



증착 후 전자-빔 조사 에너지에 따른 질화티타늄 박막의 특성

최수현^a, 박윤제^a, 김유성^b, 이인식^b, 김대욱^b, 차병철^b, 김대일^{a*}

Properties of TiN Films Fabricated through Post-deposition Electron Beam Irradiation

Su-Hyeon Choe^a, Yun-Je Park^a, Yu-Sung Kim^b, In-Sik Lee^b, Dea-Wook Kim^b,
Byung-Chul Cha^b, Daeil Kim^{a*}^a School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan^b Advanced Forming Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology

ARTICLE INFO

Article history:

Received	3	July	2020
Revised	11	August	2020
Accepted	12	August	2020

Keywords:

TiN
Arc ion plating
Electron irradiation
Hardness
Adhesion

ABSTRACT

In this study, the effect of electron beam irradiation on surface properties, such as hardness, adhesion, and surface roughness, of TiN films was investigated. The films were deposited on an SKD-61 substrate through cathodic arc ion plating. After deposition, the films were bombarded with an intense electron beam under incident energies of 500, 1000, and 1500 eV for 10 min. From the results, the surface hardness increased up to 3357 HV_{IT} at 1500 eV, and the critical load increased proportionally with irradiation energy from 15.8 to 23.4 N. In addition, the surface root-mean-square roughness of the films was significantly influenced by electron irradiation. Films subjected to electron irradiation at 1500 eV exhibited the lowest roughness of 397 nm.

1. 서론

다양한 공예 산업 및 금속 절삭공구 산업의 발달로 인하여 금속 공예소재 및 완성품에 표면처리를 통하여 우수한 표면경도(surface hardness), 표면조도(surface roughness) 및 밀착력(adhesion) 등의 기능성을 부여와 동시에 색상구현을 통하여 미려감을 제고하는 기술이 활발히 연구되고 있다. 질화티타늄(TiN) 필름은 미려한 광택, 높은 내마모도 및 안정적인 전기화학적 특성을 갖는 유용한 금속질화물로서 인정받으며, 고부가가치 금속 공예품 표면개질 외에도 반도체재료와 금형강 및 공구강 보호막 재료로 개발되고 있다^[1-2].

일반적으로 표면처리 산업계에서 사용되는 박막의 증착 방법으로는 RF 스퍼터링(radio frequency sputtering), 원자층 증착법

(atomic layer deposition), 음극 아크 이온 플레이팅(cathode arc ion plating; CAIP) 등의 방법들이 주로 적용된다^[3-5].

음극 아크 이온 플레이팅은 높은 증착률과 우수한 밀착력을 가지는 박막을 제조할 수 있는 장점과, macro-particle로 인한 표면 평탄도가 낮은 단점을 보고하였다^[6]. 이러한 CAIP 공정의 단점을 극복하기 위하여 많은 표면개질기술이 보고되고 있다. 최근 연구되는 표면개질기술 중 친환경 기술로 각광받는 전자빔 조사(electron beam irradiation)기술^[7]이 있다.

따라서 본 연구에서는 SKD-61 모재에 CAIP^[5] 기술을 이용하여 질화티타늄 박막을 증착하고, 후속 전자-빔 조사를 실시하여 기존 CAIP 기술의 단점인 낮은 표면조도를 제고하고, 동시에 박막의 표면경도 및 밀착력 또한 개선할 수 있는 새로운 표면개질 공정을 고찰하였다.

* Corresponding author. Tel.: +82-52-712-8066

E-mail address: Dkim84@ulsan.ac.kr (Daeil Kim).

2. 실험 방법

TiN 증착에 사용된 음극 아크 이온 플레이팅 장치는 4인치 티타늄(Ti, 순도 99.99%, Kurt J. Lesker) 타겟과 열간금형강인 SKD-61 (지름 30 mm, 두께 5 mm) 원판을 모재로 사용하였다. 초음파 세정을 마친 모재를 지지대에 설치하고 6×10^{-6} Torr까지 배기하였다. TiN 막 증착을 위하여 공정반응용 질소(N) 가스를 400 sccm 유량(M-series, Alicat)으로 공급하였다. 증착공정은 5×10^{-3} Torr 질소분위기에서 타겟에 아크전류(80 A)를 인가하였고, 모재에 바이어스 전압(100 V)을 인가하였다. 온도는 450°C로 유지하였으며, TiN 증착률 15 nm/min을 유지하며 3000 nm 두께로 증착하였다. TiN 증착 후, 전자빔 가속전압 따른 물성변화를 고찰하기 위하여 전자빔 소스에 고순도(99.99%) Ar 가스를 주입하고 내부 ICP 코일에 500 W를 인가하여 고밀도 플라즈마 생성 후 grid를 통하여 전자 집속 후 500, 1000, 1500 eV로 가속전압(acceleration voltage)을 변경하여 전자빔을 시료 표면에 조사하였다.

전자빔 조사에 따른 표면형상(morphology)과 root mean square (RMS) 거칠기(scan area; $500 \times 500 \mu\text{m}^2$) 변화는 주사전자현미경(scanning electron microscope, JSM-IT200, Jeol, $\times 5000$)과 3차원 단차측정기(Dektak-150, Veeco)를 이용하여 측정하였고, 박막의 결정화(crystallinity)는 X선 회절장치(X-ray diffraction, XRD, Cu-K α radiation, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, XPert-APD, philips, 기초과학연구원(KBSI) 대구센터)를 이용하여 측정하였다. TiN 막의 표면경도와 밀착력은 나노인덴터&스크래치 테스터(nano Indenter and scratch tester, UNHT3 HTV, Anton Paar)를 사용하여 측정하였다. 나노인덴터는 Oliver & Pharr 방법을 이용하여 최대하중을 15 mN으로 최대변위는 300 nm로 설정하였고, 스크래치 테스트는 하중을 1 N에서 30 N으로 증가시키며 1 mm 구간을 측정하였고, 스크래치 표면을 광학현미경으로 관찰하며 임계하중(critical load)을 계속하였다. 마찰계수는 ball on disk 마모시험기(JLTB-02, J&L Tech)를 사용하여 상온조건에서 측정하였다. 상대재는 인코넬 625 (지름 0.6 mm)를 사용하였으며 하중과 회전속도는 각각 1 N, 250 mm/s를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 SKD-61 모재와 전자빔 조사 조건에 따른 TiN 막의 XRD 회절분석 결과를 나타내었다. TiN의 결정구조는 증착공정의 질소유량(flow rate)에 따라서 조밀육방구조의 Ti와 면심입방구조의 TiN으로 구분되는데, 본 연구에서는 TiN (111)과 (220) 배향이 측정되어 질소분압이 적합함을 알 수 있었다.^[8]

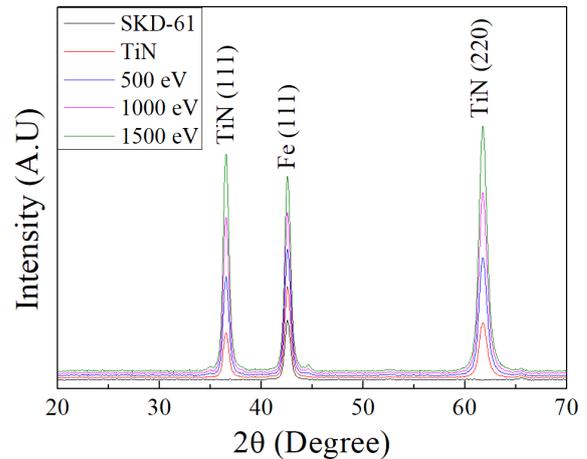


Fig. 1 XRD pattern of SKD-61 and TiN deposited SKD-61 specimen electron irradiated at different energy

Fig. 1의 XRD 회절패턴에서 구한 반가폭과 Scherrer 관계식^[9]을 이용하여 결정립 크기를 계산하였다.

$$D = 0.9 \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

위 관계식(1)에서 λ 는 입사 X선의 파장(0.154 nm), B는 회절피크의 반가폭(full width at half maximum, FWHM), θ 는 X선 회절각(diffraction angle)을 의미한다. 전반적으로 전자빔 가속전압이 증가함에 따라서 결정립 크기가 감소하였으며, 최대 1500 eV 조건에서 11.98 nm의 크기가 TiN (111)면에서 확인되었다.

전자빔 표면조사 시, 모재 표면의 돌출부가 우선적으로 전자빔 충돌에 의하여 국부적인 용융상태로 전환되고, 자기냉각(self-quenching effect)에 의한 응고과정에서 표면경도 향상 및 평탄도가 개선된다^[10]. 전자빔 조사 에너지 변화에 따른 표면경도 및 거칠기 변화를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

증착 후 TiN박막은 1393 HV_{IT}, 전자빔 조사 500 eV에서 1949 HV_{IT}, 1000 eV에서 2556 HV_{IT}, 1500 eV에서는 3357 HV_{IT}로 비례하며 증가함을 보였다.

전자빔 조사는 박막의 표면형상과 거칠기에도 영향을 미쳤다. 주사전자현미경을 통하여 분석한 Fig. 3은 전자빔 가속 전압에 따른 표면형상으로 (a)는 TiN 막이 증착된 표면이미지, (b)는 전자빔 1500 eV 조사 후 표면이미지를 나타내었다. Fig. 3(a)는 macro-particle로 거친 표면이미지를 나타내고 있고, 이후 1500 eV로 조사했을 때 표면의 particle이 우선적으로 용융되어 평탄화가 진행됨을 알 수 있었다.

전자빔 가속 에너지에 따른 표면거칠기 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 모재와 TiN 막의 RMS 거칠기는 각각 170과 520 nm였으며, 전자빔 가속 에너지 1500 eV 조건에서는 390 nm (Fig. 4(e))의 상대적으로 평탄한 박막을 얻을 수 있었다. 이는 W.

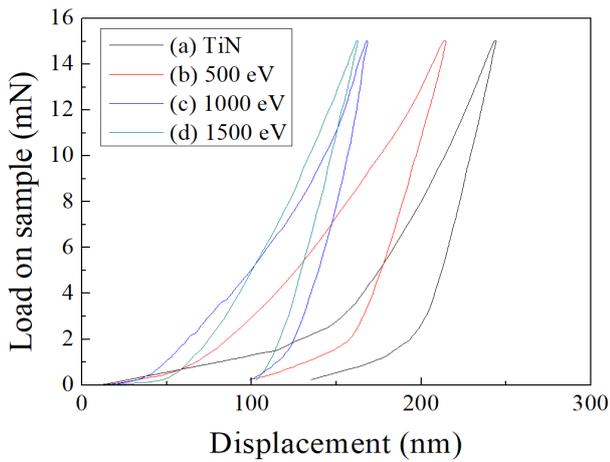


Fig. 2 Nano-indentation load-displacement curves

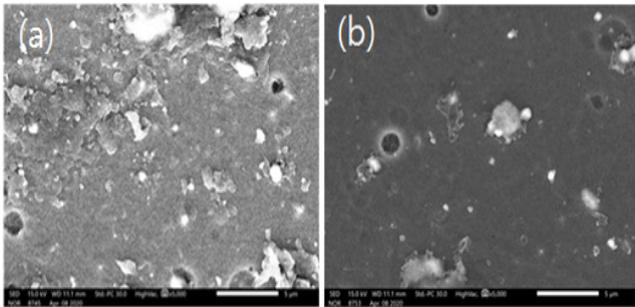


Fig. 3 Surface morphology of as deposited TiN film (a) Post-deposition (b) Electron irradiated film at 1500 eV

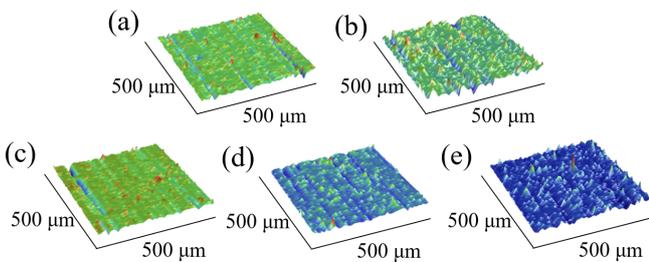


Fig. 4 Surface RMS roughness of SKD-61 and TiN deposited SKD-61 specimen electron irradiated at different energy

Jiang의 high current pulsed electron beam (HCPEB)를 이용하여 전자밀도와 조사 횟수에 따른 연구결과^[11]와 유사한 결과를 나타내었다.

전자빔 가속전압에 따른 TiN막의 밀착력 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 조사 전 임계하중은 전자빔 조사 이전에 12.8 N의 값을 나타내었고, Fig. 5(d)와 같이 전자빔 가속전압이 500부터 1500 eV까지 증가함에 따라 임계하중 또한 15.8에서 23.4 N까지 증가하였다. 이상의 결과는 전자빔의 표면충돌 후, 열에너지 전달에 따른 온도구배로 형성된 열-응력장(thermal stress field)이 박막의

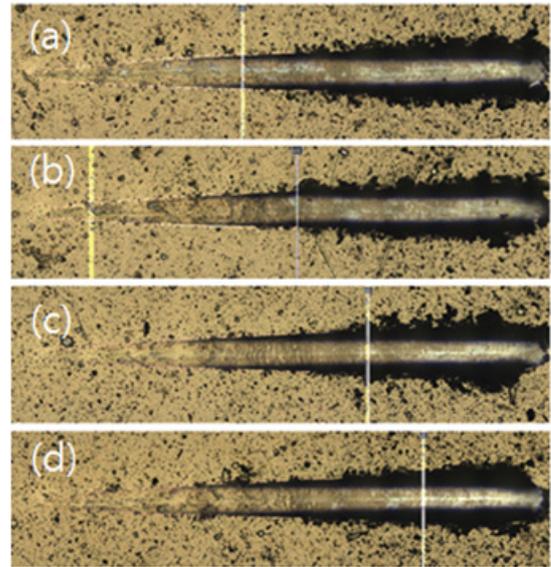


Fig. 5 Optical microscope image and critical load of scratch test

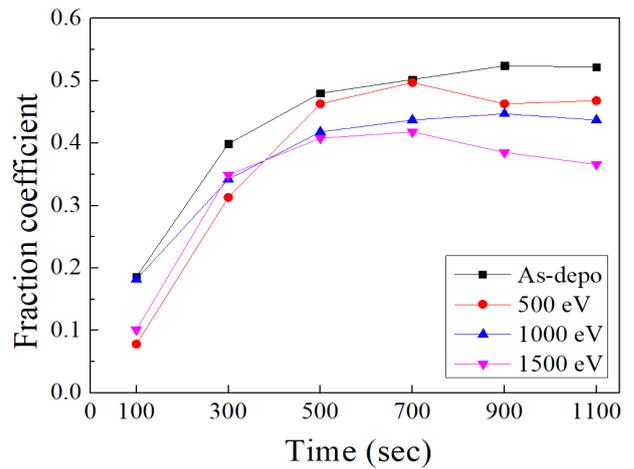


Fig. 6 Friction coefficient of TiN films post-deposition electron irradiated at different electron energy

Table 1 Fraction coefficient of TiN films as a function of electron irradiation energy

Time (sec)	As deposition	500 eV	1000 eV	1500 eV
100	0.186	0.078	0.182	0.101
300	0.399	0.313	0.342	0.349
500	0.480	0.463	0.418	0.408
700	0.502	0.497	0.437	0.418
900	0.524	0.463	0.447	0.385
1100	0.522	0.468	0.437	0.366
Average	0.435	0.380	0.377	0.338

잔류응력을 제어하여 밀착력을 증가시키는 W. Jiang의 연구결과와 유사함을 알 수 있었다^[11-12].

Fig. 6과 Table 1에 전자빔 가속전압에 따른 마찰계수 변화를 나타내었다. 전자빔 조사 이전의 TiN 막의 평균마찰계수(average friction coefficient)는 0.435 이었으나, 전자빔 조사 에너지 1500 eV 조건에서는 0.338로 감소하여 표면경도와 함께 내마모도 특성 또한 향상됨을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 음극 아크 이온 플레이팅법으로 TiN 박막을 증착하고, 박막의 물성 개선을 위하여 전자빔 가속전압에 따른 박막의 표면경도, 표면조도, 밀착력 등의 특성 변화를 관찰하였다.

전자빔 이용한 TiN 막의 표면개질 시, 전자빔 가속전압을 500에서 1500 eV으로 변화함에 따라, 표면경도가 전자빔 조사 이전 1393에서 1500 eV 전자빔 조사 후 3357 HV_{IT}로 증가함을 확인하였고 이는 자기냉각효과에 의해 표면경도가 증가되었다고 판단된다. 또한 잔류응력 제어로 스크래치 임계하중은 12.8에서 23.4 N까지 증가하였다. 전자빔 가속 전압이 증가할수록 표면 돌출부의 용융이 발생하여 표면조도는 조사 전 520에서 397 nm로 감소하였고, 평균마찰계수 또한 0.435에서 1500 eV 조사 후 0.338로 감소함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2020년도 커뮤니티비즈니스 활성화 사업 “생산기술 융합을 통한 고부가가치 공예기술개발” 지원을 받아 수행된 연구임(P0008718).

References

- [1] Yoon, S. Y., Lee, Y. B., Kim, K. H., 2002, A Comparative Study on Mechanical Properties of TiN and TiAlN Films Prepared by Arc Ion Plating Technique, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 35 199-204.
- [2] Li, G., Zhang, L., Cai, F., Yang, Y., Wang, Q. M., Zhang, S. H., 2019, Characterization and Corrosion Behaviors of TiN/TiAlN Multilayer Coatings by Ion Source Enhanced Hybrid Arc Ion Plating, *Surf. Coat. Technol.*, 366 355-365, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.027>.
- [3] Chun, S. Y., 2013, A Comparative Study of Superhard TiN Coatings Deposited by DC and Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 46:2 55-60, <https://doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.2.055>.
- [4] Kim, J. B., Hong, H. S., Oh, K. Y., Lee, C. M., 2002, Physical Properties of TiN Films Grown by ALD, *J. Kor. Vacuum Society*, 11 159-165.
- [5] Heo, S. B., Lee, M. S., Kim, H. D., Kim, W. R., Kim, J. H., Park, I. W., Kim, D. I., 2019, Oxidation Behavior of Ti-Al-Si-N-O Nanocomposite Films Deposited by Filtered Arc Ion Plating Technique, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19:7 4195-4198, <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16274>.
- [6] Yuan, J. P., Ren, X. J., Yu, Y. G., Xie, J. G., 2007, Protection Properties of TiN Coating Prepared by Arc Ion Plating and Magnetron Sputtering on TC11 Titanium Alloy, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 14:5 142-146, [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(08\)60068-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(08)60068-0).
- [7] Shin, C. H., Sung, Y. J., Lym, S. Y., Shin, G. W., Jeong, C. W., Kim, S. K., Kim, J. H., You, Y. Z., Kim, D. I., 2010, A Study on the Properties of TiN Films by Using Electron Beam Irradiation, *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, 23:1 29-33, <https://doi.org/10.12656/jksht.2010.23.1.029>.
- [8] Czeslaw, K., Kenichi, H., 2016, Tribocatalysis, Tribochemistry and Tribocorrosion, Tribology of TiN and Related Coatings, Pan Stanford Publishing, Singapore.
- [9] Kim, S. K., Kim, S. H., Kim, S. Y., Jeon, J. H., Gong, T. K., Choi, D. H., Son, D. I., Kim, D. I., 2014, Effect of Substrate Temperature on the Structural, Electrical and Optical Properties of GZO/ZnO Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering, *Ceram. Int.*, 40:5 6673, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.127>.
- [10] Zhang, C. L., Lv, P., Xia, H. D., Yang, Z. R., Konovalov, S. G., Chen, X. H., Guan, Q. F., 2019, The Microstructure and Properties of Nanostructured Cr-Al Alloying Layer Fabricated by High-current Pulsed Electron Beam, *Vacuum*, 167 263-270, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>.
- [11] Jiang, W., Wang, L. P., Wang, X. F., 2018, Studies on Surface Topography and Mechanical Properties of TiN Coating Irradiated by High Current Pulsed Electron Beam, *Nucl. Instrum. Method Phys. Res. B*, 436 63-67, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.09.003>.
- [12] Qin, Y., Zou, J. X., Dong, C., Wang, X. G., Wu, A. M., Liu, Y., Hao, S. Z., Guan, Q. F., 2004, Temperature-stress Fields and Related Phenomena Induced by a High Current Pulsed Electron Beam, *Nucl. Instrum. Method Phys. Res. B*, 225:4 544-554, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.06.008>.

	<p>Su-Hyeon Choe Graduate Student in the School of Materials science and Engineering, University of Ulsan His research interest is electron beam irradiation and PVD. E-mail: tngus2023@ulsan.ac.kr</p>
	<p>Yun-Je Park Graduate Student in the School of Materials science and Engineering, University of Ulsan His research interest is flexible display and thin films process. E-mail: q_s_p@naver.com</p>
	<p>Yu-Sung Kim Researcher in the Advanced Forming Process R&D Group of Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology. His research interest is surface modification using ion beam process. E-mail : yskim80@kitech.re.kr</p>
	<p>In-Sik Lee Researcher in the Advanced Forming Process R&D Group of Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology. His research interest is surface modification. E-mail : lis0506@kitech.re.kr</p>
	<p>Dae-Wook Kim Researcher in the Advanced Forming Process R&D Group of Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology. His research interest is nano materials processing. E-mail: dwkim@kitech.re.kr</p>
	<p>Byung-Chul Cha Senior Researcher in the Advanced Forming Process R&D Group of Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology. His research interest is nano-micro technology. E-mail: bccha76@kitech.re.kr</p>

	<p>Daeil Kim Professor in the School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan. His research interest is PVD and TCO thin films. E-mail: dkim84@ulsan.ac.kr</p>
---	--