



Ti-Al-Si-Cu-N 후막의 Cu 조성에 따른 기계적 특성과 미세구조 변화에 관한 연구

이연학^{a†}, 허성보^{b†}, 박인욱^a, 김대일^{a*}

^a울산대학교 첨단소재공학부, ^b한국생산기술연구원 동남본부 첨단하이브리드생산기술센터

Influence of Cu Composition on the Mechanical Properties and Microstructure of Ti-Al-Si-Cu-N thick films

Yeon-Hak Lee^a, Sung-Bo Heo^b, In-Wook Park^b, Daeil Kim^{a*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

^bAdvanced Hybrid Production Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology, Yangsan 50635, Korea

(Received 10 October, 2023 ; revised 25 October, 2023 ; accepted 26 October, 2023)

Abstract

Quinary component of 3 μm thick Ti-Al-Si-Cu-N films were deposited onto WC-Co and Si wafer substrates by using an arc ion plating(AIP) system. In this study, the influence of copper(Cu) contents on the mechanical properties and microstructure of the films were investigated. The hardness of the films with 3.1 at.% Cu addition exhibited the hardness value of above 42 GPa due to the microstructural change as well as the solid-solution hardening. The instrumental analyses revealed that the deposited film with Cu content of 3.1 at.% was a nano-composites with nano-sized crystallites (5-7 nm in dia.) and a thin layer of amorphous Si₃N₄ phase.

Keywords : Ti-Al-Si-Cu-N; Nano-composite; Nano-hardness; Microstructure; Arc ion plating.

1. 서 론

나노복합체 증착 기술은 다양한 기계금속 산업 분야에서 다양하게 적용되고 있으며, 특히 미래 모빌리티 관련 금형 및 절삭공구 제조의 핵심 기술 중 하나이다[1-3]. 다양한 물리화학기상 증착(Physical vapor deposition)기술에서 Arc ion plating(AIP) 공정은 산업 생산현장에서 상용화 되어 있는 공작기술로서 높은 이온화율과 이온에너지, 우수한 증착율과 밀착력 등의 장점을 가지

고 있는 다성분계 후막 증착기술이다.[4] 최근 연구되고 있는 Ti-Al-N 계열의 다성분 후막의 기계적 특성은 결정질 구조와 표면특성을 포함한 재료의 미세구조에 관련되며[5], 더불어 Cr-Al-N 계열의 후막에 대한 다양한 연구 외에도 기계적 특성 제고를 위하여 Ti-Al-N 계열의 후막 증착공정에 추가 재료를 첨가하는 연구가 활발히 진행 중이다[6-7]. J. Shi는 Ti-Al-Si-N 계열의 후막에 5 at % 미만의 구리(Cu)의 첨가는 나노복합체 Ti-Al-Si-N 후막의 초고경도 특성 유지와 더불어, 인성과 내마모성 또한 효과적으로 제고됨을 보고하였다[8]. 이는 Cu의 높은 전도성과 높은 용점(1,496℃) 때문에 확산작용을 활성화 시키

*Corresponding Author: Daeil Kim
School of Materials Science and Engineering,
University of Ulsan
Tel:+82-52-712-8066, Fax: +82-52-712-8045
E-mail: dkim84@ulsan.ac.kr

[†]These authors equally contributed to this work.

고 서로 다른 열팽창계수를 가진 금속이 온도 변화를 겪을 때 나타나는 응력(Stress)을 흡수하면서 기계적 특성을 향상시키는 것으로 사료된다[9]. 선행연구 결과 Ti-Al-Si-N-Cu 코팅막은 40 GPa 이상의 초고경도 특성과 내마모성에 대해 고찰하였으며 그 결과를 보고하였다[13]. 본 연구에서는 Ti-Al 타겟의 전류를 변화시키고 Cu의 조성을 보다 다변화 하여 연구를 수행하고자 한다. 기존 Ti-Al-Si-N 코팅막에 Cu를 첨가하여 나노복합체 특성은 유지하며 기계적 특성을 향상시키는 것을 목적으로 AIP 공정[4]을 이용하여 Ti-Al-Si-Cu-N 후막을 증착하였다. 증착 과정에서 Cu 조성(Composition) 변화에 따른 나노복합체 구조의 형성과 후막의 기계적 특성 제고에 적합한 미세구조와 Cu 조성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

Ti-Al-Si-Cu-N 후막 증착은 초가 진공배기 과정을 거쳐서 진공 7×10^{-6} Torr 조건에 도달한 후, 아르곤(Ar) 가스를 주입하고 바이어스 전압(-600 Vb)을 인가하여 이온충돌 세정을 실시하였다. 진공도는 이온게이지(BA ion-gauge)와 바라트론 게이지(Baratron gauge)로 제어하였고 기판은 동일한 크기의 WC-CO (3×2 cm²) 시편과 실리콘(Si, P-type <100>) 웨이퍼를 사용하였으며 아세톤, Iso-Propanol(IPA), 증류수를 이용하여 각 10분씩 초음파 세정하여 챔버 내 장입하였다. 금속타겟은 동일한 크기(20×10 cm²)의 순수 Ti 타겟과 Ti-Al (33:67 at.%), Ti-Si (80:20 at.%), Ti-Cu (90:10 at.%) 타겟으로 구성하였으

며 챔버의 좌측과 우측에 대칭을 이루어 균일한 조성의 후막을 증착하였다. 증착공정에서 Ti-Al과 Ti-Si 타겟의 전류는 고정하고 Ti-Cu 타겟의 전류를 변화시켜 전체적인 Ti-Al-Si-Cu-N 후막의 조성을 제어하였다. 표 1에 본 연구의 증착조건을 나타내었다. 후막의 조성은 전자탐침미세분석기(Electron probe micro analyzer (EPMA, JXA-8530F, JEOL)로 분석하였으며 표면경도는 나노인덴터(Nano-indentor, NHT², Anton - Paar)를 이용하여 최대하중을 10 mN으로 설정하고 측정하였다. 후막의 결정성과 미세 구조는 X선 회절장치(X-ray diffraction, ULTIMA4, Rigaku)와 투과전자현미경(HR-FE-TEM, JEOL-2200FS, JEOL)으로 분석하였고, 구조적, 화학적 특성은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, SIGMA PROBE, Thermo VG Scientific)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

표 2에 EPMA를 이용하여 분석한 후막의 Ti, Al, Si, Cu, N, O 화학 조성을 나타내었다. 증착막 내의 Cu 조성은 Ti-Cu (90:10 at.%) 타겟 전류가 60에서 100 Amp 까지 변함에 따라 1.1부터 5.1 at.%까지 증가하였고, Ti 조성은 28.3에서 34.8 at.%까지 증가하였으며, Al 조성은 15.3에서 7.8 at. %까지 감소하는 것을 확인하였다. 그림 1에 Cu 조성에 따른 Ti-Al-Si-Cu-N 후막의 경도와 탄성계수 변화를 Nano-indentation으로 측정하여 나타내었다. Cu 조성이 약 3.1 at.%까지 첨가되었을 때 42 GPa 이상의 경도 특성을 보였다. 또

Table 1. Experimental deposition conditions of Ti-Al-Si-Cu-N coating films.

Base pressure (Torr)	7×10^{-6}
Working pressure (Torr)	5×10^{-3}
Substrate Temp(°C)	400
N ₂ flow rate (sccm)	400
Target currents (Amp.)	Ti-Al: 70, Ti-Si: 70 Ti-Cu: 60 - 100,
Bias boltage (V _b)	- 100
Thickness (μm)	3

Table 2. Composition of Ti-Al-Si-Cu-N coating films with EPMA analysis.

Sample	Composition (at.%)				
	Ti	Al	Si	Cu	N
Ti-Al-Si-Cu(5.1 at%)-N	34.8	7.8	2.2	5.1	50.1
Ti-Al-Si-Cu(4.2 at%)-N	32.8	9.7	3.1	4.2	50.2
Ti-Al-Si-Cu(3.1 at%)-N	30.5	11.9	3.7	3.1	50.8
Ti-Al-Si-Cu(1.9 at%)-N	29.4	14.1	4.2	1.9	50.4
Ti-Al-Si-Cu(1.1 at%)-N	28.3	15.3	5.2	1.1	50.1

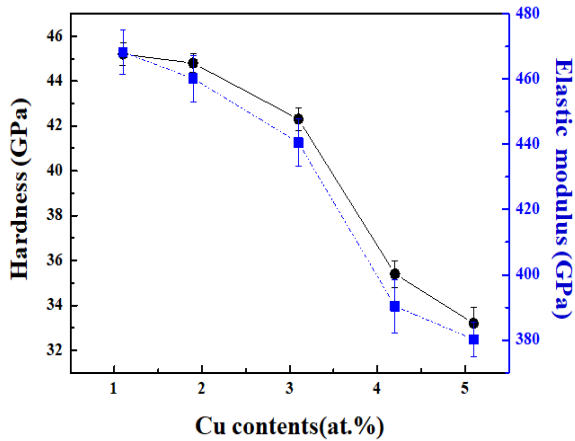


Fig 1. Hardness and elastic modulus of the Ti-Al-Si-Cu-N coatings as a function of Cu composition.

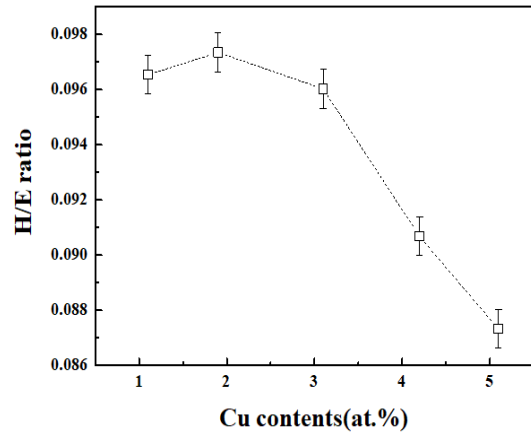


Fig 2. H/E ratio of Ti-Al-Si-Cu-N films as a function of Cu composition.

한 미량(3 at.% 내외)의 Cu 첨가는 나노복합체 구조를 유지하며 결정립계에 존재함으로 인하여 경도 변화에 큰 영향을 주지 않았으나, 3.1 at.% 이상의 Cu 첨가는 경도와 탄성계수를 감소시켰다. 이러한 경도 변화의 첫 번째 원인은 Cu가 첨가됨에 따라 후막의 결정립계에서 성장하여 결정과 입계사이에서 슬라이딩 거동에 영향을 미치고 전위의 이동으로 인해 나타나는 것으로 볼 수 있다. 두 번째 원인은 후막 내의 Cu가 결정으로 성장하여 결정립의 성장을 방해하고 연화되는 현상을 보임으로써 급격한 경도의 감소가 일어나는 것으로 사료된다. 인가되어지는 타겟의 전류가 증가함에 따라 후막 내 Si₃N₄, Cu의 조성이 증가하게 되고 이로 인해 nc-(Ti,Al)N의 성장에 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있으며 이러한 결과는 J. Shi[8], J. C. Ding[9]의 연구 결과와 유사한 경향을 보인다.

그림 2에 Cu 조성변화에 따른 H/E 값을 나타내었다. 이 수치는 증착된 후막의 파괴인성을 나타

내는 지표로서, 크랙 전파의 저항에 비례하며 파괴에 대한 탄성변형으로도 알려져 있다[10]. Cu 조성이 1.9 at.% 일 때, H/E는 0.097의 가장 높은 값을 나타내고 있다. H/E 값이 높다는 것은 증착된 후막의 인성이 크고, 상대적으로 파괴로 인한 후막의 박리 확률은 적은 것으로 사료된다[11]. 따라서 본 연구에서 증착된 Ti-Al-Si-N 후막 내 Cu 첨가에 대한 영향은 경도는 미세하게 감소하나 H/E ratio의 결과는 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 이유는 결정립과 결정립계에 형성된 Cu에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 그림 3에 Cu 조성에 따른 Ti-Al-Si-Cu-N 후막의 X선 회절패턴을 나타내었다. 각 후막의 회절패턴에서 TiN(200) 회절피크가 검출되고, Cu의 회절피크는 발견되지 않음으로, 후막 내에 Cu를 첨가한 J. Shi의 선행 연구 결과와 일치함을 보였다. 또한 Cu 조성의 증가에 따라서 TiN(200) 회절피크의 세기가 감소하고 피크의 폭은 넓어졌는데, 이는 후막의 결정립계에 존재하는 Cu에 의한 결정립 미세화에 따른

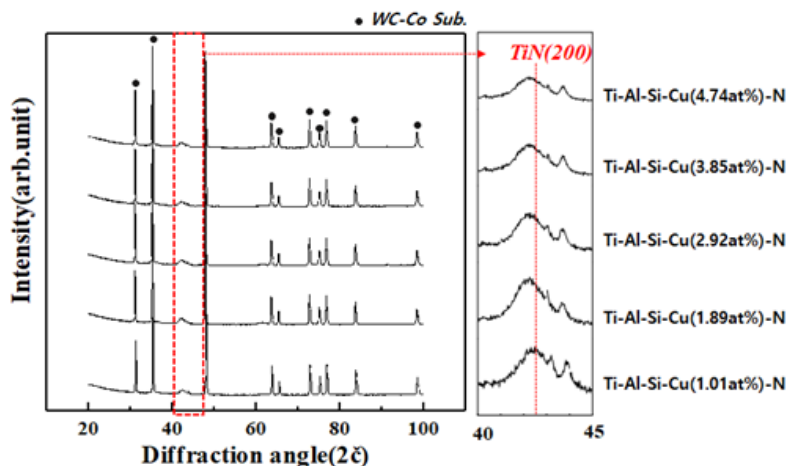


Fig 3. XRD patterns of the Ti-Al-Si-Cu-N films with various Cu compositions.

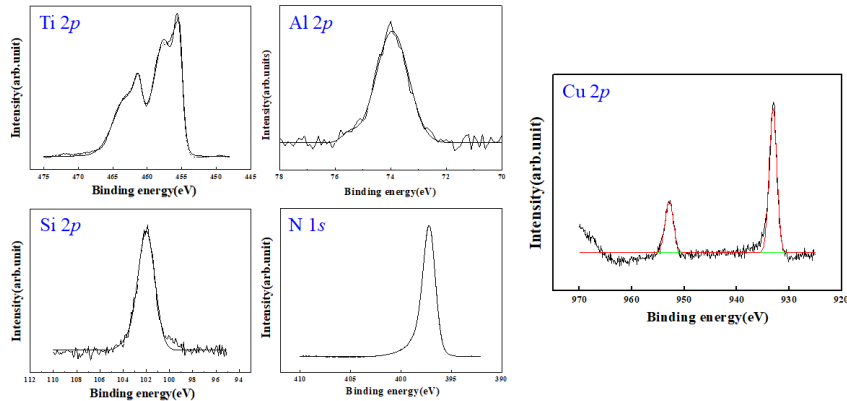


Fig. 4. XPS spectra of (a)Ti 2*p*, (b)Al 2*p*, (c)Si 2*p*, (d)N 1*s*, (e)O 1*s* for the Ti-Al-Si-Cu(3.1 at%)-N films.

것으로 사료된다.

그림 4에 약 3 at.% Cu가 첨가된 Ti-Al-Si-Cu-N 후막의 XPS 분석으로 측정된 Ti 2*p*, Al 2*p*, Si 2*p*, Cu 2*p*, N 1*s*, O 1*s*의 Spectra를 나타내었다. Ti 2*p* 3/2 영역에서 약 455.2와 457.4 eV 결합에너지 피크가 관찰되었고, Al 2*p* 영역에서도 두 개의 피크(74.2와 75.8 eV)가 관찰되었다. Si 2*p*에서는 Si₃N₄와 SiO₂ 두 개의 피크가 관찰되었으며, 주요 피크인 Si₃N₄는 101.6 eV에 존재하고 상대적으로 매우 작은 SiO₂ 피크가 103.7 eV에 나타난 것으로 보아 Si 원자는 모두 비정질상으로 존재함을 확인하였다. 첨가된 Cu 2*p*는 XRD 회절분석에서 특정 회절피크로 검출되지 않았으나, XPS 분석에서 고유의 에너지 영역에서 순수 Cu로 존재함을 알 수 있었다. 그림 5에 Ti-Al-Si-Cu-N 후막의 미세조직에 대한 고분해능 TEM 사진과 전자회절패턴을 나타내었다. 그림 5(a)에서 결정의 미세화로 인해 성장방향이 다변화하였으며 그림 5(b) 선택영역 회절패턴(selected area diffraction pattern; SADP)에서 다결정 TiN (111), (200), (220), (311) 등의 배향성을 확인하였고 이는 XRD 분석 결과와 일치하였다. 그림

5(c)의 고분해능 TEM image에서 나노 크기의 결정립을 선명하게 보여주며 나노 크기(nano size)의 결정들이 존재한다는 것을 증명해주고 있다. 역이산적 푸리에 변환을 통해 확인한 결과 밝은 지역(부분)은 나노 결정립이 선명하게 나타났으며 나노 결정들이 존재한다는 것을 증명해주고 있고 기존 나노구조 내 비정질 Si₃N₄, SiO₂, TiO₂와 Cu의 첨가로 인해 결합 및 격자변형이 발생된 것으로 사료된다. 이상의 결과로, 나노복합체 구조의 Ti-Al-Si-Cu-N 후막은 약 5-7 nm 크기의 미세한 (Ti,Al)N 결정이 비정질 기지(Matrix)에 비교적 균일하게 분포되어 있는 것으로 사료된다. 또한 결정 혹은 결정립에 존재하는 미량의 Cu로 인해 격자거리가 약 0.21 nm로 나타나며 이러한 미세구조는 C. Sun [12]에 의해 발표된 것과 유사한 구조를 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 본 연구에서는 AIP 공정으로 증착된 Ti-Al-Si-Cu-N 후막의 Cu 조성변화에 따른 기계적 특성과 미세구조의 상관관계에 대해

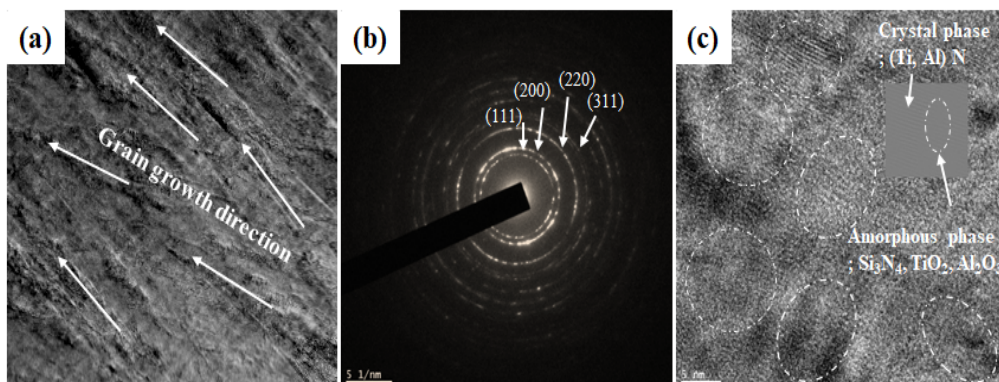


Fig 5. TEM images of Ti-Al-films (a) Dark field (b) SADP (c) HR-TEM image for the Ti-Al-Si-Cu(3.1 at%)-N sample.

여 고찰하며 아래와 같은 결론을 유추하였다.

1. Cu가 3.1% 첨가되었을 경우 나노복합체의 구조를 유지하여 경도는 42 GPa 이상을 나타내고 높은 H/E 값을 보였다.
2. Ti-Al-Si-Cu-N 후막은 TiN에 Al이 고용된 수 나노미터 크기의 Ti-Al-N 결정들이 비정질 Si₃N₄ 기지에 분산된 나노복합체의 미세 구조이며, Cu는 다른 화합물을 형성하지 않고 Pure Cu로 결정립계에 존재하였다.
3. 최적 조성의 Cu가 첨가된 Ti-Al-Si-Cu-N 후막은 기계적 특성의 향상으로 인성과 파괴에 저항성이 제고되어 가혹한 작업환경에서의 성능과 수명향상을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

Acknowledgments

본 과제(결과물)는 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다. (2021RIS-003)

References

- [1] Q. He, J. DePaiva, J. Kohlscheenm S. Veldhuis, Analysis of the performance of PVD AlTiN coating with five different Al/Ti ratios during the high-speed turning of stainless steel 304 under dry and wet cooling conditions, *Wear*, 492 (2022) 204213.
- [2] D. H. Kim, Y. J. Kang, Y. J. Jang, J. K. Kim, Enhanced Wear Resistance of Cutting Tools Using Multilayer ta-C Coating, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 53 (2020) 360-368.
- [3] K. H. Yeo, E. S. Park, H. C. Lee, Characteristics of TiAlCrSiN coating to improve mold life for high temperature liquid molding, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 54(5) (2021) 285-293.
- [4] S. B. Heo, M. S. Lee, H. D. Kim, W. R. Kim, J. H. Kim, I. W. Park, D. Kim, Oxidation behavior of Ti-Al-Si-N-O nano-composite Films deposited by filtered arc ion plating technique, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19 (2019) 4195-4198.
- [5] N. A. G. Ahmed, Ion plating technology developments and application (1987) 103.
- [6] I. W. Park, S. R. Choi, j. H. Suh, C. G. Park, K. H. Kim, Deposition and mechanical evaluation of super hard Ti-Al-Si-N nano-composite films by a hybrid coating system, *Thin solid films*, 30 (2004) 443-448.
- [7] W. R. Kim, S. B. Heo, H. D. Kim, J. H. Kim, I. W. Park, W. S. Chung, High temperature oxidation behavior of Cr-Al-Si-N nano-composite films deposited by filtered arc ion plating technique, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20 (2020) 4394-4397.
- [8] J. Shi, A. Kumar, L. Zhang, X. Jiang, Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, Effect of Cu addition on properties of Ti-Al-Si-N nano-composite films deposited by cathodic vacuum arc ion plating, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 2947-2953.
- [9] J. C. Ding, T. F. Zhang, J. M. Yun, K. H. Kim, Q. M. Wang, Effect of Cu addition on the microstructure and properties of TiB₂ films deposited by a hybrid system combining high power impulse magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 344 (2018) 441-448.
- [10] X. Chen, Y. Du, Y. W. Chung, Commentary on using H/E and H₃/E₂ as proxies for fracture toughness of hard coatings, *Thin solid films*, 668 (2019) 137265.
- [11] S. B. Heo, J. H. Kim, I. W. Park, Understanding the mechanical properties of advanced hybrid nano-composite surface materials, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 57 (2017) 42-47.
- [12] J. Shi, C. M. Muders, A. Kumar, L. Zhang,

X. Jiang, Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, Study on nano-composite Ti-Al-Si-Cu-N films with various Si contents deposited by cathodic vacuum arc ion platin, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 9642-9649.

[13] S. B. Heo, W. R. Kim, J. H Kim, S. H.

Choe, D. Kim, I. W Park, Effects of Copper Content on the Microstructural, Mechanical and Tribological Properties of TiAlSiN-Cu Superhard Nanocomposite Coatings, *Coatings*, 12 (2022) 1995.