한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng
Vol.54, No.5, 2021.
https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.5.230

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

〈연구논문〉

초고경도 Ti-Al-Si-N 나노복합체 코팅막의 미세구조 및 트라이볼로지 거동에 관한 연구

허성보, 김왕렬*

한국생산기술연구원 첨단하이브리드생산기술센터

A Study on Microstructure and Tribological Behavior of Superhard Ti-Al-Si-N Nanocomposite Coatings

Sung-Bo Heo, Wang Ryeol Kim*

Advanced Hybrid Production Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology, Yangsan 50635, Republic of Korea

(Received 05 October, 2021 ; revised 27 October, 2021 ; accepted 30 October, 2021)

Abstract

In this study, the influence of silicon contents on the microstructure, mechanical and tribological properties of Ti-Al-Si-N coatings were systematically investigated for application of cutting tools. The composition of the Ti-Al-Si-N coatings were controlled by different combinations of $TiAl_2$ and Ti_4Si composite target powers using an arc ion plating technique in a reactive gas mixture of high purity Ar and N_2 during depositions. Ti-Al-Si-N films were nanocomposite consisting of nanosized (Ti,Al,Si)N crystallites embedded in an amorphous Si_3N_4/SiO_2 matrix. The instrumental analyses revealed that the synthesized Ti-Al-Si-N film with Si content of 5.63 at.% was a nanocomposites consisting of nano-sized crystallites (5-7 nm in dia.) and a three dimensional thin layer of amorphous Si_3N_4 phase. The hardness of the Ti-Al-Si-N coatings also exhibited the maximum hardness value of about 47 GPa at a silicon content of ~5.63 at.% due to the microstructural change to a nanocomposite as well as the solid-solution hardening. The coating has a low friction coefficient of 0.55 at room temperature against an Inconel alloy ball. These excellent mechanical and tribological properties of the Ti-Al-Si-N coatings could help to improve the performance of machining and cutting tool applications.

Keywords : Ti-Al-Si-N, Nanocomposite, Superhard, Tribological behavior, Arc ion plating.

1. 서 론

내마모 코팅막의 응용분야는 절삭공구, 금형, 항공기 부품, 의료 및 전기전자 부품 등 다양한 산업분야에 응용되고 있다[1-2]. 이러한 코팅막 합성 공정 기술로는 마그네트론 스퍼터링, CVD, E-beam, 아크이온플레이팅 등이 있으며 최근 이들을 활용한 연구가 활발히 진행 중이다[3]. 그 중 아크이온플레이팅 공정은 현재 가장 보편적으로 상용화 되어 있는 공정기술로 높은 이온화 에너지 및 이온화율, 높은 플라즈마 밀도 및 증착율, 우수한 밀착력 등의 장점을 가지고 있으며 산업에 다수 활용 중인 코팅막 합성 공정이다[4]. 특히 Ti-Al-N 계 경질 코팅막은 기존 TiN, CrN 코팅막에 비해 비교적 높은 경도와 내산화성을 보인다고 보고되고 있으며 Ti-Al-N 코팅막의 특성 향상은 TiN 격자 내 Al 원자가 고용된 미세구조로 설명된다[7-9]. 또한

*Corresponding Author: : Wang Ryeol Kim
Korea Institute of Industrial Technology
Tel: +82-55-367-9404 ; Fax: +82-55-367-9841;
E-mail: ryeol@kitech.re.kr

Ti-Si-N 코팅막은 나노복합체 미세구조 형성으로 인한 높은 인성 및 초고경도를 보이며 900 ℃ 이상의 내산화성을 나타낸다고 보고되었다[10]. 하지만 급속히 발전하는 제조산업과 소재부품의 성능향상을 위해서는 보다 우수한 성능의 코팅막 개발이 필요하다. Park 등은 기존의 Ti-Al-N 와 Ti-Si-N 코팅막을 결합한 Ti-Al-Si-N 코팅막을 Hybrid PVD 방식으로 초고경도뿐만 아니라 고온 내산화성을 동시에 가지는 다기능성 코팅막의 합성에 대해 보고하였다[11-12]. 이러한 Ti-Al-Si-N 코팅막의 고경도 특성은 미세한 (Ti,Al)N입자가 매우 얇은 비정질상에 분산된 나노복합체의 개념으로 설명 되고 있으며, 비정질상인 Si_3N_4의 강한 구조적 유연성은 생성된 상의 계면 사이에 격자 부정합(lattice mismatch)을 완화시키고 높은 결합 에너지(cohesive energy)를 가지게 함으로써 결정립계 강화(grainboundary hardening)를 야기 시킨다고 알려져 있다[13-15]. 따라서 본 연구에서는 아크이온플레이팅 공정을 이용하여 Ti-Al-Si-N 코팅막을 형성하고 Si 조성에 따른 나노복합 구조의 형성과 저마찰, 고윤활, 내마모 등에 대한 연구 및 미세구조와 기계적 특성에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

Ti-Al-Si-N 코팅막은 아크이온플레이팅 시스템(그림 1)을 이용하여 WC-Co 합금 기판 위에 합성하였다. 진공도는 이온게이지 및 바라트론 게이지로 제어하였고 타겟은 챔버의 좌측과 우측에 대칭을 이루어 장착하였으며 각각 상단에서부터 3개의 타겟을 이용하여 코팅막을 합성하였다. 본 연구에서 활용한 타겟은 순수 Ti 타겟과 Ti-Al (33:67 at.%), Ti-Si (80:20 at.%) 합금 타겟으로 구성하여 코팅막 합성공정을 수행하였다. 기판은 직경 30 mm 크기의 원형으로 제작하여 표면을 연마한 후 아세톤, IPA, 증류수를 이용하여 각 20분씩 초음파 세정하여 장입하였다. 시료 표면에 불순물 제거를 위해 아르곤(Ar) 가스를 주입하고 -700 V의 바이어스 전압(bias voltage)을 인가하여 코팅막 합성 전에 이온 세정을 수행하였다. 코팅막 내의 Ti, Al, Si 의 조성을 제어하기 위해 $TiAl_2$ 타겟과 Ti_4Si 타겟에 인가되는 전류를 40 A에서 100 A 로

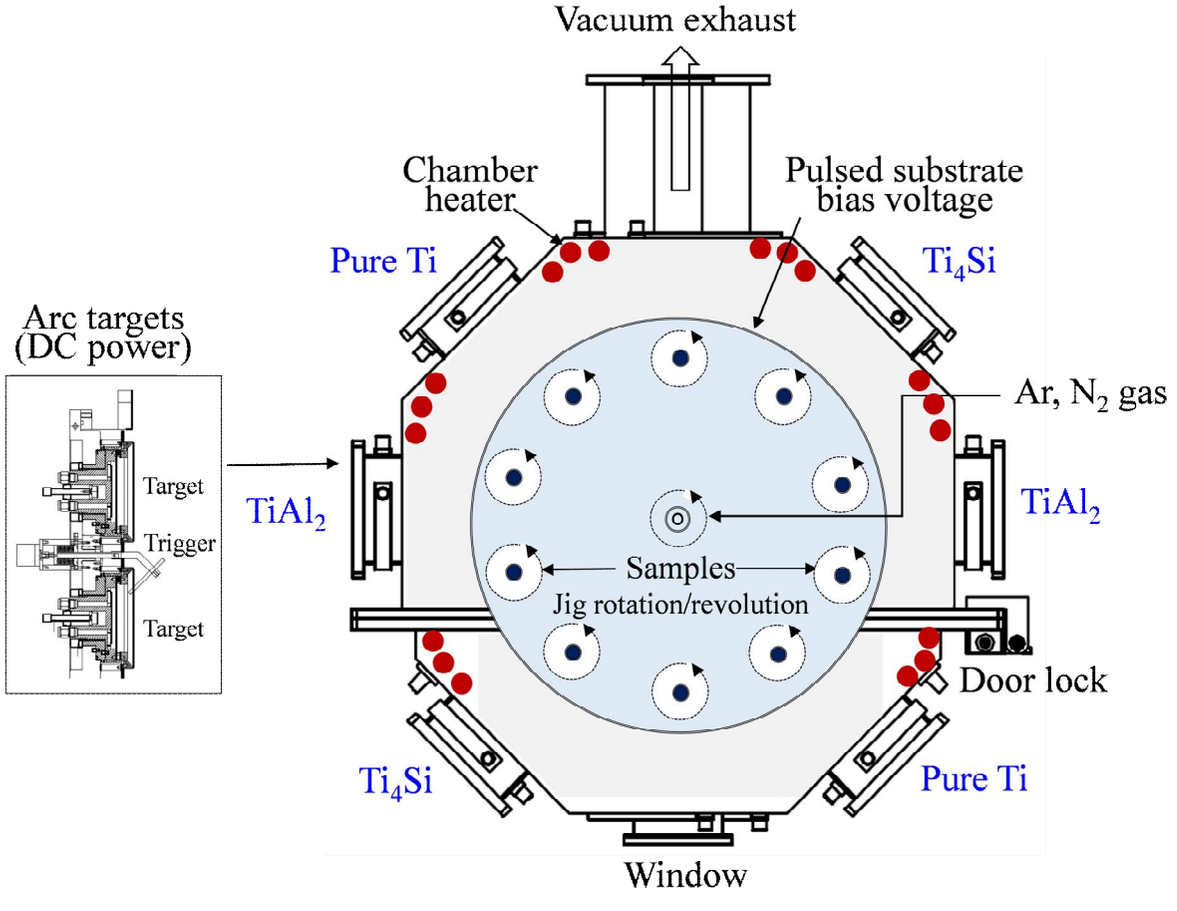

Fig. 1. Schematic diagram (top-view) of the cathodic arc ion plating system for the Ti-Al-Si-N films

변화시키며 코팅막을 합성 하였다. 공정온도는 400 ℃ 에서 수행하였으며 초기진공도를 7×10^{-6} Torr까지 배기한 후 공정을 진행하였고 공정진공도는 5×10^{-3} Torr 에서 수행하였다. 반응 가스는 질소(N_2) 가스를 400 sccm 주입하였고 Ti-Al-Si-N 코팅막은 공정시간은 60분으로 조절하여 약 1 ㎛ ~ 1.2 ㎛ 로 균일하게 형성하였다. 코팅막의 조성변화는 전자탐침미세분석(Electron probe micro analyzer, JXA-8530F, JEOL)를 이용하여 측정하였으며 표면형상과 표면조도 변화는 원자간력현미경(Atomic force microscopy, XE-100, Park Systems)을 이용하여 측정하였고 코팅막의 결정성은 X-선 회절장치 (X-ray diffraction, ULTIMA4, Rigaku)를 이용하여 측정하였다. 코팅막의 미세구조를 관찰하기 위해 집속이온빔 (Focused ion beam, Helios NanoLab G3 CX, FEI)장치를 이용하여 샘플링 하고 고분해능 투과전자현미경(HR-FE-TEM, JEOL-2200FS, JEOL)을 이용하여 측정 하였다. 미소경도는 나노인덴터(Nano-indentor, NHT^2, Anton-Paar)는 이용하여 최대하중을 10 mN으로 설정하여 측정하였으며 마찰계수는 Ball on disk 마모시험기 (Tribometer, JLTB-02, J&L Tech)를 사용하여 측정하였다. 상대재는 인코넬 625 볼(지름 3 mm)을 사용하였고 하중과 회전속도는 3 N 및 250 mm/s 를 각각 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 $TiAl_2$ 타겟의 전류와 Ti_4Si 타겟의 전류를 제어하여 Ti-Al-Si-N 코팅막의 조성을 변화시켰다. 코팅막 내의 Si 조성은 Ti_4Si 타겟의 전류가 40 A에서 100 A까지 변화함에 따라 1.54 at.% 에서 8.43 at.%까지 직선적인 증가를 보였다. 또한 동시에 $TiAl_2$ 타겟 전류를 80 A에서 40 A까지 감소시켜 변화 폭을 증가 시켰다. Ti는 약 22.55 at.%에서 32.11 at.% 까지 증가 하였으며 Al은 20.59 at.%에서 6.54 at.% 까지 감소하는 것을 확인하였다. 합성된 코팅막의 Ti, Al, Si, N, O 의 조성을 요약하여 표 1에 나타냈으며 합성 조건에 따라 특성 평가 및 분석을 진행하였다.

그림 2는 Ti-Al-Si-N 코팅막의 표면조도를 관찰하기 위해 원자간력현미경(AFM)을 이용하여 시료의 표면을 측정한 것이다. 각 코팅의 조성에 따라 그림 2(a) 210.7 nm, 그림 2(b) 121.2 nm, 그림 2(c) 94.4 nm, 그림 2(d) 87.9 nm 그리고 그림 2(e) 79.8 nm의 표면조도를 보이고 있다. 이러한 표면조도는 코팅막을 구성하고 있는 원형 또는 타원형의 나노크기의 결정의 영향을 받을 수도 있으며 결정립 크기, 재결정화, 비정질상의 편석 등에 따라 영향에 의한 것으로 보인다.

그림 3은 Si 조성에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막의 X-선 회절패턴을 나타낸다. 코팅 시스템 최상층의 Ti-Al-Si-N 코팅막을 20°에서 80°까지 2-theta 스캔범위 내에서 측정하였다. 주로 TiN의 회절피크가 나타났으며 우선배향성은 TiN (200) 방향으로 결정구조가 이루어져 있음을 알 수 있다. Si 조성이 증가함에 따라 TiN (111)의 피크가 감소하는 것은 Si와 N이 반응하여 Si_3N_4 를

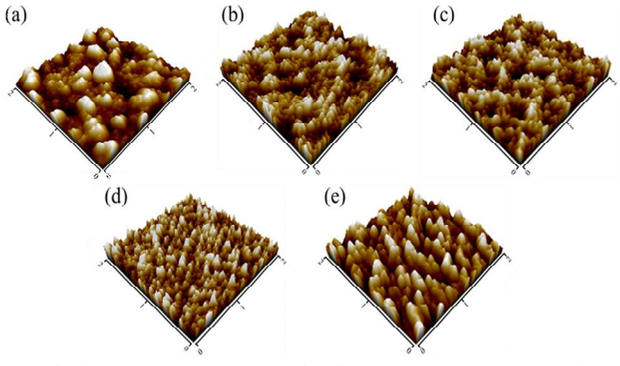

Fig. 2. Surface image and RMS roughness of Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents. (a) As-deposited(substrate), (b)Ti-Al-Si(1.54 at.%)-N, (c)Ti-Al-Si(3.86 at.%)-N, (d)Ti-Al-Si(5.63 at.%)-N, (e)Ti-Al-Si(6.97 at.%)-N

Table. 1. Composition of Ti-Al-Si-N coating films with $TiAl_2$ and Ti_4Si target currents by XPS analysis.

Sample ID	Target currents (A)		Compositions (at.%)				
	$TiAl_2$	Ti_4Si	Ti	Al	Si	N	O
Ti-Al-Si(1.5 at.%)-N	80	40	22.55	20.59	1.54	49.62	5.7
Ti-Al-Si(2.15 at.%)-N	70	50	23.42	19.51	2.15	49.72	5.2
Ti-Al-Si(3.86 at.%)-N	60	60	25.41	18.09	3.86	47.54	5.1
Ti-Al-Si(4.78 at.%)-N	50	70	29.42	12.24	4.78	48.76	4.8
Ti-Al-Si(5.63 at.%)-N	40	80	30.53	10.86	5.63	48.78	4.2
Ti-Al-Si(6.97 at.%)-N	40	90	31.49	7.76	6.97	48.28	5.5
Ti-Al-Si(8.43 at.%)-N	40	100	32.11	6.54	8.43	48.12	4.8

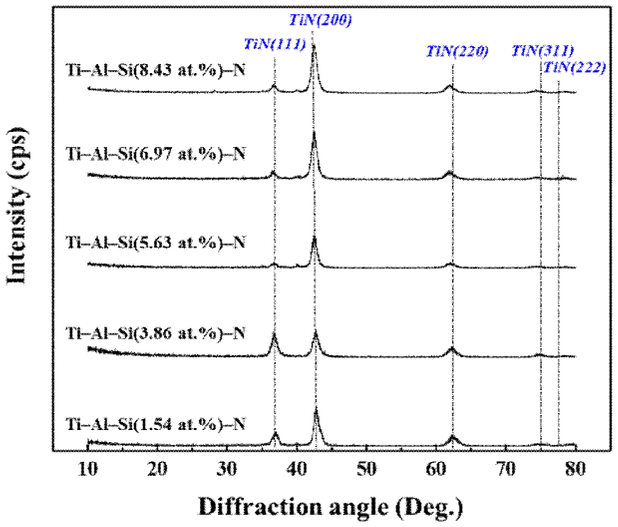

Fig. 3. XRD patterns of the Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents.

형성하면서 피크가 감소한 것으로 사료된다[16]. 또한 Ti-Al-N 코팅과 비교 하였을 때 대부분의 회절피크의 강도는 감소하였고 동시에 퍼짐(broadening)현상이 나타났다. 그리고 전체적인 회절패턴이 약간 high angle로 이동하는 현상이 발견되었는데, 이는 이온 반경이 작은 Si가 일부 Ti과 치환하여, (Ti,Al,Si)N의 치환형 고용체를 이루어 TiN (200) peak가 high angle로 이동하였을 것이라고 예상 할 수 있다. 그리고 결정질 Si_3N_4 및 $TiSi_2$ 등의 피크는 발견되지 않았다. 이러한 현상은 Ti-Si-N 코팅막을 연구한 결과와 일치한다. 이러한 결과로부터 Si는 비정질 Si_3N_4 또는 미량의 치환형 SiN_x 형태로 결합하고 있을 것이며 TiN 내부에 Al이 치환 고용된 다결정체이며 Si의 조성의 증가에 따라 Ti-Al-N의 입자크기가 감소하는 것으로 볼 수 있다[17-19].

코팅막의 결합구조를 파악하기 위해 그림 4에 Si 조성이 약 5.63 at.% 첨가된 코팅막의 XPS spectra를 분석하여 나타내었다. Ti 2*p* 3/2 영역에서 약 455.2 eV, 457.4 eV의 결합 에너지를 가지는 peak가 나타나는데 이는 Ti-Al-N 코팅과 유사한 결합구조를 가지며 TiN과 TiO_2에 대한 것으로 사료된다. Al 2*p* 영역에서는 두 가지 peak가 보이며 약 74.2 eV의 결합 에너지를 가지는 peak가 주 peak인 AlN 이라고 볼 수 있다. AlN 이외에도 75.8 eV의 결합에너지를 가지는 peak 또한 관찰 가능한데 이것은 챔버 내부 또는 타겟에 잔존하는 불순물(O_2)에 의한 것으로 보인다. 또한 Si의 첨가로 인해 Si 2*p* 에서 Si_3N_4의 결합에너지[20] 와 일치하는 101.8 eV에서 나타나는 것으로 유추하였을 때, 비정질 Si_3N_4 의 형성을 확인 할 수 있다. 마지막으로 N 1*s* 영역에서 두 가지 peak를 찾을 수 있는데 각각 397.2 eV, 397.4 eV의 결합에너지를 나타내고 이들은 각각 TiN과 AlN이 형성됨을 확인하였다.

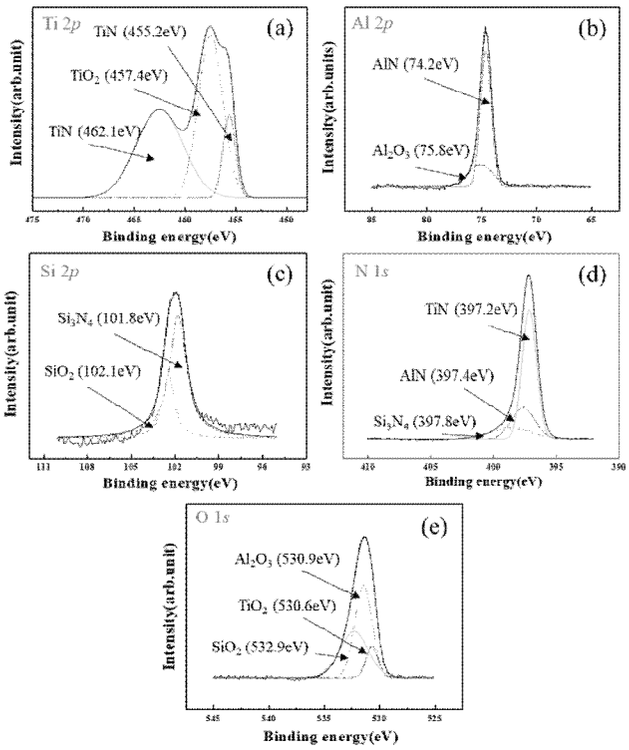

Fig. 4. XPS spectra of (a)Ti 2*p*, (b)Al 2*p*, (c)Si 2*p*, (d)N 1*s*, (e)O 1*s* for the Ti-Al-Si(5.63 at.%)-N coating.

그림 5는 Si 5.63 at.%를 가지는 코팅막의 미세조직에 대한 고분해능 TEM 사진과 전자회절패턴을 나타내었다. 그림 5(a)에서 주상정 형태로 조직이 성장하는 것을 확인하였고 Ti-Al-N 코팅에 비해 보다 성장방향이 다변화 하였으며, 이는 Si 첨가로 인한 결정립미세화로 인한 것으로 보인다. 또한 그림 5(b)의 선택영역 회절패턴(selected area diffraction pattern; SADP)에서 다결정의 TiN (111), (200), (220), (311) 등의 배향성을 확인하였고 이는 XRD 결과와 유사하게 나타났으며 링 형태의 패턴을 확인 할 수 있는데 이는 비정질의 형성으로 인해 나타나는 것으로 보인다. 그림 5(d)에 역이산적 푸리에 변환을 고속으로 한 것 (inverse fast Fourier transform; IFFT)으로서 Micro™ Gatan software 로 계산되어 표현된 것을 나타내었다. 밝은 지역(부분)은 나노 크기의 결정립을 더욱 선명하게 보여주며 나노 크기(nano size)의 결정들이 존재한다는 것을 증명해주고 있으며 비정질 Si_3N_4 또는 SiO_2, TiO_2 등으로 인해 결함 및 격자 변형 등이 발생한 것으로 보인다. 이는 Ti-Al-Si-N 코팅은 수 나노미터 크기의 미세한 (Ti, Al)N 결정이 비정질 매트리스에 비교적 균일하게 잘 분포되어 있는 나노복합체를 보이며 비정질상으로 둘러싸인 나노결정체(nano-crystallite)로 구성된 복합체 구조임을 알 수 있다. 이러한 미세구조는 Veprek에 의해 증명[21]된 것과 유사한 나노복합체(nanocomposite) 구조로 판단된다. Ti-Al-Si-N 코팅막은 TiN, AlN 의 결정질(crystallite

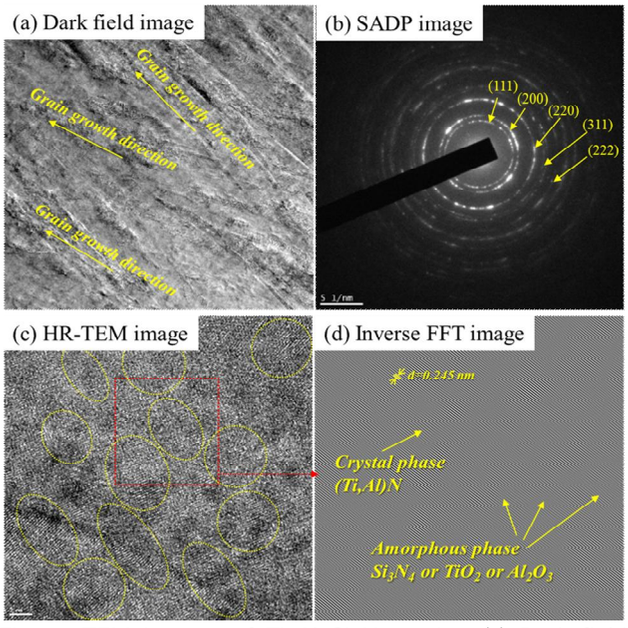

Fig. 5. TEM images of Ti-Al-Si-N coating (a) Dark field (b) SADP (c) HR-TEM (d) Inverse FFT image for the Ti-Al-Si(5.63 at.%)-N sample.

phase)과 Si_3N_4, SiO_2, Al_2O_3 그리고 TiO_2의 미량의 비정질상(amorphous phase) 이 혼재하고 있는 것으로 사료되며, 앞서 분석되었던 XRD, XPS 분석들을 통하여 얻은 실험결과와 함께 종합하면, 본 연구에서 합성된 Ti-Al-Si-N 코팅막은 비정질 Si_3N_4의 기지에 미세한 Ti-Al-N 결정체들이 분산되어 있는 나노복합체(*nc*-Ti-Al-N /*a*-Si_3N_4)로 형성되었음을 확인하였다.

그림 6은 미소압입(nanoindentation) 하중 방법에 의해 Si 조성변화에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막의 경도와 탄성계수를 측정하여 나타내었다. Ti-Al-Si-N 코팅막은 Si 조성이 증가할수록 코팅막의 미세경도 또한 일정하게 증가하는 경향을 보인다. Si 조성이 5.63 at.% 일 때 경도는 약 47.1 GPa의 초고경도(superhardness, 〉40 GPa)[22]를 나타내었다. 이는 중간층으로 코팅한 Ti-Al-N 물질이 갖는 약 32.3 GPa의 경도값과 비교하여 상대적으로 아주 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Ti-Al-Si-N 코팅막의 경도가 Si 농도의 변화에 크게 의존하고 있음을 나타낸다. 이러한 Si 조성의 증가에 따른 경도의 향상은 비정질과 나노결정간의 경계의 강한 결합에너지에 의한 입계강화와 Hall-petch 관계식에서 파생된 재결정화에 따른 결정의 크기에 기인한다고 보고되었다[23]. 이러한 이론들은 Ti-Al-Si-N 코팅의 합성에서 발생되는 비정질상인 a-Si_3N_4에 의해서 성립된다. 앞서 언급한 미세구조 변화에서 확인 할 수 있듯이 비정질 매트릭스에 나노 크기의 결정이 분포되어 있어 압축응력이 증가 함에 따라 경도가 증가 한 것으로 사료된다. 그 이상의 Si

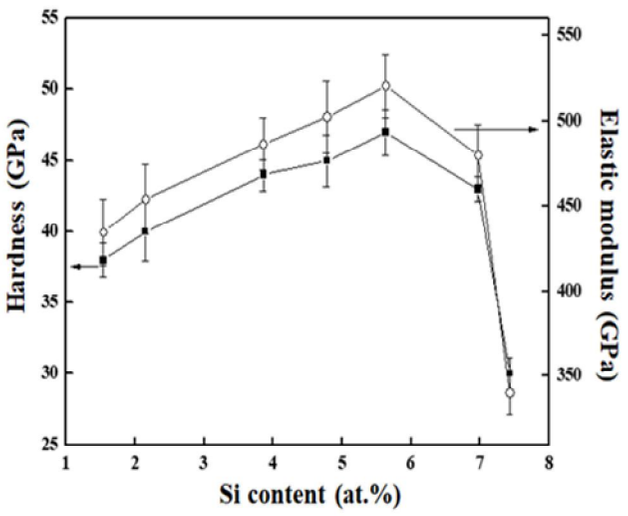

Fig. 6. Hardness and elastic modulus of the Ti-Al-Si-N coatings as a function of Si content.

조성에서는 경도가 오히려 급감하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Si 조성의 증가와 함께 Si_3N_4의 양이 증가하면서 나노결정과 비정질의 이상적인 비율을 잃어버림으로 인한 것이라 사료된다[24].

그림 7은 Si 조성의 증가에 따른 H/E 및 H^3/E^2의 함수를 나타내었다. 두 가지 비율은 흔히 파괴인성을 나타내는 지표로 알려있으며, 인성을 예측할 수 있는 척도로 크랙(crack) 전파의 저항에 비례하며 파괴에 대한 탄성변형으로도 알려져 있다[25]. 또한 코팅막의 경도와 탄성변형에 대한 상관관계를 통해 표면의 에너지 흡수와 탄성회복에 관한 것으로 급격한 파손과 한계응력에 대해 고찰이 가능하다[26]. H^3/E^2는 일반적으로 소성변형으로부터의 저항을 나타낸다. 크랙에 대한 높은 저항성은 높은 응력에서 비정질 매트릭스에서의 크랙 전파를 강하게 억제하고, 나노크기의 (Ti, Al)N 과 TiN,

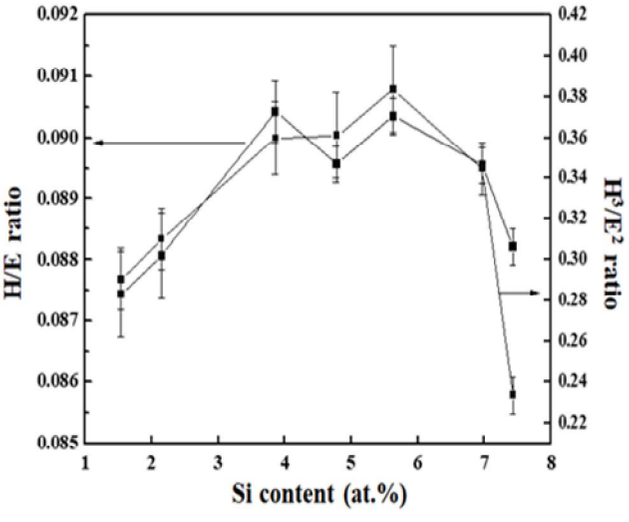

Fig. 7. H/E and H^3/E^2 ratio of Ti-Al-Si-N coatings as a function of Si content.

AlN 과 같은 결정립에서의 전위 형성과 이동을 방지하는데 기인한다. 본 연구에서는 약 3.86 at.% 이상의 Si 조성에서는 거의 유사한 결과를 나타내었고 Si 조성이 5.63 at.%에서 H/E 및 H^3/E^2는 각각 가장 높은 값인 0.09과 0.38로 나타났으며 우수한 기계적 특성을 보인다.

그림 8(a)는 조성별 Ti-Al-Si-N 코팅막들의 거리에 따른 마찰계수를 나타낸 것이다. Si의 조성이 증가할수록 마찰계수는 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, Si 조성이 가장 높은 6.97 at.% 일 때, 가장 낮은 마찰계수인 0.55로 측정되었다. 이러한 결과는 a-Si_3N_4, SiO_2와 같은 비정질상의 증가로 인해 나타나는 것으로, 마모가 진행되면서 대기 중의 산소와 반응으로 인해 수산화물(hydroxide)이 형성되고 자기 윤활(self-lubrication) 특성이 나타나기 때문인 것으로 사료된다[27]. 또한 표면경도가 높고 H/E 비율이 높은 경우, 코팅의 파괴인성이 증가함에 따라 마찰계수가 감소하는 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다. 그림 8(b) 는 광학현미경 이용하여 마모테스트 후, 마모트랙을 관찰하고 마찰계수를 나타낸 그림이다. 앞서 마모시험에서 마찰계수는 0.66, 0.62, 0.59 그리고 0.55을 나타내었다. Si 조성이 미량인 코팅막에서는 박리가 일어났으며 볼이 접촉한 부분에서 깊게 파인 트랙의 형태를 확인할 수 있다. 반면 Si 조성이 약 5.63 at.% 이상인 경우에는 마모트랙 형태가 넓고 내부 코팅막이 잔존하는 것으로 확인된다. 이러한 결과는 코팅막이 상대적으로 마모볼 보다 높은 기계적 특성을 보이기 때문으로 판단된다.

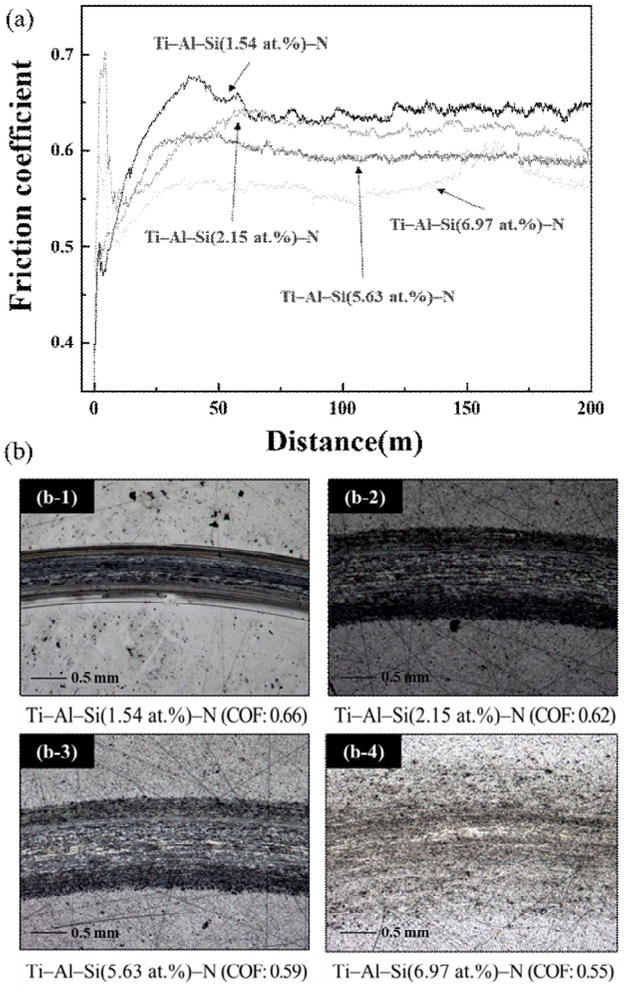

Fig. 8. (a) friction coefficient, (b) their wear track from ball on disk wear test for the Ti-Al-Si-N coatings with different Si contents.

그림 9(a)는 Si 조성 변화에 따른 마모 깊이(wear depth)를 나타내었다. 마찰계수가 높은 시편의 경우 코팅막이 모두 벗겨져 나가고 모재가 깎여나간 것을 확인 할 수 있으며 Si 가 증가함에 따라 코팅막이 유지되고 마찰계수가 감소 한 것으로 보이며, 이러한 이유는 경도 증가로 인하 마모용 상대제가 깎여나간 것으로 판단된다. 그림 9(b) 는 Si 조성의 변화에 따른 마모율(wear rate)을 나타낸 그래프이다. 마모율은 Si 조성이 약 4~5 at.%일 때, 11×10^{-6} mm^3/Nm로서 가장 낮은 값을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 앞서 마찰계수가 낮아지는 원인과 같이 상대적으로 a-Si_3N_4, SiO_2와 같은 비정질상이 많이 형성되면서 마모율도 낮아지는 효과를 보았다고 사료된다.

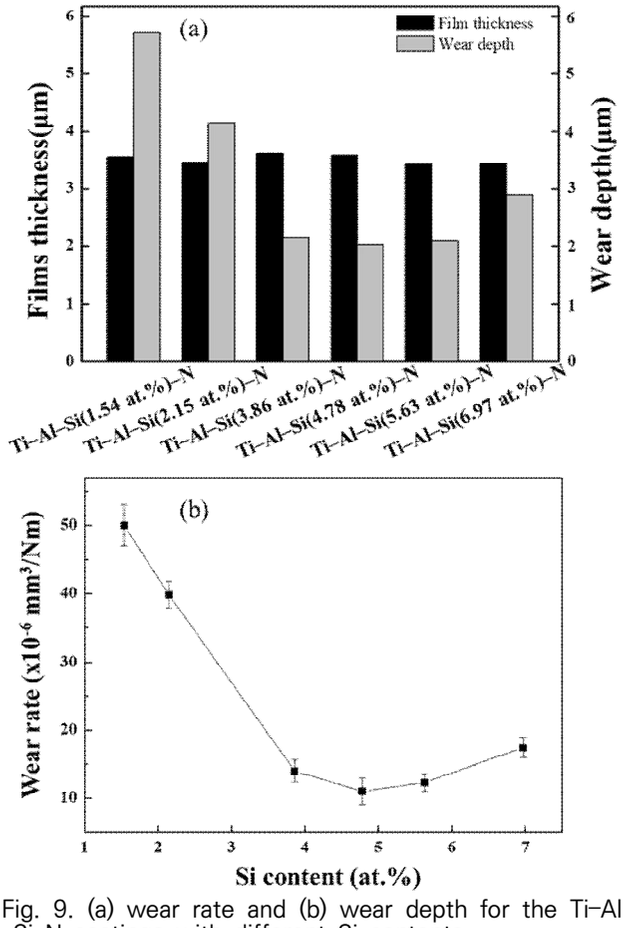

Fig. 9. (a) wear rate and (b) wear depth for the Ti-Al-Si-N coatings with different Si contents.

4. 결 론

본 연구에서는 합성된 코팅막들의 합성공정(process), 미세구조(microstructure), 특성(properties) 간의 상호관계에 대해 연구하였다. 내열합금 절삭가공을 위한 경사기능성 나노복합체 Ti-Al-Si-N 코팅막을 아크이온 플레이팅을 공정을 이용하여 WC-Co 합금 모재에 합성시켜, 공구성능 및 수명에 영향을 미치는 코팅막의 미세구조, 기계적 특성 및 트라이볼라지 거동(내마모, 마찰, 윤활) 등에 대하여 고찰하였다.

Ti-Al-Si-N 코팅막은 TiN에 Al이 고용된 수 나노미터 크기의 Ti-Al-N 결정들이 비정질 Si_3N_4 기지에 분산된 나노복합체의 미세구조를 나타내었다. Si 조성이 증가 함에 따라 나노복합체의 구조를 가졌으며 미세구조는 조밀하게 변화 되었다. 최고 경도를 가지는 5.63 at.% 에서는 다결정면의 성장과 비정질 Si_3N_4 의 비교적 원활한 침투(percolation)로 인해 아주 치밀한 코팅막 미세구조를 보였다. Ti-Al-Si-N 코팅막의 Si 조성이 증가할수록 코팅막의 경도는 일정하게 증가하였으며 5.63 at.% 일 때 최대 경도치인 약 47 GPa의 초고경도(superhardness)를 나타내었다. 코팅막의 마찰계수를 비교한 결과 Si 조성이 6.97 at.% 에서 마찰계수는 0.55 로 측정되었다.

Acknowledgement

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 "해수 담수/수전해를 이용한 그린소수 생산시스템 및 핵심부품 개발(KITECH JA-21-0007)" 의 지원으로 수행한 연구입니다.

References

[1] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Microstructural Design of Hard Coatings, Progress in Materials Science 51 (2006) 1032-1114.

[2] J. M. Schneider, S. Rohde, W. D. Sproul, A. Matthews, Recent developments in plasma assisted physical vapour deposition, J. Physics D: Applied Physics 33 (2000) 173-186.

[3] D. Merche, N. Vandencasteele, F. Reniers, Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review, Thin Solid Films 520 (2012) 4219-4236.

[4] N. A. G. Ahmed, Ion plating Technology Developments and Application, (1987) 103.

[5] A. Matthews, D. G. Teer, Deposition of Ti-N compounds by thermionically assisted triode reactive ion plating, Thin Solid Films 72 (1980) 541-549.

[6] H. J. Kim, M. S. Joun, N. K. Kim, Effect of Furnace Temperature on the Property of TiN-Coated Layer on Hard Metal by Arc Ion Plating, J. Kor. Soc. Manufacturing Tech. Eng. 15 (2006) 49-55.

[7] C. He, J. Zhang, G. Song, G. Ma, Z. Du, J. Wang, D. Zhao, Microstructure and mechanical properties of reactive sputtered nanocrystalline (Ti, Al) N films, Thin Solid Films 584 (2015) 192-197.

[8] L. Chen, Z. Pei, J. Xiao, J. Gong, C. Sun, TiAlN/Cu Nanocomposite Coatings Deposited by Filtered Cathodic Arc Ion Plating, J. Mater. Sci. 33 (2017) 111-116.

[9] Y. X. Xu, L. Chen, Y. Du, Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios, Surf. Coat. Technol. 304 (2016) 512-518.

[10] F. Pei, Y. Xu, L. Chen, Y. Du, H. K. Zou, Structure, mechanical properties and thermal stability of $Ti_{1-x}Si_xN$ coatings, Ceram. Int. 44 (2018) 15503-15508.

[11] I-W Park, S. R. Choi, M. H. Lee, K. H. Kim, Effects of Si addition on the microstructural evolution and hardness of Ti-Al-Si-N films prepared by the hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, J. Vac. Sci. Technol. A 21(4) (2003) 895-899.

[12] S.B. Heo, M. S. Lee, H. D. Kim, W. R. Kim, J. H. Kim, I-W. Park, D. Kim, Oxidation Behavior of Ti-Al-Si-N-O Nanocomposite Films Deposited by Filtered Arc Ion Plating Technique, J. Nanosci. Nanotechnol. 19 (2019) 4195-4198.

[13] Q. Ma, L. Li, Y. Xu, J. Gu, L. Wang, Y. Xu, Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HiPIMS, Appli. Surf. Sci. 392 (2017)

826-833.

[14] L. Zhu, M. Hu, W. Ni, Y. Liu, High temperature oxidation behavior of $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ coating and $Ti_{0.5}Al_{0.4}Si_{0.1}N$ coating, Vacuum 86 (2012) 1795-1799.

[15] H. Chen, B.C. Zheng, Y.X. Ou, M.K. Lei, Microstructure and thermal conductivity of Ti-Al-Si-N nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering, Thin solid films 693 (2020) 137680.

[16] I. W. Park, J.H. Suh, C.G. Park, M.H.Lee, K. H. Kim, Role of Amorphous Si_3N_4 on the Microhardness in Ti-Al-Si-N Nanocomposite Film, J. Kor. Phys. Soc. 42(6) (2003) 783.

[17] K. Singh, P. K. Limaye, N. L. Soni, A. K. Grover, R. G. Agrawal, A. K. Suri, Wear studies of (Ti-Al)N coatings deposited by reactive magnetron sputtering, Wear 258 (2005) 1813-1824.

[18] S. R. Choi, S. Y. Yoon, K. H. Kim, Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, Surf. Coat. Technol. 298 (2002) 243-248.

[19] J. Patscheider, T. Zrhnder, M. Diserens, Structure –performance relations in nanocomposite coatings, Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 201-208.

[20] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc. Minnesota 238 (1995) 238-240.

[21] S. Veprek, S. Reiprich, L. Shizhi, Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si_3N_4 system, Appl. Phys. Lett. 66 (20) (1995) 2640.

[22] S. Veprek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, Thin Solid Films 268 64 (1995) 64-71.

[23] J. H. Jang, S. B. Heo, W. R. Kim, J. H. Kim, D. G. Nam, K. H. Kim, I. M. Park, I-W. Park, Oxidation and tribological behavior of Ti-B-C-N-Si nanocomposite films deposited by pulsed unbalanced magnetron sputtering, J. Nanosci. Nanotechnol. 18 (2018) 2100-2103.

[24] P. Karvankova, M. G. J. Veprek-Heilman, D. Azinovic, S. Veprek, Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB_2 nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition, Surf. Coat. Tech. 200 (2006) 2978-2989.

[25] X. Chen, Y. Du, Y. W. Chung, Commentary on using H/E and H^3/E^2 as proxies for fracture toughness of hard coatings, Thin solid films 668 (2019) 137265.

[26] S.B. Heo, J. H. Kim, I-W. Park, 첨단하이브리드 나노복합체 표면재료의 기계적 특성 이해, J. KSME 57(5) (2017) 42-47.

[27] I-W. Park, S. R. Choi, j. H. Suh, C. G. Park, K. H. Kim, Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system, Thin solid films 30 (2004) 443-448.