



하이브리드 코팅시스템에 의해 제조된 Ti-Cr-Si-N 박막의 미세구조 및 기계적 특성연구

강동식, 전진우, 송풍근, 김광호*

부산대학교 재료공학부

Microstructure of Ti-Cr-Si-N Coatings Deposited by a Hybrid System of Arc Ion Plating and Sputtering Techniques

Dong Shik Kang, Jin Woo Jeon, Pung Keun Song, Kwang Ho Kim*

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

(Received 7 June 2005 ; accepted 23 June 2005)

Abstract

Quaternary Ti-Cr-Si-N coatings were synthesized onto steel substrates (SKD11) using a hybrid method of arc ion plating (AIP) and sputtering techniques. For the Syntheses of Ti-Cr-Si-N coatings, the Ti-Cr-N coating process was performed substantially by a multi-cathodic AIP technique using Cr and Ti targets, and Si was added by sputtering Si target during Ti-Cr-N deposition. In this work, comparative studies on microstructure and evaluation of mechanical properties between Ti-Cr-N and Ti-Cr-Si-N coatings were conducted. As the Si was incorporated into Ti-Cr-N coatings, the Ti-Cr-Si-N coatings showed largely increased hardness value of approximately 42 GPa than one of 28 GPa for Ti-Cr-N coatings. The average friction coefficient of Ti-Cr-N coatings largely decreased from 0.7 to 0.35 with increasing Si content up to 20 at. %. In addition, wear behavior of Ti-Cr-N coatings against steel ball was much improved with Si addition due to the surface smoothening effect and tribo-chemical reaction.

Keywords : Ti-Cr-Si-N, Microstructure, Sputtering, AIP

1. 서 론

현재 TiN 박막은 드릴이나 절단 공구 등에 적용되어 널리 사용되고 있다¹⁾. 그러나 TiN 박막은 낮은 내산화성 때문에 500°C 이상의 고온에서 적용에 한계가 있다^{2,3)}. 이러한 이유로 3성분계 Ti-X-N (X=Al, Si, Cr) 박막은 활발히 연구되고 있다⁴⁻⁶⁾. 3성분계 박막 중 하나인 Ti-Cr-N 박막은 Cr원자의 표면 확산에 의한 Cr₂O₃(passive layer) 형성으로 인한 내산화성 향상과 Cr 원자의 고용강화에 의한 향상된 경도를 보여준다^{7,8)}. 또한 Ti-Si-N 박막은 나노 결정질 TiN과 비정질 Si₃N₄로 구성된 나노 복합체로써 40 GPa 이상의 고경도를 가지는 박막으로 활

발히 연구되고 있다^{9,10)}. 그러나 빠르게 발전하는 산업화의 요구에 충족하기 위해서는 뛰어난 성질을 가지는 4성분계 박막의 개발이 필요하다. 이번 연구에서는 아크이온 플레이팅법(AIP)과 스퍼터링법의 복합공정으로 이루어진 하이브리드 시스템을 이용하여 SKD11 기판 위에 증착하였으며, Ti-Cr-Si-N 박막에 Si 함량에 따른 미세구조를 체계적으로 연구했다.

2. 실험방법

2.1 Ti-Cr-Si-N 박막의 증착

AIP법과 스퍼터링법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 SKD11 모재위에 Ti-Cr-Si-N 코팅막을 증착시켰다. 모재는 지름이 25 mm, 두께 2.5 mm,

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

평균 표면 거칠기가 약 $0.3 \mu\text{m}$ 인 디스크형태이며, 시편표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 아세톤과 알콜을 사용하여 초음파 세정을 실시하였고 다시 1 Pa의 Ar 분위기에서 600 V의 bias voltage를 인가하여 15분 동안 이온 세정 (ionbombardment)을 행하였다. Ti과 Cr source를 위한 arc cathode gun과 Si source의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되어있으며, 회전이 가능한 홀더로부터 각각 350 mm와 250 mm 거리로 떨어져 있다. 스퍼터링율을 높이기 위하여 Ar(99.999%) 가스는 스퍼터링 타겟홀더 주위로 주입하였으며, 반응성 가스인 N_2 (99.999%)는 시편홀더 부근으로 주입하였다. 모재의 온도는 챔버(chamber)안의 히터(heater)에 의해 320°C 로 유지되었다. 하이브리드 코팅법의 증착조건은 표 1에 나타내었다.

Table 1. Typical deposition conditions for Ti-Cr-Si-N coatings prepared by hybrid coating system

Base pressure	6.6×10^{-3} Pa
Working pressure	1.8×10^{-1} Pa
Working gas ratio	$\text{N}_2/\text{Ar} = 5:2$
Ion Bom. Bias voltage	-600 V
Substrate temperature	320°C
Substrate bias voltage	-100 V
Arc currents for Ti and Cr sources	80 A, 40 A
Sputter current for Si source	0~2.2 A
Deposition time	60 min
Typical coating thickness	$\sim 2 \mu\text{m}$
Rotational velocity of substrate	25 rpm

2.2 Cr-Si-N 코팅막의 특성분석

코팅막의 특성을 분석하기 위하여 코팅막의 두께는 stylus(α -step)로 측정되었고, 코팅막의 결정구조는 Cu $K\alpha$ 선(25 kV, 10 mA)을 이용한 X-선 회절 장치(X-ray diffraction, PHILIPS, X'Pert-MPD System)를 통하여 분석되었으며, 코팅막내의 Ti, Cr, Si, N의 각 성분량은 분석은 전자탐침미량 분석기(electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정되었고, 코팅막의 절단면은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitach, S-4200)을 사용해 측정하였다. 또한 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)으로 Ti-Cr-Si-N 박막내의 원소들의 결합상태를 관측하였다. 코팅막의 경도값을 측정하기 위하여 25 g 하중에서 Knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였다. 코팅막의 마찰계수와 마모특성은 전형적인 ball-

on-disc 장치를 사용하여 측정하였다. 마모실험시 온도는 약 25°C , 습도는 상습(25~30%)에서 행하여졌으며, 상대재(counterpart material)로는 평균강도가 $700\text{H}_{0.02}$ 인 steel ball을 1 N의 수직하중 하에서 0.2 m/s의 sliding speed로 행하였다. 마모실험 후 마모 트랙의 조직은 주사전자현미경(hitach, Hitach S-4200)을 통하여 관측하였고, 마모시험 중에 발생된 wear debris의 조성은 에너지 분산 분광기(EDS)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti-Cr-Si-N 박막의 미세구조

그림 1은 Si 함량 변화에 따른 Ti-Cr-Si-N 코팅막의 X선 회절패턴을 보여준다. Ti-Cr-N 코팅막은 (111), (200), (220) 및 (311) 면을 가지는 다 배향 성장을 하였다. 본 실험에서 Ti-Cr-N 박막은 상대적으로 작은 원자 반경을 가진 Cr 원자에 의한 Ti 원자와의 치환 고용이 발견 되었으며 (Ti,Cr)N과 β -hexagonal (Cr,Ti) $_2$ N 상은 관찰 되지 않았다. 코팅막내의 Si함량이 증가함에 따라 Ti-Cr-Si-N 박막은 피크 퍼짐(broadening) 현상이 관찰 되었으며, Si 함량이 20 at. %에서는 XRD 피크는 거의 사라졌다. 일반적으로 피크 퍼짐 현상은 결정립 감소 또는 결정격자내의 잔류응력에 기인하며¹¹⁾, Si 첨가에 따른 피크 퍼짐 현상은 이전의 여러 연구자에 의해 보고되고 있다¹²⁻¹⁵⁾. 그림 2는 Si 첨가에 의한 Ti-Cr-N 박막의 Si 함량에 따른 Si 2p 결합의 XPS spectra를 보여준다. Si 함량이 3 at. %까지는 결합에너지 값인 101.8 eV인 Si_3N_4 화합물¹⁶⁾ 대응하는 피크가 확연히 관찰되지 않았으며, Si 함량이 8 at. %로 증가됨에 따라 Si_3N_4 화합물에 대응하는 피크가 관측되었다. 또한 Si 함량이 더욱 증가함에 따라 Si_3N_4

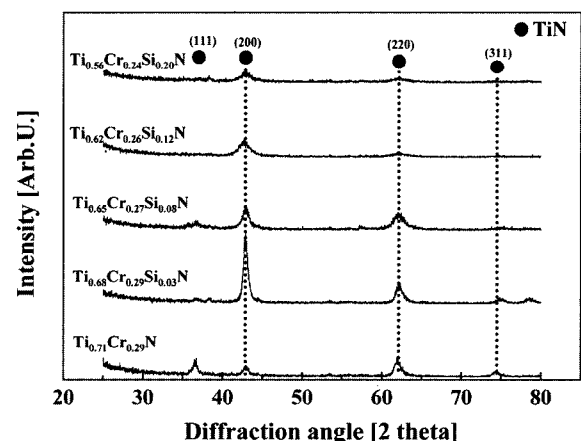


Fig. 1. XRD patterns of Ti-Cr-N and Ti-Cr-Si-N coatings with various Si contents.

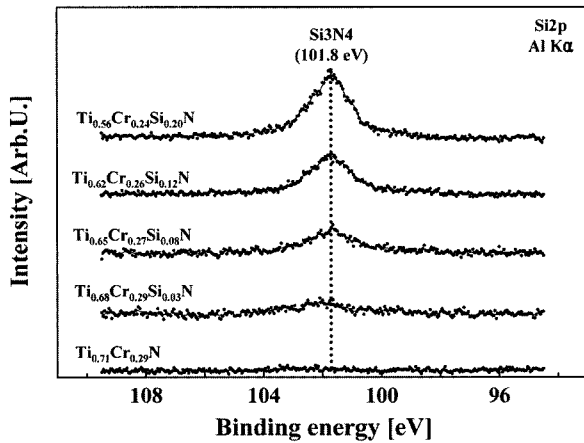


Fig. 2. XPS spectra near the binding energy of Si 2p for the Ti-Cr-Si-N coatings with various Si contents.

피크강도는 급격하게 증가하였다. 관찰된 Si_3N_4 화합물은 코팅막의 X-선 회절피크에 관찰되지 않은 것으로 유추할 때 비정질상으로 존재함을 알 수 있다. 그림 3은 각각 Ti-Cr-N과 Ti-Cr-Si(8 at. %)N 박막의 단면 고분해능 투과 전자 현미경(HRTEM) 사진, 전자 회절 패턴과 암시야상을 각각 보여준다. Ti-Cr-N 박막의 경우 비교적 주상정 구조를 하고 있으며, Si 8 at. %의 경우 결정립 크기가 현저히 감소한 것을 알 수 있다. 그림 4의 단면 SEM 관찰을 통해 HRTEM에서 얻어진 결과를 보다 명확히 보여주고 있다. 따라서 따라서 XRD, XPS, HRTEM 분석 결과를 통해 4성분계 Ti-Cr-Si-N 박막은 결정

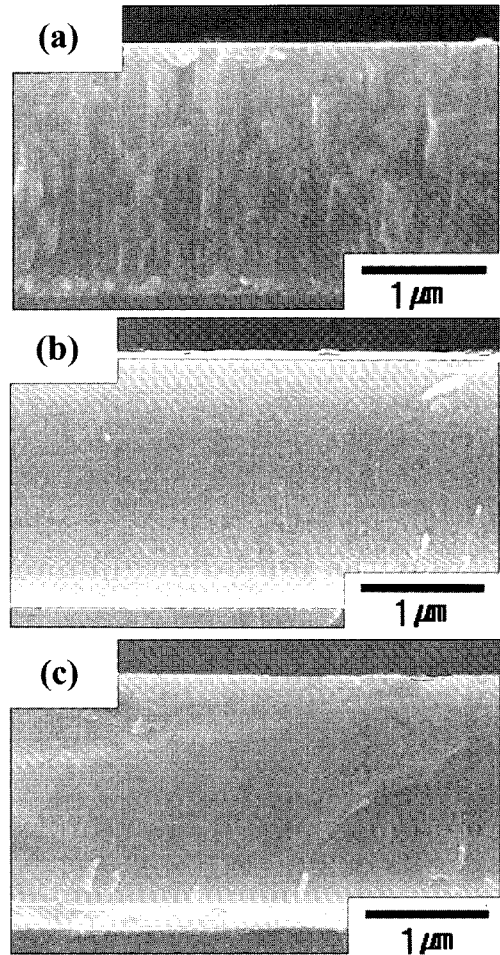


Fig. 4. Cross-sectional micrographs of Ti-Cr-Si-N coatings with various Si contents: (a) Ti-Cr-N, (b) Ti-Cr-Si(8 at. %)N, (c) Ti-Cr-Si(20 at. %)N coatings.

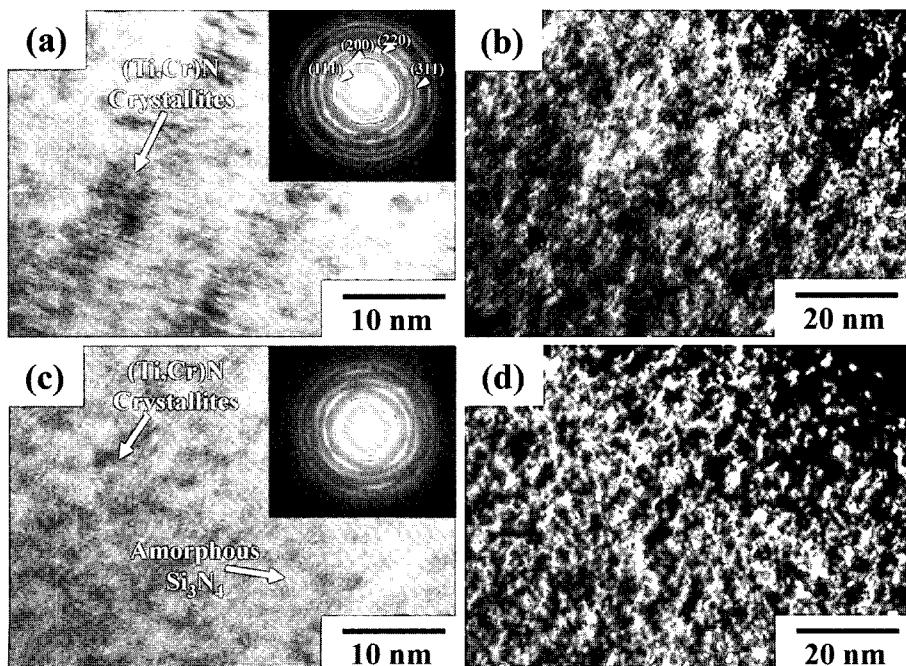


Fig. 3. Cross-sectional HRTEM images, selected area diffraction patterns (SADP), and dark-field TEM images. (a, b) Ti-Cr-N, (c, d) Ti-Cr-Si(9 at. %)N.

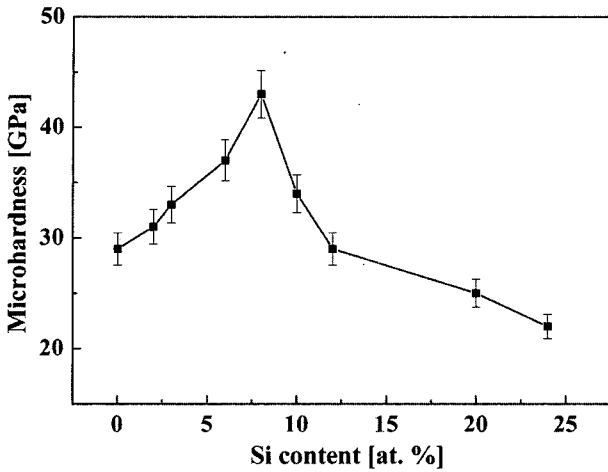


Fig. 5. Microhardness values of the Ti-Cr-Si-N coatings with various Si contents.

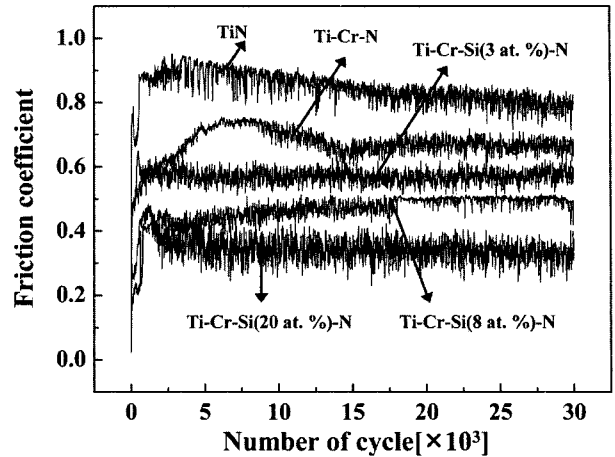


Fig. 6. Friction coefficients of TiN, Ti-Cr-N, and various Ti-Cr-Si-N coatings against a steel ball.

상과 비정질상의 복합물로 보여지며, 그림 1의 XRD 피크 퍼짐 현상은 Si 첨가에 따른 Ti-Cr-N 결정상의 입자 크기 감소에 의한 것으로 설명 되어진다.

3.2 Ti-Cr-Si-N박막의 기계적 성질

그림 5은 Ti-Cr-Si-N 박막의 Si 함량에 따른 미소 경도를 보여준다. Si 함량이 증가함에 따라 박막의 경도는 ~28 GPa에서 Si 함량이 8 at. %일 때 최대 ~42 GPa까지 증가했으며, 더 많은 Si을 첨가함에 따라 경도는 다시 감소함을 알 수 있다. Si 8 at. %에서의 경도는 Ti-Cr-N 박막에 비해 크게 증가된 경도를 보였다. 이러한 경도의 증가는 Si의 첨가에 따른 미세구조적인 변화와 관계가 있으며, 미세구조 복합상과 결정상의 강화에 의한 것으로 보여진다. Si 8 at. %에서의 최대경도를 가지는 박막의 미세구조는 이미 분석을 통해 미세한 결정상과 비정질상 Si₃N₄로 이루어져 있다는 것이 입증되었다. 따라서 Hall-Petch 관계식에 의한 결정립계 강화로써 설명할 수 있다. 더불어 비정질의 Si₃N₄의 생성으로 결정립들을 잘 정합시켜주며, 미세 구조적 유연성 (micro-structural flexibility)을 가지는 비정질 Si₃N₄에 의한 강한 결합에너지(cohesive energy)로 인하여 경도가 더욱 증가된 것으로 생각되어진다. 반면 Si 함량이 더욱 증가함에 따른 미세경도의 급격한 감소는 비정질 Si₃N₄상의 부피비의 증가로 인하여 경도가 비정질상의 경도에 크게 영향을 받아 급속하게 감소한 것으로 생각되어진다^{9,17}. 이러한 Si 첨가에 따른 미세구조와 경도의 변화는 다른 유사한 성분계에서도 이미 보고되고 있다^{14,15}. 그림 6 Ti-Cr-N, Ti-Cr-Si(3at. %)-N, Ti-Cr-Si(8 at. %)-N, Ti-Cr-Si(20 at. %)-N의 steel ball에의 한 마찰계수를 측정된 것이다. 또한 본 연구실에서 합성한 TiN 박

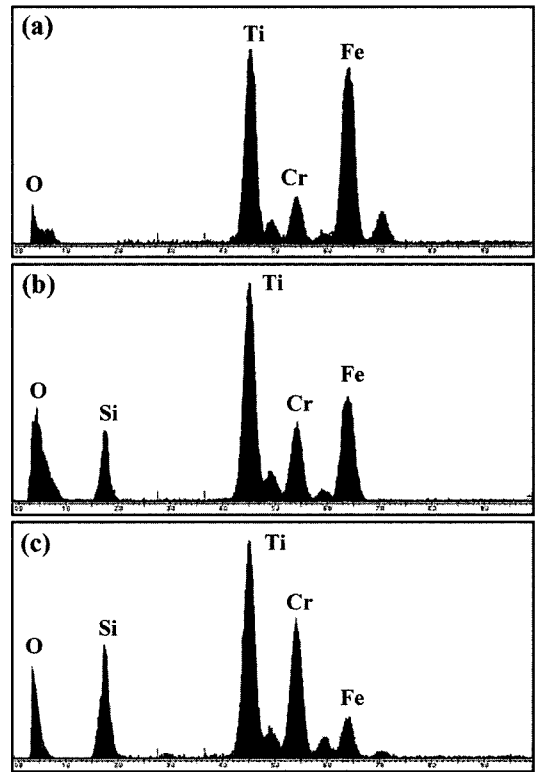


Fig. 7. EDS analyses for the wear debris after the sliding test: (a) Ti-Cr-N, (b) Ti-Cr-Si(8 at. %)-N, (c) Ti-Cr-Si(20 at. %)-N coatings.

막의 마찰계수도 함께 나타내었다. Ti-Cr-N 박막은 Si 함량이 20 at. %까지 증가함에 따라 평균마찰계수는 0.7에서 0.35까지 크게 감소 하였으며, 그림 7의 EDS 분석을 통해 Si 첨가에 따라 debris 내의 Fe 성분이 감소되었다는 것을 알 수 있다. 여기서 Fe는 steel ball 로부터 떨어져 나온 것이라 생각된다. 반면, Si와 O 성분은 Si 함량이 증가함에 따라 증가 하였다. 따라서 박막과 steel ball에서의 wear 거동은 비교적 연성의 steel ball과 경한 박막에서

나타나는 응착마모로 생각 되며, 그림 6과 그림 7의 결과로부터 박막내의 Si 함량의 증가로 인해 박막의 마모거동이 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 마모거동의 향상의 원인으로서는 tribo-chemical reaction에 의한 Si_3N_4 와 H_2O 의 반응으로 생성된 SiO_2 와 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 같은 자기윤활막의 생성에 의한 것이라 할 수 있다¹⁸⁾.

4. 결 론

4성분계 TiCr-Si-N 박막은 SKD11 모재 위에 AIP와 마그네트론 sputtering 기술을 결합한 hybrid 시스템을 이용하여 합성하였다. XRD, XPS, HRTEM 측정을 통해 Ti-Cr-Si-N 박막은 미세한 Ti-Cr-N 결정상과 비정질상 Si_3N_4 로 이뤄진 복합상임을 알 수 있었다. Ti-Cr-Si-N 박막의 미세 경도는 ~28 GPa에서부터 Si 함량이 8 at. %일 때 최대 약 42 GPa로 측정되었다. 또한 박막의 평균 마찰계수는 Si의 첨가에 따라 감소했으며 Si 함량이 20 at. %일 때 0.35까지 낮아졌으며, 또한 Si가 증가함에 따라 화학적 마모반응을 통한 SiO_2 와 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 와 같은 자기윤활막 생성을 증가시켜 박막의 내마모특성을 향상시켰다.

후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받아 국가지정연구실사업(NRL) 통해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. T. Cselle, A. Barimani, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712-718.
2. M. Witter, J. Noser, H. Melchior, J. Appl. Phys., 52(11) (1981) 6659.
3. J.-W. He, C.-D. Bai, K.-W. Xu, N.-S. Hu, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995) 387-393.
4. T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser, Surf. Coat. Technol., 48 (1991) 175-178.
5. F. Vaz, L. Rebouta, B. Almeida, P. Goudeau, J. Pacaud, J. P. Rivière, Surf. Coat. Technol., 102-121 (1999) 166-172.
6. J. J. Nainaparampil, J. S. Zabinski, A. Korenyi-Both, Thin Solid Films, 333 (1998) 88-94.
7. D. B. Lee, M. H. Kim, Y. C. Lee, S. C. Kwon, Surf. Coat. Technol., 141 (2001) 232-239.
8. K. H. Lee, C. H. Park, Y. S. Yoon, J. J. Lee, Thin Solid Films, 385 (2001) 167-173.
9. S. Vepřek, S. Reiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64-71.
10. F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, M. F. da Silva, J.C. Soares, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 236-240.
11. M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 241-246.
12. S. Vepřek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Männling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 152-159.
13. J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 201-208.
14. I.-W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C.-G. Park, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 443-448.
15. J.-H. Jeon, S. R. Choi, W. S. Chung, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., 188-189 (2004) 415-419.
16. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc, Minnesota, (1995) 238-240.
17. K. H. Kim, S.-R. Choi, S.-Y. Yoon, Surf. Coat. Technol., 298 (2002) 243-248.
18. M. P. Delplancke-Ogletree, O. R. Monteiro, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 484-488.