

Ti-Al-N코팅층의 내산화 특성에 관한 연구

김충완 · 김광호

부산대학교 무기재료공학과
(1997년 3월 20일 접수)

Study on the Oxidation Resistance of Ti-Al-N Coating Layer

Chung Wan Kim and Kwang Ho Kim

Dept. of Inorganic Mater. Engg., Pusan Nat. Univ.
(Received March 20, 1997)

요 약

플라즈마화학증착법에 의해 제조된 Ti-Al-N막을 500°C에서 800°C사이의 온도범위에서 열처리하여 막의 고온내산화특성에 관하여 연구하였다. 특히, 선행연구결과로부터 우수한 기계적특성을 나타내는 것으로 보고된 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 막의 내산화특성을 TiN의 경우와 비교하여 조사하였다. TiN막의 경우 500°C이상의 온도에서 rutile 결정상의 TiO_2 로 급격히 산화되는 반면, Ti-Al-N막은 700°C까지 우수한 내산화특성을 나타내었다. Ti-Al-N의 경우 질화층 내에 고용된 Al이 산화반응초기에 표면으로 확산용출하여 $Al_xTi_yO_z$ 형태의 비정질 상이 형성된다. 표면에 형성된 $Al_xTi_yO_z$ 형태의 비정질 상은 산소이온에 대해 확산방지막으로서의 역할을하여 더 이상의 산화반응을 억제하는 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

The high temperature oxidation behaviors of titanium nitride films prepared by PACVD technique were studied in the temperature range of from 500°C to 800°C under air atmosphere. $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ film, which showed the excellent microhardness from the previous work, was investigated on its oxidation resistance compared with pure TiN film. Ti-Al-N film showed superior oxidation resistance up to 700°C, whereas TiN film was fast oxidized into rutile TiO_2 crystallites from at 500°C. It was found that an amorphous layer having $Al_xTi_yO_z$ formula was formed on the surface region due to outward diffusion of Al ions at the initial stage of oxidation. The amorphous oxide layer played a role as a barrier against oxygen diffusion, protected the remained nitride layer from further oxidation, and thus, resulted in the high oxidation resistive characteristics of Ti-Al-N film.

Key words : Oxidation resistance, Ti-Al-N, PACVD.

1. 서 론

자동차산업을 비롯한 기계공업의 급격한 선장은 절삭 가공 기술의 고속도화, 고능률 및 고정밀화를 요구하고 있다. 또한 거대한 기계공업과 관련하여 대량으로 사용되고 있는 일반강재공구 및 금형재료에 내마모성 및 경도가 높고 화학적으로 안정한 세라믹막을 코팅시켜 공구의 수명증가 및 절삭성향상을 위한 연구는 기술적, 경제적 측면에서 중요하다.

근래에 ion plating, cathode arc deposition, reactive sputtering 등의 물리증착법(PVD: physical vapor deposition)¹⁻⁴이나 플라즈마 화학증착법(PACVD:

plasma-assisted chemical vapor deposition)⁵⁻⁸을 이용하여 강재공구에 TiN을 코팅하는 연구가 활발히 진행되어 저온에서도 우수한 기계적 성질의 보호피막을 얻을 수 있었다. 또한, 최근에 기존의 TiN코팅막보다 우수한 내마모특성 및 현저히 증가된 공구수명을 나타내는 Ti-Al-N의 새로운 코팅막이 소개되었고 그 증착공정이 연구되었다.⁹⁻¹² 이러한 공구코팅막에 관한 연구는 대부분 그 증착공정이나 상온에서의 기계적성질에 치중되어 왔다. 그러나, 실제 피막된 공구의 수명은 기계가공시에 발생하는 고열에 의한 코팅층의 산화 및 열화¹³⁻¹⁵에 의해 크게 영향받고 있으나 이에 관한 연구는 많이 되어있지 않으며, 기존의 TiN과 새로운 공구코팅막재료로서 큰

기대를 모으고 있는 Ti-Al-N막의 산화거동에 대한 비교 연구는 거의 되어있지 않다.

최근 저자의 연구^{16,17)}에서 $TiCl_4/AlCl_3/N_2/H_2/Ar$ 반응계를 사용하는 플라즈마화학증착법에 의해 Ti-Al-N막을 코팅시키는 공정연구 및 그 기계적 특성이 연구되었다. 대량생산에 유리하며 step coverage 특성이 우수하여 복잡한 모양의 공구에도 적용가능하고, 저온 증착이 가능한 플라즈마화학증착에 의한 Ti-Al-N코팅공정에 관한 연구는 그 산업적 중요성에 비해 거의 보고되어지지 않았고¹⁸⁾, 특히 이 공정에 의해 제조된 Ti-Al-N막의 고온내산화성에 관한 연구는 전혀 보고되어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마화학증착법을 사용하여 TiN막과 Ti-Al-N막을 제조하였고 막의 고온내산화특성에 관해서 비교연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. $Ti_{1-x}Al_xN$ 막의 제조

본 연구에서 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막을 코팅하기 위해 사용한 PACVD증착 장치는 반응 기체 공급계, 반응로, 저압 유지계 및 R.F.전원 공급 장치로 구성되어 있다. 반응 기체 공급계는 Ar, N_2 , H_2 gas의 유량을 조절하는 MFC (mass flow controller)와 $TiCl_4$ bubbler, $AlCl_3$ evaporator로 구성되어 있으며 $TiCl_4$ 기체는 $0^\circ C$ 로 일정하게 유지된 bubbler내에서, 그리고 $AlCl_3$ 기체는 band heater로 가열되는 evaporator에서 증발되어 Ar gas를 운반기체로하여 반응로로 유입된다. $Ti_{1-x}Al_xN$ 코팅을 위한 대표적인 증착조건을 Table 1에 나타내었으며, 코팅층의 Al/Ti비를 조절하기 위하여 $TiCl_4$ bubbler압력 84.8 Torr, $TiCl_4$ bubbler온도 $0^\circ C$, $AlCl_3$ evaporator 압력을 1기압으로 고정된 후 $AlCl_3$ evaporator온도를 변화시켜 $AlCl_3$ gas의 입력분율을 조정하는 방법으로 증착실험을 행하였다. 본 실험에서는 기관으로서 silicon wafer를 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 크기로 잘라 사용하였다. 시편을 반응로에 장입하기 전에 불순물 제거를 위해 아세톤으로 충분히 초음파 세척을 행하였다. 증착된 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막내

의 상대적 Al, Ti, Cl의 조성분석을 위해 EDS(energy dispersive spectrometry)를 이용하였다.

2.2. $Ti_{1-x}Al_xN$ 막의 내산화 실험 및 특성 평가

증착된 TiN 및 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막의 고온 내산화성을 측정하기 위하여 각각의 시편을 $500^\circ C$ 부터 $800^\circ C$ 사이의 온도에서 열처리하였다. 시편을 대기중에서 승온속도 $20^\circ C/min$ 로서 가열하여 일정한 온도에 도달한 후 시간에 따라 산화반응시킨후 로냉하였다. X-선 회절분석을 통하여 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막층의 결정성과 우선배향을 조사하고 산화반응에 의해 생성되는 산화층의 결정상을 조사하였다. 본 연구에서 사용된 X-ray diffractometer는 Rigaku社제로서 40 kV, 20 mA의 graphite monochromator로 단색광화된 $CuK\alpha$ 선의 X-ray를 이용했으며, scanning speed는 $4^\circ/min$ 이고 2θ 는 $20^\circ \sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였다. 산화층의 표면형상 변화를 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. TiN 및 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막을 산화반응시킨후 질화층과 산화층에서의 조성을 분석하고 표면원소들의 화학결합상태를 규명하기 위해 AES를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 AES system(Perkin-Elmer model PHI 600)은 primary electron beam전류를 10 kV에서 $1\ \mu A$ 로 조정하였으며 시편표면의 불순물 제거와 증착층의 depth profiling을 위하여 진공에서 Ar ion beam을 이용하여 sputter etching 하였다. TiN 및 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막이 산화반응후에 형성된 산화층의 두께를 비교하고 그 단면형상을 관찰하기 위하여 SEM (scanning electron microscopy)을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

플라즈마화학증착법을 사용하여 $Ti_{1-x}Al_xN$ 막을 코팅하는 공정과 막의 기계적 성질에 관한 선행 연구결과^{16,17)}로부터 TiN에 약 12at% Al이 고용된 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 막은 기계적성질이 크게 향상되는 우수한 Ti-Al-N막임을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 증착된 TiN 막과 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 막의 내산화특성을 비교연구하였다.

3.1. Pure TiN박막과 Ti-Al-N박막의 산화거동 비교

Fig. 1에 pure TiN을 $500^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$ 에서 산화시킨 후 각시편들의 XRD패턴결과를 비교하여 나타내었다. As-deposited TiN코팅층은 전형적인 PACVD-TiN증착특성인 기관에 수직으로(200) 우선배향특성을 가진 코팅층을 보이고 있다. TiN박막은 고온에서 산화반응이 진행됨에 따라 TiN(200) peak의 intensity가 감소하였다. 이러한 현상은 산화반응에 의한 TiN코팅층의 지속적인 두께감소에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Table 1. Deposition Conditions of Ti-Al-N Films by PACVD

Deposition Temperature	$500^\circ C$
R.F. Power	45 watt
Deposition Pressure	1 torr
Total Flow Rate	75 sccm
Gas Inlet Fraction	$N_2/H_2/Ar$ 5/20/50
	sccm
Deposition Time	90 min.

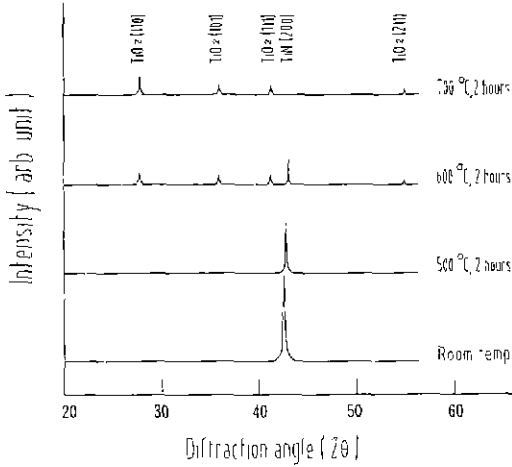


Fig. 1. XRD patterns of TiN films heat-treated in air.

산화온도가 500°C일때는 TiN(200) peak의 intensity가 다소 감소하는 현상외에는 X-선 회절패턴에는 큰 변화가 없었으나 TiN박막의 표면 색깔이 금색에서 초록으로 변화하는 것으로보아 이 온도에서부터 표면산화가 시작되는 것으로 생각할 수 있었다. 열처리온도가 600°C로 증가함에 따라 산화반응의 속도가 증가하여 TiN(200) peak의 intensity는 더욱 감소하였고 rutile 결정상의 TiO₂ peak가 나타나기 시작하였다. 700°C에서 2시간의 산화반응후에는 TiN(200) peak의 intensity는 관찰할 수 없을 정도로 감소하였으며 rutile결정의 TiO₂ peak만이 나타났다.

한편, 산화가 진행됨에 따라 TiN(200) peak의 2θ가 high angle로 약 0.5 degree까지 shift되는 현상을 관찰할 수 있었으며 이는 다음과 같이 설명될 수 있다. TiN이 TiO₂로 산화될 경우 몰부피차(TiN=11.4, TiO₂=18.8)¹³⁾에 의한 체적팽창이 일어나게 된다. 이 경우 산화된 TiO₂ 층과 산화되지 않은 TiN층사이의 계면이 파괴되지 않을 경우, 두 층사이에서 상대적인 내부응력들이 발생된다. TiO₂층은 횡방향으로 압축응력이 발생하고 내부의 TiN층은 인장응력상태로 되어진다. TiN층에 인장응력이 발생할 때 그 수직방향으로 Poisson수축이 발생하게 되어 결정면간거리 d₂₀₀은 감소하게 되며, Bragg법칙에 따라 TiN(200) peak의 2θ는 high angle로 shift 되는 것으로 생각할 수 있었다.

Fig. 2에 pure TiN박막을 500°C, 600°C, 700°C에서 2시간동안 산화시킨 시편들의 표면형상을 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. 산화온도가 증가함에 따라 600°C에서부터 표면에 검은 반점들이 생성되고 성장하는 것을 관찰할 수 있었으며 700°C에서 산화반응후에는 이러한 검은 반점이 코팅층 표면을 덮고 있음을 관찰

요업학회지

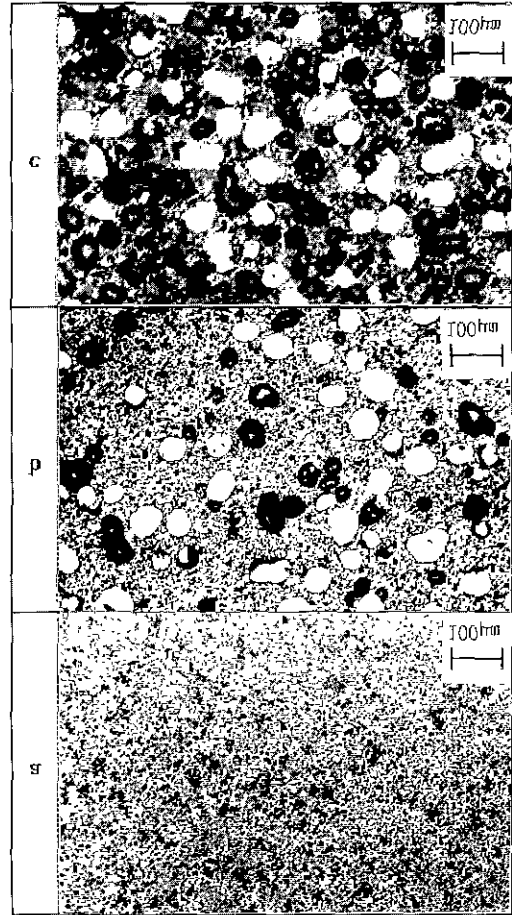


Fig. 2. Optical microscope micrographs of TiN films heat-treated at different temperatures in air ($\times 100$). a) 500°C, 2 hrs b) 600°C, 2 hrs c) 700°C, 2 hrs

할 수 있었다. 산화반응에 따라 생성되는 검은 반점은 Fig. 1의 XRD패턴결과로부터 확인된 rutile결정상의 핵 생성과 성장에 의한 것으로 생각된다.

Ti-Al-N 막의 내산화특성비화를 알아보기 위해 Fig. 3에 TiAlN박막을 600°C, 700°C, 800°C로 산화시킨 후 각시편들의 XRD패턴결과를 비교하여 나타내었다. As-deposited Ti-Al-N박막의 경우도 pure TiN의 경우와 마찬가지로 기판에 수직으로(200) 우선배향특성을 갖는 코팅층임을 알 수 있다. Ti-Al-N의 경우 700°C 2시간까지의 산화반응에서 산화온도가 증가함에 따라 TiN(200) peak의 intensity 감소량이 아주 미미한 것으로 나타났으며 TiO₂ peak가 관찰되지 않았다. Fig. 1의 TiN의 경우 700°C 2시간의 산화반응시 산화가 급격히 이루어진것과 비교해 볼 때 Ti-Al-N박막은 700°C까지

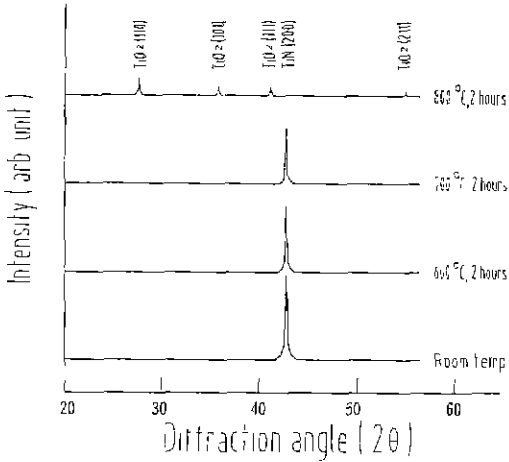


Fig. 3. XRD patterns of $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ films heat-treated in air.

산화시 코팅층의 표면에서 약간의 산화반응이 진행되어 TiN(200) peak의 intensity가 감소하였으나 TiO_2 결정상이 형성될 만큼의 산화반응은 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 산화온도를 보다 높여 800°C에서 2시간동안 산화반응시켰을 때 TiN(200) peak는 관찰할 수 없을 정도로 감소하였고 rutile결정상의 TiO_2 peak가 나타난 것으로부터 Ti-Al-N박막은 800°C에서부터 본격적인 산화반응이 진행되는 것으로 생각된다.

Fig. 4에 Ti-Al-N박막을 온도를 변화시켜 산화시킨 후 산화층의 표면을 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. Ti-Al-N박막은 800°C까지 산화시킬 경우 TiN의 경우에 관찰되는 TiO_2 결정상의 검은 반점은 나타나지 않았다. 그러나 Ti-Al-N막은 산화온도를 증가시키에 따라 미세한 crack이 표면에 다소 생성되었고, 이런 crack을 통하여 산화가 진행되는 것을 알 수 있었다. 이상의 XRD패턴결과와 광학현미경을 통한 표면관찰결과로써 Ti-Al-N박막은 700°C까지 산화가 거의 진행되지 않은 것으로 생각되며 TiN에 비해 내산화성이 상당히 향상되었음을 알 수 있었다.

3.2. Pure TiN박막과 Ti-Al-N박막의 산화기구 비교

3.1의 실험결과로부터 TiN박막에 Al이 고용된 Ti-Al-N막의 내산화특성이 크게 향상되며 TiN과 Ti-Al-N박막의 산화진행과정에는 차이가 있음을 알 수 있었다. 이온확산이 속도제한적인 parabolic산화기동²⁾을 보이는 TiN의 경우, 고온에서 산화가 진행되는 동안 산화층을 통한 이온의 확산이 일어나야만 지속적인 산화반응이 진행하게 된다. TiN박막에 Al이 고용될 경우 박막의 고온산화반응을 억제하는 효과를 이해하기 위해 박막내에서 Al이 산화억제에 미치는 영향을 고온산화기구

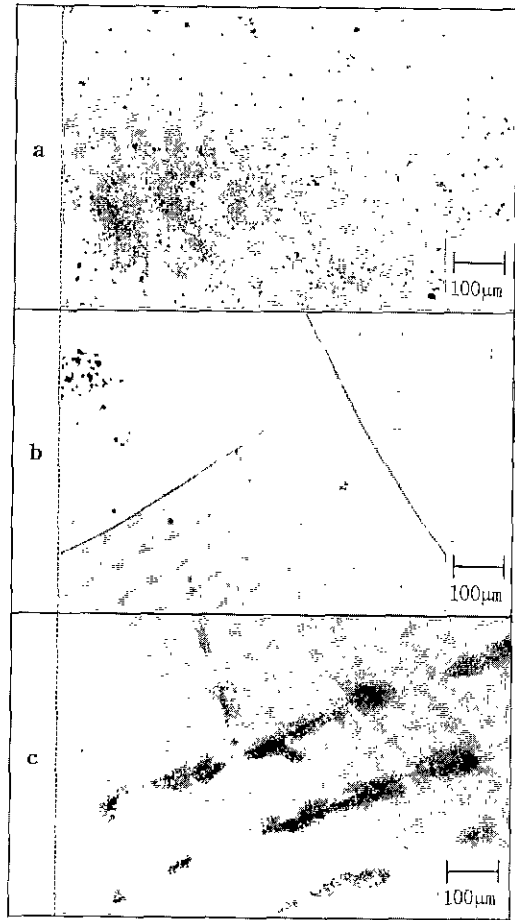


Fig. 4. Optical microscope micrographs of $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ films heat-treated at different temperatures in air($\times 100$). a) 600°C, 2 hrs b) 700°C, 2 hrs c) 800°C, 2 hrs

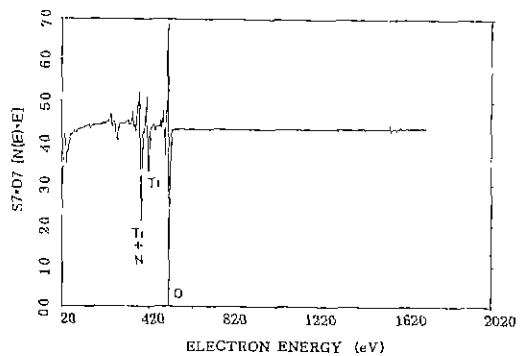


Fig. 5. Augersurface profile for TiN film heat-treated at 600°C for 2 hrs in air.

의 측면에서 비교하여 조사해 보았다.

Fig. 5에 TiN박막을 600°C에서 2시간동안 산화시킨

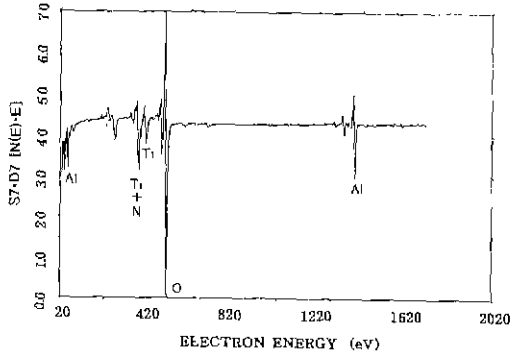


Fig. 6. Auger surface profile for $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ film heat-treated at $600^{\circ}C$ for 2 hrs in air.

후 시편 표면의 Auger spectrum 분석 결과를 나타내었다. 이 경우 시편 표면을 ion sputtering하여 막의 표면에 존재하는 불순물을 제거한 후 분석하였다. Fig. 5에 나타나는 주요 Auger peak를 분석하면, 418 eV에서 나타난 peak는 Ti의 $L_{23}M_{23}M_{45}$ 전이에 의한 peak로, 385 eV 부근의 peak는 N의 $KL_{23}L_{23}$ 전이에 의한 peak(379 eV)와 Ti의 $L_{23}M_{23}M_{23}$ 전이에 의한 peak(383 eV)가 합성되어 나타난 Ti+N peak로 판명되었으며, 503 eV는 O에 의한 peak임을 알 수 있었다. 그 외의 작은 intensity로 나타나는 peak들은 C, Cl 등의 잔류불순물에 의한 peak로 판명되었다. Fig. 6에 Ti-Al-N 박막을 $600^{\circ}C$ 에서 2시간동안 산화시킨 후 시편 표면의 Auger spectrum 분석 결과를 나타내었다. Ti, Ti+N, O peak외에도 35 eV와 51 eV 및 1378 eV에서의 Al peak를 관찰할 수 있었다. Auger spectrum에서 어떤 성분의 peak 위치는 화학결합상태에 따라 수 eV 정도의 shift가 발생할 수 있는데, Al의 경우 metal로 존재할 경우 main peak의 위치는 1396 eV이며 68 eV에서 하나의 peak가 나오는데 반하여, oxide로 존재할 경우 main peak의 위치는 1378 eV로 다소 이동이 있으며 낮은 에너지영역에서 35 eV 및 51 eV의 두 개의 peak로 분리되어 나오는 특징이 있다고 알려져있다.¹⁹⁾ Fig. 6에서 Ti-Al-N 박막의 산화된 표면층의 Al peak가 낮은 에너지 영역에서 두 개의 peak로 분리되어 나온 것으로 보아 Al은 Al-O type의 bond를 형성하여 산화물로서 존재함을 알 수 있었다.

TiN과 Ti-Al-N막의 산화층 두께비교 및 각 성분의 표면으로부터 두께방향으로 조성분포를 비교하기 위하여 Auger depth profile 분석을 하였다. Fig. 7에 pure TiN 박막을 $600^{\circ}C$ 에서 2시간동안 산화반응시킨 후 시편의 Auger depth profile 결과를 나타내었다. 표면에서 1 μm 정도의 깊이까지는 O의 농도가 N의 농도에 비해 큰 것으로 나타났으며 1 μm 이상의 깊이에서는 N의 농도가 O의 농도 보다 큰 것으로 나타났다. TiN막은 산화반

요업학회지

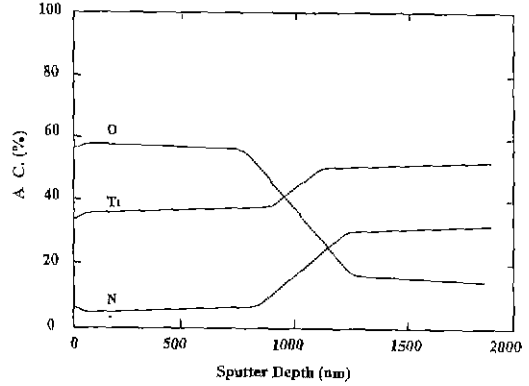


Fig. 7. Auger depth profile for TiN film heat-treated at $600^{\circ}C$ for 2 hrs in air.

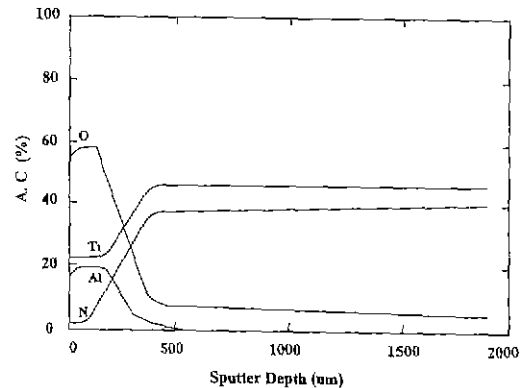


Fig. 8. Auger depth profile for $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ film heat-treated at $600^{\circ}C$ for 2 hrs in air.

응시 막의 표면으로부터 산소의 확산에 의해 산화가 진행되므로 표면에서부터 O의 농도가 높은 영역은 산화층으로, 상대적으로 N의 농도가 높은 영역은 질화층인 것으로 판단할 수 있다. 따라서 TiN의 경우 표면에 형성되어진 산화물층의 두께는 대략 1 μm 정도임을 알 수 있었다. Fig. 8에서 Ti-Al-N 박막을 $600^{\circ}C$ 에서 2시간동안 산화반응시킨 후 시편의 Auger depth profile 결과를 나타내었다. Ti-Al-N의 경우 산화층의 두께는 2000 \AA 정도로 Fig. 7의 pure TiN의 경우와 비교해볼 때 크게 감소한 것으로 나타났다. 또한, 산화층내부에서 Al의 함량은 20 at% 정도로 나타났으며 질화층에서의 Al은 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 Ti-Al-N의 산화과정은 Al이 질화층내부에서 표면으로 확산출되어 진행됨을 알 수 있었으며, 그 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. Ti-Al-N 막의 고온산화과정에서 Al은 산화에 대한 열역학적구동력이 상당히 크므로 ($Al_2O_3 : \Delta G^{\circ} = -954 \text{ KJ/mol}$, $TiO_2 : \Delta G^{\circ} = -765 \text{ KJ/mol}$) 표면에서부터 Al이 산화되어 질화층내의 고용된 Al을 용출하여 산화물을

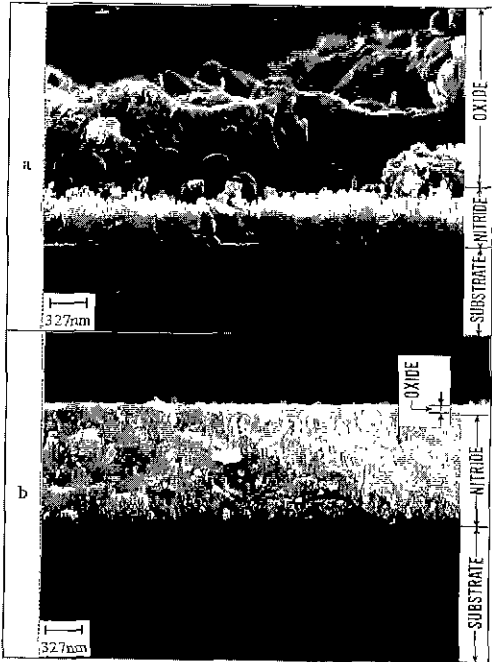


Fig. 9. SEM cross-sectional micrographs of (a)TiN film and (b) $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ film heat-treated at $600^{\circ}C$ for 2 hrs in air.

형성하려는 구동력을 갖는다.²⁰⁾ 또한, 질화층내에 고용된 Al은 size가 작으므로 질화층으로부터 산화층으로의 확산이 쉽게 이루어진다. 한편, Ti-Al-N의 산화시 형성되는 산화층은 Fig. 3의 X-선 회절분석에서 결정상 회절 피크가 발견되지 않음을 고려할 때 $Al_2Ti_3O_7$ 형태의 비정질 산화물이라고 생각된다. 이는 반응온도가 $600^{\circ}C$ 로 낮아 결정화가 이루어지지 않았기 때문이라고 판단된다. Ti-Al-N박막이 TiN 박막에 비하여 내산화특성이 크게 향상되었음을 가시적으로 확인하고 형성된 산화층의 정확한 두께를 알아보기 위하여 TiN박막과 Ti-Al-N박막을 $600^{\circ}C$ 에서 2시간동안 산화시킨 후 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. TiN박막의 경우 산화층의 표면이 상당히 rough한 것으로 나타났으며 형성된 산화층의 두께는 대략 $1 \mu m$ 정도로 나타났다. SEM관찰에서 확인된 산화층의 두께는 Fig. 7의 Auger depth profile결과에서 나타난 산화층의 두께와 거의 일치함을 알 수 있었다. Ti-Al-N박막의 경우 TiN과 대조적으로 산화층의 표면은 상당히 smooth한 것으로 나타났다. SEM관찰에서 확인된 산화층의 두께는 1000 \AA 정도로 Fig. 8의 Auger depth profile결과에서 나타난 산화층의 두께보다 얇게 나타났다. 본 연구에서 Auger depth profile분석시에 표준시료로서 Ti_2O_3

를 사용하였으므로 Auger depth profile분석결과로부터 나타난 산화층의 두께와 실제로 형성된 산화층의 두께 사이에는 다소간의 차이가 나타날 수 있다. Ti-Al-N박막과 TiN박막을 SEM관찰한 결과를 비교해 볼 때, Ti-Al-N의 경우 같은 온도에서 산화층의 두께가 대략 1/10 정도로 얇게 형성되어 산화반응이 크게 억제되었음을 확인할 수 있었다.

이상의 실험결과를 종합적으로 정리하면 pure TiN은 산화과정의 초기단계에서 코팅층의 표면에 rutile결정상의 Ti_2O_3 가 형성되고 이 산화물층을 통한 산소의 확산이 계속해서 이루어지며, 그 결과로 산화는 빠른 속도로 계속해서 진행되는 것으로 생각된다. 이에반해 Ti-Al-N의 경우, 증착층에 함유되어 있던 Al이 산화반응이 진행됨에 따라 표면으로 확산용출되어 표면에는 비정질의 $Al_xTi_yO_z$ 상이 형성되고, 산화반응의 초기에 형성된 비정질 $Al_xTi_yO_z$ 층은 Al-O간의 큰 결합력에 기인하여 산소이온에 대해 diffusion resistant layer로 작용(Ti_2O_3 층을 통한 산소이온의 확산에 대한 활성화에너지 $E_a=251 \text{ KJ/mol}$, Al_2O_3 층을 통한 산소이온의 확산에 대한 활성화에너지 $E_a=460 \text{ KJ/mol}$)²¹⁾하여 더 이상의 산화를 크게 억제하는 것으로 생각된다. 그러나, TiAlN막의 경우 diffusion resistant layer로서의 산화막이 형성됨에도 불구하고 $800^{\circ}C$ 에서 산화가 급격히 진행되어 TiO_2 결정으로 변화하였는데(Fig. 3), 이런 급격한 산화는 표면에 형성되는 미세 crack을 통하여 산소가 확산되어 내부의 질화층이 쉽게 산화되었기 때문으로 생각된다. Ti-Al-N막의 고온산화시 crack이 발생하는 이유는 이후에 계속 연구되어야할 부분이라고 생각되며, 이러한 미세 crack의 발생에도 불구하고 Ti-Al-N막의 내산화성은 TiN보다 우수한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Pure TiN과 Al이 12 at%치환되어 미소경도가 크게 향상된 Ti-Al-N박막을 PACVD법을 사용하여 증착한후 내산화특성에 관하여 비교연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Pure TiN의 경우 $500^{\circ}C$ 에서 산화반응이 시작되어 $600^{\circ}C$ 이상의 온도에서는 rutile결정상의 Ti_2O_3 가 생성되었다. $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막의 경우 $700^{\circ}C$ 까지는 산화반응이 거의 이루어지지 않았고 약간의 표면산화만이 관찰되었으므로 TiN에 비하여 내산화성이 우수함을 알 수 있었다. $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막은 $800^{\circ}C$ 에서 미세 crack을 통해 산화반응이 본격적으로 이루어져서 rutile상의 Ti_2O_3 가 생성되었다.

2. Pure TiN의 경우 산화반응에 의해 생성되는 표면

의 TiO_2 산화층을 통한 산소이온의 확산에 의해 계속적인 산화반응이 진행되는 반면, $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막은 고온에서 산화반응이 진행됨에 따라, 질화층내에 고용되어 있던 Al이 표면으로 확산용출되어 표면에 $Al_xTi_{1-x}O_2$ type의 비정질 상을 형성하고 산소이온에 대한 확산방지막 역할을 함으로써 더 이상의 산화를 억제하는 것으로 나타났다.

3. TiN의 경우 산화가 진행됨에 따라 질화층과 산화층의 물부피차이로 인해 질화층에 응력이 유기되어 TiN(200) peak의 2θ 가 high angle로 shift되었다. $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막의 경우 산화반응이 진행됨에 따라 산화물 표면에 미소 crack이 발생하였고 이러한 crack을 통해 산소가 확산됨으로써 산화가 진행되는 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 자유공모과제 학술연구조성비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. Brown, M.N. Alias and R. Fontana, "Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films," *Surface and Coating Technol.*, **62**, 467-473 (1993).
2. H. Ichimura and A. Kawana, "High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films," *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1093-1100 (1993).
3. R. Buhl, H.K. Pulker and E. Moll, "TiN Coatings of Steel," *Thin Solid Films*, **80**, 265-270 (1981).
4. J.E. Sundgren, B.O. Johansson and H.T.G. Hentzell, "Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide II: Morphology and Structure," *Thin Solid Films*, **105**, 367-384 (1983).
5. M.R. Hilton, G.J. Vandentop, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "TiN Coating on M2 Steel Produced by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **154**, 377-386 (1987).
6. F.H.M. Sanders and G. Verspui, "Influence of Temperature on the Growth of TiN Films by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **161**, L87-L90 (1988).
7. J. Laimer and H. Störi, "Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride in a Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharge," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(5), 2952-2959 (1989).
8. J. Laimer and H. Störi, "Titanium Nitride Deposited by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **191**, 77-89 (1990).
9. M. Zlatanovic, T. Grodic, A. Kunosic and N. Backovic, "Substrate-induced changes of TiN and (Ti, Al)N coatings due to Plasma nitriding," *Surface and Coatings Technol.*, **63**, 35-41 (1994).
10. B.F. Coll, P. Sathrum, R. Fontana, J.P. Peyre, D. Duchateau and M. Benmalek, "Optimization of arc evaporated (Ti, Al)N film composition for cutting tool applications," *Surface and Coatings Technol.*, **52**, 57-64 (1992).
11. T. Ikeda and H. Satoh, "Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method," *Thin Solid Films*, **195**, 99-110 (1991).
12. W.D. Munz, "Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2717-25 (1986).
13. D. McIntyre and J.E. Greene, "Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti0.5Al0.5N films," *J. Appl. Phys.*, **67**(3), 1542-53 (1990).
14. O. Knotek, W.D. Munz and T. Leyendeker, "Industrial deposition of binary, ternary and quaternary nitrides of titanium, zirconium and aluminum," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(4), 2173-9 (1987).
15. M. Wittmer, J. Noser and H. Melchior, "Oxidation Kinetics of TiN thin films," *J. Appl. Phys.*, **52**, 6659-64 (1981).
16. K.H. Kim and S.H. Lee, "Ti_{1-x}Al_xN coatings by plasma-assisted chemical vapor deposition using a TiCl₄/AlCl₃/N₂/H₂/Ar gas mixture," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1531-33 (1995).
17. 김광호, 이성호, "TiCl₄/AlCl₃/N₂/H₂/Ar 반응계를 사용하는 플라즈마화학증착법에 의한 Ti_{1-x}Al_xN 박막의 구조분석 및 물성," *한국요업학회지*, **32**(7), 809-816 (1995).
18. S.H. Lee, H.J. Ryoo and J.J. Lee, "(Ti_{1-x}Al_x)N coatings by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**(4), 1602-1607 (1994).
19. L.E. Davis et al., "Handbook of Auger Electron Spectroscopy" second edition.
20. Y. Tanaka, T.M. Ger, M. Kelly, S.B. Hagstrom, T. Ikeda, K. Wakihira and H. Satoh, "Properties of (Ti_{1-x}Al_x)N coatings for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(4), 1749-56 (1992).