

플라즈마 화학 증착법에 의한 Al_2O_3 단층피막과 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ 이중피막의 제조 및 특성에 관한 연구

손경석* · 이승훈 · 이동각 · 임주완 · 이후철 · 이정중**

* 현대전자
** 서울대학교 재료공학부

A Study on the Properties of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ Coatings Produced by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

K.S. Son*, S.H. Lee, D.K. Lee, J.W. Lim, H.C. Lee, J.J. Lee**

* Hyundai Electronics Co.
** School of Materials Science and Engineering, Seoul National University,
Seoul, 151-742, Korea

Abstract

Al_2O_3 coatings were deposited on M2 high speed steels by the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process, using a gas mixture of AlCl_3 , H_2 , CO_2 and Ar. Al_2O_3 coatings had interference color and showed amorphous phase. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ double layer coatings were produced in the sequence of substrate NH_3 plasma pretreatment, $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ deposition process, Al_2O_3 deposition process. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ double layer coatings showed NaCl structure in $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ layer and amorphous phase in Al_2O_3 layer. It was shown that Al_2O_3 columns continuously grew onto $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ columns.

$(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ single coating and $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ double layer coating were oxidized at 700°C, 800°C, 900°C for 1hr, 3hr in atmosphere. At 800°C, single layer coatings were oxidized, which were examined substrate oxide particle. But $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ double layer coatings maintained the asdeposited state. Therefore, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ double layer coatings have more excellent oxidation resistance than $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ single layer coatings.

1. 서 론

내마모 보호피막은 모재의 표면에 경질 재료를

입힘으로써 절삭공구의 수명을 향상시키고 또한 절삭속도를 증가시키는데 널리 이용되어 왔다¹⁾. 보호피막 재료는 마모에 대한 저항성이 강해야하

므로 높은 경도를 갖는 물질이 대부분인데, 절삭 시 발생하는 고열로 인해 박막이 공기중의 산소와 반응하여 산화되어 파괴되므로 고온 산화 조건에서 치밀한 막을 만들어 산화 및 확산이 일어나지 못하도록 막아주는 내산화성이 중요하다. 내마모 피막 재료 중에서 가장 활발히 연구되었던 재료인 TiN은 내산화성이 우수하고 뛰어난 표면 조도와 연성을 지니고 있으며, 색상이 미려한 황금색으로 내마모성 보호피막뿐 아니라 내부식성, 장식용 피막 재료로도 널리 사용되고 있다²⁾.

그러나, TiN은 산화과정을 통해 TiO_2 가 형성되는 과정에서 약 64%의 큰 부피팽창으로 인해 산화물층에 큰 압축응력이 작용하여 피막내에 균열을 야기하기 때문에 500°C 이상의 온도에서 급격히 산화가 진행된다는 단점을 갖는다³⁻⁵⁾. 이러한 TiN의 단점을 보완하기 위해 고안된 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 피막은 Al이 TiN에 치환 고용되어 존재하는데, 고온에서 표면에 치밀한 알루미늄 산화물을 형성하여 내산화성을 향상시킬 뿐 아니라, 확산에 의한 마모를 줄이는 역할을 한다. $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 피막과 기판의 접착력은 Al의 농도가 15% 이상이면 급격히 감소되는 문제점을 갖고 있는데, 이를 극복하기 위하여 피막의 증착전에 NH_3 등을 사용한 플라즈마 질화 전처리를 사용하기도 한다⁶⁾. 하지만, $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 피막도 750°C 이상에서는 기판과 피막간의 열팽창계수 차이로 인하여 피막에 인장응력이 작용하게 되고, 이로 인하여 피막은 인장균열을 일으키며 이 균열을 통해 산소 및 철의 빠른 확산이 일어나 산화량은 급격히 증가하게 된다. McIntyre 등⁵⁾은 이러한 온도구간을 “가속산화 성장 현상(accelerated growth of oxide crystalline)” 이라 명명했는데 이 가속산화구간이 되면 피막은 더 이상 보호피막으로서의 역할을 수행할 수 없게 된다.

따라서, 본 연구에서는 Al_2O_3 피막을 제조하여 Al_2O_3 피막의 구조와 조성을 확인한 뒤 피막의 내산화성 극대화를 위해 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 피막에 Al_2O_3

를 연속적으로 증착하여 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중 피막을 제조하고, 이 이중피막과 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단층피막과의 내산화성을 비교하고 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 피막과 Al_2O_3 피막 사이의 접착력을 확인해보고자 하였다.

2. 실험방법

플라즈마 화학증착 장치를 사용하여 고속도강 기판 위에 피막의 증착 및 시편의 플라즈마 전처리를 수행하였으며, 반응기체로는 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 의 제조를 위하여 $TiCl_4$, $AlCl_3$ 및 NH_3 를 사용하였고, Al_2O_3 의 제조에는 $AlCl_3$, CO_2 , Ar을 사용하였다. $TiCl_4$ 와 $AlCl_3$ 는 상온에서 액체와 고체이기 때문에 운반기체(carrier gas)로 각각 Ar과 H_2 를 이용하여 기화기(evaporator)를 통해 버블링(bubbling)하였다.

플라즈마 공급 장치는 주파수 13.56MHz의 라디오 주파수 발생기(radio frequency generator)와 콘덴서형의 임피던스 조절상자(matching box)를 사용하였다.

2.1. 피막의 전처리 및 제조

먼저, 각 기화기의 온도를 필요한 온도로 조절한 후, 기화기의 압력 및 각 유입기체의 유량을 조절하였다. 기판이 증착온도에 도달하면, 우선 NH_3 를 반응로 내로 흘리면서 RF 전력을 300W 인가하여 약 30분간 전처리를 하였는데, 이것은 예비실험결과 이 조건에서 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 피막과 기판인 고속도강 사이의 접착력 향상이 가장 뚜렷하게 나타났기 때문이다. 전처리가 끝나면 NH_3 유량을 다시 설정한 후 반응로 내부로 유입시켜 플라즈마를 활성화시키고, 다른 기체들은 우회관(by-pass)을 통해 배기하다가 유량이 안정되면 반응로 내로 유입하였다. $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 의 증착이 끝나면 $AlCl_3$ 는 우회관으로 배기하고 나머지 기체는 유입을 중지한 후 Al_2O_3 증착조건에 맞도록 CO_2 와 Ar의 유

Table 1. Deposition conditions for (Ti_{0.5}Al_{0.5})N and Al₂O₃ coatings

	(Ti _{0.5} Al _{0.5})N	Al ₂ O ₃
Substrate Temperature		530 °C
RF Power		50W
Electrode Space		4.5cm
Q (H ₂)		100sccm
Q (AlCl ₃)		0.308sccm
Q (Ar)	20sccm	
Q (TiCl ₄)	0.048sccm	
Q (NH ₃)	20sccm	
Q (CO ₂)		50sccm
Working Pressure		900-1000mtorr

량을 조절한 뒤 우선 CO₂로 플라즈마를 활성화하고 나머지 기체를 유입하는 방법으로 Al₂O₃ 피막을 증착하였다. Table. 1과 Table. 2에 본 실험에 사용된 기본적인 증착조건과 전처리조건을 각각 정리하였다.

2. 2. 분석방법

XRD (Cu K α target)를 통하여 박막의 상분석을 수행하였으며, 누프미소경도기 (10gf)를 이용하여 박막의 경도를 측정하였다. 증착된 피막의 조성은 에너지 분산 분광법 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 및 오제 전자 분광분석법 (Auger electron spectroscopy, AES)으로 분석하였다.

피막의 접착력은 스크래치 테스트와 Rockwell C indentation 방법을 이용하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 단면형상과 표면형상 및 두께를 측정하였다. 피막의 내산화성은 크게 승온 산화실험과 등온 산화실험을 통해 평가하였다. 승온 산화실험의 경우 열중량분석법 (thermo-gravimetry

analysis, TGA)을 이용하여 피막/고속도강계의 승온 내산화성을 평가하였다. TGA는 온도에 따른 측정시편의 질량변화를 직접 (in-situ) 측정하여 평가하는 분석법으로 밸런스 (balance)를 이용해 비교시편과 측정시편의 질량변화 정보를 컴퓨터로 전달하며, 산화 가스의 유량 제어를 위해 유량측정기 (flow meter)가 부착되어 있다. TGA 분석은 고속도강에 같은 조성의 피막을 앞 뒤 전면에 모두 증착시킨 시편을 사용하였다. TGA 장비 내의 도가니에 측정시편을 넣은 후 밸런스가 안정되면 상온에서 1,000°C까지 온도를 올리며 온도에 따른 질량변화를 측정하였다. 이때 승온속도는 5°C/min이었으며, 분석기 내로 산소를 200sccm 흘려 주어 산화분위기로 조절하였다. 한편, 등온 내산화 실험은 증착된 피막을 알루미늄 도가니에 넣고 700°C, 800°C, 900°C의 온도에서 각각 1시간, 3시간, 9시간 대기중 산화시킨 후, SEM을 통해 표면형상을 관찰하였고, AES로 산화후 두께방향으로의 조성변화를 확인하여 산화양상을 관찰하였다.

Table 2. Conditions for the NH₃ plasma pre-treatment.

Substrate temperature	530 10 °C
Deposition pressure	0.5 torr
RF power	300 W
Flow rate of NH ₃	100 sccm
Treatment time	30 mins.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Al₂O₃ 단일피막의 제조 및 구조분석

피막은 고속도강 위에 고르게 증착되었으며, 피막의 색깔은 간섭색을 나타내었다. 따라서, Al₂O₃

피막의 두께에 따라 여러 가지 색을 띄었는데, 보통 1 μ m 이상의 두께에서는 붉은빛을 띄는 회색을 나타내었다. Fig. 1-(a)는 제조된 Al₂O₃ 피막의 X선 회절 패턴 분석결과로 어떤 결정질의 피크도 찾아볼 수 없었다. 따라서, 제조된 시편이 비정질의 Al 산화물인지 확인하기 위하여 900 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 진공 열처리한 뒤 X선 회절 패턴 분석을 수행하였다. Fig. 1-(b)에서 볼 수 있듯이 여러 개의 결정질 피크를 관찰할 수 있었으며, 확인 결과 γ -Al₂O₃임을 알 수 있었다. 또한, 피막내의 Al과 O의 분포 및 조성비를 확인하기 위하여 오제 전자 분광분석(AES)을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 피막의 깊이에 따라 Al과 O가 균일하게 분포하고 있으며, 대략 Al과 O의 비율이 2:3임을 알 수 있다. 이상의 XRD와 AES분석 결과로 볼 때 제조된 시편이 비정질의 Al₂O₃임을 알 수 있었다.

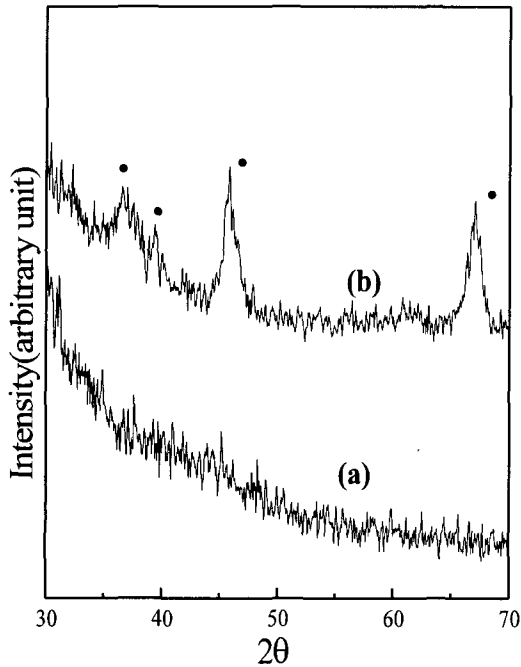


Fig. 1. XRD patterns of Al₂O₃ coatings. (● : Al₂O₃)
 (a) as-deposited
 (b) after annealing at 900 $^{\circ}$ C for 1hr

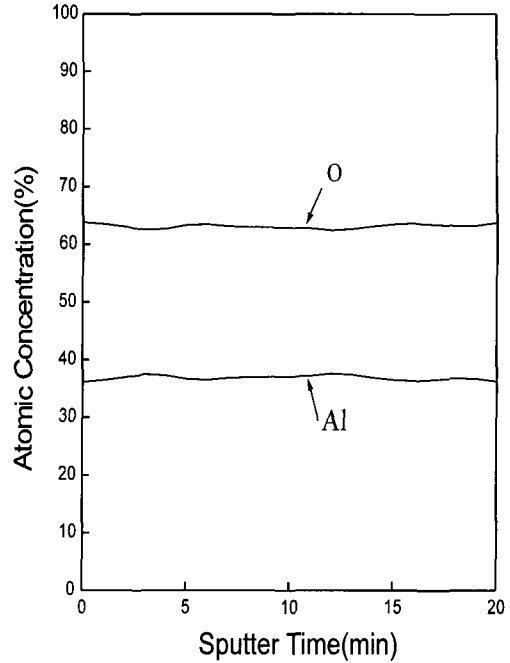


Fig. 2. AES concentration depth profile of Al₂O₃ coatings.

3. 2. Al₂O₃/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N 이중피막의 구조 및 미세조직

본 실험에서는 NH₃ 전처리, (Ti_{0.5}Al_{0.5})N 증착, Al₂O₃의 증착의 세 가지 공정을 연속적으로 수행하여 고속도강 위에 Al₂O₃/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N 이중피막을 제조하였다. Fig. 3에 제조된 이중피막의 X선 회절패턴 분석결과를 나타내었다. 이중피막의 경우 항상 TiN (200)와 (220) 우선방위를 나타내었으며, 결정질의 Al₂O₃ 피크는 나타나지 않았다. 따라서, (Ti_{0.5}Al_{0.5})N 위에서도 고속도강 위에서의와 마찬가지로 Al₂O₃는 결정화되지 않고 비정질로 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 4-(a)는 제조된 Al₂O₃/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N 이중피막의 단면을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. (Ti_{0.5}Al_{0.5})N과 Al₂O₃ 모두 주상정상으로 성장하며 서로 연속적으로 자라고 있음을 확인할 수 있다. 두 층 사이의 경계를 확인하기 위해서 BSE

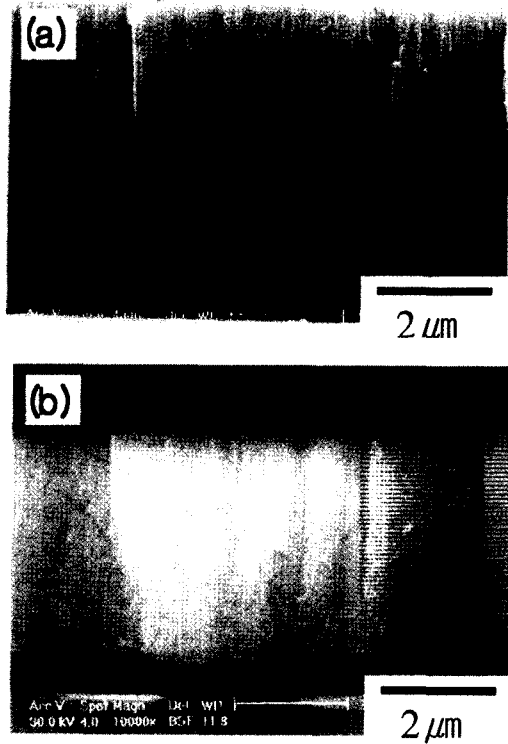


Fig. 4. Cross sectional images of $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ multilayer coatings
(a) SE image (b) BSE image

(Back Scattered Electron) mode로 관찰한 사진을 Fig. 4-(b)에 나타내었다. BSE에서는 원자번호가 큰 원소일수록 전자의 산란 단면적(scattering cross section)이 크기 때문에, 되튀어 나오는 전자의 수가 많아져서 경량원소의 분포영역보다 밝게 나타난다. 따라서, 경량원소인 Al과 O가 많은 Al_2O_3 층은 어둡게 나타나고, 원자번호가 큰 Ti가 존재하는 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 층은 밝게 보인다. 여기서 눈여겨볼 점은 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 의 주상위에 Al_2O_3 의 주상이 연속적으로 성장하고 있다는 것이다. $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 은 FCC 구조이고 결정질의 $\alpha-Al_2O_3$ 는 hexagonal 구조로써 서로 결정구조가 다르기 때문에, 이렇게 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 위에 Al_2O_3 가 연속적으로 성장하기 위해서는 Al_2O_3 가 비정질의 형태가 되어야 할 것이다. 이것은 앞에서 살펴본 XRD 분석

결과를 통해 확인할 수 있었다. 또한, $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 과 Al_2O_3 가 연속적인 주상으로 성장하고 있다는 사실을 통해 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 과 Al_2O_3 사이의 접착력이 우수할 것으로 기대되며, 이에 대한 평가는 뒤에서 살펴보겠다.

3. 3. $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일피막과 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막의 내산화성비교

3. 3. 1. 승온 산화실험

고속도강의 전면(全面)에 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일층을 증착한 시편과 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막을 증착한 시편을 제조한 뒤, 열중량 분석기를 이용하여 승온 산화특성을 관찰하였다. Fig. 5에 각피막의 승온 산화 특성을 도시하였다. 일정한 온도까지는 질량변화가 없다가, 피막의 산화 또는 파괴가 이뤄지면 기관으로 사용된 고속도강이 드러나면서 급속하게 산화되어 그림에서 보듯이 시편의 급격한 질량증가가 나타나게 된다. 이렇게 급격한 질량증가가 일어나는 온도를 산화에 대한 임

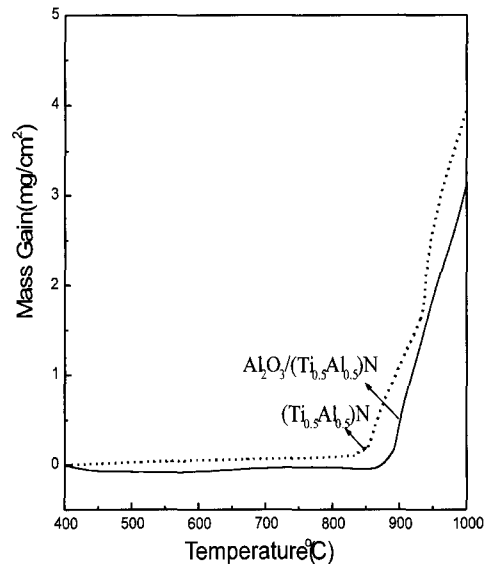


Fig. 5. Mass gain of $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ and $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ coatings by oxidation as a function of temperature.

계온도로 정하여 단일피막과 이중피막의 값을 결정해보면, $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일피막과 이중피막의 입계온도는 각각 $830^{\circ}C$, $870^{\circ}C$ 로써 이중피막의 경우가 더 높은 입계온도를 나타내었다. 따라서, Al_2O_3 층을 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 위에 증착함으로써 내산화 특성이 증가되었음을 알 수 있다. 하지만, 기대했던 것보다는 입계온도의 증가폭이 작았다. 이것은 $870^{\circ}C$ 정도의 온도에 도달하게 되면 기관인 고속도강과 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 사이의 열팽창계수 차이에 의해 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 에 발생한 큰 인장응력을 더 이상 Al_2O_3 층이 견디지 못하게 되고, 그로 인해 피막에 인장균열이 발생하면서 이 균열을 통해 가속산화되기 때문일 것으로 생각된다.

3. 3. 2. 등온 산화실험

$(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 과 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막을 실리콘 웨이퍼에 증착하여 대기 중에서 $700^{\circ}C$, $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ 의 온도에서 각각 1시간, 3시간씩 등온 산화 시켰다. Fig. 6은 $700^{\circ}C$ 에서 1시간 산화시킨 시편의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일피막과 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막 모두 산화물 피크 없이 TiN의 피크만을 나타내고 있다. Fig. 7은 $800^{\circ}C$ 에서 3시간 산화시킨 시편의 XRD 분석 결과이다. $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일피막의 경우 $700^{\circ}C$ 와는 달리 산화물인 TiO_2 피크가 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 하지만, 이중피막의 경우는 $800^{\circ}C$ 에서도 산화되지 않고 여전히 TiN (200)와 (220) 피크만이 존재하고 있다. 하지만, Fig. 8의 $900^{\circ}C$ XRD 분석결과를 보면 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일피막과 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막 모두 산화물인 TiO_2 와 $\alpha-Al_2O_3$ 피크가 나타나고 있다. 즉, $900^{\circ}C$ 에서는 이중피막도 역시 산화됨을 알 수 있다. 하지만, 단일피막의 경우 $900^{\circ}C$ 에서 산화한 결과 TiN 피크가 완전히 사라진데 비하여, 이중피막의 경우는 여전히 TiN (200)와 (220) 피크가 큰 강도를 유지하면서 존재하고 있음을 볼 수 있다. 이상의 등온산화 실험 결과 피막 자체만

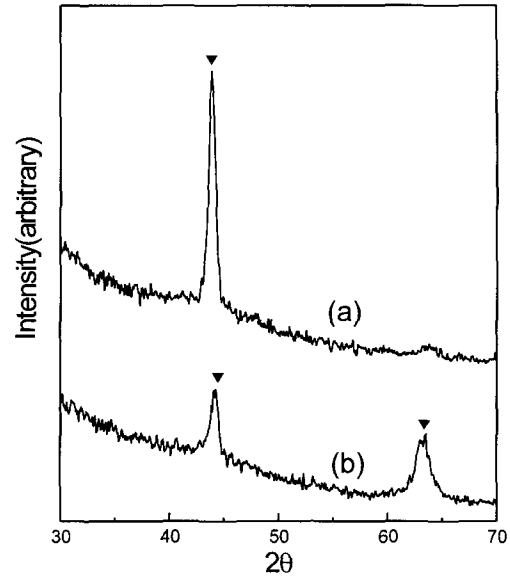


Fig. 6. XRD patterns for $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ and $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ coatings after oxidation at $700^{\circ}C$ for 1hr (▼ : TiN)
(a) $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ (b) $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$

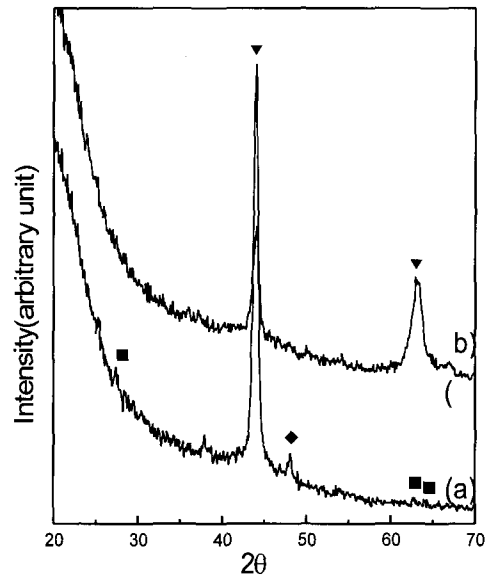


Fig. 7. XRD patterns for $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ and $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ coatings after oxidation at $800^{\circ}C$ for 3hr
(a) $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ (b) $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$
(▼ : TiN ■ : TiO_2 (R) ◆ : TiO_2 (A))

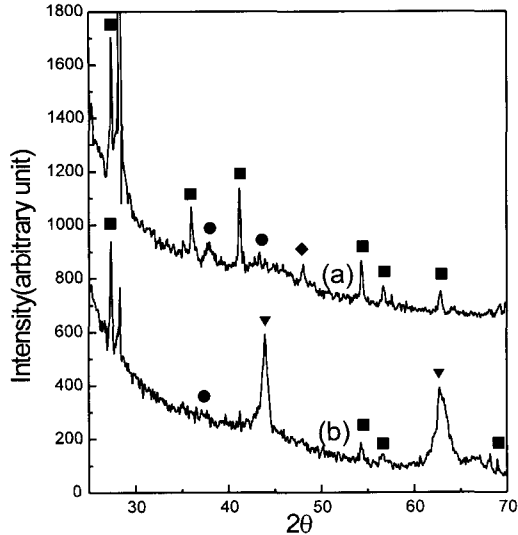


Fig. 8. XRD patterns for $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ and $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ coatings after oxidation at $900^\circ C$ for 1hr
 (a) $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ (b) $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$
 (▼) : TiN (■) : $TiO_2(R)$
 (◆) : $TiO_2(A)$ (●) : $\alpha-Al_2O_3$)

의 산화 특성은 이중피막의 경우가 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일피막 보다 우수함을 확인할 수 있었다. 하지만, 피막을 실제에 적용하기 위해서는 피막 자체만의 내산화특성 보다 기판의 영향을 포함한 내산화특성이 더 중요하다. 따라서, 다음 실험으로는 기판으로 고속도강을 사용하여 전면(全面)에 피막을 증착한 시편을 가지고 앞에서와 같은 방법으로 등온산화 실험을 수행하였다. $700^\circ C$ 에서는 XRD 결과로부터 예측했듯이 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 과 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막 모두 증착전과 동일하였다. Fig. 9는 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단일피막을 $800^\circ C$ 에서 3시간 산화시킨 시편의 표면을 관찰한 사진이다. 표면에는 Fig. 9-(a)처럼 약 $1\mu m$ 정도 크기의 작은 알갱이가 돌출한 부분과 9-(b)에서처럼 수백 μm 크기의 영역에서 일그러진 형태를 취하는 부분, 이렇게 두 가지 형태가 관찰되었다. 우선 Fig. 13-(b)에서 일그러진 부분(area 3)을 EDS로 조성분석

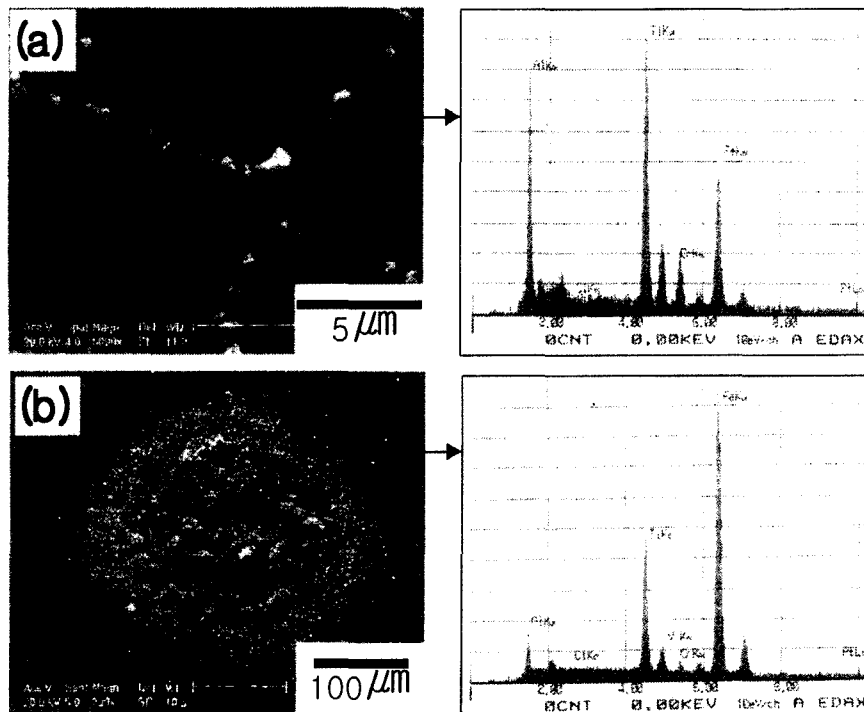


Fig. 9. Surface morphology and EDS profiles of $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ coatings on HSS after oxidation at $800^\circ C$ for 3hr

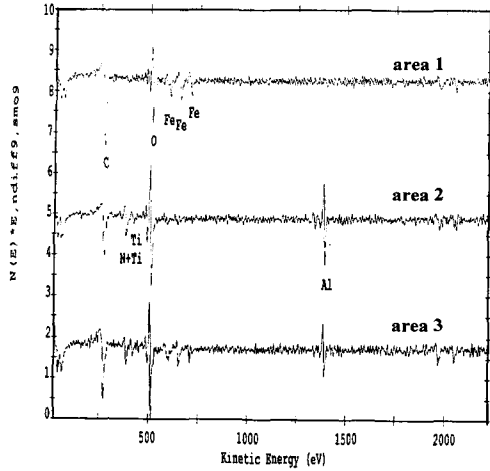


Fig. 10. AES spectra of designated 3- regions (area from Fig.13.)

한 결과 그림에서 보듯이 상당히 많은 Fe가 검출되고 있다. EDS 분석시 시편의 두께가 얇을 경우 기관인 고속도강의 피크가 나타나게 되는데, Fig. 9에서 보면 기지인 2영역과 Fig. 9- (b)의 3영역의 EDS 분석결과를 비교했을 때 3영역에 Fe가 훨씬 많이 검출됨을 알 수 있었다. Fig. 9- (a)의 작은 알갱이는 크기가 약 1 μ m로써 EDS의 분해능으로는 정확한 조성분석이 불가능하였다. 따라서, 각 영역의 조성을 좀더 정확히 파악하기 위해서 AES로 지정영역의 조성을 분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

영역1의 등근 입자는 분석결과 Fe와 O만이 검출되었으며, 따라서 이 입자들이 기관의 산화물임을 확인할 수 있었다. 영역2의 기지부분은 Ti와 Al, N만이 검출되었고, 영역3에서는 Ti, Al, N, O, Fe가 검출되었다. 따라서, (Ti_{0.5}Al_{0.5})N 단일피막을 800 $^{\circ}$ C 1시간 등은 산화시킨 경우 이미 가속산화가 진행되어 기관의 산화물이 표면으로 드러남을 알 수 있었다. Fig. 11는 이중 피막을 800 $^{\circ}$ C에서 3시간 산화시킨 뒤의 표면형상과 AES 분석 결과이다. 단일피막에서 보였던 산화물 입자를 관찰할 수 없었으며, 산화전과 동일한 형상을 보였다.

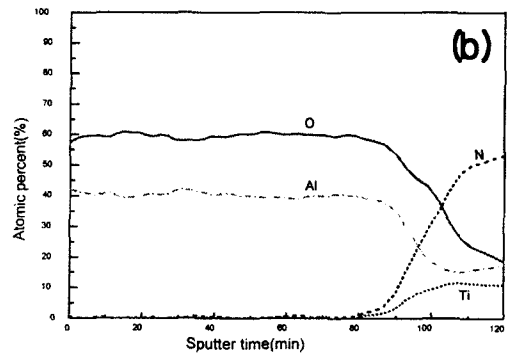
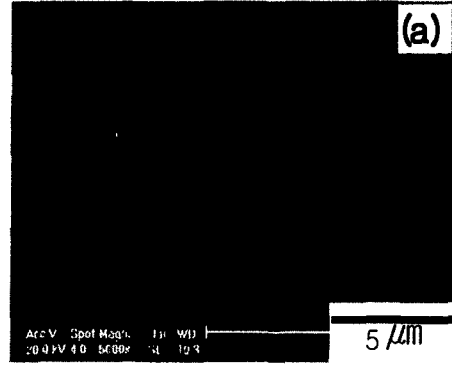


Fig. 11. Surface morphology (a) and AES depth profile (b) of Al₂O₃/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N coatings

산화가 진행되었는지 확인하기 위하여, AES로 깊이 방향 조성분석을 수행한 결과를 Fig. 12의 (b)에 나타내었다. Al₂O₃ 층과 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N 층이 산화되지 않고 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 12는 단일피막과 이중피막을 900 $^{\circ}$ C에서 1시간 산화시킨 뒤의 표면형상과 EDS로 조성을 분석한 결과이다. 단일피막과 이중피막 모두 표면이 기관 산화물로 덮여 있었다.

이상의 등은 산화실험결과 800 $^{\circ}$ C에서 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N 단일피막은 기관산화물이 표면에 드러나 더 이상 보호피막으로의 역할을 수행할 수 없는데 반하여, 이중피막은 여전히 Al₂O₃층과 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N층을 유지하고 있어 보호피막으로 사용될 수 있다. 하지만, 900 $^{\circ}$ C에서는 이중피막도 역시 피막이 파괴되면서 기관을 더 이상 보호할 수 없게 된다. 이

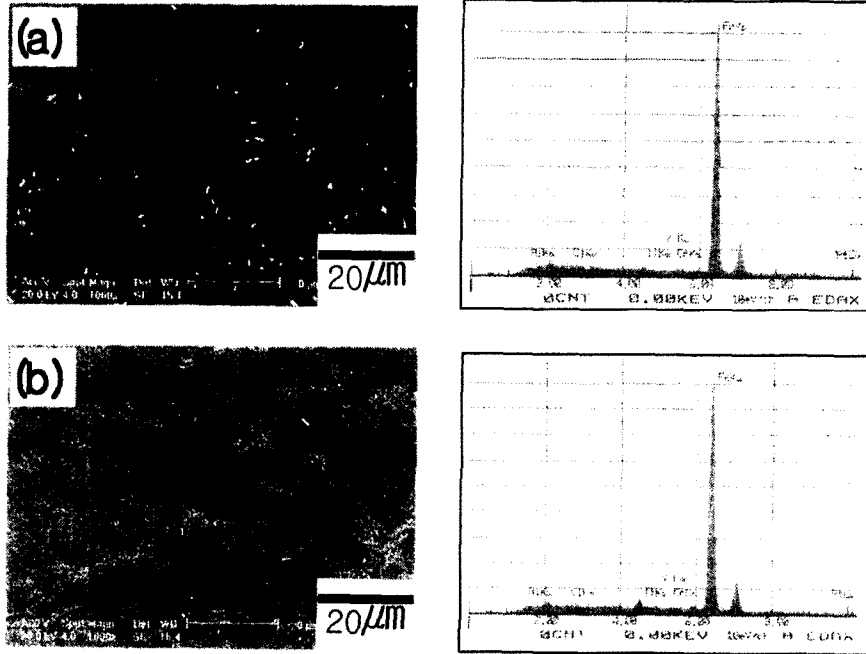


Fig. 12. Surface morphology and EDS profiles of $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ and $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ coatings on HSS after oxidation at $900^\circ C$ for 1hr
 (a) $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ (b) $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$

것은 승은 산화실험 결과와도 잘 일치한다.

3. 4. 접착력 측정

본 실험에서 제조한 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막의 우수한 내산화성을 실제 작업조건에서 기대하기 위해서는 두 피막사이의 접착력 및 기관과의 접착력이 확보되어야한다. $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막을 압입자 이동시험법과 압입 균열시험법으로 시험한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13-(a)는 수직하중이 30-40N 부근으로 약 35N에서 막이 약간 떨어져 나감을 볼 수 있다. 떨어져 나간 부분을 EDS로 조성분석한 결과 기관인 Fe가 드러났음을 확인하였다. 보통 공구강에 적용되기 위해서는 임계하중이 30N이상이 되어야 하는데, 본 실험에서 제조한 이중피막의 경우 임계하중이 35N으로 우수하였다. 또한, Fig. 13-(b)의 압입균열 시험결과를 보면 균열이 거의 없는 깨끗한 압

입 자국을 관찰할 수 있었다. 이렇게 우수한 접착력은 이중피막의 단면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 의 주상위에 연속적으로 Al_2O_3 가 자라고 있기 때문으로 보인다.

4. 결 론

$AlCl_3$, H_2 , CO_2 , 그리고 Ar 기체를 사용하여 플라즈마 화학증착법으로 비정질의 Al_2O_3 를 증착하였으며, $1\mu m$ 이상의 두께에서 간섭색을 나타내었다. NH_3 플라즈마 전처리 후 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 을 증착하고 연속적으로 Al_2O_3 를 증착하여 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막을 제조하였다. SEM으로 단면을 관찰한 결과 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 의 주상정 위에 Al_2O_3 의 주상정이 연속적으로 성장하였으며 $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 단층피막과 $Al_2O_3/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이중피막의 승은 산화실험 결과 임계온도가 각각 $830^\circ C$, $870^\circ C$ 로 이중피막

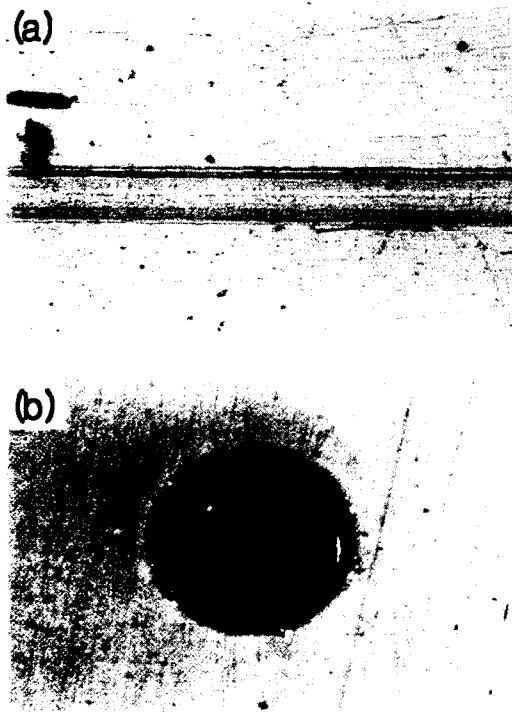


Fig. 13. Optical micrographs of scratch and lateral crack pattern of $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ coating.

(a) scratch pattern near 30-40N
(b) lateral crack pattern

의 내산화특성이 우수하였다. 등온산화 실험결과 800°C 에서 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ 단층피막은 기판의 산화물이 표면까지 돌출하였으나 이중피막의 경우에는 산화물을 관찰 할 수 없었다. 따라서, 이중피막이 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ 단일피막보다 내산화 특성이 우수하

였다. 하지만, 900°C 에서는 단층피막이나 이중피막 모두 기판 산화물로 뒤덮였다. 한편 이중피막의 접착력 시험 결과 임계하중이 35N으로 우수하였으며, 이것은 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ 과 Al_2O_3 가 한 주상정에서 연속적으로 성장했기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구조성비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 21
2. T. Arai, H. Fujita and K. Oguri, ; *Thin Solid Films*, 165 (1988) 139
3. O. Knotek, W. Müz and T. Leyendecker, ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(4) (1987) 2173.
4. H. Ichimura and A. Kawana, ; *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 1093
5. D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hakansson, J. E. Sundgren and W. D. Müz, ; *J. Appl. Phys.*, 673 (1990) 1542.
6. 김병준 : 서울대학교 박사학위논문 (1998)