



CFUBMS를 이용한 ZrCrAlN 나노복합 박막의 구조와 기계적 특성

김연준*, 이호영, 신경식, 정우성, 한전건

성균관대학교 신소재공학과, 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

Structure and Mechanical Characteristics of ZrCrAlN Nanocomposite Thin Films by CFUBMS

Youn J. Kim*, Ho Y. Lee, Kyung S. Shin, Woo S. Jung, Jeon G. Han

Department of Advanced Materials Engineering, SungKyunKwan University Suwon 440-746, Korea
 Center for Advanced Plasma Surface Technology

(Received 5 July 2005 ; accepted 22 September 2005)

Abstract

The quaternary ZrCrAlN nanocomposite thin films are synthesized by Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering (CFUBMS). Microstructure and mechanical properties of ZrCrAlN nanocomposite thin films are studied. Grain refinement of ZrCrAlN nanocomposite thin film is occurred by controlling N_2 partial pressure. Maximum hardness value according to the various N_2 partial pressures is obtained at 45 GPa. It is also conformed that critical value of the grain size (d) needs to achieve the maximum hardness.

Keywords : ZrCrAlN, Nanocomposite, CFUBMS

1. 서 론

기계 산업의 발달과 더불어 가공속도증가, 생산성 향상 및 고정밀도화에 따른 절삭공구의 성능향상 요구가 점점 증가되고 있으며, 이에 따른 가공 온도 상승에 의해 고속도강 공구의 고온 산화마모가 심각하게 대두되고 있다. 현재 산업현장에서 가장 널리 사용되고 있는 TiN은 25 GPa 정도의 경도를 갖추고 있으나, 고속 도구에 적용 시 한계를 지니고 있다. 이를 극복하기 위하여 초고경도 특성을 지니는 TiAlN, TiAlN/CrN, CrAlN, CrAlN/CrN, ZrAlN, ZrAlN/CrN 등의 여러 가지 화합물에 대한 다중상 박막 (multi-phase), 나노복합 박막 (nanocomposite), 초격자 박막 (superlattice)에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다¹⁻⁶⁾. 따라서 본 연구에서는 Closed Field Unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS)을 이용하여 초고경도 ZrCrAlN의 나노

복합 박막 (nanocomposite)을 합성하고자 하였다. 그리고 질소의 분압에 따른 박막의 미세구조와 기계적 성질간의 상관관계에 대하여 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막 증착

본 연구에서 ZrCrAlN 나노복합 박막은 CFUBMS (Closed Field Unbalanced magnetron sputtering)을 이용하여 Si wafer (100)위에 200 °C에서 증착하였다. 본 연구에서 사용한 증착 장치의 개략적인 구조를 그림 1에 나타내었다. 타겟은 ZrAl (90:10 at. %, 4 inch) 합금과 Cr (99.999%, 100 mm)을 사용하였다. 또한, 합성된 ZrCrAlN 나노복합 박막의 밀착력을 향상시키기 위하여 Cr을 inter-layer로 증착하였으며, ZrAlN/CrN multi-layer를 형성시키지 않기 위해서 45 rpm의 빠른 속도로 jig를 회전시켜 증착하였다. 타겟으로부터 기판까지의 거리를 100 mm로 고정하고 바이어스 전압은 -100 V로 유지하였다.

*Corresponding author. E-mail : tennis0828@skku.edu

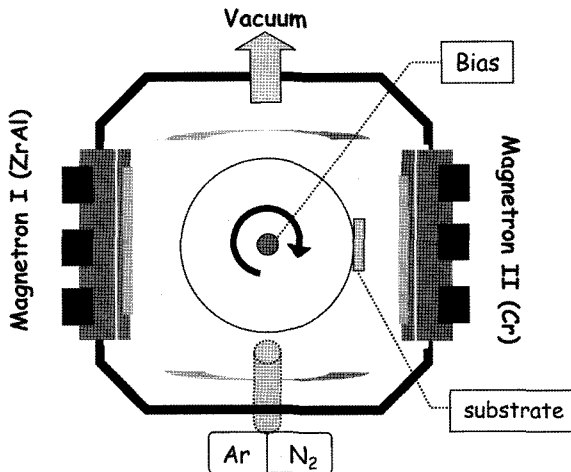


Fig. 1. Schematic diagram of CFUBMS.

Table 1. Deposition condition of ZrCrAlN nanocomposite films

| Deposition parameter | Condition |
|---------------------------------------|--|
| Base pressure | 3×10^{-2} mTorr |
| Ar pressure | 1 mTorr |
| Total working pressure | 1.5 mTorr~4 mTorr |
| Target power density | Cr : 20 W/cm ² ZrAl : 6.46 W/cm ² |
| Jig rotation speed | 45 rpm |
| Distance between substrate and target | 100 mm |
| Substrate bias | -100 V |
| Interlayer | Cr (-400 V) |
| Substrate | Si (100) |

ZrCrAlN 나노복합 박막은 고순도 Ar가스와 N₂의 혼합가스를 Ar의 분압은 고정하고 N₂의 분압을 변화시켜 Closed Field Unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS)을 이용하여 증착 하였으며, 기판은 아세톤과 알코올로 초음파 세척을 하였다. 박막의 두께는 1 μm로 고정하였다. 상세한 증착 조건은 표 1에 제시하였다.

2.2 박막 분석

증착된 박막의 결정 구조와 화합물 형성거동 분석을 위해서 XRD, SEM, XTEM 분석을 하였고, 표면조도 분석은 AFM분석, 그리고 ZrCrAlN 나노복합 박막의 미세경도값을 30 mN의 하중을 이용한 nano-indentation장비 (nano-indenter II, MTS instrument Co.)를 이용해서 측정하였다. 결정 크기는 Sherrer 식⁷⁾에 의해 구하였고, 결정 크기 (d), H와 E값을 이용하여 박막 응력, 소성변형에 대한 저항 값과 파괴인성을 구하여 그 상관 관계를 알아보려고 하였다.

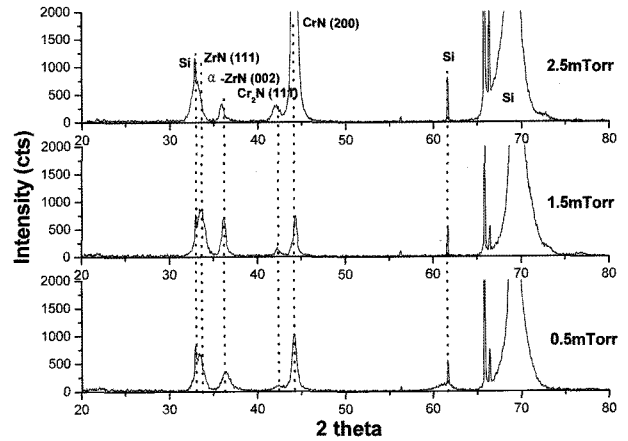


Fig. 2. XRD pattern of ZrCrAlN nanocomposite films.

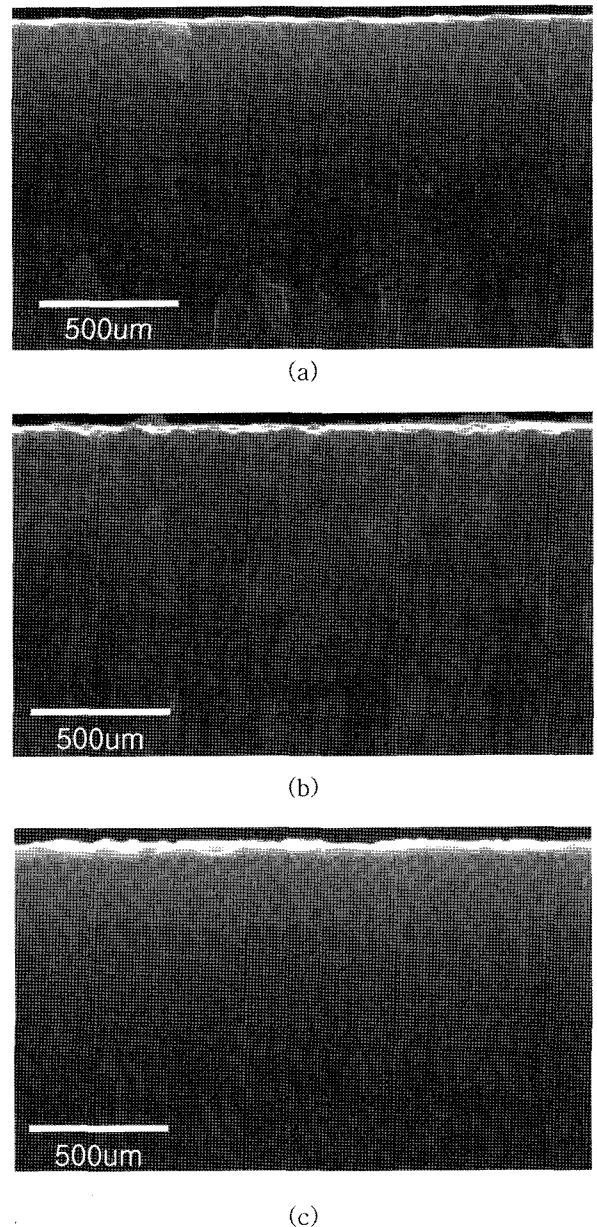


Fig. 3. Cross sectional SEM images of the ZrCrAlN nanocomposite films: (a) 0.5 mTorr, (b) 1.5 mTorr, (c) 2.5 mTorr.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

ZrCrAlN 나노복합 박막의 X-ray회절 분석을 그림 2에 도시하였다. ZrCrAlN 나노복합 박막은 CrN (200)으로 주 성장함을 관찰하였다. N₂ 분압이 증가함에 따라 CrN (200)의 peak이 강해지는 경향이 있다. 이 결과는 결정화 비율이 높아지는 것을 의미한다. 그리고 결정 크기를 Scherrer 식을 이용하여 XRD peak으로부터 계산하여 2.8 nm에서 3.3 nm임을 확인하였다.

ZrCrAlN 나노복합 박막의 SEM사진을 그림 3에 보여주고 있다. ZrCrAlN 나노복합 박막에서 전형적인 주상정 구조를 관찰하였다. 특히 N₂ 분압이 2.5 mTorr에 도달하면 보다 조밀한 주상정 구조와 깨끗한 단면사진을 관찰할 수 있었다. 이는 XRD데이터에서 결정화 비율이 높아지는 것으로 확인할 수 있었다.

TEM을 이용하여 다른 N₂분압에 따른 ZrCrAlN 나노복합 박막의 미세구조를 그림 4, 5에 나타내었다. TEM의 electron 에너지와 회절 전압은 300 kV로 고정하였다. 나노복합물들이 박막 안에 무작위로 퍼져있는 것을 그림 4에서 관찰하였다. 또한 N₂

분압이 증가함에 따라 나노복합물의 크기가 증가함을 그림 5를 통해 관찰하였다.

N₂ 분압의 증가에 따른 ZrCrAlN 나노복합 박막의 AFM 사진을 그림 6에 도시하였다. 그 결과 박막의 rms roughness는 N₂ 분압의 증가에 따라 5.5 nm에서 8.5 nm까지 증가하였다. 이는 N₂ 분압이 증가함에 따라서 XRD데이터를 통해 확인된 결정화 비율의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

3.2 기계적 특성 분석

ZrCrAlN 나노복합 박막의 microhardness는 nano-indenter를 이용하여 측정하였다. 다양한 N₂ 분압에 따라 성장한 ZrCrAlN 나노복합 박막의 미세경도값을 그림 7에 나타내었다. ZrCrAlN 나노복합 박막의 미세경도값은 30~45 GPa로 측정되었다. 특히 N₂ 분압이 2.5 mTorr일 때 박막의 최대 경도 45 GPa의 값을 얻을 수 있었다.

낮은 Young's modulus (i.e. enhanced elasticity)와 높은 경도값을 가지는 코팅 재료들은 많은 기계적 성능을 요구하는 곳에 유용하다^{8,13-18}. 경도값 하나로는 코팅의 기계적 성질을 나타내는데 미비하기 때문에 대신 H/E 또는 H/E*비를 사용한다. 예를 들어 항복압력 (P_y, 소성변형에 대한 저항)¹⁷과 파괴인

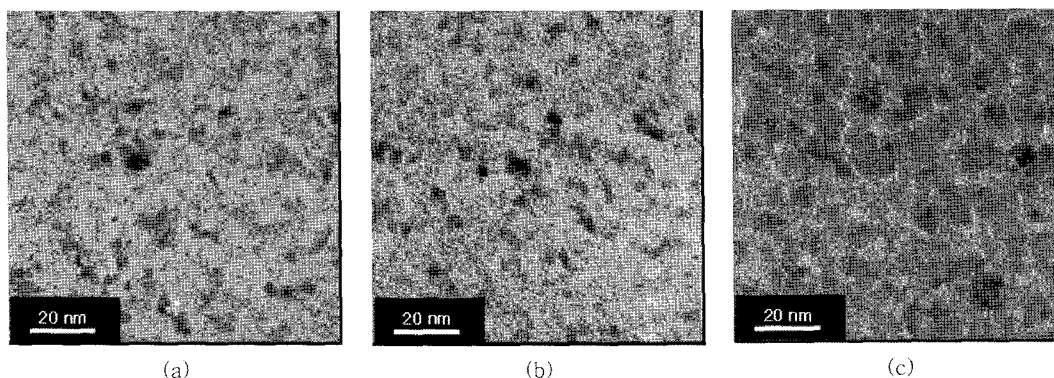


Fig. 4. Plain view TEM images of ZrCrAlN nanocomposite films: (a) 0.5 mTorr, (b) 1.5 mTorr, (c) 2.5 mTorr.

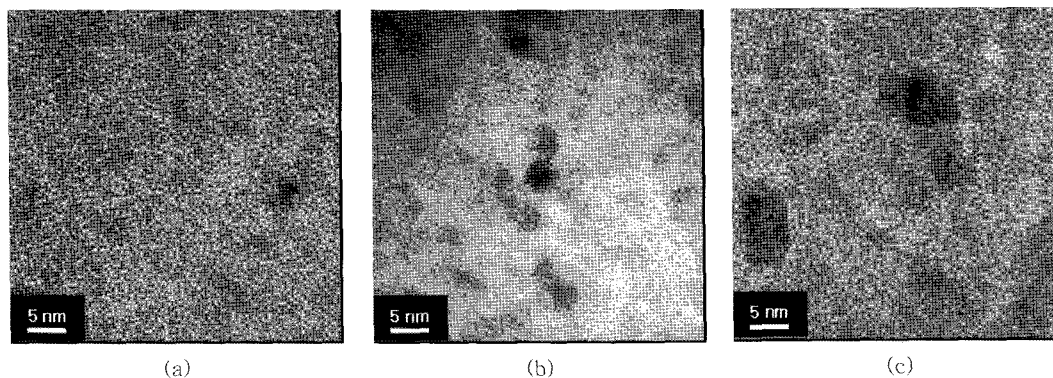


Fig. 5. Plain view HRTEM images of ZrCrAlN nanocomposite films: (a) 0.5 mTorr, (b) 1.5 mTorr, (c) 2.5 mTorr.

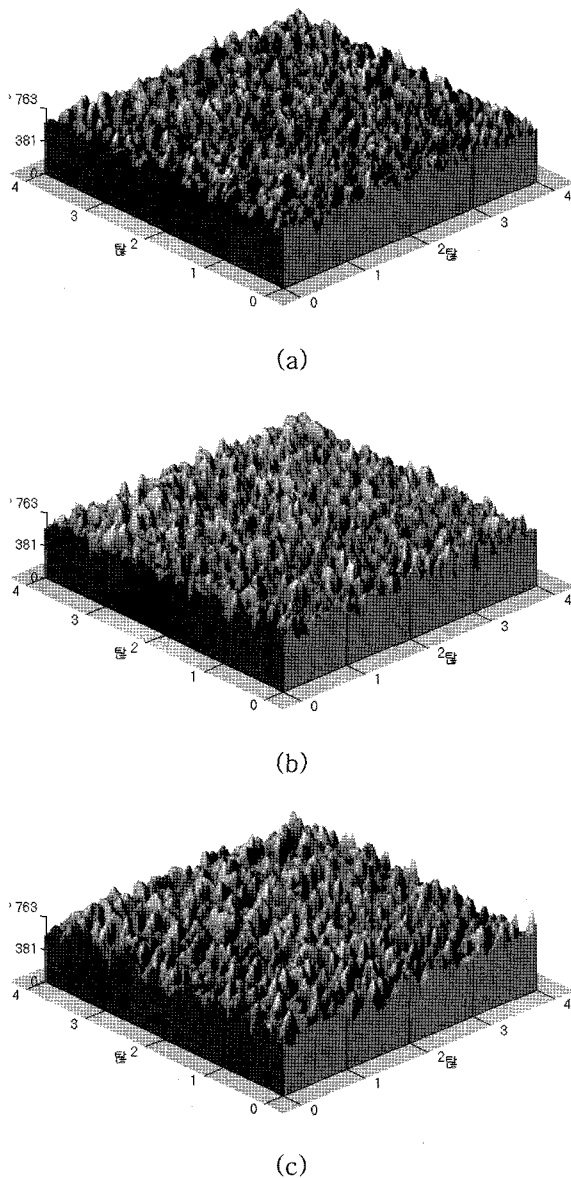


Fig. 6. AFM images of ZrCrAlN nanocomposite films: (a) 0.5 mTorr, (b) 1.5 mTorr, (c) 2.5 mTorr.

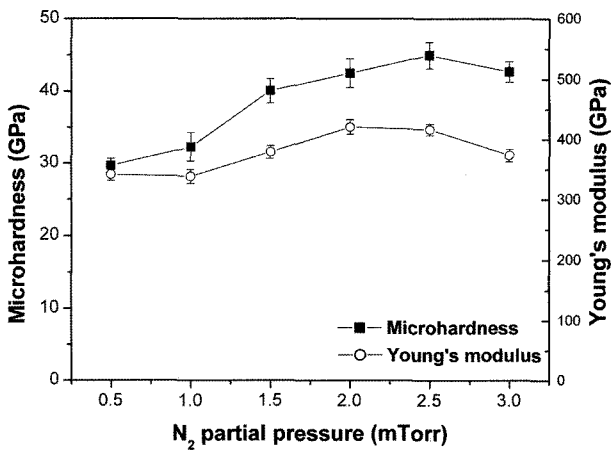


Fig. 7. Microhardness of ZrCrAlN nanocomposite films with various N₂ pressure.

성(G_c)¹⁸⁾은 측정된 경도값과 Young's modulus의 값으로 계산할 수 있다.

$$P_y \propto H^3/E^2$$

$$G_c = \sigma_c^2 (\pi a_c/E)$$

G_c 값은 임계변형 에너지 분해 비율, σ_c 는 파괴에 대한 임계응력 그리고 a_c 는 임계균열 크기이다. 위와 같은 식을 이용하면 G_c 값은 경도값 (i.e. 파괴에 대한 높은 임계응력)이 커질수록 Young's modulus가 낮을수록 증가한다. 본 연구에서 G_c 식은 Hall-Petch 식¹⁹⁾를 사용하여 변형하였다. 변형 식은 다음과 같다.

$$G_c \propto 1/(d \cdot E)$$

d 는 결정 크기다. 결국 G_c 는 d 와 E 의 복합적인 상호간의 값으로 나타내는 비율이다.

그림 8, 9는 본 연구에서 증착한 박막들의 경도

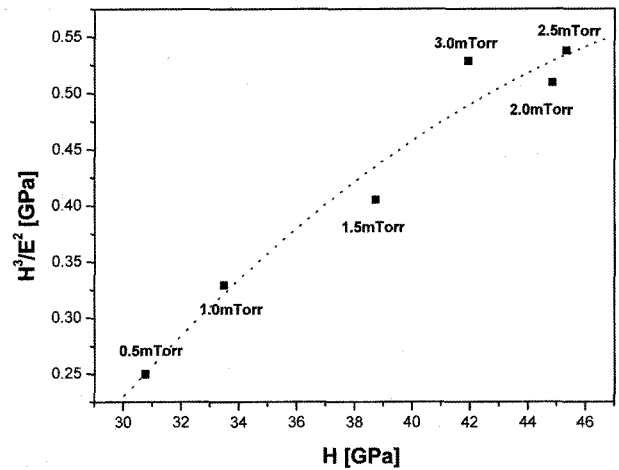


Fig. 8. H^3/E^2 of ZrCrAlN nanocomposite films with various N₂ press.

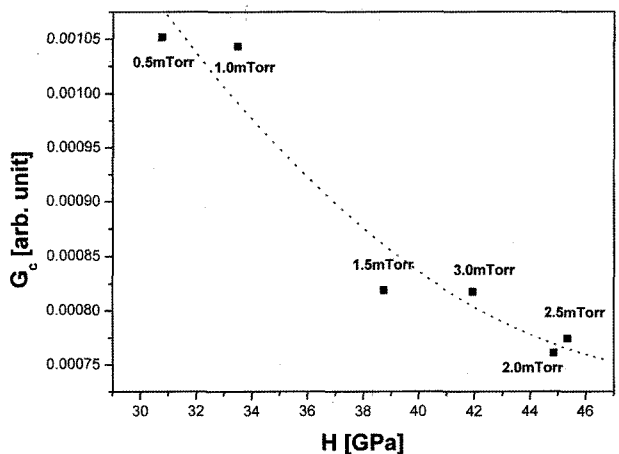


Fig. 9. G_c of ZrCrAlN nanocomposite films with various N₂ pressure.

에 따라 H^3/E^2 와 G_c 값을 함수를 나타내는 그림이다^{8,16}. H^3/E^2 의 경우는 결정 크기가 임계 점에 도달할 때까지 증가한다. 따라서, 소성변형에 대한 저항 값은 큰 경도값과 결정 크기가 작을 때 증가한다고 말할 수 있다. 그러나 G_c 은 큰 경도값과 작은 결정 크기에 따라 감소하게 된다. 이와 같은 두 결과를 아래에 일반화 하였다.

- 경도값이 크거나 결정 크기가 작을 때 H^3/E^2 는 증가한다.

- 소성변형이 발행한 후 G_c 는 경도값이 크거나 결정 크기가 작을 때 감소한다.

따라서 박막의 성능은 d , H , E 의 복합적인 관계를 통해 얻어진 H^3/E^2 와 G_c 값을 토대로 결정해야 한다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 CFUBMS를 이용하여 사원계 ZrCrAlN 나노복합 박막을 다양한 N_2 분압에서 합성하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) ZrCrAlN 나노복합 박막의 미세구조는 N_2 분압에 의존한다. ZrCrAlN 나노복합 박막의 주 결정성장 방향은 CrN (200)이다. 특히, N_2 분압의 증가에 따라 CrN (200) peak의 강도가 높아지는 것을 확인하였다. 이는 결정화 비율이 높아지는 것을 의미하며, SEM사진의 조밀한 주상정 관찰과 AFM데이터에서 표면조도가 증가로서 확인할 수 있었다. TEM사진에서 나노복합물들이 박막 안에 무작위로 배열되어 있는 것을 확인하였고, N_2 분압의 증가에 따라 나노복합물들의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

2) ZrCrAlN 나노복합 박막의 미세경도는 30~45 GPa의 범위를 가지고 측정되었다. ZrCrAlN 나노복합 박막은 2.5 mTorr의 N_2 분압에서 최고의 경도값을 얻을 수 있었다. 소성변형에 대한 저항 값 (H^3/E^2)은 경도값이 크고 결정 크기가 작을수록 증가하였다. 그러나 파괴인성(G_c)은 경도값이 작고 결정 크기가 클수록 증가하였다. 따라서 소성변형에 대한 저항 값 (H^3/E^2)과 파괴인성 (G_c) 모두 좋은 값을 갖기 위해서는 결정 크기의 임계 값, 경도, E 의 복

합적인 관계를 통해 결정해야 한다.

사 사

The authors are grateful for the financial support provided by the Korea Science and Engineering Foundation through the Center for Advanced Plasma Surface Technology (CAPST) at SungKyunKwan University.

참고문헌

1. S. Veprek, J. Vac. Sci Technol., A17(5) (1999) 2401.
2. J. Mulsil, Surf. Coat. Technol., 125 (2000) 322.
3. J. Mulsil, H. Rub, Thin Solid Films, 365 (2000) 104.
4. D. M. Gruen, MRS. Bull., 23 (1998) 32.
5. T. Cscelle, A. Barimani, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712.
6. H. Ehrhardt, Surf. Coat. Technol., 74/75 (1995).
7. C. E. Krill *et al.* in "Handbook of Nanostructured Materials and Nanoscience", 2 (2000) 155.
8. J. Musil, Surf. & Coat. Technol., 125 (2000) 322
9. A. Leyland, Wear 246 (2000) 1.
10. S. Veprek *et al.*, Surf. & Coat. Technol., 108-109 (1998) 138.
11. A. Mattew, The Value of Deposition Processes for Industrial Tools, Proceedings of the 1st Conference on materials Engineering, Institution of Metallurgists, (1984) 175.
12. J. Musil, Surf. & Coat. Technol., 154 (2002) 304.
13. G. M. Pharr, Mater. Sci. Eng. A253 (1-2) (1998) 151.
14. H. K. Tnshoff, Int. J. Mach. Tools Manufact, 38(5-6) 469.
15. H. K. Tnshoff, Surf. & Coat. Technol., 93 (1997) 88.
16. E. Lugscheider, Surf. & Coat. Technol., 112 (1999) 146.
17. H. Ehrhardt, Surf. & Coat. Technol., 74-75 (1995) 29.
18. P. Rogl, J. C. Schuster, Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems, ASM international, Metals Park, OH (1992).
19. R. W. Hertzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 3rd ed., Wiley, New York, (1989).