



## 하이브리드 코팅 시스템으로 제조된 초고경도 Cr-Si-C-N 나노복합 코팅막의 미세구조 및 기계적 특성

장철식, 허수정, 송풍근, 김광호\*

부산대학교 재료공학부

### Microstructure and Mechanical Properties of Superhard Cr-Si-C-N Coatings Prepared by a Hybrid Coating System

Chul Sik Jang, Su Jeong Heo, Pung Keun Song, Kwang Ho Kim\*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, San 30,  
Busan 609-735, Korea

(Received 7 June 2005 ; accepted 10 June 2005)

#### Abstract

Cr-Si-C-N coatings were deposited on steel substrate (SKD11) by a hybrid system of arc ion plating (AIP) and sputtering techniques. From XRD, XPS, and HRTEM analyses, it was found that Cr-Si-C-N had a fine composite microstructure comprising nano-sized crystallites of Cr(C,N) well distributed in the amorphous phase of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC mixture. Microhardness of Cr(C,N) coatings and Cr-Si-N coatings were reported about ~22 GPa and ~35 GPa, respectively. As the Si was incorporated into Cr(C,N) coatings, The Cr-Si-C-N coatings having a Si content of 9.2 at.% showed the maximum hardness value. As increased beyond Si content of 9.2 at.%, the interaction between nanocrystallites and amorphous phase was gone, the hardness was reduced as dependent on amorphous phase of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC. In addition, the average coefficient of Cr-Si-C-N coatings largely decreased compared with Cr(C,N) coatings.

*Keywords* : Microstructure, Mechanical property, Cr-Si-C-N, Hybrid coating system

## 1. 서 론

최근 수년 동안 자동차, 전자, 조선, 항공·우주 산업을 비롯한 다양한 제조업에 있어서 새로운 경질 코팅막 재료를 위한 산업분야는 매우 증가하고 있다. CrN<sub>x</sub> 코팅막은 다양한 코팅공정(DC magnetron sputtering, Unbalanced magnetron sputtering, Arc deposition)에 의하여 합성되어져 왔으며, 합성공정에 따른 코팅막의 미세구조 및 기계적 특성, 내마모 특성, 내산화 특성 및 내부식 특성에 관한 광범위한 연구가 이루어졌고 상용화 되었다<sup>1,3)</sup>. 최근에는 CrN<sub>x</sub> 코팅막에 Al, C, Ti, B 등을 첨가한 Cr-X-N 3성분계 코팅막의 연구가 활발히 진행되어, 내산

화, 내마모 및 기계적 특성의 향상에 대한 보고를 하고 있다<sup>4-8)</sup>. 그 중에서 3성분계 Cr-C-N 코팅막은 우수한 화학적, 열적 안정성과 20~25 GPa의 높은 경도값을 가지는 특성으로 인하여 표면부식성과 내마모성을 향상시키기 위한 다양한 공구와 금형에 적용 되어지고 있으며, 일반적으로 Cr-C-N 코팅막 특성은 Carbon과 Nitrogen의 조성에 크게 영향을 받는다고 보고되고 있다<sup>9,10)</sup>.

한편 최근 연구가 진행되고 있는 Cr-Si-N 코팅막은 나노복합체 특성으로 인하여 소위 Superhard라 불려질만한 약 35 GPa 이상의 고경도(superhardness)를 갖는 것으로 알려져 있으며, 고온 내산화성도 우수한 것으로 알려져 있다. 이러한 Cr-Si-N 코팅막의 고경도 특성은 미세한 CrN입자가 매우 얇은 비정질상에 분산된 나노복합체의 개념으로 설명되고

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

있으며, 비정질상인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 강한 구조적 유연성은 상계면들 사이의 격자 부정합(lattice mismatch)을 완화시키고 높은 결합에너지(cohesive energy)를 가지게 함으로써 결정립계 강화(grainboundary hardening)를 유발한다고 알려져 있다<sup>11-15</sup>).

본 연구의 목적은 높은 이온화율과 복잡한 형상의 모재에도 표면 도포성 및 균일성을 나타내는 아크이온플래이팅 기술과 스퍼터링 기술이 결합된 하이브리드 코팅 시스템(hybrid coating system)을 이용하여 Cr-C-N과 Cr-Si-N 코팅막의 강화기구를 복합적인 개념의 Cr-Si-C-N 코팅막을 설계, 합성하고, 얻어진 나노복합체의 Si 조성에 따른 미세구조, 결정성, 화학적 결합상태 및 기계적 특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Cr-Si-C-N 막의 합성

Cr-Si-C-N 코팅막은 WC-Co 모재 위에 Ar/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 혼합기체를 사용하여 AIP(arc ion plating) 방법과 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering) 방법을 결합시킨 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid coating system)을 이용하여 증착하였고, 하이브리드 코팅 시스템에 대한 장치 개략도는 이전의 연구들에서 묘사되었다<sup>16-18</sup>.

직경이 20 mm이고 두께가 3 mm인 disk 형태로 제작된 WC-Co를 모재로 사용하였고, 경면으로 연마 후 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정시켰으며, 증착 전 다시 bias -600 V로 32 Pa의 Ar 분위기에서 15분간 이온 세정(ion bombardment)을 시행하여 코팅막 형성을 위한 시편들을 전처리 하였다. Cr소스의 arc cathode gun과 Si소스의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되었고, 두 개의 gun 사이에 회전이 가능한 수직 시편 지지대(holder)를

설치하였다. Arc gun과 sputter gun으로부터 시편지대까지의 거리는 각각 350 mm와 250 mm이다. Ar(99.999%) 가스는 sputter타겟 근처로 직접 유입하였고, 메탄(99.999%)과 반응성 가스인 질소(99.999%)의 혼합된 가스는 시편지대 근처로 유입하였다. 본 하이브리드 코팅 시스템을 사용한 Cr-Si-C-N 박막 합성의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

### 2.2 Cr-Si-C-N 막의 물성 평가

코팅막의 두께와 표면 형태는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitach, S-4200)과 단차 두께 측정기( $\alpha$ -STEP)로 측정하였다. 코팅막내의 Cr, Si, C, N의 조성비는 전자 탐침 미량 분석기(electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정하였고, Cr-Si-C-N 코팅막의 결정성을 확인하기 위하여 CuK $\alpha$  선을 이용한 X-선 회절 분석을 실시하였다. Cr-Si-C-N 코팅막의 화학적 결합상태를 관찰하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250, KBSI)을 사용하였다. 코팅막내의 결정립 크기는 200 kV의 전계방출형 투과 전자현미경(field emission-transmission electron microscope: FE-TEM, JEOL, JEM-2010F)으로 직접 관찰하였고, 코팅막의 다른 구조적인 정보는 제한 시야 회절(selected area diffraction pattern: SADP)과 고분해능 투과 전자 현미경법(high-resolution transmission electron microscopy: HRTEM)을 이용하여 분석하였다.

코팅막의 미세경도는 Berkovich diamond indenter가 장착된 컴퓨터 제어 가능한 나노인덴테이션(nanoindentation, MTS, Nanoindentation II)을 사용하여 연속압입방식(continuous stiffness method: CSM)으로 깊이에 따라 측정하였다.

마찰과 마모특성을 관찰하기 위하여 전형적인 ball-on-disk를 사용하였다. 마모 시험은 1 N의 수직 하중과 0.2 m/s의 sliding speed로 행하여졌으며, 실험조건으로는 온도는 약 25°C, 습도(28~32%)에서 행하여 졌으며, Steel ball(직경 6.34 mm, 평균강도 700 H<sub>v0.2</sub>)을 상대재(counterpart material)로 사용되었다.

Table 1. Typical deposition conditions for Cr-Si-C-N films by hybrid coating system

Base pressure	9.33 × 10 <sup>-3</sup> Pa
Working pressure	6.67 × 10 <sup>-2</sup> Pa
Working gas ratio	CH <sub>4</sub> / N <sub>2</sub> = 25/45 sccm
Arc material	Cr (99.99%)
Sputter material	Si (99.99%)
Arc current	50 A
Sputter current	0~2.4 A
Substrate temperature	300°C
Rotational velocity of substrate	25 rpm
Typical deposition rate	2~2.4 μm/h

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cr 타겟에 가하는 전류를 고정(50A)시키고, Si 타겟에 가하는 DC sputter 전류를 변화시키며 합성시킨 Cr-Si-C-N 코팅막내의 Si의 함량과 Cr과 Si의 조성비의 변화를 나타낸다. Cr-Si-C-N 코팅막내의 Si의 함량은 DC sputter 전류를 0~2.4 A

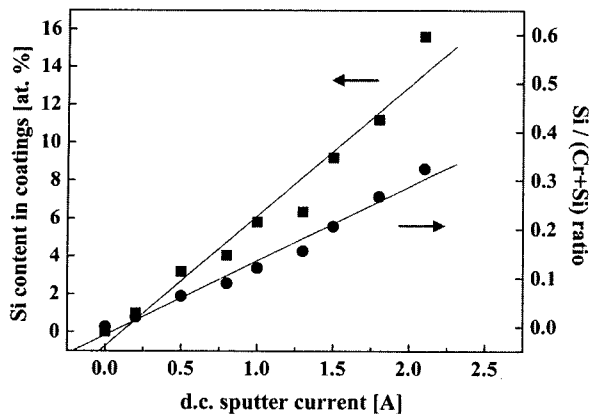


Fig. 1. Si content and Si/(Cr + Si) ratio in Cr-Si-C-N coatings as a function of d.c. sputter current to Si target at fixed Cr arc current of 50 A.

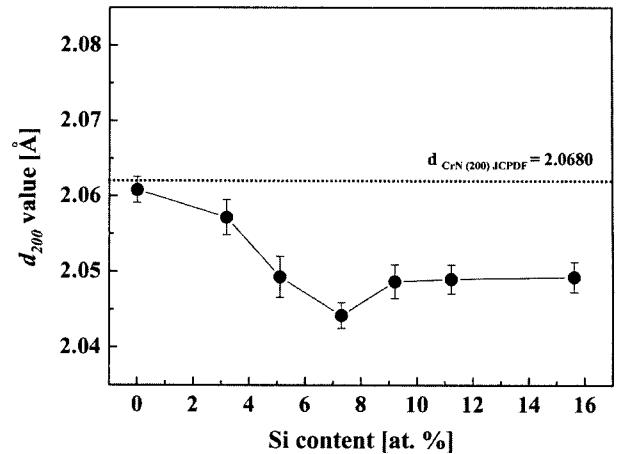


Fig. 3. Interplanar distance,  $d_{200}$ , of (200) crystal plane as a function of Si content.

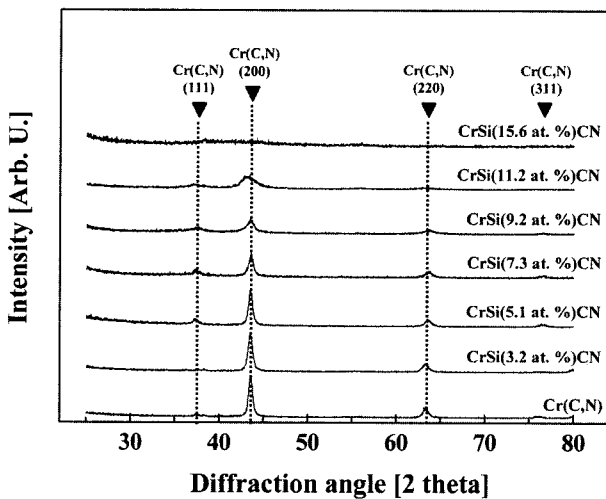


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cr(C,N) and Cr-Si-C-N coatings with various Si contents.

까지 변화함에 따라 0~15.6 at.%까지 증가를 보인 반면, 질소(nitrogen)와 탄소(carbon)의 함량은 그 변화의 정도가 완만하였다. 따라서, 본 하이브리드 코팅시스템을 이용 DC sputter 전류의 변화만으로 여러 가지 Cr-Si-C-N 코팅막내의 Si 함량의 제어가능성을 알 수 있다.

그림 2는 다양한 Si 함량에 따른 Cr(C,N) 코팅막과 Cr-Si-C-N 코팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. Cr-Si-C-N 코팅막의 회절 패턴은 CrN 결정에 C가 고용되어 있는 Cr(C,N) 결정이 (111), (200), (220), (311) 등의 다배향성으로 성장했음을 나타내고, 이러한 다배향성은 Cr(C,N) 코팅막에 대한 다른 연구보고들과 일치함을 보인다<sup>19-21</sup>. X-선 회절 패턴에서는 Cr<sub>2</sub>N, Cr, CrSi<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC 같은 결정상에 부합되는 XRD peak는 전혀 관측되지 않았다. 이러한 결과로부터 Si는 비정질상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 나 SiC로 존재한다는 것을 예측할 수 있었다. 그림 2

에서 Cr(C,N) 코팅막에 Si가 첨가될수록 피크 강도는 점차 감소하였고, Si 함량이 15.5 at.%일 때 피크의 존재는 확인할 수 없었다. 또한 피크들은 Si 함량이 증가함에 따라 퍼짐(broadening) 현상을 나타내었다. 일반적으로 XRD 피크의 퍼짐 현상은 결정격자 내에서 증가된 잔류응력<sup>19-21</sup> 또는 결정입자 크기의 감소<sup>14,25,26</sup> 때문에 일어난다고 알려져 있다.

그림 3은 XRD 회절 패턴으로부터 계산한 Si 함량에 따른 Cr-Si-N의 (200) 결정 면간 거리를 나타낸다. Cr(C,N)( $d = 2.0680 \text{ \AA}$ )에 Si가 첨가(6 at.%)됨에 따라 Cr-Si-C-N 결정의 면간 거리는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 이온 반경이 작은 Si가 결정내부의 일부 Cr과 치환되어 (Cr,Si)(C,N)의 치환형 고용체를 형성된 것임을 알 수 있다. 그러나 Si 함유량이 7.3 at.%에서는 최소 면간거리(2.0314 Å)를 가지는 고용한계점을 나타내었다. 그 이상의 첨가량에 대해서는 오히려 면간거리는 증가하여 면간거리 2.0541 Å 값으로 수렴 하였다. 그러나 모든 Cr-Si-C-N 면간거리는 Cr(C,N) 면간거리( $d = 2.0680 \text{ \AA}$ )에 비해 여전히 큰 경향을 보였다.

그림 4는 다양한 Si 함량을 가진 코팅막으로부터 Si의 전자결합에너지의 XPS spectra 및 피크분리를 통한 결과치를 보여준다. Si 함유량이 3.2 at.%일때 화학양론적 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiC의 결합에너지와 일치하는 전자결합에너지 피크가 각각 101.8 eV와 100.4 eV에서 나타나기 시작했으며 Si 함량이 증가함에 따라 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 피크 강도가 일정하게 증가하고, SiC의 피크강도는 감소하였으며, 전체적인 피크강도는 증가하였다. Cr-Si-C-N 코팅막내에 Si 함량이 증가함에 따라서 전체적인 Si 2p에 대응되는 에너지는 증가하였으며, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 대응하는 결합에너지는 증가하는 반면, SiC의 피크강도는 감소하는 경향을 보

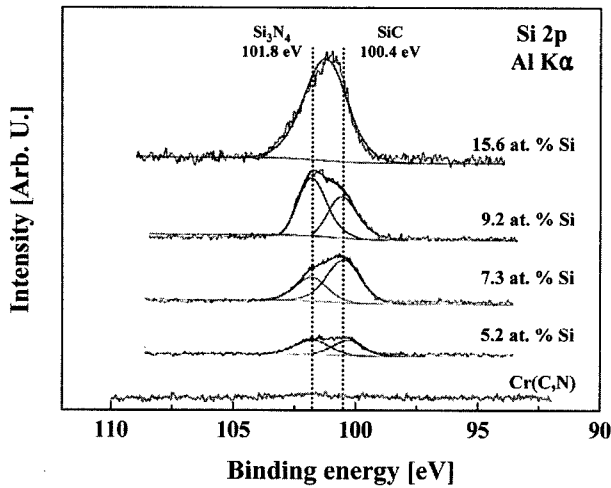


Fig. 4. High-resolution XPS spectra near the binding energy of Si 2p for Cr-Si-C-N coatings having various Si contents.

였다. 반면에 101.6 eV의 위치에서  $SiN_x$ 에 대응되는 peak는  $Si_3N_4$  결합에너지 영역인 101.8 eV와 유사해 구분할 수 없었다.

본 실험을 통해서 합성된 Cr-Si-C-N 코팅막의 미세구조를 이해하기 위하여, 9.2 at.%와 15.6 at.%의 Si 함량을 가지는 시편들을 고분해능 투과 전자현미경(HRTEM)으로 그 미세구조를 조사하였다. 그림 5는 각각 9.2 at.%와 15.6 at.%의 Si를 함유하는 Cr-Si-C-N 코팅막의 고분해능 TEM 사진과 전자회

절 패턴, 그리고 암시야상(dark field image)을 보여 준다. HRTEM 사진들과 회절패턴을 통하여 9.2 at.% Si 함량을 가지는 Cr-Si-C-N 코팅막의 미세구조는 결정상과 비정질상이 복합적으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한, Si 함량이 9.2 at.%인 경우는 수 나노미터 크기의 미세한 Cr(C,N) 결정이 비정질 기지(matrix)내에 비교적 균일하게 잘 분포되어 있는 나노복합체를 보이고 있다. 이러한 미세구조는 Veprek<sup>7)</sup>에 의해 증명된 것과 유사한 나노복합체 구조를 보인다. 15.6 at.%의 Si를 가지는 Cr-Si-C-N 코팅막은 비정질 기지에 의해 결정상이 거의 보이지 않는 형태를 가진 구조를 보인다.

XRD, XPS, HRTEM 분석들을 통하여 얻어 실험 결과와 함께 종합하면, 본 연구에서 합성된 Cr-Si-C-N 코팅막은 Si가 Cr(C,N) 코팅막에 첨가될수록 비정질  $Si_3N_4$ (약간의 비정질상의 SiC를 함유한)의 기지에 미세한 Cr(C,N) 결정체들이 분산되어 있는 나노복합체(nc-Cr(C,N)/a- $Si_3N_4$ )로 합성되었음을 알 수 있다.

그림 6은 CMS 미소압입(nanoindentation) 하중 방법에 의한 Si 함량에 따른 Cr-Si-C-N 코팅막의 micro-hardness와 Young's modulus를 보여준다. Cr-Si-C-N 코팅막의 경도와 탄성계수 값은 Si 함량이 증가함에 따라 증가하고, Si 함량 9.2 at.%일 때 경도와 탄성계수는 각각 43 GPa과 890 GPa의 최고

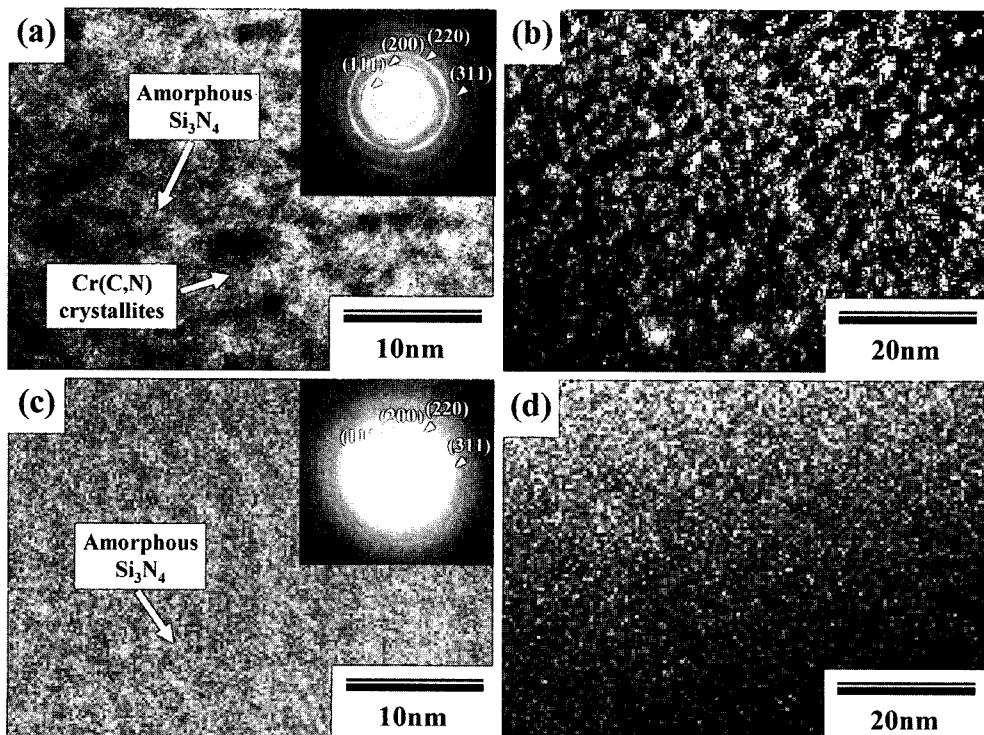


Fig. 5. Cross-sectional HRTEM images, electron diffraction patterns, and dark-field TEM images for Cr-Si(9.2 at.%) C-N (a, b) and Cr-Si(15.6 at.%) C-N (c, d) coatings.

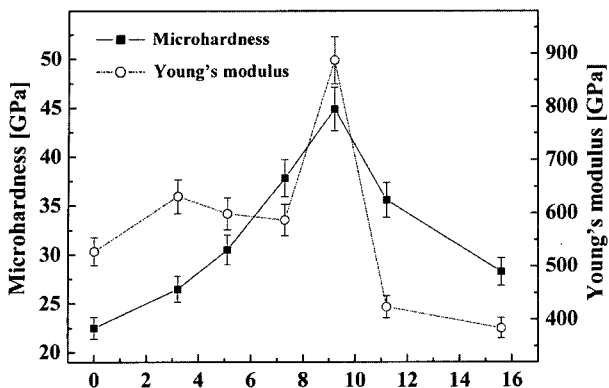


Fig. 6. The microhardness and Young's modulus of Cr-Si-C-N coatings with Si content.

값을 보였다. 그러나 Si 함량이 9.2 at.% 이상으로 증가하면 경도와 탄성계수 값은 다시 감소하는 경향을 보였다. Cr(C,N) 코팅막에 Si가 첨가됨에 따라 경도와 탄성계수가 증가하는 이유는 다배향성의 미세한 Cr(C,N) 결정립들의 균일한 분포, 비정질상인  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 에 의한 강한 결합에너지(cohesive energy)와 Cr(C,N) 결정상 사이로 비정질상인  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 의 침투에 의한 결정립 크기의 미세화에 따른 결정립계 강화로 설명할 수 있다. 9.2 at.%의 Si를 함유하는 Cr-Si-C-N 코팅막의 Cr(C,N) 결정상이 나노 크기로 미세화되고, 비정질상의  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 가 기지내에 균일하게 분포하기 때문에 43 GPa의 높은 경도값을 가진다. 그러나, 코팅막내에서 Si 함량이 더욱 더 증가하면 경도와 탄성계수 값은 오히려 감소하는데, 그러한 이유는 비정질상의  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  층이 상대적으로 두꺼워져 비정질상의 성질에 의한 영향을 크게 받게 되기 때문으로 추정된다.

그림 7은 Cr(C,N), Cr-Si(9.2 at.%) -C-N, Cr-Si

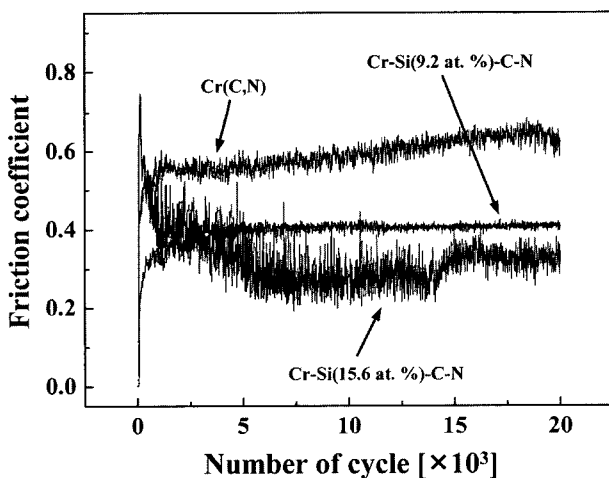


Fig. 7. The average friction coefficients of the Cr(C,N), Cr-Si(9.2 at.%) -C-N, and Cr-Si(15.6 at.%) -C-N coatings against a steel ball.

(15.6 at.%) -C-N 코팅막들의 평균마찰계수 값을 보여준다. 코팅막내에 Si 함량이 증가함에 따라 평균 마찰계수 값이 현저하게 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 실험 결과는 코팅막내의 비정질상  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 가 반응하여  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_2$ 와 같은 자기 윤활막(self-lubricating layers)을 형성하여 마찰계수를 감소시켰기 때문이다<sup>27)</sup>.

## 4. 결 론

본 연구에서는 AIP와 sputtering 방법을 결합시킨 하이브리드 코팅시스템으로 WC-Co 모재위에 Si 함량을 변화시킨 Cr-Si-C-N 코팅막을 증착하였다. XRD, XPS, HRTEM 등의 분석 결과로부터, 4성분계 Cr-Si-C-N 코팅막은 고용체 나노크기의 Cr(C,N) 결정상과 비정질상  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 의 나노복합체로 이루어 졌음을 알 수 있었다. 이는 Cr(C,N) 코팅막에 첨가된 Si는 결정립 주위에서 비정질상( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ )으로 존재하였다. Si 함량이 9.2 at.% 정도일 때 최고 경도 값을 보였으며, 미세구조는 나노크기의 Cr(C,N) 결정상과 비정질상의  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 로 이루어진 나노 복합체임을 보였다. 게다가, Cr-Si-C-N 코팅막의 평균 마찰계수는 Si 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 거동은 비정질상의 증가로 인한 부드러운 표면과  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Si}(\text{OH})_2$ 와 같은 자기윤활막의 형성에 의해 설명된다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받은 국가지정연구실사업(NRL)과 부산대학교 연구보조비(4년과제)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. T. Kacsich, K.-P. Lieb, *Thin Solid Films*, 245 (1994) 4-6.
2. S. Luridiana, A. Miotello, *Thin Solid Films*, 290-291 (1996) 289-293.
3. F. Esaka, K. Furuya, *J. Vac. Sci. Technol.*, A15(5) (1997) 2521-2528.
4. D. H. Jung, J. H. Joo, *Surf. Coat. Technol.*, 169-170 (2003) 424-427.
5. J. J. Nainapampil, J. S. Zabinski, A. Korenyi-Both, *Thin Solid Films*, 333 (1998) 88-94.
6. S. Ulrich, S. Sattel, *Thin Solid Films*, 437 (2003) 164-169.

7. J. Vetter, E. Lugschider, S. S. Guerreiro, Surf. Coat. Technol., 98 (1998) 1233-1239.
8. B. Rother, H. Kappell, Surf. Coat. Technol., 96 (1997) 163-168.
9. J. Almer, M. Oden, G. Hakansson, Thin Solid Films, 385 (2001) 190-197.
10. S. H. Yao, Y. L. Su, Wear, 212 (1997) 85-94.
11. E. Martinez, R. Sanjines, O. Banakh, F. Levy, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 332-336.
12. K. H. Kim, S. R. Choi, S. Y. Yoon, Surf. Coat. Technol., 298 (2002) 243-248.
13. J. B. Choi, K. Cho, M. H. Lee, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 365-370.
14. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, Li Schzhi, J. Dian, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 394-401.
15. S. Veprek, S. Peiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64-71.
16. S. R. Choi, I.-W. Park, S.H. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 371-376.
17. I.-W. Park, S. R. Choi, M.-H. Lee, K. H. Kim, J. Vac. Sci. Technol., A21(4) (2003) 895-899.
18. S. R. Choi, I.-W. Park, J. H. Park, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., 179 (2004) 89-94.
19. George Levi, Wane D. Kaplan, Menachem Bamerger, Materials Letters, 35 (1998) 344-350.
20. A. Larsson, S. Ruppil, Thin Solid Films, 402 (2002) 203-210.
21. J. H. Hsieh, W. Wu, C. Li, C. H. Yu, B. H. Tan, Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 233-237.
22. S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, L. A. Rocha, J. Gome, E. Alves, Thin Solid Films, 398-399 (2001) 391-396.
23. Y. Tanka, N. Ichimiya, Y. Onishi, Y. Yamada, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 215-221.
24. E.-A. Lee, K. H. Kim, Thin Solid Films, 420-421 (2002) 371-376.
25. S. Veprek, Surf. Coat. Technol., 97 (1997) 15-22.
26. W. J. Meng, X. D. Zhang, B. Shi *et al.*, Surf. Coat. Technol., 163-164 (2003) 251-259.
27. J. Takadoun, H. Houmid-Benni, D. Mairey, J. Eur. Ceam. Soc., 18 (1998) 553-556.