

## AIP법으로 증착된 TiN/CrN 다층박막의 특성 분석

백민숙<sup>1</sup> · 윤동주<sup>1†</sup> · 허기복<sup>2</sup> · 김병일<sup>3</sup>

<sup>1</sup>순천대학교 차세대전략산업융합유자원실용화센터, <sup>2</sup>㈜삼우ECO, <sup>3</sup>순천대학교 신소재공학과

### Analysis of Properties Multi-Layered TiN/CrN Thin Films Deposited by AIP Method

Min-Sook Baek<sup>1</sup>, Dong-Joo Yoon<sup>1†</sup>, Ki-Bok Heo<sup>2</sup> and Byung-Il Kim<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Center for practical Use of Rare Materials, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea

<sup>2</sup>SAMWOO ECO, Ltd., Gwangyang 57759, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of New Materials Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea

(Received March 23, 2018 : Revised May 31, 2018 : Accepted June 10, 2018)

**Abstract** TiN and CrN thin films are among the most used coatings in machine and tool steels. TiN and CrN are deposited by arc ion plating(AIP) method. The AIP method inhibits the reaction by depositing a hard, protective coating on the material surface. In this study, the characteristics of multi-layer(TiN/CrN/TiN(TCT), CrN/TiN/CrN(CTC)) are investigated. For comparison, TiN with the same thickness as the multilayer is formed as a single layer and analyzed. Thin films formed as multilayers are well stacked. The characteristics of micro hardness and corrosion resistance are better than those of single layer TiN. The TiN/CrN peak is confirmed because both TCT and CTC are formed of the same component(TiN, CrN), and the phase is first grown in the (111) direction, which is the growth direction. However, the adhesion and abrasion resistance of the multilayer films are somewhat lower.

**Key words** AIP method, TiN, CrN, multi-layer.

## 1. 서 론

산업용과 공구용 재료로 쓰이는 금속재료의 기계적, 물리적, 열적 성질 등을 향상시키기 위해 새로운 코팅 기술 개발이 활발히 진행 되고 있다.<sup>1,2)</sup> 질화물 코팅은 가장 널리 알려져 있는 방법으로 사용범위가 매우 광범위하다.<sup>3,4)</sup> 이 질화물 코팅은 표면에 이온 주입하는 방법 등을 이용하여 표면의 특성을 향상 시키는 연구이다.<sup>5-9)</sup> 그 중 PVD(physical vapor deposition) 법으로 피막을 증착 하는 경우, 기관 바이어스 및 가스 분압 등의 공정 변수가 피막의 미세구조와 기계적 성질에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 이것은 이들 공정 변수가 플라즈마 중의 증착 물질의 이온화율, 이온 충돌 양상을 변화시키는데 기인하는 것으로 알려지고 있다.

PVD 법에는 Evaporation, Sputtering, Ion-Plating 등이 있는데, 이 중 Ion-Plating법은 생산성이 높고 피막 특성이 우수하여 산업 현장에 보급되어 활용되고 있는 코팅 기술이다.<sup>10-12)</sup>

TiN과 CrN 코팅은 재료 표면 위에 경질 보호 피막을 증착하여 반응을 억제시키는 PVD중에 하나인 AIP(arc ion plating)법을 이용하여 생성시킨다.

생성된 TiN과 CrN 코팅은 현재 높은 경도, 낮은 마찰계수, 내마모성 및 부식저항을 가지고 있으며, 그 성질이 높이 평가 되어 많은 분야에서 사용되고 있다. 특히 CrN은 TiN에 비해 더 좋은 성질의 내마모성과 마찰계수, 미세경도, 고인성을 가지고 있다고 알려져 있다.<sup>13-15)</sup>

하지만 TiN과 CrN이 다층(multi-layer)으로 형성되었을 때 나타나는 특성들에 대한 연구가 현재는 거의 없다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [djyoon@scnu.ac.kr](mailto:djyoon@scnu.ac.kr) (D.-J. Yoon, Suncheon Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

본 연구에서는 두 성분 TiN과 CrN의 코팅 박막을 재료 위에 형성 시켰을 때 나타나는 기계적 성질과 부식 특성을 확인 하고자 하였다. 이때 각 코팅층 3개의 층(Layer)으로 형성 하였으며, 두 가지 타입[TiN/CrN/TiN(이후 TCT), CrN/TiN/CrN(이후 CTC)]으로 증착시켜 코팅층의 특성을 비교 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편준비

현재 산업 및 기계, 구조용 등으로 가장 흔하게 사용되고 있는 소재인 STS304(SK규격)를 이용하였다. 시험편은 두께 2 mm, 지름 15 mm 원형으로 와이어 방전 가공기로 가공하여 이용하였다. 모든 시험편들은 600, 1200 grit 질화규소로 일차 연마 한후, 다시 9  $\mu\text{m}$  연마시트로 정밀연마 하였다. 정밀 연마 후 알코올과 아세톤 용매에 시험편을 넣고 초음파 세척기를 이용하여 각 10분간 세척하여 준비하였다.

### 2.2 AIP를 이용한 TiN, CrN Coating

본 실험에 사용한 코팅 장비는 아크 이온 플레이팅 시스템(arc ion plating system, A-Tech system Co.)을 사용하였다. AIP장비는 크게 메인 챔버 부분, 펌핑 시스템 부분, utility part, 제어부로 구성되어 있으며, 메인 챔버 내에 사방으로 아크 건이 부착되어 있으며, 중앙에 공전/자전이 가능한 지그로 구성되어 있다. 진공센서로는 1개의 이온 게이지와 2개의 컨택트론 게이지, 1개의 바라트론 게이지가 부착되어 있으며, 투시창을 통하여 코팅 공정을 관찰 할 수 있다. 시료를 장착할 수 있는 지그는 코팅의 균일성을 위해 공.자전이 가능하도록 설계되어 있다. 또한 스테인리스강관에 봉입된 칸탈 히터가 부착되어 있어 챔버 내부를 400  $^{\circ}\text{C}$ 까지 올릴 수 있게 되

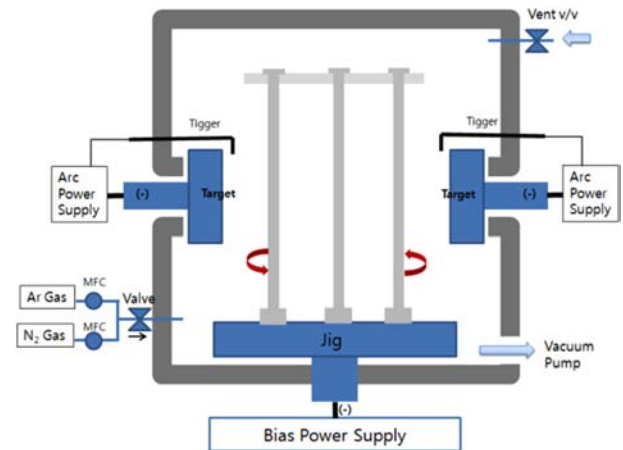


Fig. 1. AIP system and Schematic diagram of AIP system.

어 있다. Fig. 1에 AIP장비와 장비의 개략적인 구성도를 나타내었다.

코팅에 사용된 Ar과 N<sub>2</sub> 가스의 순도는 99.999 %, 타겟은 3인치 직경인 Ti-10%Ag를 사용하였다. 세척이 완료된 시험편은 타겟과 15 cm 거리에 위치하도록 지그에 고정시킨 후 진공 배기를 실시하였다. 최초 로타리 펌프와 부스터 펌프를 이용하여  $5.0 \times 10^{-3}$  torr 이하로 진공도를 유지한 후 극저온 고진공 펌프를 이용하여  $5.0 \times 10^{-5}$  torr 이하의 진공도가 되도록 진공도를 떨어뜨린 후 공정에 필요한 온도로 가열을 실시하였다. 증착 전 시료의 표면에 남아 있는 산화막을 제거하기 위하여 Ar 200 sccm(standard cubic centimeter per minute), 공정 압력 20 mTorr, 바이어스 -800 V의 조건으로 60분간 Ar 플라즈마 세정을 실시 하였으며, 타겟 표면의 산화막을 제거하기 위하여 아크 건에 60 A의 파워를 인가하고 2 분간 타겟 표면 세정을 실시하여 증착 시 박막의 물성에 영향을 줄 수 있는 오염원을 최대한 제거하였다.

Table 1. Coating conditions.

	Process Pressure(mTorr)	Gas Flow rate(sccm)	Bias Voltage(V)	Coating Time(min)	Arc Power(A)
Ion bombardment	20	200	-800	60	-
Target cleaning	20	200	-500	1~2	60
	Process Pressure(mTorr)	Gas Flow rate(sccm)	Bias Voltage(V)	Coating Time(min)	Arc Power(A)
TiN-CrN-TiN coating	20	N <sub>2</sub> , 400	100	60	60
	15	Ar, 240 N <sub>2</sub> , 160	150	60	60
	20	N <sub>2</sub> 400	100	60	60
CrN-TiN-CrN coating	15	Ar, 240 N <sub>2</sub> , 160	150	60	60
	20	N <sub>2</sub> 400	100	60	60
	15	Ar, 240 N <sub>2</sub> , 160	150	60	60

건식세정 후 각 TiN, CrN층을 형성시켰으며, 이때 두 가지 타입으로 3layer로 증착시켜, TiN-CrN-TiN Coating (이후 TCT)과 CrN-TiN-CrN Coating(이후 CTC) 두 그룹으로 나누어 실시 하였다. 코팅층의 비교 분석을 위해 TiN 코팅만을 같은 두께(약 3~4  $\mu\text{m}$ )로 증착(공정압력: 20 mTorr, 바이어스 100 V,  $\text{N}_2$  가스 400 sccm, 코팅 시간: 180 min, 아크파워: 60 A) 시켰다. 세정 및 코팅 증착의 조건을 Table 1에 나타내었다.

### 2.3 코팅층 특성 분석

각 조건에 따라 코팅된 TCT, CTC 코팅층은 우선 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 코팅 두께를 측정하여 확인 하였으며 각 층의 성분 분석을 위하여 에너지 분산 분광법(energy dispersive spectroscopy, EDS)의 Line 분석을 통해 각 코팅층의 증착 정도를 확인하였다. 또한 코팅층의 성분과 상을 확인하기 위하여 X-ray diffractometer를 이용하여 20~80°의 주사각도에서 step scan mode (step width 0.04, fixed time 1sec)로 회절선을 얻어 상을 조사 하였다.

코팅층의 경도차를 분석하기 위해 마이크로비커스를 이용해 표면경도를 측정 하였으며, 모재 영향을 받지 않을 정도의 30 g으로 하중값을 주고, 각 9 point를 측정하여 최고값과 최저값을 제외하고 나머지의 평균값으로

측정하였다.

코팅층의 부착성을 측정하기 위하여 선형 스크래치 테스트를 각 3회 씩 실시하였으며 그 평균값으로 나타내었으며, 내마모성을 분석하기 위하여 마모테스트를 실시 하였다. 마모테스트는 Pin on disk로 진행되었으며, 하중 2 kg, 시간 600 s로 진행되었다. 사용된 Pin은 Ti(G.2)로 2 $\Phi$ , 5 $\Phi$ , 25 mm로 가공하였으며, Disk는 15 $\Phi$ , 2 mm로 코팅된 시험편으로 진행하였다.

마지막으로 동전위 분극시험을 통해 각 조건에 따라 형성된 코팅층이 갖는 부식률을 전류 밀도 및 전위 거동으로<sup>16-18)</sup> 비교 분석하기위해 실시 하였으며, 분석 조건으로 전해질 용액은 0.9% NaCl(식염수)를 사용하였고 작업전극은 시험편을, 기준전극은 포화 감홍전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용하였다. Scan Rate는 10 mV/s으로 분석을 실시 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 TCT와 CTC의 SEM 이미지(1만 배율)와 EDS 결과를 나타내었다. TCT Coating 두께는 약 4.35  $\mu\text{m}$ (TiN 1.59  $\mu\text{m}$ , CrN 1.17  $\mu\text{m}$ , TiN 1.49  $\mu\text{m}$ )이고, CTC Coating 두께는 약 3.20  $\mu\text{m}$ (CrN 0.97  $\mu\text{m}$ , TiN 1.24  $\mu\text{m}$ ,

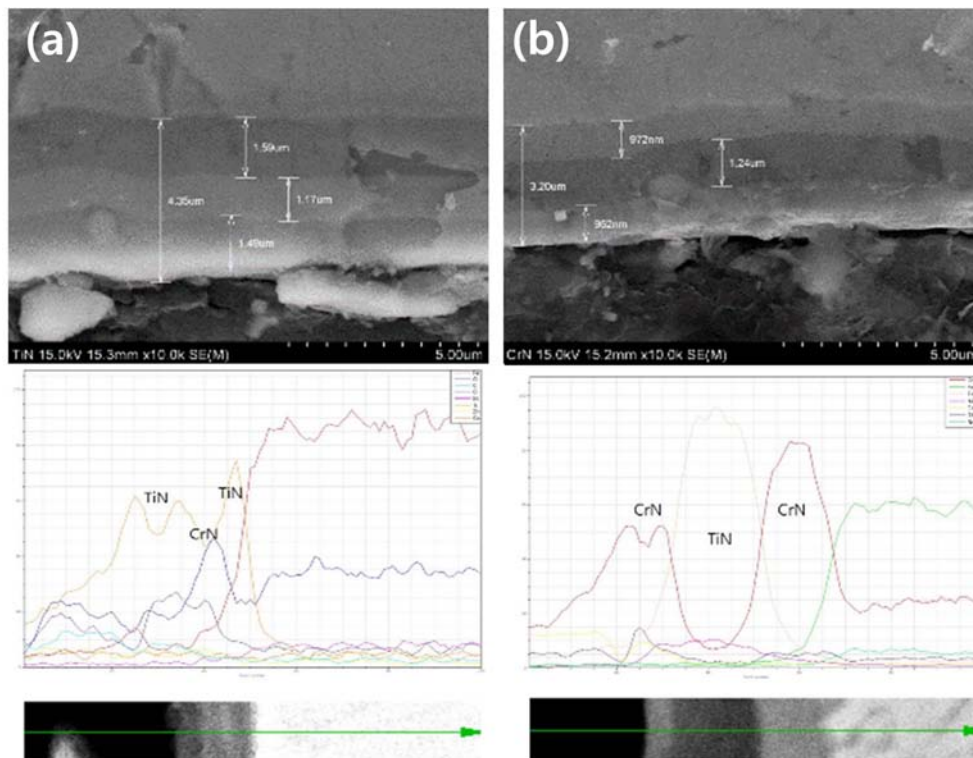


Fig. 2. SEM and EDS images (a) TCT, (b) CTC.

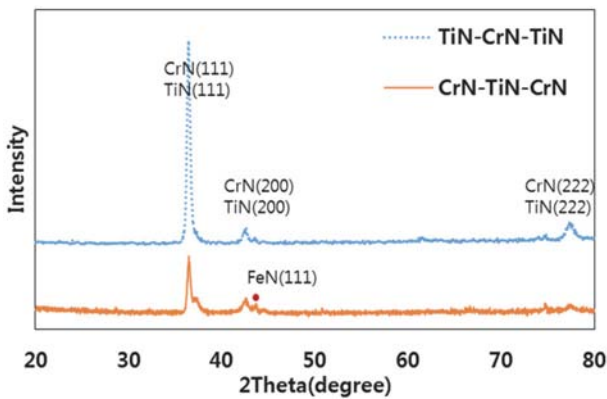


Fig. 3. XRD patterns of TCT and CTC.

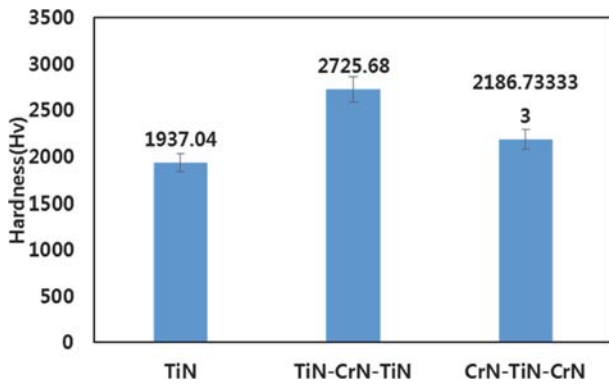


Fig. 4. Micro Vickers hardness.

CrN 0.96  $\mu\text{m}$ )으로 각 코팅은 1  $\mu\text{m}$  내외의 두께를 가졌으며, 코팅의 성분을 확인 하기 위하여 EDS 라인 분석을 실시하였다. 대체적으로 TiN, CrN코팅은 적층이 선명하게 잘 형성되어 있음을 확인 하였다.

TCT의 경우 CTC보다 EDS 라인 분석 결과에서 경계가 정확하게 보이지 않았는데 EDS 측정 시 적층된 코팅 층이 명확하지 않은 부분인 것으로 판단되며, 중간층인 CrN에 속하는 Cr 피크가 확실히 관찰되어 다층 코팅이 형성되어 있음을 확인 하였다.

대체적으로 CrN 코팅층 두께가 조금더 얇은 경향을 보였으며, 정확한 상과 성분 분석을 위해 Fig. 3에 XRD 피크를 나타내었다.

TCT와 CTC 모두 같은 성분(TiN, CrN)으로 형성되어 있기 때문 같은 피크가 확인 되었고, PVD방법으로 코팅하였을 때 나타나는 (111)방향 우선성장 현상과 일치하였다.<sup>17)</sup> TCT는 CTC에 비해 코팅층의 두께가 두껍기 때문에 피크의 형상이 더 큰 것으로 판단된다.

Fig. 4에 미소경도 결과를 나타내었다. 비교를 위하여 TiN만을 코팅한 시험편 결과와 같이 나타내었다. Bulk 상태의 TiN 미소경도는 1800~2000 Hv 정도이나, TiN

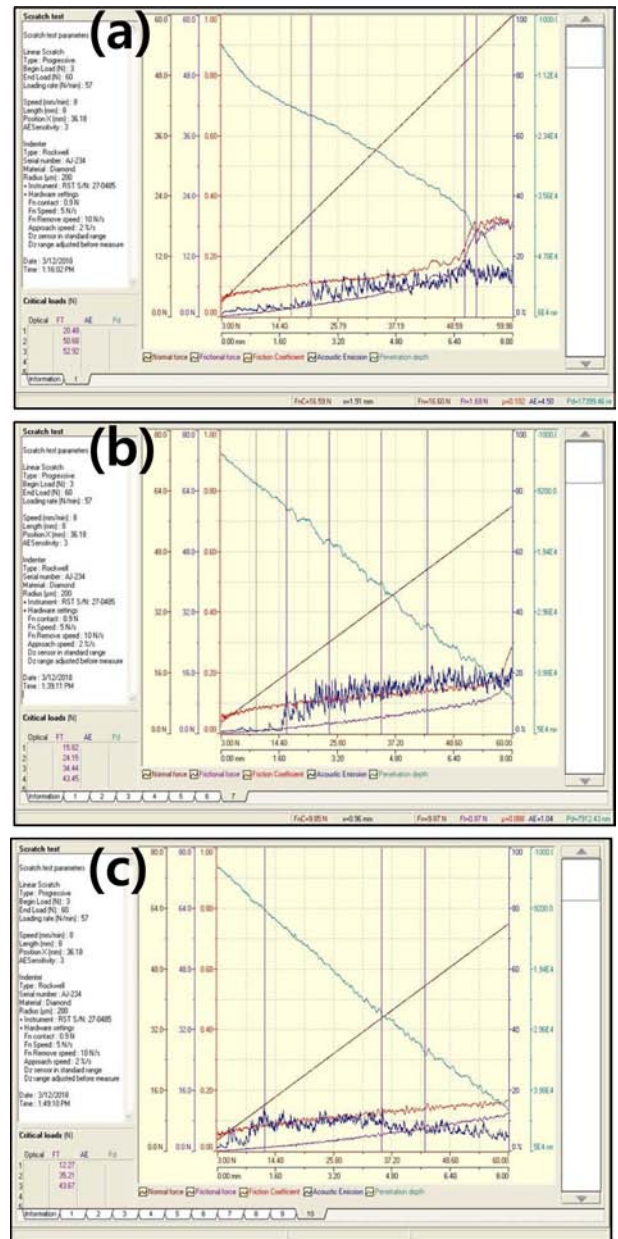


Fig. 5. Scratch test (a) TiN, (b) TCT, (c) CTC.

증착층의 미소경도는 증착 공정에 따라 400~3000 Hv로 넓은 범위<sup>17)</sup>를 가진다. 이러한 차이는 증착 조건 등의 차이에 따른 미세조직의 변화 및 화학성분에 기인한다고 볼 수 있다.<sup>17)</sup>

Fig. 4에 나타낸 것과 같이 코팅층의 미소경도 값은 TCT가 가장 높은 2725.68 Hv로 가장 높은 값을 나타냈다. TiN의 경우 1900 Hv 초반대로 값을 나타내었고, CrN는 직접 실험해 보진 않았지만 AIP법으로 3  $\mu\text{m}$  정도 증착 할 경우 1500~1850 Hv 정도로 알려져 있어<sup>19,20)</sup> 단층일 때보다 다층일 때 코팅층들이 적층되면서 더 높은 경도를 가지는 것으로 판단된다.



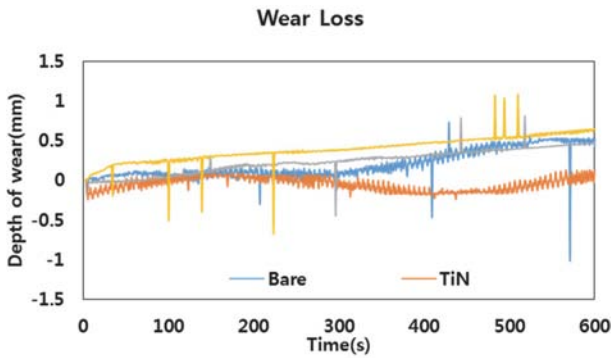


Fig. 6. Wear test result.

Table 2. Wear loss and friction force.

	Wear Loss(mm)	Friction Force(kg)
Bare	0.527	0.1005
TiN	0.242	0.1977
TCT	0.478	0.2430
CTC	0.646	0.2806

다음으로 코팅층들의 부착력을 알아보기 위하여 스크래치 테스트를 하였으며 Fig. 5에 결과를 나타내었다. 3회씩 진행하였으며 결과는 하나만을 예시로 나타내었다.

먼저 TiN 1회 테스트 50.68N 2회 테스트 60N 이상 3회 테스트 50N 이상으로 평균 50N 이상으로 측정되었다.

TCT테스트 결과 TiN 코팅은 16N 까지는 마지막 TiN 코팅 막이 보이나 그 후에는 CrN 코팅 및 바닥 TiN 코팅과 모재를 구분 하기가 어려웠다. 일반적으로 모재의 색상이 은색임을 감안하면 접착강도는 50N 이상으로 판단된다.

CTC는 각 테스트 결과는 40N 이상 나오며 2,3회 테스트는 중간에 변화가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 2테스트는 34N과 45N에서 변화가 일어나며 테스트 3에서는 26N과 27N에서 접착력의 변화가 보이며 전체적으로 큰 접착력의 차이는 보이지 않았다.

평균적으로 가지는 부착력은 TiN 50N 이상 TCT 50N 이상, CTC 40N 이상으로 다층으로 적층된 TCT와 CTC가 단층의 TiN보다는 조금 떨어지는 경향을 보였다.

이러한 결과는 아무래도 서로 다른 성분의 층들이 적층되어 있는 모양으로 쌓여 있기 때문에 코팅층 중간에 접착될 수 있도록 표면처리를 한다거나, 중간층을 형성<sup>17)</sup>시켜 코팅층간의 부착력을 높일 수 있는 방법을 모색해 보아야 할 것이다.

XRD와 부착력 테스트의 결과로 미루어 보아, 다층으로 형성된 TCT와 CTC는 중간층 형성물 없이 적층이 되어 있으며, 각 층간의 부착력 또한 강하지 않은 것으로

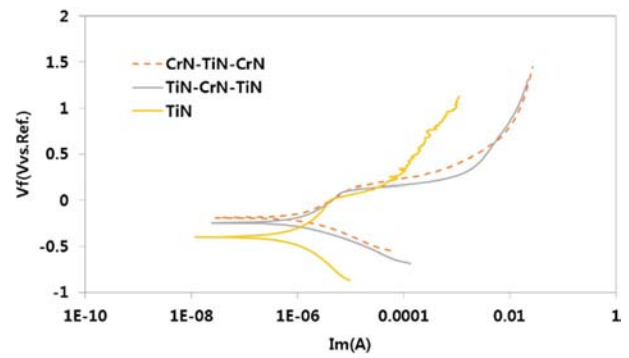


Fig. 7. Potentiodynamic plots of TiN, TCT and CTC.

Table 3. Corrosion rate, corrosion potential and corrosion current density of film layer.

	Corrosion Rate(mpy)	Icorr(A)	Ecorr(V)
TiN	0.8196	2.54E-06	-0.399
TCT	0.4027	1.25E-06	-0.244
CTC	0.5524	1.70E-06	-0.19

판단된다.

다음에 나타낸 Fig. 6는 마모테스트를 600 s 진행한 후 마모 손실을 나타내었으며 Table 2는 최대 마모손실 수치와 평균마찰력을 나타내었다.

코팅을 하지 않은 STS304는 Bare로 나타내었으며 코팅의 유무에 따른 결과를 보기 위하여 같이 진행하였다.

마모소실은 CTC가 가장 많았으며 TiN이 가장 적은 값을 가졌다. 마찰력은 코팅을 하지 않은 Bare가 가장 낮았으며, CTC가 가장 높은 마찰력을 가졌다. CTC의 마찰력이 가장 높기 때문에 손실이 가장 많은 것으로 확인 된다. 하지만 TiN의 경우 마찰력이 Bare 보다 거의 두 배 가까이 차이 나지만 오히려 손실은 Bare의 값에 50%도 미치지 못하였다. 이러한 결과는 코팅층을 형성하게 되면, 코팅을 하지 않을 때 보다 손실은 어느 정도 줄일 수 있지만 TiN이 단층으로 코팅이 되었을 때 다층일 때보다 마찰력이 적어 손실 또한 최소화 할 수 있는 것으로 판단된다.

Fig. 7에 각 코팅의 결과를 나타내었다. Potential(Ecorr)은 open circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말하며 전체의 전위영역에서 전류밀도(Icorr)가 낮을수록 내식성이 우수함을 나타낸다.<sup>21,22)</sup>

Table 3에서 확인 하는 바와 같이 부식물과 전류밀도는 코팅층이 단층일 때보다 다층이 전체적으로 좋았으며, 근소의 차이 이지만 전류밀도(Icorr)가 가장 좋은  $1.25 \times 10^{-6}$ 을 가지는 TCT가 부식물 또한 가장 좋았다. 하지만 Potential(Ecorr)은 CTC가 -0.19 V로 표면에서

발생하는 전위값이 가장 낮은 것으로 확인 되었다.

CrN에 속해있는 Cr의 높은 내식성으로 인해 코팅층 중에 가장 많은 Cr을 함유하고 있는 CTC가 가장 높은 부식율을 가질 것 이라고 예상 했지만 EDS와 XRD의 결과와 함께 보면 TCT의 코팅 두께 및 Cr 함량이 조금 더 높다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 CrN의 코팅층을 두번 올리는 것보다 CrN층을 가운데 두고 아래 위 두 쪽으로 TiN층을 형성 시켜 CrN층을 보호하는 역할로써 진행되어 내식성에는 보다 효과 적인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AIP(arc ion plating)법을 이용하여 TiN과 CrN 박막을 다층으로 형성시켜 그 접착성, 내마모성 및 내식성의 특징을 알아 보았다.

1) 같은 조건으로 증착시켰을 때 대체적으로 TiN층보다 CrN 층이 조금 더 얇은 경향을 보였으며 SEM이미지로 확인 해 본 결과 적층은 잘 이루어졌다.

2) 단일 층일 때 보다 다층일 때 표면 경도는 더 높아졌으며 CTC보다 TCT의 표면경도가 더 높은 결과를 보였다.

3) 접착력과 내마모성은 단일층으로 이루어진 TiN이 가장 좋았으며 TCT, CTC는 약 10N정도 떨어졌다.

4) 내식성의 경우 단일층일 때보다 다층일 때 좋은 결과를 보였으며, 다층 중에서도 TCT가 표면에서 발생하는 전위 값인 전류밀도 1.25E-06(A)로 가장 적은 수치를 가져 부식률 또한 0.4027mpy로 가장 적은 수치로써 내식성이 가장 좋은 결과를 보였다.

이러한 결과를 보아 TiN, CrN으로 이루어진 다층 박막은 단일층인 TiN보다 표면 미소경도와 내식성은 좋으나, 부착력과 내마모성은 떨어짐을 확인할 수 있었다.

#### Acknowledgements

This research was financially supported by Korea Evaluation Institute of Industrial Technology for the Advanced Technology Center business. In addition, Thanks to RIC (Center for Practical Use of Rare Materials) research people our cooperation in research.

#### References

1. J. K. Lee and J. H. Woo, Soonchunhyang J. Inst. Technol., **3**, 1343 (1997).
2. D. Dowson, Coatings Tribology, Tribology series 28, p.7-31 ELSEVIER, Amsterdam, (1994).
3. H. G. Prengel, A. T. Santhanam, R. M. Penich, P. C. Jindal and K. H. Wendt, Surf. Coat. Technol., **597**, 94 (1997).
4. S. Heck, T. Emmerich, I. Munder and J. Steinebrunner, Surf. Coat. Technol., **467**, 86 (1996).
5. Y. T. Lee, Nonferrous Metal V Titanium, p.406-408, Korea Metal Journal News, Korea (2009).
6. C. Leyens and M. Peters, Titanium and Titanium Alloys, p.423-465, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Germany (2003).
7. C. Y. Hyun, J. K. Huh and W. H. Lee, Korean J. Mater. Res., **16**, 173 (2005).
8. T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien, Surf. Eng., **9**, 69 (1993).
9. J.-Y. Lee, D.-J. Oh, H.-J. Kim, C.-H. Chung, J Korean Acad Prosthodont, **45**, 675 (2007).
10. G.-S. Lee, S.-H. Bae and Y.-Z. Lee, Korean Soc. Tribologists & Lubrication Eng., **26**, 68 (2010).
11. S. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, D. Schneider, A. Cavaleiro and E. Alves, Surf. Coat. Technol., **142**, 110 (2001).
12. M. Sakaki and T. Sakakibara, IEEE Trans. Plasma Sci., **22**, 1049 (1994).
13. B. Navinsek and P. Panjan, Surf. Coat. Technol., **59**, 244 (1993).
14. I. Milosev, H. H. Strehblow and B. Navinsek, Surf. Coat. Technol., **74**, 897 (1995).
15. B. Navinsek, P. Panjan and A. Cvelbar, Surf. Coat. Technol., **74**, 155 (1995).
16. S.-Y. Baik and E.-Y. Na, J. Korean Soc. Mar. Eng., **27**, 447 (2003).
17. S.-S. Kwon, C.-H. Shin, G.-Y. Shin, Oral. Biol. Res., **33**, 36 (2009).
18. B. Y. Shew, J. L. Huang and D. F. Lii, Int. J. Thin Solid Films, **293**, 212 (1997).
19. W. S. Choi, H. S. Kim, B. S. Park, K. K. Lee, D. J. Lee and K. M. Lee, Korean J. Mater. Res., **17**, 256 (2007).
20. S, Y. Lee and S. H. Kim, J. Korean Inst. Surf. Eng., **44**, 233 (2011).
21. K. T. Oh, H. M. Sim, C. J. Hwang, K. N. Kim, J. Korean Soc. Dent. Mater., **29**, 221 (2002).
22. J. H. Han, K. H. Lee, M. C. Shin, Anal. sci. Technol., **9**, 192 (1996).