한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 4, 2014.
http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.4.174

<연구논문>

하이브리드 공정으로 제조한 TiAlSiN 박막의 특성

송민아, 양지훈*, 정재훈, 김성환, 정재인
포항산업과학연구원 시스템솔루션연구센터

Mechanical Properties of TiAlSiN films Coated by Hybrid Process

Min-A Song, Ji-Hoon Yang*, Jae-Hun Jung, Sung-Hwan Kim, Jae-In Jeong

System Solution Research Center, Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang City, Gyeong-buk 790-330, Korea

(Received August 5, 2014 ; revised August 19, 2014 ; accepted August 25, 2014)

Abstract

In this study, TiAlSiN coatings have been successfully synthesized on stainless steel and tungsten carbide substrate by a hybrid coating method employing a cathodic arc and a magnetron sputtering source. TiAl and Si target were vaporized with the cathodic arc source and the magnetron sputtering source, respectively. Process gas was the mixture of nitrogen and argon gas. With the increase of Si content, the crystallinity and the grain size of TiAlSiN film was decreased. At the Si content of more than 8 at.%, grain size of TiAlSiN was saturated at around 2 nm. The hardness value of the TiAlSiN film increased with incorporation of Si, and had the maximum value of ~3,233 Hv at the Si content of 9.2 at.%. The oxidation resistance of TiAlSiN film was enhanced with the increase of Si content.

Keywords: Magnetron Sputtering, Cathodic Arc Deposition, TiAlSiN Coating, Hybrid Process, Oxidation Resistance

1. 서 론

나노복합박막(nanocomposite film)은 일반적으로 기판 상에 2 차상이 입계 혹은 입내에 분산된 형태와 수에서 수십 나노미터(nanometer) 두께의 다층막 구조의 2 가지 형태로 구분된다. 고유한 물성을 갖는 다양한 원소들이 나노복합화를 이루게 되면 나노복합박막은 경도의 향상과 마찰계수 저하 등 물성의 향상은 물론 다기능 특성의 구현을 기대할 수 있다[1-2]. 나노복합박막의 구성입자는 단일금속, 금속간 화합물 또는 질화/산화물 등의 세라믹 소재와 같은 다양한 소재의 조합이 가능하며, 입내 또는 입계 상에 결정질과 비정질 형태로 혼재하는 미세구조설계가 가능하여[3-5] 기존 박막의 기계적인 특성을 향상할 수 있는 구조로 많은 관심을 받고 있다.

나노복합박막을 제작하기 위한 방법으로 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)과 음극 아크 증착(cathodic arc deposition)과 같은 물리기상증착(physical vapor deposition ; PVD) 공정이 이용된다. 단일 증착기술로 박막을 제작하면 대부분의 박막은 주상정(columnar) 구조로 성장하게 된다[6-7]. 주상정 구조의 박막이 형성되면 주상정과 주상정 사이에 존재하는 기공이 부식 매체 또는 산소가 침투할 수 있는 통로가 되기 때문에 박막과 모재가 쉽게 부식되거나 산화되는 단점이 있다. 이러한 단일 증착기술의 단점을 보완하기 위해서 두 가지 이상의 증착기법을 동시에 적용할 수 있는 하이브리드 PVD 법이 대두되고 있다[8-9]. 하이브리드 PVD 법은 나노미터 크기의 복합 성분 구현과 미세구조의 제어가 용이한 장점이 있다.

내산화성이 취약한 질화 티타늄(titanium nitride;

*Corresponding author. E-mail : jhyang72@rist.re.kr

TiN) 박막의 단점을 보완하기 위해서 TiN에 알루미늄(aluminum; Al)이 첨가된 TiAlN 박막은 표면강도가 우수하며 내마모성과 내산화성을 겸비하고 있어 각종 금형이나 가공 공구의 표면 코팅 소재로 활용되고 있다. TiAlN 박막에 규소(silicon; Si)를 첨가함으로써 수십 나노미터 크기의 TiAlN 입자가 수 나노미터의 간격으로 Si_3N_4비정질 박막에 박혀있는 나노복합구조 형태로 바뀌게 되는데 이렇게 만들어진 TiAlSiN 박막은 특유의 초고경도성(superhardness)을 가짐으로써 현재 초고속 절삭 공구의 표면 코팅 소재로 활용되고 있다[10-11]. 초기 나노복합박막의 개발 목적은 초고경도 코팅 소재의 개발에 중점을 두었으나, 최근에는 고경도를 가지는 동시에 내마모성, 저마찰 그리고 내산화성이 요구되는 작동환경에서 사용되는 정밀 기계 부품, 가공 공구 그리고 금형 등에 적용하기 위한 연구가 필요한 상황이다.

본 연구에서는 음극 아크 증착[7]과 마그네트론 스퍼터링을 동시에 이용하는 하이브리드 PVD 공정[10,12]으로 주상정 형성이 억제되고 나노미터 크기의 입자로 구성된 치밀한 구조의 TiAlSiN 박막을 제작하여 고경도 특성을 가지면서 고온에서도 우수한 내산화성 특성을 가지는 막을 구현하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 사용한 하이브리드 증착장치의 개요도이다. 하이브리드 장치에는 음극 아크 소스와 마그네트론 스퍼터링 소스가 장착되어 있으며 회전 및 거리 조절이 가능한 기판홀더 그리고 유량제어장치 등이 구비되어 있다. 음극 아크 소스에 직경 120 mm 인 Ti-50 at.%Al 타겟 그리고 마그네트론 스퍼터링 소스에 직경 6 inch Si 순도 99.99 % 타겟을 장착하여 코팅 공정을 실시하였다.

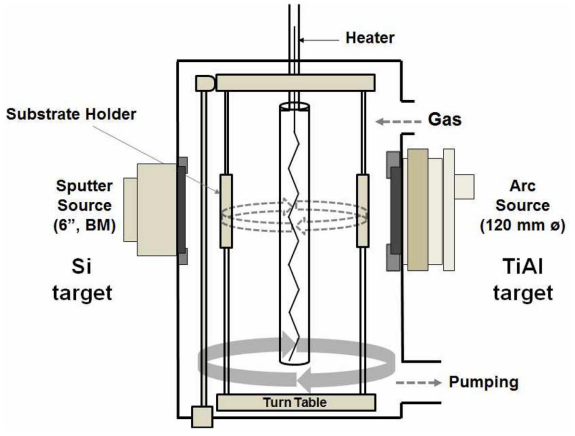

Fig. 1. Schematic diagram of a hybrid system employing a cathodic arc and a magnetron sputtering source for TiAlSiN coatings.

기판으로는 Si-wafer(100)와 스테인리스 강판(stainless steel: SUS304)을 사용하였다. 기판은 알코올과 아세톤으로 각각 10 분간 초음파 세척을 하였다. 기판을 진공용기에 장착하고 ~10^{-5} torr까지 진공 배기한 후 Ar 가스 80 sccm 그리고 N_2 가스 60 sccm을 진공용기 내부로 공급하여 진공도가 ~ 10^{-2} torr가 되면 70 A의 전류를 아크 소스에 인가하여 아크를 발생시키고 –1000 V의 전압을 기판 홀더에 인가하여 아크 청정을 10분간 실시하였다. 기판 청정 후 기판 홀더에 인가한 전압을 –100 V로 낮추고 나머지 조건은 청정공정과 동일하게 유지하여 코팅공정을 연속적으로 실시하였다.

본 연구에서는 음극 아크 공정의 단점인 박막 표면에 존재하는 거대 입자(macro particle)의 숫자를 줄이기 위하여 일반적인 음극 아크 공정[13]보다 높은 압력인 10^{-2} torr에서 코팅을 실시하였다. 또한 기판 청정부터 코팅 공정까지 Ar과 N_2의 혼합 가스를 사용하여 거대입자를 현저하게 줄일 수 있었다.

기판의 청정부터 TiAlSiN 코팅까지 모든 공정 중 기판 홀더는 3 rpm의 속도로 회전시켰다. 기판 홀더가 회전하면서 마그네트론 스퍼터링 소스에 장착된 Si의 질화 박막과 음극 아크 소스에 장착된 TiAl의 질화 박막이 반복적으로 코팅되는 구조로 TiAlSiN 박막이 제작되었다. TiAlSiN 박막의 두께는 중량법으로 3 μm가 되도록 공정 변수를 제어하였다.

TiAlSiN 박막에서 Si 함량의 변화에 따른 박막의 물성변화를 확인하기 위해서 TiAl 타겟이 장착된 음극 아크 소스에 인가되는 전류를 70 A로 고정하고 Si 타겟이 장착된 스퍼터링 소스에 인가되는 전력을 0.29 ~ 1.64 kW 까지 변화하였다. 표 1에 TiAlSiN 박막을 제작하기 위한 공정 변수를 정리하였다.

제작된 TiAlSiN 박막은 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM, S-4300SE)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM)으로 미세조직을 분석하였다. TiAlSiN 박막의 SEM 분석 시 화학적 조성을 확인하기 위해서 에너지분산X-선분광기(energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)를 이용하였다. X-선 회절(x-ray diffraction; XRD, D-Max 2500V(PC))을 이용하여 박막의 결정성을 분석하였으며 XRD 결과를 바탕으로 Scherrer's Equation으로 계산된 박막의 grain 크기[14-15]와 TEM으로 분석된 grain의 크기를 비교분석 하였다. 또한

Table 1. Process variables for TiAlSiN coatings

Si Content (at.%)	Process Variable							
	Arc		Sputter	Bias (V)	Ar (sccm)	N_2 (sccm)	Temperature (°C)	Substrate Rotate (rpm)
	Power (A)	Coil (A)	Power (kW)					
0 (TiAlN)	70	2	-	100	80	60	R.T	-
3.4	70	2	0.29	100	80	60	R.T	3
6.7	70	2	0.40	100	80	60	R.T	3
7.9	70	2	0.51	100	80	60	R.T	3
9.2	70	2	0.59	100	80	60	R.T	3
14.4	70	2	1.05	100	80	60	R.T	3
18.7	70	2	1.64	100	80	60	R.T	3

초미소 경도(micro-Vickers hardness; Hv) 분석기를 이용하여 박막의 경도를 분석하였다. 대기로를 이용하여 TiAlSiN 박막의 내산화성 측정 시험을 실시하였다. Si-wafer 기판위에 제작된 박막으로 SEM 표면과 단면 형상을 확인하였으며, 스테인리스 강판 위에 제작된 박막으로 XRD, TEM, 초미소경도 그리고 내산화성 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

TiAlSiN 박막에서 Si 함량의 변화에 따른 박막의 물성변화를 알아보기 위하여 Si 함량이 각각 0~18.7 at.% 포함 된 시편을 제작하였다. 그림 2는 Si-wafer 위에 제작된 박막으로 분석되어진 각 시편에 포함된 원소의 함량분석에 대한 EDS 결과를 보여주는 그래프이다. Si을 코팅하기 위한 스퍼터링 전력을 증가시키면 TiAlSiN 박막의 Si 함량이 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Si의 스퍼터링 전력을 증가시키면 TiAlSiN 박막에 존재하는 Ti와 Al의 함량은 선형적으로 감소하는 현상을 보였으나 질소의 함량은 큰 변화를 보이지 않았다.

그림 3은 Si-wafer 위에 제작된 TiAlSiN 박막의

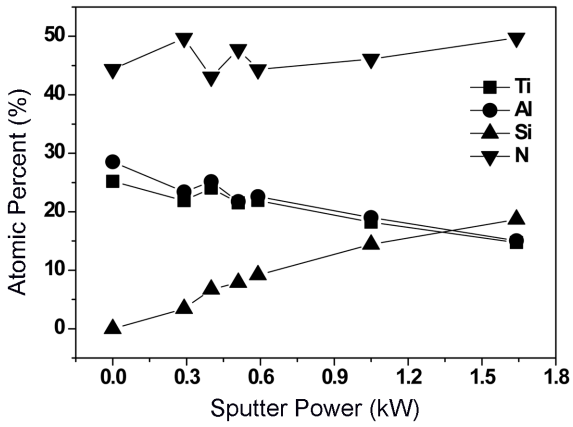

Fig. 2. Si contents in TiAlSiN coatings as a function of sputtering power at fixed TiAl arc current of 70 A.

Si 함량에 따른 SEM 표면 사진을 보여준다. TiAlN 시편에 비해 TiAlSiN 시편에서 거대 입자의 수가 늘어난 것을 확인할 수 있다. 이는 음극 아크 소스 앞에 고정하여 제작되는 TiAlN 시편과는 달리 회전하면서 제작되는 TiAlSiN 시편 공정의 특성에 의한 것으로, 음극 아크 플라즈마의 영역을 벗어나는 범위에 존재하는 거대입자들이 회전하는 시편의 표면에 코팅되어 발생한 것으로 판단된다. 그림 3에

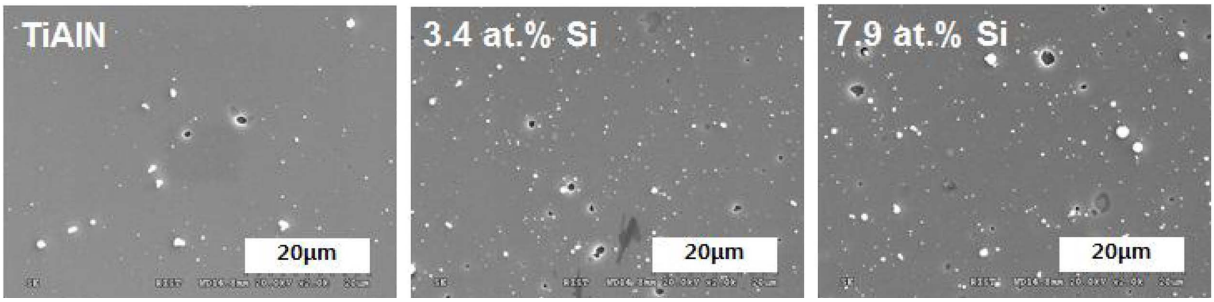

Fig. 3. Surface SEM images of TiAlN and TiAlSiN coatings.

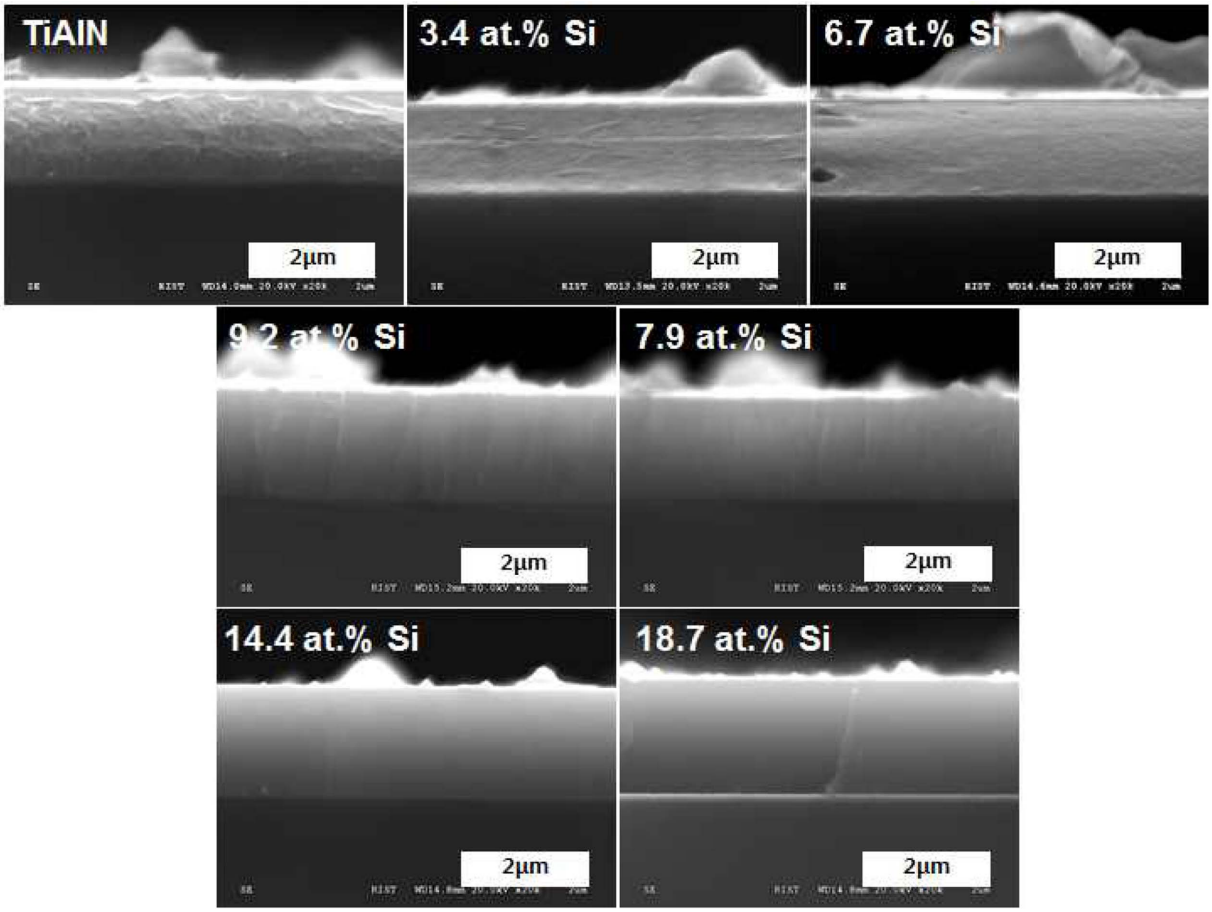

Fig. 4. Cross-sectional SEM images of TiAlN and TiAlSiN coatings.

서 볼 수 있듯이 Si 함량이 증가해도 TiAiSiN 박막 표면에 존재하는 거대입자의 수는 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.

그림 4는 Si-wafer 위에 제작된 TiAlSiN 박막의 Si 함량에 따른 SEM 단면 사진을 나타낸다. 사진에서 볼 수 있듯이 TiAlN 박막과 비교하여 Si 함량이 증가하면 TiAlSiN 박막의 조직이 치밀해지는 경향성을 확인할 수 있다. 이러한 경향성은 Si이 첨가됨에 따라 TiAlSiN 박막을 형성하는 입자들이 나노미터 크기로 작아져 나타난 현상으로 판단된다. TiAlSiN 박막을 형성하는 입자의 크기가 작아지는 현상은 XRD 분석(Fig. 5)과 grain 크기에 대한 분석(Fig. 6)을 통해 확인하였다.

그림 5는 스테인리스 강판 위에 제조된 TiAlSiN 박막의 Si 함량에 따른 XRD 분석결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 Si이 함유되지 않은 TiAlN 박막에서는 TiAlN 결정상이 확인되지만 Si 함량이 증가하면 TiAlN 결정상의 피크가 줄어들면서 Si 함량이 9.2 at.% 이상에서는 비정질과 유사한 결정성을 보여준다. 이는 SEM 단면 사진에서 TiAlSiN 박막의 Si 함량이 증가할수록 치밀한 조직을 갖는데

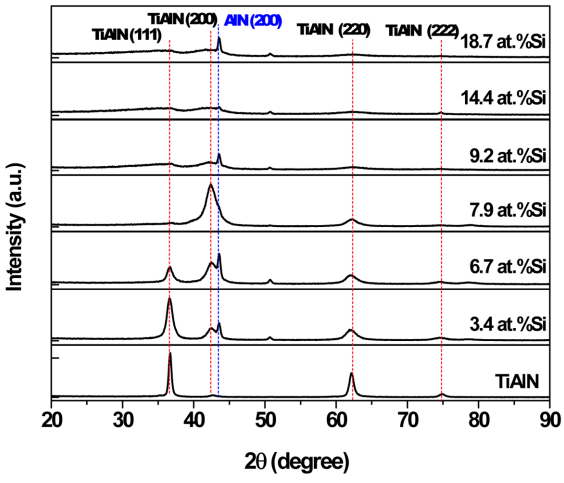

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiAlN and TiAlSiN coatings with various Si contents.

기여한 것으로 판단된다. TiAlN (200) 피크와 인접하여 약 43.5°에 나타나는 피크는 AlN (200) 피크인 것으로 판단된다[16].

그림 6(a)는 그림 5의 XRD 결과로부터 Scherrer's Equation을 이용하여 계산하기 위해 선택된 TiAlN

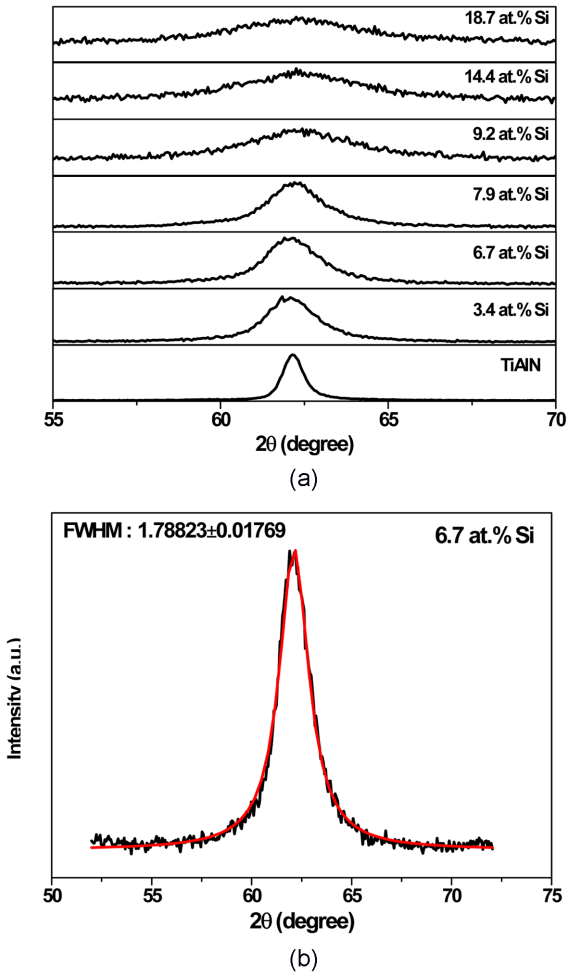

Fig. 6. (a) TiAlN(220) diffraction peaks of TiAlN and TiAlSiN coatings and (b) Lorentz fitting of TiAl 6.7 at.%SiN coating.

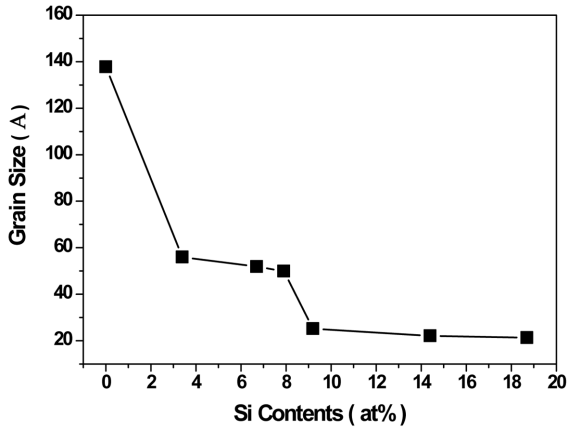

Fig. 7. Grain size of TiAlN and TiAlSiN coatings calculated with Scherrer's Equation.

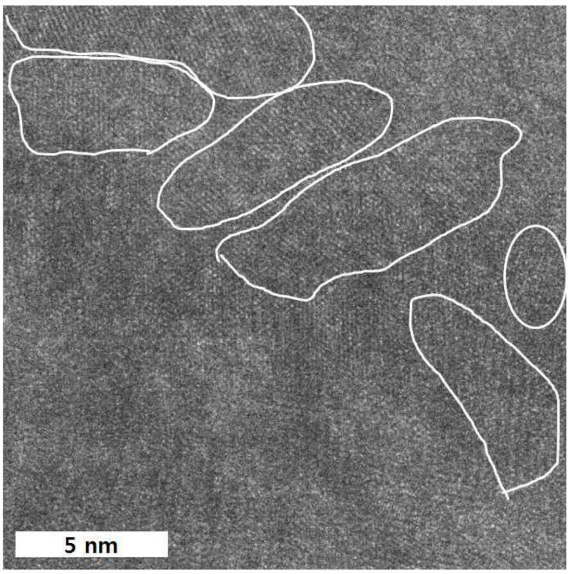

Fig. 8. High-resolution TEM image of the TiAlSiN-6.7 at.%Si coating. Six grains were marked with white lines in this image and the grain size were similar with calculated value using Scherrer's equation.

피크이다. 이 때 피크는 비슷한 영역대에 존재하는 두 개의 피크가 겹치지 않으면서 모든 조건에 대하여 피크가 존재하는 영역을 선택하였다. 그림 6(b)는 6.7 at.%의 Si이 포함된 TiAlSiN 피크에 대하여 Lorentz fitting 된 모습과 이 때 반치폭(full width at half maximum : FWHM) 값을 보여준다.

그림 7은 그림 6의 결과로부터 Scherrer's Equation을 이용하여 계산한 Si 함량에 따른 TiAlSiN 박막의 grain 크기를 나타낸 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Si이 함유되지 않은 TiAlN 박막의 grain 크기는 약 14 nm 이다. Si 함유량이 증가하면 TiAlSiN 박막의 TiAlN grain 크기가 급격하게 줄어들며 약 9 at.% 이상으로 Si이 첨가되면 약 2 nm로 grain 크기가 포화된다.

그림 8은 Si이 6.7 at.% 함유된 TiAlSiN 박막의 TEM 사진이며, 스테인리스 강판 위에 제작된 박막을 분석에 사용하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 grain 크기는 차이가 있지만 약 5 nm 의 결정립이 생성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Scherrer's Equation 으로 계산된 값과 일치한다.

그림 9는 스테인리스 강판 위에 제작된 TiAlSiN 박막의 Si 함량에 따른 경도 측정 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 Si 함량이 9.2 at.%일 때 최댓값인 3,233 Hv를 보이며 Si 함량 9.2 at.%를 중심으로 감소하거나 증가하면 경도가 감소한다. 경도값이 눈에 띄게 증가한 것은 아니지만 TiAlSiN 박막의 최대 경도가 TiAlN 박막의 경도 3,087 Hv보다 향상된 것을 확인할 수 있다.

그림 10은 Si 함량에 따른 TiAlSiN 박막의 내산화성 측정 결과를 보여준다. 내산화성 측정 시험은 스테인리스 강판 위에 제작된 TiAlSiN 박막을 사용하여 대기로에서 실시되었으며 400 ~ 1000°C까지

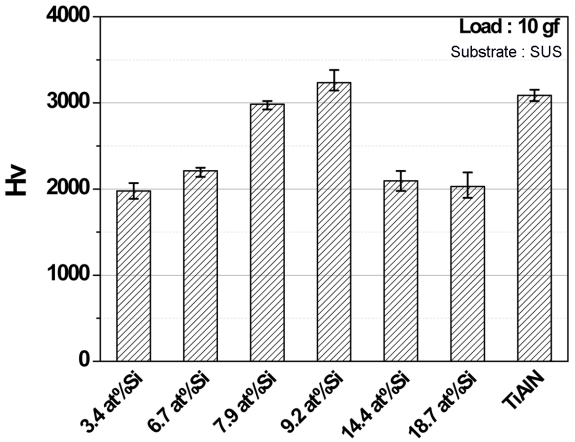

Fig. 9. Vickers hardness of TiAlN and TiAlSiN coatings.

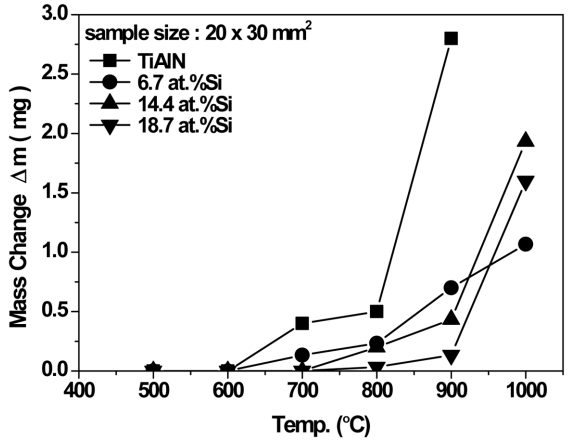

Fig. 10. Oxidation resistance of TiAlN and TiAlSiN coatings. With the increase of Si content, oxidation resistance of TiAlSiN coatings was enhanced.

100°C 단위로 온도를 높여 실시하였다. 각 온도에서 $20 \times 30\ mm^2$ 크기의 시편을 1 시간동안 노출한 후 시편의 무게를 측정하여 내산화성을 평가하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 Si이 첨가되지 않은 TiAlN 코팅 시편은 700°C에서부터 무게가 증가하는 것을 확인할 수 있으며 900°C에 노출된 후에는 박막이 박리되어 측정을 하지 못했다. Si이 첨가되면서 온도 상승에 의한 박막 무게 증가도 비교적 작았으며 1000°C의 온도에 노출되어도 박막의 박리현상이 나타나지 않았다. 온도에 따른 무게 증가의 편차는 있지만 18.7 at.%의 Si이 함유된 TiAlSiN 박막이 가장 우수한 내산화성을 보였다.

본 연구결과를 통해서 Si이 첨가되면 나노 구조의 TiAlSiN 박막을 형성할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. Si이 첨가되면 경도가 높아지는 현상을 확인하였으며 9.2 at.%Si이 함유된 TiAlSiN 박막은 가장 높은 3,233 Hv의 경도값을 보였다. Si 첨가량에 따른 TiAlSiN 박막의 내산화성 분석에서는 Si 함량이 높을수록 내산화성이 좋아지는 경향성을 보였다.

4. 결 론

마그네트론 스퍼터링 소스와 음극 아크 소스가 장착된 하이브리드 시스템을 이용하여 다층의 TiAlSiN 박막을 제조하고 그 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마그네트론 스퍼터링과 음극 아크를 이용한 하이브리드 공정으로 TiAlSiN을 Si-wafer와 스테인리스 강판에 코팅하여 그 특성을 확인하였다.

2. 첨가된 Si 함량이 증가함에 따라 TiAlSiN 박막의 결정성이 감소하였으며 이러한 비정질과 유사한 결정구조는 TiAlSiN 박막의 치밀도를 높이는데 기여했다.

3. TiAlSiN 박막의 TiAlN 입자크기는 Si 함량이 증가함에 따라 감소하였으나, 약 9 at.%Si 이상 첨가될 경우에는 Si 함량의 증가에도 박막의 입자크기는 더 이상 줄어들지 않고 2 nm로 포화되었다.

4. TiAlSiN 박막의 경도는 Si 함량 증가에 따라 함께 증가하였으며, ~9.2 at.%의 Si 함량에서 최대 경도값인 ~ 3,233 Hv을 얻었다. 9.2 at.% 보다 높은 함량의 Si이 첨가된 TiAlSiN 박막의 경우에는 경도가 감소하였다.

5. TiAlSiN 박막의 내산화 특성은 Si 함량의 증가에 따라 향상되는 경향을 보였다.

6. TiAlN 박막에 적절한 양의 Si 첨가함으로써 높은 경도값을 유지하면서 내산화성 특성까지 향상된 TiAlSiN 박막을 얻고자 하였으며, 그 결과 본 연구에서는 9.2 at.%Si이 가장 좋은 특성을 가지는 함량으로 확인되었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부 핵심소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu, A. Inoue, MRS Bul., 24 (1999) 146.
2. A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, Thin Solid Films, 370 (2000) 223.
3. K. H. Kim, S. R. Choi, S. Y. Yoon, Surf. Coat. Technol., 298 (2002) 243.

4. S. Veprek, J. Vac. Sic. Technol. A, 17 (1999) 2401.
5. J. Musil, Surf. Coat. Technol., 125 (2000) 322.
6. E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 177.
7. J. H. Jung, J. H. Yang, H. S. Park, M. A Song, J. I. Jeong, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 45 (2012) 104.
8. D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1865.
9. I. W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C. G. Park, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 443.
10. J. S. Kim, G. J. Kim, M. C. Kang, J. W. Kim, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., 193 (2005) 249.
11. D. Philippon, V. Godinho, P.M. Nagy, M.P. Delplancke-Ogletree, A. Fernández, Wear, 270 (2011) 541.
12. S. Y. Yoon, S. R. Choi, M. H. Lee, K. H. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 36 (2003) 122.
13. F. Lang, Z. Yu, Surf. Coat. Technol., 145 (2001) 80.
14. P. J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 2228.
15. Th. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Melterneijer, A. B. P. Vogels, J. Appl. Cryst., 15 (1982) 308.
16. Y. Y. Chang, S. M. Yang, Thin Solid Films, 518 (2010) S34.