

## DC Magnetron Sputtering 방법으로 제작한 $Ti_xN$ 박막의 밀착력에 미치는 코팅조건의 영향

김학동, 조성석\*

동양물산(주) 중앙기술연구소, \*충남대학교 공과대학 금속공학과

## Effects of Coating Condition on Adhesive strength of $Ti_xN$ Films Prepared by the DC Magnetron Sputtering Method

H. D. Kim, S. S. Cho\*

R & D Institute, Tong Yang Moolsan Co., Maeng Ri 378-1,  
 Wonsam Myeon, Yongin Si, Kyeonggi Do, 449-870, Korea

\*Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering, Chungnam  
 National University, Gung Dong 220, Yusong Gu, Taejon 305-764, Korea

### Abstract

Stainless steel is being used widely for various purposes due to its good corrosion resistance. There has been much research to produce colored stainless steel by several methods. In this experiment, we coated  $Ti_xN$  film on the SUS304 substrate with the DC magnetron sputtering system and studied the internal structure and adhesive strength of the films as a function of the coating conditions. Before the specimen was coated, a sputter etching was very effective in removing the  $\delta$ -Fe(BCC) phase as well as the contaminant and oxide layer as well as increasing roughness. Five-stage failure mode appeared with increased scratch load with the  $TiN$  films coated on the SUS304 in this manner; tensile failure  $\rightarrow$  conformal failure  $\rightarrow$  buckling failure  $\rightarrow$  chipping failure and spalling failure. When the failure was terminated at the initial stage, the film will have good adhesion. But, if spalling failure has occurred at the initial scratch, then the adhesion will be poor. The interlayer between the coated film and the substrate was homogeneously adhesive when the  $\gamma$ '- $Fe_4N$  phase wasn't detected in the XRD analysis and the adhesive strength only was reduced by surface defects. But, when the  $\gamma$ '- $Fe_4N$  phase was detected in the XRD analysis, the adhesive strength was very poor.

### 1. 서 론

최근, 소재의 표면만을 가공하는 코팅기술이 첨단기술로 각광을 받고 있고, 천이금속의 화합물에

속하는 Ti, Zr, Hf의 질화물은 공유결합물질과 같은 높은 용점과 경도를 지니고 있으며, 금속과 같은 전도성도 나타내기 때문에 대단한 관심을 끌어들었다<sup>1)</sup>.

그 중에서도 내마모성 및 내식성의 개선을 위해 주목을 받고 있는 IV족 티타늄의 질화물인 TiN은 공구류의 내마모 코팅, 원자로 핵연료봉의 열 및 확산장벽, 태양전지의 선택흡수막, 초전도체 등에서 많이 응용되고 있다<sup>2)</sup>.

그러나 아무리 우수한 물성의 코팅도 밀착력이 없으면 無用之物이다. 대부분의 밀착력은 전처리 (degreasing)와 코팅조건에 영향을 받는다<sup>3)</sup>. C. Quaeyshaegens는<sup>4)</sup> 코팅층과 기판간의 밀착력에 있어서 중간층으로 Ti의 삽입은 계면에서의 질화물층  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(FCC)의 형성을 방지하고, 기판에 형성된 산화물층을 환원시켜 강한 결합을 형성하고 질소와의 높은 반응성으로 TiN과도 강한 결합을 하게 된다. 그러나 Ti의 중간층이 없을 경우에는 계면에 질화물층( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N)이 형성되어 높은 내부응력으로 인한 밀착력의 감소가 일어난다고 보고하고 있다. 그러나 M. Millic 등은<sup>5)</sup> 이온질화된 탄소강과 스테인레스강에서 계면에 형성된  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N층은 TiN코팅층에서 우수한 밀착력을 나타낸다고 보고하고 있고, J. Valli 등도<sup>6)</sup> 코팅전에 이온질화된 고속도공구강(ASP30과 M2 tool steel)에서 동일한 내용을 확인하였다. 이러한 결과는 TiN(NaCl type)과 고속도공구강(BCC)의 결정구조의 차이에서 생기는 응력을 FCC구조인  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N의 형성으로 완화시키기 때문이라고 주장하였다. 한편 A. Yang 등은<sup>7)</sup> 이러한 밀착력의 증가는 활성화된 질소분위기 중에서 기지표면에 유사확산체인  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N의 Fe-N-Ti전이층이 형성되어 TiN(NaCl type)과 기판과의 밀착력을 더 강하게 형성시켜 준다고 발표하였다. 이상과 같이 계면에 형성된  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N층의 밀착력에 미치는 연구는 이온질화된 시편과 코팅공정에서 형성된 시편과는 상반된 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과는 계면에 존재하는 철질화물의 상태에 따라 밀착력에 미치는 영향이 다름을 나타낸다.

즉, 질화물의 층이 일정한 두께이상으로 형성된 경우에는 유사확산층의 역할을 하기 때문에 내부

응력의 완화작용을 하게되고 코팅공정중에 발생한 질화물은 급격한 조직의 변화에 의해 큰 내부응력을 유발함을 알수 있다. 이러한 결과를 기초로 본 연구에서는 코팅조건에 따른  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상의 생성과 밀착력에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 시편은 SUS 304이었으며 15×15×1.5mm의 크기로 준비하였다. 표면층의 산화물을 제거하기 위하여 sand paper로 #200에서 #1200까지 연마한 후, 0.1 $\mu$ m의 diamond paste를 사용하여 polishing하였다. chamber( $\phi$ 400mm×h200mm)에 장입하기 전에 시편표면의 유기 및 무기물을 제거하기 위해서, acetone과 methyl alcohol의 용액 중에서 각각 10분간 초음파 세척을 실시한 후 건조하였다.

건조된 시편을 Fig. 1에 나타난 시험장치의 시편지지대 위에 위치시키고, 챔버( $\phi$ 400mm×h200mm)의 덮개를 닫아 기밀을 유지시킨 다음, 불순기체에 의한 TiN피막층의 내부에 불순물이 형성되는 것을 방지하기 위하여, 챔버의 최초 압력을 rotary vane pump와 turbo-molecular pump를 동시에 가동하여, 약  $2 \times 10^{-5}$  torr까지 배기시킨

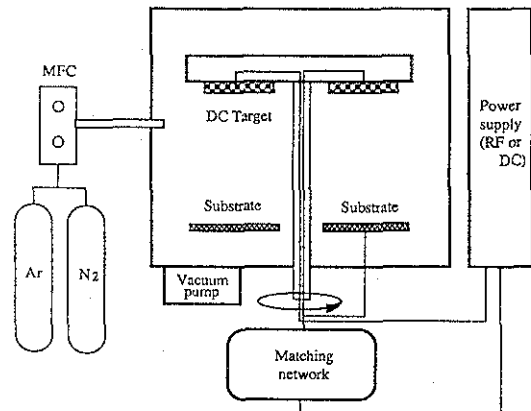


Fig. 1 Schematic diagram of sputtering system.

다. 이 때 진공배기에 소요되는 시간은 약 60~80분이다. Ar과 N<sub>2</sub>기체는 MFC를 통하여 목적하는 만큼 주입하여  $6 \times 10^{-3}$  torr (질소분압 =  $5 \times 10^{-4}$  torr, Ar100sccm-N<sub>2</sub>9sccm) 또는  $4 \times 10^{-3}$  torr (질소분압 =  $4.7 \times 10^{-4}$  torr, Ar60sccm-N<sub>2</sub>8sccm)의 작업압력으로 하였다. DC power의 공급장치로부터 타겟( $\phi 3$  inch)을 양극, 시편을 음극으로 연결한 후, 밀착력의 향상을 위하여 코팅 전에 이온에칭을 1.5kV에서 10분간 행하였다. ion etching된 시편에, 공급되는 전원의 극성을 전환하여 500W (11W/cm<sup>2</sup>) 또는 430W (9.4W/cm<sup>2</sup>)에서, 5분 동안 Ti<sub>x</sub>N박막을 코팅하였다. 이때, 색상과 밀착력에 미치는 bias의 영향을 보기 위하여 bias를 0에서 -300V까지 변화시켰다.

본 실험에서는 필름의 밀착력을 측정하기 위하여 스위스의 시계연구소에서 제작한 REVEST 기종(CSEM ; Centre Suisse d' Electronique et de Microtechnique SA)의 scratch adhesion tester를 사용하였다. 피막층이 모재로부터 flaking되는 failure mode와 정확한 파괴하중을 얻기 위하여, scratch channel을 주사전자현미경(JEOL 35CF)과 광학현미경을 이용하여 관찰한 후 밀착력으로 하였다. 코팅층의 조직을 분석하기 위하여 Rigaku사의 고풍력 X-ray diffractometer를 사용하여  $\theta$ - $2\theta$  및 2 mode로 실험하였고, 방전자 분석기(Kratos, XSAM 800)를 이용하여 Ti<sub>x</sub>N박막 내에서 Ti, N, O의 화학적 결합상태를 조사하였다. 이때 입사 X선은 Al-K $\alpha$ , 깊이 분해능은 약 50Å이었으며, 3keV의 Ar이온으로 박막표면을 2~5분 스퍼터링하여, 10~50Å 정도 에칭한 후에 광전자 스펙트럼을 얻었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 내부응력

박막은 일반적으로 높은 인장응력을 가지고 있으며 환성화반응으로 증착된 유전체 박막이나 가스를 주입하여 화학적으로 변형된 금속박막들은

일반적으로 압축상태의 응력을 가지며, 금속박막과 비교할 때, 유전체 박막들은 비교적 작은 응력을 나타낸다.<sup>8)</sup> 박막이 기판에 부착되면, 기판은 박막내의 응력 때문에 곡률을 갖게 된다. 박막의 응력은 크게 두 가지로 분류된다. 박막과 기판의 열팽창계수들의 차이에 의한 열응력과 박막의 성장과 구조로부터 일어나는 고유응력이다. 본 실험에서는 SUS304와 3M-glass의 기판을 사용하였는데, 모든 시편이 위쪽(코팅층)으로 볼록하게 곡률을 형성하고 있어 압축응력의 상태에 있음을 알 수 있었다. Photo.1은 전처리로 에칭처리를 하지 않은 시편에서 working pressure가  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$  torr)이고, power density가 9.4W/cm<sup>2</sup>, 바이어스가 -150V인 실험조건에서 제작된 시편의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과를 나타낸다. 바이어스가 -150V이상인 경우, 모두 박리가 일어나서 바이어스에 의해 내부응력이 증가함을 알 수 있었다. 특히, XRD실험에서 Ti<sub>x</sub>N(111)의 peak위치가 Bias가 증가함에 따라  $2\theta$ 가 낮은 쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 압축응력이 증가함에 따라 코팅의 표면이 볼록한 형태로 변형하여 격자상수가 증가하는 결과를 초래한다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 J. M. Poitevin에 의해서도 보고된 바 있다.<sup>9)</sup>

#### 3.2 계면조직 및 상 분석

Fig. 3는 working pressure가  $6 \times 10^{-3}$  torr이고, power density가 11W/cm<sup>2</sup>에서 Ar/N<sub>2</sub>의 비율을 25~10까지 변화시킨 조건하에서 Ti<sub>x</sub>N이 증착된 시편의 X-ray 회절상이다. 그림에서 알 수 있듯이 Ar/N<sub>2</sub>의 비율 25인 조건에서는 TiN의 회절피크에서 많이 이탈된  $2\theta$ 에서 (111)이 관찰되고 있다. 이러한 결과는 Fig. 4의 XPS의 분석결과에서 Ti의 결합에너지가 455eV로 Ti(454eV)쪽으로 Shift된 것에서도 확인 된다. 그러나 working pressure



Photo. Optical micrograph of  $Ti_xN$  film surface deposited at working pressure ;  $4 \times 10^{-3}$  torr (Ar/ $N_2$  : 80 : 8), power density ;  $9.4W/cm^2$ .

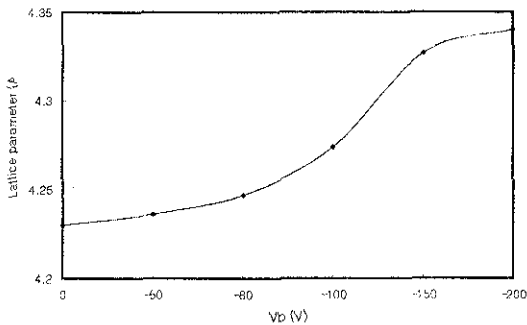


Fig. 2 Lattice parameter  $a$  (Å) as a function of the bias voltage  $V_b$ .

가  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$  torr) 이고, power density가  $9.4W/cm^2$ , pre-etching이  $1.5kV \times 10$  min. 일 경우, TiN의 결합에너지 ( $455.8eV$ )에 근접한  $445.6eV$ 가 얻어졌다. 한편  $Ti_xO$ 의 결합에너지 ( $458.8eV$ )에서 작은 피크가 관찰되어  $Ti_xO$ 가 혼재하고 있음을 알 수 있다. 한편, Fig. 3에서 Ar/ $N_2$ 의 비율이 14.3인 경우는 TiN (200), (220) 면

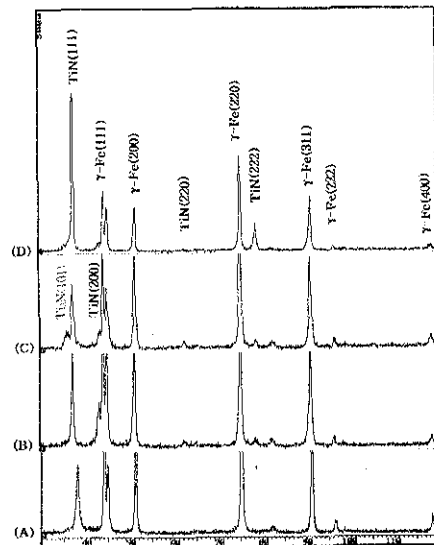


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of  $Ti_xN$  films deposited at working pressure ;  $6 \times 10^{-3}$  torr, power density ;  $11W/cm^2$  as a function of  $N_2$  flow.

(A) Ar/ $N_2$  : 25      (B) Ar/ $N_2$  : 14.3  
(C) Ar/ $N_2$  : 11      (D) Ar/ $N_2$  : 10

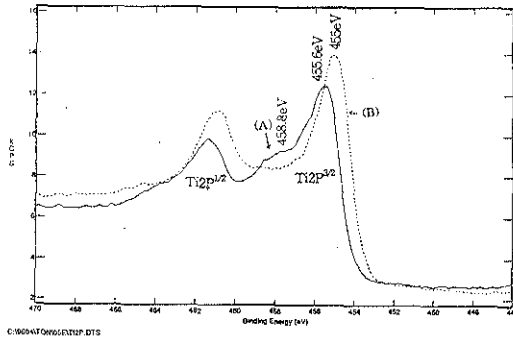


Fig. 4  $Ti_2P^{3/2}$  and  $Ti_2P^{1/2}$  photo electron spectra showing the chemical shift of  $Ti_xN$   
 (A) Film deposited at working pressure :  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $Ar/N_2$  : 60 : 8), power density ;  $9.4W/cm^2$   
 (B) Film deposited at working pressure ;  $6 \times 10^{-3}$  torr ( $Ar/N_2$  : 100 : 4), power density ;  $11W/cm^2$

의 peak도 발생하여  $TiN$ 에 근접한 코팅층이 형성되었음을 알 수 있다.  $Ar/N_2$ 의 비율이 11인 경우,  $Ti_2N(101)$ 면의 피크가 크게 나타났다. 따라서  $Ti_2N$ 상은 질소의 분율에 따라 발생하지 않고 특정한 조건에서 형성됨을 알 수 있다. Fig. 5는 바이어스에 따른 X-ray회절결과로 -100V에서는  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 상이 형성되지 않았으며 -200과 -300V에서는  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 상이 형성되었으며 이때, 밀착력은 감소하였다. Fig. 6은 SUS304와 glass을 기판으로 사용하여 제작한 시편의 회절상으로 유리기판에서  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 의 피크가 관찰되지 않아 코팅층과 SUS304와의 작용에 의해 중간층이 발생했음을 알 수 있다. 결론적으로 바이어스가 작용되지 않고 pre-etching되지 않은 시편은  $Ti_2N$ 이 형성되고  $TixN$ 의 피크가 높은 각도에서 형성되어 있으며 pre-etching을 한 시편은 대부분이  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 의 중간층이 형성되었다. 또한 pre-etching한 시편에서는 모두 기판재료 중에 잔류한  $\delta$ -Fe의 피크가 관찰되지 않아 전처리에 의해 표면의 이물질 및 산화물의 제거와 표면조도의 증가 이외에 혼재되어 있는  $\delta$ -Fe (BCC)의 제거 및 상변태효과에 의한 밀착력의 향상도 예상되고 있다.

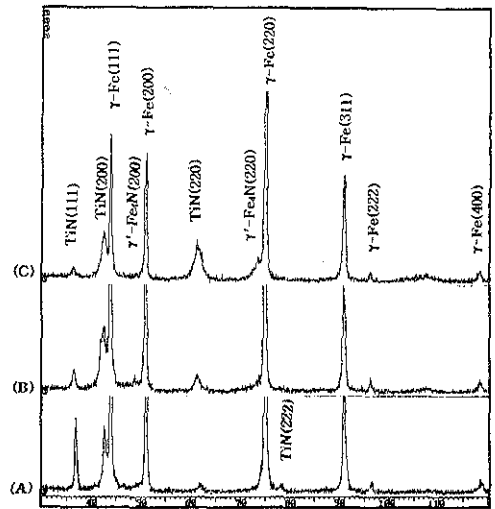


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of  $Ti_xN$  films deposited at working pressure ;  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $Ar/N_2$  : 60 : 8), power density ;  $9.4W/cm^2$ , pre-etching ;  $1.5kV \times 10min$  as a function of bias.  
 (A) bias -100V (B) bias -200V  
 (C) bias -300V

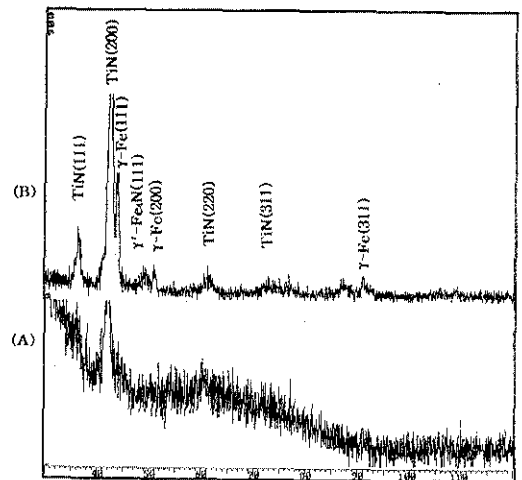


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of  $Ti(N,H)$  films deposited at working pressure ;  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $Ar/N_2$  : 60 : 8), power density ;  $9.4W/cm^2$ , bias : -300, pre-etching :  $2kV \times 10min$ . on (A) glass and (B) SUS304 substrates.

### 3.3 TiN 코팅층의 밀착력에 미치는 Ion Etching의 영향

Fig. 7은 밀착력에 미치는 sputter-etching 시간의 영향을 알아보기 위하여 working pressure가  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$  torr)이고, power density가  $9.4W/cm^2$ , 바이어스가 -300V인 실험조건에서 제작된 시편의 밀착력 측정 결과를 나타낸다.

etching시간이 증가함에 따라 밀착력은 30분까지는 증가하다가 60분에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 30분까지의 증가는 etching으로 인하여 기판의 표면에 존재하는 유기 및 무기물이 제거되고, 표면조도의 증가로 인해 밀착력이 증가하는 것으로 보이며, X-선 회절결과에서 보여 주듯이 스테인레스 기판에 잔류하고 있던  $\delta$ -Fe상의 소멸과도 관련이 있다. 60분에서의 감소는 표면조도의 증가와 시편의 온도증가에 따른 확산에너지의 증가에 의해 계면에 형성되는 조적과도 연계된다.

따라서 밀착력과 관계된 임계표면조도가 있다는 S. J. Bull<sup>10)</sup>의 연구와 다음절에서 논의될 계면상과도 연관될 것으로 판단된다. 그러나 이들에 대한 정확한 규명은 아직 밝혀지지 않은 상태로 앞으로 진행될 연구를 통하여 규명하고자 한다.

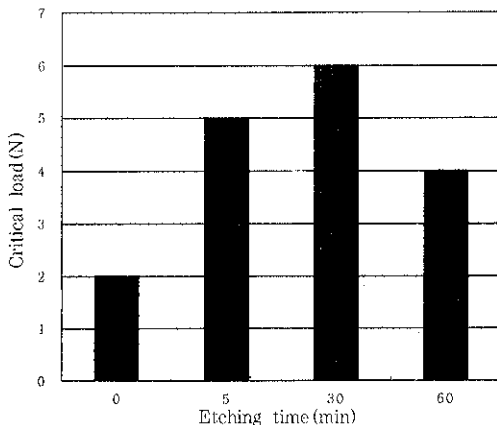


Fig. 7 Effect of etching time on the critical load of film deposited at working pressure :  $4 \times 10^{-3}$  torr (Ar/N<sub>2</sub> : 60 : 8), power density :  $9.4W/cm^2$ , bias -300V, etching 1kV.

### 3.4 Ti<sub>x</sub>N 코팅층의 밀착력에 미치는 바이어스의 영향

Fig. 8은 바이어스 전압에 따른 밀착력을 나타낸 것으로 working pressure가  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$  torr)이고, power density가  $9.4W/cm^2$ 인 코팅조건에서 코팅전에 1.5kV에서 10분간 pre-etching한 시편을 사용하여 측정한 결과이다. 바이어스가 -100V이하에서는 원자나 이온들의 운동 에너지의 증가로 기판표면에 큰 충격력이 가해져 밀착력이 증가한다. 그러나 -200V이상 되면 예상과는 달리, 임계하중의 급격한 감소가 관찰된다. 이는 코팅시 바이어스로 인해 기판표면을 향한 원자들의 운동에너지가 증가하여 내부응력이 증가하기 때문이다. Photo. 2는 sputter-etching된 상태에서 코팅된 시편의 바이어스에 따른 scratch channel로 -100V일 때, 매우 우수한 밀착력을 나타내고 있으며, conformal failure mode로 파손되고 있음을 알 수 있다. 그러나 -200V가 되면 spalling failure mode로 파손의 형태가 변화하여 아주 불량한 밀착력을 나타낸다. 이러한 결과는 XRD의 실험결과에서 계면에 형성된  $\gamma'$ -Fe<sub>3</sub>N의 형성과도 관련된다. 즉 바이어스가 -100V인 경우,

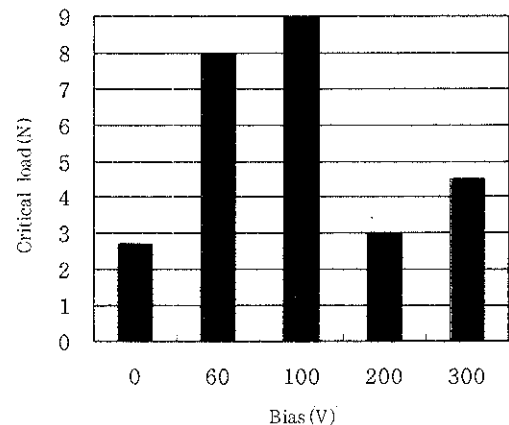


Fig. 8 Effect of bias voltage on the critical load of films deposited at working pressure :  $4 \times 10^{-3}$  torr (Ar/N<sub>2</sub> : 60 : 8), power density :  $9.4W/cm^2$ , etching 1kV, 10min.

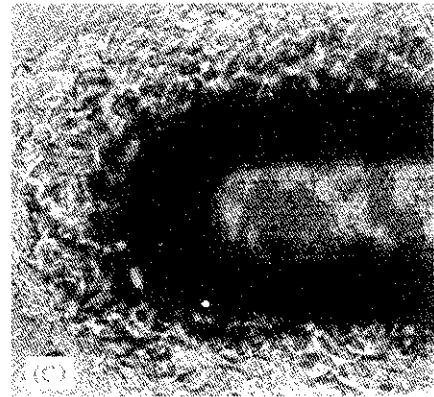
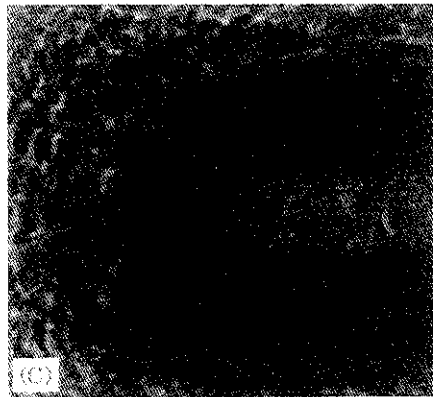
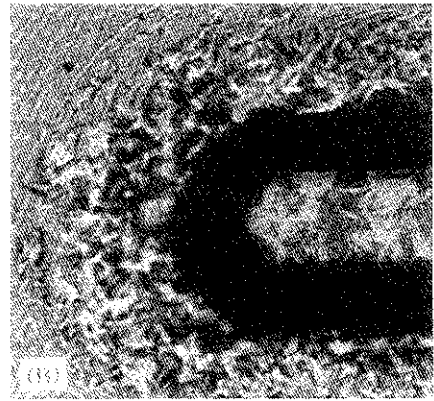
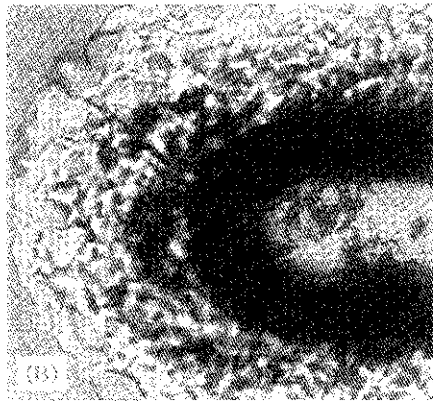
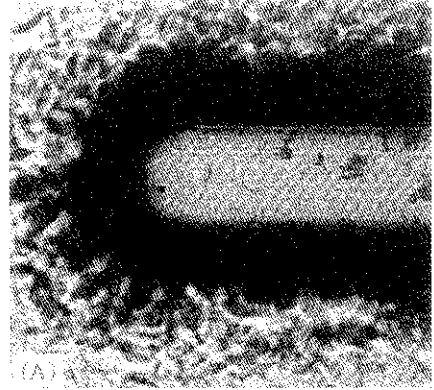
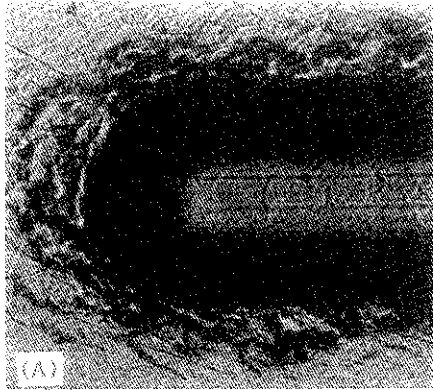


Photo. 2 Micrographs of scratch tracks under progressive loading up to  $F_n=50N$  of TiN films deposited at working pressure :  $4 \times 10^{-3}$  torr (Ar/N<sub>2</sub> : 60 : 8), power density : 9.4W/cm<sup>2</sup>, Etching 1.5kV, 10min.

(A) Bias 100V (B) Bias 200V  
(C) Bias 300V

Photo. 3 Micrographs of scratch tracks under progressive loading up to  $F_n=50N$  of Ti<sub>x</sub>N films deposited at working pressure :  $4 \times 10^{-3}$  torr (Ar/N<sub>2</sub> : 60 : 8), power density : 9.4W/cm<sup>2</sup>, coating time : 5min.

(A) bias 0 (B) bias 100 (C) bias 300

계면에  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 의 중간상이 계면에 형성되지 않았으며 -200V에서는  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 의 중간상이 확인되었다. 즉 바이어스의 증가에 따라 기판표면의 열에너지의 증가에 의한 질소원자의 확산거리의 증가에 의해  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 의 형성이 용이하며 이는 밀착력의 감소로 나타난다. 이러한 결과는  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 의 중간층이 밀착력을 저하시키고 있음을 나타내고 있다. Photo. 3의 pre-etching을 하지 않은 시편은 모두 spalling failure mode를 나타내지만 바이어스가 증가함에 따라 channel내부에 밀착된 Ti

xN성분이 많이 잔류하여 cohesive failure성 형태의 흔적을 나타내었다.

### 3.5 Scratch test된 파면관찰

Photo. 4는 밀착력의 측정으로 생긴 channel을 SEM을 통해서 본 것이다. 시편중 가장 우수한 밀착력을 나타내는 working pressure가  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$  torr) 이고, power density가  $9.4W/cm^2$ , bias는 100V, Etching은 1.5kV에서 5min.동안 실시한 시편의 channel을 (A)에 나타내었고, 중

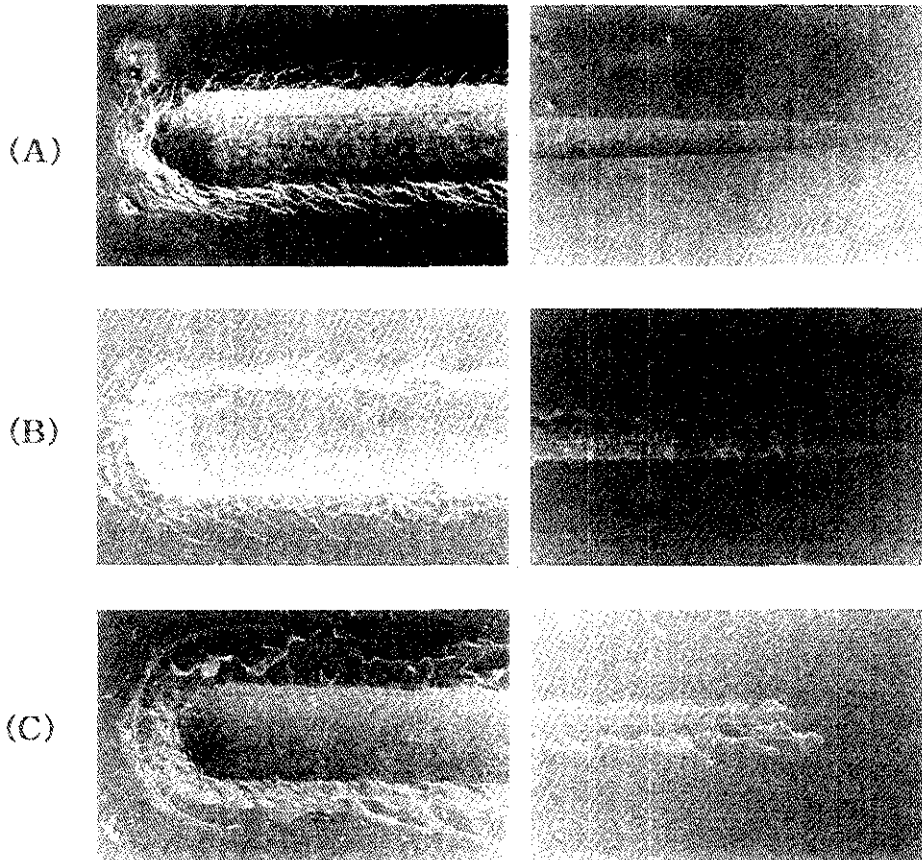


Photo. 4 SEM micrographs of scratch channel in films deposited at working pressure ;  $4 \times 10^{-3}$  torr (Ar/ $N_2$  : 60 : 8), power density ;  $9.4W/cm^2$ .

(A) Bias -100V, Etching 1kV, 10min. (B) Bias -300V, Etching 1kV, 60min.

(C) Bias -300V, Non-etching.



간 정도의 밀착력을 나타내는 working pressure가  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$  torr) 이고, power density가  $9.4 \text{ W/cm}^2$ , Bias  $-300 \text{ V}$ , Etching  $1.5 \text{ kV X 60 min}$  인 조건의 시편을 (B)에 나타내었다. (C)에는 working pressure가  $4 \times 10^{-3}$  torr ( $P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$  torr) 이고, power density는  $9.4 \text{ W/cm}^2$ , bias  $-300 \text{ V}$ , non-etching한 시편으로 가장 낮은 밀착력을 나타내고 있다. 사진에서 보는 것처럼 밀착력이 좋은 경우에는 첨자의 앞부분에서 첨자의 이동방향에 수직하게 둥근 모양의 crack이 생기고, 첨자가 이동한 후 channel의 주변에 지느러미 모양의 crack이 생겨 conformal failure를 나타내고 있으며, channel 내부에는 인장응력에 의한 미세한 crack이 발생하여 tensile failure가 혼합되어 나타나고 있음을 알 수 있다. 밀착력이 나쁜 경우에는, 첨자의 앞부분에서 첨자의 이동방향에 거의 평행하게 crack이 형성되고 첨자가 이동한 후에는 channel 주변에 flaking과 같이 코팅층이 모재와 완전히 분리되는 spalling failure가 대칭적으로 일어나며 channel 내부에는 파괴된 코팅층이 다시 박히는 현상이 관찰된다. Fig. 9는 아주 일반적인 파손형태의 일부를 도식적으로 나타냈으며, spalling과 buckling의 파손 형태는 이동하는 첨자의 앞쪽에 발생하는 압축응력이 원인이다. (Fig. 9a) spalling은 전체적인 박리(delamination)를 나타내고, buckling은 첨자 앞부분의 특정거리에서 반원형 호의 형태로 부분적인 박리를 나타낸다. buckling이나 spalling이 첨자의 선단부에 근접하게 되면, chip은 track밑에 박히거나 떨어져 나갈 수 있다. 그러나 scratch의 edge를 통해 확장되면 그 부위는 규칙적인 chipping을 갖는 균열을 유발한다. 이것이 가장 일반적인 scratch test에서 볼 수 있는 형태이다. conformal cracking과 tensile cracking (Fig. 9d, e)은 밀착력이 우수할 때로, conformal failure mode는 scratch내에 cracking이 있고, 첨자의 선단에 평

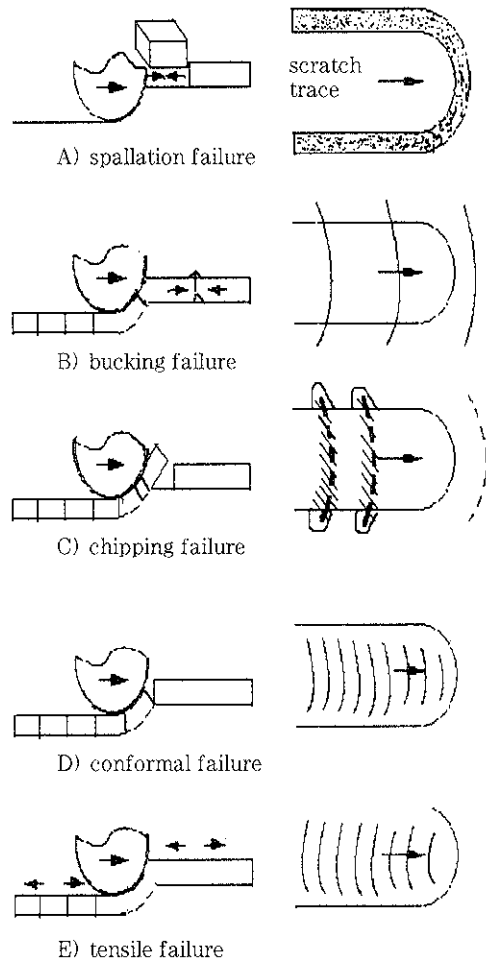


Fig. 9 Schematic representation of coating failure modes in the scratch test with increased load.

행한 반원형의 crack이 있다. 이것은 첨자가 코팅층과 기판을 변형시켜 첨자의 밀쪽으로 눌러질 때, 코팅층내에 인장형 굽힘모멘트로 인하여 발생한다. (Fig. 9d) 반면에 인장형 균열파손형태는 conformal cracking과 비슷하지만, 반원형 균열이 첨자뒷면의 모양과 평행하게 된다.

즉, conformal cracking의 mirror image와 같다. 이러한 균열은 첨자의 뒷부분에 발생하는 인장형 마찰응력 때문에 생긴다.<sup>11)</sup> 앞에서 실험적으로 관찰한 scratch channel과 위에서 고찰한 fail-

ure mode를 결합시키면, Fig. 10에 나타낸 바와 같이 scratch하중의 증가에 따른 파손의 형태를 얻을 수 있다. 즉 하중의 증가에 따라 tensile failure → conformal failure → buckling failure → chipping failure → spalling failure의 5단계의 진행과정을 거쳐서 일어나며 초기단계의 인장형파손에서 코팅층의 파손이 종료되면 우수한 밀착력을 나타내고, 처음부터 최종단계인 spalling 파손형태에서 파손이 일어나면 밀착력은 매우 불량하게 된다. 따라서 파손되는 형태를 관찰하면 일반적인 밀착력의 평가가 가능하다.

#### 4. 결 론

스테인레스강은 내식성이 우수해서 많은 용도로 사용되고 있다. 최근에는 장식용 재료로 사용량이 증가되는 추세에 있으며, 스테인레스강의 표면에 장식용으로 적당한 색상을 부여하기 위한 연구가 여러 방법으로 시도되고 있다. 특히, 이러한 코팅

층에는 밀착력이 가장 중요시되고 있다. 따라서 본 연구에서는 DC magnetron sputtering system을 이용하여 SUS304시편 위에 코팅한 다음, 코팅 조건에 따른  $Ti_xN$  박막의 계면조직과 밀착력에 관한 연구를 수행하였다.

1) 코팅전의 sputter-etching은 표면의 이물질 및 산화물의 제거와 표면조도의 증가 이외에 혼재되어있는  $\delta$ -Fe (BCC)의 제거에 의해 밀착력을 강화시킨다. 기판에 가하는 바이어스도 코팅층의 밀착력에 밀접한 영향을 주며 -60~-100V에서 가장 우수한 밀착력이 얻어졌다. 이러한 결과는 코팅층에서 발생하는 내부응력에 의해 발생하는 현상으로 이 이상의 증가는 내부응력을 유발하여 밀착력을 감소시키게 된다.

2) 바이어스가 -100V인 경우,  $\gamma'$ - $Fe_4N$ 의 중간상이 계면에서 관찰되지 않았으며, 이 때 가장 우수한 밀착력(9N)을 나타내었다. 그러나 -200V의 바이어스에서는 가장 낮은 값(3N)을 나타내었다.

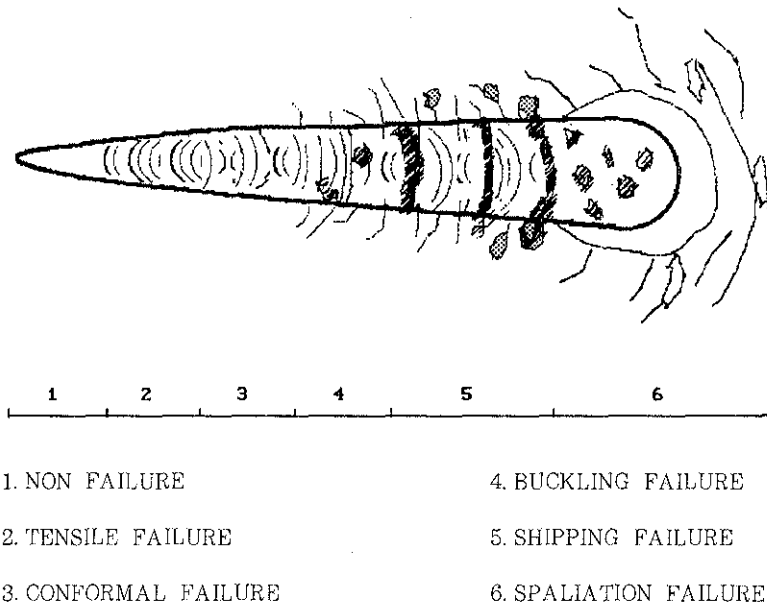


Fig. 10 Schematic representation of coating failure modes in the scratch test in profile and plan views<sup>12)</sup>.

따라서 계면에 형성된  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N의 중간층은 SUS304의 기판 위에서 밀착력을 저하시킨다.

3) SUS304에 코팅된 박막은 Scratch 하중이 증가함에 따라 5단계 (tensile failure→conformal failure→buckling failure→chipping failure→spalling failure)의 진행과정을 거쳐 파손이 일어난다. 초기단계인 인장형 파손에서 코팅층의 파손이 종료되면 가장 우수한 밀착력을 나타내고, 처음부터 최종단계인 spalling 파손형태로 일어나면 밀착력은 매우 불량하였다.

### 참 고 문 헌

1. B. Karlsson ; Physica Scripta, 25 (1982) 775-779.
2. M. Wittmer and H Melchior ; Thin Solid Films, 93 (1982) 397-405.
3. P. R. Chalker, S. J. Bull and D. S. Rickerby ; Materials Science and Engineering, A140 (1991) 583-592.
4. C. Quaeysaegens ; Surface and Coatings Technology, 45 (1991) 193-200.
5. M. Millic, M. Miloswbjerc and M. Bilic ; Thin Solid Films, 163 (1988) 309-316.
6. J. Valli, U. Makela and A. Mathews ; J. Vac. Sci. Technol. A, 3 (6) (1985) 2411-2414.
7. A. Yang and Y. Li ; Proc. Conf. on Heat Treatment and Surface Engineering, 1988, ASM, Chicago, IL, p43.
8. Kasturi L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York ; (1987) 266-276.
9. J. M. Poitevin ; Thin Solid Films, 97 (1982) 69-77.
10. S. J. Bull and D. S. Rickerby ; Surface and Coatings Technology, 42 (1990) 149-164.
11. P., J. Burnett ; Thin Solid Films, 154 (1987) 403-416.
12. P. J. Burnett and D. S. Rickerby ; Thin Solid Films, 154 (1987) 403-416.