

2000년도 한국표면공학회 춘계 학술발표회 논문 초록집

PVD법에 의하여 제조된 다층 및 복합층 경질피막의 내식성 향상에 대한 연구  
 Improvement of corrosion resistance of hard coating/substrate systems by  
 multilayered PVD coatings with chemical and/or physical variations

박 홍식<sup>(a)</sup>, 이 정중<sup>(a)</sup>, H.A. Jehn<sup>(b)</sup>

(a) 서울대학교 재료공학부

(b) Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Katharinenstraße 17 D-73525,  
Schwäbisch Gmünd, Germany

## 1. 서론

지난 20년간 물리적 기상 증착법(PVD)과 화학적 기상 증착법(CVD)를 이용하여 제조한 경질 보호피막은 내마모성의 측면에서 그 적용범위가 넓어져 왔다. 무엇보다도 공구류나 기계의 베어링 등의 부품에 입히는 경질 피막 등이 여기에 속한다[1-3]. 이와 더불어 TiN 등은 미려한 색상으로 인해 오늘날 장식용 코팅의 범주에서 많이 사용되는데 여기서도 내마모성 질은 중요하게 취급되고 있다. TiN과 더불어 (Ti,Al)N, (Ti,Zr)N, (Ti,Cr)N 또는 (Cr,Al)N, (Ti,Al,V)N, (Ti,Al)(C,N) 등과 같이 금속 질화물에 다른 성질을 갖는 금속 또는 비금속 원소들을 첨가한 삼원계, 사원계 경질박막에의 연구가 집중되었고, DLC(Diamond Like Carbon)-박막 등의 새로운 경질박막재료가 개발되었고, 다양한 증착 방법과 공정조건의 변화에 따른 물리적, 기계적 특성(내마모성), 그리고 전기화학적 특성- 내식성- 등이 연구되었다. 한편, 중간층의 도입 효과에서 아이디어를 얻어 여러 가지의 박막을 얇은 두께로 많게는 수십번 증착하는 다층박막(Multilayer)에 대한 연구가 최근 진행되고 있다. 내마모성의 개선을 위한 일련의 다층박막개발에 관한 연구들, 예를 들어 Ti/TiN 등 금속 PVD중간층을 다룬 연구들이 보고되었다. Ti/TiN 다층박막의 연구에 있어서 금속층(Ti층)과 금속질화층(TiN층)사이의 두께의 비(thickness ratio) 등이 중요한 역할을 한다고 보고되어지고 있으나 Cr/CrN 다층박막의 경우 두께의 비를 변화시켜가면서 체계적으로 실험한 결과는 아직 보고되어 있지 않고 있다. 본 실험에서는 TiN보다 내식성이 우수하다고 알려진 CrN 경질박막에 대하여 증착과정 중의 플라즈마 에칭 처리의 영향을 살펴볼 것이며, 또한 Cr/CrN다층박막을 제조하여 Cr/CrN의 두께의 비가 다층박막의 물리적, 화학적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

DC magnetron sputtering법을 이용하여 Cr/CrN 다층박막을 고속도강 위에 증착하였다. 활성화가스로는 Ar, 반응가스로는 N<sub>2</sub>를 사용하였다. 터보펌프를 이용하여 반응로 내의 초

기진공을  $2 \times 10^{-5}$  mbar로 하였으며 공정압력은  $7.7 \times 10^{-3}$  mbar로 일정하게 유지하였다. 이때 Ar의 분압은  $5.4 \times 10^{-3}$  mbar였으며 N<sub>2</sub>의 분압은  $2.3 \times 10^{-3}$  mbar였다. P<sub>Ar</sub>/P<sub>N<sub>2</sub></sub>는 약 44% 그리고 증착온도는  $180 \pm 10$  °C로 유지되었다. 타겟으로는 직경 2 인치의 순수 Cr을 사용하였으며 기판과 타겟사이의 거리는 5.5cm, 타겟에 걸어주는 전력은 250W, 그리고 기판바이어스 전압은 -50V로 일정하게 유지하였다. 기판에 Cr/CrN 박막을 증착하기 전에 약 10분간 스퍼터 크리닝을 수행하였다. Ar 가스만을 진공로 내에 유입시킨 상태에서  $2 \times 10^{-2}$  mbar의 진공도를 유지하고 기판에는 약 -1000V의 바이어스 전압을 인가하여 커패시터 타입의 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마 에칭처리는 스퍼터 크리닝과 같은 방법으로 약 10분간 수행하였다.

### 3. 결과 요약

기판을 스퍼터 크리닝한 후 0.2 $\mu$ m의 Cr 중간층을 증착하고 그 위에 CrN 박막을 증착하였다. CrN박막의 증착 도중에 플라즈마 에칭처리를 횟수를 달리하면서 수행하여 그 영향을 살펴보았다. 또한 Cr층과 CrN층을 여러번 번갈아가면서 증착한 Cr/CrN 다층박막을 각 층간의 두께의 비를 달리하면서 제조하여 그 특성을 분석하였다. Cr층의 두께는 100nm로 일정하게 유지하면서 CrN층의 두께를 100, 250, 500, 800nm로 변화시켜가면서 다층박막을 증착하였다. 이때 각 시편의 두께는 약 2.4 $\mu$ m내외로 일정하게 유지하였다. 또한 각 층간에 10분간 플라즈마 에칭처리를 수행하여 그 영향을 함께 살펴보았다.

증착 층간에 도입되는 플라즈마 에칭처리는 각 층의 표면 위에 새로운 핵생성 자리를 제공해주면서 주상정이 크게 성장하는 것을 방해하는 효과를 나타내었다. 이러한 효과는 박막의 미세조절을 더욱 치밀하게 하는데 기여하였지만 각 박막의 경도와 내부식성에는 크게 영향을 미치지 않았다. Cr/CrN 다층박막의 경우 플라즈마 에칭처리가 Cr층과 CrN층의 연속적인 결합을 끊는 결과를 나타내었으며 그에 따른 접착력의 저하 현상이 나타났다. Cr/CrN 다층박막은 CrN 박막보다 경도는 약간 낮지만 매우 높은 접착력을 나타내고 있어 새로운 경질피막재료로써 사용될 수 있는 가능성을 나타내었다.

### 4. 인용문헌

- [1] W.Schintlmeister, W.Wallgram, J.Kanz and K.Gigl, *Wear*, 100(1984) 153
- [2] H.Holleck, *J.Vac.Sci.Technol.* A4(6) Nov/Dec (1986) 2661
- [3] J.E.Sundgren and H.T.G.Hentzell, *J.Vac.Sci.Technol.* A4(5), Sep/Oct (1986) 2259
- [4] B.Rother, H.A.Jehn and H.M.Gabriel, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87(1996)207
- [5] S.J.Bull, A.M. Jones, *Surf. Coat. Technol.*, 78(1996)173