

Closed field unbalanced magnetron sputtering system을 이용하여 증착한 CrZr-Si-N 박막의 고온 안정성과 내 마모 특성 연구

오승천¹, 김광석¹, 김범석¹, 이상윤^{1*}

(1) 한국항공대학교, 항공재료공학과

초 록: Closed field unbalanced magnetron sputtering 방법을 이용하여 CrZr-Si-N 박막을 증착하였다. Si Target power의 변화에 따라 박막을 증착하여 XRD, SEM, XPS, GDOES, AFM, XPS, Nanoindentation을 이용하여 박막의 미세구조, 성분분석, 표면 조도, 경도를 측정하였다. 500 °C에서 annealing한 후 상온에서의 박막의 경도와 비교하였고, 상온과 500 °C에서 마모 실험을 행한 후 마찰계수를 측정하여 비교하였다. Cr_{39.4}Zr_{12.3}N_{48.3} 박막은 500 °C annealing 후 경도는 30 GPa에서 24 GPa로 감소하였고 마찰계수는 0.23에서 0.81로 약 4배 증가하였다. 500 °C annealing 후 Cr_{34.6}Zr_{10.6}-Si_{6.4}-N_{48.4} 박막의 경도는 30 GPa로 상온에서의 경도 32 GPa과 비슷하였고 500 °C와 상온에서 수행된 마모시험 결과는 500 °C에서 마찰계수 0.43으로 상온 마모시험 결과와 거의 비슷한 결과를 보였다. 상온의 경우 Si 함량에 따른 기계적 특성 및 마모특성의 변화는 거의 없었다. 그러나 500 °C annealing 후 CrZr-Si-N 박막의 기계적 특성 및 마모특성은 Si 함량에 따라 큰 차이를 나타내었다. 이러한 결과들을 통해 Si 첨가가 CrZrN 박막의 고온 안정성 향상에 기여함을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

이전 연구를 통해 32GPa의 높은 경도와 특히 약 0.2의 매우 낮은 마찰계수를 갖는 CrZrN 박막을 합성하였다.¹ 그러나 CrZrN 박막은 고온에서 쉽게 산화되는 Zr의 특성으로 인해 500°C 에서도 쉽게 산화되어 고온 내산화 특성이 취약하였다.² 최근 CrN, TiN 과 같은 이원계 전이금속 질화물 박막에 Si를 첨가하여 고온 안정성과 기계적 특성을 향상시킨 Me-Si-N (Me=Cr,Ti,W,Ta,Zr,Mo)³⁻⁸ 박막에 관한 연구 결과가 보고되었다. 본 연구에서는 CrZrN 박막에 Si를 첨가하여 합성한 CrZrSiN 박막의 고온 내 산화 특성, 내 마모 특성을 조사하고 CrZrN 박막과 비교 분석하였다.

2. 본 론

본 연구에서는 Closed feild unbalanced magnetron sputtering 방법을 이용하여 CrZr-Si-N 박막을 증착하였다. CrZr segment 타겟과(Cr:Zr=50:50) Si 타겟을 이용하여 Si 웨이퍼(100)와 질화된 AISI H13강 위에 virtical 방식으로 합성하였다. 챔버 내의 압력 1.34×10^{-3} Pa 미만까지 배기한 후 Ar(0.4 Pa) 과 N₂(0.12 Pa) 혼합 가스를 0.52Pa 로 일정하게 유지하여 주입하였다. CrZr 타겟에 Pulsed DC 1.0kW (frequency: 25kHz, duty: 70 %)로 고정하여 인가하였고 다양한 함량의 Si를 첨가하기 위하여 Si 타겟에 Pulsed DC 0.4~1.0A(frequency: 20kHz, duty:50 %)를 인가하였다. 그 밖의 공정조건 바이어스 전압, 타겟과 시편간 거리, 시편 온도, 시편 회전 속도는 -100V, 90cm, 15 0°C, 10rev./min.으로 유지하였다.

Si 타겟 인가전류의 변화에 따른 CrZr-Si-N 박막의 조성은 glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES: LECO GDS 850A)을 통해 분석하였고 Si 함량 변화에 따른 박막의 미세구조 변화는 XRD, SEM, XPS를 통해 분석하였다. XRD 회절 분석과 SEM 단면 사진 분석 결과 Si 함량이 증가함에 따라 결정립이 미세해졌고 XPS 분석을 통해 비정질 Si₃N₄가 존재함을 확인하였다. Nanoindentation을 이용하여 CrZr-Si-N 박막의 경도 측정한 결과 32~33 GPa로 CrZrN 박막(32GPa) 과 비교하여 거의 변화가 없음을 확인하였다.

500 °C에서 annealing한 후 상온에서의 박막의 경도와 비교하였고, 상온과 500 °C에서 마모 실험을 통해 얻어진 마찰계수를 비교하였다. $\text{Cr}_{39.4}\text{Zr}_{12.3}\text{N}_{48.3}$ 박막은 500 °C annealing 후 경도는 30 GPa에서 24 GPa로 감소하였고 마찰계수는 0.23에서 0.81로 약 4배 증가하였다. 500 °C annealing 후 $\text{Cr}_{34.6}\text{Zr}_{10.6}\text{-Si}_{6.4}\text{-N}_{48.4}$ 박막의 경도는 30 GPa로 상온에서의 경도 32 GPa와 비슷하였고 500 °C와 상온에서 수행된 마모시험 결과는 500 °C에서 마찰계수 0.43로 상온 마모시험 결과와 거의 비슷한 결과를 보였다.

3. 결 론

1. 본 연구에서는 CFUBMS방법을 이용하여 Si 함량에 따른 CrZr-Si-N 박막을 성공적으로 합성하였다.
2. CrZr-Si-N박막의 XRD 분석결과 Si 함량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소함을 확인하였고 XRD 피크에서 나타나지 않은 비정질 Si_3N_4 의 존재를 XPS 분석결과를 통해서 확인하였다.
3. 상온에서 CrZr-Si-N 박막의 경도와 마모특성은 Si 함량에 상관없이 비슷한 결과를 보였다. 모든 박막은 32~33 GPa의 높은 경도를 나타내었을 뿐만 아니라 0.22~0.23의 낮은 마찰계수를 나타내었다. 그러나 500 °C에서 annealing한 박막의 고온 안전성과 고온마모특성은 Si 함량에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.
4. 500 °C에서 annealing한 후, $\text{Cr}_{39.4}\text{Zr}_{12.3}\text{N}_{48.3}$ 박막의 경도는 24 GPa로 크게 감소하였지만 $\text{Cr}_{34.6}\text{Zr}_{10.6}\text{-Si}_{6.4}\text{-N}_{48.4}$ 박막의 경도는 30 GPa로 확인되었는데 이는 상온에서 합성된 박막의 경도(32 GPa)와 거의 유사하였다. 500 °C에서의 마모실험에서 얻어진 $\text{Cr}_{39.4}\text{Zr}_{12.3}\text{N}_{48.3}$ 마찰계수는 약 0.81로써 상온에서의 마찰계수 0.23보다 약 4배 증가하였지만 500에서의 마모실험에서 얻어진 $\text{Cr}_{34.6}\text{Zr}_{10.6}\text{-Si}_{6.4}\text{-N}_{48.4}$ 의 마찰계수는 0.43으로 상온에서 얻어진 마찰계수보다 약 2배 증가하였다. 이러한 결과들을 통해 Si 첨가가 CrZrN 박막의 고온 안정성 향상에 기여함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] G.S. Kim, B.S.Kim, S.Y.Lee, J.H.Hahn, "Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources", Surf. Coat. Technol. **200**,(2005),1669-1675.
- [2] S.M. Kim, B.S. Kim, G.S. Kim, S.Y. Lee, B.Y. Lee, "Evaluation of the high temperature characteristics of the CrZrN coatings", Surf. Coat. Technol. **202**, (2008),5521-5525.
- [3] E. Martinez, R. Sanjinés, A. Karimi, J. Esteve, F. Lévy, "Mechanical properties of nanocomposite and multilayered Cr-Si-N sputtered thin films", Surf. Coat. Technol. **180-181**,(2004),570.
- [4] S. Veprek, S. Reiprich, "A concept for the design of novel superhard coatings", Thin Solid Films **268**,(1995),64.
- [5] J. Musil, R. Daniel, J. Soldán, P. Zeman, "Properties of reactively sputtered W-Si-N films" Surf. Coat. Technol. **200**,(2006),3886.
- [6] J.W. Nah, W.S. Choi, S.K. Hwang, C.M. Lee, "Chemical state of (Ta, Si)N reactively sputtered coating on a high-speed steel substrate", Surf. Coat. Technol. **123**,(2000),1.
- [7] R. Daniel, J. Musil, P. Zeman, C. Mitterer, "Thermal stability of magnetron sputtered Zr-Si-N films", Surf. Coat. Technol. **201**,(2006),3368.
- [8] Q. Liu, Q.F. Fang, F.J. Liang, J.X. Wang, J.F. Yang, C. Li, "Synthesis and properties of nanocomposite MoSiN hard films", Surf. Coat. Technol. **201**,(2006),1894.