<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 44, No. 6, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.6.269>

중간층 조건에 따른 Cr-Mo-N 막의 상형성 및 마찰마모 거동 연구

양영환^{a,d}, 여인웅^b, 박상진^c, 임대순^d, 오윤석^{a*}

^a한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터,
^b현대·기아 연구개발총괄본부 중앙연구소 기반기술연구팀,
^c현대하이스코 연구개발팀, ^d고려대학교 신소재공학과

Tribology and Phase Evolution of Cr-Mo-N Coatings with Different Interlayer Condition

Young-Hwan Yang^{a,d}, In-Woong Lyo^b, Sang-Jin Park^c, Yoon-Suk Oh^{a*}^aEngineering Ceramic Center, KICET, Icheon 467-843, Korea

^bCAE & Materials Research Team, Central Advanced Research & Engineering Institute, Hyundai & Kia
 Corporate Research & Development Division, Gyeonggi-Do 445-706, Korea

^cHyundai Hysco, Research and Development team, Chungcheongnam-do 343-831, Korea

^dDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
 (Received October 21, 2011 ; revised December 9, 2011 ; accepted December 30, 2011)

Abstract

Phase evolution and tribological behavior of Cr-Mo-N multi compositional films with different interlayer were investigated. The films were deposited by hybrid PVD (Physical Vapor Deposition) system consisted of dc unbalanced magnetron (UBM) sputtering and arc ion plating (AIP) sources. A pure molybdenum (Mo) was used as sputtering target and also a pure Cr was used as AIP target to form the Cr-Mo-N films. Various growth planes were found, no textured surface, in all of the multi composition films. Maximum value of microhardness was measured in Cr-Mo-N film with Mo interlayer as 29 GPa. Composition film was mainly showed the aspect of the adhesive wear than CrN film. The friction coefficient was decreased from 0.6 for pure CrN coating to 0.35 for Cr-Mo-N film with Mo interlayer. This result may come from the formation of metal oxide tribo-layer which is known as solid lubricant during the wear test.

Keywords: Cr-Mo-N, Interlayer, Hybrid PVD, Tribology, Solid lubrication

1. 서 론

대표적인 내마모·내식성 코팅인 CrN에 있어 기판-코팅간의 충분한 부착성의 담보는 주어진 작동 환경에서 코팅의 지속적인 신뢰성 및 내구성을 유지하기 위한 대표적 조건의 하나로 볼 수 있다¹⁻³). 더불어 CrN코팅 자체의 다양한 특성 부여 및 고경도 등 기계적 물성의 향상을 위해 다성분계의 Cr-X-N계 코팅(X = Ti, Si, Al, Ta, Nb, Ni, B 등)에 대한 연구가 활발히 진행되어오고 있다⁴⁻⁵). 국내에서는 1990년대 이후 Kim 등에 의해 하이브리드 PVD 코팅시

스템을 이용한 3성분계 이상 복합조성의 Cr-N계 합금코팅의 제조 및 물성평가에 대한 연구가 보고되었으⁶⁻⁸), Han 등에 의해서는 Closed field unbalanced magnetron sputtering (CFUMS) 법을 이용한 복합성분의 Cr-N계 합금코팅의 개발 및 물성연구가 수행되었다⁹). 이와 같은 Cr-N계 코팅은 특히 상대재와의 접촉상태에서의 습동이 장기간 진행되는 정밀금속부품들의 표면물성강화를 목적으로 하는 경우 높은 마찰마모특성이 요구되며, 이때 코팅의 신뢰성 확보를 위해서는 충분한 경도, 기판재와 코팅간의 충분한 부착성이 필수적으로 요구된다¹⁰⁻¹¹). 기판과 주기능막과의 사이에 도입되는 중간층은 표면기능층의 상형성 및 물성에 영향을 미칠 수 있으며¹²⁻¹³),

*Corresponding author. E-mail : ysok30@kicet.re.kr

이는 박막 전체의 기능 및 내구성에 중요한 변수로 작용하게 된다. 현재 상업적으로 제조되는 steel계 소재를 기판으로 하는 코팅제품들은 이러한 기판-코팅간 부착성 향상을 위하여 Cr이나 Ti과 같이 금속기재-코팅간 친화도가 높은 중간층을 적용하는 경우가 보고되고 있다¹⁴⁻¹⁵⁾. Shih¹⁶⁻¹⁹⁾ 등은 전기도금법 및 아크전기분해법 등으로 Cr을 중간층으로 적용한 CrN막을 제조하여 상형성 거동, 미세구조 및 내식·내마모 특성변화를 고찰한 결과, Cr중간층이 도입된 막이 중간층 없이 제조된 CrN막보다 우수한 내식·내마모 특성을 나타냄을 보고하였다. 최근 CrN 기반의 복합조성 코팅개발에 관심이 집중되고 있으나 이와 같은 조성의 복합막의 경우 중간층의 도입시 변화되는 상형성 및 마찰마모성에 대한 연구는 미흡한 상황이다. 본 연구에서는 비대칭 마크네트론 스퍼터링과 아크이온플레이팅 장치가 결합된 하이브리드 PVD를 사용하여 CrN에 Mo가 혼합된 Cr-Mo-N 복합상 코팅을 제조하고, 이때 Cr과 Mo원소를 각각 중간층으로 도입하여 복합조성 및 중간층 도입조건에서의 박막의 상형성 거동과 마찰마모 특성변화를 마모형상 및 조성분석을 통하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 Cr-Mo-N 박막의 제조

CrN에 금속 Mo이 첨가된 Cr-Mo-N 복합성분계 박막은 Arc-sputter Hybrid Physical Vapor Deposition (Hybrid PVD) system으로 제조되었다. Hybrid PVD 시스템은 비대칭성 마그네트론 직류 스퍼터링 (Unbalanced Magnetron (UBM) DC Sputtering) (이하 스퍼터링)과 Arc Ion Plating (이하 AIP) 장치로 구성되어 있으며, 박막은 2가지 소스를 동시에 사용하여 증착하였다. 증착용 타겟은 스퍼터링 소스에 Mo(99.9%)을 장착하여 1 kW의 전력인가를 통해 각 제조시편에 대하여 약 20 at%의 Mo가 함유되도록 조절하였다. 또한 AIP 소스의 경우에는 Cr(99.9%) 타겟을 사용하여 50 A의 전류를 각각의

시료제조시 동일하게 인가하여 Cr의 함유량을 일정하게 유지하고자 하였다. 증착용 기판으로는 Si 웨이퍼와 SKD11을 사용하였으며, SKD11 기판의 경우는 Ra 200 수준까지 다이아몬드 현탁액으로 연마하여 경면 수준의 조도를 확보하였다. 증착을 위한 진공 챔버 내의 초기 진공도는 4×10^{-5} torr로 유지한 후, 반응가스로 Ar과 N₂를 일정 비율로 혼합하여 사용하였으며, 증착공정시 진공도는 8×10^{-3} torr로 유지하였다. 복합조성 및 구조를 얻기 위해 증착시 각각의 타겟에 대하여 기판의 자전운동을 적용하였다. 박막시료의 제조는 먼저 중간층 없는 CrN막을 AIP 공법으로 증착하였으며, 중간층이 도입된 박막시료의 경우는 증착 초기과정에서 AIP 및 sputter를 이용하여 Cr과 Mo 중간층을 각각 10분간 증착한 후, 형성된 중간층 위에 연속적으로 Cr-Mo-N막을 40분간 추가로 증착하였다. 이때 타겟과 기판의 거리는 100 mm, 증착온도는 300 °C로 유지하였으며, 중간층을 포함한 모든 박막시료의 증착시-200 V (DC)의 바이어스 전압을 인가하였다.

2.2 Cr-Mo-N 박막의 물성평가

X-ray diffractometer (XRD, D-max-2500, Rigaku, Japan)를 이용해 증착된 박막들의 상 형성거동을 분석하였으며, 전계방출형 전자현미경 (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy, JSM-6701F, Jeol, Japan)과 동 현미경에 장착된 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)를 통해 박막의 파괴단면 형상과 조성분포를 분석하였다. 박막의 경도는 기판의 영향을 최소화하기 위해 나노인덴터 (TI 900 Triboindenter, Hysitron Inc, USA, Berkovich tip)를 이용하여 5 mN의 하중으로 회당 9 point 측정결과에 대한 평균값을 구하여 분석하였고, 오차를 줄이기 위해 총 5회 반복측정하여 평균값을 구하였다. 기판과 박막 사이의 부착성을 확인하기 위해 스크래치 테스터(REVETEST, CSM, Swiss)를 이용하여 막의 부착력을 측정하였다. 이때 Rockerwell indenter를 사용하여 최고 100 N까지 하중을 연속적으로 증가하여 형성된 스크래치 흔의 표면형상과 스크래치

Table 1. Details of deposition conditions

	Interlayer	Deposition rate (μm/h)	Working pressure (mTorr)	Deposition temperature (°C)	Bias (D.C, V)
CrN	No interlayer	2.5~3.5	8	300	- 200
Cr-Mo-N	No interlayer				
Cr-Mo-N_Cr	Cr (AIP)				
Cr-Mo-N_Mo	Mo (Sputter)				

*Cr target : AIP (50 A), Mo target: Sputter (1 kW).

시 발생하는 acoustic emission을 복합적으로 분석하여 막의 부착성을 평가하였다. 박막의 마찰/마모 특성을 평가하기 위해 Ball-on-disk 방식의 마모시험기(MPW110, Neoplus Inc, Korea)를 사용하여 건식 마찰/마모테스트를 수행하였다. 상대재로서는 12.7 ϕ 의 스테인레스 볼(SUJ2, 경도 약 9 GPa)을 사용하였고 실험조건은 KS L1606 규격을 참조하였다. 인가하중은 20 N을 가하고 이동거리를 1000 m로 적용하여 시험하였다. 마모 후 시편의 표면형상은 FESEM 및 EDS 분석을 통해 마찰/마모기구를 분석하였다. 표 1에 주요시험조건을 명시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착된 CrN과 Cr-Mo-N 그리고 Cr과 Mo 중간층이 각각 적용된 Cr-Mo-N막 시편들의 단면미세구조를 FESEM으로 관찰한 결과이다. 본 연구는 일반적으로 산업계에서 적용되는 하드코팅의 증착속도(1 μ m 수준)보다 2~3배 증가된 증착속도를 공정조건으로 적용하였기에 PVD에서 전형적으로 관찰되는 주상형의 성장조직의 변화가 예측된다. 먼저 중간층 없이 증착된 그림 1(a)의 CrN막은 약 2.1 μ m의 두께로 증착되었음을 알 수 있으며, 비교적 짧고 얇은 pitch의 주상정이 연속적으로 성장·적층된 구조를 나타내고 있다. 중간층 없이 증착된 Cr-Mo-N막 (그림 1(b))의 경우는 약 2.3 μ m의 두께

로 증착되었으며, 주상형 성장이 둔화되고 주상정의 폭이 넓어진 적층형 성장에 가까운 거동을 보이고 있다. 그림 1(c)에서 관찰되는 Cr중간층이 도입된 Cr-Mo-N_Cr시료의 단면구조를 보면, 전체 막 두께는 약 1.8 μ m 정도이며 중간층은 SEM 이미지에서는 확연하게 구분되지 않으며 중간층의 두께는 약 100 nm 정도로 추정된다. 그림 1(d)에서 관찰되는 Mo 중간층 위에 Cr-Mo-N막이 형성된 Cr-Mo-N_Mo시료의 경우 중간층 두께는 약 300 nm 정도이고 탑코팅층은 약 2 μ m로 측정되었다. AIP법으로만 증착된 CrN의 단면 모습과 AIP(Cr 소재)와 스퍼터링(Mo)을 동시에 사용하는 하이브리드 방식으로 증착된 나머지 3가지 박막들의 단면 모습을 비교해볼 때 AIP로만 증착된 경우에 비해 AIP와 스퍼터링이 복합적으로 적용되어 증착된 박막들의 경우에서 상대적으로 주상정 폭이 확대되어 성장·적층된 혼합형태의 성장거동을 보인 것으로 판단된다. 그림 1(c)에서와 같이 금속 Cr이 AIP법으로 중간층으로 증착된 Cr-Mo-N_Cr의 경우는 중간층과 Cr-Mo-N층과 구조적으로 구분이 명확하지 않은데 반해, 그림 1(d)의 금속 Mo 중간층이 스퍼터링법으로 형성된 Cr-Mo-N_Mo의 경우에는 Mo 중간층의 주상형 성장모습이 상대적으로 뚜렷이 관찰되고 있다. 표면 EDS 측정 결과 복합막 시료의 경우 탑코팅층에서 모두 약 20 at%의 Mo 함유량을 포함하고 있는 것으로 나타났다.

Fig. 1. Cross-sectional view for various compositions of films; (a) CrN, (b) Cr-Mo-N without interlayer, (c) Cr-Mo-N with Cr interlayer, (d) Cr-Mo-N with Mo interlayer.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cr-Mo-N coatings with different interlayer; (a) CrN, (b) Cr-Mo-N without interlayer, (c) Cr-Mo-N with Cr interlayer, (d) Cr-Mo-N with Mo interlayer.

Fig. 3. Microhardness data for various compositions of films by nanoindentation.

이와 같이 증착된 막들에 대하여 그림 2에서 X-ray 회절피크 분석을 통하여 상형성 거동을 고찰하였다. 본 실험에서 기판의 영향을 최소화하기 위해 Si wafer를 이용하여 박막의 회절피크만을 얻고자 했다. 그림 2(a)에서는 단일성분의 CrN막의 상형성 거동을 보이고 있다. Rock-salt 구조의 CrN (111), (200) 등의 회절피크가 발견되고 있으며, 약한 강도의 일부 Cr₂N (111) 피크도 발견되고 있다. CrN에 Mo가 첨가된 복합조성막의 상형성 거동을 그림 2(b)~2(d)에서 나타내었다. Cr-Mo-N은 Cr-N 구조에서 금속양이온인 Cr이 Mo로 비규칙적으로 치환되어 일부 고용되는 구조를 가지게 된다²⁰⁾. Cr-Mo-N 복합막은 (220)과 같은 추가적인 결정면이 관찰됨에 따라 단성분 CrN의 경우보다 다양한 결정면의 성장을 확인할 수 있다. 전체적으로는 단성분의 CrN막의 경우보다 상대적으로 각 결정면들의 회절피크의 broadening이 발생한 것으로 관찰되며 이는 Mo

Fig. 4. Comparing of adhesion for (a) monolithic CrN and composite film, Cr-Mo-N_Cr(b) by scratch test.

첨가에 의한 고용체 형성으로 회절범의 산란성이 확대된 것에 기인하는 것으로 추정된다. 또한 단성분 CrN의 경우보다 Cr-Mo-N 복합막의 경우 (220)의 면의 회절피크는 저각(2θ) 쪽으로 이동하였으며, (200)면은 고각(2θ) 쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 원자반경이 큰 원소가 고용된 경우 결정면의 피크 위치는 격자상수 증가로 인해 저각(2θ)으로 이동하나²¹⁾ 본 실험에서는 Cr-Mo-N 복합막에서 (220) 결정면이 추가적으로 성장하며 (200)면이 고각으로 이동이 발생된 것으로 추정된다. Cr-Mo-N 복합막 형성시 Cr 중간층이 도입된 Cr-Mo-N_Cr시료의 경우(그림 2(c))는 그림 2(b)에서 관찰되는 중간층이 없는 복합조성막인 Cr-N시료의 분석 결과와 유사한 경향을 보였으며, (220) 결정면의 성장을 보였다. 그러나 Mo가 중간층으로 형성된 Cr-Mo-N_Mo시료의 경우(그림 2(d))에서는 CrN 주 피크 외에 중간층으로 증착된 금속 Mo상이 함께 관찰되고 있다. 이는 비교적 깊은 영역(~수십 μm)까지의 분해능을 갖는 X-ray 회절분석에서 Cr-Mo-N과 같은 복잡한 결정구조보다 단순한 결정구조를 갖는 금속 Mo(체심입방구조)의 회절피크 강도가 상

Fig. 5. Worn surfaces of various compositions of films by FESEM; (a) CrN, (b) Cr-Mo-N without interlayer, (c) Cr-Mo-N with Cr interlayer, (d) Cr-Mo-N with Mo interlayer.

대적으로 높고 금속 Cr과 같이 CrN박막의 각 회절면에서의 겹침이 발생하지 않기 때문인 것으로 추정할 수 있다²²⁾. 이상과 같은 X-ray 회절분석의 결과로부터 Mo원소의 도핑으로 형성된 CrN계 복합 조성박막은 결정구조상의 격자상수의 변화와 CrN의 성장거동에 영향을 준 것으로 판단된다. 그림 3은 나노인텐터로 측정된 각 증착시료들의 표면경도 분석 결과이다. 단성분 CrN막의 경우 약 25 GPa 정도의 표면경도를 나타내었으며, 각 복합조성의 증착시료들의 경우에는 26~29 GPa 정도의 표면경도가 측정되었다. 그 중 Mo가 중간층으로 도입된 복합조성 박막인 Cr-Mo-N_Mo시료와 Cr-Mo-N시료에서 29 GPa 정도로 가장 높은 표면경도값을 보였다. 이와 같은 측정결과로부터 본 실험에서 사용된 증착조건에서 Mo원소의 첨가에 의해 형성된 Cr-

Mo-N 복합막은 단일성분 CrN에 비해 최대 15% 정도의 경도상승이 발생했음을 확인할 수 있었으며 (220)면이 우선성장면으로 성장한 경우 경도가 증가한 것으로 나타났다. 각 조건에 따른 코팅시료들의 기재부착성을 측정하여 그림 4에 도시하였다. 스크래치 시험법으로 100 N까지 연속하중 시험한 결과 기준 시료인 CrN코팅의 경우는 약 21 N 수준의 부착력값이 측정되었으며, 이에 반해 Mo가 첨가되어 Cr-Mo-N 조성을 가지며 기재와의 사이에 Cr층이 중간층으로 도입된 코팅시료의 경우 약 43 N 수준의 기재부착력을 보였다. 이와 같은 결과는 강재기판을 사용하는 경우 Cr과 같은 금속친화적 소재의 중간층을 도입함에 따라 금속기재-코팅간의 응력완화 효과에 기인한 것으로 추정할 수 있다¹⁴⁻¹⁵⁾.

그림 5에서 각 코팅시료의 마찰마모시험 후 마모

면 내부영역에 대한 형상 및 화학적 거동변화 분석을 EDS를 통하여 코팅의 조성이 마찰마모특성에 미치는 영향성을 분석하고자 하였다. 상대재의 경우 박막보다 낮은 정도로 인해 상당한 마모가 일어났으며 상대재에 의하여 생긴 마모 잔해들이 박막의 마모현상(연삭, 응착)에 참여한 것으로 확인되었다. 그림 5(a)는 비교용 시료인 CrN코팅의 마찰마모 후 마모면 내부의 표면형상을 FESEM으로 관찰하고 EDS 분석을 통하여 표면의 화학적 거동을 고찰한 결과이다. CrN박막의 경우 전체적인 마모의 양상은 연삭과 응착의 복합적인 마모형태를 나타내고 있으며, 부분적으로 박막의 탈락도 관찰되고 있다. 사진 내 1번 위치와 같이 2번 영역에 비해 밝은 음영을 나타내는 지역은 대부분 CrN막이 잔류하고 있는 것으로 분석되었으며, 표면에서 산소가 발견됨에 따라 마찰마모시 Cr과의 반응을 통해 일부 산화가 발생한 것으로 추정할 수 있다. 2번과 3번 영역에서의 조성분석 결과 Cr원소는 발견되지 않고 일부 질소와 함께 Fe 및 산소 위주의 조성이 지배적인 것으로 볼 때, 박막의 마모가 표면산화물 형성과 함께 진행되었음을 유추할 수 있다. 3번 영역의 경우는 연삭마모에 의해 기재가 노출된 것으로 보인다. 그림 5(b)는 금속 Mo가 첨가되어 조성된 Cr-Mo-N 복합막의 마찰마모 후 마모면의 형상과 화학적 변화분석 결과이다. 이 경우 연삭보다는 응착형태의 마모가 지배적으로 진행되었음을 알 수 있다. 1번 영역의 EDS 조성분석 결과 복합막 조성의 관찰됨에 따라 박막이 잔류하고 있음을 알 수 있으나, 미량의 산소 검출에 따라 일부 산화가능성을 추정할 수 있다. 2번 영역과 같이 상대적으로 어두운 부분에서의 조성분석 결과 마찰마모가 진행됨에 따라 극심한 산화가 관찰되고 있으나 일부 CrN 막의 흔적도 함께 관찰되고 있다. 3번 영역에서는 조성분석 결과로부터 일정량의 복합막이 잔존하는 상태에서 일부 산화의 진행이 진전되었음을 알 수 있다. 그림 5(c)는 금속 Cr이 복합막의 중간층으로 도입된 Cr-Mo-N_Cr 복합막 시료의 마찰마모시험 후 마모면 분석 결과이다. 마찰마모가 극심하게 발생하지 않은 영역(1번 영역)의 경우 앞서의 그림 5(b) 경우와 유사하게 복합막이 잔존하고 있으나 산화는 거의 발생되지 않은 것으로 관찰된다. 또한 2번의 어두운 음영의 영역은 그림 5(b)의 Cr-Mo-N시료와 유사한 표면조성을 보임으로써 표면산화의 진행을 알 수 있다. 그러나 3번 영역에서의 분석 결과를 통해 대부분의 박막이 산화의 진행과 함께 마모되어 미량 잔존하는 것으로 판단된다. 그림 5(d)에서는 금속 Mo가 중간층으로 도입된 Cr-Mo-N_Mo 복

합막에 대한 마찰마모 시험부 마모면 내부의 형상 및 조성분석 결과이다. 1번과 3번 영역에서는 위의 그림 5(c)와 5(b)의 경우에서와 유사한 조성을 보이고 있으며, 일부 산화의 진행과 함께 점차 박막이 마모되는 양상을 나타내고 있다. 또한 2번 영역의 경우도 그림 5(c)에서와 유사하게 극심한 산화가 진행되었으나, 박막의 잔존이 관찰되고 있다. 특히 4번 영역의 경우는 전형적인 응착의 형태를 보이고 있으며 조성의 경우는 마찰산화에 의한 화학적 상태를 보이고 있다. 전체적으로 그림 5(a)를 제외한 나머지 복합막들의 경우는 기판이 노출되는 정도의 마모보다는 상대재인 Fe계 ball이 마찰마모시 박막 표면으로 Fe 등의 물질이동이 발생하여 이들 원소에 대한 산화가 발생되어 표면에 응착되는 현상이 발생한 것으로 추정된다. 본 논문에서 제시되지는 않았으나, 마모에 대한 정량적 분석을 마모율로 분석하였을때 박막의 마모 부피 및 깊이의 증대현상이 관찰되었으며, 이와 같은 현상은 상대재의 물질이동을 추정할 수 있는 간접적인 근거라 할 수 있다. 실제 산업적으로 마찰마모가 발생하는 습동현상이 강재와 강재 위에 증착된 박막간에 발생하는 정밀부품, 베어링류 등과 같은 경우에는 이와 같은 현상을 충분히 예상할 수 있기 때문에 본 실험에서 사용된 마찰마모 시험계에서 시험 결과에 대한 보다 세부적인 분석이 필요할 것으로 판단된다. 그림 6에서는 각 코팅시료에 대한 건조상태 마찰마모 시험으로부터 측정된 마찰계수 분석결과이다. 모든 코팅 시편의 경우에서 건조마찰마모시험에서 흔히 나타나는 초기 자리잡기구간(Running-in)의 형성없이 초기부터 시험의 종료시점까지 고른 마찰계수값을 보이고 있는데, 이는 증착 전 기판재의 경면연마를 통해 표면거칠기에 의한 초기마찰계수 상승현상을 배제하고자 한 결과인 것으로 추정된다. 기준

Fig. 6. Friction coefficients of films with various compositions.

시료인 단성분 CrN의 경우 0.6 이상의 마찰계수값을 보이고 있으며, Cr-Mo-N시료의 경우 약 0.5~0.6 수준의 마찰계수값이 측정되었다. Cr-Mo-N_Cr과 같이 Cr층이 기판재와 기능층 사이에 중간층으로 도입된 복합성분 다층막의 경우는 약 0.5 수준의 마찰계수값이 측정되었다. 이와 같은 현상은 위의 그림 5에서 관찰되는 마모면 분석으로부터, 국부영역에서 드러나는 연삭마모의 영향이 비교적 높은 CrN 박막의 경우 가장 높은 마찰계수값을 나타낸 것으로 판단되며, 상대적으로 연삭마모의 영향도가 낮은 복합성분 박막들은 CrN에 비해 상대적으로 낮은 마찰계수를 나타내는 것으로 사료된다. 그리고 Mo원소가 복합막 내에 뿐 아니라 중간층으로 도입된 Cr-Mo-N_Mo 다층막 시료의 경우는 마찰계수값이 약 0.3 수준으로서 가장 낮은 마찰계수값이 측정되었으며 이는 그림 5(d)에서 보이듯이 응착마모 거동이 지배적이며, 표면에 산화된 물질을 포함한 고체윤활적 마찰거동에 기인한 것으로 추정할 수 있다²³⁾.

4. 결 론

Arc-Sputter 조합의 Hybrid PVD 장치를 사용하여 Cr과 Mo가 각각 적용된 약 2 μm 두께의 Cr-Mo-N 복합박막을 제조하였다. 각 조성의 복합막들은 비교적 높은 증착속도와 AIP와 스퍼터링의 동시적 적용에 따라 일반적인 주상형 구조에 비해 폭이 좁고 높이가 낮은 주상정이 적용된 형태의 미세구조를 가진 박막이 형성되었음을 확인하였다. XRD 분석을 통한 상형성 거동의 경우, 모든 복합조성박막의 경우 단일 조성체인 CrN에서 관찰되는 결정면 (111), (200) 외에 (111), (220)과 같은 추가적인 결정면이 관찰됨에 따라, 금속 Mo의 첨가에 의해 textured surface의 형성보다는 고른 성장면 분포를 갖는 성장거동을 확인할 수 있었으며, CrN에 비해 피크 broadening 현상이 증가되어 나타남으로써 Mo 첨가에 의해 상대적으로 복잡한 결정구조가 형성되었음을 유추할 수 있다. 나노인덴터로 측정된 각 복합조성박막시료들의 미소경도는 최대 29 GPa 수준으로 CrN단일막 (25 GPa)에 비해 증가된 경도물성을 보이고 있다.

건조마모시험의 결과는 CrN의 경우 연삭마모와 응착마모의 복합적인 마모거동을 보였으나, 복합조성의 박막시료들의 경우는 대부분 응착마모의 양상을 보이고 있었다. 또한 각 박막시료의 표면에서 산소가 관찰됨에 따라 표면에서의 산화물 형성을 예측할 수 있었으며, 이들이 마찰마모상황에서 고체

윤활적 거동에 영향을 주는 것으로 믿어진다. 특히 Mo가 중간층으로 도입된 Cr-Mo-N_Mo 복합박막시료의 경우 0.3 수준의 상대적으로 가장 낮은 마찰계수를 보였으며, 이는 표면에서의 산화물의 형성과 마모거동 중의 응착현상이 두드러졌으며 이를 통해 표면윤활성이 증대된 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 현대기아 연구개발총괄본부 중앙연구소 민간수탁사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. K. Kim, E. Y. Kim, J. T. Kim, S. Y. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 39 (2006) 1.
2. F. R. Lamastra, F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, G. Gusmano, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6172.
3. B. Casas, M. Anglada, V. K. Sarin, L. Llanes, J. Mater. Sci. 41 (2006) 5123.
4. C. P. Mulligan, T. A. Blanchet, D. Gall, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 584.
5. A. Thobor-Keck, F. Lapostolle, A. S. Dehlinger, D. Pilloud, J. F. Pierson, C. Coddet, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 264.
6. S. H. Shin, M. W. Kim, M. C. Kang, K. H. Kim, D. H. Kwon, J. S. Kim, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5613.
7. C. W. Zou, H. J. Wang, M. Li, Y. F. Yu, C. S. Liu, L. P. Guo, D. J. Fu, J. Alloys and Compounds. 485 (2009) 236.
8. J. H. Jeon, C. S. Jang, S. Y. Yoon, B. C. Shin, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1635.
9. M. J. Jung, K. H. Nam, J. G. Han, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 35 (2002) 33.
10. S. Han, H. Y. Chen, Z. C. Chang, J. H. Lin, C. J. Yang, F. H. Lu, F. S. Shieu, H. C. shih, Thin Soild Film. 436 (2003) 238.
11. C. H. Hsu, K. L. Chen, J. H. Lu, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 868.
12. H. Y. Chen, S. Han, H. C. Shih, Mater. Lett. 58 (2004) 2924.
13. G. Li, P. Deshpande, J. H. Li, R. Y. Lin, Tsinghua Sci. Technol. 10 (2005) 690.
14. Y. Zhang, Y. T. Cheng, D. S. Grummon, Mater. Sci. Eng. A. 438-440 (2006) 710.
15. Y. J. Kim, T. J. Byun, H. Y. Lee, J. G. Han, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5508.
16. J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 183.

17. S. Han, J. H. Lin, S. H. Tsai, Y. O. Su, J. H. Huang, F.-H. Lu, H. C. Shih, *Thin Solid Films*. 377-378 (2000) 578.
18. S. Han, J. H. Lin, S. H. Tsai, S. C. Chung, D. Y. Wang, F. H. Lu, H. C. Shih, *Surf. Coat.* 133-134 (2000) 460.
19. A. Conde, C. Navas, A. B. Cristoval, J. Housden, J. de Damborenea, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2690.
20. P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, *Thin Solid Films*. 332 (1998) 240.
21. K. H. Kim, E. Y. Choi, S. G. Hong, B. G. Park, J. H. Yoon, J. H. Yong, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4068.
22. E. Y. Choi, M. C. Kang, D. H. Kwon, D. W. Shin, K. H. Kim, *J. Mater. Processing Technol.* 187-188 (2007) 566.
23. Q. Yang, L. R. Zhao, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1709.