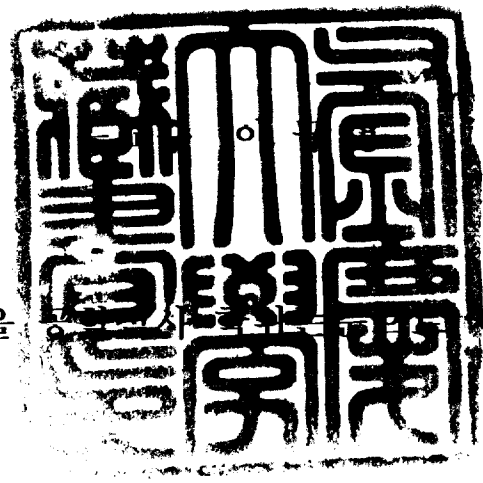
공 학 석 사 학 위 논 문

R.F magnetron sputtering법에 의해 Al 합금에 증착된 TiAlN 박막의 기계적특성에 대한 증착조건의 영향



이 논문을 [illegible] 제출함

2006년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

기 계 설 계 학 과

정 인 수

정인수의 공학석사 학위논문으로 인준함.

2005년 12월 26일

주 심 공학박사 김 형 자

위 원 공학박사 김 영 대

위 원 공학박사 이 규 용

목 차

Abstract 1

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이론적 배경 3

2.1. Sputter Deposition 3

2.1.1 Basic aspects of sputtering 3

2.1.1.1 Sputtering 현상 3

2.1.1.2. Glow discharge 3

2.1.1.3. Interactions on the target surface 4

2.1.1.4. Sputtering yield 4

2.1.1.5. Target consideration 5

2.1.1.6. Process parameter effect 5

2.1.2. Sputtering techniques 8

2.1.2.1. Reactive vs non-reactive process 9

2.1.2.2. Diode sputtering 10

2.1.2.3. RF sputtering 11

2.1.2.4. Triode sputtering 12

2.1.2.5. Magnetron sputtering 13

2.1.2.6. Unbalanced magnetron sputtering 15

2.1.3. Plasma characteristic and ion bombardment ····· 17

2.1.4. Process control ····· 21

제 3 장 실험장치 및 방법 ····· 24

3.1. 시험편 ····· 24

3.2. 실험 장치 ····· 26

3.3. 실험 방법 ····· 28

제 4 장 실험결과 및 고찰 ····· 30

4.1. 미소 구조 ····· 30

4.2. 기계적 성질 ····· 34

4.3. 마모 거동 ····· 40

제 5 장 결 론 ····· 51

참고문헌 ····· 52

Effect of processing parameter on mechanical property of TiAlN films deposited on Al alloy by R.F magnetron sputtering

In-Su Jung

Dept. of Precision Mechanical Engineering,
Graduate School of Pukyoung National University

Abstract

Aluminum alloy is a very useful material in terms of light weight and high relative strength compared to any other metallic materials. However, low hardness of this material makes limitations in its application.

We have been successfully developed TiAlN thin film of hard coating on Alalloy as a promising alternative to hard and light weight material for the application of high speed rotating mechanical parts. In this application, the wear resistance of hard coating to base material is one of the most important parameter. TiAlN coatings were deposited by R.F magnetron sputtering method at various nitrogen partial pressures of the coating process using Ti based alloy cathode of which composition is 90wt%Ti, 6wt.%Al and 4wt.%V. This material was chosen from a commercially available engineering material and the affinity of Al element in target and base material. The coating experiments were carried out at various nitrogen flow rate from 1.25 to 1.75 sccm with constant Ar flow rate of 35 sccm. In this report, the influence of nitrogen flow rate on the wear properties of TiAlN coating was investigated. By using

this experiment, we found that the wear resistance and hardness of TiAlN which was recognized through the micro-vickers test and wear test is related to nitrogen to argon ratio.

Keywords : R.F. magnetron sputtering, hard thin film, TiAlN, hardness

제 1 장 서 론

알루미늄 합금은 뛰어난 내식성과, 전기전도성, 열전도성 그리고 타 금속재료들에 비교하여 중량에 비해 강도가 높아서 우주항공산업, 전기 전자 및 자동차 산업에 있어서 매우 활용도가 높은 재료이다. 그러나, 알루미늄 합금의 낮은 경도나 마모저항성은 이들 재료의 보다 폭넓은 활용에 있어서 큰 장애로 작용한다.

그러므로 이런 알루미늄 합금의 단점을 극복하고 그 적용의 폭을 넓히기 위한 목적으로 표면성질을 개선하는 것이 필용하다. TiN, TiAlN 과 같은 티타늄을 기본으로한 질화물들은 코팅전의 모재보다 훨씬 뛰어난 기계적 성질을 가지는 코팅 재료들로, 표면개질을 위한 좋은 방안이라 할수 있다. TiAlN은 TiN에서 Ti를 Al로 대체함으로써 얻어지는데, 이는 TiN 보다 우수한 기계적 성질 뿐만 아니라 우수한 산화저항성을 가지는 것으로 알려져있다. 특히, TiAlN은 Al의 함유로 인해 모재인 알루미늄 합금과 뛰어난 친화력이 기대되기 때문에 알루미늄 합금의 기계적 성질 개선을 위한 경질 박막층으로써 만족스런 결과를 나타낼 것으로 기대된다. TiAlN 박막은 높은 경도, 낮은 마모율, 높은 부식저항 그리고 높은 산화저항과 같은 성질에서 뛰어난 성질을 나타낸다. 심지어는 고온에서의 산화저항성 또한 우수하다. 게다가, 공업적으로 널리 사용되고 싶게 구할수 있는 Ti6Al4V 재룔 Target으로 이용함으로써 보다 경제적인 박막 증착이 가능하고 박막 조직의 변화에 따라 그 색을 변화시킬수 있어 데코레이션에의 적용도 가능하다.

(Ti,Al)N 코팅에 관한 많은 연구들이 산화·부식 저항과 같은 화학적 성질에 그 초점을 맞추어 왔다. 그러나, 코팅된 박막의 경도나 접착력등과 같은 기계적 성질에 관한 연구는 드물었고 넓은 분야에서 알루미늄

합금의 적용을 위해서 그 특성들을 연구할 필요가 있다. 하지만, 마모 저항에 있어서 (Ti,Al)N 코팅의 유용성에 관한 연구는 그리 많이 이루어지지 않았다. 이번 연구는 TiAlN 박막은 알루미늄 합금에 대한 경질 박막으로써 적용되었다. R.F. magnetron을 이용하여 Ti6Al4V 타겟으로부터 TiAlN 박막은 증착되었다. 증착을 위한 작업환경을 다양하게 변화시킴으로써 그 특성의 변화를 알아보았다. 마모 테스트, AFM, XRD, 미소경도기, 전자현미경(SEM) 등을 이용하여 그 미소구조, 표면특성 및 기계적 성질들을 다양한 공정과함께 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 Sputter Deposition

2.1.1 Basic aspects of sputtering

2.1.1.1 Sputtering 현상

Glow discharge를 이용하여 ion을 형성하고 이를 전장으로 가속하여 고체 표면에 충돌시킨다. 이때 고체 내부의 원자와 분자들은 운동량 교환을 통해 표면 밖으로 튀어나오게 된다.

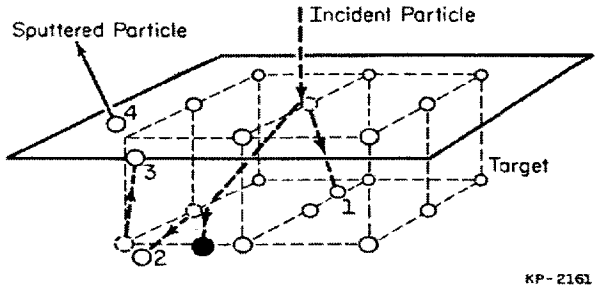


Figure 2-1. Computer simulation of a portion of collision sequence initiated by a single ion-bombardment event in a solid lattice

2.1.1.2. Glow discharge

기체의 압력이 $10^0 \sim 10^3$ Pa 정도의 진공내의 두 개의 전극간에 고전압을 걸어주었을 때, 양전극에 생기는 방전현상이다. glow discharge 중의 기체입자의 이온은 $10^{-5} \sim 10^{-3}$정도의 분율로 존재한다. 또한 전자와 기체분자와의 비탄성 충돌에 의해 여기상태에 있는 중성 원자도 존재한다. 전자의 질량은 이온의 질량보다 훨씬 작기 때문에, 플라즈마 중에서의 전자의 이동도는 이온의 이동도보다 크다. 따라서, 플라즈마에 밖에서 자장이 가해지면 전자만이 가속되고 이온은 그 만큼 가속되지 않는다.

2.1.1.3. Interactions on the target surface

가속된 양이온이 고체표면에 충돌하면 중성원자 배출, 후방산란, X선 방출, 광자 발생, 이차 전자 방출, 그리고 target 표면에서 기체원자의 탈착 등이 발생하며, target에서는 비정질화, 이온침투, 화합물 형성, cascade 발생, 국부적 가열, 점결함이 생성된다.

플라즈마를 유지하는데 가장 중요한 역할을 하는 것은 이차 전자이다. 플라즈마 내에서 이차 전자는 추가적인 이온화를 일으키고 플라즈마의 광학적 발산의 color, intensity는 target 재료, gas의 종, 압력, excitation 등의 특징으로, discharge 내의 구성요소들의 존재는 특성 스펙트럼 파장의 조사로 알 수 있다.

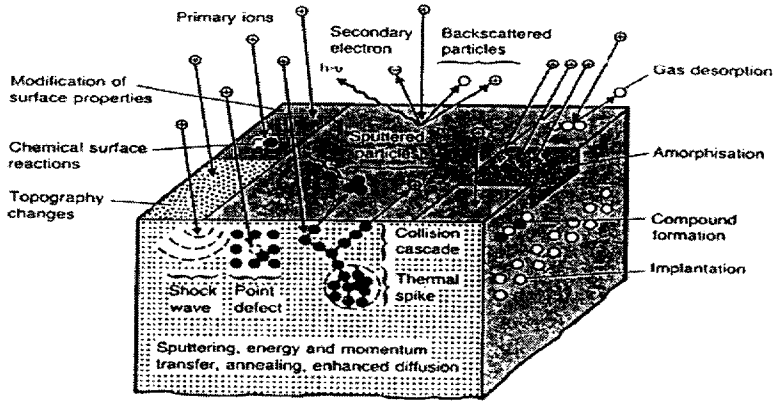


Figure 2-2. Synopsis of the interaction events occurring at and near the target surface during the sputtering process (after Weissmantel)

2.1.1.4. Sputtering yield

"하나의 양이온이 음극에 충돌할 때 표면에서 방출되는 원자의 수"로 정의되며, 이는 target 재료의 특성 및 입사 이온의 에너지와 질량과 관계가 있다.

- 양이온의 가속 전압
  - V가 증가하면 S도 증가
  - V가 매우 크면 S는 역으로 감소(∵ 가속된 양이온이 target 내부로 깊이

박힘)

2.1.1.5. Target consideration

· 가속된 이온이 가지고 있는 에너지와 운동량의 전이, 충돌로 인한 가열, 가열에 의한 어닐링, 이온이나 원자의 확산에 의해 sputtering 반응이 지배받는다. 이러한 지배요소가 target의 실제적인 사용을 제한하기도 한다.

· 이온이 target에 충돌하여 가열이 일어나면 흡착되어 있던 gas가 탈착하려는 경향을 보인다. 이것은 분말 야금법으로 만들어진 target과 같이 밀도가 높지 않은 재료의 경우 water vapor가 표면에서 화학반응을 일으킬 수 있으므로 좋지 않은 영향을 끼칠 수 있다.

· 질소, 산소, 탄화수소 같은 반응성 기체가 표면에 남게되면 부가적인 화학반응이 발생하게 되고 target에 화합물을 형성하여 sputtering속도를 감소시킨다.

· target의 열전도도가 낮으면 냉각속도를 감소시켜 sputtering속도 증가(∵ target의 높은 온도). 그러나 높은 온도는 화학반응을 쉽게 하여 나쁜 영향을 끼치기도 한다.

2.1.1.6. Process parameter effect

치밀한 내마모, 내부식성 막을 얻기 위해서는 다음 인자의 조절이 필요하다.

① scattering within the discharge

· 대부분의 원자는 산란 때문에 낮은 에너지로 기판에 도달

· 기판-target 거리가 멀수록 산란 효과가 커서 증착속도 감소

② gas pressure

· 기체 압력이 너무 낮으면 - 플라즈마의 이온화율 감소 → sputtering 속도 감소

· 기체 압력이 너무 높으면 - mean free path의 감소로 인한 scattering에 의해 에너지가 적어 증착속도 감소

③ 증착 도중의 부가적인 기판 가열과 negative bias 전압

→ 성장하는 막의 미세조직에 영향

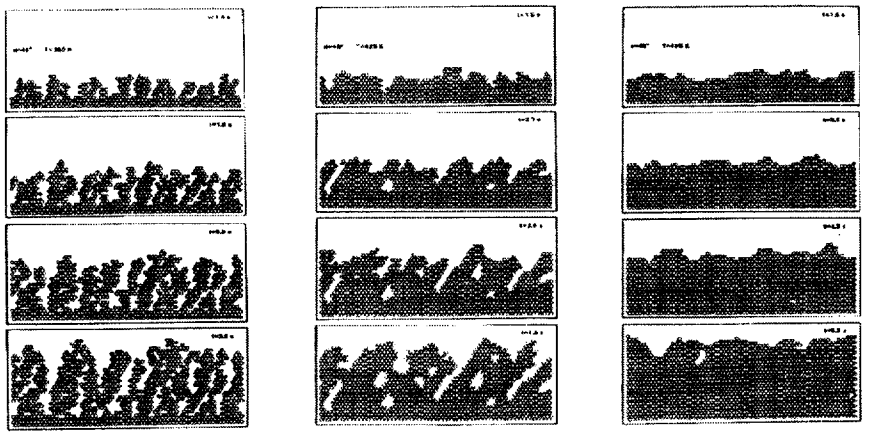


Figure 2-3. Computer-simulated two-dimensional microstructures of Ni films deposited with incident flux angle α=45°, deposition rate R=1 ㎚/s, and growth temperatures Ts of (a)350K, (b)420K, and (c)450K. The deposition time, t, is shown.

④ 기판 온도와 negative bias에 따른 조직

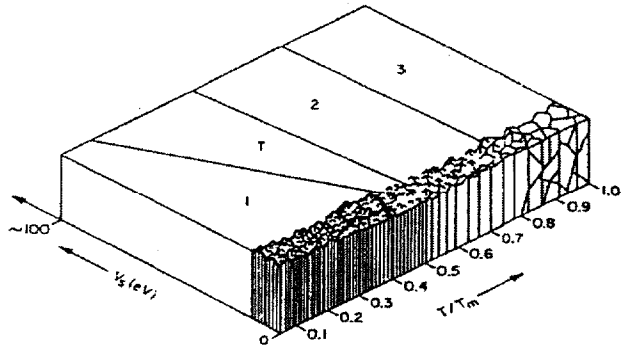


Figure 2-4. Revised structure zone model illustrating the combined influences of substrate bias voltage and substrate temperature(relative to the melting temperature) for thick films

1) Zone Ⅰ- 저온에서는 open dendritic arrangement, 낮은 밀도

2) T-zone - dense columnar formation, T-zone정도의 온도에서는 어느 정도 높은 밀도를 가지므로 압력을 조절하여 특성을 조절

3) Zone Ⅱ- second dense columnar microstructure, 온도가 높아지면서 조금 더 밀도가 높아진다.

4) Zone Ⅲ - dense equiaxed grain structure(재결정)

※ negative bias potential을 증가시킬수록 T-zone의 온도가 내려간다.

(∵ adatom mobility ↑, substrate heating ↑, point defect generation ↑)

⑤ 기판 온도와 압력에 따른 조직

여기서도 역시 온도가 높을수록 더욱 높은 밀도를 가지는 조직을 형성한다. 압력에 대한 영향은 온도와 반대이다. 높은 압력의 경우 scattering에 의해 에너지가 낮아지고 막은 porous하게 된다. 그래서 압력이 낮을수록 T-zone이 형성되는 온도는 더욱 낮아진다.

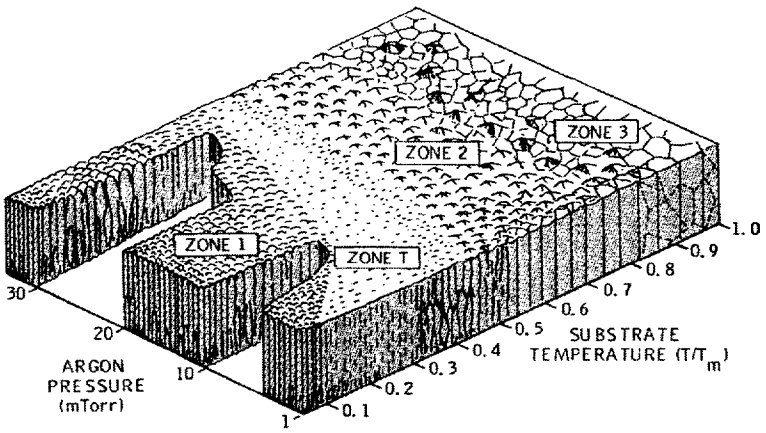


Figure 2-5. Structure-zone diagram showing schematic microstructures of films deposited by cylindrical magnetron sputtering as a function of growth temperature and Ar pressure

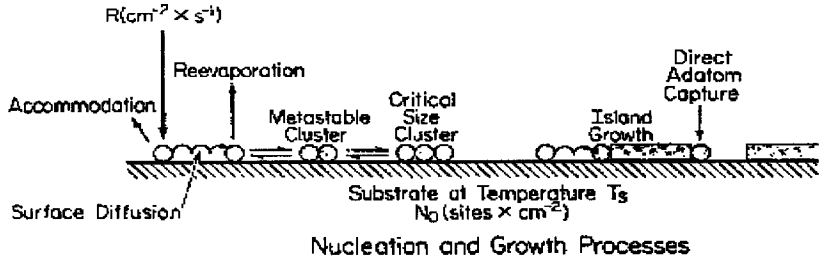


Figure 2-6. Schematic representation of processes leading to three-dimensional nucleation and film growth

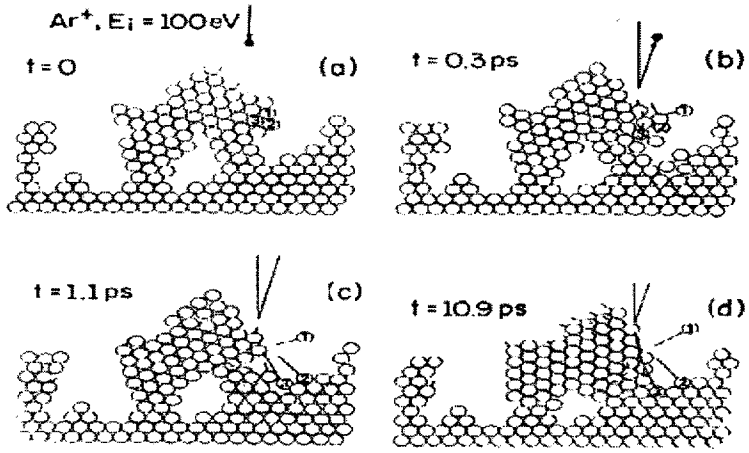


Figure 2-7. Molecular-dynamic simulation of the structure of a Ni film deposited at 0 k at various times t after bombardment by a 100 eV Ar^+ ion. Atomic displacements (not trajectories) are indicated by straight line segments with origins at the zero-time positions of the relocated atoms.

2.1.2. Sputtering techniques

○ 장점

· 막 두께의 균일성

· 내화 재료의 증착

· 절연막의 증착

· 큰 면적의 target이용 가능

· thermal evaporation 같이 spitting이 없다.

· arc deposition 같이 작은 물방울이 형성되지 않는다.

2.1.2.1. Reactive vs non-reactive process

① non-reactive process

· 불활성 gas plasma를 이용하여 sputtering

- target이나 기판에 직접적인 화합물 형성에 참여하지 않음

· 불활성 기체가 매우 적은 양이라도 target이나 막에 침투하면 막의 성질에 좋지 않은효과 발생 ex) hard coating 내부의 Ar - 막의 내부 응력을 증가시킨다

· 기판/막 couple의 불활성기체 충돌

- growth mode, stoichiometry, film properties, 기체 혼입 가능성에 큰 영향을 미친다.

· 불활성 기체로 Ar이 탁월 - 값이 싸고, 무거워서 sputtering yield가 높다.

② reactive process

DC diode, RF diode, triode, magnetron, modified RF magnetron sputtering

다음 두 가지 방법이 기본이다.

(1) metallic cathode

· target은 깨끗한 금속표면으로 유지(화합물의 형성은 기판과 chamber 벽에 국한)

· sub-stoichiometric 막의 형성과 target의 오염을 피하기 위해 공정의 주의 깊은 조절이 필요

(2) compound-coated cathode

· 간단하나 sputtering 속도가 느리다. (∵ 대부분의 화합물 target은 sputtering yield가 작고 이차 전자의 방출량이 많다.)

· sputtering 기술, 물질, 증착조건에 의존하므로 target물질에 따라 막이 같은 화학조성을 갖지 못한다.

2.1.2.2. Diode sputtering

(1) 충분한 기체 농도(1~500×10^{-4}mbar)에서 큰 전압(300~5000V)을 걸어줄 때 diode plasma 형성

→가스 원자들의 적은 양이 이온화 되고, 이온이 가속되어 cathode sheath의 전압 구배를 가로질러 target과 충돌해서 표면의 sputtering을 일으킴

(2) 일원 또는 다원계의 target재료를 사용할 수 있으나 전도체여야 한다.

(3) target에 공급된 전력의 75~95%가 냉각수에 의해 소비되므로, target물질의 열전도도가 중요한 변수다.

(4) 장점 - 장치와 조작이 간단하다.

(5) 단점 - 낮은 증착속도, 높은 기판온도(target으로 부터의 열방사, 2차전자), 에너지의 비효율성, 방전가스의 압력이 높고, 절연체의 sputtering이 불

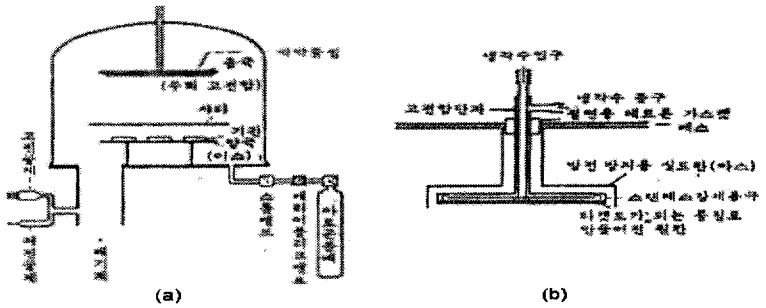


Figure 2-8. (a) 전형적인 2극 직류 스퍼터링 장치, (b) 스퍼터 가능링 장치에서의 음극(타겟)의 구조

2.1.2.3. RF sputtering

(1) sputtering plasma 발생 oscillating power source를 사용하므로 DC방법보다 많은 장점이 있다.

- 부도체재료를 sputter 할 수 있고, 낮은 압력하에서 사용가능하다.

(2) 주파수가 50kHz이상이면, negative glow region에 있는 전자들은 기체원자들을 직접 이온화 할 수 있는 충분한 에너지를 갖게 되어 실질적으로 discharge를 유지하는데 필요한 전자들의 수가 감소한다. 또한 impedance라 하더라도 전극으로 사용할 수 있으므로 양전극이 모두 도체일 필요는 없다. 효과적인 sputtering을 위해서는 coupled electrode의 키기가 direct electrode의 크기보다 작아야 한다. RF 발생기를 직접 ground를 연결하거나 chamber의 벽 또는 기판 고정 장치에 ground를 시켜서 작은 크기의 coupled 전극을 만들 수 있다. 하지만 이러한 공명 circuit을 이루는데 필요한 inductance를 만들기 위해서는 RF 발생기와 load 사이에 impedance-matching network를 필요로 한다. RF system에서는 inductive, capacitive 손실 감소를 위해 적당한 접지, 도선 길이의 최소화, 불필요한 연결부분을 제거하는 것이 중요하다.

(3) 낮은 MHz영역에서는 이온들은 상대적으로 질량이 크므로 potential oscillation을 따라갈 수 없다. electrode가 cathode로 작용할 때는 10MHz이상 되어야 효과적으로 sputtering에 이용된다. 대체적으로 13.56㎒, 27㎒가 사용된다.

(4) 단점 - insulating target은 열전도성이 좋지 않아 부도체의 증착속도가 제한된다. metal source로부터 화학반응을 이용하여 절연막을 증착시키는 방법도 사용된다.

거의 모든 물질이 RF discharge에서 sputter되지만, 생성된 막이 target의

조성과 반드시 일치하지는 않으며, 금속, 합금, 산화물, 질화물, 탄화물 등의 증착 등에 다양하게 사용된다.

2.1.2.4. Triode sputtering

(1) 금속 필라멘트를 가진 제 3의 전극(simple biased conductor of thermionic electron source)을 달아 열전자를 방출시켜 이온화 율을 높임

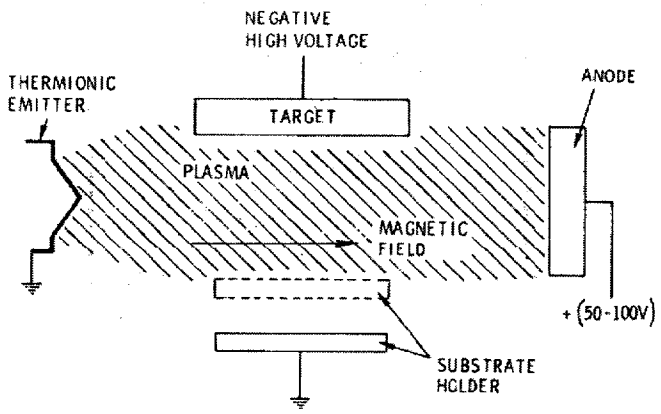


Figure 2-9. Schematic drawing of hot-cathode assisted discharge device(triode)

(2) 장점

① 낮은 압력(10^{-5} torr)에서 sputtering 가능

② 낮은 전압(40V 이하)에서 가능 - 2차 전자로 방전을 유지할 필요가 없다.

③ 전자 source의 여기에 변화를 줌으로써 전압과 무관하게 전류를 변화시켜 이온 밀도를높이고 낮은 전압 사용 가능

④ 증착 속도 증가

⑤ 플라즈마 밀도를 독립적으로 조절

(3) 단점

① 사용이 복잡하다.

② 열전자 방출로 인한 오염 증가

③ 반응적인 과정에는 어렵다. ← 전자 소스가 온도에 민감

④ 규모를 크게 하기 어렵다.

2.1.2.5. Magnetron sputtering

(1) 다른 sputtering 방법과 다른 점

① 강한 자기장을 이용하여 플라즈마의 대부분을 target 표면 근처에 묶게 된다. - 방출된2차 전자의 궤도를 target 표면을 가로지르는 소용돌이 꼴의 나선 형태로 구부린다.

② 이러한 배열을 이용하면 플라즈마가 target 표면의 매우 가까운 곳에 유지되어 근처 지역에서 플라즈마 밀도가 높아지게 되므로 이온화 율이 증가한다.

(2) plasma를 가두었을 때의 장점

① 증착 속도의 증가

② chamber 벽과 기판으로부터의 sputtering 감소

③ 증착 도중 기판 가열 감소

④ 작용기체의 필요 압력 감소(10^{-1}~10^{-2}Pa)

(3) 가장 일반적인 magnetron source

앞에서 본 바와 같이 magnetron target은 전형적으로 'racetrack'형태로 sputter erosion이 일어난다. → 고체 원판형 target에서 많은 양의 낭비가 있고, target을 가로질러 sputter된 atom의 밀도가 고리 모양의 분포가 된다. → deposition의 균일성과 target 이용면에서 다른 형태의 많은 target이 개발되고 있다.

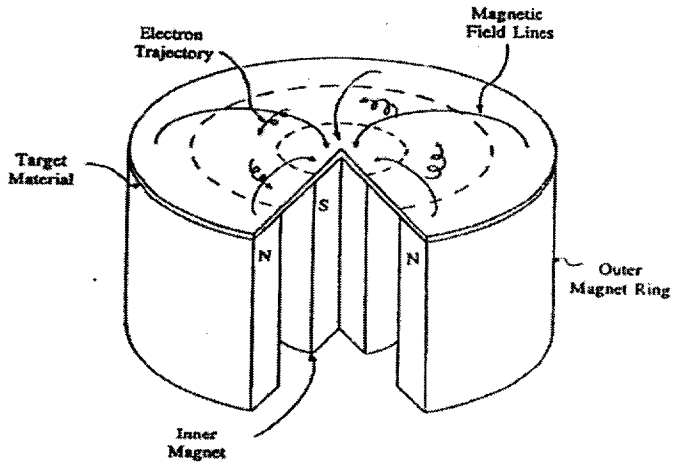


Figure 2-10. Circular, planar magnetron cathode schematic, illustrating the magnetic confinement and the resulting electron trajectories.

(4) magnetron sputtering system

① electron source의 추가로 triode mode에서 수행

- hollow cathode enhanced magnetron

이온화를 높이기 위해 magnetron source 앞에서 직접 hollow cathode discharge가 이용됨.

② RF voltage 사용

electron field vector의 진폭과 방향이 다양하기 때문에 한 주기 내에서 플라즈마 내의 전자들이 받는 힘이 변하게 된다. 따라서 plasma내에서 행동하는 전자들의 힘도 다양해져 plasma가 더 이상 target 근처에 국한되지 않는다.

→ 한 주기의 일부분에만 true magnetron behavior가 존재

(5) 장점

① 높은 증착 속도

② 낮은 sputtering 압력

③ 기판 온도 감소

④ 산업적 규모의 공정으로 변환이 용이

2.1.2.6. Unbalanced magnetron sputtering

(1) 특징

① 내부 자석과 외부 자석의 자장의 세기가 다르다. → 자장이 내부와 외부 사이를 벗어나 기판의 표면 쪽으로 향하는 유속이 생긴다.

② 이러한 자장은 전기장 방향과 가까워 자기장의 방향과 전기장의 방향이 비슷해져 전자가 자장을 따라 스프링 모양을 그리면서 나선운동을 하여 기판쪽으로 향함

→ 플라즈마가 음극 부근에 국한되지 않고 전체적으로 유지 가능

(2) 증착 도중 이온의 충돌은 막에 있어서 nucleation behavior, morphology, composition, orientation, mechanical properties등을 변화시킨다.

(3) magnetron sputtering에서 기판에 1~500V의 negative potential을 걸면 기판 주위의 discharge로부터 이온이 나온다.

그러나 일반적으로 막/기판 계면에 입사하는 전류밀도가 매우 낮다.

(전통적인 DC magnetron에서 증착 원자당 0.05~0.10이온)

(4) magnetron sputtering으로 hard coating을 할 경우

① 내부식성, 내마모성을 최대화하기 위해

· 결정내의 damage를 최소화

· 입계, 입내의 공공을 줄임

· 기판에 bias 전압을 걸어주어 기판으로의 이온 전류를 증가시킴

② bias 전압을 증가시키면

공공은 작게 되나 입내에 결함이 생김

→ 응력 상태가 증가하여 adhesion이 나빠지고, 막의 품질이 나빠진다.

∴ 이온의 전류 밀도를 증가시키고, bias voltage를 낮게 유지하여 이온의 에너지를 낮게 유지해야 한다.

(5) 세가지 기본 형태

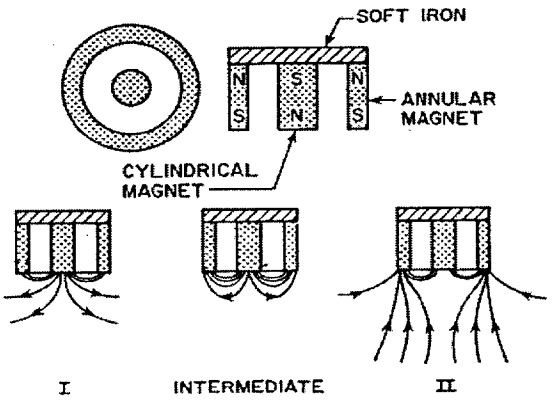


Figure 2-11. Unbalanced magnetron designs

① I 형태 - 강한 내부 pole, 약한 외부 pole

기판에 이온 충돌이 매우 낮다. (이온:증착원자=0.25:1)

② 중간 형태 - 거의 균형, 보통의 magnetron

③ II 형태 - 약한 내부 pole, 강한 외부 pole

낮은 기판 bias potential에서 강화된 이온 충돌(2:1)

(6) 기판 지역의 이온 충돌

discharge current에 선형적 비례

계의 총 압력에 큰 영향을 받지는 않는다.

(7) target/기판 거리 ↑ → ion density ↓가 문제

(8) three modes of operation

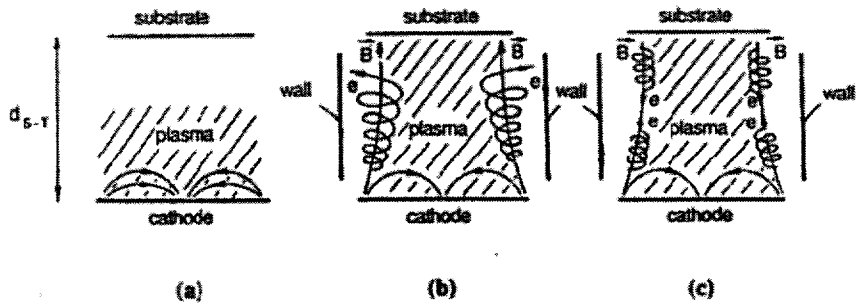


Figure 2-12. Schematic representation of the plasma localisation and confinement for the modes of operation: (a)conventional magnetron; (b)unbalanced magnetron; and (c) dual site sustained discharge

ion : deposited atom ratio

CM(0.5:1), UM(2:1), DSSD(10:1)

(9) unbalanced magnetron의 장점

① 이온 에너지와 flux를 독립적으로 조절 가능

② 생성된 막의 미세구조와 관련된 공정 변수 사이의 관계를 보다 명확하게 알 수 있다.

2.1.3. Plasma characteristic and ion bombardment

(1) 이온 충돌 원자에 의해 증착막이 받는 영향의 정도는 이온의 운동에너지, 이온의 유속 밀도, 증착원자에 대한 이온의 비, 표면 원자에 대한 이온의 상대적 질량비에 영향을 받는다.

(2) 성장하는 막에 이온이 충돌을 하는 동안 일어나는 이온-고체 상호 작용

① 흡수된 불순물 방출

② adatom의 이동도 증가

③ 이웃한 표면 원자의 변이

④ 기판 원자의 sputter 현상

⑤ 증착된 원자의 재 sputter

⑥ working gas entrapment

- 이들 상호 작용은 에너지 조사량에 따라 잔류응력, 격자상수, 저항, 화학량론, 배향, 밀도 등을 변화시키고, 생성된 막의 겉보기 경도와 증착 도중 성장 속도도 변화시킨다.

(3) 기판 표면에서 이온 충돌의 영향을 완전히 이해하기 위해서는 화학적, 물리적 특성의 조사 이외에도 특히 기판 근처 플라즈마의 변화와 다양한 공정 조절 변수와의 관계를 이해하는 것이 필요하다.

(4) 플라즈마 시험

① 증착되는 여러 구역과 다양한 조건에서 floating potential, ion density, electron density, electron temperature, plasma potential을 조사

예) 플라즈마 전압이 anode보다 약 2~10V 더 positive하다고 가정

(예상) anode에 대해 측정된 기판의 bias voltage는 충돌 이온의 kinetic energy의 측정 방법으로 간주

→ diode sputtering plasma의 경우 이 가정이 대체로 바람직한 근사치를 제공한다. 그러나 RF, triode, magnetron plasma 에서는 plasma potential이 이러한 약간의 positive potential에서 상당히 벗어나고 심지어 어떤 경우에는 anode potential을 무시하고 negative가 되기도 한다.

② Langmuir prove - discharge특성의 측정

1) 플라즈마의 진단을 통하여 이온과 표면의 상호 작용에 대해 상세히 알 수 있다.

2) 플라즈마와 bias전압 사이의 차이로부터 충돌이온의 실제 kinetic energy가 계산되어 진다.

(5) 성장 상황 연구

MD(분자 동역학), TRIM(3차 복합 계산) 등을 통해 원자 규모에서의 이온 표면의 상호 작용 모델로 발전

→ 증착도중 막에 원자와 이온의 충돌에 의해 막 구조가 심각하게 변화한다.

① 전자 충돌은 기판 온도 증가를 이용한 결과와 매우 비슷한 경향을 보인다.

→ 전자의 질량은 막 또는 기판 원자에 비해 상대적으로 매우 작기 때문에 충돌 전자 대부분의 에너지는 표면원자와의 비탄성 충돌로 산란된다.

∴ 충돌 전자의 에너지가 매우 높지 않거나 기판 물질이 전자에 민감하지 않으면, workpiece의 표면 heating은 구조에 별 영향을 미치지 않는다.

- 전자 충돌의 쓰임

증착전의 기판 heating, 기판 표면의 약하게 흡착된 분자 제거

② 이온 충돌은 불활성과 반응성 이온을 이용하여 넓은 에너지 영역을 사용한다.

- 이온과 표면의 상호 작용의 여러 type

plasma process와 비교하여, 전형적 에너지와 등가 유속 밀도 구역에 의해 정의됨

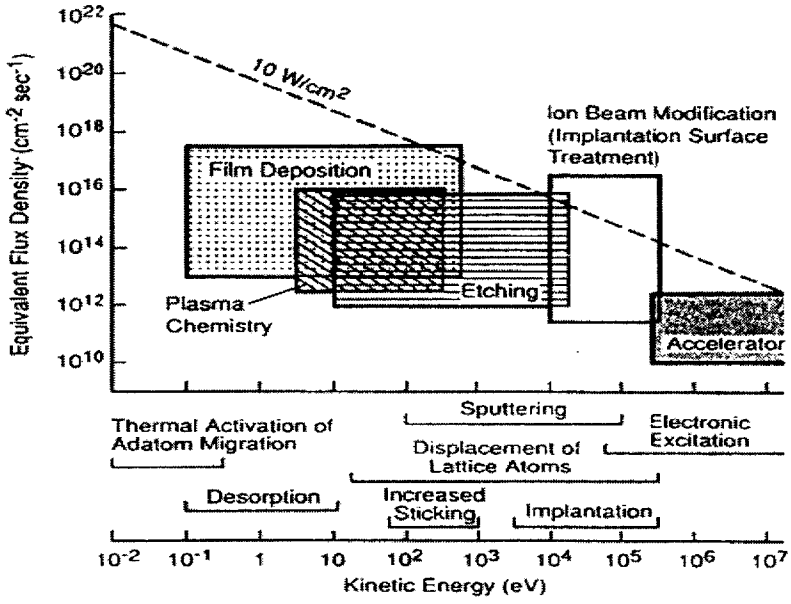


Figure 2-13. Kinetic energy ranges and equivalent flux densities of incident ions for several types of processes. Noted along the x-axis are the kinetic energy ranges for several important ion-surface and vapour-surface interactions

(6) 이온 충돌의 두 가지 범주

① 낮은 기판 온도(T< 0.3Tm)에서 high energy ion 충돌

a) coating 특성에 해롭고, resputtering 발생, cascade형성, gas atom과 불순물 포함

b) vacancy같은 점 결함이 표면 아래 형성되어 잔류 응력 증가, 전위 생성, void 생성

c) 기판에서 구성요소의 sputtering yield가 다양해져 non-stoichiometric 막을 형성한다.

d) 증착전에 기판 cleaning을 위해 고에너지 이온들이 자주 이용된다.

→ 이 때 결함을 발생시키는 과잉의 이온 충돌을 피해야 한다.

② low energy(500V이하) ion 충돌

a) adatom 이동도 증가

b) 약하게 흡수된 표면 원자 방출

c) sticking 계수 증가

d) nucleation 양태 변화

→ 이들은 막의 물리적 구조 변화에 의해 관찰됨

※ 대부분의 sputtering 공정에서 이온 충돌 효과는 저 에너지 이온(200V 이하)에 의한 것이 주 관심사이다.

(7) bias potential 함수에 따른 증착속도, 이온 전류밀도, 이온 대 Ti원자비, resputtering속도의 다양성

① 이온 전류 밀도(그림 b) : 매우 급격히 증가하다가 Vs가 -100~-500V 사이에서 0.6~0.8mA/cm^{2}에서 유지

② 보통의 magnetron - 증착된 atom 당 0.3~0.4 이온의 이온 충돌 유속

③ unbalanced magnetron

a) 기판의 이온 전류 밀도가 15mA/cm^{2}이상으로 증가

b) 낮은 기판 bias와 온도에서 거의 void가 없는 막 생성 가능

c) grain 내의 결함 집중 감소, 막 내부 응력 감소

2.1.4. Process control

(1) gas flow 의 함수로 negative gas의 부분압 측정

→ TiN의 reactive sputtering에 대해 hysteresis loop가 얻어짐

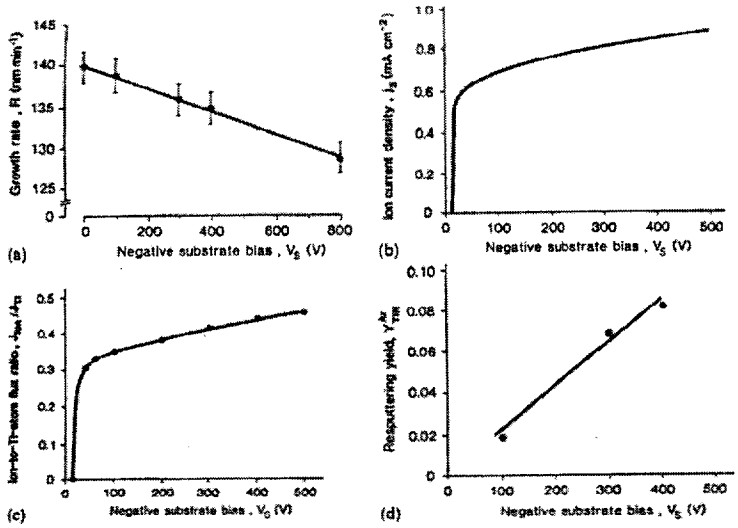


Figure 2-14. Results for a series of TiN films deposited at 300℃ under various substrate bias voltages(V_S). (a) Growth rate vs. bias. (b) Ion current density vs. bias. (c) Ion-to-Ti-atom ratio vs. bias. (d) Resputtering rate vs. bias

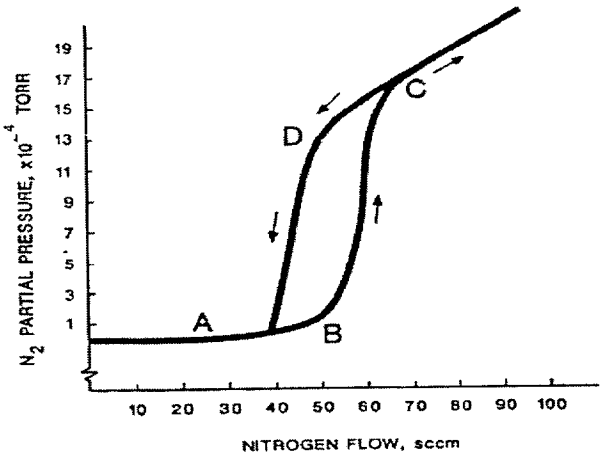


Figure 2-15. Nitrogen partial pressure vs. reactive gas flow in a mixed Ar-N_2 discharge under mass flow control, at a target power of 10kW

· gas flow가 너무 높으면 target에서의 반응 때문에 sputtering rate가 낮아지고 증착속도도 낮아진다.

· 화학량론적 TiN은 B점 근처 조건에서 얻어진다.

→수동적으로 gas flow를 pulsing하여 이 상태를 유지하기는 어렵고 천천히 pulsing해 주는 경우 완전한 hysteresis가 각각의 pulse로 이동된다.

(2) reactive gas flow의 함수에 따른 증착속도의 조사

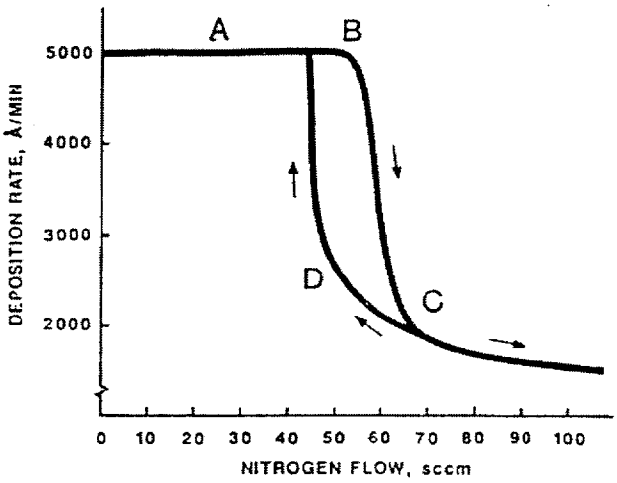


Figure 2-16. Deposition rate vs. flow hysteresis behaviour for TiN, deposition at a target power of 10 kW in a mixed Ar-N_2 discharge

· gas flow의 적은 증가 → 증착속도의 많은 감소 → target 앞에서의 반응성종의 빠른 부분압 증가

· 입력 전류와 전압을 조정하여 target의 power를 일정하게 유지시킨다.

제 3 장 실험장치 및 방법

3.1 시험편

본 연구에 사용된 재료는 시판되고 있는 Al 2024 알루미늄 합금을 사용하였으며, 시험편의 화학적 조성 및 여러 가지 기계적 특성들이 Table 1 과 Table 2 에 나열되어있다.

시판되고 있는 Al 2024 알루미늄 합금봉을 지름30mm, 두께 10mm의 disk형태로 가공 절단한 후, 마모시험이 가능하도록 시험편 중앙에 지름 5mm 정도의 구멍을 뚫었다. 본격적인 코팅이 이루어지기 전 시험편의 표면은 입자가 큰 번호에서 작은 번호 순으로 silicon carbide paper를 이용하여 #2000까지 연마(polishing)하였다. 그리고 보다 평평하고 거울 같은 표면을 만들기 위해 역시 알루미나 파우더를 이용하여 입자가 큰 것에서부터 작은 것의 순으로 0.25㎛까지 폴리싱이 이루어졌다. Silicon carbide paper 와 알루미나 파우더 연마 모두에서 각 단계사이 사이에는 표면의 불순물을 제거하기 위하여 시험편은 알콜 및 아세톤 속에서 초음파 세척되었다.

Table 1 Chemical composition of Al 2024 specimen(wt, %)

Component	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
Wt. %	91.47	0.1	4.4	0.5	1.6	0.6	0.5	0.7	0.13

Table 2 Mechanical properties of Al 2024

Mechanical Properties			
Hardness, Vickers	**Tensile Yield Strength**	**Modulus of Elasticity**	**Poisson's Ratio**
137	345 MPa	73.1 GPa	0.33
Fatigue Strength	**Shear Modulus**	**Shear Strength**	**Melting Point**
138 MPa	28 GPa	283 MPa	502 - 638

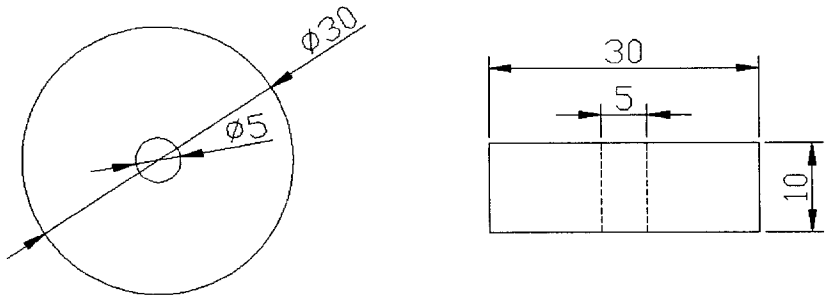


Figure 3-1. TiAlN 코팅에 사용된 Al 2024 시험편

3.2 실험 장치

Figure 3-2는 TiAlN 코팅이 이루어진 RF 마그네트론 증착 장치이다. 그림에서 보는 바와 같이 chamber 내부를 진공시키기 위한 진공부와 플라즈마 질화와 TiN 코팅을 위한 ion source 및 전원을 공급하는 power supply부로 구성되어 있다.

RF 마그네트론 증착 장치에 사용된 진공장치는 600l/min 용량의 유회전식 rotary pump와 6inch diffusion pump를 설치하여 chamber 내부의 진공도는 10^{-6} torr까지 배기가 가능하며 진공도는 convectron, ion gauge로 측정하여 실험조건에 맞는 진공상태를 얻을 수 있게 하였다. 플라즈마 질화와 TiN 코팅을 위해 공급되는 Ar gas와 N_2 gas의 양을 미세하게 조절하기 위하여 1-100sccm(standard cubic centimeter per minute)까지 제어가 가능한 MFC(mass flow controller)를 사용하였다.

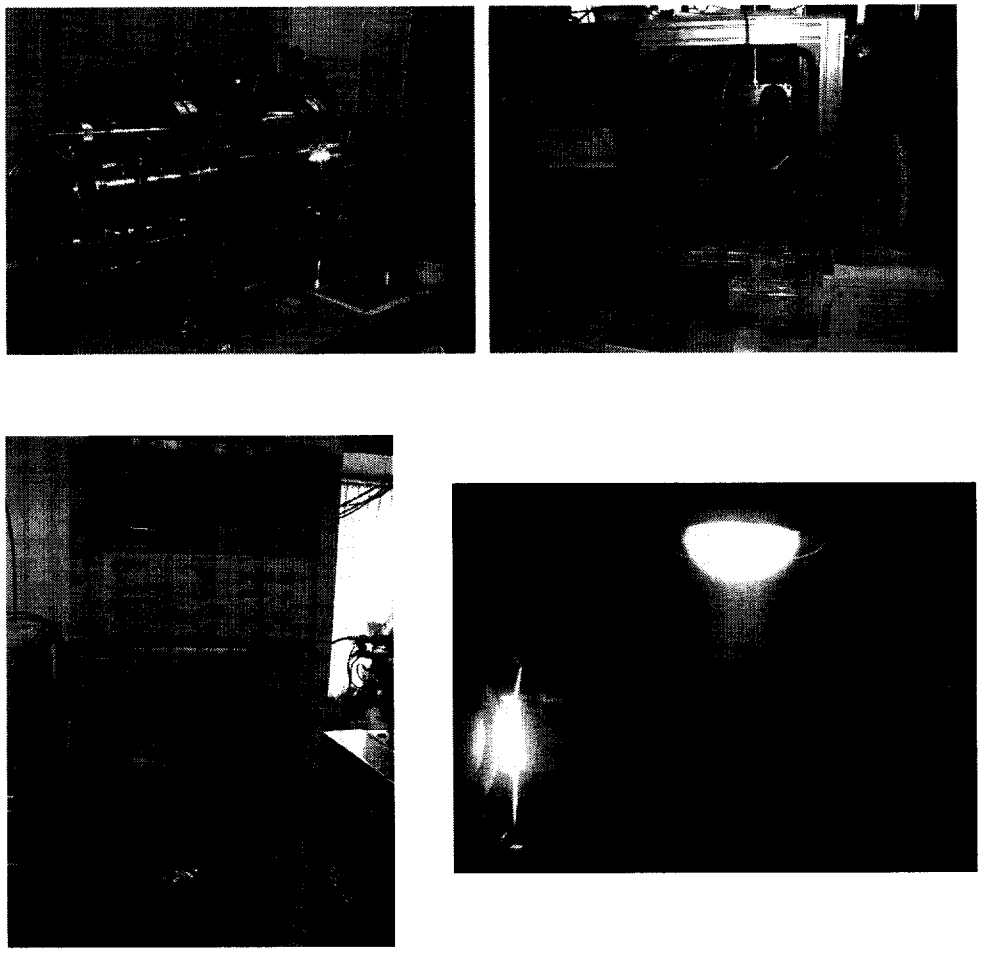


Figure 3-2 TiAlN 박막 코팅을 위한 RF 마그네트론 증착 장치

3.3 실험 방법

TiAlN 경질박막은 R.F. 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 디스크 형태의 Al 2024 시험편(30㎜×5㎜) 위에 증착되었다. 알루미늄 시험편은 SiC 샌드페이퍼 이용하여 #800의 낮은 번호에서 #2000까지 연마하고 그리고 1㎛, 0.25㎛의 Alumina powder를 이용하여 폴리싱 하였다. 그리고 각 단계 사이는 시험편은 알콜 및 아세톤과 함께 초음파세척기에서 세척되었다.

코팅은 진공챔버 내에서 다양한 N_2/Ar 가스유량비 속에서 TiAlN 타겟으로부터 형성되었다. Ti6Al4V 타겟의 화학적 조성은 Table.3 에 나타나있다. 진공 챔버내에 질소가스는 1.25sccm 와 1.75sccm 사이에서 조절되었고 Ar 가스는 35sccm 으로 일정하게 유지되었따. 가스유량의 조절은 mass flow controller 에 의해서 조절되었다. 가스혼합물을 주입하기전에 챔버는 로터리 펌프와 터보펌프가 장착되어있는 펌핑 시스템에 의해 6×10^{-6} torr 까지 진공이 이루어졌다. 챔버 내 가스 주입 후 총 압력은 2.8×10^{-3}torr 에서 3.2×10^{-3}torr 사이에서 변화하였다. 타겟과 시험편 사이이 거리는 약 90㎜로 일정하게 유지되었다. 증착과정중에 시험편의 온도는 200℃로 일정하게 조절되고, D.C. 전원장치를 이용하여 -80V 의 바이어스 전압이 시험편에 인가되었다. 이번 실험에서 사용된 R.F. 스퍼터링 장치의 사진이 Figure 3-2 에 자세히 보인다.

박막의 미소경도는 표준 비커스 미소경도 시험기를 이용하여 각각 3g, 5g의 적용하중으로 측정되었다. 각 데이터는 여러번의 테스를 거친 후 그 평균값을 나타낸 것이다. 트라이볼로지적 특성은 pin-on-disc 의 마찰, 마모 측정 장치로 측정하였다. 상대 재료인 볼은 베어링강이 사용되었고 모든 실험은 어떠한 윤활 없이 진행되었다.

Table. 3 Ti6A4V 타겟의 화학적 조성

	C	N	Fe	Al	V	0.2	0.01	Ti
Ti6Al4V	0.08	0.05	0.2	6	3.46	0.2	0.01	Bal.

Table 4. Parameters for the duplex TiN coating, TiN coating

Process pressure(Pa)	2.0×10^{-1}
Process time(min)	120
Deposition Power(W)	750
discharge current(A)	0.8
Temperature(℃)	200

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 미소구조

TiAlN 박막은 R.F. 마그네트론 스퍼터장치를 이용해 다양한 가스 분위기 속에서 750W의 전력으로 Al 2024 시험편에 증착되었다. Figure 4-1은 다양한 질소 유량으로 증착된TiAlN 박막의 절단된 단면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 낮은 N_2/Ar의 유량비에서 증착된 TiAlN 박막의 단면(Figure 4-1(a))은 매끄럽고 비정질과 유사한 절단면을 보였다. Figure 4-1 (b) 의 TiAlN 박막은 주상형태의 미소구조를 나타내고 있다. Shew 등에 의해서 이전에 보고되었던 논문에서는, 질소유량이 6 sccm 보다 낮은 경우 질소 유량이 증가할수록 입자크기는 미세화 되고 주상의 내부공간은 점점 감소함을 보였다. 그리고 질소유량이 6 sccm 이상에서는 질소유량이 증가할수록 확실히 주상형태의 구조와 입자 크기가 점점 커지는 경향을 타나내었다. [13] 조밀하고 이상적이고 미세한 입자의 미소구조는 0.04의 N_2/Ar의 유량비에서 생성된 박막에서 나타났다. 주상형태의 구조와 입자크기의 성장은 Figure 4-1 (c)에 나타난 것처럼 N_2/Ar의 유량비가 0.04에서 0.05로 증가할수록 따라서 증가하였다. 미소구조의 발달은 질소가스 유량의 증가와 성장하는 박막표면에 화학적 포텐셜의 국부적변화로 인한 원자의 이동성이 감소되었다는 것으로 설명이 가능하다. [14]

AFM 분석은 박막의 거칠기와 함께 표면의 형상을 알아보기 위해 사용되었다. Figure 4-2는 질소가스유량에 따른 박막의 표면거칠기를 나타내고 있다. 표면거칠기는 질소가스유량의 증가와 함께 감소하다 0.04의 N_2/Ar의 유량비에서 최적의 표면상태를 보인후 다시 증가하게 된다. 이

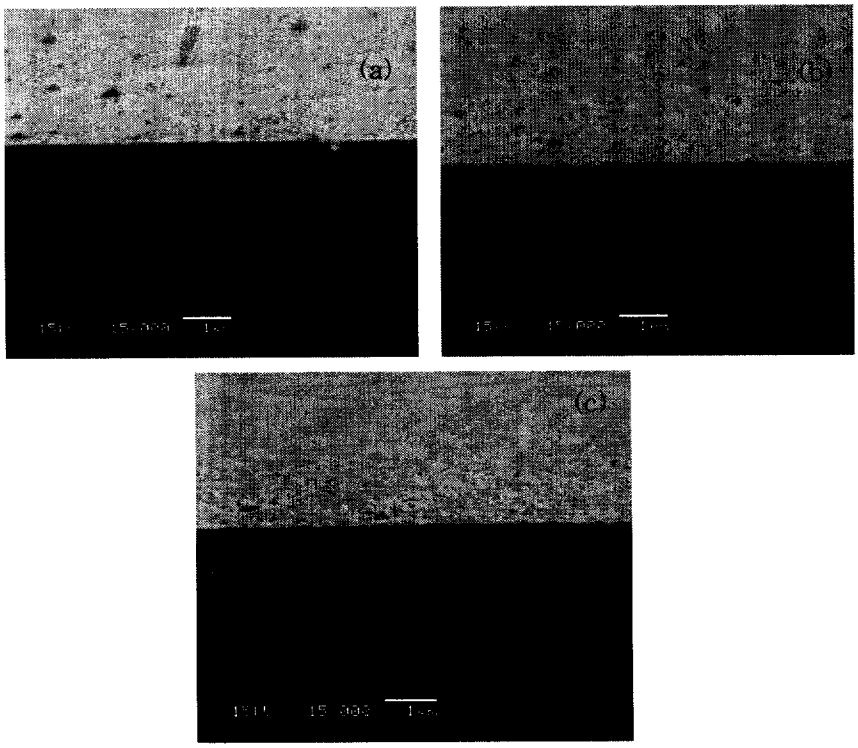
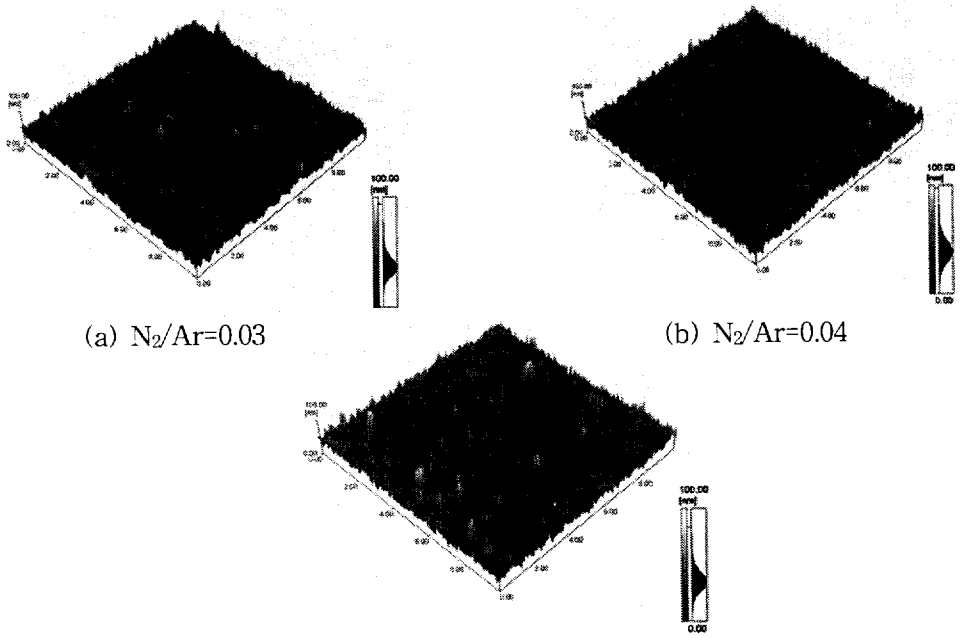


Figure 4-1. 질소가스 유량 변화에 따라 750W 로 증착된 TiAlN 박막의 단면 SEM 사진(a) 0.03, (b) 0.04 and (c) 0.05

는 박막 단면의 결정 성장의 경향으로도 설명이 가능하다. 0.04 까지는 질소압력이 증가할수록 입자 크기는 미세화되고 주상구조 사이의 공간이 감소하면서 표면조도의 감소로 나타난다. 하지만 그 이상의 질소압력에서는 오히려 입자가 거지고 주상구조의 성장이 발달되면서 오히려 표면조도가 거칠어지는 현상을 보인다.

Figure 4-1은 N2:Ar의비가 0.03, 0.04, 0.05일때 코팅된 TiAlN 박막의 10㎛×10㎛ 영역이 AFM 사진을 나타낸 것이다. 0.05일때의 박막 표면의 평균 RMS 10.9nm로 평균 RMS가 각각 9.34nm 와 7.3nm인 0.03와 0.04일때의 박막의 표면보다 더 거칠다.



(a) N_2/Ar=0.03 (b) N_2/Ar=0.04

(c) N_2/Ar=0.05

Figure 4-2. 질소가스 유량 변화에 따라 750W 로 증착된 TiAlN 박막의 AFM 분석 (a) 0.03, (b) 0.04 and (c) 0.05

4.2 기계적 성질

미소경도의 측정은 표면 비커스 미소경도 측정기에 의해서 측정되었다. 질소가스 유량의 변화를 함수로 하는 TiAlN 박막의 경도측정 결과가 Figure 4-3에 나타나있다. 박막의 미소경도는 3g, 5g 의 적용하중 하에서 측정되었다. 박막의 미소경도는 N_2/Ar의 유량비에서 증착된 박막이 작용하중 3g에서 최대값인 약 3020[Hv]를 나타날때까지 계속 증가하였다. 작용하중 3g에서 측정된 경도값들은 5g에서 측정된 것들과 비해 훨씬 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 적용하중이 낮은 경도값의 경우 박막이 코팅된 모재의 영향이 덜 작용했기 때문이다. N_2/Ar의 유량비가 0.03에서 0.04로 증가하면서 경도값이 증가하는 경향은 이미 보고 되었던 다른 논문과는 조금 다른 결과이다. [13] 이것은 SEM 사진에 보여진것처럼 0.04의 N_2/Ar유량비에서 증착된 박막의 미세한 결정크기와 높은 조밀도로 설명이 가능하다. 결과는 0.04의 N_2/Ar유량비에서 증착된 박막의 미소경도 값이 최적의 값에 이르렀음을 보여준다. 그리고 N_2/Ar유량비가 0.04 이상으로 증가할수록 박막의 경도값은 감소한다. 이런 최적의 값을 나타내는 요인은 감소한 입자크기와 증가한 밀도의 복합적인 효과 때문이라고 할수 있다.

Figure 4-4는 미소경도 측정후 전자현미경(SEM)으로 그 indenter 흔적을 조사한것이다. 경도 측정에서 이미 보았듯이 높은 경도값이 높은 만큼 indnter 흔적은 비교가 힘들정도로 작은 크기를 보여준다. 하지만 압자흔의 크기가 0.04의 N_2/Ar에서 가장작은 크기를 나타내고 있음을 알수 있다. 코팅되지 않은 알루미늄 합금 (a)과 비교함으로써 경도향상의 정도를 짐작할수 있다.

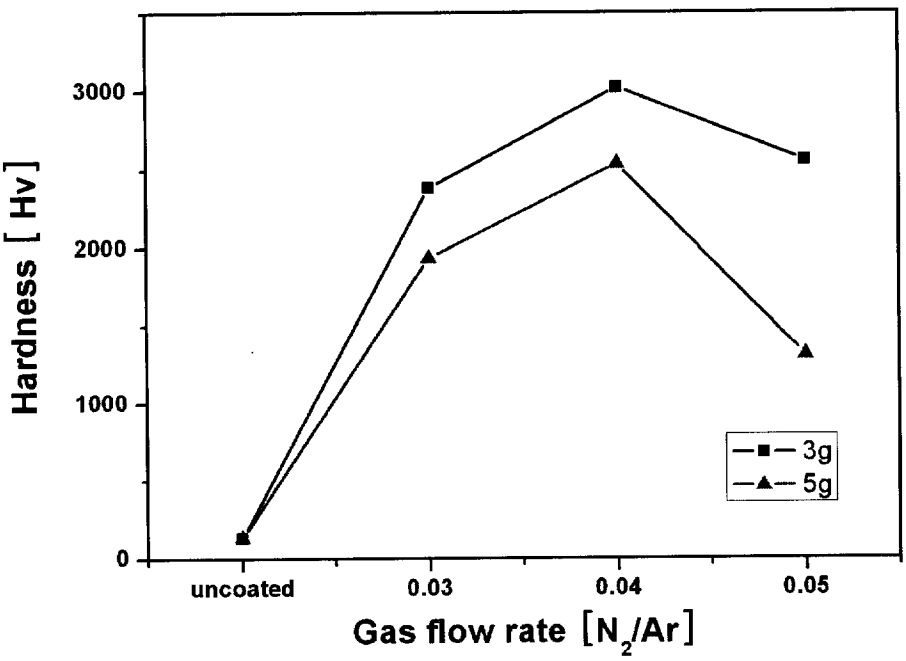


Figure 4-3. 질소 가스 유량의 변화에 따른 미소경도의 변화

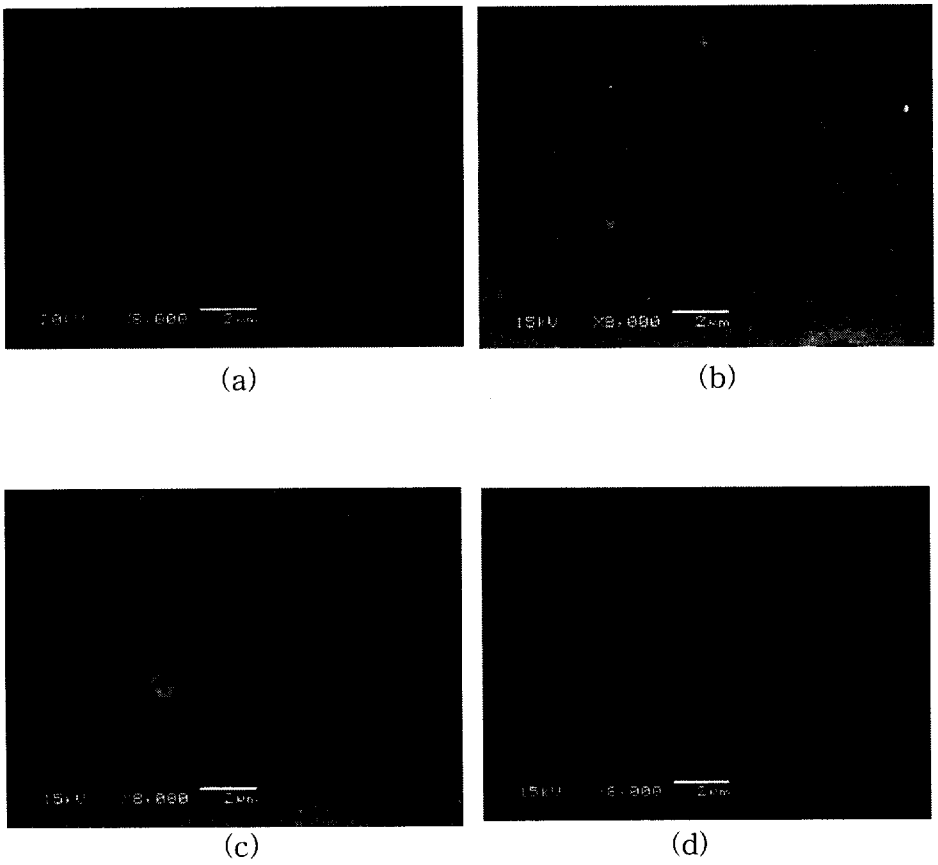


Figure 4-4. 질소유량의 변화에 따른 indenter 흔적의 SEM 사진
(a) uncoated (b) 0.03, (c) 0.04 and (d) 0.05

Figure 4-5는 증착 전원의 크기를 변화시켜서 코팅한 TiAlN 박막의 미소경도를 측정한 결과이다. 역시 모재의 영향으로 하중이 5g 일때보다 3g 일때 경도값은 더 크게 나왔고, TiAlN 박막의 경우가 코팅되지 않은 것에 비해 경도값이 크게 향상됨을 보였다. 그리고 증착 전원의 세기가 증가할수록 경도값도 증가하고 있음을 보였다. 이는 증착 전원의 세기가 증가로 인한 치밀한 결정 구조의 성장을 가능하게 하여 보다 높은 경도값을 가지게 한다. 하지만 치밀한 결정구조가 입자의 미세함을 의미하는 것은 아니다. 실제로 파워가 증가함으로써 표면 조도가 거칠어지고 있음을 알 수 있다.

Figure 4-6 은 증착 전원의 크기를 변화시켜서 코팅한 TiAlN 박막의 미소경도를 측정한 후 그 indenter 흔적을 조사한 것이다. 결과에서 예상했듯이 indenter 흔적은 파워가 증가할수록(경도가 증가할수록) 작은 크기의 indenter 흔적을 보이고, indenter의 형태 역시 다른 것들과 크게 다르지 않다.

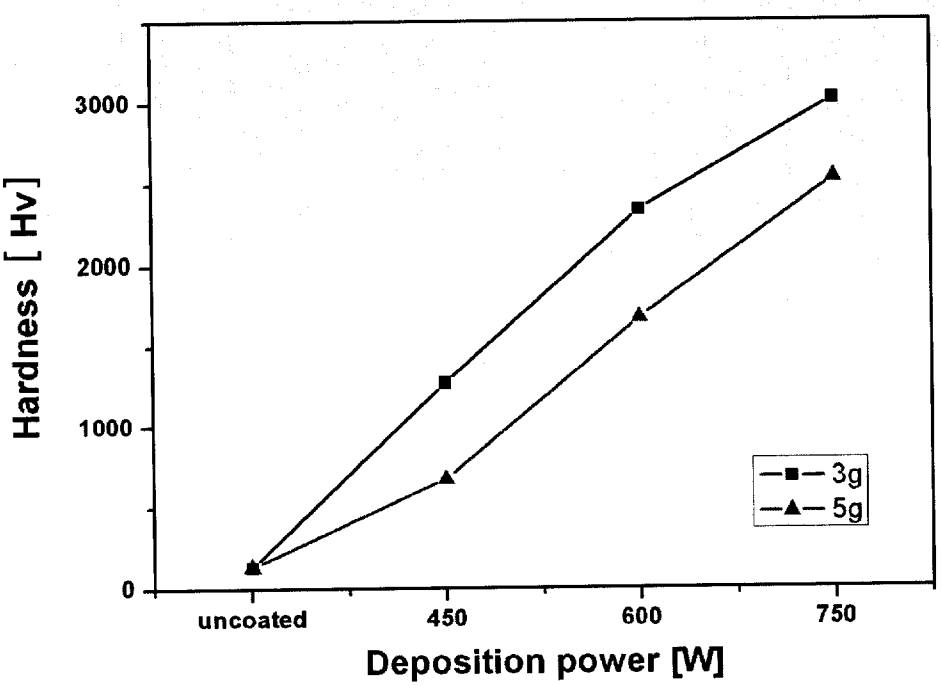


Figure 4-5. 증착 전원의 세기변화에 따른 미소경도의 변화

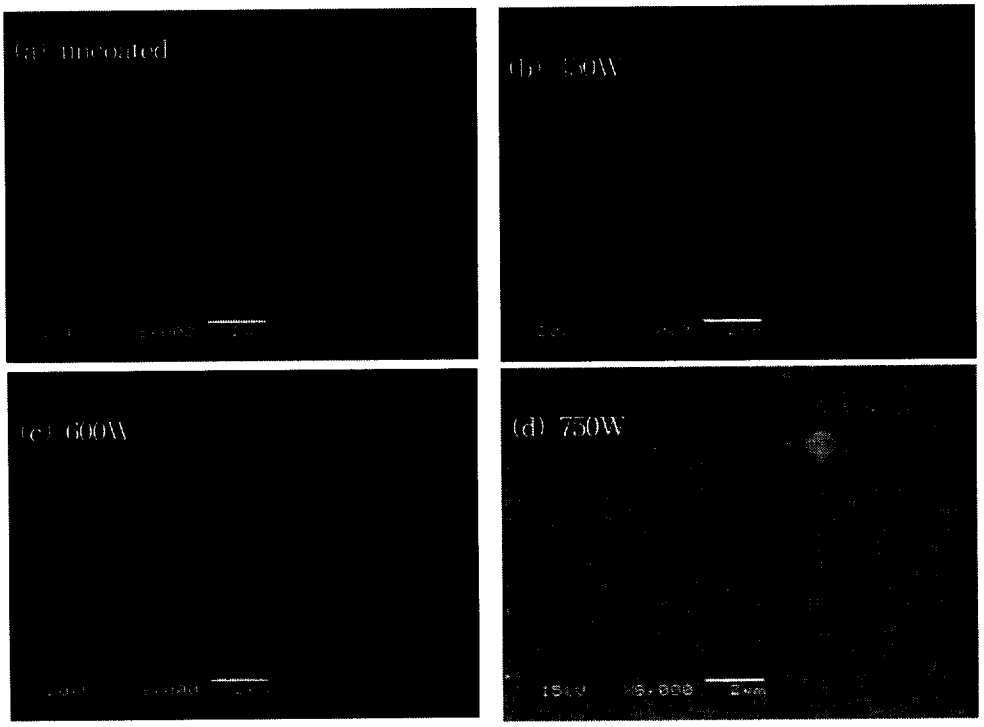


Figure 4-6. 증착 전원의 세기변화에 따른 indenter 흔적의 SEM 사진
(a) uncoated (b) 450W, (c) 600W (d) 750W

4.3 마모 거동

Figure 4-7은 베어링강 볼에 대하여 마모거리를 함수로 하는 TiAlN 박막의 마찰계수의 그래프를 보인 것이다. 750W로 증착된 TiAlN 박막의 마찰계수는 0.957N의 수직하중과 2000m의 마모거리로 마모시험은 이루어졌다. 코팅되지 않은 시험편은 400m, 코팅된 시험편은 200m 진행후 일정한 마찰계수를 갖는 안정기를 보였다. N_2/Ar의 유량비 변화에도 불구하고 코팅된 시험편은 0.8 정도로 서로 유사한 값을 나타내었고 0.04, 0.05, 0.03의 질소유량 순으로 경도값이 높은 박막일수록 높은 경도값을 보임을 알수 있다. 마찰계수가 0.6 정도인 코팅이 되지 않은 시험편보다도 오히려 높은 마찰계수를 나타내고 있는데, 이런 현상은 볼과 코팅 사이에서 서로 응착마모가 일어나고 있는 것에 의해 설명가능하다. 이 마모시험은 베어링강 볼과 TiAlN 박막 사이에 응착마모거동이 발생하고 있다. 그 이유는 경도가 높은 TiAlN 박막에 비해 베어링강 볼이 너무 무르기 때문이다. 이는 베어링강 볼의 마모를 야기시켜 질소 유량의 변화와 상관 없는 높은 마찰계수를 나타내게 된다. 응착마모거동은 Figure 4-8의 마모테스트 후의 SEM으로 관찰한 마모트랙 사진에서 확인 할수 있다.

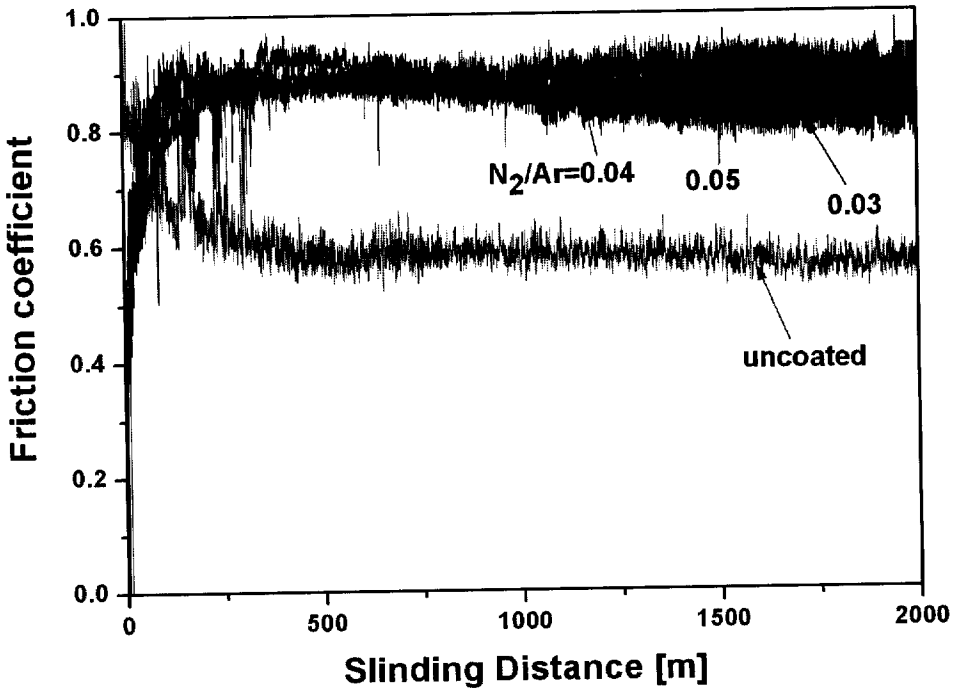
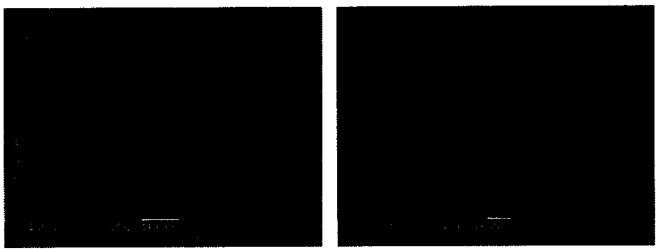


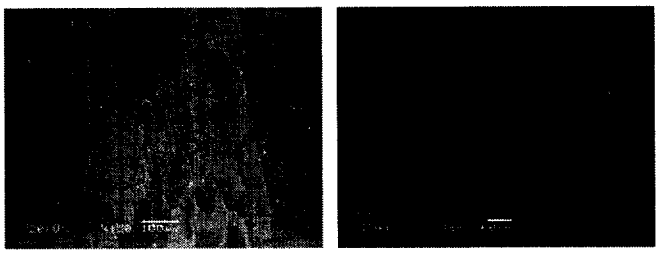
Figure 4-7. N_2/Ar 유량비에의 변화와 함께 코팅된 TiAlN 박막의 베어링강 볼에 대한 마찰계수의 변화 (마모 속도 0.1m/s, 수직 하중 0.957 N)

Figure 4-8은 마모거리 2000m, 수직하중 0.957N 하에서 마모 테스트 후 마모트랙과 볼의 마모흔의 SEM 사진을 나타내었다. TiAlN 박막의 마모트랙 폭은 박막의 미소경도의 결과와 비슷한 경향을 보였다. 높은 경도를 가진 TiAlN 박막의 마모트랙은 낮은 경도를 가진 것보다 마모트랙이 넓게 나타났다. 이는 TiAlN 박막의 마모시험동안 베어링강에 의해 박막의 손상을 크게 받았다기보다 박막의 높은 경도로 인해 볼의 마모량이 증가하면서 박막과의 접촉 면적이 커진 것이라 할 수 있다. 그리고 베어링강 볼이 TiAlN 박막을 파는 것이 아니라 그 위에 문질러진다는 것을 알았다. 그림에 보여진 것처럼, 볼의 마모흔 역시 위와 유사한 결과를 보였다. TiAlN 박막의 경도가 높은수록 볼의 마모흔 역시 크게 나타났다. 특히, 0.04 의 N2/Ar 유량비에서 증착된 박막으로 테스트된 볼은 다른 것들보다 더 큰 마모흔을 나타내었다. 이런 마모거동들은 베어링강 볼에 비해 TiAlN 박막의 훨씬 더 높은 경도로 인한 응착마모에 의해서 야기되었다고 볼수 있다.

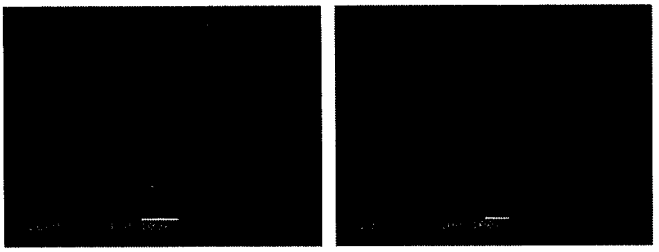
그리고, 이 마모테스트에서의 목적이 TiAlN 박막의 윤활성보다 Al 합금의 보호를 위한 마모 저항성을 확인하기 위한 것임을 감안하면 비록 마찰계수는 코팅하지 않은 Al합금보다 높게 나타났지만 TiAlN 박막의 마모량이 상당히 적다는 것은 우리의 목적에 부합하는 매우 만족스러운 결과이다.



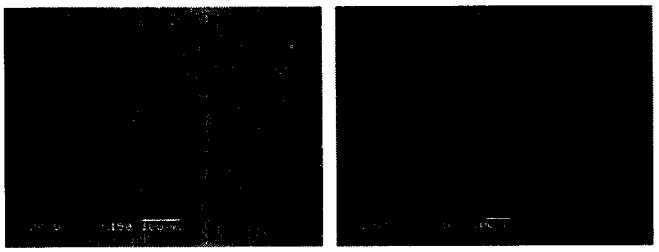
(a) Uncoated



(b) N2/Ar=0.03



(c) N2/Ar=0.04

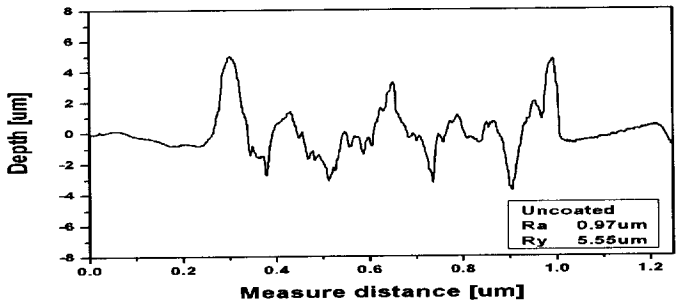


(d) N2/Ar=0.05

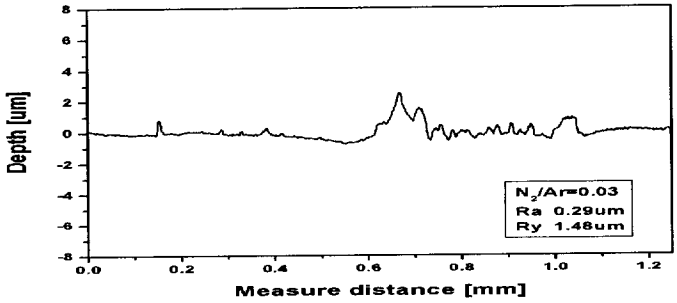
Figure 4-8. 속도 0.1m/s, 수직하중 0.957 N으로 마모 테스트 후 TiAlN 박막의 마모트랙과 상대 볼의 마모흔의 SEM 사진 (a) 코팅되지않은 Al 2024 (b) N_2/Ar=0.03 으로 코팅된 TiAlN(c) N_2/Ar=0.04 으로 코팅된 TiAlN (d) N_2/Ar=0.05 으로 코팅된 TiAlN

Figure 4-9는 마모시험 후 마모트랙의 표면조도 측정을 한 결과를 나타낸 것이다. 코팅하지않은 시험편은 예상처럼 마모량이 많고 표면거칠기도 코팅된 시험편들보다 3배정도 큰 Ra=0.97로 비교적 높은 값을 나타내었다. 그에 비해 TiAlN 박막은 전체적으로 아주적은 마모량과 Ra=0.35 이하의 낮은 표면 거칠기를 나타내었다. 하지만 N_2/Ar=0.04가스 유량비에서 코팅된 박막의 표면거칠기가 다른 0.03, 0.05 에 비해 조금 높은 값을 보이는 것은 좀 눈에 띈다. 높은 경도를 가지고 있는 N_2/Ar=0.04가스 유량비에서 코팅된 시험편이 적은 마모량으로 표면 거칠기가 낮을 것이라는 예상과 달리 다른 코팅시험편보다 높게 나타났다. 하지만, 이는 박막보다 낮은 경도값을 가진 베어링강볼의 응착마모의 결과로 보다 많은 마모가 이루어진 위의 경우 마모된 베어링강이 박막의 표면에 응착되는 양도 증가하였기에 마모트랙의 표면 거칠기가 증가한 것으로 볼수 있다.

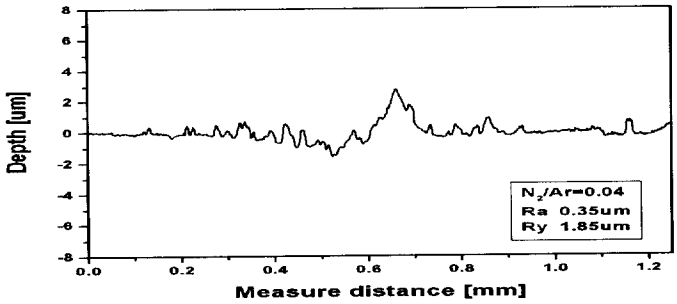
(a) Uncoated



(b) N_2/Ar=0.03



(c) N_2/Ar=0.04



(d) N_2/Ar=0.05

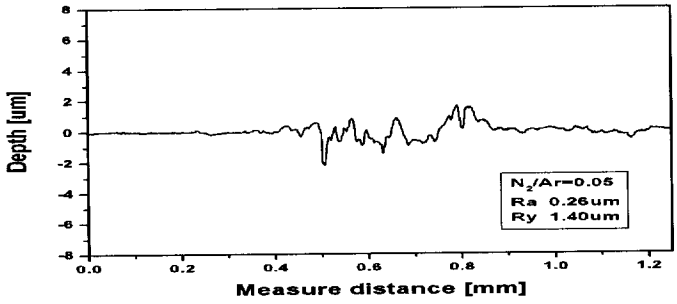


Figure 4-9. 마모테스트 후 TiAlN 박막의 마모 트랙의 표면 거칠기 측정

Figure 4-10과 Figure 4-11은 모재와 질소가스 유량의 변화따란 증착된 박막의 마모테스트후 마모흔의 EDS 분석 결과이다. Figure 4-10은 모재의 마모테스트 후 상대재료인 베어링강볼의 마못흔을 mapping 한 것이다. 그림에 보이듯이 다량의 Al 원소가 나타남을 알 수 있다. 이는 Al 모재가 마모시험 결과 상당량 베어링강 볼로 전이되었음을 말한다. 또한 마모흔의 형태 또한 불규칙적으로 볼의 마모는 많지 않았음을 알 수 있다. 이에 반해 Figure 4-11에서는 어느 곳에서도 Al 원소가 나오지 않았으며, 또한 상대 재료의 전이 흔적을 찾아볼 수 없다. 이는 박막이 Al 합금 모재를 온전히 보호함으로써 나타난 것으로 TiAlN 박막의 뛰어난 보호성을 보여준다. 게다가 아주 미소량의 Ti 성분이 검출되어 박막의 마모 이루어지지 않았음을 알 수 있고, 둥근 원모양의 마모흔과 그 크기로써 베어리강볼이 일방적인 마모 진행되었음을 짐작할 수 있다. 그리고 높은 경도값을 가지는 박막일수록 마모흔의 크기가 크게 나타나는 것으로 경도와 박막의 마모 특성의 상관관계를 알 수 있다.

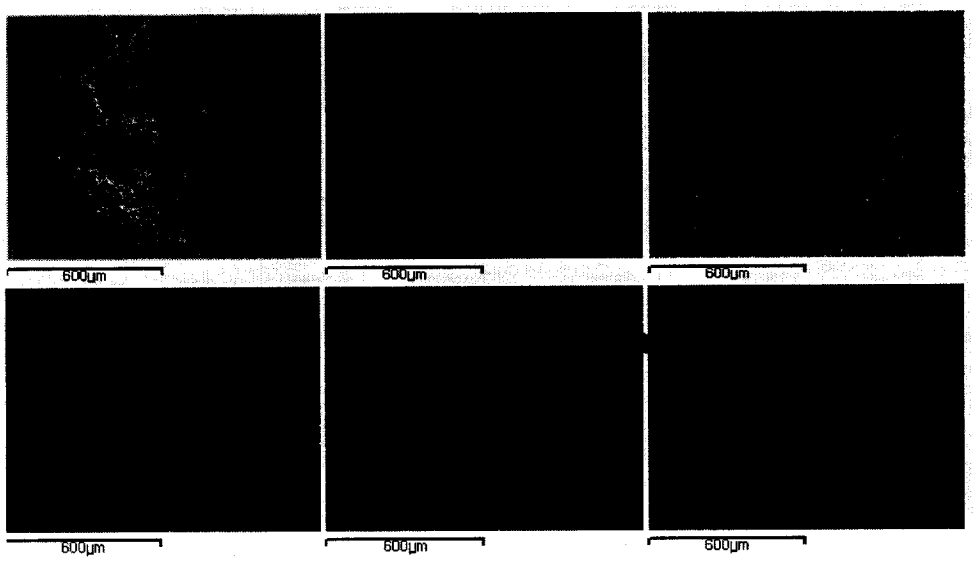


Figure 4-10 코팅되지 않은 모재와 베어링강 볼의 마모시험후 볼의 마모흔의 mapping 분석 (속도 0.1 m/s, 적용하중 0.957 N)

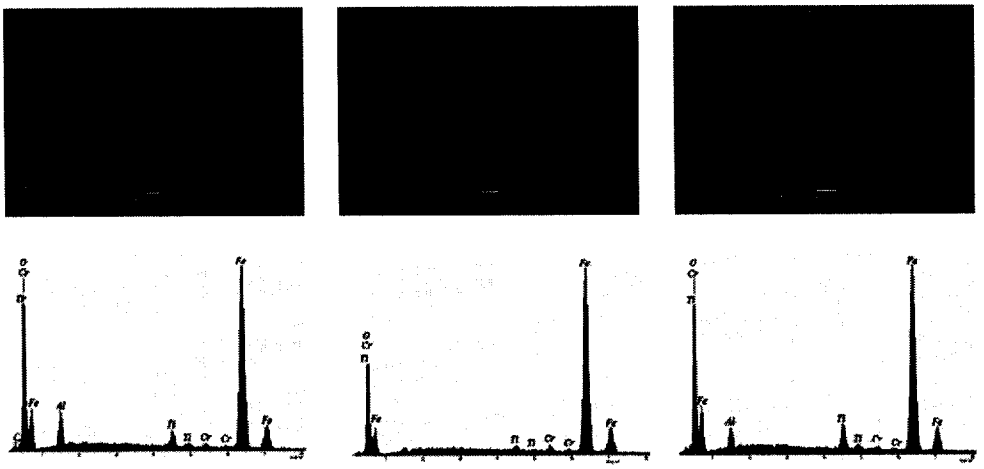


Figure 4-11 질소가스 유량의 변화에 따라 증착된 박막의 마모테스트후 마모흔의 EDS 분석 (a)N2/Ar=0.03 (b) 0.04 (c) 0.05 (속도 0.1 m/s, 적용하중 0.957 N)

Figure 4-12는 증착 파워 세기의 변화에 따라 코팅된 TiAlN 박막의 마모테스트 후 마찰계수의 변화를 나타낸 것이다. 750W에서 증착된 박막의 마찰계수 0.9의 높은 값을 가지는 것에 반해, 600W와 450W에서 증착된 박막의 마찰계수는 0.5에서 0.6 사이의 상대적으로 낮은 값을 나타낸다. 이는 상대적으로 낮은 파워에서 증착된 박막의 낮은 접착력과 두께의 감소로 인한 결과로 마모테스트 중에 TiAlN 박막의 박리가 발생하여 모재와 마찰·마모가 이루어 졌다. 모두 250m 진행 이후에 안정기를 가지고 있다.

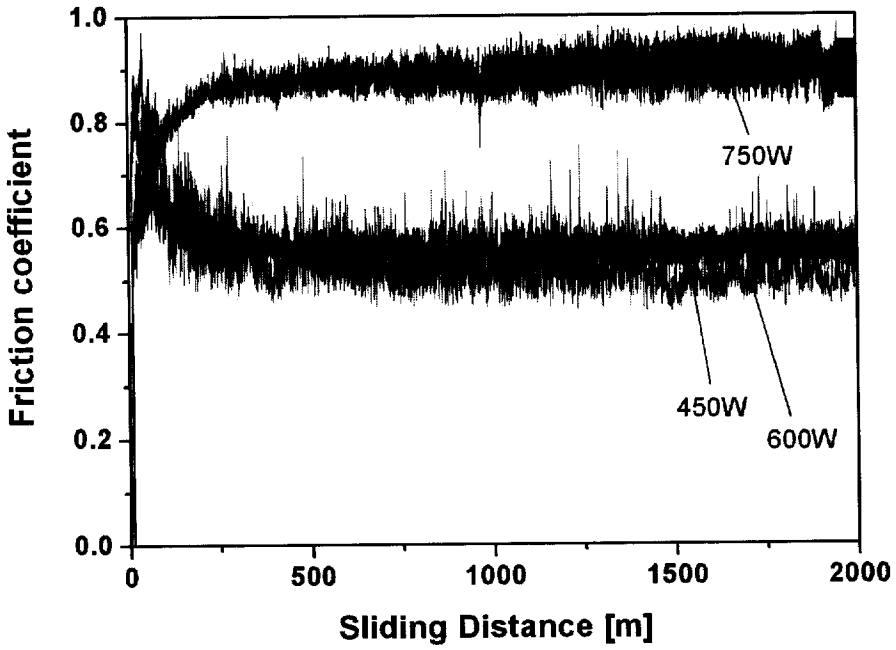


Figure 4-12. 증착파워의 변화와 함께 코팅된 TiAlN 박막의 베어링강 볼에 대한 마찰계수의 변화 (마모 속도 0.1m/s, 수직 하중 0.957 N)

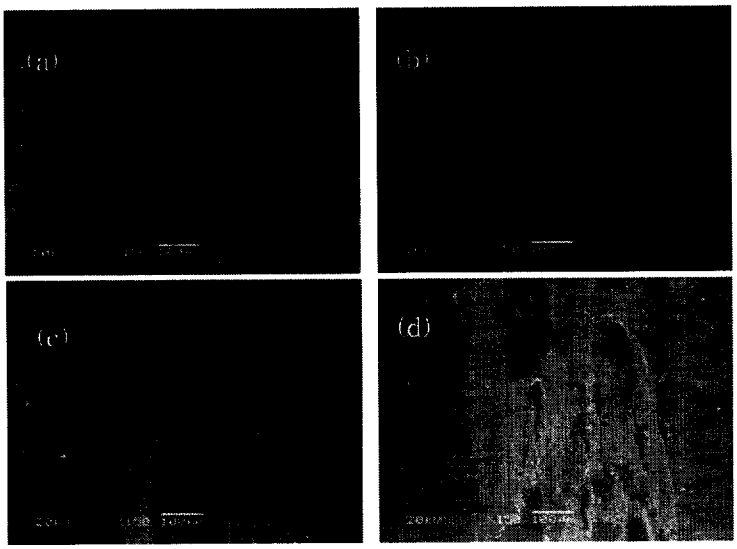


Figure 4-13. 증착파워의 변화와 함께 코팅된 TiAlN 박막의 마모테스트 후 마모트랙 (a) uncoated (b) 450W (c) 600W (d) 750W (속도 0.1 m/s, 적용하중 0.957 N)

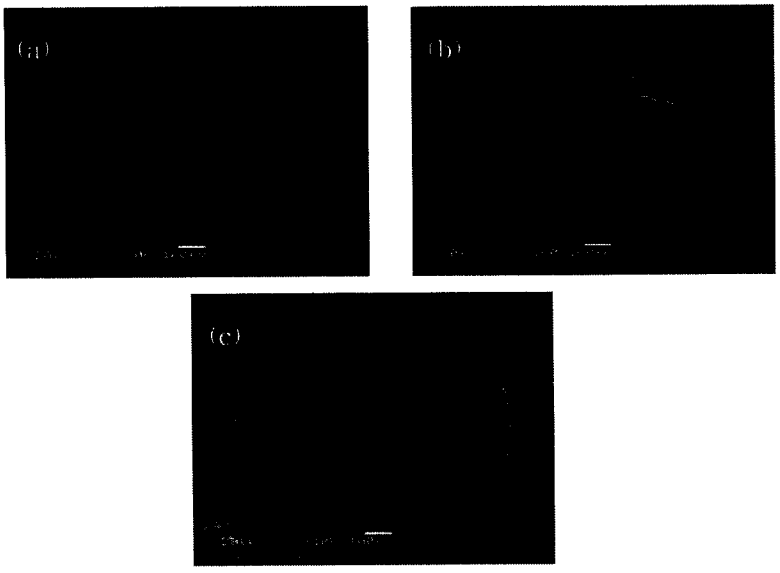


Figure 4-14. 증착 파워 변화에 따라 증착된 박막의 마모테스트후 마모흔 (a) 450W (b) 600W (c) 750W (속도 0.1 m/s, 적용하중 0.957 N)

Figure 4-13. 증착 파워에 따른 박막의 마모테스트 후의 마모트랙을 나타낸 것이다. 낮은 마찰계수를 보인 (b)와 (c)의 경우 확연하게 박리가 이루어 졌음을 알 수 있다. 반면 (d)의 750W의 경우 박리는 없고 베어링강 볼이 전이되어있음을 알 수 있다. 이는 박막의 접착력 및 마모 특성에 있어서 증착 파워 또한 얼마나 중요한지를 나타내는 것으로써 본 연구에서는 750 W에 증착된 박막이 가장 뛰어난 특성을 나타내었다.

Figure 4-14는 증착 파워에 따른 박막의 마모테스트 후 볼의 마모흔을 나타낸 것이다. 역시 (a)450W 와 (b) 600W의 경우 알루미늄 모재의 전이를 확인할 수 있다. 그리고 (a)에 비해 조금 높은 경도값을 가지는 (b)의 경우가 마모흔의 크기도 크게 나타나고 있다. 이는 역시 보다 높은 박막의 영향으로 볼 수 있고, 보다 높은 경도를 가진 박막이 알루미늄을 좀 더 오래 보호함으로써 나타난 결과이다. (c) 의 경우는 역시 어떤 Al 원소도 확인할 수 없고, 큰 마모흔과 미소량의 마멸분들만이 보인다.

제 5 장 결 론

TiAlN 박막은 다양한 N_2/Ar의 유량비와 일정한 전력으로 Al2024에 R.F 마그네트론 스퍼터링에 의해서 증착되었다. 그리고 TiAlN 박막의 특성이 조사되었다. 얻어진 결과들은 다음과 같이 정리된다.

1. 조밀하고 이상적이고 미세한 입자크기의 박막 구조는 0.04의 N2/Ar유량비에서 750W 증착된 TiAlN 박막에서 얻어졌다. 입자크기와 주상구조의 내부공간은 N_2/Ar의 유량비가 0.04 이상인 경우 점점 증가하였다.

2. 박막 미소경도의 최대값은 0.04의 N_2/Ar유량비와 750W에서 증착된 TiAlN 박막에서 얻어졌다. 이 결과는 감소한 입자크기와 증가된 밀도의 복합적인 작용에 의한 것이다.

3. 750W로 증착된 TiAlN 박막의 마찰계수는 거의 0.9의 높은 값을 나타내었다. 반면 TiAlN 박막의 마모량은 거의 확인할 수가 없다.

4. TiAlN 박막의 응착마모 거동은 베어링강 볼의 경도에 비해 훨씬 더 높은 TiAlN 박막의 경도로 인한 것이다. 더 높은 경도값을 가지는 TiAlN 박막은 더 높은 마모 저항성을 나타낸다.

5. 이상의 결과로 얻어진 TiAlN 박막은 높은 마찰계수를 가짐에도 불구하고 이 논문의 취지였던 알루미늄 합금의 보호라는 측면을 충분히 충족시킬 수 있는 높은 경도와 내마모성을 보이고 있어 앞으로 알루미늄 합금이 산업적으로 그 활용영역을 확대하는데 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

※ 참고문헌

1. S. Lin, H. Shih and F. Mansfeld, "Corrosion protection of aluminum alloys and metal matrix composites by polymer coatings", Corrosion Science, Vol.33, Issue 9, pp.1331-1349, 1992.

2. F. Beck and U. A. Kruger, "EIS of cathodically deposited wet paint films prior to the stoving process", Electrochimica Acta, Vol.41, Issue 7-8, pp.1083-1092, 1996.

3. L. Fedrizzi, F. Deflorian and P. L. Bonora, "Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets", Electrochimica Acta, Vol. 42, Issue 6, pp.969-978, 1997.

4. Y. Liu, L. Li, M. Xu, Q. Chen, Y. Hu, X. Cai and P. K. Chu, "The effect of N+-implanted aluminum substrate on themechanical properties of TiN films", Surface and Coatings Technology, 2005.

5. W.D. Munz, "Titanium aluminum nitride films: a new alternative to TiN coatings", Journal of Vacuum Science Technology, A 4, pp. 2717-2725, 1986.

6. O. Knoteck, M. Bohmer and T. Leyendecker, "On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films", Journal of Vacuum Science Technology, A 4, pp. 2695-2700, 1986.

7. H. Ohnuma, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota and T. Aizawa, "Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films", Surfac and Coatings Technology, 177-178, pp. 623-626, 2004.

8. J.D. Bressan, R. Hesse and E.M. Silva. Jr, "Abrasive wear

behavior of high speed steel and hard metal coated with TiAlN and TiCN", Wear, Vol. 250, Issues 1-12, pp. 561-568, 2001.

9. S.G. Harris, E.D. Doyle, A.C. Vlasveld, J. Audy and D. Quick, "A study of the wear mechanisms of Ti1−xAlxN and Ti1−x−yAlxCryN coated high-speed steel twist drills under dry machining conditions", Wear, Vol. 254, Issues 7-8, pp. 723-734, 2003.

10. C.H. Huang and J.G. Duh, "Stress and oxidation behaviours of r.f.-sputtered (Ti,Al)N films", Surface and Coatings Technology, Vol. 81, Issues 2-3, pp. 164-171, 1996

11. C.W. Kim and K.H. Kim, "Anti-oxidation properties of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al", Thin Solid Films, 307, pp.113-119, 1997.

12. Hattori, S. and Tanaka, Yu., "Influence of air content and vapor pressure of liquids on cavitation erosion," Trans. Japan Soc. Mech. Eng., Ser. B, Vol.68, pp.3080-3086, 2002.

13. B. Y. Shew and J. L. Huang, "The effects of nitrogen flow on reactively sputtered Ti-Al-N films", Surface and Coatings Technology, 71, pp. 30-36, 1995.

14. J. E. Sundgren, B. O. Johansson and S. E. Karlsson, Thin Solid Films, 105 (1983), pp. 107-119.

감사의 글

학부과정에서부터 석사과정동안 4년의 기간 동안 부족한 저를 헌신적인 지도와 격려를 하여 주시며 연구자로서의 바른길을 가르쳐 주신 이규용 교수님께 진심으로 감사드립니다. 피를 나눈 가족 못지않은 교수님의 배려 정말 감사드립니다.

아울러 본 논문의 심사를 맡아 바쁘신 와중에도 시간의 내시어 저에게 유익한 조언과 충고를 하여 올바른 방향으로 나아가도록 지도해 주신 김형자 교수님, 김영대 교수님께 정말 감사드립니다.

대학원 과정을 통하여 많은 가르침을 주시고 격려해주신 기계공학부 모든 교수님께 감사드립니다.

해준 것은 없지만 이 논문이 실험과 작성되기까지 나를 믿고 잘 따라준 사랑하는 우리 표면개질공학실험실원들에게 정말 고마움을 전합니다.

지금은 함께 있진 않지만 제가 대학원과정을 하는데 많이 힘이 되었던, 지금은 어디선가 열심히 생활하고 있을 친구 김상준, 황원규에게도 고마움을 전합니다.

대학원 과정동안 많이 힘이 들고 지칠 때 언제나 옆에서 힘이 되어준 친구 숙식제공의 안재필, 미소경도의 노영진에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 저를 낳아주시고 언제나 지켜봐주시며 제가 지금 여기 있게 해주신 부모님과 하나뿐인 동생 영근이와 이작은 기쁨을 함께하고 싶습니다.

2006년 2월

정 인 수 드림