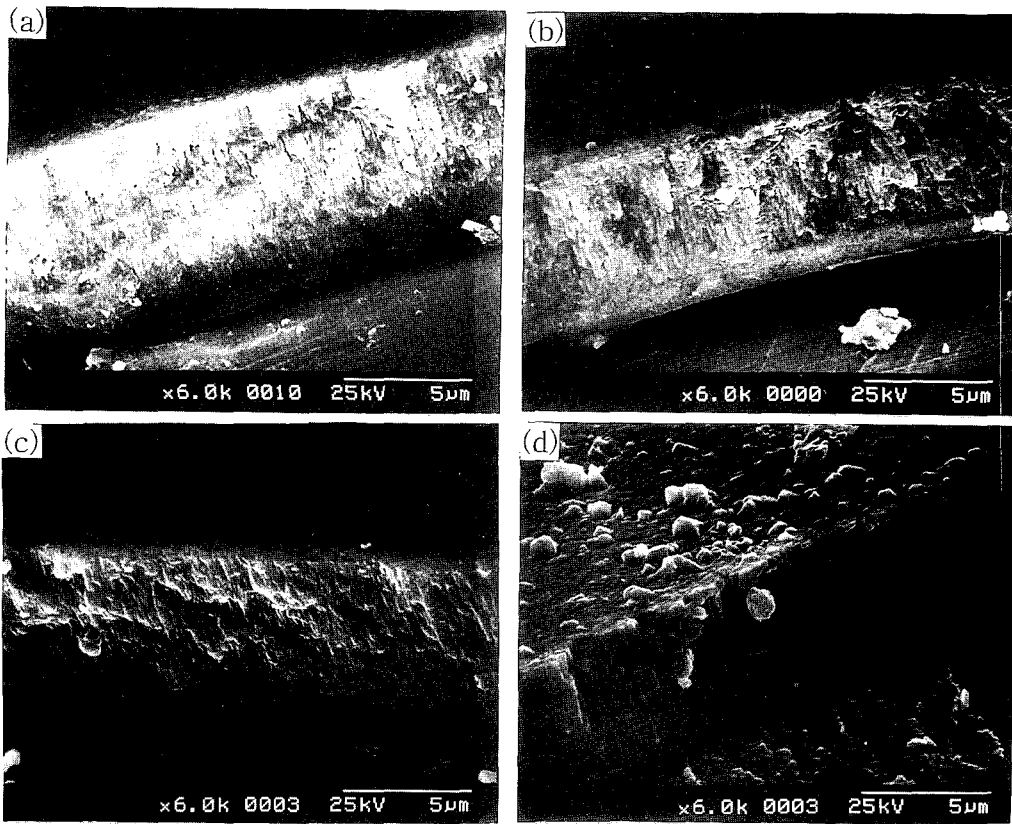


Fig. 4. SEM micrographs of cross- $\Xi$ section of TiN multilayers deposited at various temperatures. (a) 25°C (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C

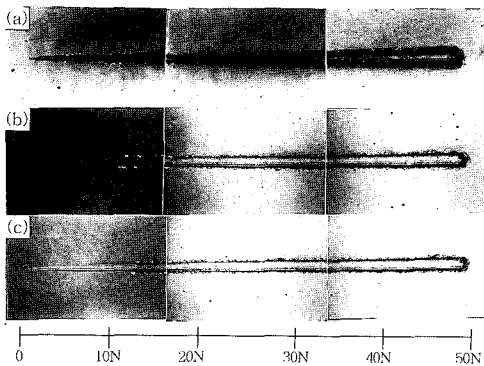


Fig. 5. Optical micrographs of the scratch tracks deposited at room temperature. (a) TiN layer only (b) TiN layer with Ti interlayer (c) TiN multilayer with Ti interlayer

Ti중간층이 있는 TiN박막이 높은 밀착력을 갖는 것은 Ti중간층의 전단응력에 대한 완충작용인데 중간층의 인성이 클수록 완충작용에 효과적이라 할 수 있다. 그림6과 같이 TiN을 단계별로 증착시켰을 때 이에 따른 임계하중변화에 대하여서는 아직 보고된 바 없다. 300°C이하의 온도에서는 흡착원소(Ti, N<sub>2</sub>)들의 이동도가 충분하지 못할 뿐 아니라 모재와 코팅층사이에서 발생하는 열팽창계수차이에 의해 모든 박막들이 모재와 코팅층사이에서 파괴(adhesive failure)가 발생하므로, Ti중간층의 전단응력에 대한 완충역할이 박막파괴거동을 지배할 것으로 판단되며 이로 인해 Ti중간층이 있는 박막이 단일 TiN박막보다 임계하중이 높은 것으로 판단된다. 300°C이상에서는 300°C이하의 온도에

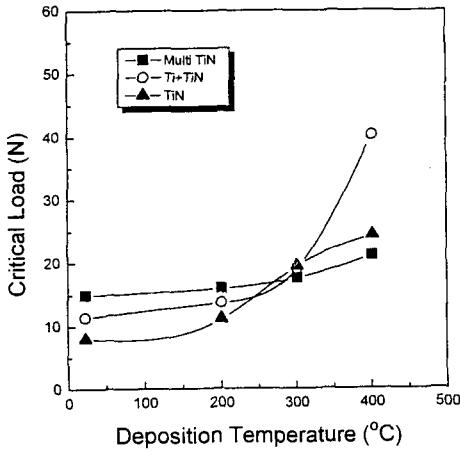


Fig. 6. Optical load vs. deposition temperature.

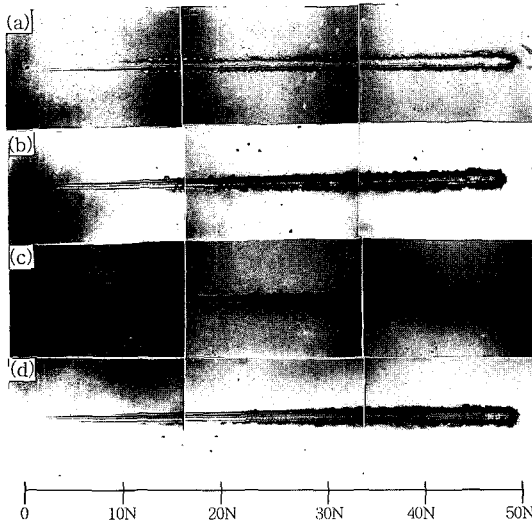


Fig. 7. Optical micrographs of the scratch tracks at various deposition temperatures. (a) 25 °C (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C

비해 TiN결정성과 흡착원소들의 이동도가 보다 높아짐에 따라 모재와 코팅층사이의 파괴가 아닌 코팅층간의 파괴(cohesive failure)가 지배적이다. 따라서 300°C 이상에서는 증착도중 발생할 수 있는 계면간의 산화발생도 많으므로 이것이 TiN다층박막의 밀착력을 감소시키는 이유중의 하나라고 판단된다.

Ti를 중간층으로 한 TiN다층박막에서 증착온도

가 임계하중에 미치는 영향을 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 증착온도가 증가함에 따라 임계 하중이 증가하는 것으로 나타났으며 400°C에서 증착된 TiN다층박막은 최고 20N으로 상온에서 증착된 것에 비해 7N가량 임계하중의 증가를 보였다. 이는 증착온도가 증가함에 따라 TiN의 결정성이 향상되고 흡착원자들의 이동도가 높아져 코팅층과 모재와의 결합력을 촉진시켜 임계하중이 증가되는 것으로 사료된다.

단층막의 온도에 따른 경도 변화 비교 분석을 그림 8에 나타내었다. 경도의 변화를 보기위해 최외각 TiN박막을 80분간(약 6μm) 증착시켜 경도측정시 모재경도의 영향을 최소화 시켰다. 그림 8에서 보면 상온에서 200°C까지는 거의 일정한 경도값을 갖지만 200°C에서 점차 증가하기 시작하여 300°C에서부터 400°C까지는 급격한 경도상승을 볼 수 있다. 이는 앞에서 기술했듯이 온도가 증가함에 따라 코팅층내의 불순물과 기공이 제거되어져 치밀한 조직이 형성되며 결정성이 향상되어진 결과임을 알 수 있다. 그림 9에 Ti중간층이 있는 TiN다층박막에서 TiN박막의 증착시간으로 인한 박막두께에 대한 임계하중변화를 나타내었다. 임계하중은 증착시간에 따라 거의 직선적으로 비례함을 알 수 있는데 37분 처리한 시편(최외각 TiN박막두께 2.1μm)의

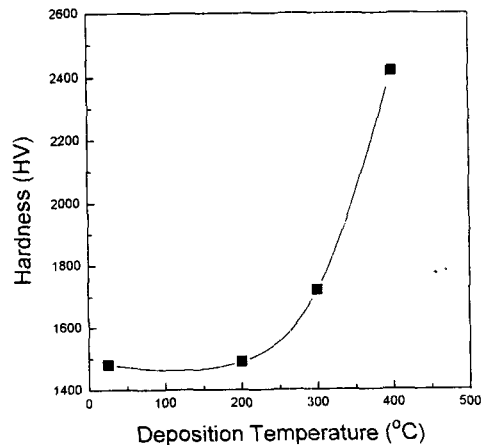


Fig. 8. Hardness vs. deposition temperature.

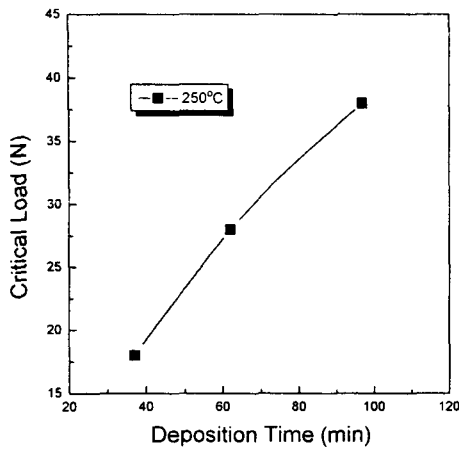


Fig. 9. Critical load vs. deposition temperature.

임계하중에 비해 97분 처리한 시편(최외각 TiN박막두께  $9.5\mu\text{m}$ )의 임계하중은 약 2배인 38N을 나타내었다. 계면에 전단응력을 적용시키면 코팅층이 두꺼울수록 변형에 요구되는 저항력이 증대되므로 피막층의 두께가 두꺼울 수록 높은 임계하중을 나타내는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

STS304를 모재로 하여 DC마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조된 TiN박막의 증착 조건이 밀착력에 미치는 영향에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상온에서  $300^\circ\text{C}$ 까지는 Ti중간층이 있는 TiN다층박막의 밀착력이 가장 우수하였고  $300^\circ\text{C}$  이상에서  $400^\circ\text{C}$ 까지는 Ti중간층이 있는 TiN단일박막의 밀착력이 가장 우수하였다.

2) Ti중간층이 있는 TiN다층박막의 증착온도를  $25^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$ 까지 상승시켜 밀착력을 15N에서

21N까지 증가시킬 수 있었다.

3) Ti중간층이 있는 TiN다층박막 증착(증착온도  $300^\circ\text{C}$ )시 최외각 TiN의 박막두께를  $2.1\mu\text{m}$ 에서  $9.5\mu\text{m}$ 까지 조절함으로써 18N에서 38N의 밀착력을 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. K. H. Habig: J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986)2832
2. J. A. Sue and H. H. Troue: Surf. Coat. Technol., 43/44(1990)709
3. R. Mayer and H. R. Stock: J. Vac. Sci. Technol., A4(1986)2726
4. J. E. Sundgren and H. T. G. Hentzell: J. Vac. Sci. Technol., A4(1986)2259
5. L. E. Murr: Thin Solid Films, 64(1979)77
6. V. Helmersson, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell and P. Billgren: J. Vac. Sci. Technol., A3(1985)309
7. M. van Stappen, B. Malliet, L. De Chepper, L. M. Stals, J. P. Celis and J. R. Roos: Surf. Eng., 4(1989)305
8. M. Y. Al-Jaroudi and H. G. T. Hentzell, Thin Solid Films, 154(1987)425
9. M. Callier and G. H. Lee: Thin Solid Films, 169(1989)193
10. J. E. Sungren: Thin Solid Films 128(1985) 21
11. G. H. Lee and M. Callier: The 3rd Asian Surface Finishing Forum, Sept. 25-27 (1989)Seoul, Korea 309