



## Ti-Al-N과 Ti-Al-Si-N 코팅막의 상 특성 및 내산화 거동

김정욱, 전준하, 조 건, 김광호\*

부산대학교 재료공학부 기계박막재료연구실

### Phase Characterization and Oxidation Behavior of Ti-Al-N and Ti-Al-Si-N Coatings

Jung Wook Kim, Jun-Ha Jeon, Kurn Cho, Kwang Ho Kim\*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received 8 April 2004 ; accepted 31 May 2004)

#### ABSTRACT

Ti-Al-N ( $Ti_{75}Al_{25}N$ ) and Ti-Al-Si-N ( $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$ ) coatings synthesized by a DC magnetron sputtering technique were studied comparatively with respect to phase characterization and high-temperature oxidation behavior.  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coating had a nanocomposite microstructure consisting of nanosized (Ti,Al,Si)N crystallites and amorphous  $Si_3N_4$ , with smooth surface morphology. Ti-Al-N coating of which surface  $Al_2O_3$  layer formed during oxidation suppressed further oxidation. It was sufficiently stable against oxidation up to about 700°C. Ti-Al-Si-N coating showed better oxidation resistance because both surface  $Al_2O_3$  and near-surface  $SiO_2$  layers suppressed further oxidation. XRD, GDOES, XPS, and scratch tests were performed.

*Keywords* : Oxidation, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-N, Coatings, Nanocomposite

## 1. 서 론

Ti-Al-N 코팅막은 TiN에 Al이 고용된 결정립들로 이루어진 미세구조를 가지며 우수한 내산화성과 높은 경도값을 갖는 경질코팅막으로서 고온에서 여러 가지 용도로 응용되고 있다<sup>1-5)</sup>. 특히, Ti-Al-N 코팅막이 높은 내산화성을 보이는 이유는 산화층표면에  $Al_2O_3$ 층이 형성되기 때문으로 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 한편, Al 대신 Si가 첨가된 Ti-Si-N 코팅막은 나노 결정질 TiN과 비정질  $Si_3N_4$ 로 이루어진 미세구조로 인하여 40 GPa 이상의 superhardness 값을 갖는 경질 코팅막으로서 고온에서의 내산화성도 우수하다고 알려져 있다<sup>8-11)</sup>. Ti-Si-N코팅막의 경우, 코팅막내에 존재하는 비정질  $Si_3N_4$ 가 산화 방지막 역할을 한다<sup>12,13)</sup>. 따라서, 최근에는 이 두 종류의 3성분계 코팅막이 지니고 있는 각각의 장점을 이용하기 위하

여, 4성분계 Ti-Al-Si-N 코팅막에 대한 연구가 이루어지고 있다<sup>14-16)</sup>. 본 연구에서는 3성분계 Ti-Al-N과 Si가 첨가된 4성분계 Ti-Al-Si-N에서 각각의 대표적 조성( $Ti_{75}Al_{25}N$ 과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$ )을 갖는 코팅막들의 내산화성에 관해 비교 연구하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 코팅막 합성과 산화실험

본 연구에서는 DC magnetron sputtering 방법으로  $Ti_{75}Al_{25}N$ 과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막을 WC-Co 기판에 증착하였다. 타겟재료로는 고순도의  $Ti_3Al(99.99\%)$ 와  $Si(99.99\%)$ 를 사용하였고,  $N_2(99999\%)$ 와 Ar (99.999%)의 혼합가스를 사용하였다. 기판 표면의 불순물을 제거하기 위해, 기판을 아세톤과 에틸 알콜로 30분간 초음파 세정을 실시한 후 질소( $N_2$ )가스를 사용하여 잔존 알콜을 불어 내고 열풍건조기로 완전히 건조한 후 sputtering 챔버 내에 장입하

\*Corresponding author. E-mail : kwokim@pusan.ac.kr

Table 1. Typical deposition parameters for preparing  $Ti_{75}Al_{25}N$  and  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coating using a DC magnetron sputter

Base pressure	$5.0 \times 10^{-5}$ torr
Working pressure	$2.7 \times 10^{-3}$ torr
Working gas ratio	$N_2 : Ar = 1 : 12$
Sputter current ( $Ti_3Al$ )	1.6 A
Sputter current (Si)	0, 0.7 A
Substrate temperature	300°C
Substrate bias voltage	-25 V
Rotational speed of substrate holder	15 rpm

였다. 자세한 증착조건은 표 1에 나타내었다. 증착된 코팅막은 SiC 발열체를 사용하는 box furnace에서 대기 분위기하에 600~800°C에서 산화처리 되었다. 승온 속도는 5°C/min이었으며 600~800°C의 각 목표온도에 도달하여 10분 또는 1시간 동안 산화처리 되었다.

### 2.2 분석

증착된 시편의 두께는 stylus( $\alpha$ -step)로 측정하였고, 시편의 상분석을 위하여  $CuK\alpha$  선을 이용한 X-선 회절장치(X-ray Diffraction, Philips, X'Pert-MPD System)를 사용하였다. 코팅막의 각 성분의 정량적인 분석을 위하여 전자탐침미량 분석기(Electron Probe Micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)를 사용하였고, 고분해능 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope, JEOL, JEM-2010F)을 이용하여 코팅막의 미세구조를 관찰하였다. 산화된 막의 화학적 결합상태를 확인하기 위하여 X선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)로 분석을 하였고, 산화 막의 구성 성분 원소의 depth profile을 확인하기 위하여 GDOES(Glow Discharge Optical Spectroscopy, Jobin-Yvon Horiba, JY 10000 RF)분석을 하였다. 한편, 산화된 코팅막의 기계적 내구성을 비교하기 위해 직경 200  $\mu m$ 의 Rockwell C profile을 사용한 scratch tester(J&J Tech, JLST022)를 이용하여 0.2 mm/s의 속도로 60 N까지 하중을 증가시키면서 실험하였고, 광학현미경(Olympus-PMG3-613U W/Acc)을 사용하여 scratch track의 주변을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 증착된 막의 상 특성

그림 1은 증착된  $Ti_{75}Al_{25}N$ 과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 X선 회절 패턴을 나타낸다.  $Ti_{75}Al_{25}N$ 과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$

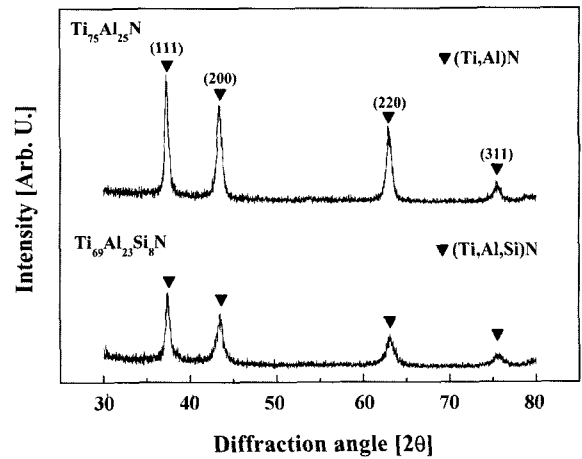


Fig. 1. XRD patterns of as-deposited  $Ti_{75}Al_{25}N$  and  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coatings.

코팅막의 회절패턴은 비슷한 양상을 나타내었다. 두 종류의 코팅막의 회절패턴 분석 결과 (111), (200), (220), (311)등의 다배향성을 가진 고용체의 회절패턴이 관찰되었다.  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 회절패턴에서는 회절 피크들의 강도 감소와 퍼짐(broadening) 현상이 발견되었다. 이러한  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 회절피크의 퍼짐 현상은 Si의 첨가로 인한 입자크기의 미세화에 기인된다고 할 수 있다. X-선 회절 패턴에서 결정질  $Si_3N_4$  및  $TiSi_2$  등 Ti-Si 간 화합물의 피크는 관찰되지 않았다. TiN의 결정에 Al의 고용화는  $Al = 70 \text{ at.}\%$  ( $Ti_{1-x}Al_xN$ ,  $x = 0.7$ )까지 가능하다고 보고되어 있으며<sup>4)</sup>, 이는 본 실험에서의 X-선 회절 패턴 분석 결과와도 일치한다. 한편,  $Ti_{76}Al_{24}N$  결정의 경우 Si의 고용화는 약 6 at.%까지 가능하고 그 이상의 첨가분은 비정질의  $Si_3N_4$ 로 존재한다고 이미 보고된 바 있다<sup>16)</sup>. 따라서 증착된  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막은 고용체인 결정질의 (Ti,Al,Si)N과 비정질의  $Si_3N_4$ 으로 이루어진 박막이라고 할 수 있다.

그림 2는  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 단면에 대한 고분해능 투과 전자현미경 사진 및 회절패턴(그림 2(a))과 TEM의 암시야상(그림 2(b))을 나타내고 있다. HRTEM 분석결과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막은 나노 크기의 고용상 (Ti,Al,Si)N 결정립과 그 주위에 존재하는 비정질  $Si_3N_4$ 로 이루어진 나노 복합 미세구조를 가짐을 알 수 있다.

그림 3은  $Ti_{75}Al_{25}N$ 과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 표면 상태를 보여주는 AFM 이미지이다.  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 경우 Si의 첨가로 인해 입자크기가 미세화되고, 비정질  $Si_3N_4$ 이 생성되어  $Ti_{75}Al_{25}N$  박막 보다 비교적 매끈한 표면을 가진다고 추정할 수 있다.  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 표면 거칠기 값은 각각 9.2 nm와 3.7 nm이었다.

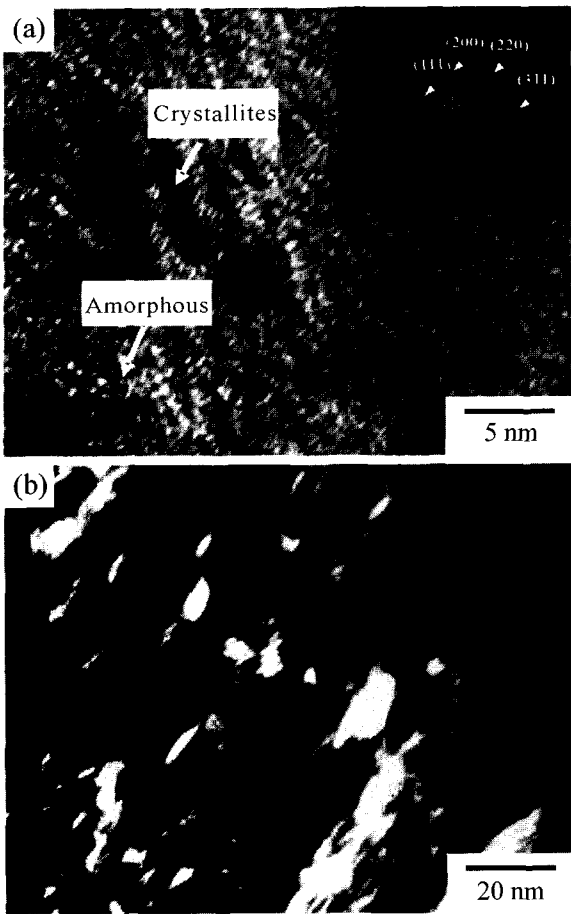


Fig. 2. Cross-sectional HRTEM image, electron diffraction pattern, and dark field image for the  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coating.

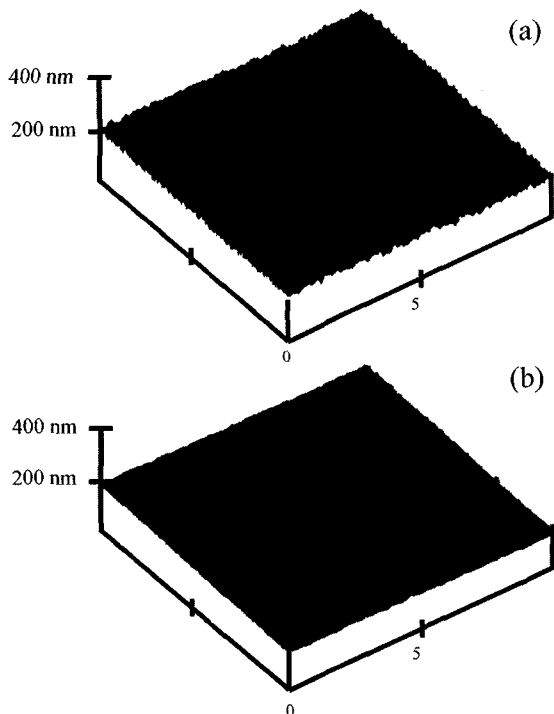


Fig. 3. AFM images of as-deposited (a)  $Ti_{75}Al_{25}N$  and (b)  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coatings.

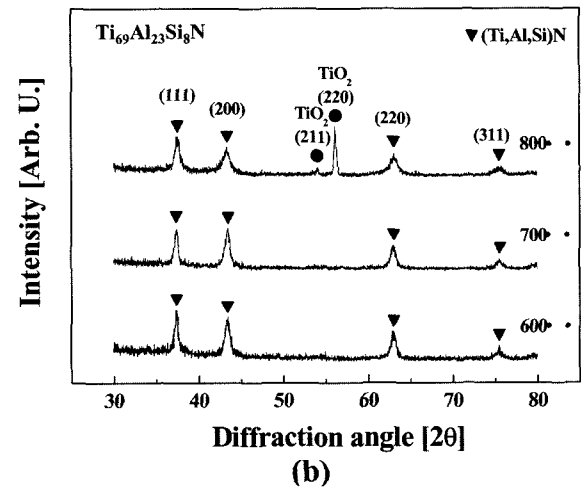
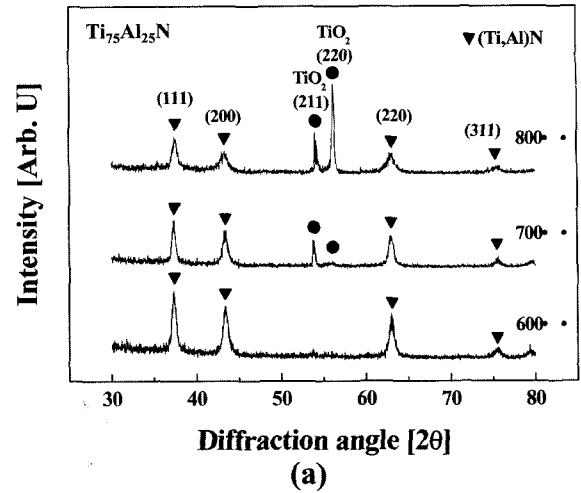


Fig. 4. XRD patterns of (a)  $Ti_{75}Al_{25}N$  and (b)  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coatings heat-treated at various temperatures for 1 h in air.

3.2 산화거동

그림 4는 대기 분위기에서 600~800°C의 각 실험 온도에서 1시간 동안 산화시킨  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다.  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막에서는 700°C에서 rutile 구조를 갖는  $TiO_2$ 의 (211) 피크가 나타났는데 그 피크의 강도는 800°C에서 증가하였다. 한편  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 경우,  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 경우와는 달리, 700°C에서는  $TiO_2$  피크가 나타나지 않았으며 800°C에서 비교적 약한 강도의  $TiO_2$  피크가 나타났다. 이 결과로부터  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막이  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막보다 높은 내산화성이 더 우수함을 알 수 있었다.  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 각각의 X-선 회절 패턴에서  $Al_2O_3$  결정상이나  $SiO_2$  결정상의 피크는 관찰되지 않았다.

그림 5는 대기 분위기에서 800°C로 10분 동안 산화시킨 산화초기의 시편들에 대한 GDOES depth

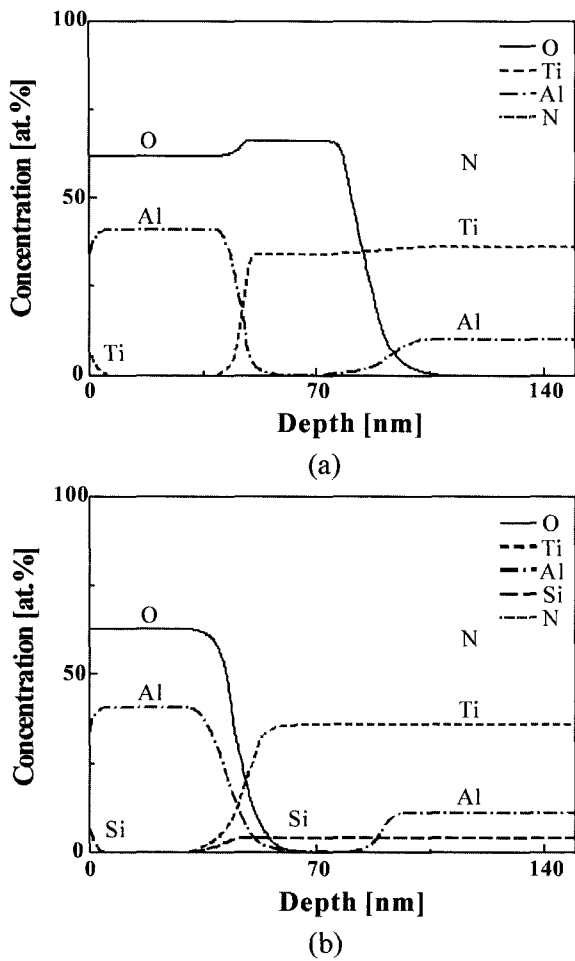


Fig. 5. GDOES depth profiles of (a)  $Ti_{75}Al_{25}N$  and (b)  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coatings heat-treated at  $800^{\circ}C$  for 10 min in air.

profile이다. 시편 표면으로부터 O 함량이 N 함량보다 높을 때까지 위치를 산화층이라고 정의할 때,  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 산화층 두께는 각각 약 85 nm와 45 nm이었다.  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 경우, 그림 5(a)에서 나타내는 것과 같이 표

면층에 Al과 O의 비율이 약 2:3인 산화 알루미늄( $Al_2O_3$ )으로 추정되는 층이 형성되었고, 내부에 Ti와 O의 비율이 약 1:2인 산화 티타늄( $TiO_2$ )으로 추정되는 층이 형성되었다. 즉 현저한 이중산화층이 형성됨을 알 수 있었다<sup>2,17</sup>). 산화 알루미늄의 존재 형태는 그림 4(a)의 X-선 회절 패턴에서 결정상의  $Al_2O_3$  피크가 나타나지 않았으므로 비정질이라고 할 수 있다. 한편  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 산화 거동은  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 산화 거동과는 다른 양상을 보여준다. 표면에  $Al_2O_3$ 층으로 추정되는 층이 형성되고 그 아래에 얇은  $SiO_2$ 층으로 추정되는 층이 형성되어 있다. 그러나  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 산화 시편에서는  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 산화 시편에서 나타난 괄목 할만한 두께의,  $TiO_2$ 층으로 추정되는 층은 발견되지 않았다.

그림 6(a)~(e)과 그림 7(a)~(e)은 각각 대기 분위기에서  $800^{\circ}C$ 로 10분 동안 산화시킨  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막을 X-선 광전자 분광법으로 측정된 depth profile이다. 산화된  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 경우  $Al_2O_3$ 에 해당하는 O 1s peak(531.6 eV)와 Al 2p peak(74.7 eV)가 관찰되고 표면으로부터 내부로 들어가면  $TiO_2$ 에 해당하는 O 1s peak(529.9 eV)와 Ti 2P<sub>1/2,3/2</sub> peak(464.5 eV, 458.5 eV)가 관찰되었다. 그러나  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막에서는 표면에  $Al_2O_3$ 에 해당하는 O 1s peak(531.6 eV)와 Al 2p peak(74.7 eV)가 관찰된 이후에 더 내부로 들어가면  $TiO_2$  대신에  $SiO_2$ 에 해당하는 O 1s peak(532.5 eV)와 Si 2p peak(103.3 eV)가 관찰되었다.  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 경우는 비록 비정질의  $Al_2O_3$ 층이 산소의 확산을 억제해주지만,  $800^{\circ}C$ 의 고온에서는 산소가 비정질  $Al_2O_3$ 층을 비교적 용이하게 통과할 수 있었음을 알 수 있다. 그림 5(a)에서  $TiO_2$ 층이 존재함은 산소원소가  $Al_2O_3$ 층을 통해 상대적으로 빠르게 확산됨을 반영한 것이다.  $Al_2O_3$ 층이 표면층을 이루는

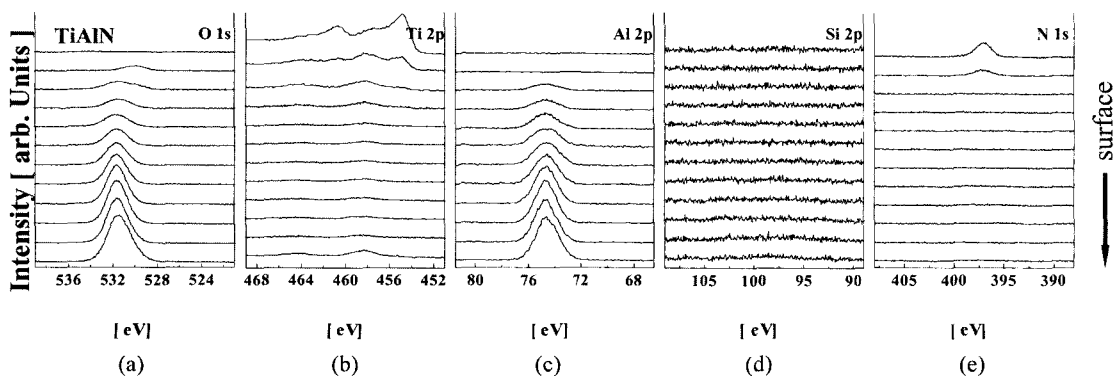


Fig. 6. XPS depth profiles of various elements for  $Ti_{75}Al_{25}N$  coating heat-treated at  $800^{\circ}C$  for 10 min in air.

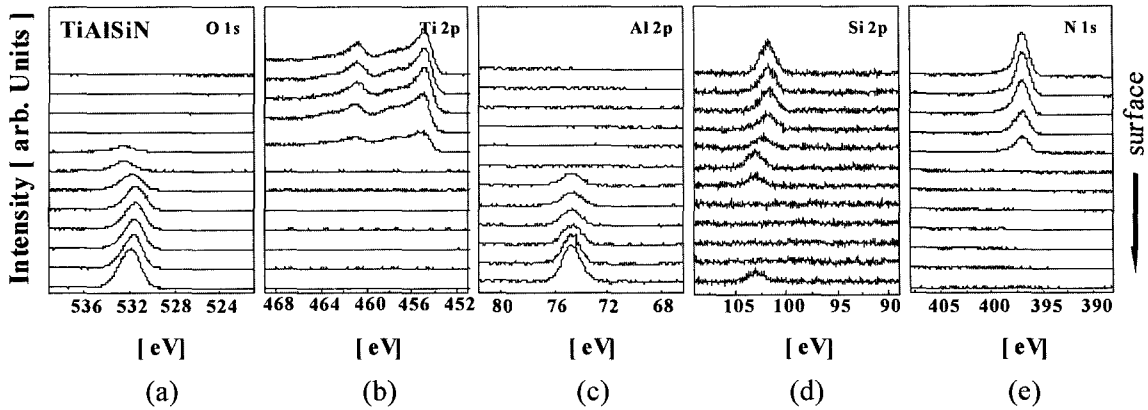


Fig. 7. XPS depth profiles of various elements for  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coating heat-treated at  $800^{\circ}C$  for 10 min in air.

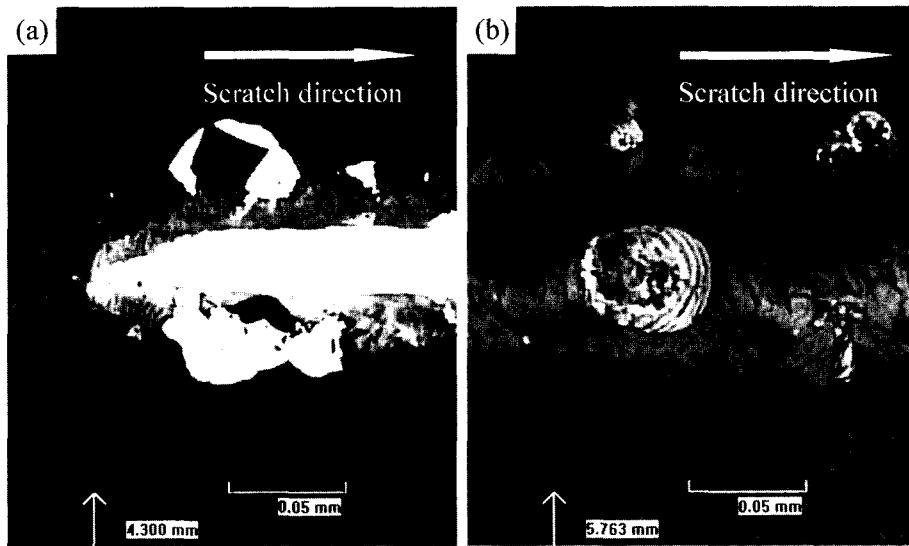


Fig. 8. Optical micrographs of the scratch channel near critical load,  $LC_2$ , for (a)  $Ti_{75}Al_{25}N$  and (b)  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  coatings heat-treated at  $800^{\circ}C$  for 1 h in air.

것은, 산화과정 동안 발생하는 양이온 solute들의 석출시 Al의 원자크기가 Ti 보다 작아서 Al의 표면으로의 농도 구배에 의한 확산속도가 비교적 빠를 것이고 또한 고용상 (Ti,Al)N으로부터의 생성 산화물인  $Al_2O_3$ 와  $TiO_2$  간에 생성되는 결합, 즉  $Al_2O_3-TiO_2$  간의 고용과 관련하여 존재하는 vacancy와의 상호작용, 또는  $TiO_2$ 의 비화학양론에 의해 존재하는 vacancy와의 상호작용으로 Al의 표면으로의 확산은 더욱 빨라질 것이기 때문으로 추측된다. 그러나  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 경우, 그림 5(b)에서는  $Al_2O_3$  층 이후에는 약간의  $TiO_2$  층 외엔 더 이상의 산화층이 형성되지 않았으므로 얇은 층의  $SiO_2$ 가 산화억제에 큰 역할을 했다고 추정된다.  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 뛰어난 내산화성은, 그림 2의 HRTEM 사진에서 보이는 바와 같이 (Ti,Al,Si)N 결정립과 결정립을 둘러싸고 있는 비정질  $Si_3N_4$ 로 이루어진 치밀한 나노 복합 미세구조와 산화 억제 역할을 하는 2

종류의 산화물( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ )의 존재 때문에 얻어진다고 볼 수 있다.

산화층의 파괴거동을 살펴보기 위해 scratch test를 실행하였다. 대기 분위기에서  $800^{\circ}C$ 로 1시간 동안 산화시킨  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막과  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 scratch test에서의 임계 하중( $LC_2$ )을 비교하였다. 그림 9는 임계하중 값에 도달한 scratch track 주변의 광학현미경 사진을 나타낸다.  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막의 임계하중(38 N)이  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 임계하중(25 N)보다 더 높았다. 산화된  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막은 임계하중에 도달하기 전에 인장 크랙이 연속적으로 생성되었고 38 N의 임계하중에서는 약간의 플레킹(flaking)이 발생하였다. 그러나 산화된  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막의 경우는 임계하중에서 대량의 박리(spalling)가 일어났다. 따라서, 산화된  $Ti_{69}Al_{23}Si_8N$  코팅막은  $Ti_{75}Al_{25}N$  코팅막에 비해 뛰어난 기계적 내구성을 보임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

Ti<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>N 코팅막과 Ti<sub>69</sub>Al<sub>23</sub>Si<sub>8</sub>N 코팅막을 DC magnetron sputtering 방법으로 WC-Co 기판에 증착하였다. 특히, Si가 8 at.% 함유된 Ti-Al-Si-N (Ti<sub>69</sub>Al<sub>23</sub>Si<sub>8</sub>N) 코팅막은 (Ti,Al,Si)N 결정질과 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 이루어진 치밀한 나노 복합 미세구조를 가짐을 확인하였고, 이러한 구조로 인해 비교적 매끄러운 표면 거칠기를 가지고 있다. Ti<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>N 코팅막의 경우, 700°C 정도에서도 비교적 충분한 내산화성을 가지고 있으나, Ti<sub>69</sub>Al<sub>23</sub>Si<sub>8</sub>N 코팅막은 Ti<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>N 코팅막 보다 더 우수한 내산화성을 나타내었다. Ti-Al-N 코팅막의 경우 단지 표면에 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화층이 산소 확산 억제 역할을 하지만, Si가 첨가된 4성분계 Ti-Al-Si-N 코팅막에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 SiO<sub>2</sub> 층이 함께 산소확산 억제 역할을 하여 더욱 우수한 내산화성을 가진다. Scratch test를 통한 기계적 내구력 면에서, 산화된 Ti<sub>69</sub>Al<sub>23</sub>Si<sub>8</sub>N 코팅막은 산화된 Ti<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>N 코팅막 보다 우수하였다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받은 국가 지정 연구실 사업(NRL)과 부산대학교 연구보조비(4년 과제)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. S. PalDey, S. C. Deevi, Mater. Sci. Engineering, A 342 (2003) 58.

2. D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hakansson, J.-E. Sundgren, W.-D. Munz, J. Appl. Phys., 67(3) (1990) 1542.  
 3. W.-D. Munz, J. Vac. Sci. Technol., A(4) (1986) 2717.  
 4. T. Ikeda, H. Satoh, Thin Solid Films, 195 (1991) 99.  
 5. O. Knotek, M. Bohmer, T. Leyendecker, J. Vac. Sci. Technol., A 4(6) (1986) 2695.  
 6. C. W. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Films, 307 (1997) 113.  
 7. A. Joshi, H. S. Hu, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 499.  
 8. S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64.  
 9. J. Patschieder, T. Zehnder, M. Diserense, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 201.  
 10. S. H. Kim, J. K. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Films, 420-421 (2002).  
 11. E.-A. Lee, K. H. Kim, Thin Solid Films, 420-421 (2002).  
 12. J. B. Choi, K. Cho, Yangdo Kim, K. H. Kim, P. K. Song, Jpn. J. Apply. Phys., 42 (2003) 6556-6559.  
 13. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaus, H. Garem, J. Riviere, A. Cavaleiro, E. Alves, Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 307.  
 14. S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, L. A. Rocha, J. Gomes, E. Alves, Thin Solid Films, 398-399 (2001) 391.  
 15. Y. Tanaka, N. Ichimiya, Y. Onishi, Y. Yamada, Surf. Coat. Technol., 146 (2001) 215.  
 16. I.-W. Park, S. R. Choi, M.-H. Lee, K. H. Kim, J. Vac. Sci. Technol., A 21(4) (2003) 895.  
 17. A. Vennemann, H.-R. Stock, J. Kohlscheen, S. Rambadt, G. Erkens, Surf. Coat. Technol., 174-175 (2003) 408.