

## 이온플레이팅법으로 제조된 TiAlLaN계 박막의 산화속도

서성만 · 이기선<sup>†</sup> · 이기안\*

공주대학교 신소재공학부

\*포항산업과학연구원 부품신소재연구센터 신금속연구팀

## Oxidation Rates of TiAlLaN Thin Films Deposited by Ion Plating

Sung Man Seo, Kee Sun Lee<sup>†</sup> and Kee-Ahn Lee\*

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University

\*Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST)

(2003년 11월 10일 받음, 2004년 1월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** TiAl(La)N thin films were oxidized in vacuum of about 7 Pa to reduce the oxidation of WC-Co as a substrate. The oxidation rate constants of the thin films were quantified by an assumption of parabolic oxidation. Increasing Al content significantly decreased the parabolic oxidation rate constant. A simultaneous addition of Al and La was more effective to reduce the oxidation rate. The parabolic oxidation rate constant of  $Ti_{0.66}Al_{0.32}La_{0.02}N$  thin film at 1273 K showed about ten times lower than that of TiN. The addition of a small amount of La with Al induced the preferential formation of dense  $\alpha-Al_2O_3$  film in oxide film, leading to the abrupt reduction of oxidation rate.

**Key words** TiAlN, oxidation, oxide film, oxidation rate, Lanthanum

### 1. 서 론

금속 절삭이나 성형 분야에서 공구 및 금형 등에 코팅 기술의 적용이 크게 확산되고 있다. 특히, 절삭공구(cutting tool) 분야에서는 주로 TiN계열의 재료가 널리 사용되고 있다. 이는 높은 경도(hardness)와 내마모성(wear resistance)이 탁월하며, 색상이 황금색으로 미려하여 장식용 피막재료로도 적당하기 때문이다.<sup>1)</sup> TiN박막의 허용온도는 600°C 정도로 보고되고 있다. 온도가 증가할수록 특성이 열화(degradation)되는 이유는 산화반응에 의하여 TiN → titanium oxynitride → titanium oxide(TiO<sub>2</sub>)로 변화되고, TiO<sub>2</sub>가 고온에서 안정한 역할을 하지 못하기 때문이다.<sup>2)</sup> 따라서, 기존의 TiN으로는 고온에서 사용이 곤란하여 고속절삭용으로 TiAlN 박막의 개발이 이루어지고 있다.<sup>3)</sup> Munz 및 Bienk 등 많은 연구자들은 TiAlN 박막을 마모 시험한 결과, 표면에 안정한 보호성 피막인 Alumina의 형성으로 내마모성이 우수하다는 사실을 보고하였다.<sup>4,9)</sup> T. Leyendecker 등은 TiAlN이 TiN에 비해서 약 4배 정도 우수한 내마모성이 있어 고속건식가공(high speed dry machining)에 유용하다고 보고하였다.<sup>10)</sup> 고속가공에 있어 TiAlN이 TiN 보다 우수한 특성을 나타내는 이유는 높은 경도와 탁월한 고온 내산화성을 나타내기 때문이라고 보고 되고 있다.<sup>4,9)</sup> 지금까지의 많은 연구들은 보호성 피막인 Alumina를 형성시키

기 위한 공급원(source)으로써의 TiN 박막내 Al의 농도를 증가시키는 연구에 집중되고 있다. 이로 인해 박막 내 잔류응력이 증가하고, 박막과 기지간의 결합력이 감소하고, 박막 표면에 Al 거대입자들이 발생하는 공동된 문제점을 갖고 있다.

본 연구에서는 과도한 Al 첨가를 배제하면서 산화속도를 감소시킬 수 있는 방안으로서 활성화 원소인 La를 첨가하였다. Fe-Cr-Al 금속재료에서 표면에 형성되는 보호성 Alumina의 조직은 La의 첨가에 따라 미세화 되었다.<sup>11)</sup> 따라서 TiAlN 박막에서도 유사한 효과를 예상하였다.

이 연구의 범위는 TiAl(La)N 박막의 산화속도상수와 산화막 성장에 미치는 Al과 La의 효과로 한정하였다.

### 2. 실험 방법

TiAl(La)N과 TiN 박막은 Al 농도 변화에 따른 산화 거동을 알아보기 위하여 x=0에서 x=0.46까지의 다양한 Al 조성에서 아크(arc)를 펄스(pulse) 형태로 인가할 수 있는 이온플레이팅(ion plating) 장비에 의해 제조되었다. 기판으로는 두께 2 mm, 지름 20 mm인 WC-9%Co가 사용되었으며, 박막 증착 전에 다이아몬드 입자를 함유한 페이스트(paste)로 연마된 후, 아세톤에 의해 세척되었다. 박막은 기판온도 723 K, 질소분압 1.5 Pa, 증착속도 약 300 nm/min, source와 기판과의 거리 15 cm, 펄스 주파수 20 kHz, 100 bias voltage의 전류인가 방식으로 기판

<sup>†</sup>E-Mail : kslee@kongju.ac.kr

의 한쪽 면에 증착되었으며, 두께는 증착속도를 고려하여 약 2.5  $\mu\text{m}$ 로 정하였다. 박막의 조성은 Fig. 1과 같

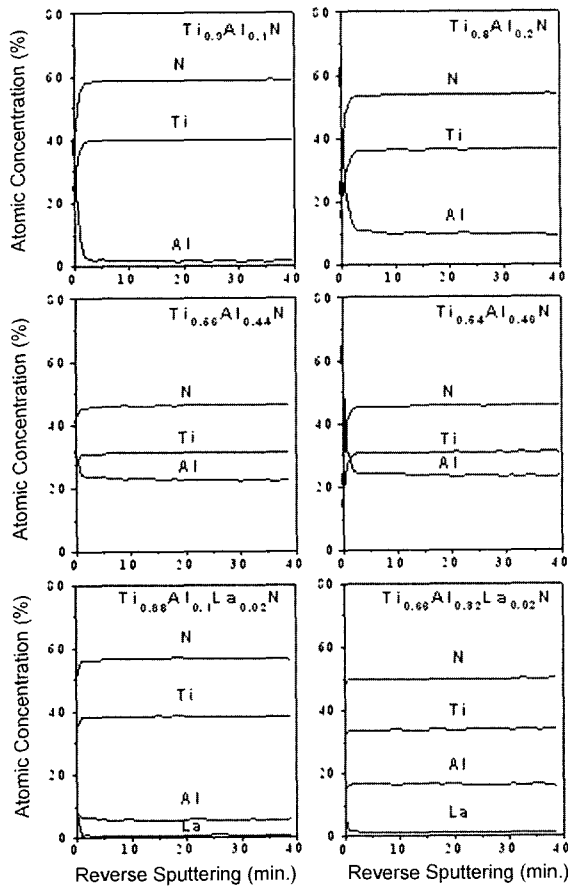


Fig. 1. AES-concentration depth profiles of TiAl(La)N thin films.

Table 1. Compositions of TiAl(La)N thin films.

Specimens	Compositions
1	Ti <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> N
2	Ti <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> N
3	Ti <sub>0.56</sub> Al <sub>0.44</sub> N
4	Ti <sub>0.54</sub> Al <sub>0.46</sub> N
5	Ti <sub>0.88</sub> Al <sub>0.1</sub> La <sub>0.02</sub> N
6	Ti <sub>0.66</sub> Al <sub>0.32</sub> La <sub>0.02</sub> N

이 Auger Electron Spectrometry(AES)에 의해 분석되었고, 그 정량적인 결과는 Table 1과 같다.

박막은 WC-Co 기판의 극심한 산화영향을 감소시키기 위해 약 7 Pa의 진공분위기를 이용하여 1273 K에서 2시간 동안 산화되었다. 산화에 의한 기판의 무게 변화를 제외한, 박막의 무게변화는 Thermo Gravimetry(TG)를 이용하여 시간의 함수로써 계산되었다. 산화막의 미세조직과 결정구조는 SEM 및 XRD, 산화막의 깊이에 따른 농도 변화는 AES에 의해 분석되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 이온플레이팅법으로 증착된 TiAl(La)N 박막의 표면 미세조직이다. 박막 표면에 많은 거대입자들이 관찰되었다. 이것은 Ti과 Al 사이의 높은 증기압 차이에 의해 발생하는 Al 거대입자들로 알려져 있다.<sup>12)</sup>

Fig. 3은 증착된 박막의 단면 미세조직으로써 박막의 두께는 약 2.5  $\mu\text{m}$ 이다.

Shaw에 의하면 Fe-0.3C-1Mn steel을 절삭속도(cutting speed) 180 m/min, feed rate 0.74 mm/rev일 때, tungsten

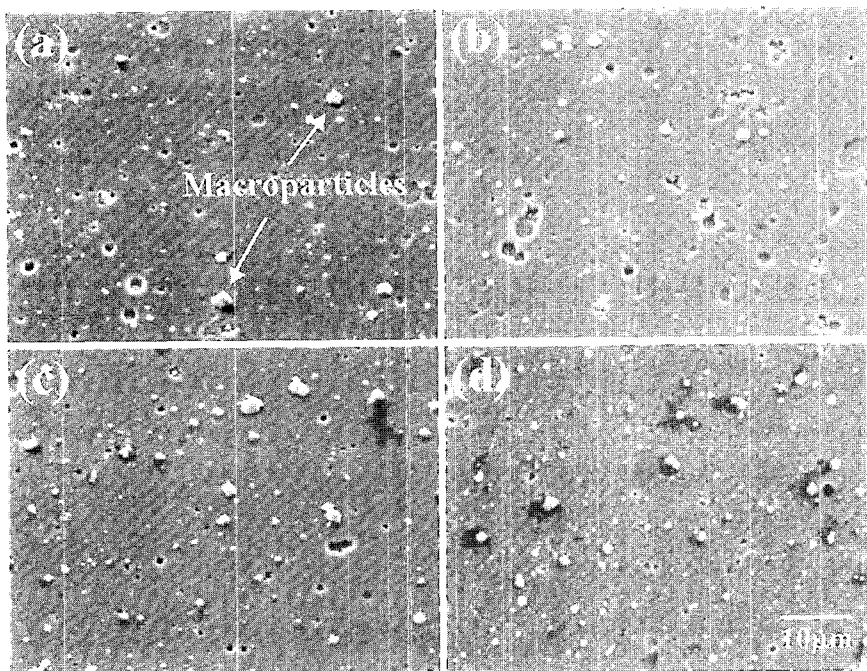


Fig. 2. Plane-view images of TiAl(La)N thin films deposited by pulsed arc Ion Plating: (a)Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N, (b)Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N (c)Ti<sub>0.56</sub>Al<sub>0.44</sub>N (d)Ti<sub>0.88</sub>Al<sub>0.1</sub>La<sub>0.02</sub>N

carbide(WC-Co) 공구 표면의 온도는 최고 1200°C에 도달한다.<sup>13)</sup> 이러한 보고로부터 건식 고속 가공시에는 공구의 온도상승에 따라 공구표면에 극심한 산화가 예상되며, 공구의 종류에 따라 특성의 열화가 발생할 수 있다. TiAl(La)N 박막은 고속가공용 공구로 사용되기 때문에 고온산화특성이 연구되어야 한다. 먼저 산화에 의한 박막의 무게변화는 TG를 사용하여 1273 K에서 2시간동안 등온 산화되는 동안 In-situ로 측정되었다. 산화실험은 WC-Co 기관의 극심한 산화 영향으로 인한 박막의 파괴를 막

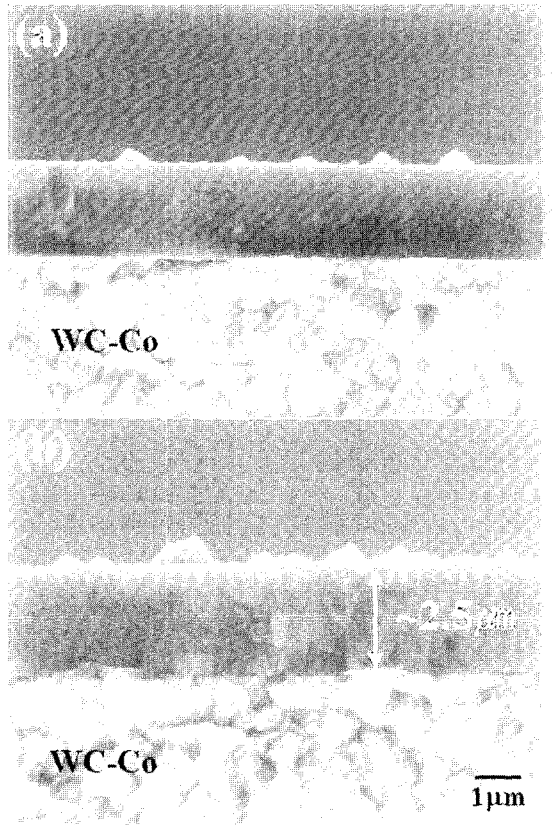


Fig. 3. Cross-section microstructures of TiAl(La)N thin films: (a)Ti<sub>0.56</sub>Al<sub>0.44</sub>N (b)Ti<sub>0.66</sub>Al<sub>0.32</sub>La<sub>0.02</sub>N

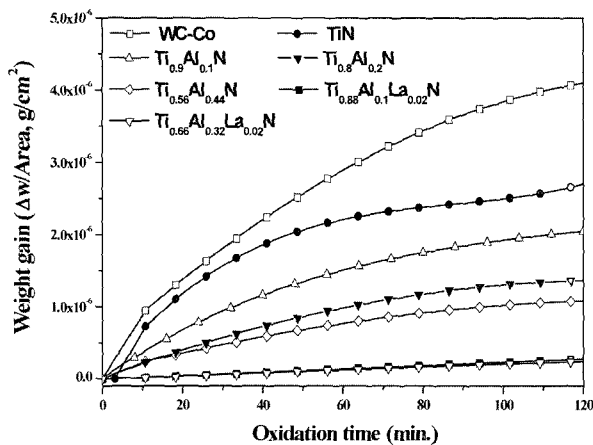


Fig. 4. Effect of oxidation times on the weight changes of TiAl(La)N thin films oxidized at 1273 K.

기 위해 약 7 Pa의 진공분위기에서 진행되었다. Fig. 4는 TiAl(La)N 박막의 산화무게변화를 명확하게 비교하기 위해 산화시간에 따라 나타낸 것이다. 박막의 산화무게변화는 Al 농도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 특히, Al과 동시에 La이 소량 첨가된 경우에는 산화무게변화가 급격하게 감소하였다.

산화에 따른 박막의 무게변화는 포물선적인 거동을 하였다. 박막의 산화속도를 정량적으로 비교하기 위하여 산화가 포물선형(parabolic)으로 진행된다고 가정하여 Table 2와 같이 포물선속도상수가 계산되었다. La이 첨가된 Ti<sub>0.66</sub>Al<sub>0.32</sub>La<sub>0.02</sub>N의 포물선속도상수는 2.09377×10<sup>-9</sup>(g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>sec)이었다. 이는 TiN에 비하여 약 10배, Ti<sub>0.56</sub>Al<sub>0.44</sub>N에 비하여 약 4.4배 낮은 결과이다. 이렇게 포물선속도상수가 La의 첨가에 따라 변화하는 이유는 고온에서 안정한 보호성 산화막인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성이 촉진되기 때문이라고 판단된다. TiAlN의 우수한 내마멸 특성은 박막에 형성되는 안정한 보호성 산화막인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 기인하는 것으로, TiN에 비하여 4배 우수하다고 보고 되고 있어,<sup>3,5,10)</sup> Al과 La의 동시 첨가는 내마모 특성의 향상에 효과적일 것으로 기대되었다.

Fig. 5는 Al 농도와 La 첨가에 따른 포물선속도상수의 변화를 나타낸다. 포물선속도상수는 TiAlN의 경우

Table 2. Parabolic oxidation rate constants in TiAl(La)N thin films oxidized at 1273 K.

Specimens	Parabolic rate constants (w <sup>2</sup> /Area <sup>2</sup> Time, g <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> sec)
WC-Co (sub.)	3.07959 × 10 <sup>-8</sup>
TiN	2.16114 × 10 <sup>-8</sup>
Ti <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> N	1.59853 × 10 <sup>-8</sup>
Ti <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> N	1.12455 × 10 <sup>-8</sup>
Ti <sub>0.56</sub> Al <sub>0.44</sub> N	9.21404 × 10 <sup>-8</sup>
Ti <sub>0.88</sub> Al <sub>0.1</sub> La <sub>0.02</sub> N	2.35121 × 10 <sup>-8</sup>
Ti <sub>0.66</sub> Al <sub>0.32</sub> La <sub>0.02</sub> N	2.09377 × 10 <sup>-8</sup>

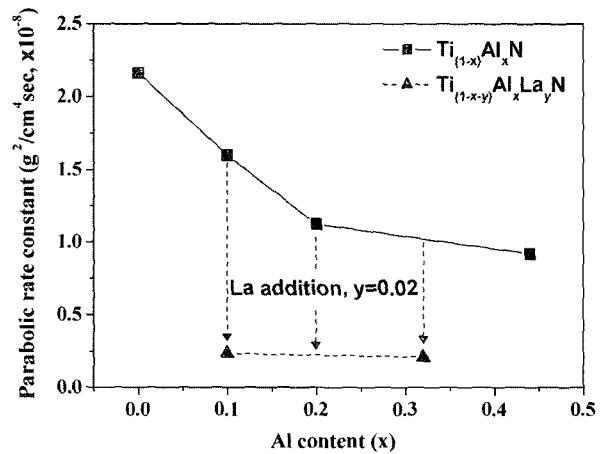


Fig. 5. Effect of Al and La addition on parabolic oxidation rate constants in Ti<sub>(1-x-y)</sub>Al<sub>x</sub>La<sub>y</sub>N thin films oxidized at 1273 K.

x=0에서 x=0.2 범위에서 급격하게 감소했으며, x=0.2 이상의 Al 농도에서는 거의 일정하게 유지되었다. 이는 산소의 유입을 효과적으로 차단하기 위한 보호성 산화막 형성을 위해 요구되는 Al의 농도가 x=0.2 이상이 요구된다는 것을 의미한다. Al과 소량의 La이 동시에 첨가된 TiAlLaN의 경우 x=0.32 뿐만 아니라 x=0.1의 비교적 낮은 Al 농도에서도 포물선속도상수가 매우 낮았다. 이것은 Al과 La의 동시 첨가가 보호성 산화막 형성을 촉진시킨 것으로 보인다. 이러한 결과로부터 TiAlN과 TiAlLaN의 산화막은 다른 조직이 관찰될 것으로 예상되었다.

Fig. 6은 1273 K에서 2시간 동안 산화시킨 TiAl(La)N 박막의 표면 미세조직과 그들의 EDS 분석 결과를 나타낸다. Fig. 6(a)와 같이 Al이 x=0.1인 경우, 박막은 angular 형태의 조대한 산화막으로 덮여있었고, 이것의 EDS 분석결과, Ti이 지배적인 산화물로써 Al/Ti의 비율이 0.06이었다. x=0.1의 Al에 소량의 La이 동시에 첨가된 Fig. 6(b)의 경우, 박막 표면에 미세한 산화막이 형성되었으며, 산화막 내의 Al/Ti의 비율은 0.43이었다. Al이 x=0.2인 Fig. 6(c)에서는 x=0.1에 비하여 미세한 산화막이 관찰되었고, 산화막 내의 Al/Ti 비율이 0.18이었다. Al과 La의 동시 첨가는 angular 형태의 조대한 산화막을 미세한 산화막으로 변화시키고, 표면 산화막에서의 Al 농도를 증가시키는 역할을 한 것으로 보이며, 이것이 산화속도의 감소로 이어진 것으로 판단된다.

TiAl(La)N 박막의 표면 산화막의 결정구조를 분석하기 위해 Fig. 7과 같이 X-ray 회절분석이 실시되었다. Al이 x=0.1인 Fig. 7(a)의 경우, rutile상의 TiO<sub>2</sub>가 나타났고, Al과 La이 동시 첨가된 Fig. 7(b)와 Al이 x=0.2인 Fig. 7(c)의 경우에는 rutile상의 TiO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 표면 산화막내에 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 존재 여부가 산화속도 감소와 산화 조직의 미세화에 영향을 미치는 것으로 보인다.

깊이에 따른 산화막 및 기지박막내 성분의 농도분포를 보다 분명하게 조사하기 위해 TiAl(La)N 박막들 중에서 Al 농도가 비교적 높은 Ti<sub>0.56</sub>Al<sub>0.44</sub>N, Ti<sub>0.66</sub>Al<sub>0.32</sub>La<sub>0.02</sub>N에 대해 1273 K에서 약 30분 동안 산화한 후 Fig. 8과 같이 AES 농도 분석을 실시하였다. Ti<sub>0.56</sub>Al<sub>0.44</sub>N의 산화막은 최외곽층으로부터 Ti과 O의 농도가 높은 산화물층, 내

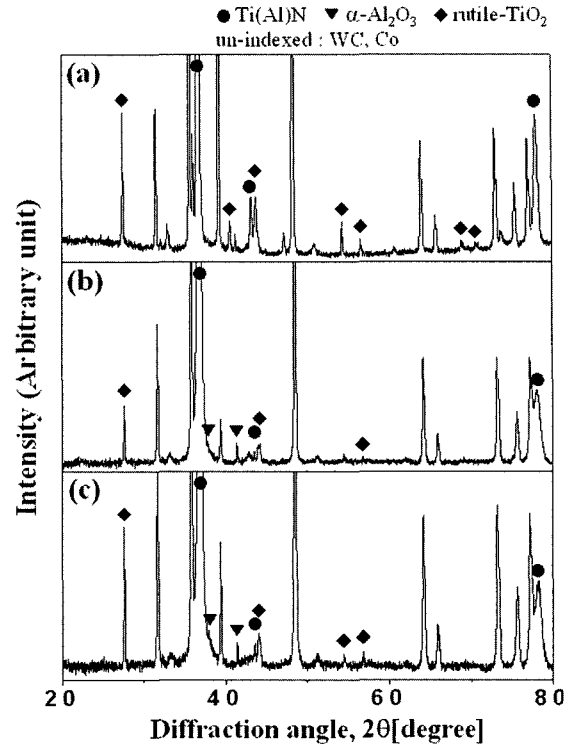


Fig. 7. X-ray diffraction results of TiAl(La)N thin films oxidized for 2 h at 1273 K: (a) Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N (b) Ti<sub>0.88</sub>Al<sub>0.1</sub>La<sub>0.02</sub>N (c) Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N.

부로 갈수록 Ti 및 Al과 O가 풍부한 산화층을 형성하였다. 이것은 앞에서 언급한 XRD 분석 결과와 비교함으로써, rutile상의 TiO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 혼합 산화층임을 알 수 있었다. 그러나, Al과 소량의 La이 동시 첨가한 Ti<sub>0.66</sub>Al<sub>0.32</sub>La<sub>0.02</sub>N 박막의 산화막은 표면에 Al 농도가 Ti 보다 풍부하게 나타났고, 이러한 경향은 산화막내부에서도 유지되었다. 특히, La은 산화막 표면보다는 산화막과 박막의 계면부터 박막 내부 쪽으로 풍부하게 존재하였다. 이러한 결과는 산화 중에 La이 적어도 표면 편석 등에 의해 산화물의 형성에 영향을 미치지 않았음을 의미한다. 이는 적어도 La은 박막내에서 작용을 하였다는 것을 의미한다. 이 부분에 대해서는 좀 더 연구가 진행되어야 할 것이다. 따라서 Al과 La의 동시첨가는 산화층의 표면조직을 전반적으로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 풍

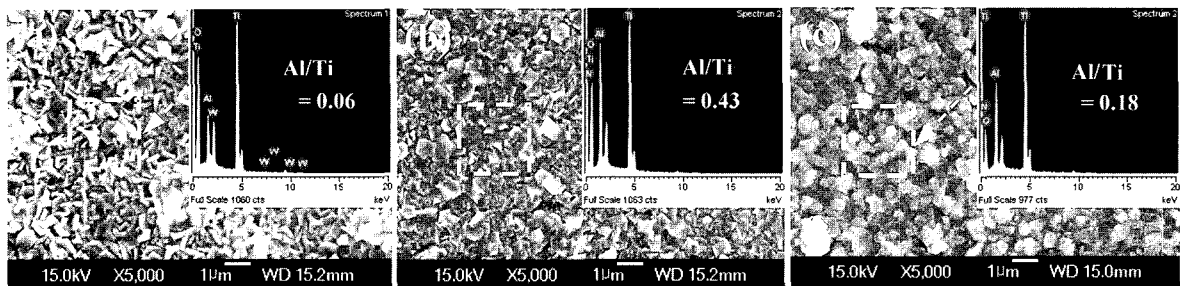


Fig. 6. Plane-view images and their EDS spectra of selected-area of the thin films oxidized for 2 h at 1273 K: (a) Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N (b) Ti<sub>0.88</sub>Al<sub>0.1</sub>La<sub>0.02</sub>N (c) Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N

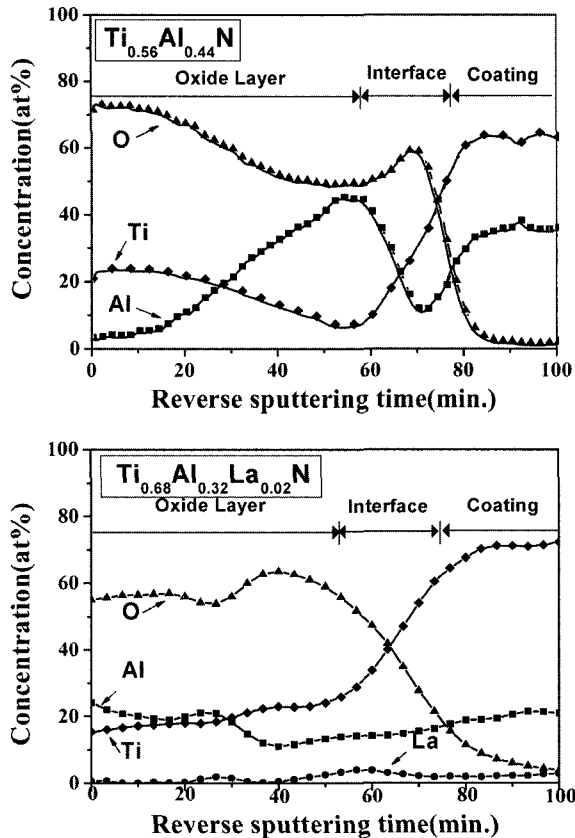


Fig. 8. AES-concentration depth profiles of TiAl(La)N thin films oxidized at 1273 K.

부하게 형성하려는 경향을 나타냈으며, 이러한 안정한 산화물의 우선적 형성이 산화속도를 효과적으로 감소시킨 원인을 제공한 것이라 판단된다.

#### 4. 결 론

TiAl(La)N 박막을 약 7 Pa의 진공분위기의 1273 K에서 등온산화하여 산화속도 및 산화막의 형성 거동을 연구하였다. 박막의 산화는 포물선형으로 진행되었으며, 산화속

도는 Al 농도가 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 특히, Al과 La의 동시 첨가는 산화속도를 효과적으로 감소시켰다.  $Ti_{0.66}Al_{0.32}La_{0.02}N$  박막은 TiN에 비하여 약 10 배 낮은 포물선속도상수를 나타내었다. Al과 소량의 La의 동시 첨가는 산화막내에 미세한  $\alpha-Al_2O_3$ 의 우선적인 형성을 야기 시켰으며, 산화속도를 급격히 감소시키는 작용을 하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 목적기초연구(R05-2000-000-00234-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J.-E. Sundgren, Thin solid films, **128**, 21 (1985).
2. Milosev, H.-H. Sterehblow, B. Navinsek and M. Metikos-Hukovic, Surf. and Interface Analysis, **23**, 529 (1995).
3. W.-D. Munz, J. Vac. Sci. Tech., A **4**(6), 2721 (1986).
4. O. Knotek, W. Bosch and T. Leyendecker, 11th Int. Plansee Seminar, **1**, 667 (1985).
5. E. J. Bienk, H. Reitz and N. J. Mikkelsen, Surf. Coat. Tech., **76/77**, 475 (1995).
6. D.-Y. Wang, Y.-W. Li and W.-Y. Ho, Surf. Coat. Tech., **114**(2), 109 (1999).
7. K.-H. Habig and G. Meier zu Kocker, Surf. Coat. Tech., **62**, 428 (1993).
8. W. Konig, R. Fritsch and D. Kammermeier, Surf. Coat. Tech., **49**, 316 (1991).
9. D. Hofmann, B. Hensel, M. Yasuoka and N. Kato, Surf. Coat. Tech., **61**, 326 (1993).
10. T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser and J. Ebberink, Surf. Coat. Tech., **48**, 175 (1991).
11. K.-S. Lee, Y.-C. Shin, K.-H. Oh, W.-W. Park and H.-Y. Ra, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **34**(7), 943 (1996).
12. I. Penttinen, J. M. Molarius and R. Lappalainen, J. Vac. Sci. Tech., A **6**(3), 2158 (1988).
13. Milton C. Shaw, Metal Cutting Principles, pp. 255, Oxford Univ. Press, (1997).