



CFUBMS를 이용한 TiZrAlN 나노복합 박막의 미세 구조와 기계적 특성

김연준*, 이호영, 김용모, 김갑석, 한전건

성균관대학교 신소재공학과, 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

Microstructural and Mechanical Characteristics of TiZrAlN Nanocomposite Thin Films by CFUBMS

Youn J. Kim*, Ho Y. Lee, Yong M. Kim, Kab S. Kim, Jeon G. Han

Center for Advanced Plasma Surface Technology, School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received October 10, 2006 ; accepted January 24, 2007)

Abstract

Quaternary TiZrAlN nanocomposite thin films were synthesized by Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering (CFUBMS), and their microstructure and mechanical characteristics were examined. The grain refinement of the TiZrAlN nanocomposite thin films was controlled by adjusting the N₂ partial pressure. The hardness of the film varied with the N₂ partial pressure and the maximum value was obtained approximately 47 GPa. It was also confirmed that there is a critical value of the grain size (d_c) to need maximum hardness.

Keywords: TiZrAlN, Nanocomposite, CFUBMS

1. 서 론

기계산업의 발달과 더불어 부품 소재 가공 등에 사용되는 절삭유 및 윤활제 등은 그 심각성이 증대되는 환경오염의 원인들 중 하나이다. 따라서, 최근의 연구는 오염물질을 줄이고 폐기물을 줄일 수 있는 친환경 기술개발 및 건식가공을 위한 각종 공구 재료의 개발과 제조공정의 개발, 코팅 재료의 개발 등에 집중되어 있다¹⁻³⁾. 이러한 연구결과 들은 가공 속도증가, 생산성 향상 및 고정밀도화에 따른 절삭 공구의 성능향상 요구에 성공적으로 적용되고 있으며, 이에 따른 가공온도 상승에 의해 고속도강 공구의 고온 산화마모가 심각하게 대두되고 있다^{4,5)}. 이를 극복하기 위하여 초고경도 특성을 지니는 TiAlN, TiAlN/CrN, CrAlN, CrAlN/CrN, ZrAlN, ZrAlN/CrN 등의 여러 가지 화합물에 대한 다중상 박막(multi-phase), 나노복합 박막(nanocomposite), 초격자 박막(superlattice)에 관한 연구가 최근 활발히

진행되고 있다¹⁻⁶⁾. 따라서 본 연구에서는 차세대 나노복합 박막 합성의 일환으로 CFUBMS(Closed Field Unbalanced magnetron sputtering)을 이용하여 새로운 사원계 TiZrAlN의 나노복합(nanocomposite) 박막을 합성하고자 하였으며, 질소의 분압에 따른 박막의 미세구조와 기계적 특성간의 상관관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막 증착

본 연구에서 TiZrAlN 나노복합 박막은 CFUBMS을 이용하여 Si wafer (100) 위에 증착하였다. 타겟은 ZrAl(90:10 at. %, φ = 100 mm) 합금과 Ti(99.999%, φ = 100 mm)을 사용하였다. 또한, multi-layer를 형성시키지 않기 위해서 45 rpm의 빠른 속도로 jig를 회전시켜 증착하였다. 타겟으로부터 기관까지의 거리를 100 mm로 고정하였으며, 기관 바이어스 전압은 -100 V로 유지하였다. 분위기 온도는 473 K에서, 고순도 아르곤 가스와 질소의 혼합가스를 이용

*Corresponding author. E-mail : tennis0828@skku.edu

Table 1. Deposition conditions of the TiZrAlN nanocomposite films

Deposition parameter	Condition
Base pressure	4×10^{-3} Pa
Ar pressure	0.13 Pa
N ₂ partial pressure	0.20 Pa~0.53 Pa
Target power density	Ti : 13.67 W/cm ² ZrAl : 6.46 W/cm ²
Jig rotation speed	45 rpm
Distance between substrate and target	100 mm
Substrate bias	-100 V
Interlayer	Ti (-400 V)
Substrate	Si (100)

하였다. 아르곤의 분압은 고정하고 질소의 분압을 0.20에서 0.53 Pa까지 변화시켜 증착하였다. 모든 기판은 아세톤과 알코올로 초음파 세척을 하였다. 박막의 두께는 1 μm 로 고정하였다. 상세한 증착 조건은 표 1에 제시하였다.

2.2 박막 분석

박막의 결정 구조 및 미세구조 분석을 위해서 X-선 회절(x-ray diffraction)과 투과전자현미경(Transmission electron microscopy)을 시행하였다. 표면조도 분석은 원자 힘 현미경(Atomic force microscope), 그리고 TiZrAlN 나노복합 박막의 경도 값은 30 mN의 하중을 이용한 나노인덴터(nano-indenter II, MTS instrument Co.)를 이용해서 측정하였다. 결정 크기는 Sherrer 식⁸⁾에 의해 얻었으며, 결정 크기(d), 경도와 인장 탄성계수 값을 통하여 얻어진 박막 응력, 소성변형에 대한 저항 값^{9,10)}과 파괴인성¹¹⁻¹³⁾를 이용하여 기계적 특성과의 상호 상관 관계를 알아보려고 하였다.

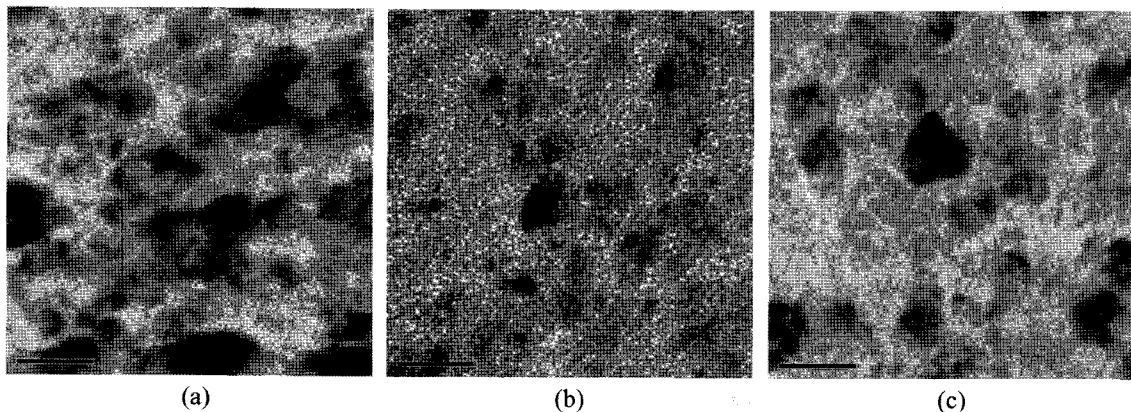


Fig. 2. Plain view TEM images of the TiZrAlN nanocomposite films. (a) 0.20 Pa, (b) 0.27 Pa, (c) 0.47 Pa.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

그림 1은 다양한 질소 분압에 따른 TiZrAlN 나노복합 박막의 x-선 회절 분석을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 합성된 TiZrAlN 나노복합 박막의 2 θ 의 위치는 JCPDS상의 TiN (111)과 ZrN (111)의 중앙에 위치하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 위의 결과는 TiZrAlN 나노복합물들이 침입형 고용체로 형성됐다는 것을 의미한다. 이때 박막의 화학조성(Ti: 25.78%, Zr: 18.67%, Al: 1.35%, N: 54.2%)은 거의 같다. 위의 사항을 근거로 그림 1의 결정 성장방향은 TiZrN (111)로 표시되었다. 또한 0.20 Pa의 질소 분압에서 최대 강도가 다른 조건보다 높으며, 질소 분압이 증가되었을 때 최대 강도가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 박막 내부 구조의 뒤틀림에 의한 불균일한 응력 때문이라고 사료된다⁸⁾.

그림 2는 TiZrAlN 나노복합 박막의 plain view bright-field 투과전자현미경 사진을 보여주고 있다. 모든 조건에서 약 20 nm 결정크기의 나노복합물들이 박막 안에 무작위로 형성되어 있는 것을 확인할 수

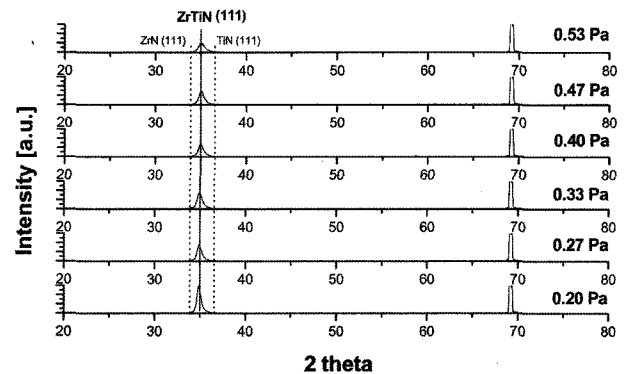


Fig. 1. XRD patterns of the TiZrAlN nanocomposite films.

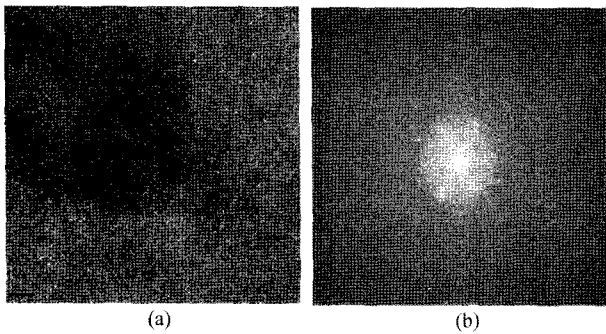


Fig. 3. HRTEM images of TiZrAlN nanocomposite films. (a) Plain view, (b) SAED of black area.

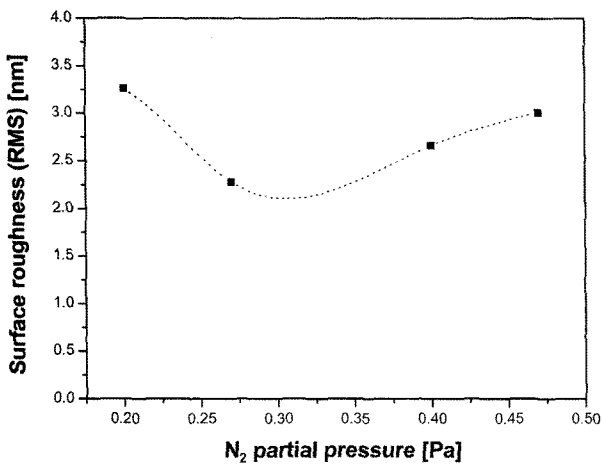


Fig. 4. Rms roughness values of the TiZrAlN nanocomposite films.

있었다. 또한 질소분압이 증가할수록 나노복합물의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 충분한 질소의 공급으로 인하여 침입형 고용체를 형성했다는 가정에서 일부 ZrAlN와 TiN의 상분리가 이루어진 결과라고 예측할 수 있었다. 또한 그림 3에서 보는 바와 같이 FFT 분석결과 검은 점은 [111] 방향으로 성장한 나노복합물들로 판단된다.

그림 4는 TiZrAlN 나노복합 박막의 표면 거칠기 (rms roughness) 값을 보여준다. 박막의 표면 거칠기 값은 2.28 nm에서 3.26 nm까지 질소 분압의 증가에 따라 감소하다가 증가하였다. 0.20 Pa의 질소 분압에서의 rms 거칠기는 높은 결정화 때문에 다른 조건보다 상대적으로 높은 것으로 사료된다.

3.2 기계적 특성 분석

그림 5는 질소분압에 따른 경도 값과 인장 탄성계수를 보여준다. 그 결과, TiZrAlN 나노복합 박막의 경도 값은 40~47 GPa로 측정되었으며, 특히 질소 분압이 0.27 Pa일 때 최대 경도 값을 얻을 수 있었다.

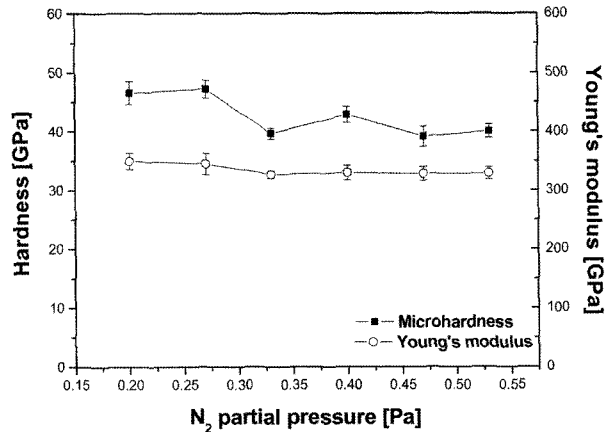


Fig. 5. Hardness of the TiZrAlN nanocomposite films as a function of the N₂ pressures.

낮은 인장 탄성계수와 높은 경도 값을 가지는 코팅 재료들은 많은 기계적 성능을 요구하는 곳에 유용하다^{8,13-18}. 경도 값 하나로는 코팅의 기계적 성질을 나타내는 데는 한계가 있기 때문에 대신 H/E 또는 H/E*비를 보통 사용한다. 예를 들어 항복압력 (P_y, 소성변형에 대한 저항)¹⁷과 파괴인성(G_c)¹⁸은 측정된 경도 값과 인장 탄성계수의 값으로 계산할 수 있다.

$$P_y \propto H^3/E^2$$

$$G_c = \sigma_c^2 (\pi a_c / E)$$

G_c는 임계변형 에너지 분해 비율, σ_c는 파괴에 대한 임계응력 그리고 a_c는 임계균열 크기이다. 위와 같은 식을 이용하면 파괴인성 인장 탄성계수 값이 낮을수록 증가한다. 또한 H³/E²는 소성 변형에 대한 코팅의 저항 값을 나타내는 강한 표본이다. 본 연구에서 파괴인성에 대한 식은 Hall-Petch 식¹⁸⁻²⁰를 사용하여 변형하였다. 변형 식은 다음과 같다.

$$G_c \propto 1/(d \cdot E)$$

d는 결정 크기다. 결국 G_c는 결정크기와 인장 탄성계수 값의 복합적인 상호간의 값으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6(a), (b)에는 본 연구에서 증착한 박막들의 경도 값과 인장 탄성계수에 따라 소성변형에 대한 저항 값과 파괴 인성 값을 함수를 나타내었다^{8,16}. 소성변형에 대한 저항 값은 질소 분압에 따라 0.56 GPa(질소 분압: 0.47 Pa)에서 0.89 GPa(질소 분압: 0.20 Pa) 사이의 넓은 범위로 변화하는 것을 볼 수 있으며, 또한 경도 값의 변화에 따라 파괴인성 값은 상대적으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그림 6(c)에서 보는 바와 같이 특정 임계 결정

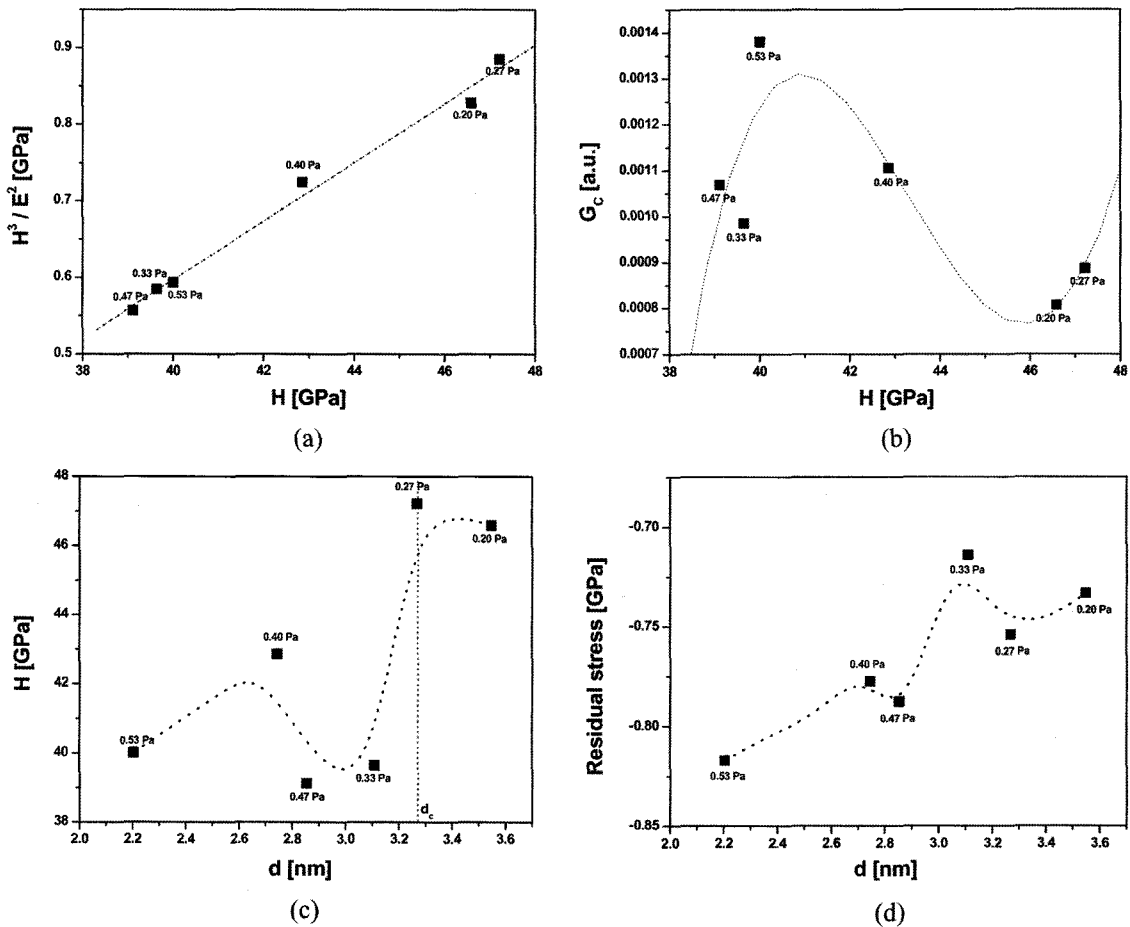


Fig. 6. Mechanical properties of the TiZrAlN nanocomposite films as a function of the N₂ pressures & crystallite size. (a) H^3/E^2 ratio of the TiZrAlN nanocomposite films at various N₂ pressures, (b) G_c of TiZrAlN nanocomposite films at various N₂ pressures, (c) Hardness of TiZrAlN nanocomposite films as a function of the crystallite size, (d) Residual stress of TiZrAlN nanocomposite films as function of the crystallite size.

크기(d_c)에서 가장 높은 경도 값(H_{max})을 얻은 것을 확인하였는 바, 경도 값과 결정 크기 사이의 상관 관계 예측을 가능하게 하는 결과라고 할 수 있다. 그림 6(d)는 합성된 TiZrAlN의 잔류응력을 보여주며, 다양한 질소 분압에 따라 약 0.82 GPa에서 0.73 GPa 정도의 압축응력이 박막 내에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 위의 결과를 종합해 볼 때, 소성 변형에 대한 저항 값은 경도 값이 크거나 특정 임계 결정 크기를 가질 때 증가한다고 할 수 있다. 그러나 파괴인성 값은 결정 크기, 경도 값과 인장 탄성계수에 따라 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 박막의 성능은 결정크기, 경도, 인장 탄성계수의 복합적인 관계를 통해 얻어진 소성변형에 대한 저항 값과 파괴인성 값을 토대로 결정해야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 CFUBMS를 이용하여 새로운 사원

계 TiZrAlN 나노복합 박막을 다양한 질소분압 하에서 합성하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) TiZrAlN 나노복합 박막의 미세구조는 질소분압에 의존한다. TiZrAlN 나노복합 박막의 주 결정 성장 방향은 TiZrN (111)이다. 특히, 질소분압의 증가에 따라 최대 강도가 낮아지는 것을 확인하였다. 투과전자현미경 사진에서 나노복합물들이 박막 안에 무작위로 배열되어 있는 것을 확인하였고, 질소분압의 증가에 따라 나노복합물들의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

2) TiZrAlN 나노복합 박막의 미세경도는 40~47 GPa의 범위를 갖는 것으로 확인되었다. TiZrAlN 나노복합 박막은 0.27 Pa의 질소분압에서 최고의 경도 값을 얻을 수 있었다. 소성변형에 대한 저항 값(H^3/E^2)은 경도 값이 크고 측정 임계 결정 크기일 때 증가하였다. 그러나 파괴인성(G_c) 값은 $1/(d \cdot E)$ 이 클수록 증가하였다. 따라서 소성변형에 대한 저항과 파괴인성 모두 좋은 값을 갖기 위해서는 결정 크기의 임계 값, 경도, 인장 탄성계수의 복합적인

관계를 통해 결정해야 한다.

후 기

The authors are grateful for the financial support provided by the Korea Science and Engineering Foundation through the Center for Advanced Plasma Surface Technology (CAPST) at SungKyunKwan University.

참고문헌

1. H. K. Tnshoff, Int. J. Mach. Tools Manufact., Vol. 38, No. 5-6, 469.
2. H. K. Tnshoff, Surf. & Coat. Technol., 93 (1997) 88.
3. E. Lugscheider, Surf. & Coat. Technol., 112 (1999) 146.
4. H. Ehrhardt, Surf. & Coat. Technol., 74-75 (1995) 29.
5. P. Rogl, J. C. Schuster, Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems, ASM International, Metals Park, OH (1992).
6. S. Veprek, Surf. & Coat. Technol., 86-87 (1996) 394.
7. J. Musil, J. Vlcek Surf. & Coat. Technol., 142-144 (2001) 557-566.
8. B. D. Cullity, in: Elements of X-Ray Diffraction, 2nd edn., Addison-Wesley, Reading, MA, 1978, p.102, pp.352-360.
9. J. Musil, F. Kunc, H. Zeman *et al.*, Surf. & Coat. Technol., 154 (2002) 304-313.
10. J. Musil, Surf. & Coat. Technol., 125 (2000) 322.
11. S. Zhang, D. Sun *et al.*, Surf. & Coat. Technol., 198 (2005) 74-84.
12. S. Zhang, D. Sun *et al.*, Surf. & Coat. Technol., 198 (2005) 2-8.
13. B. Mills, Journal of Materials Processing Technology, 56 (1996) 16-23.
14. A. Leyland, Wear, 246 (2000) 1.
15. S. Veprek *et al.*, Surf. & Coat. Technol., 108-109 (1998) 138.
16. A. Mathew, The Value of Deposition Processes for Industrial Tools, Proceedings of the 1st Conference on Materials Engineering, Institution of Metallurgists, (1984) 175.
17. G. M. Pharr, Mater. Sci. Eng., A253 (1-2) (1998) 151.
18. R. W. Hertzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 3rd ed., Wiley, New York, 1989.
19. Hall, E. O., The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion and Result. Proc. Phys. Soc., B64 (1953) 747-753.
20. Petch, N. J., The Cleavage Strength of Polycrystals. J. Iron Steel Inst., 174 (1953) 25-28.