D.C magnetron sputter법으로 증착된 TiAlN의 중간층에 따른 특성연구

김명호 · 이도재 · 이광민 · 김운섭 · 김민기* · 박범수†** · 양국현**

전남대학교 공과대학 신소재공학부

* 선경중공업(주), **(주)에이지광학

Characteristics of TiAlN Film on Different Buffer Layer by D.C Magnetron Sputter

Myoung-Ho Kim[†], Doh-jae Lee, Kwang-Min Lee, Woon-Sub Kim, Min-Ki Kim*,
Burm-su Park^{**} and Kook-hyun Yang^{**}

Department of Material Science & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

*Sunkyung Heavy Industrial CO., Chonnam 545-833, Korea

**A. G. Optics Co., Ancheon-Dong, Gwangju 500-258, Korea

(2008년 8월 25일 접수 : 2008년 10월 10일 최종수정 : 2008년 10월 14일 채택)

Abstract TiAlN films were deposited on WC-5Co substrates with different buffer layers by D.C. magnetron sputtering. The films were evaluated by microstructural observations and measuring of preferred orientation, hardness value, and adhesion force. As a process variable, various buffer layers were used such as TiAlN single layer, TiAlN/TiAl, TiAlN/TiN and TiAlN/CrN. TiAlN coating layer showed columnar structures which grew up at a right angle to the substrates. The thickness of the TiAlN coating layer was about 1.8 μm , which was formed for 200 minutes at 300°C. XRD analysis showed that the preferred orientation of TiAlN layer with TiN buffer layer was (111) and (200), and the specimens of TiAlN/TiAl, TiAlN/CrN, TiAlN single layer have preferred orientation of (111), respectively. TiAlN single layer and TiAlN/TiAl showed good adhesion properties, showing an over 80N adhesion force, while TiAlN/TiN film showed approximately 13N and the TiAlN/CrN was the worst case, in which the layer was destroyed because of high internal residual stress. The value of micro vickers hardness of the TiAlN single layer, TiAlN/TiAl and TiAlN/TiN layers were 2711, 2548 and 2461 Hv, respectively.

Key words TiAlN, WC (Tungsten carbide), DC magnetron sputtering.

1. 서 론

공구의 수명을 보다 연장시키기 위하여 공구 표면에 보호 피막을 코팅하는 방법에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 특히 높은 용점과 좋은 기계적 성질을 가지는 경질 TiN 코팅막이 사용되어 왔다. 하지만, 최근 공구의 작업조건이 가혹해짐으로 인해 보다 나은 성능을 지닌 코팅막이 요구되었으며, 이와 같은 요구를 만족시킬 수 있는 차세대 경질 코팅막중에서 특히 우수한 내산화성을 지닌 TiAlN 코팅막이 각광을 받고 있는 실정이다.¹⁾

PVD방법에 의한 박막증착기술은 Ti, Zr을 비롯한 IV-A 족 전이금속과 C, O, N등과의 화합물로 형성된 초경피막의 제조 또는 특수기능에 적용되는 피막제조에 널리 이용되고 있다.²⁾ 질화물과 탄화물 코팅층은 피삭재와의 낮

은 마찰계수 및 화학적 안정성을 나타내기 때문에 내마모, 내부식 보호피막으로 많이 사용되고 있다.^{3,4)} 특히 TiN은 내마모성, 내부식성이 탁월하고, 특유의 금빛 색상을 나타내므로 장식용 피막으로도 널리 사용되고 있으며 최근에는 전자재료와 광학재료로도 많은 관심을 모으고 있다.^{5,6)} 그러나 고온에서의 낮은 산화개시온도(500°C)로 인하여 내열재료로서의 한계를 지니고 있기 때문에 이러한 단점을 극복하기 위하여 여러 연구자들이 TiAlN, TiZrN, TiCrN, TiAlBN 등의 여러가지 삼원계 화합물 박막에 대하여 연구하고 있다.⁷⁻⁹⁾ 특히, 그 중에서도 TiAlN은 TiN의 Ti 격자자리 일부를 Al 원자로 치환하여 TiAlN을 형성함으로써 경도와 접착력 등의 기계적 특성의 향상과 내산화성의 개선효과를 뚜렷이 보였다.¹⁰⁻¹²⁾

선행연구 조사를 통하여 중간층에 따른 TiAlN 층의 연구는 대부분 TiN(13) 중간층과 NbN(14) 중간층의 영향에 대한 것이며 TiAl 중간층에 대한 연구는 미비하였다. TiAl 박막은 TiAlN 박막과 결정구조가 같으며 격장상수와

[†]Corresponding author

E-Mail : park.burmsu@agoptics.co.kr (B. S. Park)

화학적 조성이 비슷하기 때문에 TiAl을 중간층으로 활용하면 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. 이에 본 실험에서는 D.C magnetron sputter를 이용하여 WC-5Co 합금에 TiAlN 층을 성장시키고 TiAl, TiN, CrN의 중간층에 따른 TiAlN 코팅층의 물성을 평가하였다.

2. 실험 방법

코팅을 위한 모재는, WC-5wt.%Co (wt.%는 이하 생략) 합금을 사용하였으며, 1 μ m의 다이아몬드 페이스트로 연마하였고, 알코올로 초음파 세척을 하여 사용하였다.

TiAlN 코팅은 D.C magnetron sputter를 사용하였으며, 시편은 타겟(Ti-50at.%와Al-50at.%의 합금)과 15 cm의 거리에 위치하도록 고정을 시킨 후, 증착전 시료의 표면에 남아있는 산화막을 제거하기 위하여 Ar 50sccm, 공정압력 20mTorr, bias -900V의 조건으로 20분간 plasma cleaning을 실시하였다. TiAlN 증착시 gun에 인가하는 파워 또한

450W로 일정하게 유지되도록 하였으며, 가스는 MFC에 의해 Ar 27sccm, N₂ 3sccm으로 일정하게 유지되도록 하였고, 코팅 시간은 200분으로 고정하였다. TiAlN 증착 전 각각의 중간층은 Table 1과 같다. 여기에서 AIP(Arc Ion Plating)방법은 초기 음극 타겟(Ti, Cr) 표면에 (-)전원을 가하고 여기에 (+)전극을 기계적으로 접촉시켜 순간적인 고전압을 인가하면 아크가 발생되는데 위와 같은 방법으로 TiN 및 CrN을 코팅하고 같은 챔버에서 D.C magnetron sputter로 TiAlN을 코팅하였다.

이와 같이 얻어진 TiAlN 코팅의 결정성을 조사하기 위하여 XRD로 박막의 상을 확인하였으며, FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, 일본 HITACHI사의 S-4700)과 AFM (Atomic Force Microscope, America, Digital instrument, MNAFM-2)으로 박막의 표면형상과 표면 거칠기, 파괴 단면 관찰 및 코팅층의 두께를 측정하였다.

코팅층의 접착력은 압입자이동시험법(scratch test)을 사

Table 1. The coating condition for buffer layer

	Temp.	Working pressure	Flow rate (N ₂ /Ar)	Bias voltage	Power	Time
TiAl coating	300°C	7.5mTorr	0/50sccm	-300V	400W	10min
TiN coating	300°C	7.5mTorr	50/0sccm	-100V	60A	3min
CrN coating	300°C	7.5mTorr	50/0sccm	-200V	60A	3min

Fig. 1. SEM morphology of TiAlN layer on various buffer layer : (a) TiAlN single layer, (b) TiAlN/TiAl, (c) TiAlN/TiN and (d) TiAlN/CrN.

용하였으며, 이러한 임계하중의 측정을 위해 본 실험에서는 음성과 검출장치가 부착된 REVEST를 이용한 AE (acoustic emission)와 마찰계수의 변화양상관찰을 통해 일차적으로 임계하중을 설정하였으며, 광학현미경(Olympus Co., PMG-3) 관찰을 통해 최종적으로 이를 시편에 발생한 파괴양상과 비교분석하여 압입자 전방에 계면분리 현상이 발생했을 때를 임계하중으로 결정하였다. Scratch test의 조건은 압입자 이동속도를 10 mm/min, start load는 1N, End load는 100N, loading rate는 100 N/min, scratch track의 길이는 10 mm의 조건으로 실시를 하였으며, 압입자 반경의 크기를 100 μm 로 하여 buffer layer에 따른 임계하중의 변화양상을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 WC-5Co에 증착된 TiAlN 층의 중간층에 따른 표면의 주사전자현미경사진이다. 그림에 나타난 바와 같이 TiN과 CrN을 중간층으로 한 경우인 1-(c, d)에서 TiAlN 단일층과 TiAl 중간층의 시편보다(1-a, b) 표면 조도가 거칠게 나타났으며, Fig. 2의 AFM 3D 이미지에서 정확히 알 수 있었다. Fig. 2에서 TiAlN 단일층과 TiAl 중간층 시편의 Ra (roughness average)값은 각각 평균 3.266 nm와 5.364 nm이며, TiN과 CrN 중간층의 시편에서는 Ra값은 각각 평균 7.151 nm와 12.860 nm로 TiAlN 단일층과 TiAl 중간층 시편 보다 더 높게 나왔다. 그 이

유는 TiN과 CrN은 AIP (Arc ion plating)법으로 중간층을 성장시켰기 때문에 사료된다. PVD 방법에 의한 박막성장은 일반적으로 기판재의 평활도에 따라 박막의 조도가 영향을 받게 되고 PVD 방법 중에서도 박막을 성장시키는 방법에 따라 박막의 조도가 다르게 나타난다. Fig. 2-(a, b)는 스퍼터 방법으로 중간층을 성장시켰고 2-(c, d)는 AIP법으로 중간층을 성장시켰다. 스퍼터 방법은 타겟의 원자가 스퍼터링 되면서 원자단위로 기판에 증착되지만 AIP법은 타겟 물질이 아크에 의해 증발되면서 droplet형태로 증착되기 때문에 평균입자 크기가 스퍼터 방법보다 상대적으로 크게 된다. 이와 같은 이유 때문에 AIP법으로 증착된 TiN과 CrN 중간층 위에 성장된 TiAlN 층의 Ra값이 더 높게 나온 것으로 사료된다.

Fig. 3은 코팅된 시편의 박막두께를 측정한 단면 SEM 사진이다. 모든 시편의 TiAlN 층은 1.8 μm 두께로 일정하도록 하였으며 중간층은 0.2 μm 로 하였다. 그림에서 TiAlN 박막의 단면조직은 중간층에 따라 크게 변화가 없었으며 기판에 수직으로 성장한 주상정조직(columnar structure)이었다. Hultman등은^{15,16)} 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 천이 금속 질화물 박막들은 거의 모든 증착 조건에서 주상정 조직으로 성장된다고 하였으며, 본 연구 결과 또한 이들의 연구결과와 일치하였다. 특히 TiN을 중간층으로 하여 성장된 TiAlN 층에서 주상정조직이 뚜렷하게 나타났으며, 이는 XRD 패턴에서도 확인이 가능하였다. 또한 TiAl을 중간층으로 성장시킨 시편에서는

Fig. 2. Surface roughness of TiAlN layer on different buffer layer: (a) TiAlN, (b) TiAlN/TiAl, (c) TiAlN/TiN and (d) TiAlN/CrN.

Fig. 3. SEM images of the cross-section of TiAlN layer on different buffer layer: (a) TiAlN, (b) TiAlN/TiAl, (c) TiAlN/TiN and (d) TiAlN/CrN.

Fig. 4. The XRD results of TiAlN top layer on different buffer layer.

모재와 TiAlN 층 사이에서 중간층을 구분할 수 없었다.

Fig. 4는 중간층에 따른 TiAlN 박막의 XRD분석 결과이다. WC-5Co 합금에 증착된 TiAlN 박막은 전형적인 NaCl 구조의 (111) 우선방위(preferred orientation)가 강하게 나타나고 있고 미약하게 (200) peak이 나타나고 있다. 이는 PVD 방법으로 증착된 TiAlN 박막에서 일반적으로 관찰되어지고 있으며, 진공 증착된 박막들은 대부분 강한 우선방위를 갖고 있다. 박막의 우선방위는 기판재료의 종류, 박막층의 구조 및 조성에 의해 결정되어진다. 본 연구에서 성장시킨 박막중 TiN을 중간층으로 하여 성장된 TiAlN 박막은 (200) peak이 상대적으로 크게 나타나는 것을 확인할 수 있으며 증착된 TiAlN 박막은

Fig. 5. EDS analysis of TiAlN.

TiN을 중간층으로 하였을 시에 (111) 및 (200) 우선방위의 다결정 박막인 것으로 나타났다. TiAlN의 결정구조에는 NaCl구조와 Wurtzite구조 두 가지가 있고 Al 함량에 따라 결정구조가 바뀌는 것으로 보고되고 있으며 $Ti_{1-x}Al_xN$ 에서 $x \geq 0.7$ 이면 NaCl의 구조에서 Wurtzite구조로 변화한다고 알려져 있다(17). Fig. 5에 EDS (Energy Disperse Spectroscopy) 결과를 나타내었다. EDS 결과로 $x \approx 0.44$ 임을 확인하였고 이 것로부터 본 연구 시편에서의 TiAlN 박막은 NaCl 구조임을 알 수 있으며, X-ray diffraction 결과에서도 NaCl 구조임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 중간층에 따른 TiAlN 박막의 미세경도를 보여주는 그래프이다. 미세경도값은 중간층에 따라 크게 영

향을 받지 않았으며 모든 시편에서 비슷한 값을 나타내었다. TiAlN 단일층에서 2711 Hv의 가장 높은 미세경도값을 나타내었으며 TiAlN/TiAl과 TiAlN/TiN은 각각 2548 Hv, 2461 Hv의 미세경도값을 나타내어 TiAlN 단일층 보다 상대적으로 낮은 미세경도값을 보이고 있다. TiAlN/CrN 시편에서는 buffer layer와 top layer의 잔류응력과 격자상수의 차이에 의한 영향으로 top layer가 박리되어 미세경도값을 측정하지 못하였다. 일반적으로 TiAlN 박막은 3000 Hv의 미세경도값을 갖는다고 알려져 있다. 본 연구에서는 중간층에 따라 2461 Hv~2711 Hv의 미세경도값을 나타내었다. 미세경도측정 시편인 TiAlN/buffer layer 박막의 두께가 약 2.0 μm 이며 압흔깊이는

Fig. 6. The result of Micro vickers hardness of TiAlN top layer on different buffer layer.

약 0.8 μm 로 박막두께/압흔깊이의 비가 2.5이다. 따라서 모재의 영향으로 인하여 3000 Hv 이하의 미세경도값을 나타낸 것으로 판단되며 박막두께/압흔깊이의 비를 5.0 이상으로 하면 3000 Hv의 미세경도값을 나타낼 것으로 사료된다. 모재인 WC-5Co 합금의 경도값은 1787~1865 Hv이다.

박막의 접착력에 영향을 주는 인자들에는 박막과 기판의 화학조성 및 구조, 격자상수, 기판의 표면거칠기, 박막의 잔류응력 등의 인자가 있다. Fig. 7에 중간층에 따른 TiAlN의 접착력을 나타내었다. TiAl을 중간층으로 하였을시 100N 이상의 높은 접착력을 보이고 있음을 알 수 있고 TiAlN의 단일층에서도 84N의 비교적 높은 접착력을 나타내고 있다. 이는 TiAlN 단일층과 TiAl 중간층에서 높은 접착력을 보이는 것은 중간층의 낮은 평균거칠기값의 영향으로 판단되며, 특히 TiAl 중간층은 화학조성 및 구조 격자상수 등이 TiAlN 층과 유사하기 때문이라고 사료된다. TiAl은 NaCl 구조, 격자상수(a) = 4.08Å이며 TiAlN은 NaCl 구조, 격자상수(a) = 4.158Å이다. 반면 TiN과 CrN 중간층의 시편에서는 접착력이 13N과 0N으로 상당히 낮은 결과를 나타내었다. TiN과 CrN은 NaCl 구조이며 격자상수값은 각 4.238Å과 4.148Å으로 TiAlN 층과 유사하지만 낮은 접착력을 나타내는 것은 AIP법으로 증착된 TiN과 CrN 중간층의 평균거칠기(Ra) 값이 높기 때문에 나타난 결과로 판단되며 CrN 중간층에서 박리가 일어나는 것은 앞에서 언급했듯이 잔류응력의 영향인 것으로 판단된다. 전체적으로 보았을때 top

Fig. 7. Evaluation of critical load from scratch test : (a) TiAlN(84N), (b) TiAlN/TiAl(100N), (c) TiAlN/TiN(13N), (d) TiAlN/CrN(0N).

layer는 중간층 혹은 모재의 종류 및 증착방법에 따라 접착력이 다르게 나타나는 것으로 사료된다. 또한 CrN 중간층은 nano-scale multilayer¹⁸⁾ 혹은 duplex surface treatment¹⁹⁾ 등의 방법을 통하여 접착력을 향상시키는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

D.C magnetron sputter를 이용하여 WC-5Co 합금에 중간층을 변수로 하여 TiAlN 박막을 성장시킨 후 물성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiAlN 층은 전반적으로 주상정조직(columnar structure)으로 성장하는 경향을 보였으며, TiN 중간층의 경우에 주상정의 조직이 더욱 뚜렷하게 성장되었다.

2) XRD 분석에 따른 우선방위는 모든 코팅조건에서 (111) 성장방향을 보였으며, TiN 중간층의 경우에만 (200) 우선방위의 상대적으로 다양한 배향성을 갖는 다결정 박막이었다.

3) TiAlN 박막의 평균 거칠기값은 중간층의 형성방법에 따라 크게 차이가 났으며, TiAlN single layer와 TiAl 중간층의 경우는 AIP법으로 증착된 TiN, CrN 중간층의 경우 보다 상대적으로 낮은 평균 거칠기값을 나타내었다.

4) 모든 코팅조건에서 미세 경도값은 크게 차이가 없었으며, Substrate의 영향에 의해 문헌상의 미세 경도값인 3000 Hv보다 낮았다. TiAlN 단일층의 경우 2711 Hv로 가장 높은 미세 경도값을 나타냈으며 TiAlN/TiN의 경우 2461 Hv로 가장 낮은 미세 경도값을 나타내었다.

5) 중간층에 따른 TiAlN 층의 접착력은 중간층 성장 방법 및 표면거칠기 등의 영향을 받는 경향을 보였다. TiAl 중간층에서 가장 높은 접착력을 보였으며, TiN 중간층에서는 13N의 낮은 접착력을 보였고 CrN 중간층은 잔류응력에 의해 스스로 박리되는 현상을 보였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 2006 지역혁신인력양성사업(GJ-06-1-029)으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Y. Yoon, J. K. Kim and K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., **161**, 237 (2002).
2. L. Chollet and A. J. Perry, Thin Solid Films, **123**, 223 (1985).
3. C. Rebholz, A. Leyland and A. Matthews, Thin Solid Films, **343**, 242 (1999).
4. J. A. Sue and H. H. Troue, Surf. Coat. Technol., **43**, 709 (1990).
5. R. Goller, P. Torri, M. A. Baker, R. Gilmore and W. Gissler, Surf. Coat. Technol., **120**, 453 (1999).
6. H. P. Lorenz, Diamond and Related Mater., **4**, 1088(1995).
7. E. W. Niu, L. Li, G. H. Lv, H. Chen, X. Z. Li, X. Z. Yang and S. Z. Yang, Appl. Sur. Sci., **254**, 3909 (2008).
8. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, D. V. Shtansky, M. I. Petrzhik, E. A. Levashov and B. N. Mavrin, Surf. Coat. Technol., **201**, 6143 (2007).
9. J. Morales-Hernandez, L. Garcia-Gonzalez, J. Munoz-Saldana and F. J. Espinoza-Beltran, Vacuum, **76**, 161 (2004).
10. J. S. Yoon, H. J. Kim, J. G. Han and Keon Song, J. of the Korean Inst. of Met.& Mater., **34**, 192 (1996).
11. Q. Yang, D. Y. Seo, L. R. Zhao and X. T. Zeng, Surf. Coat. Technol., **188**, 168 (2004).
12. F. Quesada, A. Marino and E. Restrepo, Surf. Coat. Technol., **201**, 2925 (2006).
13. H. C. Barshilia, K. S. Rajam, A. Jain, K. Gopinadlhan and S. Chaudhary, Thin Solid Films, **503**, 158 (2006).
14. F. Hollstein, R. Wiedemann and J. Scholz, Surf. coat. Technol., **162**, 261 (2003).
15. L. Hultman, G. Hakanson, U. Wahlstrom, J. E. Sundgren, I. Petrov, F. Adibi and J. E. Green, Thin Solid Films, **205**, 153 (1993).
16. J. E. Sundgren, Thin Solid Films, **128**, 21 (1985).
17. J. G. Kim and W. S. Hwang, Corro. Sci. and Technol., **5**, 52 (2006).
18. G. S. Kim, B. S. Kim and S. Y. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., **38**, 207-211 (2005).
19. S. Liscano, L. Gil, O. A. Leon, M. Cruz and M. H. Staia, Surf. Coat. Technol., **201**, 4419 (2006).