

Al합금에 MO-PACVD법으로 증착시킨 Ti(CN) 코팅 층의 물성에 관한 연구

김태형¹⁾ 김선규, J. Woehle*, K.-T. Rie**

울산대학교 공과대학 재료 금속 공학부

* Fraunhofer Institut fuer Schicht-und Oberflaechentechnik,

** Institut fuer Oberflaechentechnik und Plasmatechnische
Werkstoffentwicklung, TU Braunschweig

Ti(CN) coating on aluminum alloy formed by MO-PACVD

T. H. Kim¹⁾, S. K. Kim, J. Woehle*, K.-T. Rie**

School of Materials and Metallurgical Engineering,
University of Ulsan, Ulsan, Korea 680-749

* Fraunhofer Institut fuer Schicht-und Oberflaechentechnik,
Bienroder Weg 54E, D-38108 Braunschweig, F.R.G.

** Institut fuer Oberflaechentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung,
TU Braunschweig, Bienroder Weg 53,
D-38108 Braunschweig, F.R.G.

Abstract

A Ti(CN) layer was formed on aluminum alloy by using diethylamino titanium, hydrogen and nitrogen with the pulsed DC PACVD process. Effect of process parameters such as precursor evaporation temperature, duty ratio, frequency, voltage, H₂/N₂ gas ratio on the properties of Ti(CN) layer were investigated. The layer thus obtained had high hardness and low friction coefficient. Detailed results on the hardness, surface morphology, XRD, WDS analysis, wear test and scratch test of this layer are presented.

1. 서 론

자동차와 항공산업에서 경량화 문제로 인하여 Al합금의 사용이 증가하고 있지만 Al합금이 낮은

표면 경도를 가지므로 그 사용범위가 제한되어 있다. 따라서 내마모성 코팅을 적용함으로써 그 사용 범위를 넓힐 필요성이 대두된다.

이러한 내마모성 코팅의 재료는 높은 경도를 가져야하고 마찰시 발생하는 열을 감소시켜야 하는데 IV-B쪽에 속하는 Ti, Zr, Hf 등의 전이 금속들

1) 현 소속:현대전자(주), 경기도 이천시

의 탄화물, 질화물, 산화물 내지 그 복합화물 등이 가장 유효하다고 알려져 있으며 일반적으로 경도가 크고 화학적으로 안정하며 전기전도도가 좋은 NaCl구조를 갖는 질화물(TiN, Ti(CN))을 내마모 특성을 높이기 위해 사용하고 있다^{1,2)}.

Kikuchi등³⁾과 Rie등⁴⁾은 $TiCl_4$ 를 사용하여 PA-CVD공정으로 500°C정도에서 증착된 층은 층내에 잔존하는 염소성분으로 인하여 층내의 응력이 유발되고 기계적 성질이 저하된다고 보고하였다. 따라서 $TiCl_4$ 를 금속유기화합물 전구체(metal-organic precursor)로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있는데 Rie등⁵⁾은 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 와 $Ti[N(CH_2CH_3)_2]_4$ 를 사용하여 강재에 Ti(CN) 코팅층 형성을 연구하였고 Kim등^{6,7)}은 $Ti(OC_3H_7)_4$ 를 전구체로 하여 강재에 Ti(NCO)층 형성에 관하여 보고하였으나 유기화합물을 사용하여 층내의 잔존 염소분자는 해결하였지만 증착온도가 300~500°C로 높아서 시효경화 Al합금에는 적용하기가 곤란하다. MO-PACVD(metallo-organic plasma assisted chemical vapor deposition)법은 적절한 유기금속화합물의 선택이 중요인자이며 이러한 유기금속화합물이 가져야 할 특성으로 휘발성이 높고 저온에서 불순물을 포함시키지 않고 박막을 증착할 수 있게 분해되어야 한다⁸⁾.

시효경화 Al합금을 용체화처리 온도이상에서 유지시키면 재료의 연화현상이 일어나므로 고온에서 코팅 작업시 모재의 연화로 인하여 코팅 층의 물성뿐만 아니라 제품의 품질을 떨어뜨릴 수 있으므로 공정온도를 200°C이하로 낮추어 주어야 한다.

본 연구에서는 결합력이 약해서 적은 에너지로 쉽게 분해가 이루어지는 유기금속화합물인 tetrakis diethylamino titanium(TDEAT, $Ti(N(C_2H_5)_2)_4$)을 이용하여 증착온도를 200°C이하로 낮추어 Al합금에 Ti 화합물 층을 코팅하고자 하였다. $Ti(N(C_2H_5)_2)_4 + H_2 + N_2 + Ar$ 계에서 증발기의 온도, Duty, Pulse Frequency, Plasma power, H_2/N_2 가스비가 증착되는 Ti(CN) 코팅층 형성과 물성에 미치는 영향을 조사하여 보았다.

2. 실험방법

Fig. 1에 본 실험에서 사용된 MO-PACVD 장치의 개략도를 나타내었으며 가스공급 시스템, 증착 챔버, 진공 펌프와 pulsed DC power supply로 구성되어 있다.

사용된 반응기체는 H_2 , N_2 , Ar이며 Ti source로 TDEAT를 사용하였다. 각 기체의 유량은 mass flow controller를 사용하여 조절하였으며, TDEAT는 증발기를 이용하여 carrier gas인 H_2 가스에 의해 공급되었다. TDEAT 유량은 증발기 온도를 65°C~90°C로 변화시켜가며 조절하였다. 시편을 음극인 시편 지지대에 놓고 플라즈마 원으로만 가열시켜 150°C에서 1시간 sputter etching을 하였고, 공정온도인 150°C~170°C로 올려 증발기의 TDEAT를 by pass line으로 돌려 증착챔버에 유입시키면서 증착을 하였으며 증착챔버 내의 압력은 pirani gauge로 측정하였다. 기관으로는 Al 2024(4.4%Cu, 1.5%Mg, 0.6%Mn, 0.1%Cr, 0.5%Si, 0.5%Fe, 0.15%Ti, 0.25%Zn)를 사용하였으며 polishing후 아세톤으로 10분간 초음파 세척을 거쳐 완전히 건조시킨 후에 증착챔버에 장입하였다. 로터리 펌프로 진공을 10^{-3} mbar로 실현시킨 후 세번의 purging작업 후에 플라즈마를 발생 시켰다.

증착시간은 2시간으로 하였으며 활성화 에너지 측정용 위해 온도 변화에 따라 시간을 1~4시간 변

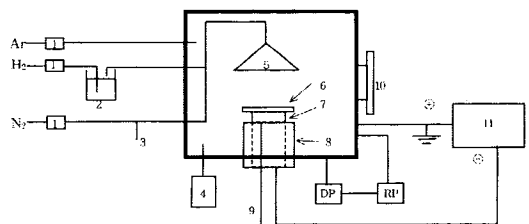


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus. (1:MFC, 2:evaporator, 3:vent, 4:pressure gauge, 5:funnel, 6:substrate holder, 7:cathode, 8:alumina insulator, 9:thermocouple, 10:viewport, 11:pulsed DC power supply)

화시키기도 하였다. 증착을 마친 후 증착챔버에 잔류하는 TDEAT를 제거하기 위해 증발기를 닫고 플라즈마를 10분간 유지 시켰다. 전원 차단 후 증착챔버를 H_2 가스 분위기로 만들어 상온까지 냉각시켰다.

증착층의 경도 측정을 위해 시편을 미소 절단기로 자른 후 mounting하여 단면의 경도를 미소 경도기(Mitutoyo, MVK-H1)를 이용하여 Knoop법으로 측정하였으며 하중은 25g 이었다. 표면 경도와 단면 경도와의 비교로 코팅 층에 대한 모재의 영향을 조사하였다.

Ti (CN) 증착층의 확인과 증착변수에 따른 우선 성장 방향을 조사하기 위해 X-ray diffractor(Rigaku, D/Max-1B)를 사용하였다. 시험조건은 2θ 는 $10 \sim 100^\circ$, scanning rate $4^\circ/\text{min}$, voltage 35kV, current 25mA이었으며 Cu lamp(Cu $K\alpha/\text{Ni}$)를 사용하였다. 각 면(111), (200), (222)면의 2θ 값이 다소 shift되어 표준 분말시편을 만들어 증착층 확인을 하였으며 층 내의 조성을 조사하기 위해 Wavelength Dispersive Spectrometer(Microspec, WDX-3PC)를 사용하여 정량 분석하였다. 조건은 E. B. 10kV, 100mA이었다. 공정 변수에 따른 증착층의 표면 형상의 변화를 SEM(JEOL, ISM-820)을 사용하여 조사하였고, 층의 두께 변화도 SEM을 이용하여 층 단면을 관찰함으로써 알 수 있었다. 모재와 증착층 간의 밀착력 측정을 위해서는 Scratch Tester(CSEM, Revetest/Automatic scratch tester)로 임계하중 값을 얻어 조사하였으며 ball & disc type의 마모시험기로 증착층의 마모량과 마찰계수를 구하였다. 마모하중과 속도는 50g, 60rpm, 상대재는 Si_3N_4 를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

증발기 온도에 따른 TDEAT 유입량의 영향을 조사한바 84°C 이상에서는 TDEAT 유입량이 많아 순간적 압력상승과 모재 냉각효과, 플라즈마 소멸 현상을 일으키므로 층의 박리가 일어나고 양호한

층을 얻을 수 없었고 $78^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 에서 양호한 층을 얻을 수 있었다. Fig. 2는 Al 2024위에 형성시킨 Ti(CN) 코팅층의 SEM단면도를 나타내었다. CVD, PVD 공정시 나타나는 조밀한 주상정 조직을 관찰할 수 있다.

Fig. 3에 H_2/N_2 비와 Ar첨가에 따른 코팅층의 경도 값을 나타내었다. 가스비 변화에 따른 경도값의 차이는 질소량의 증가에 따라 온도가 상승함으로 공정온도의 유지를 위하여 전압을 낮추어 주므로써 유기금속화합물의 플라즈마에 의한 분해가

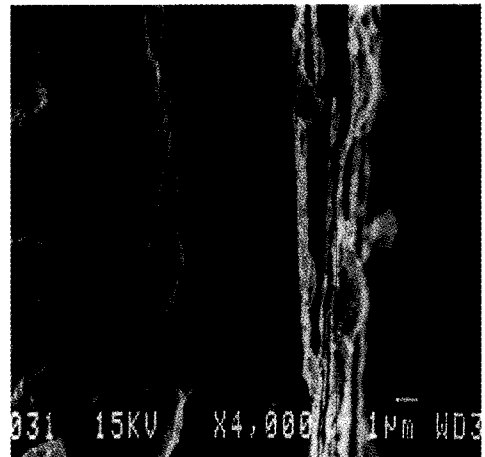


Fig. 2. SEM micrograph of fractured Ti(CN) coating on aluminum.

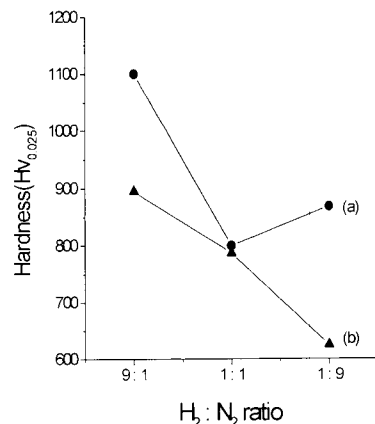


Fig. 3. Effect of $H_2:N_2$ ratio on hardness of Ti(CN) coating. (a: with 14% Ar addition, b: without Ar)

불완전하여 박막형성시에 불순물로 작용하여 경도 저하를 가져온 것으로 사료된다. Ar을 첨가한 경우가 전체적으로 경도 값이 높았으며 이는 높은 에너지의 Ar입자가 충돌함으로써 층 형성 시 Ar을 첨가하지 않을 때보다 더 조밀한 층을 형성시켜 경도증가 요인이 된 것으로 사료된다.

Fig. 4는 duty변화에 따른 경도 값을 나타내고 있다. duty 55%에서 $H_{V0.025}$ 1100의 최고 경도 값을 나타내었다. Duty 변화에 따른 층의 표면형상을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는바와 같이 dome의 형상이 미세하고 조밀할수록 경도 값이 높은 것으로 나타났다. duty 19%에서는 dome형상은 나타나지 않았으며 80%, 93%에서는 조대한 dome형상을 이루고 있다. 이는 duty증가로 인해 전원이 dc에 가까워지므로 이로 인해 층의 증

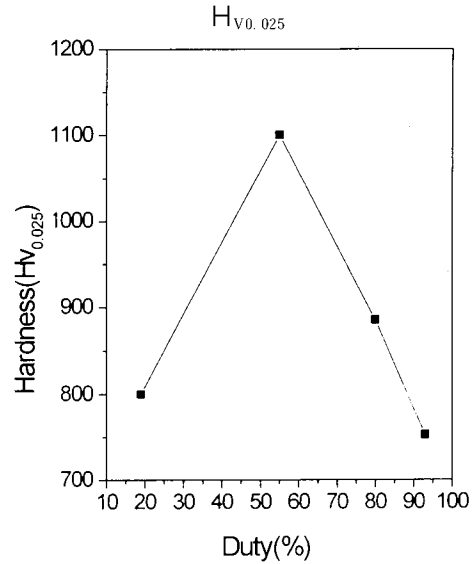


Fig. 4. Effect of duty on harness of Ti(CN) coating.

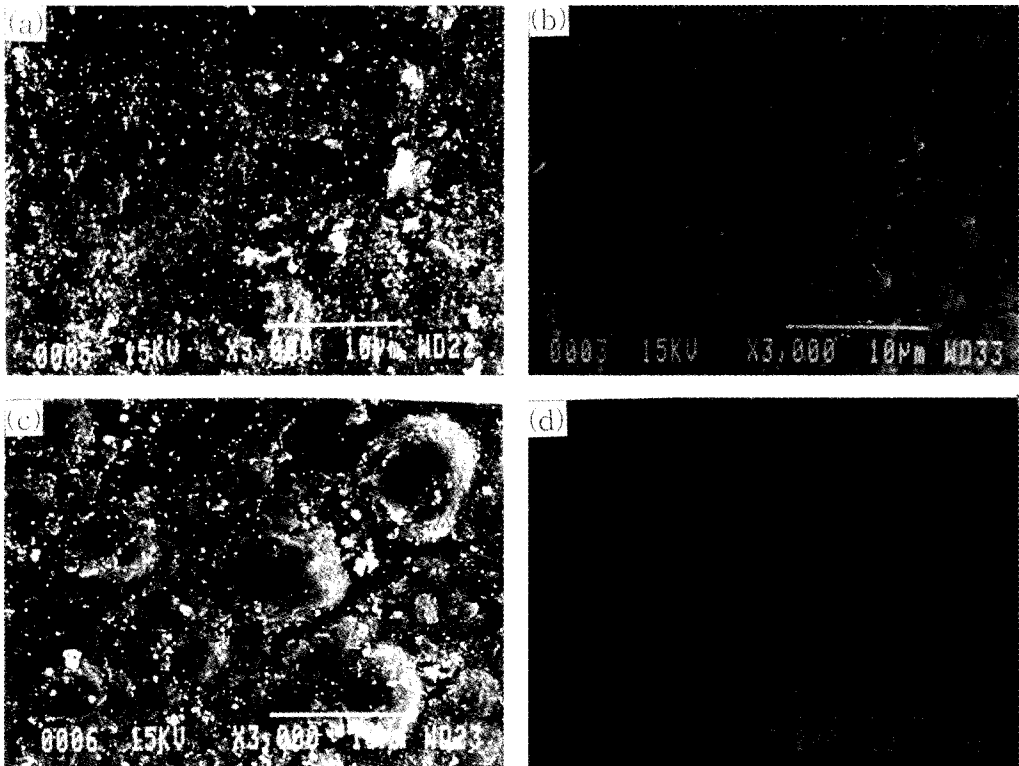


Fig. 5. Surface topograph of Ti(CN) coatings obtained at various duties
 (a) 19% ($13.3\mu\text{s}/56.7\mu\text{s}$) (b) 55% ($38.5\mu\text{s}/31.35\mu\text{s}$)
 (c) 80% ($56\mu\text{s}/14\mu\text{s}$) (d) 93% ($65.1\mu\text{s}/24.9\mu\text{s}$).

착률이 증가하고 55% 이상시에 층 형성시 조대한 dome과 그에 따른 층 내의 void가 생길 수 있으므로 경도 저하를 가져왔다고 사료된다.

Fig. 6에 frequency변화에 따른 경도 값을 나타내고 있다. frequency 14.2kHz에서 $Hv_{0.025}$ 1100의 경도 값을 얻었으며 frequency변화에 따른 층의 표면형상을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 표면 형상이 미세하고 조밀한 dome형성시에 높은 경도 값을 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 박막의 경도에 미치는 인자는 박막의 결정립 크기 및 입계 조직, 불순물, 집합조직이라고 보고되고 있다⁹⁾. 다음의 WDS, XRD자료에서 알 수 있듯이 경도에 미치는 인자가 불순물, 집합 조직이라기보다는 dome의 형상이 주요인임을 알 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9에 WDS 분석결과와 XRD 회

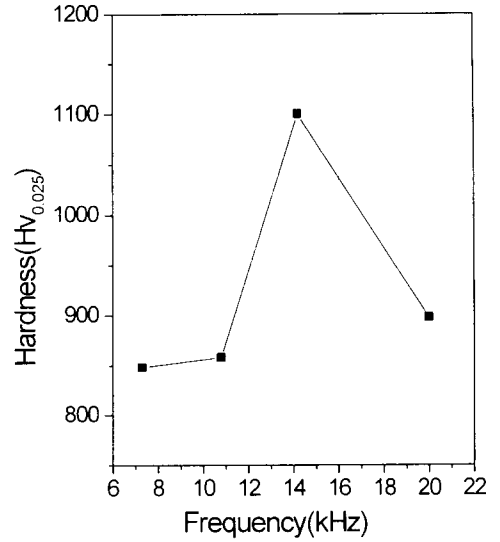


Fig. 6. Effect of frequency on hardness of Ti(CN) coating.

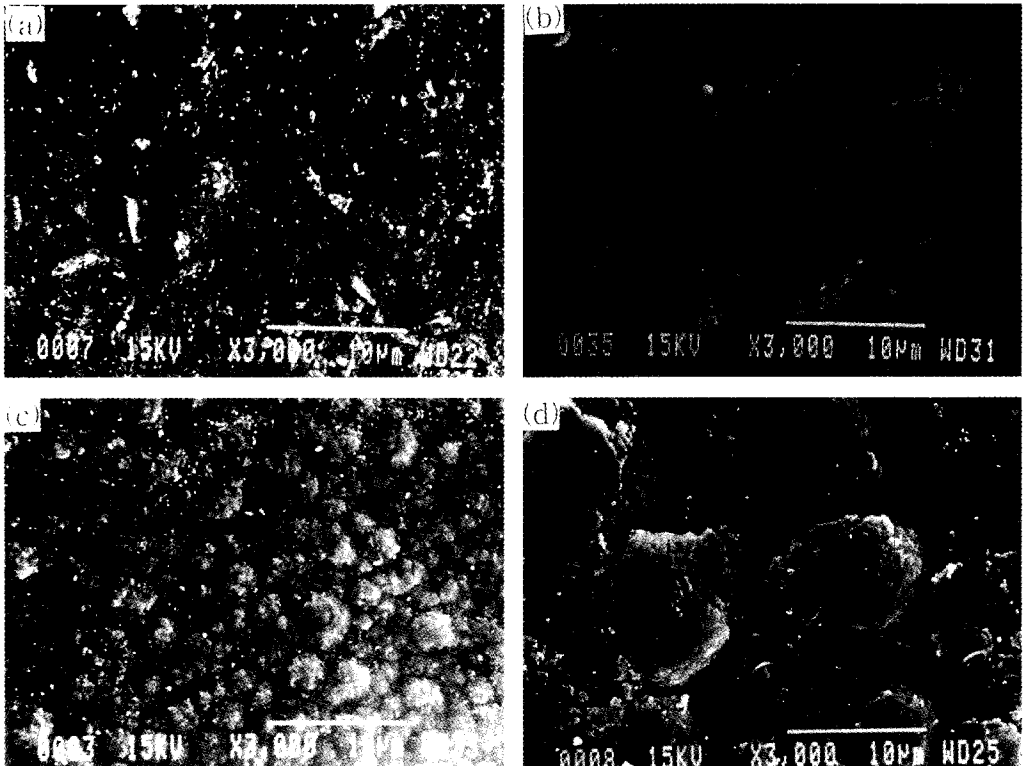
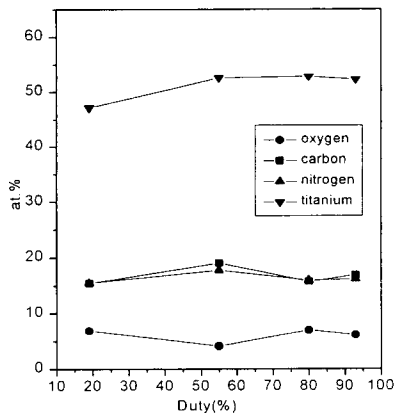
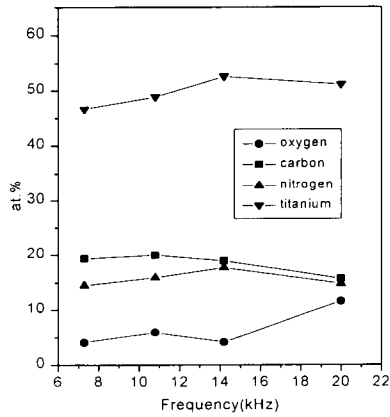


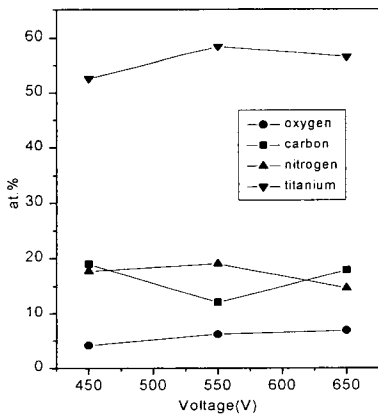
Fig. 7. Surface topograph of Ti(CN) coatings obtained at various frequencies (a) 7.3kHz, (b) 10.8kHz, (c) 14.2kHz, (d) 20kHz.



(a)

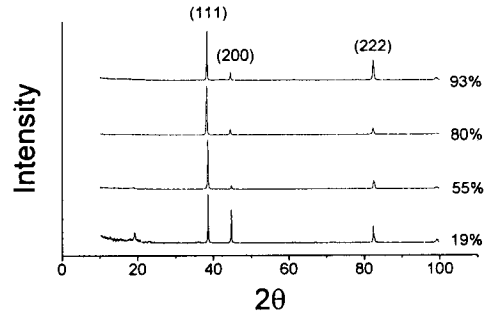


(b)

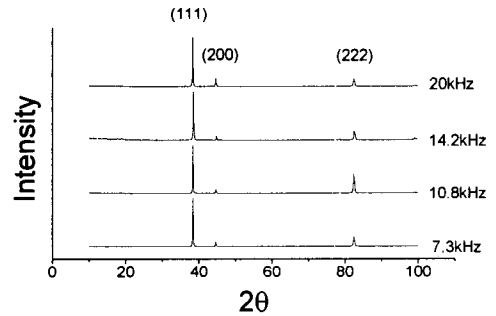


(c)

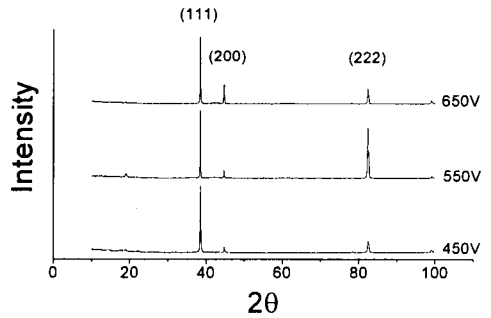
Fig. 8. WDS analytical results of Ti(CN) layers obtained at various duties (a), frequencies (b), and voltage (c).



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. X-Ray diffraction pattern of Ti(CN) coatings obtained at various duties (a), frequencies (b), and voltage (c)

결과를 각각 나타내었다. 불순물인 산소는 WDS 분석결과에서 알 수 있듯이 공정변수 전반에 걸쳐 큰 변화를 보이고 있지 않고, 여러 공정변수에 의한 Ti(CN) 코팅층의 XRD 회절피크값은 크게 변화 없이 일정하였으며 조성도 Ti 55%, C 20%, N

20%, 0.5%로 큰 변화를 보이지 않고 있다. Fig. 9에서 (111), (200), (222) 회절피크가 관찰되며 Ti(CN) 박막의 우선 성장 방위의 정도를 정량화하기 위해 집합조직계수를 계산하여 Fig. 10에 나타내었다. 공정변수인 duty, frequency, voltage 변화에 무관하게 Ti(CN) 박막의 우선 성장 방위가 (111)면임을 알 수 있다. 따라서 duty, frequency, voltage 변화에 의한 층의 경도 변화는 결정립 크기 및 입계의 조직적 측면에서 결정립 크기가 작을수록 Hall-Petch 관계식을 만족시켜 경도가 증가했다고 사료된다¹⁰⁾.

일반적으로 PACVD에 의한 TiN 박막 증착시의 우선 성장방위는 (200)면으로 나타난다. Dobrev와 Gittis¹¹⁾에 의하면 증착시 박막의 우선 성장방위는 증착속도와 흡착원자의 이동도에 따라서 변화한다고 한다. 즉 흡착원자의 이동도가 큰 증착 조건에서는 최소 표면 에너지 면으로 증착되며 흡착원자의 이동도가 낮은 조건에서는 보다 높은 표면 에너지를 갖는 면으로 증착 된다고 하였다¹²⁾. 또 종래의 PACVD에 의한 TiN, Ti(CN) 박막이 (200) 우선 성장방위를 갖는 것은 sputtering법에 비해 온도가 높아서 기판 표면에 흡착된 원자들은 충돌유기유동도에 의한 영향보다는 열유기유동도에 의한 영향이 상대적으로 높아 표면 확산이 활발해지므로 표면에너지가 가장 낮은 (200)면으로 우선 성장된다¹⁰⁾. 이는 본 실험의 표준시료 증착시 나타난 결과와 일치하며 Fig. 10의 경우와 같이 본 실험의 공정온도가 150°C ~ 170°C로 낮아 흡착원자의 이동도가 떨어져 (200) 면보다 높은 표면 에너지를 갖는 (111)면으로 우선 성장했다고 사료된다. (222)의 회절피크가 발달한 것도 (111)이 우선 성장하면서 평행면으로서 형성된 것으로 사료된다.

Fig. 11에는 H₂/N₂=9:1, duty (55%), frequency (14.2kHz), voltage (550V) 인 조건으로 6시간 형성시킨 코팅층의 표준 분말시료에 대한 XRD값을 나타내고 있다. Fig. 9(c)에는 증착시간을 2시

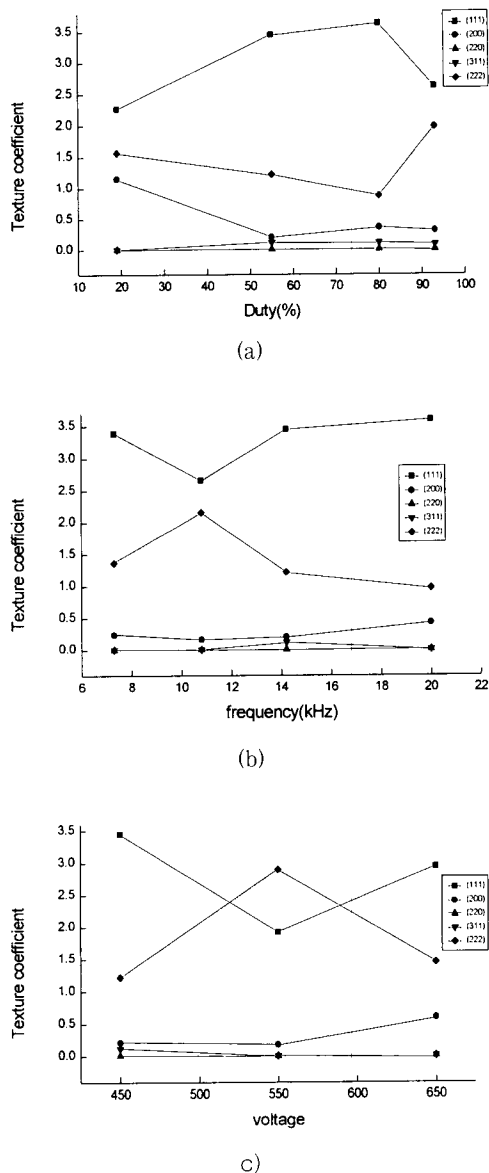


Fig. 10. Texture coefficients calculated for Ti(CN) layers obtained at various duties (a), frequencies (b) and voltage (c).

간으로 하고 voltage 변화에 따른 코팅층의 XRD자료이다. Fig. 9(c)와 Fig. 11의 2θ 값의 차이를 알 수 있는데 이는 표준시료를 220°C에서 장시간 증착시킴으로서 층의 조성이 안정상 (Ti_{0.3}Co_{0.7}N or Ti_{0.7}Co_{0.3}N)으로 형성되었다고 사료된다.

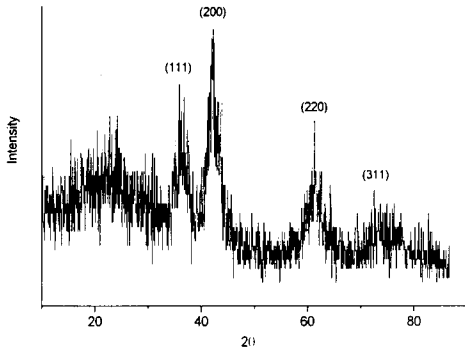


Fig. 11. X-Ray diffraction pattern of Ti(CN) powder.

Fig. 12에 voltage변화에 따른 경도 값을 나타내고 있다. voltage가 증가할수록 경도가 떨어짐을 알 수 있는데 이는 450V에서는 표면형상이 Fig. 13에서 보는 바와 같이 dome이 미세하고 조밀하게 형성되어 높은 경도 값을 얻을 수 있었으며 550V, 650V에서 조대한 dome의 형성을 관찰할 수 있다. 650V의 강한 플라즈마 에너지로 증착물이 이전 변수들 보다 높아짐으로써 격자간의 공극이 더 많아 경도 값이 떨어진 것으로 사료되고 Fig. 8(c)에서 보는바와 같이 증착층 내의 탄소함량이 다른 변수들에 비해 높게 나타났는데 Bole¹³⁾ 등의 Ti(CN) 코팅층 연구의 XPS시험 결과에 의하

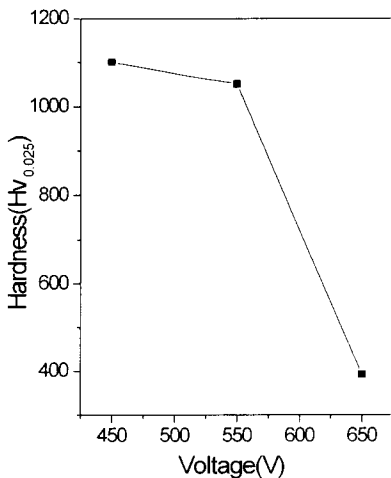


Fig. 12. Effect of voltage on hardness of Ti(CN) coating.

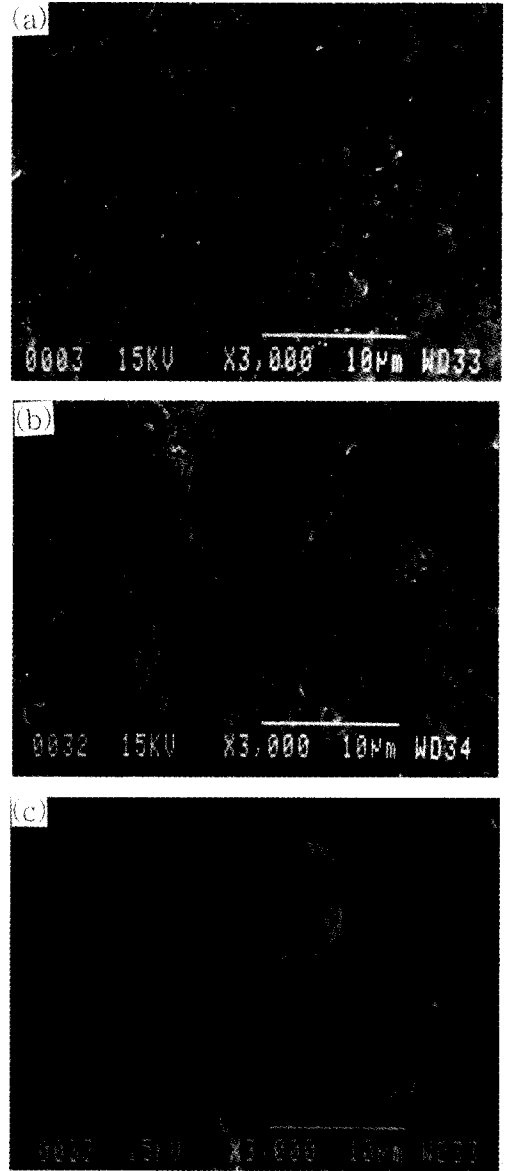


Fig. 13. Surface topograph of Ti(CN) coatings obtained at various voltages (a) 450V, (b) 550V, (c) 650V.

면 층 내에 Ti-C, Ti-N 결합 뿐만아니라 C-H, C-C, C-N결합도 형성되므로 이런 C-H, C-N, C-C결합이 경도 저하를 가져온다고 보고하고 있다. 650V에서 형성된 Ti(CN) 층내에 탄소함량의 증가는 C-H, C-C, C-N결합의 증가로 볼 수 있고 경

도 저하의 원인으로 사료된다.

윤주영¹⁴⁾은 250℃~300℃에서 Ti(CN)을 형성 시 16.8kcal/mol 활성화에너지를 갖는다고 보고하고 있다. Fig. 14에 본 실험에서 얻은 활성화 에너지 값을 나타내었다. 9.73kcal/mol의 활성화 에너지 값을 얻었으며 이는 본 실험의 공정온도인 150℃~220℃에서의 값으로 다소 적은 활성화 에너지 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 낮은 증착 온도에서는 증착 속도가 낮으므로 온도의 증가에 따른 증착 속도의 증가가 상대적으로 적기 때문이다.

Fig. 15은 SEM으로 관찰한 Al 2024와 Al 2024에 형성시킨 Ti(CN)코팅층의 마모시험 결과이다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 Ti(CN) 코팅층이 현저하게 내마모성이 증가되었음을 알 수 있었다. 본 실험에서 얻은 Ti(CN) 코팅층의 마찰계

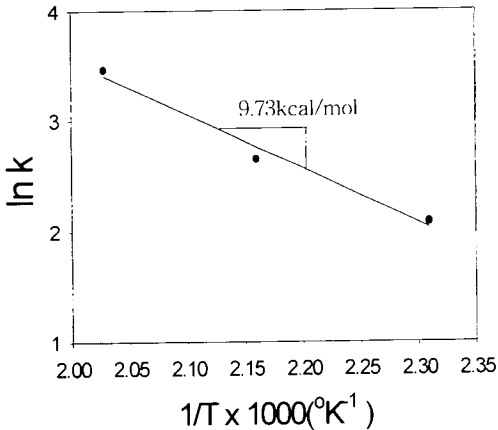


Fig. 14. Arrhenius plot of ln K vs. 1/T.

수는 0.1~0.15의 낮은 값을 나타내었다. Fig. 16은 Al 2024에 H₂/N₂=9:1, duty 55%, frequency 14.2kHz, voltage 550V의 조건으로 2시간 증착시킨 TiCN 코팅층의 scratch test 결과이다. 18N정

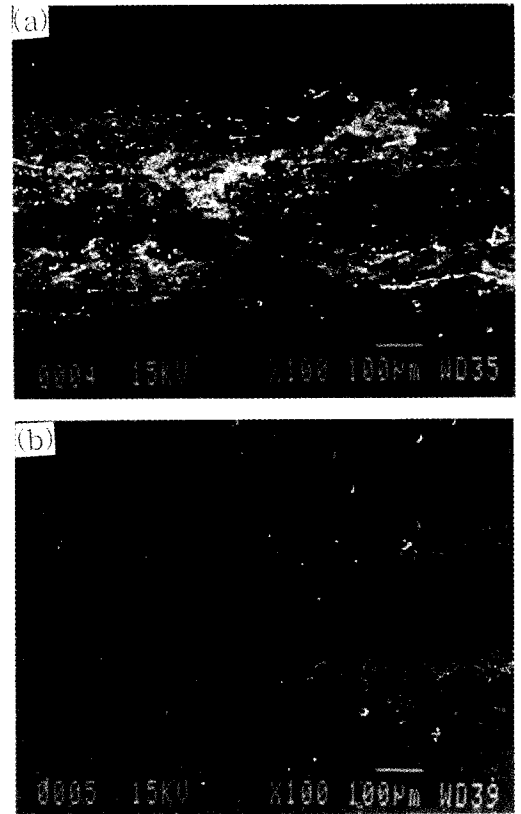


Fig. 15. SEM micrographs of wear tracks (a) aluminum alloy 5,000 rotation (b) Ti(CN) coating on aluminum alloy 10,000 rotation.

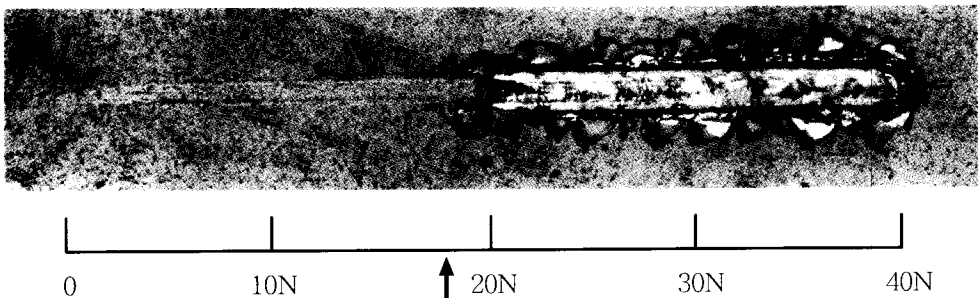


Fig. 16. Scratch track of Ti(CN) coating

도의 임계하중을 얻었으며 duty, frequency, voltage의 변화에 따른 증착층의 임계하중은 크게 변화하지 않았다.

4. 결 론

Ti(N(C₂H₅)₂)₄+H₂+N₂+Ar 반응계로 하는 MO-PACVD법으로 Ti(CN) 코팅층을 Al합금에 형성시켰으며 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1) TDEAT를 이용하여 PACVD법으로 150°C ~ 170°C에서 Al합금 위에 Ti(CN)층을 형성시킬 수 있었다.

2) 최적의 조건인 duty 55%, frequency 14.2kHz, voltage 450V, 공정압력 2.2mbar에서 얻은 Ti(CN)층의 경도는 Hv_{0.025} 1100이었다. duty, pulse frequency, voltage변화에 따라 형성된 Ti(CN)층은 XRD분석결과와 WDS 분석결과에서는 큰 차이를 보이지 않았고 표면 형상이 경도변화의 주된 원인이었다.

3) Ti(CN)층은 양호한 내마모성과 낮은 마찰계수를 나타내었으며 duty, frequency, voltage의 변화에 따른 증착층의 밀착력은 크게 변화하지 않았고 18N의 값을 얻었다.

감사의 글

본 연구결과는 '97년도 한국과학재단 시행 한독 국제공동연구 사업연구결과의 일부이며, 한국 과학재단 지정 울산대학교 지역협력연구센터의 부분 지원에 의하여 수행된 것으로 연구비 지원에 감사 드린다.

참 고 문 헌

1. H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol., 4(6), (1986) 2661
2. 김선규, 유정광, 이건환, 권식철 : 한국표면공학회지, 29, 4(1996)
3. N. Kikuchi, Y. Qosawa and A. Nashiyama, Proceedings of the 9th Int. Conf. on CVD, Pennington, NJ (1984) 728
4. K. T. Rie. and A. Gebauer, Mater. Sci. Eng., A139(1991) 61
5. K. T. Rie, J. Woehle and A. Gebauer, Surf. Coatings Technol., 59(1993) 202
6. S. K. Kim, T. Wierzchon, J. R. Sobiecki, Surf. Coatings Technol., 94-95(1997) 268
7. 류홍재, 김선규, 대한금속학회지, 37, 7(1999) 811
8. C. Goldberg et al., Conf. Proc. ULSI-X, MRS (1995) 247
9. J. A. Thornton : Annu. Rev. Mater. Sci., 7 (1977) 239
10. J. E Sundgren and II. T. G. Hentzell, J. Vac. Sci., Technol., A4(5), 2259(1986)
11. A. Gittis & D. Dobrev, Thin Solid Film, 130 (1985) 335
12. J. Michalski & T. Wierzchon, Mater. Sci. Eng., A140, 499(1991).
13. K. T. Rie, J. Whle : Plasma-CVD of Ti(CN) or ZrCN film on light metal. AEPSE'97 Conf.
14. 윤주영, 포항공대 박사 학위 논문 (1999).