

R.F. magnetron sputtering법으로 제조된 TiAlN 코팅 층의 열처리 특성

송동환 · 양권승 · 이종국[†]
조선대학교 공과대학 신소재공학과

Characterization of TiAlN Coated Layer with Heat Treatment Prepared by R.F. Magnetron Sputtering

Dong Hwan Song, Gwon Seung Yang, Jong Kook Lee[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, 501-759 Gwangju, Korea

Abstract TiAlN coatings are available in various industry fields as a wear resistant coating for high-speed machining, due to its high hardness, excellent oxidation and corrosion resistance. The corrosion resistance of TiAlN multilayer coatings is better than that of single TiN coatings. Most of TiAlN coated layers were formed by heat treatment of coating layers with a non-stoichiometric $Ti_xAl_{1-x}N$. In this study, TiAlN coated layer was prepared by R.F. magnetron sputtering and investigated the thermal behavior for heat treatment at various temperature in tube furnace. The formation of large particles with porous microstructure and phase change from HCP to FCC were observed on coated layer during heat treatment over 850°C and it reduced the corrosion resistance of coated TiAlN layers.

(Received July 17, 2006; accepted July 25, 2006)

Key words: TiAlN, Magnetron sputtering, Coating, Thermal properties

1. 서 론

첨단 산업이 비약적으로 발달함에 따라 금형재료의 가공 및 열처리 기술도 비약적으로 발전하고 있는데, 금형재료 가공기술의 발달은 절삭가공 시간의 단축 및 소모성 재료의 사용시간을 연장시켜 생산성 향상과 공정 단순화를 유도하고, 이에 따라 생산단가도 낮춰지게 되었다[1]. 또한 열처리 기술이 발전함에 따라 금형재료의 기계적, 열적, 화학적 성질이 향상되고, 이로 인하여 금형재의 수명연장 및 부품 생산성이 크게 나아지고 있어 최근의 연구들은 금형재료, 제조 및 열처리 공정, 표면 코팅 층 개발 등 가공 및 열처리에 집중되고 있다.

이 중에서 금형재의 수명연장과 신뢰성 제고에 대한 연구는 새로운 소재의 개발과 기존소재의 열처리 기술에 크게 의존하고 있다. 새로운 금형재의 개발은 주로 표면경도가 높은 질화물을 중심으로 개발되고 있으며, 이러한 질화물들은 경도는 높으나 취성을 나

타내기 때문에 단독으로는 사용하기 어려우므로 주로 기존 금형강의 표면에 코팅되어 활용되고 있다.

또한 현재 개발 중인 금형 열처리 기술은 대부분 기계적 물성의 향상, 각종 불량원인 제거, 생산성 향상 및 수명 연장을 목표로 개발이 이루어지고 있는데, 금형열처리에서 가장 빈번하게 지적되는 문제점으로는 첫째 변형이 크게 발생하는 것, 둘째 치수변형으로 연삭 여유가 없는 것, 셋째 quenching 시 균열이 생기는 것, 넷째 표면이 거칠고 탈탄 층이 생겨 표면경도가 불충분하며 표면상태가 나쁘게 되는 것, 다섯째, 사용 시 수명이 대단히 짧은 것 등이 있다.

현재 이러한 문제점을 극복하기 위한 다양한 기술 개발이 시도되고 있고, 이외에도 금형의 가공기술 향상이 주된 연구 과제로 추진되고 있는데, 이 분야에서는 새로운 공구소재 개발에 의한 절삭가공의 시간의 단축, 재료 절감, 생산성 향상을 목표로 기술이 개발되고 있다.

[†]E-mail : jklee@chosun.ac.kr

그 중에서도 금형소재 분야의 경우 새로운 질화물에 의한 표면개질과 열처리에 의해 기존 소재와 비교하여 성능이 우수한 금형의 개발이 이루어지고 있는데, 이러한 기술은 기존 금형재에 새로운 질화물로 표면을 개질시키고, 개질된 금형 재에서 열처리에 의해 우수한 물성을 발현시켜야만 가능하기 때문에 우수한 설비와 기술을 동시에 요구할 뿐 만 아니라 표면개질시 결합이 없는 우수한 코팅층을 얻어야 하며, 가열 및 냉각 시 형성되는 재료의 미세조직을 정확히 제어해야만 한다.

새로운 경질코팅재료의 개발로 현재 널리 사용되는 코팅재로는 TiN, TiC, CrN, TiAlN, TiCrN, TiZrN 등에 이원계 화합물 박막이나 삼원계 화합물 박막 등이 적용되고 있다[2-6]. 가장 보편화 된 코팅 층으로 이용되는 TiN은 높은 경도, 우수한 내마모성, 내산화성, 내용착 마모성 등을 갖지만 낮은 산화개시 온도(500-600°C)로 인한 내열재로서의 한계를 갖기 때문에 이를 보완하고자 TiAlN, TiCrN, TiZrN 등의 삼원계 화합물 박막에 대하여 연구하고 있다[7]. 특히, TiAlN의 경우에는 TiN의 Ti 격자자리 일부를 Al 원자가 치환하여 TiAlN을 형성, 물리, 화학적 변화를 가져오는 것으로 알려져 있다[8]. 본 연구에서는 R.F magnetron sputtering 방법으로 TiAlN 코팅을 제조한 후 각각의 열처리 온도에 따른 입성장 및 미세구조적 특성 및 상변화를 FE-SEM, XRD, AFM, EDS, 내부식성 테스터 등을 이용하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 모재(Substrate)

본 실험에서는 모재로는 Si wafer와 Press molding용 SKD11 강을 사용하였다. 모재(SKD11)는 1030°C에서 60분 균질화 처리한 후 공냉처리

하였고, 520°C에서 120분간 다시 템퍼링 처리를 후 공냉하였다. 열처리를 시행 후 #500, #1,000, #1,500 #2,000 샌드페이퍼로 연마한 후 6, 3, 1 μm 다이아몬드 서스펜션으로 미세 연마를 행하였으며, 연마 후 아세톤으로 10분간 초음파 세척을 행하였다.

2.2 증착 및 열처리

R.F magnetron sputtering법을 이용하여 직경 2 inch 디스크 기판 위에 증착하였으며 공정 조건은 표 1과 같다. 증착된 기판은 500-900°C에서 튜브로를 이용하여 N₂ 분위기에서 30분간 열처리를 행하였다.

2.3 상분석 및 미세구조 분석

X-선 회절법(PANALYTICALX-PertPro MPD, Netherlands)과 EDS를 이용하여 TiAlN 박막의 결정성장 방위와 성분분석 및 상 분석을 행하였으며, 박막의 표면과 절단면은 FE-SEM(HITHACHI S-4800, Japan)과 AFM(XEI XE-100, Korea)을 이용하여 관찰하였다. 코팅 층에 대한 내부식성 테스트(EG&G 263A, USA)는 0.9% NaCl 용액으로 -2.0 - +3.0 V에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

TiAlN 코팅은 Ti_xAl_{1-x}N 형태로 존재하며 본 실험에서 증착된 코팅은 Fig. 1의 분석표를 통하여 Ti_{0.423}Al_{0.577}N임을 알 수 있었다. 코팅 층은 약 390 nm 정도의 두께와 5-15 nm 입자크기를 형성되었다.

AFM으로 Si 웨이퍼 위에 증착된 코팅 층의 평균 높이를 간접적으로 확인한 결과(Fig. 2), 코팅층 두께는 약 212 nm임을 알 수 있었고, 두께분포는 비교적 균질하였다.

Table 1. Operating parameters of R.F magnetron sputtering

Parameters	Values	Parameters	Values
Base pressure (torr)	1.5×10^{-7}	Gas mixture	Ar : 20(99.999%), N ₂ : 30(99.999%)
Working pressure (torr)	6.0×10^{-2}	(sccm)	
Substrate	SKD11	Target (a.t%)	Ti (50) : Cr (50)
Rotational speed of the substrate (rpm)	10	R.F power	80
		Distance of cathode to substrate (mm)	50

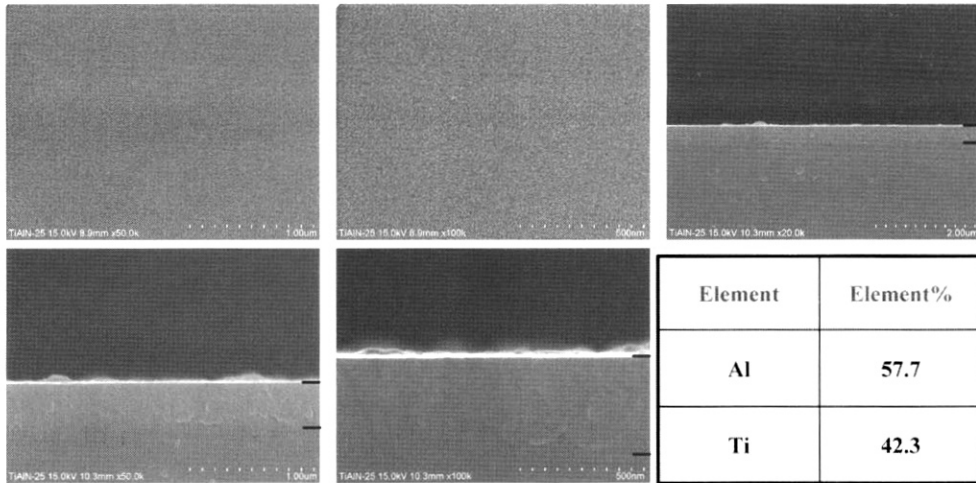


Fig. 1. FE-SEM micrographs of surfaces and cross-section of TiAlN coating as-deposited and EDX spectrum of surface.

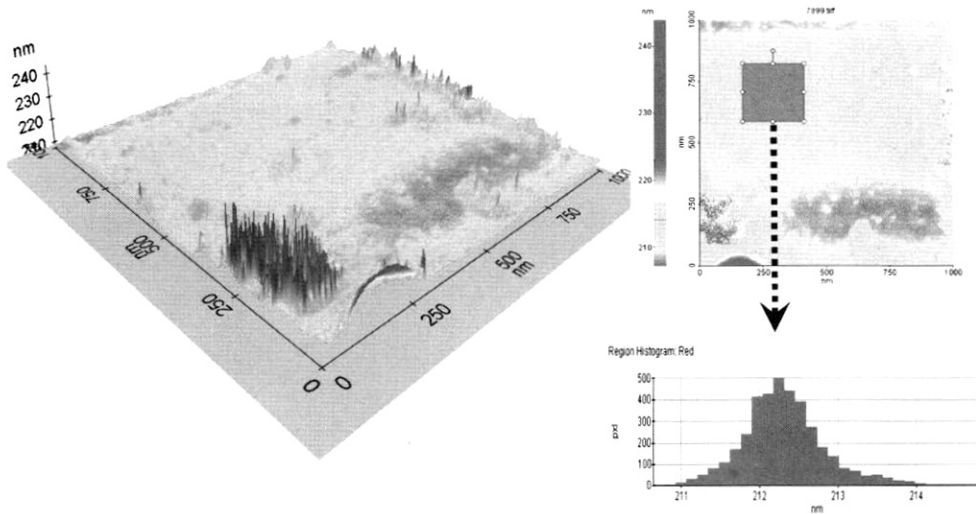


Fig. 2. AFM micrographs of TiAlN on Si wafer and region histogram.

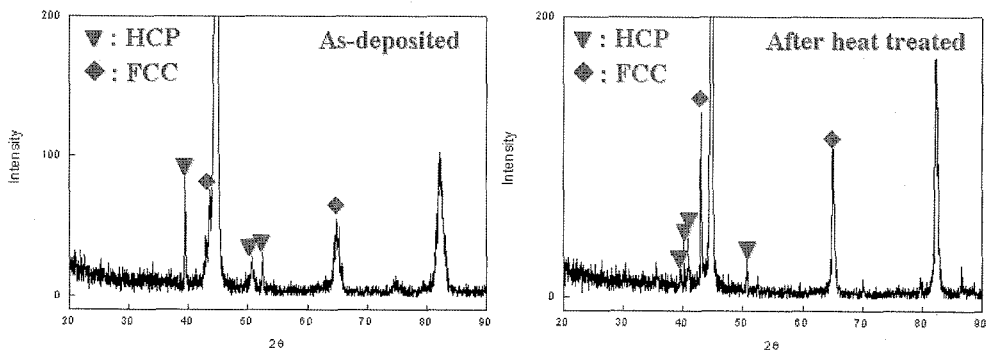


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the TiAlN coatings: as-deposited and heat treated at 900°C.

Fig. 3의 XRD 회절 분석 결과, 열처리 이전에는 HCP와 FCC의 결정 피크가 나타난 반면에 열처리 후에는 FCC의 (200)과 (220)면이 주요 성장 방위면을 나타내었으며, 모재의 피크는 44.7°와 82.3°에 위치하였다.

열처리 온도 범위는 500-900°C까지 50°C 단위로 행하였는데, 열처리 후 표면에 대한 FE-SEM 조직 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 500-750°C 온도범위의 열처리에서는 입자성장이 약간 일어났는데, 열처리 이전에는 약 5-15 nm였던 평균 입자크기가 열처리 후에는 약 20-40 nm 정도로 성장하였다. 반면에 750°C 이상으로 열처리한 경우에는 일부 영역에서 조대 입자가 불균질한 형태로 생성되기 시작하였으며, 850-900°C의 열처리온도 영역에서는 조대 입자들 간에 반응이 일어나 커다란 입자가 생성되었다.

Fig. 5의 Polarization curves는 온도에 따른 부식성 테스트를 행한 결과이다. 이러한 그래프는 부식전압, 부식전류밀도, 부동태 피막 생성과 패시베이션을

고려해 그려진 것으로 그 각각의 값에 의해 그 내부식성을 측정하는 것이 가능하다.

일반적으로 높은 내부식성을 갖기 위해서는 높은 부식전압과 낮은 부식 전류밀도를 갖으며, 또한 패시베이션 구간이 크고 부동태 피막생성이 우수해야만 된다. 그림에서 보듯이 부식성 테스트 결과 500-600°C의 온도구간에서는 다른 온도구간에 비해 내부식성이 우수했으며, 650-800°C 온도구간에서는 500-600°C 온도구간에 비해 다소 내식성이 떨어지는 것을 알 수 있으며, 850-900°C의 온도구간에서는 내부식성이 현저히 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 Fig. 4의 미세조직 변화와 연관이 있는 것으로 보여지는데, 미립자들의 입자성장 및 조대입자의 생성이 내부식성에 크게 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 즉 열처리 온도가 증가함에 따라 나타나는 미세입자의 성장과 치밀화는 내부식성은 증가시키지만, 일정 크기 이상의 조대입자 생성과 이로 인한 치밀도의 감소(Fig. 4의 (H) (G))는 내부식성을 크게 떨어뜨리는 것으로 판단된다.

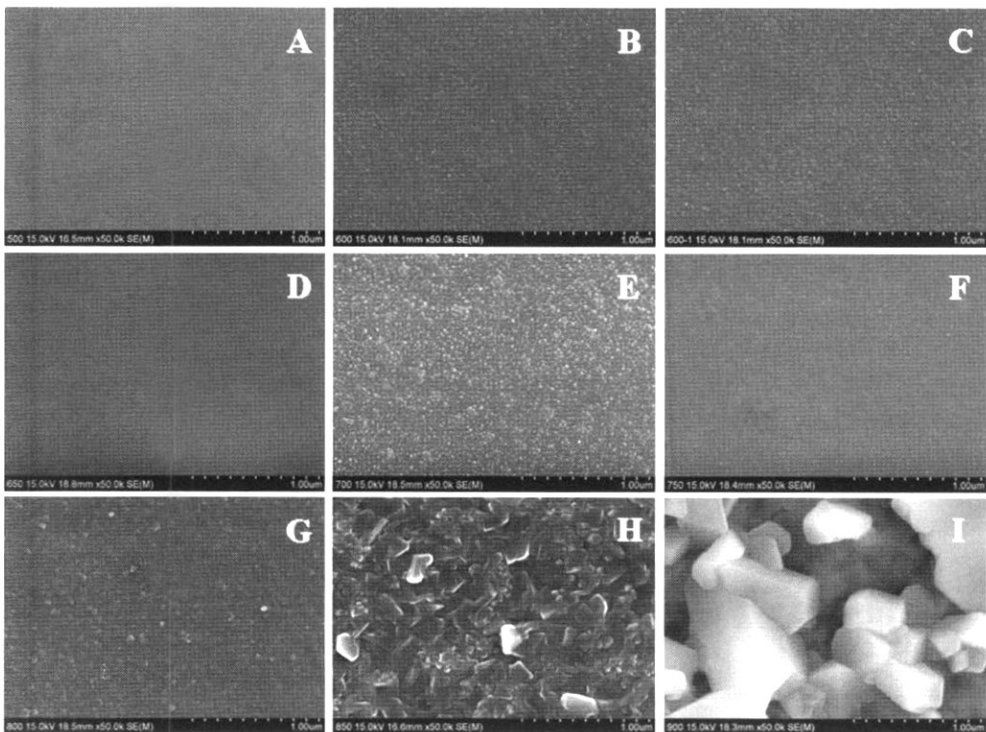


Fig. 4. FE-SEM micrographs of TiAlN coating heat-treated at (A) 500°C, (B) 550°C, (C) 600°C, (D) 650°C, (E) 700°C, (F) 750°C, (G) 800°C, (H) 850°C and (I) 900°C.

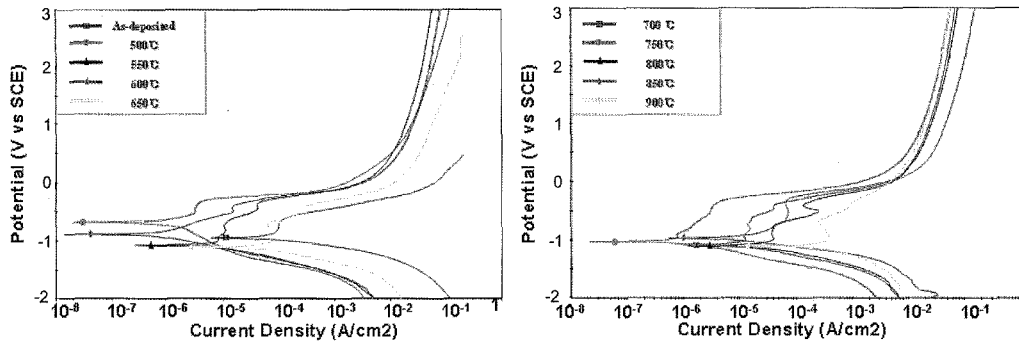


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of TiAlN coating after heat treatment from 500°C to 900°C.

4. 결 론

RF sputtering법으로 제조된 초기 코팅층은 $Ti_{0.423}Al_{0.577}N$ 조성을 나타내었고, 코팅 층은 약 390 nm 두께와 5-15 nm 입자크기를 나타내었다. 열처리 온도에 따른 미세조직 관찰 결과 500-750°C 온도구간에서는 입자성장이 치밀화와 함께 서서히 진행되었으나, 850°C 이상의 온도영역에서는 HCP 상이 FCC로 대부분 전이하면서 조대한 입자가 생성되었으며, 이로 인해 치밀화도 감소하였다. 내부식성 테스트 결과 500-600°C 온도구간에서는 우수한 내부식성을 나타내었고, 열처리 온도가 증가할 경우 800°C까지는 내부식성이 다소 감소하였으며, 조대입자가 생성되는 850°C 이상의 온도영역에서는 조대입자 생성에 따른 치밀화 감소에 의해 내부식성이 급격히 감소하였다. 따라서 내부식성이 우수한 TiAlN 코팅층을 얻기 위하여는 800°C 부근에서 열처리 온도를 제어하면서 치밀한 코팅막을 얻는 것이 매우 중요하며, 금형을 사용하는 경우에도 온도를 850°C 이하로 제어하

면서 사용해야만 수명이 길어질 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. K. Tonshoff, A. Mohlfeld, T. Leyendecker, H. G. Fub, G. Eekens, R. Wenke, T. Cselle, and M. Schwenck: Surf. Coat. Technol., **94-95** (1997) 603.
2. O. Knotek, W. D. Münz, and T. Leyendecker: J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987) 2173.
3. H. G. Prengel, A. T. Santhanam, R. M. Penich, P. C. Jindal, and K. H. Wendt: Surf. Coat. Technol., **94-95** (1997) 597.
4. A. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen, and G. Kimmel: Surf. Coat. Technol., **114** (1999) 269.
5. L. A. Donahue, J. Cawley, and J. S. Brooks: Surf. Coat. Technol., **72** (1995) 128.
6. H. A. jehn, F. Thiergarten, H. Ebersbach, and D. Fabian: Surf. Coat. Technol., **50** (1994) 45.
7. A. A. Voevodin, C. Rebholz, J. M. Schneider, P. Stevenson, and A. Matthews: Surf. Coat. Technol., **73** (1995) 185.
8. C. H. Baeg, Y. G. Park, and M. Y. Wey: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40**(9) (2002) 984.