

반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 Ti-Al-V-N 박막의 미세조직 및 부착특성에 관한 연구

손 용 운 · 이 영 기*
 한국자원연구소 활용연구부
 *위덕대학교 반도체공학과

The microstructure and adhesive characteristics of Ti-Al-V-N films
 prepared by reactive magnetron sputtering

Yong-Un Sohn, Young-Ki Lee*

Minerals & Materials Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials (KIGAM), Daejeon
 305-350, Korea

*Department of Semiconductor Engineering, Ui-Duk University, Kyongju 780-713, Korea

ABSTRACT The quaternary Ti-Al-V-N films have been grown on glass substrates by reactive dc and rf magnetron sputter deposition from a Ti-6Al-4V target in mixed Ar-N₂ discharges. The Ti-Al-V-N films were investigated by means of X-ray diffraction(XRD), electron probe microanalysis(EPMA) and scratch tester. Both XRD and EPMA results indicated that the Ti-Al-V-N films were of single B1 NaCl phase having columnar structure with the (111) preferred orientation. Scratch tester results showed that the adhesion strength of Ti-Al-V-N films which treated with substrate heating and vacuum annealing was superior to that of as-deposited film. The good adhesion strength was also achieved in the double-layer structure of Ti-Al-V-N/Ti-Al-V/Glass

Key Words : *Ti-Al-V-N film, glass substrate, dc & rf magnetron sputter, adhesion strength, double-layer structure*

1. 서 론

각종 절삭공구, 금형, 기계부품 등의 수명향상을 위한 수단으로 종래에는 경도와 내마모성 등을 겸비한 TiN이 표면 코팅제로서 주로 이용되어 왔으나, 최근에는 표면 코팅제의 기능성을 더욱 향상시키기 위하여 TiN을 토대로 한 (Ti,Al)N⁽¹⁾, (Ti,Zr)N⁽²⁾, (Ti,Al,V)N⁽³⁾ 등의 질화물과 (Ti,V)C⁽⁴⁾, (Ti,Zr)C⁽⁵⁾ 등의 다성분계 탄화물 피막이 활발히 연

구되고 있다. 이 중에서 특히 (Ti,Al)N과 (Ti,Al,V)N 피막은 TiN과 비교하여 경도, 부착력, 내마모성등의 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 고온에서 피막 중의 Al이 선택적으로 산화됨으로써 피막표면에 Al 산화물이 우선적으로 생성되어 피막 내부의 산화를 방지하는 고온 산화특성의 재료이므로, 가공중 공구 마모가 심하고 열 발생이 큰 고경도 재료를 가공하는데 매우 유효·적절한 코팅물질이다⁸⁻¹⁰⁾. 그러나, 이러한 뛰어난 기계적·

화학적 성질을 가진 물질이라고 할지라도 각종공구의 내구성을 결정하는 중요한 인자인 코팅재/모재간의 부착력(adhesion strength)을 증대시키는 방안이 모색되지 않으면 간헐적으로 큰 열적, 기계적 응력이 걸리는 경우에 그 접합부로부터 쉽게 박리되어 버린다. 따라서 코팅 층과의 부착력을 향상시키는 공정이 요구되며, 또한 코팅재/모재간의 계면 특성의 철저한 규명은 각종공구의 내구성 향상에 기여하는 부착력을 증대시키는데 선행되어야 할 필수 불가결한 요소이다.

본 연구에서는 여러 가지 코팅조건에서 도출된 최적조건으로 Ti-Al-V-N계 질화물을 유리(glass) 상에 코팅한 후, dc 및 rf 마그네트론 스퍼터링 방법에 따른 부착특성을 조사하였다. 그리고 코팅 후 진공열처리한 시료 및 Ti-Al-V 코팅층에 의한 2중(double-layer)코팅 방법으로 제조한 시료의 부착특성을 각각 검토함으로써 초경침이나 공구강에의 직접적인 응용에 앞서 부착력 향상을 위한 기초자료로서 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편준비

본 연구에서 사용한 기판은 유리(Corning 7056, 48×28×1mm)를 사용하였으며, 먼저 표면 코팅 전에 시편의 유기물 등의 제거를 위하여 아세톤용액에서 초음파 세척을 하였다. 이때 초음파 세척은 5분 동안 실시하였고, 세척이 끝난 기판은 고압의 알곤 가스로 건조시킨 후, 진공조 내에 시편을 장입하였다.

Ti-Al-V-N계 질화물을 코팅하기 위하여 dc 및 rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였으며, 코팅을 위한 타겟 재료로는 고강도 재료로 알려진 상용의 Ti-6%Al-4%V 합금봉(75mm ϕ)을 사용하였다. 그리고 반응 가스는 99.9999% 이상의 고순도 알곤 및 질소가스였으며, 알곤 및 질소가스의 분압은 MFC와 vacuum needle valve를 사용하여 제어한 후, 주입하여 Ti-Al-V-N 박막을 코팅하였

다. 또한 코팅 후 열처리에 따른 부착 특성을 검토하기 위하여 5×10⁻⁶mbar 이하의 진공도를 유지할 수 있는 진공열처리로를 사용하였으며, 반응로는 PID 온도조절기(S-type 열전대)를 사용하여 실험 온도를 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내로 유지하였다. 그리고 반응관은 40mm ϕ ×600mm의 석영관을 사용하였고, 코팅층의 산화방지를 위하여 티타늄 도가니 속에 시료를 장입한 후 진공 열처리를 실시하였다.

2-2. 분석

dc 및 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 코팅된 Ti-Al-V-N 박막의 두께측정은 α -step에 의해 측정하였으며, 코팅 층의 표면 및 단면 관찰은 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다. 그리고 Ti-Al-V-N 박막의 조성분석은 EPMA를 이용하였으며, 여러 가지 코팅 조건에 따른 상분석 및 우선방위 조사는 X-선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 이때 사용한 X-선의 타겟트는 CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)이었고, 가속전압 40kV, 가속전류 30mA의 조건하에서 실험하였다. 또한 코팅재/모재간의 부착 특성은 박막에 직접 힘을 가하여 박리시키는 가장 일반적으로 사용되고 있는 Scratch test 방법을 이용하였다. 이방법은 미소한 곡률반경의 선단을 가진 다이아몬드 등의 침(stylus)을 박막표면에 수직으로 힘을 가하여 박막표면의 손상에 따른 부착력을 측정하는 방법으로, 침에 가해지는 하중(dL/dt)을 점차 증가시켜 거리를 변위(dx/dt)시켜 박막에 손상이 일어날 때의 하중(g)으로부터 부착력을 측정한다. 본 연구에서는 "CSEM REVETEST" Scratch Tester를 사용하였으며, 시험조건은 다음과 같다.

diamond tip radius R : 02 mm
 scratching speed dx/dt : 10 mm/min
 loading rate dL/dt : 100 N/min

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 dc 및 rf 스퍼터링 방법으로 유리 위에

Ti-Al-V-N계 질화물을 코팅한 시편들에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로 Fig. 1(a)는 dc 스퍼터링 방법을, 그리고 Fig. 1(b)는 rf 스퍼터링 방법으로 각각 제조한 시편들의 X-선 회절분석 결과이다. 이때 (a)는 dc 전력: 300W(500V-0.6A), $N_2/(Ar+N_2)$ 가스 비: 0.122, 총 압력: 6×10^{-3} mbar의 조건에서 180분 동안 코팅된 시료를, 그리고 (b)는 rf 전력 :200W, $N_2/(Ar+N_2)$ 가스 비: 0.122, 총 압력: 6×10^{-3} mbar, 180분 동안 코팅된 시편의 X-선 회절분석 결과이다. 그림에서와 같이 스퍼터링 방법에 무관하게 δ -TiN에 해당되는 회절피크만이 관찰되었을 뿐 AlN, VN의 2원계 질화물이나 $Ti_2AlN^{11-12)}$, Ti_3AlN 및 $Ti_3Al_2N_2^{12)}$ 등의 3원계 질화물피크는 관찰되지 않았다. 따라서 dc 및 rf 스퍼터링 방법

으로 코팅된 Ti-Al-V-N 박막들은 단일상이라고 판단되며, 이는 본질적으로 fcc 결정구조의 δ -TiN에 Al과 V이 일종의 결함으로서 Ti위치에 치환 고용된 형태의 TiN구조라고 생각된다²⁵⁾. 그리고 그림에서와 같이 dc 및 rf 스퍼터링 방법으로 코팅된 Ti-Al-V-N 박막들은 뚜렷한 (111) 우선방위 (preferred orientation) 성장거동을 나타내었다. 또한 Fig. 1의 내부 그림은 Ti-Al-V-N 박막으로부터 측정된 (111)회절면과 TiN의 (111)면을 상호 비교하여 나타낸 것으로 그림에서와 같이 dc 및 rf 스퍼터링 방법으로 코팅된 Ti-Al-V-N 박막의 (111)회절피크는 거의 동일한 각도에서 검출되었으나, TiN과 비교하여 격자상수의 감소를 의미하는 고각

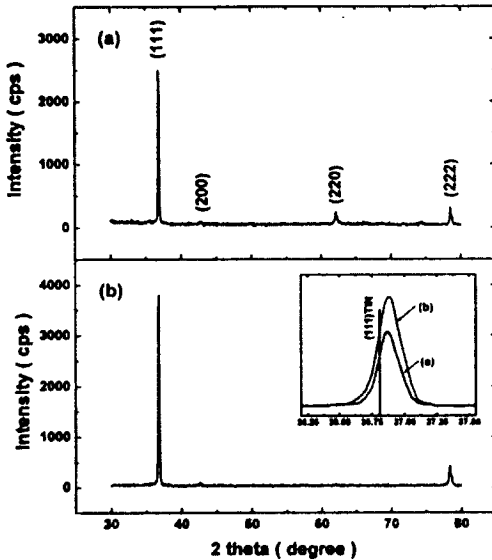


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ti-Al-V-N films coated by dc (a) and rf (b) magnetron sputtering on glass substrate for 180min. The deposition conditions are dc power 300W(500V-0.6A), rf power 200W, total pressure 6×10^{-3} mbar, and nitrogen partial pressure [$N_2/(Ar + N_2)$] 0.122, respectively.

Fig. 2 SEM micrographs taken for the surface (a) and the fractured cross-section (b) of Ti-Al-V-N film coated by rf magnetron sputtering.

도쪽으로 이동하였다. 이로부터 계산된 Ti-Al-V-N 박막의 격자상수 a_0 는 4.223Å으로 δ -TiN의 격자상수(JCPDS No. 6-06¹³) 4.24Å에 비하여 격자상수가 감소하였는데, 이는 Ti-Al-V-N의 결정구조가 fcc 결정구조의 δ -TiN의 변형된 형태이므로 Ti(1.47Å)에 비하여 상대적으로 원자반경이 작은 Al(1.43Å)과 V(1.32Å)이 Ti의 격자위치에 치환되었기 때문이라 생각된다.

Fig. 2는 Fig. 1(b)시료의 표면과 단면을 EPMA에 부착된 SEM을 이용하여 관찰한 것으로 Ti-Al-V-N 박막의 표면(a)은 크랙등이 관찰되지 않는 평활한 형상을 나타내었으며, 파단 단면(b)은 치밀한 주상정 조직(columnar structure)이었다. 이러한 주상정 조직은 본 연구에서 검토된 모든 시료에서 동일하게 관찰되었다. 이는 천이금속 질화물 코팅 박막에서 일반적으로 관찰되는 결과와 동일하다¹³. 그리고 Table 1은 EPMA로 Fig. 2(b)에 A, B로 표시된 부분의 조성을 각각 분석한 결과로서 Ti-Al-V-N 박막은 N-rich의 과당량 질화물이었으며, 조성 또한 Ti-6Al-4V의 합금 타겟트 조성에 비하여 과량의 Al과 V이 코팅되었음을 알 수 있다. 이와 같은 타겟트 조성과 다른 박막의 성장은 타겟트를 구성하고 있는 각 원소의 스퍼터링율(sputtering yield)의 상이에 따른 것으로 생각된다. Ne과 Ar 반응가스중에서의 각종원소의 스퍼터링율을 측정한 Laegeid등¹⁴의 연구 결과에 의하면 Ti

Table 1 The compositions of Ti-Al-V-N film determined by EPMA : the analysis were performed on two different areas in the film, as marked by "A" and "B" in Fig. 2

(at%) \ position	A	B
Ti	33.1	32.3
Al	6.3	6.5
V	5.3	5.2
N	55.3	56.0

Al V중에서 Ti이 가장 낮은 스퍼터링율을 보였다. Fig. 3은 dc 스퍼터링 방법으로 Ti-Al-V-N계 질화물을 코팅한 시편들의 기판온도에 따른 acoustic emission과 하중과의 관계를 나타낸 것으로 Fig. 3(a)는 상온에서, 그리고 Fig. 3(b)는 기판온도를 450°C로 유지시켜 Fig. 1과 동일한 조건에서 코팅하였다. 그림에서와 같이 450°C의 기판온도에서 코팅된 시료는 42N의 임계하중을 나타내었으나, 기판을 가열하지 않은 시료는 34.5N의 임계하중을 나타내었다. 이러한 기판의 가열에 의한 부착력 향상의 주요한 요인은 기판상의 휘발성 불순물의 증발에 따른 기판의 세정(cleaning)효과에 기인된 것으로 생각된다¹⁵.

Fig. 4는 dc 및 rf 스퍼터링 방법으로 유리 위에 Ti-Al-V-N계 질화물을 코팅한 시편들에 대한 acoustic emission과 하중과의 관계를 나타낸 것으로, 그림에서와 같이 rf 스퍼터링 방법에 의한 코팅층은 43.6N의 임계하중 이상에서부터 박리가 시작되었는데 반하여 dc 스퍼터링 방법의 임계하중은 34.5N이었다. 따라서 Ti-Al-V-N 박막의 부착특

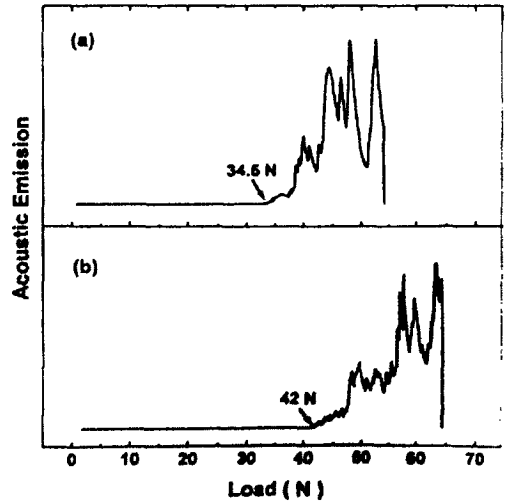


Fig. 3 Acoustic emission (AE) vs load (L) for Ti-Al-V-N films coated by dc magnetron sputtering on glass substrate at room temperature (a) and 450°C (b), respectively.

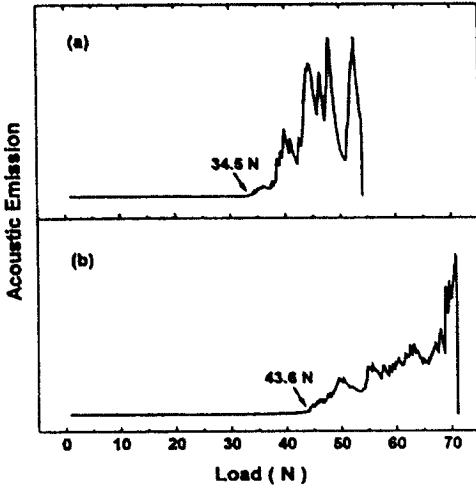


Fig. 4 Acoustic emission (AE) vs load (L) for Ti-Al-V-N films coated by dc (a) and rf (b) magnetron sputtering on glass substrate, respectively.

성 향상을 위해서는 rf 스퍼터링 방법을 사용하는 것이 바람직하다고 생각된다.

일반적으로 가혹한 사용환경에서도 피막이 박리 되지 않는 뛰어난 공구들을 제조하기 위한 방안으로 다층 구조가 제안되었다¹⁶⁻¹⁸⁾. 예를 들어 TiN과 모재간에 Ti나 TiC의 중간층을 형성시킨다거나, Ti-Al-N층과 모재간에 Ti나 Ti-Al의 중간층을 형성시켜 부착특성을 향상시키는 방법과 Ti-Al-N 막은 바이어스(bias)전압을 인가하여 이온 플레이팅(ion plating)방법으로 형성된 코팅층과, 바이어스 전압을 인가하지 않은 상태에서 이온 플레이팅 방법으로 형성된 코팅층으로 구성된 다층 구조를 이루도록 하는 방안이 모색되어 부착력이 높은 Ti-Al-N피막을 형성시킬 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 Ti-Al-V-N층과 모재간에 Ti-Al-V의 중간층을 코팅시켜 Ti-Al-V의 금속 중간층에 의한 부착특성의 향상 여부를 조사하였다.

Fig. 5는 유리 위에 코팅된 Ti-Al-V의 박막(a), Ti-Al-V-N계 질화물박막(b) 및 Ti-Al-V-N/Ti-Al-V 다층 구조(c)의 시료들에 대한 acoustic

emission과 하중과의 관계를 나타낸 것이다. 이때 1.1 μ m의 Ti-Al-V 박막은 알곤 가스 중에서 rf 전력을 200W로 30분 동안 코팅시켜 제조하였으며, Ti-Al-V-N 질화물박막은 Fig. 1(b)와 동일한 코팅 조건에서, 그리고 Ti-Al-V-N/Ti-Al-V 다층 구조의 시료는 Fig. 5(a), (b)와 동일한 조건으로 Ti-Al-V 박막을 코팅한 후 Ti-Al-V-N 박막을 연속적으로 코팅시켜 제조하였다. 그림(a)에서와 같이 Ti-Al-V 박막의 임계하중은 24.5N으로 Ti-Al-V-N 층만을 코팅한 시료 (b)보다도 부착특성이 불량하였으나, Ti-Al-V 박막을 중간층으로 한 시료 (c)에서는 임계하중이 50.2N으로 부착특성이 크게 향상되었다. 따라서 Ti-Al-V-N/Ti-Al-V계의 다층

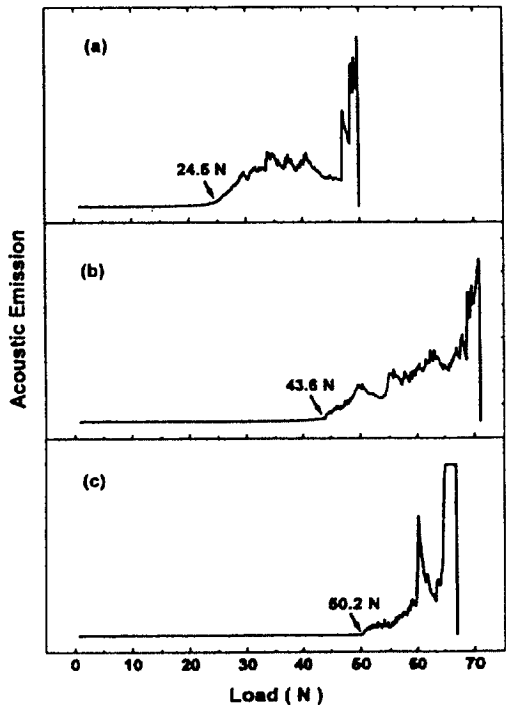


Fig. 5 Acoustic emission (AE) vs load (L) for various structural films coated by rf magnetron sputtering on glass substrate.
(a) Ti-Al-V (b) Ti-Al-V-N
(c) Ti-Al-V-N/Ti-Al-V

구조 역시 TiN/Ti계, Ti-Al-N/Ti계 및 Ti-Al-N/Ti-Al계와 마찬가지로 부착력을 증대시킬 수 있는 방안이라고 생각된다.

Fig. 6은 Fig. 5의 (b)와 (c) 시료들의 후속 열처리에 따른 부착특성을 검토한 것으로, 이때 열처리 는 5×10^{-6} mbar 이하로 유지된 진공중에서 500°C . 120분 동안 열처리를 하였다. 그림에서와 같이 Ti-Al-V-N 박막만을 코팅시킨 시료는 진공 열처리에 의하여 43.6N에서 46.9N으로 부착도가 약간 증가하였으며, Ti-Al-V-N/Ti-Al-V계의 다층 구조 역시 50.2N에서 55.7N으로 부착특성이 향상되었다.

4. 결론

Ti-6Al-4V를 타겟트로 사용하여 dc 및 rf reactive magnetron sputtering법으로 Ti-Al-V-N계 절화물을 유리 위에 코팅한 후, dc 및 rf 스퍼터링 방법에 의한 부착특성과 아울러 코팅 후의 진공열 처리한 시료 및 Ti-Al-V 코팅층에 의한 2중

(double-layer)코팅 방법으로 제조한 시료의 부착 특성을 각각 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) dc 및 rf 스퍼터링 방법으로 코팅된 Ti-Al-V-N 박막은 Ti의 격자위치에 Al과 V이 치환된 δ -TiN구조의 단일상이며, (111) 우선방위의 주상정 조직을 나타내었다.

2) Ti-Al-V-N 박막의 부착특성을 향상시키기 위해서는 dc 스퍼터링 방법보다는 rf 스퍼터링 방법이 좋으며, 코팅온도 또한 상온보다는 기판을 가 열하여 코팅시키는 것이 효과적이다

3) Ti-Al-V의 타겟트로부터 rf 스퍼터링 방법에 의해 유리 위에 코팅된 Ti-Al-V, Ti-Al-V-N 및 Ti-Al-V-N/Ti-Al-V의 박막들은 Ti-Al-V<Ti-Al-V-N<Ti-Al-V-N/Ti-Al-V의 순으로 부착특성이 향상되며, 또한 후속진공열처리에 의해서도 부착특 성이 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 공업기반 기술개발 사업 연구비로 수행되었음을 밝히며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) G. B. Marchwicka, L. K. Stepniewska and W. Posadowski, *Thin Solid Films*, 82 (1981) 313.
- 2) O. Knotek, W. Bosch and T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4 (1986) 2695.
- 3) W. D. M n z, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4 (1986) 2717.
- 4) H. A. Jehn, S. Hofmann, V. E. R ckborn and W. D. M n z, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4 (1986) 2701.
- 5) O. Knotek, W. D. M n z and T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 5 (1987) 2173.
- 6) B. E. Jacobson, R. F. Bunshah and R. Nirmagadda, *Thin Solid Films*, 54 (1978) 107.
- 7) R. F. Bunshah, R. Nirmagadda, W. Dunford,

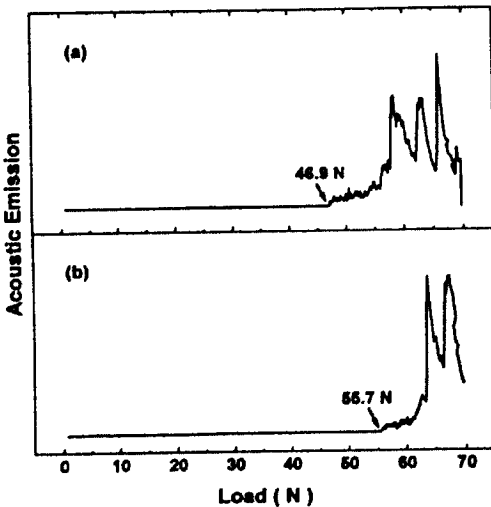


Fig. 6 Acoustic emission (AE) vs load (L) for monolithic Ti-Al-V-N (a) and Ti-Al-V-N/Ti-Al-V double-layer films (b) annealed at 500°C for 120min in vacuum (5×10^{-6} mbar).

- B. A. Movchan, A. V. Demchishin and N. A. Chursanov, *Thin Solid Films*, 54 (1978) 85.
- 8) S. Hofmann and H. A. Jehn, *Surf. Interface Anal.*, 12 (1988) 329.
- 9) H. A. Jehn, S. Hofmann and W. D. M n z, *Metall.*, 42 (1988) 658.
- 10) T. Ikeda and H. Satoh, *Thin Solid Films*, 195 (1991) 99.
- 11) W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 1198.
- 12) J. C. Schuster and J. Bauer, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 260.
- 13) J. Pelleg, L. Z. Zerín and S. Lungo, *Thin Solid Films*, 197 (1991) 117.
- 14) N. Laegreid and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 365.
- 15) H. K. Pulker, *Coatings on Glass* (Elsevier, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo, 4th edition, 1996) 56.
- 16) S. J. Bull and J. C. Doong, *Surf. Coat. Technol.*, 56 (1993) 257.
- 17) S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayers and D. S. Rickerby, *Mater. Sci. Eng., A* 139 (1991) 71.
- 18) Y. I. Chen and J. C. Duh, *Surf. Coat. Technol.*, 46 (1991) 371.