



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

윤지환^a, 안성규^b, 김광호^{a*}

^a부산대학교 재료공학과, ^b부산대학교 국가핵심연구센터

Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Mo-Si-C-N Coatings Deposited by a Hybrid Coating System

Ji Hwan Yun^a, Sung Kyu Ahn^b, Kwang Ho Kim^{a*}

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

^bNational Core Research Center for Hybrid Materials Solution Materials, Pusan National University,
Busan 609-735, Korea

(Received November 7, 2007 ; accepted December 20, 2007)

Abstract

Cr-Mo-Si-C-N coatings were deposited on steel and Si wafer by a hybrid system of AIP and sputtering techniques using Cr, Mo and Si target in Ar/N₂/CH₄ gaseous mixture. Instrumental analyses of XRD and XPS revealed that the Cr-Mo-Si-C-N coatings must be a composite consisting of fine (Cr, Mo and Si)(C and N) crystallites and amorphous Si₃N₄ and SiC. The hardness value of Cr-Mo-Si-C-N coatings significantly increased from 41 GPa of Cr-Mo-C-N coatings to about 53 GPa with Si content of 9.3 at.% due to the refinement of (Cr, Mo and Si)(C and N) crystallites and the composite microstructure characteristics. A systematic investigation of the microstructures and mechanical properties of Cr-Mo-Si-C-N coatings prepared with various Si contents is reported in this paper.

Keywords: Cr-Mo-Si-C-N, Hybrid system, Microstructure, Mechanical properties

1. 서 론

CrN 코팅막은 높은 경도와 내마모성으로 인해 cutting tool, tribological forming, casting 등으로 널리 쓰이고 있다^{1,2)}. CrN 코팅막은 다양한 코팅공정(DC magnetron, Unbalanced magnetron, Arc deposition)에 의하여 합성되어 왔으며, 합성공정에 따른 코팅막의 미세구조 및 기계적 특성, 내마모 특성에 관한 광범위한 연구가 이루어졌다. 최근에는 CrN 코팅막에 Al, C, Ti, B 등을 첨가한 Cr-X-N 3성분계 코팅막 및 Cr-X-Y-N 4성분계 코팅막의 연구가 활발히 진행되어, 내산화, 내마모 및 기계적 특성의 향상에 대한 보고를 하고 있다³⁻¹⁰⁾. 그 중에서 4성

분계 Cr-Mo-C-N 코팅막은 CrN에 비해 고용강화에 의한 우수한 경도와 (44 GPa) 내마모성을 가지고 있다. 그러나 Cr-Mo-C-N 코팅막은 높은 경도 및 내마모성에도 불구하고 빠르게 발전하는 산업화의 요구에 충족하기에는 비교적 낮은 경도로써 경도나 내마모성 등에서 뛰어난 성질을 가지는 5성분계 코팅막의 개발이 요구된다. 그리고 Si 첨가는 경도, 내마모성, 내산화성을 향상시킨다고 보고되고 있다¹¹⁻¹³⁾. 현재 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막에 대한 연구는 이루어지지 않고 있다. 따라서 이번 연구에서는 아크이온 플레이팅법(AIP)과 스퍼터링법의 복합공정으로 이루어진 하이브리드 시스템을 이용하여 Cr-Mo-Si-C-N 박막을 증착하였으며, 코팅막의 Si 함량에 따른 미세구조와 기계적 특성을 연구하였다.

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

2. 실험 방법

2.1 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의 합성

Cr-Mo-Si-C-N 코팅막은 steel 모재와 Si 웨이퍼 모재 위에 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 그림 1에 묘사되었다.

지름이 25 mm이고 두께가 2.5 mm인 disk 형태로 제작된 steel을 모재로 사용하였고, 경면으로 연마 후 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정시켰다. Cr 소스의 arc cathode gun과 Mo 그리고 Si 소스의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되었고, 두 개의 gun은 챔버의 각 벽면에 설치되었고, 두 개의 gun 사이에 회전이 가능한 수직 시편 지지대(holder)를 설치하였다.

Ar(99.999%) 가스는 sputter 타겟 근처로 직접 유

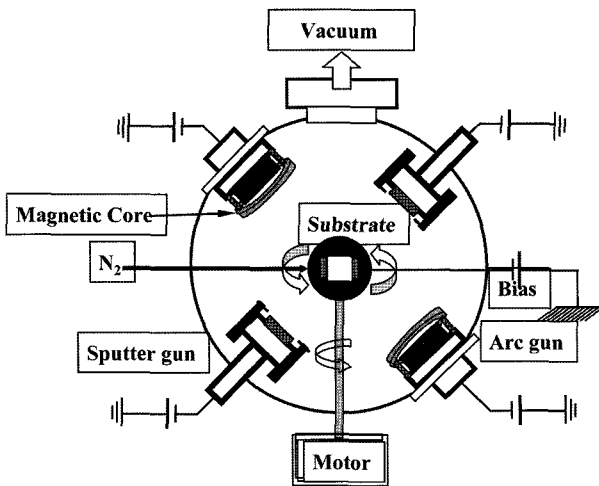


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid system using AIP and sputtering techniques for Cr-Mo-Si-C-N coating layers.

Table 1. Typical deposition conditions of Cr-Mo-Si-C-N coatings by hybrid coating system

Base pressure	6.67×10^{-3} Pa
Working pressure	5.3×10^{-2} Pa
Working gas ratio	$N_2/CH_4/Ar = 4:2:2$
Arc material	Cr (99.99%)
Sputter material	Si (99.99%), Mo(99.99%)
Arc current	55 A
Sputter current	Si (0~2.2 A), Mo (1.0 A)
Substrate temperature	300°C
Rotational velocity of substrate	25 rpm
Typical deposition rate	2~2.3 $\mu\text{m/h}$

입하였고, 반응성 가스인 질소(99.999%) 가스와 CH_4 (99.99%) 가스 또한 시편지지대 근처로 유입하였다. 본 하이브리드 코팅 시스템을 사용한 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막 합성의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

2.2 Cr-Mo-Si-C-N 박막의 물성 평가

Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의 두께는 stylus(α -step)로 측정하였고, 코팅막내의 Cr, Mo, Si, C 및 N의 각 성분량의 분석은 EPMA(electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정하였다. 코팅막의 결정구조는 Cu K(25 kv, 10 mA)을 이용한 XRD(X-ray diffraction, PHILIPS, X' Pert-MPD system)를 통하여 분석하였으며, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)를 이용하여 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막내의 원소들의 결합상태를 관측하였다.

코팅막의 미세경도는 25 g의 하중에서 knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의 미세구조

그림 2은 Cr 타겟에 가하는 전류와 Mo 타겟에 가하는 전류(55 A, 1.0 A)를 고정시키고, Si 타겟에 가하는 DC sputter 전류를 변화시키며 합성시킨 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막내의 Si 함량과 Cr, Mo와 Si의 조성비의 변화를 나타낸다. Cr-Mo-Si-C-N 코팅막내의 Si 함량은 DC sputter 전류를 0~2.2 A까지 변화함에 따라 0~17.1 at.%까지 증가를 보인 반면 질소와 탄소의 함량은 그 변화의 정도가 완만하였다. 그림 3는 Si 함량 변화에 따른 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의

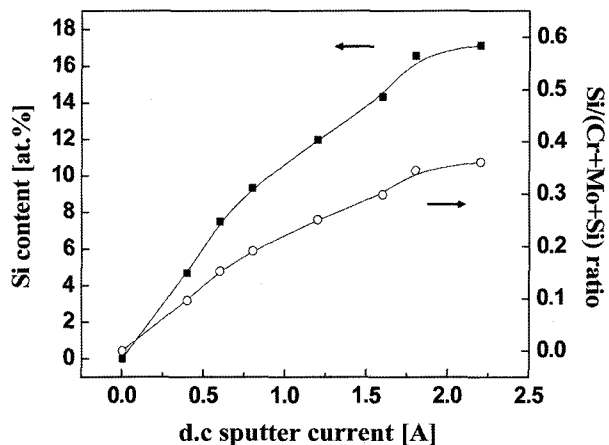


Fig. 2. Si content and Si/(Cr+Mo+Si) ratio in Cr-Mo-Si-C-N coatings as a function of d.c sputter current to Si target at fixed Cr arc current of 55 A.

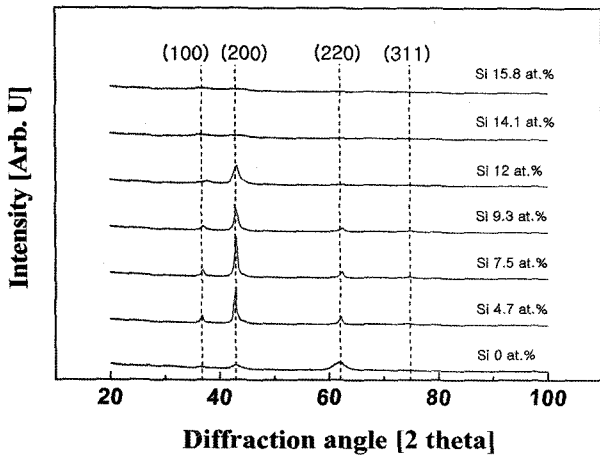


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Cr-Mo-Si-C-N coatings with various Si contents.

X선 회절패턴을 보여준다. Cr-Mo-C-N 코팅막은 (111), (200), (220) 및 (311) 면을 가지는 다 배향 성장을 하였다. 본 실험에서 Cr-Mo-C-N 코팅막은 상대적으로 큰 원자반경을 가진 C 원자에 의한 N 원자와의 치환 고용이 발견되었으며, 이는 이는 Cr-Mo-N 코팅막에 비해 저각으로 피크이동현상(peak shift phenomenon)을 통해 확인하였다. 코팅막내의 Si 함량이 증가함에 따라 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의 피크 강도는 점차 감소하였고, Si 함량이 14.1 at.% 일 때 피크의 존재는 확인할 수 없었다. 또한 피크들은 Si 함량이 증가함에 따라 퍼짐(broadening)현상을 나타내었다. 일반적으로 XRD 퍼짐 현상은 입자크기 감소 또는 결정격자 내부에서 발생하는 잔류응력에 의해 나타나는 것으로 보고되고 있다. 그림 4는 XRD 회절패턴으로부터 계산한 Si 함량에 따른 Cr-Mo-Si-C-N의 (200) 결정 면간 거리를 나타낸다. CrN($d = 2.0680 \text{ \AA}$)에 Si 첨가됨에 따라 Cr-

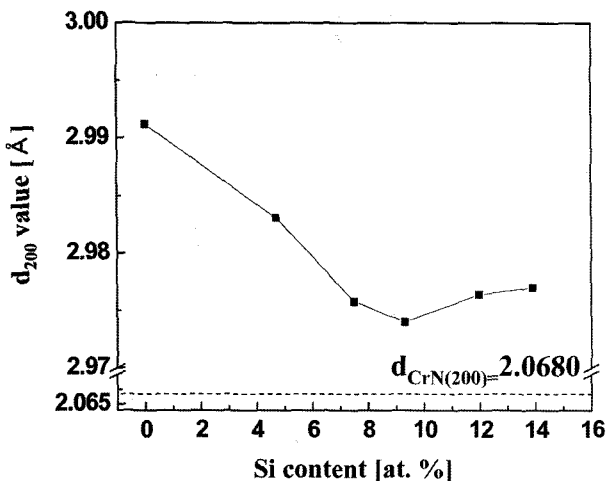


Fig. 4. Interplanar distance, d_{200} , of (200) crystal plane of as a function of Si content.

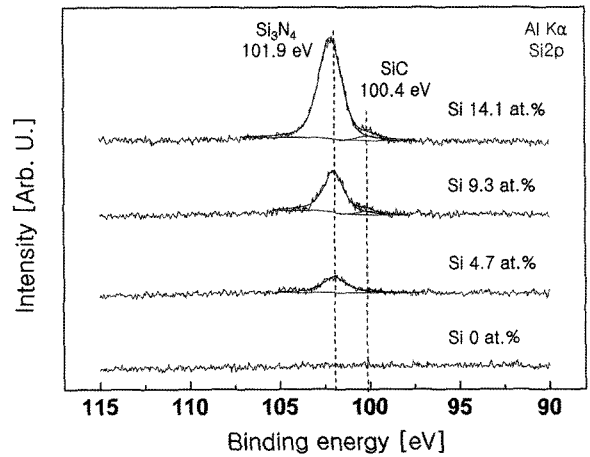


Fig. 5. XPS spectra near binding energies of Si 2p for Cr-Mo-Si-C-N coatings with various Si contents.

Mo-Si-C-N의 결정 면간 거리는 감소하는 경향을 보였고, Si 함유량이 9.3 at.%에서는 최소 면간거리를 가지는 고용한계점을 나타내었다. 그러나 그 이상의 첨가량에 대해서는 오히려 면간거리는 증가하여 Si 함유량이 13.9 at.%일 때 수렴하였다. 이것은 이온 반경이 작은 Si가 결정내부의 일부 Cr과 Mo와 치환된 것임을 알 수 있다. 그림 5는 다양한 Si 함량을 가진 코팅막으로부터 Si의 전자결합에너지의 XPS spectra 및 피크분리를 통한 결과치는 보여준다. Si 함유량이 4.7 at.%일 때 화학양론적 Si_3N_4 와 SiC의 결합에너지와 일치하는 전자결합에너지 피크가 각각 101.9 eV와 100.4 eV에서 나타나기 시작했으며, Si 함량이 증가함에 따라 Si_3N_4 와 SiC의 피크 강도가 일정하게 증가하였다. 반면에 101.6 eV의 위치에서 SiN_x 에 대응되는 peak는 Si_3N_4 결합에너지 영역인 101.9 eV와 유사하여 구분할 수 없었다. 관찰된 Si_3N_4 와 SiC 화합물은 코팅막의 X-선 회절피크에 관찰되지 않은 것으로 유추할 때 비정질상으로 존재함을 알 수 있다.

XRD, XPS 분석들을 통하여 얻은 실험결과를 종합해 보면, 본 연구에서 합성된 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막은 Si가 Cr-Mo-C-N 코팅막에 첨가될수록 비정질 Si_3N_4 (약간의 비정질상의 SiC를 함유한)의 기지에 미세한 Cr-Mo-C-N 결정체들이 분산되어 있는 나노 복합체(nc-(Cr,Mo)(C,N), a- Si_3N_4)로 합성되었음을 알 수 있다.

3.2 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의 기계적 성질

그림 6은 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의 Si 함량에 따른 미소경도를 보여준다. Si 함량이 증가함에 따라 박막의 경도는 ~41 GPa에서 Si 함량이 9.3 at.%일 때 최대 ~53 GPa까지 증가했으며, 더 많은 Si을 첨가

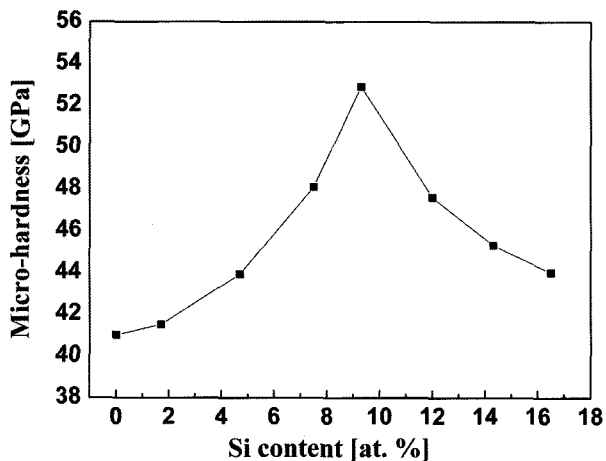


Fig. 6. Microhardness of Cr-Mo-Si-C-N coatings as a function of Si content.

함에 따라 경도는 다시 감소함을 알 수 있다. Si 9.3 at.%에서의 경도는 Cr-Mo-C-N 코팅막에 비해 크게 증가된 경도를 보였다. 이러한 경도의 증가는 Si의 첨가에 따른 미세구조적인 변화와 관계가 있으며, 미세구조 복합상과 결정상의 강화에 의한 것으로 보여진다. Si 9.3 at.%에서의 최대경도를 가지는 박막의 미세구조는 이미 분석을 통해 미세한 결정상과 비정질상 Si_3N_4 와 SiC 로 이루어져 있다는 것이 입증되었다. 따라서 Hall-Petch 관계식에 의한 결정립계 강화로써 설명할 수 있다. 더불어 비정질의 Si_3N_4 와 SiC 의 생성으로 결정립들을 잘 정합시켜주며, 미세 구조적 유연성(micro-structural flexibility)을 가지는 비정질 Si_3N_4 와 SiC 에 의한 강한 결합에너지(cohesive energy)로 인하여 경도가 더욱 증가된 것으로 생각된다. 반면 Si 함량이 더욱 증가함에 따른 미세경도의 급격한 감소는 비정질 Si_3N_4 와 SiC 상의 부피비의 증가로 인하여 경도가 비정질상의 경도에 크게 영향을 받아 급속하게 감소한 것으로 생각된다^{15,16}. 이와 유사한 Si 효과에 따른 미세구조 및 미세경도가 다른 시스템에서 보고된 바 있다¹⁷.

4. 결 론

본 연구에서는 5성분계 Cr-Mo-Si-C-N 코팅막을 steel 모재와 Si wafer 위에 AIP와 마그네트론 sputtering 기술을 결합한 hybrid 시스템을 이용하여 합성하였다. XRD, XPS 측정을 통해 Cr-Mo-Si-C-N

코팅막은 미세한 Cr-Mo-C-N 결정상과 비정질상 Si_3N_4 와 SiC 로 이뤄진 복합상임을 알 수 있었다. Cr-Mo-Si-C-N 코팅막의 미세 경도는 41 GPa에서부터 Si 함량이 9.3 at.%일 때 최대 약 53 GPa로 측정되었다.

후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-01001-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. C. Rebolz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthew, Surf. Coat. Technol., 115 (1999) 222.
2. J. Creus, H. Indriss, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Surf. Coat. Technol., 107 (1998) 183.
3. D. H. Jung, J. H. Joo, Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 424-427.
4. J. J. Nainaparampil, J. S. Zabinski, A. Korenyi-Both, Thin Solid Films, 333 (1998) 88-94.
5. S. Ulrich, S. Sattel, Thin Solid Films, 437 (2003) 164-169.
6. J. Vetter, E. Lugschider, S. S. Guerreiro, Surf. Coat. Technol., 98 (1998) 1233-1239.
7. B. Rother, H. Kappl, Surf. Coat. Technol., 96 (1997) 163-168.
8. J. Almer, M. Oden, G. Hakansson, Thin Solid Films, 385 (2001) 190-197.
9. S.H. Yao, Y. L. Su, Wear, 212 (1997) 85-94.
10. D. Rafaja, M. Dopita, M. Ruzicka, V. Klemm, D. Heger, G. Schreiber, M. Sima, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 2835-2843.
11. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J. P. Riviere, A. Cavaleiro, E. Alves, Surf. Coat Technol., 133 (2000) 307.
12. O. N. Park, J. H. Park, S. Y. Yoon, M. H. Lee, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., 179 (2004) 83.
13. S. R. Choi, I. W. Park, S. H. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Film, 447 (2004) 371.
14. I.-W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C.-G. Park, K. H. Kim, Thin Solid Film, 447-448 (2004) 443.
15. S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Film, 268 (1995) 64.
16. S. Veprek, Thin Solid Film, 317 (1998) 449.