

질소이온주입에 의한 알루미늄의 표면개질특성

강혁진*, 안성훈#, 이재상**, 이재형**, 김경균***

Surface Modification of Aluminum by Nitrogen Ion Implantation

Hyuk Jin Kang *, Sung Hoon Ahn #, Jae-Sang Lee **, Jae Hyung Lee **, Kyong Gun Kim ***

ABSTRACT

The research on surface modification technology has been advanced to improve the properties of engineering materials. Ion implantation is a novel surface modification technology to enhance the mechanical, chemical and electrical properties of substrate's surface using accelerated ions. In this research, nitrogen ions were implanted into aluminum substrates which would be used for mold of rubber materials. The composition of nitrogen ion implanted aluminum alloy and nitrogen ion distribution profile were analyzed by Auger Electron Spectroscopy (AES). To analyze the modified surface, properties such as hardness, friction coefficient, wear resistance, contact angle, and surface roughness were measured. Hardness of ion implanted specimens was higher than that of untreated specimens. Friction coefficient was reduced, and wear resistance was improved. From the experimental results, it can be expected that ion implantation of nitrogen enhances the surface properties of aluminum mold.

Key Words : Ion implantation (이온주입), Surface modification (표면개질), Surface properties (표면물성), Aluminum mold (알루미늄 금형)

기호설명

x = depth of ion implantation along the direction of insert

R_p = range of ion distribution

ΔR_p = root mean square deviation

N_p = maximum impurity concentration

I = current of ion beam

t = ion implantation time

A_i = cross sectional area of ion beam

d = average value of indentation pit length

θ = angle between facing planes of pit

F = normal force applied during indentation

1. 서론

현대 산업에서 기계류 부품의 고기능성이 요구됨에 따라 재료 개질에 대한 연구는 재료 자체

*** 접수일: 2005 년 1 월 25 일; 게재승인일: 2005 년 10 월 7 일

* 서울대학교 기계항공공학부 대학원

교신저자: 서울대학교 기계항공공학부

E-mail ahnsh@snu.ac.kr Tel. (02) 880-7110

** 한국원자력연구소 양성자 가속기 사업단

*** ㈜ 에이빙

의 성질과 함께 재료의 표면 성질들 (surface properties)을 개선하는 방향으로 진행되고 있다. 이러한 재료 표면의 성질 개선은 표면개질이라는 방법을 통해 이루어지고 있다¹.

표면개질 (surface modification)이란 재료 표면의 수 μm 이내에서 여러 공정을 통해 표면에서의 성질을 바꾸어 원하는 표면특성을 얻는 방법으로 크게 두 분야로 나눌 수 있다. (1) 전기장을 이용하여 높은 에너지를 가한 이온입자들을 재료표면에 조사하여 표면의 구조나 조성을 바꾸는 이온 주입 (ion implantation) 또는 이온 조사 (ion irradiation)방법 (2) 재료를 보완할 수 있는 다른 성질을 갖는 물질을 박막 (thin film)이나 후막 (thick film)의 형태로 코팅하는 방법이 있다. 그 중 이온주입기술은 반도체 공정에서 불순물을 주입하는 수단으로 이용되는 기술로 최근 금속 재료의 실용적인 개선이 많이 보고되고 있다^{2,3}. 특히 질소이온주입 기술을 공구강 소재에 적용하면 표면특성의 향상으로 인하여 공구의 수명이 향상된다고 알려져 있다^{3,4}.

본 연구에서는 고무(rubber) 및 고분자 물질 (polymer)의 금형으로 널리 쓰이는 알루미늄 합금 재료(AC7A)의 기능성 향상을 위해 재료 표면에 이온 주입 (ion implantation) 기술을 적용하여 표면개질 효과를 분석하였다. 알루미늄은 가볍고 가공이 쉬우며 경제성이 높고 열전도도가 우수한 반면, 경도와 내마모도가 낮고 표면에서 유체와의 접촉에너지가 높아 유동성이 좋지 못하다⁵. 이러한 문제점을 극복하기 위해 질소이온을 주입하여 표면개질을 시도하였다.

알루미늄 합금 재료에 주입된 질소이온의 분포를 측정하기 위해 Auger electron spectroscopy (AES) 분석을 수행하였다. 그리고 알루미늄 금형 재료에 여러 조건의 질소이온주입 처리를 하였을 때 시편 표면의 개질 효과가 각각 어떻게 나타나는지 알아보기 위해 시편의 특성을 나타낼 수 있는 몇가지 주요한 물성치를 선정하여 측정하였다. 표면의 기계적 특성에 대한 실험으로 시편의 경도 변화를 측정하였고, 시편의 표면에서 특정유체와의 친수성 (Hydrophilic property)을 알아보기 위해 접촉각을 측정하였다. 또한 표면조도 (surface roughness)와 마찰계수 (friction coefficient), 내마모도 (wear resistance)를 측정하여 이온주입이 재료의 표면특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 이온주입 (Ion implantaion)

이온주입기술은 진공 챔버 (vacuum chamber)내에 있는 이온 소스에서 플라즈마 (plasma)에 의해 이온화된 원소의 질량을 선별하여 원하는 이온만을 가속하여 이온빔 (ion beam)을 만든 후, 만들어진 이온빔을 대상재료에 주사하여 이온을 주입하는 기술이다⁴. 주입되는 이온들은 보통 수십~수백 keV의 에너지를 가지고 재료의 표면에 충돌하며, 충돌된 이온들은 보통 표면에 증착 (deposition)되거나 수~수백 나노미터(nm)의 깊이로 침투된다. 인가된 전압이 0.5 keV 이하일 때는 이온은 표면에 증착되며 0.5~1 keV 일 때는 sputtering 이 일어난다. 1~100keV의 높은 에너지를 가할 경우, 이온은 재료 표면에서 수~수백 나노미터(nm)의 깊이로 주입된다. 이러한 이온주입 깊이는 일반적으로 Fig. 1과 같은 가우스 분포 (Gaussian distribution)를 따른다. 이러한 이온의 분포는 식 (1)에 의해서 근사적으로 설명할 수 있다⁶.

$$N(x) = N_p \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (1)$$

여기서 최대 불순물 농도 N_p 는 식 (2)와 같이 표현된다⁶.

$$N_p = 3 \times 10^{14} \frac{It}{A_1 \Delta R_p^2} \quad (2)$$

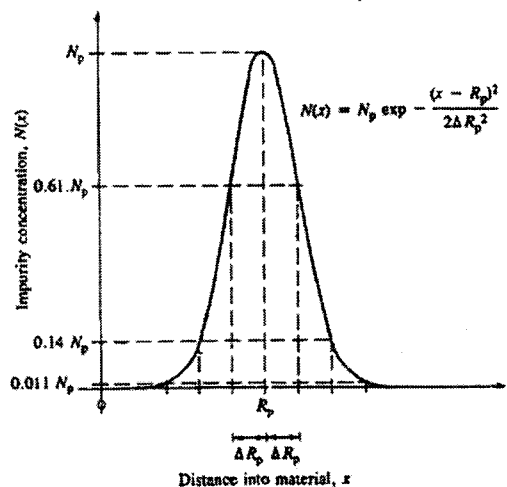


Fig.1 The typical distribution of implanted ions in a substrate

3. 실험

Table 1 은 본 실험에 사용된 알루미늄 합금의 조성을 나타낸다. 표면 특성을 측정하기 위한 실험에 다음과 같은 조건으로 이온 주입하여 세 개의 시편을 제작하였다.

- (1) 이온 주입 처리하지 않은 시편
- (2) 80keV 에서 2×10^{17} atoms/cm² 의 조사량으로 질소이온 주입된 시편
- (3) 80keV 에서 5×10^{17} atoms/cm² 의 조사량으로 질소이온 주입된 시편

각각의 시편은 실제 금형의 표면상태와 동일한 조건에서 실험하기 위해 샌드 블라스트 (sand blast) 처리하여 R_a 가 약 2.7 μ m로 높은 표면조도를 갖게 하였다. 질소이온주입실험은 한국원자력연구소 (KAERI)의 gaseous ion implanter 장비로 상온에서 전류밀도 14 μ A/cm² 의 조건을 유지하며 N⁺ 이온과 N₂⁺ 이온을 각각 50%의 비율로 혼합하여 각각 1 시간씩 시편에 주입하였다. 이때 사용된 이온빔은 연속형이고 빔 직경은 10cm 였고, 이온 주입이 이루어진 챔버 내의 압력은 2.7×10^{-5} Torr 로 유지되었다.

Table 1 Composition of the untreated aluminum alloy (AC7A) specimen (%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
0.2	0.3	0.1	0.6	5.5	0.2	0.2	balance

3.1 표면조도 측정

질소이온주입에 의한 표면조도의 개선에 대한 연구결과는 이미 발표되었으나, 이는 R_a 값이 수십 nm로 폴리싱 된 시편에 국한된 결과였다⁷. 따라서 실제 금형의 표면조도와 동일한 조건을 갖는 시편에 질소이온을 주입한 후 표면조도의 변화를 알아보기 위해 광학식·비접촉식 표면조도기 (Accura 1500F)를 이용하여 각 시편을 측정하였다. 측정 시에는 각 시편의 세 점을 선택하여 평균 거칠기값 (Roughness average: R_a)과 평균조도제곱값 (Roughness square: R_q)을 측정하였다.

3.2 Auger electron spectroscopy

알루미늄 재료에 주입된 질소이온의 분포를 측정하기 위해 AES 분석법을 이용하였다. (Perkin-Elmer社 Model660) 이 때 5keV 의 조건에서 Ar⁺ 이

온으로 10 μ m × 10 μ m의 면적에 대해 sputtering 하였다.

3.3 경도 측정

비커스 경도측정 (Vickers hardness) 측정은 하중의 크기 변화에도 일정한 경도값을 갖는다는 장점이 있으나 실제 측정 시 하중의 크기 변화와 압입유지 시간에 따른 경도값의 변화율이 존재한다. 따라서 본 연구에서는 압입유지 시간을 10 초로 일정하게 유지하고 하중을 200gf 와 500gf 일 때의 두 가지 조건에서 측정하였다. 측정값은 시편 위의 임의의 점 여섯 곳을 선택하여 경도를 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 네 값을 선택하였다. HV 값은 측정 시 다이아몬드 압흔의 가로방향길이 및 세로방향길이의 평균값 (d)으로부터 식 (3)에 의해 계산된다.

$$HV = 0.102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{d^2} = \frac{1.845F}{d^2} \text{ (kg/mm}^2\text{)} \quad (3)$$

3.4 접촉각 측정

일반적으로 접촉각은 고체표면에서의 친수성 또는 소수성 여부를 판단하는 기준이 된다. 접촉각이 90° 를 넘으면 그 표면은 소수성을 지니고 쉽게 젖지 않는다. 접촉각은 또한 표면에너지와 연관되는데, 높은 접촉각을 갖는 표면은 표면에너지가 낮아 유동성이 향상되는 결과를 예측할 수 있다⁸. 이온주입 처리된 시편의 친수성 향상여부를 판단하기 위해 물을 각 시편 위에 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였다.

3.5 마찰계수 및 내마모도 측정

마찰계수와 내마모도를 측정하는 여러 가지 방법 중, 본 연구에서는 이온주입 처리된 시편의 마찰계수와 마모도 측정을 위해 Ball-on-disk type 의 장비를 이용하였다. 이러한 Ball-on-disk type 장비는 시편을 회전판에 고정시켜 회전시키고 그 위에 일정 하중을 가하는 방식으로 회전하는 시편에 일정한 하중으로 ball 을 접촉시켜 마찰계수와 내마모도를 측정한다. 본 실험에서는 볼이 접촉하는 회전반경은 4mm, 회전수는 400 회, 회전속도를 100rpm 으로 선정하여 총 마모길이는 10m 이고 선

속도는 0.04m/s 인 조건에서 실험하였다. 마모를 위한 상대재로 직경 6mm 의 크롬강 (S440C)을 선택하였고 하중은 1N 으로 유지시켰다. 각 시편의 내마모도 비교를 위해 Alpha-step 500 (KLA-TENCOR)으로 마모흔적 (wear track)을 측정하여 단면을 상대 비교하였다.

4. 결과

4.1 표면조도 측정

각 시편의 표면조도 측정결과는 Fig. 2 에 나타난 바와 같이 R_a 값과 R_q 값은 질소이온주입의 결과 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 최초 시편의 평균 R_a 값이 2.7 μm 로 시편의 초기 표면조도가 높아 수백 nm 의 깊이로 주입되는 질소이온이 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

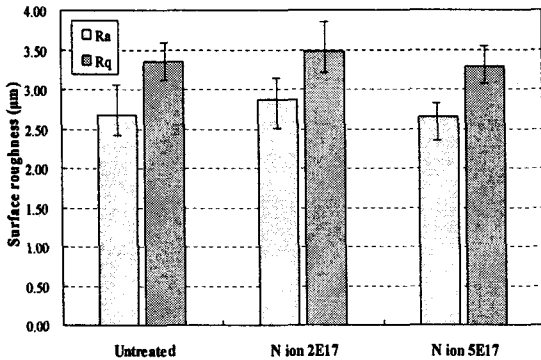


Fig. 2 Surface roughness of untreated specimen and nitrogen-ion implanted specimens

4.2 Auger electron spectroscopy

AES 분석에 의한 알루미늄 재료 내부의 질소 이온의 분포는 Fig. 3(a)에 나타난 바와 같다. 질소 이온이 2×10^{17} atoms/cm² dose 의 조사량으로 주입된 시편의 경우 sputter time 이 약 9 분에 이를 때 최고 점을 갖고, 이 때 질소의 조성비가 약 40%에 이르는 가우스 분포를 따른다. 질소이온이 5×10^{17} atoms/cm² dose 의 조사량으로 주입된 시편은 sputter time 이 7~13 분 사이에서 최대 질소이온 분포가 약 48%에 이른다. Fig. 3 에 나타난 바와 같이 질소이온 조사량이 증가할수록 최대 이온주입 깊이의 표준편차의 범위가 넓어지고 질소이온이 분포하는 농도와 깊이 방향으로 분포 범위가 증가함을 알

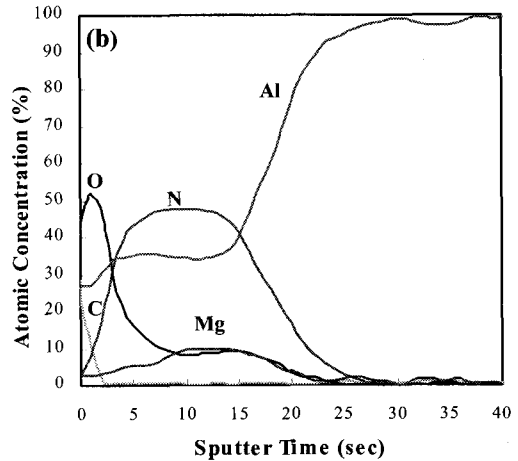
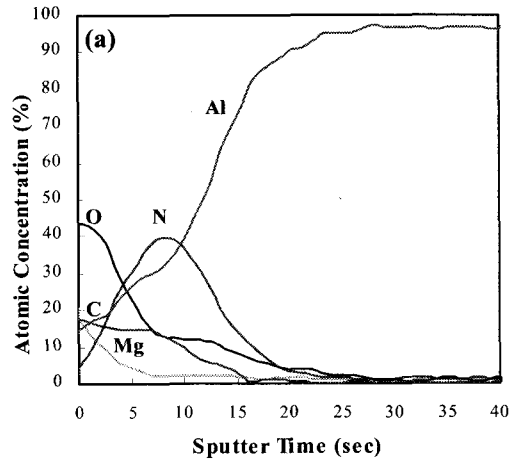


Fig. 3 AES depth profile of nitrogen ion implanted specimens of 2×10^{17} atoms/cm² (a) and 5×10^{17} atoms/cm² dose (b)

수 있다. 이 결과는 질소이온 주입 시 알루미늄의 표면에서 AlN 층이 형성된다는 것을 보여준다⁹⁻¹¹. AES 분석 결과 표면에 나타난 산소는 Al₂O₃ 의 산화막 층에 의해 검출된 결과이고, 탄소는 이온주입 공정이나 시편처리과정 중에 발생한 오염으로 판단된다¹²⁻¹³.

4.3 경도 측정

하중이 200gf 일 때와 500gf 일 때 각 시편에 대한 실험결과는 아래의 Fig. 4 에 나타난 바와 같다. 실험결과 하중이 200gf 일 때와 500gf 일 때

모두 질소이온 주입 시 경도가 향상되는 결과를 나타낸다. 또한 2×10^{17} 과 5×10^{17} atoms/cm² dose 의 조사량으로 주입된 시편들의 경도는 각각 30%와 39% 향상되어, 이온조사량의 증가에 따라 경도 향상 정도가 커지는 것으로 나타났다.

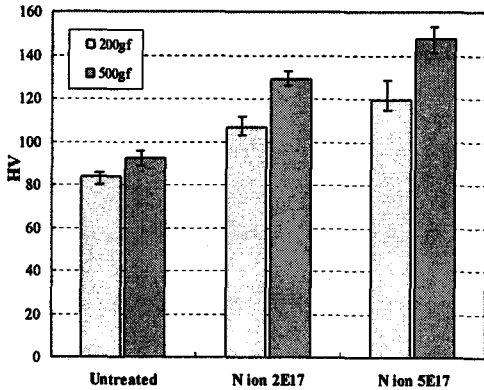


Fig. 4 Vickers hardness of the untreated specimen and nitrogen-ion implanted specimens

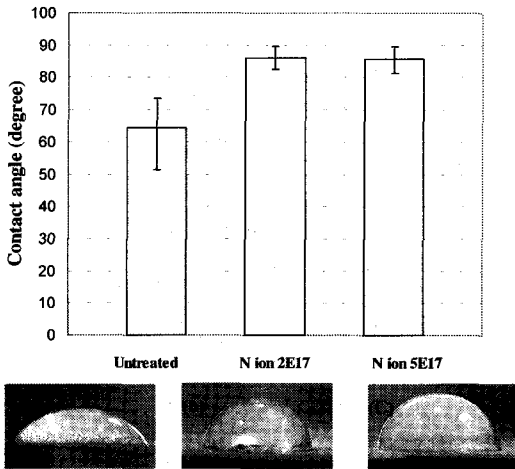


Fig. 5 Contact angles of untreated specimen (a), nitrogen-ion (2×10^{17} ions/cm²) implanted specimen (b), and nitrogen-ion (5×10^{17} ions/cm²) implanted specimen (c)

4.4 접촉각 측정

각 시편에 떨어뜨린 물 액적의 좌·우측 접촉각을 측정된 결과 Fig. 5 과 같이 질소이온 주입된

시편의 접촉각이 더 큰 것으로 나타났다. 따라서 질소이온주입은 알루미늄 표면에서의 소수성을 증가시켜 유체유동을 향상시키는 결과를 예측할 수 있다⁸.

4.5 마찰계수 및 내마모도 측정

질소이온주입 처리된 시편과 처리하지 않은 시편의 마찰계수와 내마모도 측정결과 아래 Fig. 6 과 같이 이온 조사량이 커질수록 마찰계수가 감소하는 것으로 나타났다. 이온 주입하지 않은 시편의 경우 초기에 급격한 마찰계수의 상승이 일어난 것에 반해, 질소이온을 주입한 시편은 마찰계수가 약 0.8 ~ 1.1로 급격하게 상승하는 지점이 늦게 나타났다. 마찰계수의 급격한 상승은 질소이온이 주입된 층의 파괴와 관련되는데, 질소이온이 주입되어 형성된 AIN 층에 의해 마모에 더 견디고 마찰계수 또한 향상된다는 결과를 보여준다¹¹⁻¹⁴. 또한 주입한 질소이온의 조사량이 많을수록 마찰계수와 내마모도는 더 향상된다는 것을 알 수 있다. 재료의 주된 마모기구는 샘플과 그 상대체의 응착(adhesion)과 부착(seizing)에 관련된다¹⁴. 마모흔적(wear track)의 깊이와 너비를 측정된 결과는 Fig. 7 에 나타난 바와 같다. 마모흔적 측정의 경우 시편간의 상대적인 비교를 하였다. 그 결과 이온 주입된 시편의 마모도는 이온 주입하지 않은 시편보다 폭과 깊이가 작은 형태의 마모흔적을 보여 이온 주입효과는 내마모도의 향상을 가져온다는 결론을 얻을 수 있었다.

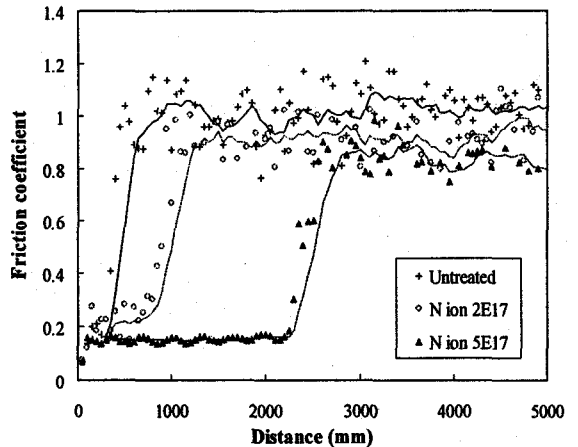


Fig. 6 Friction coefficient of the untreated and nitrogen-ion implanted specimens

이 결과는 Fig. 3 에서 AES 에 의해 분석된 바와 같이 질소이온의 농도 즉 질소이온이 높은 농도로 깊게 분포될수록 낮은 마찰계수와 높은 내마모도를 갖게 된다¹⁴⁻¹⁵.

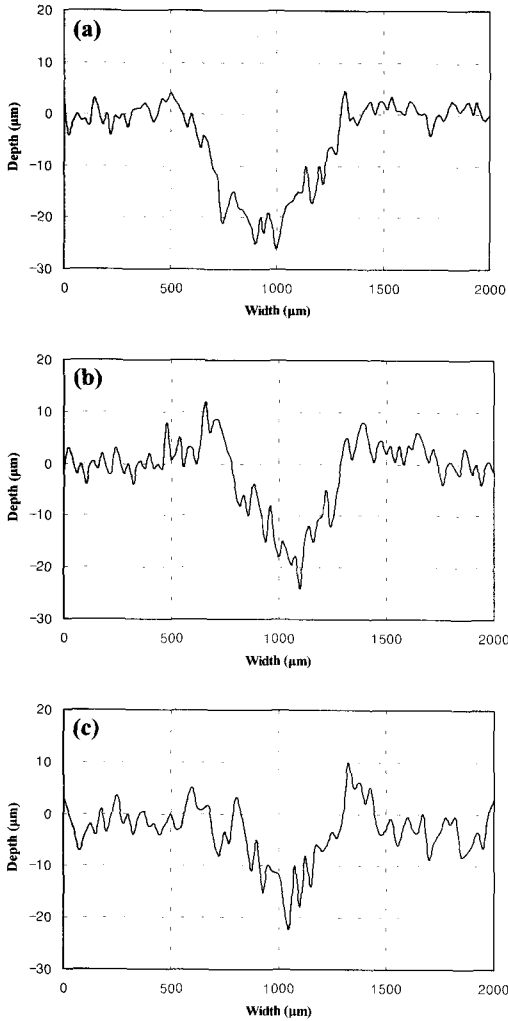


Fig. 7 Wear track profile of untreated specimen (a), nitrogen-ion (2×10^{17} ions/cm²) implanted specimen (b), and nitrogen-ion (5×10^{17} ions/cm²) implanted specimen (c).

5. 결론

질소이온이 주입된 알루미늄 (AC7A)의 표면개질현상을 분석하기 위해 AES 로 조성을 분석하고

경도와 접촉각, 마찰계수 그리고 마모도를 측정하였다. AES 분석은 질소이온에 의해 재료의 표면에서 AlN 층을 형성한다는 것을 보여주었다. 이러한 실험을 통해 이온주입량이 많을수록 경도와 내마모도가 향상되고 마찰계수는 감소하며 접촉각이 증가한다는 결과를 얻었다.

본 연구에서는 샌드 블라스트 처리된 금형용 알루미늄의 기계적 물성의 향상을 보여주었다. 이러한 이온 주입법은 저온공정이고 대상물의 치수변형이 없어 다양한 정밀 부품에 적용할 수 있을 것이다.

후 기

이 연구는 서울대학교 BK21 과 (주)A-BEAM의 지원으로 수행하는 “이온주입 기계류 부품의 특성 개질 연구 (과제번호 10015284)”의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sudarshan, T. and Bhat, D., "Surface Modification Technologies," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 42, pp. 403-404, 1989.
2. Klingenberg, M., Arps, J., Wei, R., Demaree, J. and Hirvonen, J., "Practical Applications of Ion Beam and Plasma Processing for Improving Corrosion and Wear Protection," Surface and Coatings Technology, Vol. 158, pp. 164-169, 2002.
3. Bienk, J. and Mikkelsen, J., "Application of Advanced Surface Treatment Technologies in Modern Plastic Moulding Industry," Wear, Vol. 207, pp. 6-9, 1997.
4. Jagielski, J., Piatkowska, A., Aubert, P., Legrand-Buscema, C., Le Paven, C., Gawlik G., Piekoszewski, J. and Werner, Z., "Effects of High Dose Nitrogen Implantation into Aluminum," Vacuum, Vol. 70, pp. 147-152, 2003.
5. Burnel, S. and Datta, K., "Surface Engineering Casebook," Woodhead Publishing Limited, pp. 3-32, 1996.
6. Jaeger, R. C., "Introduction to Microelectronic Fabrication," Prentice Hall, pp. 91-120, 2002.
7. Shim, Y. K., Kim, Y. K., Lee, K. H. and Han, S.,

- "The Properties of AlN Prepared by Plasma Nitriding and Plasma Source Ion Implantation Techniques," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 131, pp. 345-349, 2000.
8. Kim, Y. S., Yang, J. C. and Kim, D. E., "Effect of Film Thickness on the Tribological Characteristics of Zdol Lubricant on Silicon Surface," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 5, No.1, pp. 13-18, 2004.
 9. Fukumoto, S., Ando, M., Tsubakino, H., Terasawa, M., and Mitamura, T., "Morphology of AlN formed in Aluminum by ion implantation," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 54, pp. 351-355, 1998.
 10. Sonnleitner, R., Hahn, K. and Rossi, F., "Microstructure of Plasma Nitrided Layers on Aluminum," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 156, pp. 149-154, 2002.
 11. Hara, Y., Yamanishi, T., Azuma, K., Uchida, H. and Yatsuzuka, M., "Microstructure of Al-alloy Surface Implanted with High-dose Nitrogen," *Surface and Coating Technology*, Vol. 156, pp. 166-169, 2002.
 12. Tetsuji, Y., Yoshihito, H., Ryuhei, M., Kingo, A., Etsuo, F. and Mitsuyasu, Y., "Profile of Implanted Nitrogen Ions in Al Alloy for Mold Materials," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 136, pp. 223-225, 2001.
 13. Guzmam, Z., Bonini, G., Adami, M., Ossi, P., Miotello, A., Antisari, M., Serventi, A. and Voltolini, E., "Mechanical Behaviour of Nitrogen-Implanted Aluminum Alloys," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 83, pp. 284-289, 1996.
 14. Liao, J., Xia, L., Sun, M., Sun, Y., Liu, W., Xu, T. and Xue, Q., "Tribological behavior of gradient modified layer on 2024 aluminum alloy Modified by Plasma-based Ion Implantation," *Wear*, Vol. 256, pp. 840-845, 2004.
 15. Youssef, A., Budzynski, P., Filiks, J. and Surowiec, Z., "Improvement of Tribological Properties of Aluminum by Nitrogen Implantation," *Vacuum*, 2005. (In press)