

TiAlN 박막의 우선방위와 내산화성

白昌鉉 · 朴用勸 · 魏明鏞
충북대학교 공과대학 재료공학과

Oxidation Resistance and Preferred Orientation of TiAlN Thin Films

Chang-Hyun Baeg¹, Yong-Gwon Park and Myeong-Yong Wey
Dep't. of Materials Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763

(2002년 4월 15일 받음, 2002년 8월 12일 최종수정본 받음)

Abstract Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of TiAlN thin films deposited on quenched and tempered STD61 tool steel by arc ion plating were studied using XRD, XPS and micro-balance. The TiAlN film was grown with the (200) orientation. The grain size of TiAlN thin film decreased with increasing Al contents, while chemical binding energy increased with Al contents. When hard coating films were oxidized at 850°C in air, oxidation resistance of both TiN and TiCN films became relatively lower since the surface of films formed non-protective film such as TiO₂. However, oxidation resistance of TiAlN film was excellent because its surface formed protective layer such as Al₂O₃ and Al₂Ti₇O₁₅, which suppressed oxygen intrusion.

Key words: Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}, oxidation layer, high Al content, protective layer.

1. 서 론

공구용 재료, 비철 성형금형, 자동차 부품재료 등과 같은 일반기계용 부품 및 절삭공구의 성능과 수명을 향상시키고, 기존 습식 도금재의 대체를 위하여 우수한 기계적, 열적, 화학적 성질을 지닌 새로운 경질코팅재료의 개발이 현재 활발히 진행되고 있다. 현재 널리 이용되고 있는 코팅재는 TiN, TiC, Ti(C,N), CrN 및 TiAlN 등으로서, 일반적으로 질화물 코팅은 금속재료보다 고경도, 고경도, 우수한 내마모성의 특성을 갖고 있기 때문에 특히 내마모성과 윤활성 등이 요구되는 재료에 적용되고 있으며 또한 내열재료로서의 적용도 시도되고 있다. 그러나, 가장 널리 이용되고 있는 TiN 박막은 높은 경도, 우수한 내마모성, 경제성을 갖추고 있으나, 고온에서의 작업시 낮은 산화개시 온도(500°C) 때문에 내열재료로서의 한계를 지니고 있어, 이러한 단점을 극복하기 위하여 여러 연구자들이 TiAlN¹⁾, TiZrN²⁾, TiCrN³⁾, TiAlBN⁴⁾ 등의 여러 가지 삼원계 화합물 박막에 대하여 연구하고 있다. 특히, TiAlN 박막은 Al 첨가에 의해 고온에서 작업시 박막 표면에 Al₂O₃를 형성하는 것으로 알려져 있는데, 이때 생성되는 Al₂O₃산화막이 박막의 고온 내산화성을 증대시켜주는 것으로 널리 알려져 있다. 특히, Münz 등^{5,6)}은 TiAlN 박막은 대기중에서 고온산화시 700~750°C 부근에서부터 산화가 시작되고, 이때 생성되는 다량의 TiO₂와 소량의 Al₂O₃산화막중에서 Al₂O₃ 산화막이 박막의 고온 내산화성에 크게 기여한다고 하였다. 또한,

Ichimura 등^{7~9)}과 Rebouta 등¹⁰⁾은 850°C 이상에서 TiAlN 코팅의 Al₂O₃산화막이 산화과정중 결정화되기 때문에 고온 내산화성이 급격히 감소한다고 하였다. 그러나, 최근 Woo 등¹¹⁾은 TiAlN 코팅의 산화시 생성되는 Al₂O₃ 산화물이 결정질 α-Al₂O₃로 존재하며, 850°C 이상에서는 고온 내산화성이 급격히 저하됨을 보고하였다. 그러나, 이들의 연구는 대부분 Ti:Al의 비율이 1:1 이하이거나 최대 1:2이며 그 이상의 Al을 함유한 경우는 거의 없는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 치밀하고 우수한 밀착력을 갖는 박막을 제조할 수 있는 아크이온플레이팅법(AIP; Arc Ion Plating)을 이용하여 다량의 Al을 함유한 TiAlN 박막을 제조하여 TiAlN 박막의 구조를 조사하고, TiAlN 박막의 내산화성이 급격히 저하된다고 알려진 850°C를 실험온도로 선정하여, 산화시간에 따른 박막의 산화거동 변화를 다른 경질 박막과 비교하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 기관제작 및 박막증착

본 실험에 이용한 모재는 열간금형 공구강으로 널리 이용되고 있는 STD61 강으로서 화학성분은 Table 1과 같다.

모재는 1015°C에서 1시간 균질화 처리후 공냉처리하였고, 540°C에서 2시간동안 템퍼링처리하여 HRC54 (HV 580)의 경도값을 나타내었다. 열처리를 마친 모재는 1μm 크기의 다이아몬드 연마제를 이용하여 연마하였다.

TiAlN 박막은 AIP (Arc Ion Plating) 법을 이용하여 직

† E-mail: semlab@lycos.co.kr

Table 1. Chemical composition of STD61 Steels.

Elem.	C	Cr	Si	Mo	V	Fe
wt%	0.4	5.25	1.0	1.25	1.05	Bal.

경 20mm 디스크 형태의 기관위에 증착하였으며, Ti와 Al의 독립된 타겟을 이용하였다. 증착시의 초기진공도는 5×10^{-4} torr, 증착중의 진공도는 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ torr를 유지하였으며, 약 330Å/min의 속도로 증착시켰다.

2-2. XRD 및 XPS 분석, Morphology.

기관위에 증착된 TiAlN 박막의 성장방위는 GXR(D Scin. Tag. DMS-200)를 이용하여 산화전 시편의 2 범위는 20~120°, 산화후의 측정시는 20~70°, 전압 및 전류는 50KV, 150mA로 고정하여 측정하였다. 또한, 박막의 성분은 광전자분석기(XPS, VG-ESCALab 210)를 이용하여 박막 표면 구성원자의 화학적 결합상태와 성분비를 알아보았다. 그리고, 산화전 박막의 형상은 주사전자현미경(SEM)과 AFM을 이용하여 관찰하였으며, 산화후는 광학현미경을 이용하여 산화표면을 관찰하였다.

2-3. 고온 산화 실험

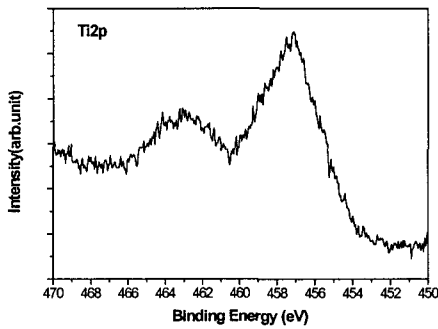
TiAlN 박막을 증착시킨 시편의 고온내산화성을 측정기 위하여 대기중 850°C에서 40분, 3, 10, 17, 35, 100시간 동안 등온산화 시켰으며, 비교를 위하여 TiN, TiCN 및 코팅처리하지 않은 STD61 시편을 동일한 조건하에서 산화시켰다. 이때, 산화에 따른 무게 증량의 변화는 미세저울로 측정하였고, 생성된 산화막은 X선 회절법(XRD), 주사 전

자 현미경(SEM), 광전자분석기(XPS)를 이용하여 분석하였다.

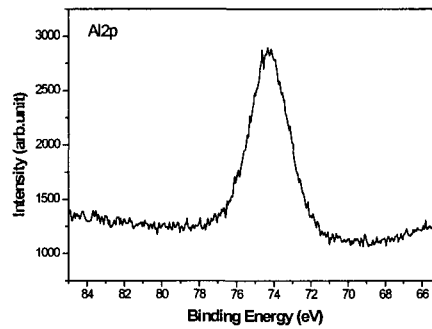
3. 결과 및 고찰

3-1. XPS 및 XRD 분석

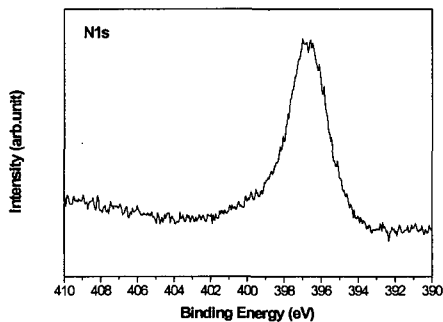
XPS분석에 의하면 TiAlN 박막의 화학조성은 11.40% Ti-39.09%Al-49.51%N으로 Al함량이 높음을 알 수 있었다. Fig. 1은 XPS를 이용하여 TiAlN 박막 표면에서의 Ti2p와 N1s, Al2p를 분석하여 나타낸 것으로서, 박막표면의 오염물질 제거를 위하여 Ar⁺ 이온건을 이용하여 박막의 표면을 충분히 스퍼터링하였다. Fig. 1(a)는 Ti2p XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로서 Ti2p_{3/2}의 값은 457.1eV로 측정되었다. 이 값들은 문헌상¹²⁾에 나타난 Ti의 고유값(454.1eV)와 비교하여 보면, 다소 높은 에너지 쪽으로 변화되었다. 이러한 현상은 다량의 Al함유와 더불어 N의 Ti과의 결합으로 인해서 높은 결합에너지쪽으로 Ti 피크가 이동된 것이라고 판단된다. Fig. 2(b)는 Al2p의 스펙트럼으로서 측정된 값은 74.35eV로서, 이것은 문헌상¹²⁾의 고유값(72.9eV)보다 높은 에너지 쪽으로 이동하였다. 이것은 질소 첨가로 인하여 AlN의 에너지 값(74.4eV)쪽으로 Al의 피크가 이동한 것으로 판단된다. (c)는 N1s의 스펙트럼을 나타낸 것으로서 측정된 값은 397.0eV로 나타났다. 이 값은 문헌상¹²⁾에서 TiN을 형성할 때의 N값(398.1eV)과 비교하여 볼 때 질소가 Ti보다는 다량의 Al과 결합하였기 때문이라고 판단된다. ¹³⁾는 박막의 결정립 미세화는 계면



(a) Ti2p



(b) Al2p



(c) N1s

Fig. 1. XPS pattern of Ti, Al, N thin films.

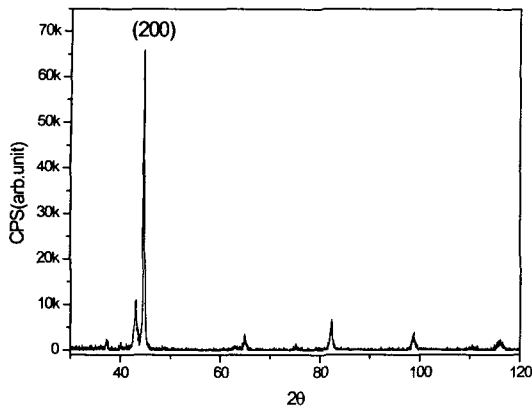


Fig. 2. XRD spectrum of $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ thin films on STD61 Steels.

에너지 증가로 인한 내부 에너지의 증가를 야기시키고, 이것은 각 원소간의 전체적인 결합에너지의 증가를 야기시키는 것이라고 하였다. 본 연구에서 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막의 Al 및 Ti 원자간의 결합에너지가 높은 값을 나타내는 것은 높은 Al 함량이 박막의 결정립 미세화에 크게 기여하였기 때문이라고 판단된다.

Fig. 2는 본 실험에서 제조한 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막의 XRD 피크로서 (200) 방향의 성장방위를 갖는 것으로 나타났다. TiAlN 박막의 우선방위에 대하여 ¹³⁾는 박막의 증착속도가 360 Å/min 일때는 (200) 우선방위, 860 Å/min 일때는 (200)과 (111) 방위가 함께 나타나며 1200 Å/min 이상에서는 (111) 우선방위를 나타낸다고 하였다. 즉, 낮은 증착속도에서는 (200) 방위를 나타내지만, 증착속도가 증가함에 따라 (111) 방위로 점차 변화한다고 하였다. Palmers 등¹⁴⁾은 TiAlN 박막의 성장방위는 $Ti_xAl_{1-x}N$ 의 함량비율이 Ti_1Al_0N 에서 $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ 로 증가함에 따라 (111) 방위의 TiN 구조에서 (200) 방위를 갖는 TiAlN 구조로 점차 변화한다고 하였다. 본 연구에서 제조한 TiAlN 박막의 증착속도는 330 Å/min로 비교적 낮은 증착속도의 경우에 해당

되고, 또 TiAlN에서의 Al의 함량은 높은 비율의 경우에 해당됨을 고려하면, 상기의 여러 연구자들의 연구결과와 같이, 본 연구에서 제조한 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막의 XRD의 피크가 (200) 방향으로 나타난 것은 타당한 결과라고 판단된다.

3.2 박막 형상

Fig. 3(a)는 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막의 SEM 파단면 사진으로서, 코팅층의 두께는 약 1.5 μm 내외이고, 코팅층은 미세한 입자들로 이루어진 원주조직을 하고 있음을 알 수 있다. 또한, AFM 미세조직 사진을 나타낸 Fig. 3(b)로부터 코팅층의 표면에는 미세 기공과 micro-droplet 들이 존재하고 있음을 알 수 있는데, 이와같은 거친 코팅표면은 제조공정이 다소 불안정하였음을 나타내며, 이는 코팅층의 기계적, 화학적 성질을 저하시키게 된다.

3.3 코팅층에 대한 산화시험

3.3.1 XRD 분석 및 산화표면

Fig. 4는 850 °C에서 3시간동안 산화시켰을 때의 여러 박막의 표면부 광학현미경 사진이다. 3시간동안의 산화실험결과, 코팅하지 않은 시편의 표면은 두꺼운 산화막이 형성되어 있고 일부는 산화막이 분리되고 있었으나, TiN 및 TiCN 코팅재의 경우는 상당한 산화가 발생하였음에도 불구하고 산화막의 분리는 발생치 않았다. 한편, $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 코팅재는 다른 코팅시편과는 달리 3시간의 산화에도 불구하고 표면의 상태가 매끄럽고, 거의 변화가 없었다. Fig. 5는 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막을 시간경과에 따라 산화시킨후 산화표면의 변화를 광학현미경으로 관찰한 표면부 사진이다. $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막 표면에서 3시간의 경우 변화가 거의 없는 반면에 17시간일 때는 흰색의 산화물기가 형성되어 성장한 것을 알 수 있다. 이러한 흰색돌기는 여러 연구자들의 연구보고^{15,16)}에 의하면 Ti_2O_5 상으로 알려져 있다.

Fig. 6은 TiN, TiCN 및 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 과 코팅하지 않은 시편들의 35시간동안 산화실험후 XRD 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)는 코팅하지 않은 시편의 경우로서, 시편 표면에 형성된 Fe_2O_3 의 철계산화물상이 형성되었음을 알

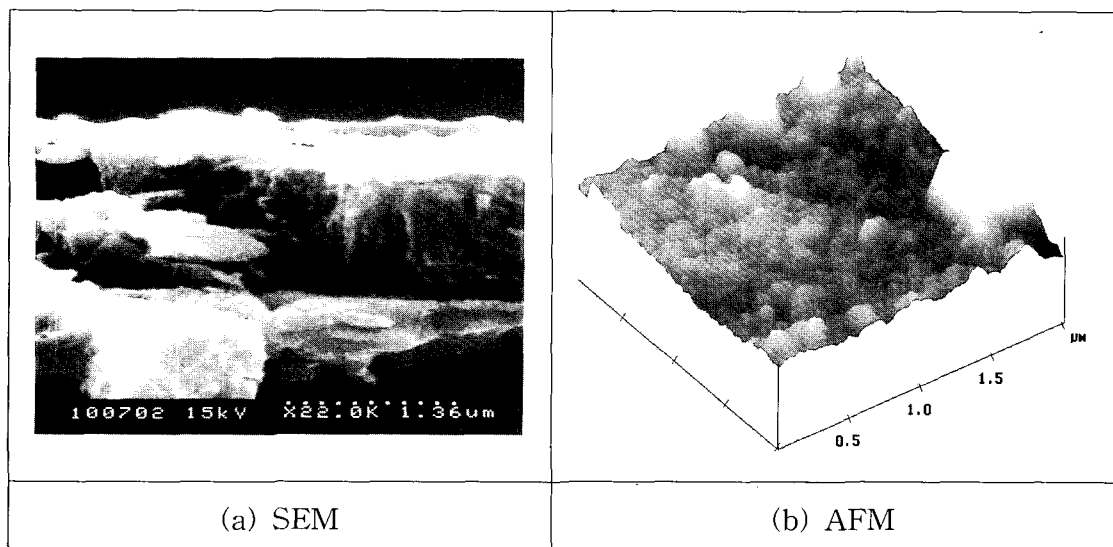


Fig. 3. SEM fractograph and AFM image of the $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ thin film.

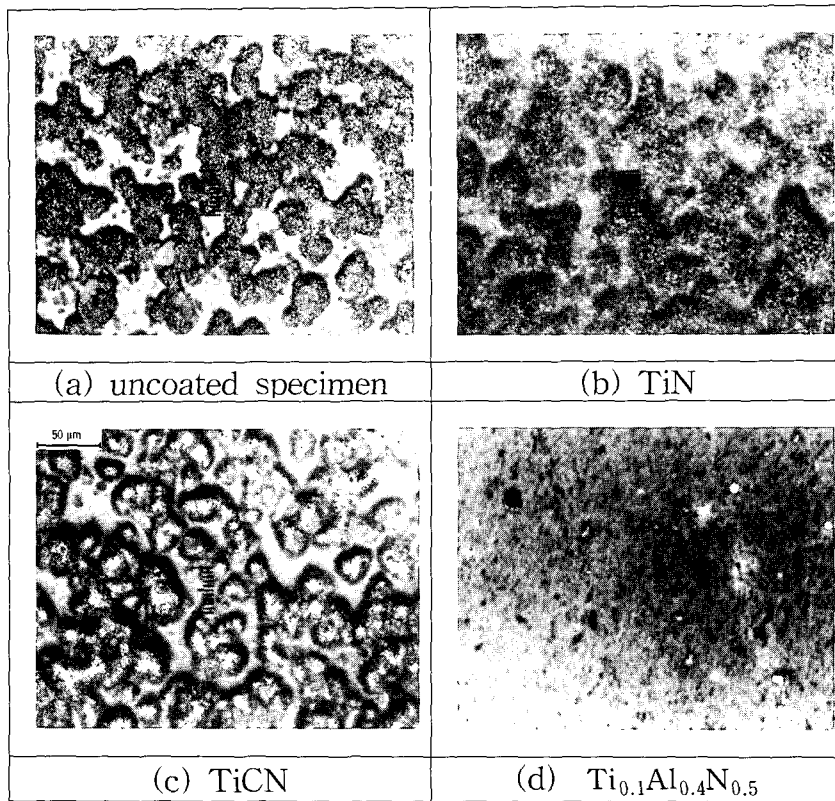


Fig. 4. O.M top view of oxide scales formed after 5hr oxidation at 850°C.(x100)

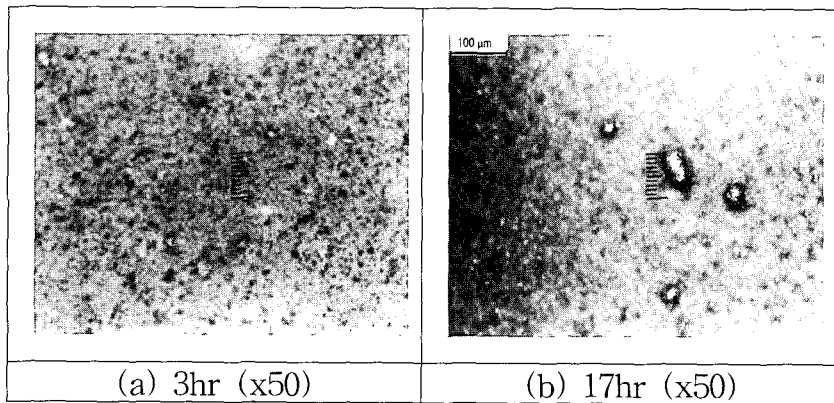


Fig. 5. O.M image of oxidized $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ thin films for oxidation time at 850°C.

수 있었다. 순수한 철의 고온 산화시에는 FeO , Fe_3O_4 및 Fe_2O_3 로 구성된 두꺼운 다층 피막이 형성되며, 산화반응은 철의 외부산화에 의해 지배됨은 잘 알려져 있다.¹⁷⁾ Fig. 6 (b)는 TiN 박막 시편을 산화시킨 후에 측정된 XRD 피크로서, 철계산화물의 형성은 산화가 모재 표면까지 이루어졌음을 의미하는 것이라고 판단된다. Huang 등¹⁵⁾에 의하면, TiN 박막은 600°C 이하의 온도에서는 TiO_2 상이 형성되어지고, 약 800°C 이상에서는 TiO 또는 Ti_3O_5 상이 형성되는 것으로 보고하고 있다. Fig. 6(c)에 나타난 TiCN의 경우는 TiN과 유사한 형태의 산화물이 형성되었다. Fig. 6(d)에 나타난 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 의 경우, 표면부에서 관찰되는 상은 Al_2O_3 , Ti_3O_5 및 $Al_2Ti_7O_{15}$ 상이 나타났다. Kim 등¹⁸⁾에 의

하면, $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막에서는 산화초기단계부터 $Al_xTi_yO_z$ 형의 산화물을 형성하는데, 이러한 $Al_xTi_yO_z$ 형태의 부동태층은 산소에 대해서 매우 효과적인 확산 방지막으로 작용한다고 하였다. 또한, Mnz¹⁹⁾, Jarms 등¹⁶⁾은 표면층의 Al 함량이 증가함에 따라 표면부에 두터운 Al 산화층을 형성하며, 이와 같은 산화층은 더 이상의 박막 산화를 방지하고 내부로의 산소침투를 막아주는 역할을 하는 것이라고 하였다. 이상의 여러 연구자들의 연구결과와 비교하여 볼 때, 본 연구에서 제작한 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막의 산화실험에 의해 표면부에 형성된 Al_2O_3 , $Al_2Ti_7O_{15}$ 상이 부동태상으로서 TiAlN 박막의 고온에서의 산화를 방지하여 주는 역할을 함으로써 동일 조건하에서 산화시킨 다른 박막시편들 보다 훨씬

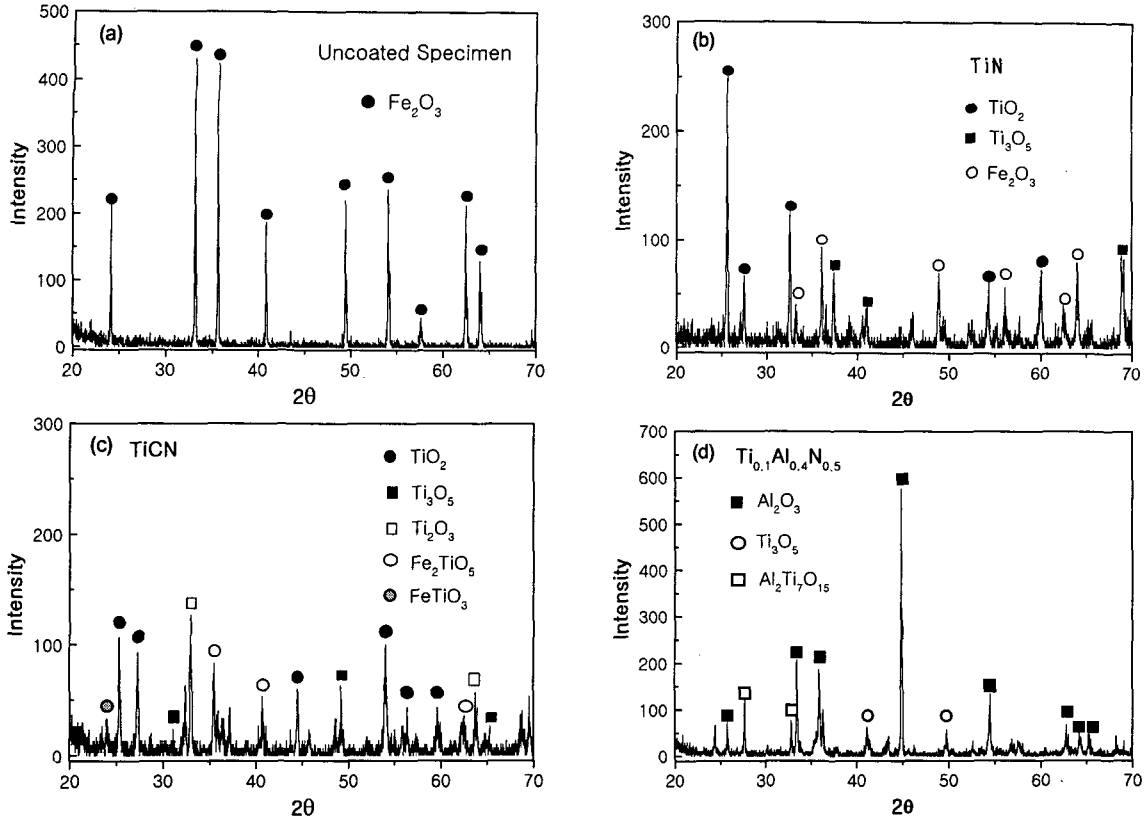


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of various thin films after oxidation during 35hr at 850°C. (a) uncoated specimen, (b) TiN (c) TiCN (d) $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$

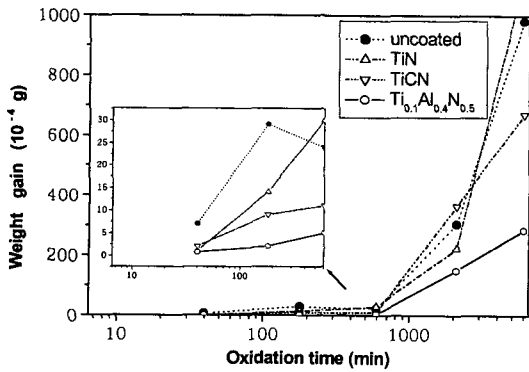


Fig. 7. Weight gain change of various thin films for oxidation time at 850°C

훨씬 더 우수한 내산화성을 갖게 해준 것이라고 판단된다.

3.3.2 내산화성 측정

Fig. 7은 TiN, TiCN, $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막과 코팅하지 않은 모재를 850°C에서 산화실험을 하여 구해진 무게변화량을 측정하여 나타낸 곡선이다. 대다수 시편들이 약 600여분까지는 무게변화의 차이가 그다지 크게 나타나지 않으나, 600여분을 경과한 후부터는 급격한 차이를 보여주고 있다. 그러나, 산화반응이 시작된다고 여겨지는 약 40분부터 600분사이의 TiN, TiCN, $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 의 무게증가를 엄밀하게 관찰하면 Fig. 7 내부에 삽입한 그림에 나타난 바와 같이 산화초기에도 커다란 차이를 나타냄을 알 수 있으며, $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 의 경우는 초기에도 가장 큰 내산화성을 나타

냄을 알 수 있다. 특히, TiN 및 TiCN 코팅재의 무게변화량은 $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 에 비하여 약 두배 이상의 차이를 보여주고 있다. 이러한 현상은 Huang 등¹⁵⁾에 의하면, 산화가 진행되면서 표면에 형성되는 산화물로 인하여 압축응력이 발생하게 되고, 그로 인하여 박막 표면에 미세한 균열이 발생하게 되는데, 이 균열은 산소확산의 통로로 작용하여 박막내부로의 산소침투를 용이하게 함으로써 급격한 산화를 촉진하게 된다고 하였다. 즉, TiN 및 TiCN 박막의 경우 산화초기에 발생한 미세한 균열이 고온에서의 산화를 촉진하는 역할을 한다고 사려된다. 반면에, $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막은 산화초기에 표면에 형성된 Al 산화물이 보호성 산화피막을 형성하여 박막의 외부로부터 내부로의 산소침투를 억제해줌으로서 박막내부까지 산화로 인한 손상을 감소시켜주는 것이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 금형재료로 널리 사용되는 열간금형용강인 STD61강 표면에 내산화성 박막으로 알려져 있는 TiAlN 박막을 증착하여 박막의 구조와 고온에서의 내산화성변화에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

- 1) $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막의 성장방위는 일정한 증착속도와 다량의 Al 함량으로 인하여 전형적인 (200) 우선 방위로 나타났다.
- 2) $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 박막은 결정립 미세화 원소중의 하나인

Al의 다량 함유로 인해 결정립은 미세화되어지는 반면에, 화학결합에너지는 증가되어진다.

3) 850°C에서의 대기중 산화실험결과, $Ti_{0.1}Al_{0.4}N_{0.5}$ 은 산화초기 박막표면에 Al_2O_3 및 $Al_2Ti_7O_{15}$ 형태의 산화피막을 형성하며, 이러한 부동태피막은 박막내부로의 산소침투를 억제함으로써 박막내부까지 산화로 인한 모재의 손상을 감소시켜준다.

참 고 문 헌

- H.G. Prengel, A.T. Santhanam, R.M. Penich, P.C. Jindal, K.H. Wendt : Surf.Coat.Technol., **94-95**, 597 (1997).
- O. Knotek, A. Barimani : Thin Solid Films, **174**, pp.51~56 (1989).
- H.A. Jehn, F. Thiergarten, H. Ebersbach and D. Fabian : Surf. Coat. Technol., **50**, 45 (1994).
- C. Rebholz, A. Leyland, A. Matthews : Thin Solid Films, **343-344**, 242 (1999).
- W.D. Münz and J. Gobel, Surf. Eng. **3**, (47) (1987).
- D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J.E. Sundgren, W. D. Münz, and J.Appl.Phys. **67**, 1542 (1990).
- H. Ichimura, J. Surf. Finishing Soc. Jpn., **45**, 1090 (1994).
- A. Kawana and H. Ichimura, J. Mining & Mater. Proc. Inst. Jpn. **108**, 868 (1992).
- H. Ichimura and A. Kawana, J. Mater. Res. **8**, 1093 (1993).
- L. Rebouta, F. Vaz, M. Andritschky, M.F. da Silva, Surf. Coat. Technol. **76-77**, 70 (1995).
- J.W. Woo, J.K. Lee, S.R. Lee and D.B. Lee, Oxid. Met., **53**, 529 (2000).
- J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben : "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", published by Physical Electronics Inc., 1995.
- I.H. Lee : Ph. D Thesis, Seoul Nat'l Univ, 1997.
- J. Palmers, M.van Stappen : Surf. Coat. Tech., **76-77**, 363 (1995).
- Jow-Lay Huang and Bor-Yuan Shew : J. Am. Ceramic Soc., **82(3)**, 696 (1999).
- C. Jarms, H-R. Stock, and P. Mayr : Surf. Coat. Tech., **108-109**, 206 (1998).
- N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals (Edward Arnold, London, 1983), 72.
- Chung Wan Kim, Kwang Ho Kim ; Thin Solid Films, **307**, 113 (1997).
- W.D. Münz : J. Vac. Sci. Technol., **A4**, 2717 (1986).