

비대칭 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작한 CrZrN 박막의 마모특성 분석
 A Study on the wear properties of Cr-Zr-N films deposited by closed field unbalance magnetron sputtering

김정택^{1*}, 이상을¹, 한준희²

- (1) 한국항공대학교 나노재료공정연구실
- (2) 한국표준과학연구원 첨단산업측정그룹

초 록 : Chromium nitride(Cr-N)박막은 경질박막재료이며 특히 PVD법으로 제조한 CrN 박막은 다른 이원계 박막에 비해 높은 내마모성을 갖는다고 알려져 있다. 본 실험에서는 CrN박막에 Zr을 첨가하여 3원계의 CrZrN 박막을 합성하여 박막의 Zr 함량에 따른 표면경도 및 조도를 측정하고 Ball-on-disk type의 마모실험과 습도제어 하에서의 마모실험을 실시하였다. 박막의 Zr 함량이 증가함에 따라 박막의 표면경도가 증가하고 표면조도는 낮아지는 것을 알 수 있었고, 그에 따라 마찰계수 값 또한 낮게 측정되었다. 습도제어하에서도 마찰계수 값은 비슷한 경향을 보였으나 습도가 매우 낮은 건조한 환경에서는 박막의 마찰계수 값이 높게 나타나는 경향을 보였다.

1. 서 론

최근 산업계에서는 CrN, TiN, AlN등과 같은 이원계 박막이 여러 가지의 훌륭한 물성들로 인하여 다양한 공구강 등에 사용되어지고 있다. 이러한 이원계 박막들은 일반적으로 PVD 코팅으로 제작되어진다. PVD 코팅 박막은 경도, 내산화성 및 밀착력 등과 같은 기계적 물성에 의하여 코팅되어지는 공구의 수명을 좌우하게 되는데, 이러한 기계적 물성 중에서 박막의 경도는 가공물의 고정도화 고속화에 EK라 그 중요도가 높아지고 있고, 최근에는 더 높은 경도와 그에 따른 뛰어난 물성들이 수반되어지는 박막이 요구되어지고 있다. 그 중 CrN 박막은 우수한 경도 및 높은 산화개시온도, 낮은 마찰계수등을 가지고 있고 EH한 최근 문제시 되고있는 습식 Cr도금을 대체할 수 있는 코팅소재로 널리 알려져 있다. 그러나 최근 급격한 산업 발전으로 인해 코팅 소재가 사용되어지고 있는 환경이 더욱 복잡하고 다양화됨에 따라 CrN 박막이 가지고 있는 물성보다 더욱 우수한 특성을 기대하는 새로운 코팅재료가 요구되어지고 있다. 본 연구에서는 기존의 CrN 박막에 Zr원소를 첨가하여 CrZrN의 3원계 박막을 합성하였다. 그리하여 Zr의 함량에 따른 박막의 표면경도 및 표면조도를 측정하였고, Ball-on-disk type의 마모실험과 습도제어 하에서의 마모실험을 실시하여 그 마찰계수 및 마모트랙을 CrN 박막과 비교분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서 표면경도 및 조도 측정과 습도제어 마모실험에서는 Si (100) wafer를 사용하였고, Ball-on-disk type의 마모실험에서는 열간금형 재료로 사용되어지고 있는 조절처리한 AISI H13강을 지름 50mm, 두께 5mm의 disk형태로 가공하여 박막의 밀착력을 높여주기 위하여 H2가스와 N2가스의 비를 9:1로 하여 플라즈마 질화처리를 실시한 뒤 mechanical polishing을 통해 시편표면을 경면연마 하여 주었다. 박막 증착에 사용되어진 타겟은 직경 4inch, 두께 10mm인 Cr과 Zr 타겟을 사용하였다. 박막 증착은 Close

Field unbalance magnetron sputtering방식을 이용하여 초기 진공도를 5×10^{-5} mtorr 이하까지 배기한 뒤, 박막 증착 공정에 들어가기 전에 Ar가스를 주입하여 3×10^{-3} mtorr의 압력 하에서 10분간 타겟과 시편 표면에 플라즈마 세정을 실시한 뒤 Cr타겟의 Power를 DC 1.2Kw로 고정하였고, Zr 타겟의 Power를 0A~3.2A까지 변화시켜 박막의 Zr원소의 양을 조절하였다. 자세한 증착조건을 Table1.에 나타내었다.

Table1. Deposition condition of CrN & CrZrN Coatings

Conditions	Coatings	
	CrN	CrZrN
Cr target power (kw)	1.2 kw (DC)	1.2 kw (DC)
Zr target power (A)	-	0.8~3.2A (Unipolar)
Substrate rotation speed	15 rpm	
Working pressure (mTorr)	4.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}
N ₂ partial pressure (mTorr)	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Distance of target to substrate (mm)	90mm	
Substrate bias (V)	-100V	
Deposition temperature (°C)	150°C	

우선 Si(100) wafer위에 CrN 및 CrZrN박막을 증착하여 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 통하여 화학적 조성을 분석하였고, Nano-indentation을 통하여 박막의 미세경도를 측정하였으며, AFM (Atomic Force Microscope)을 통하여 박막의 표면조도 값을 측정하였다. Ball-on-disk type의 마모실험은 플라즈마 이온질화를 실시한 시편에 Cr inter-layer층을 1 μ m의 두께로 증착하고 그 위에 CrN 및 CrZrN 박막을 3 μ m 두께로 증착하였다. CrZrN 코팅 박막의 Zr함량은 X=0.15, 0.25, 0.34의 조건들을 선택하여 실험을 실시하여 주었다.

실험 조건은 상온에서 직경 9.2mm인 Al₂O₃ (미세경도 : 950Hv, $\Phi=50$ mm) 마모볼을 사용하였고 5N의 하중을 가해 주면서 선속도 0.24m/sec로 4247초 동안 초 1000m의 거리에 대하여 실험을 실시하여 주어 그에 따른 마찰계수를 측정하고 SEM을 통해 마모트랙을 분석하였다. 습도제어 마모실험은 Si (100) wafer에 CrN 및 CrZrN (X=0.15, 0.34) 박막을 3 μ m의 두께로 증착하여 상온에서 각각 0%, 50%, 90%의 습도분위기에서 분당 220rpm의 속도로 실시하였다. 마모볼은 AISI 52100 steel ball을 사용하여 4N의 하중으로 80분동안 마모실험을 실시하여 그 마찰계수 값을 측정하였고, 마모트랙을 OM(Optical Microscope)을 통하여 관찰하였다.

3. 결 론

Zr 타겟에 가해지는 전류량에 따른 박막의 Zr 함량을 AES 로 분석한 결과를 Fig.1에 나타내었다.

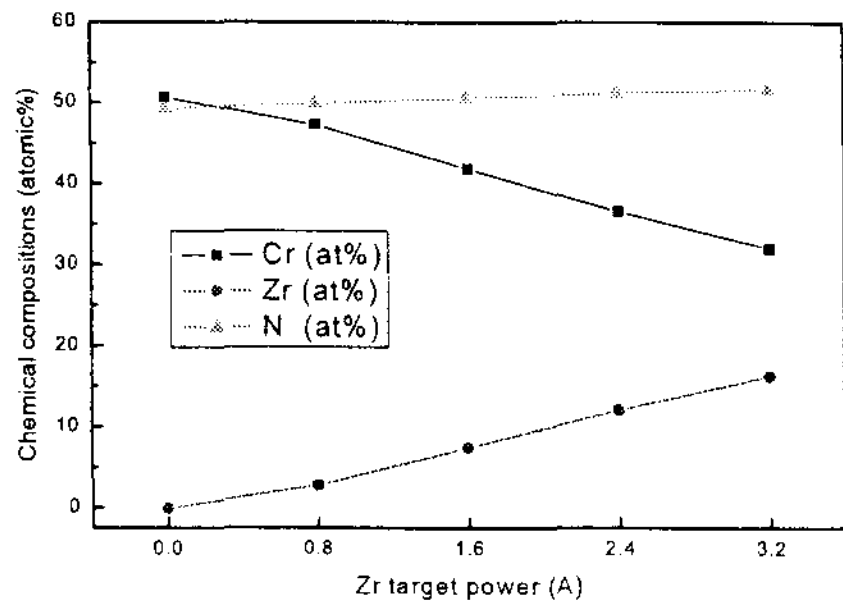


Fig.1 The chemical compositions of CrN & CrZrN films as a function of Zr target power

Zr타겟에 인가되는 전류량이 증가할수록 박막의 Zr함량은 0%에서 16.3%까지 증가하였고 Cr의 함량은 50.7%에서 32%까지 감소되는 것을 확인할 수 있었다. N의 함량은 49~52%의 값을 유지하였다. Zr함량이 증가함에 따라 $X=Zr/(Cr+Zr)$ 의 값은 0에서 0.34까지 증가하였고 박막의 $N/(Cr+Zr)$ 의 비는 0.97에서 1.07까지 값을 나타내었다. 박막의 화학적 조성과 Zr함량에 따른 X값과 $N/(Cr+Zr)$ 의 비를 Table.2에 나타내었다.

Table.3 The relative atomic concentration ratios $X=Zr/(Cr+Zr)$ and $N/(Cr+Zr)$ on the CrN & CrZrN films as a function of the Zr target power

Discharge current of Zr target	Composition (at.%)	$X=Zr/(Cr+Zr)$	$N/(Cr+Zr)$
0	50.7Cr-49.3N	0	0.97
0.8	47.3Cr-2.8Zr-49.9N	0.06	0.99
1.6	41.9Cr-7.5Zr-50.6N	0.15	1.01
2.4	36.6Cr-12.1Zr-51.3N	0.25	1.05
3.2	32.0Cr-16.3Zr-51.7N	0.34	1.07

Nano-indentation을 이용하여 박막의 표면경도와 탄성계수를 측정된 결과를 Fig.2에 나타내었다. CrN박막의 경우 표면경도가 약 22Gpa를 나타내었고, CrZrN박막의 경우 Zr의 함량이 늘어날수록 표면경도가 증가하여 초기 $X=0.06$ 일 때 표면경도가 약 26Gpa에서 $X=0.25$ 일 때 약 34Gpa로 최대 경도값을 나타내었고 $X=0.34$ 일 때는 32Gpa로 약간 감소하는 경향을 보였다. 탄성계수 역시 미세경도와 유사한 형태로 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

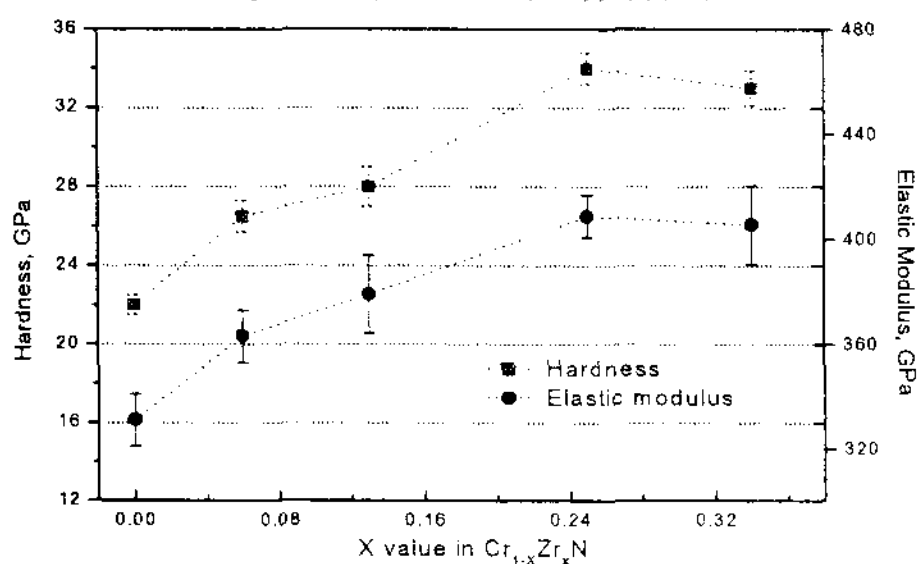


Fig.2 Hardness & elastic modulus of CrN & CrZrN films as a function of Zr contents

AFM 분석결과 Zr함량이 증가할수록 박막의 표면조도가 초기 CrN박막 ($X=0$)일 때 5.19nm에서 CrZrN박막 ($X=0.34$)일 때 0.82nm로 감소하는 경향을 보였다. 이 박막들에 대해 Ball-on-disk type의 마모실험 결과 마찰계수 값은 박막의

표면조도가 낮을수록 마찰계수 또한 낮게 측정되는 것을 확인할 수 있었다.

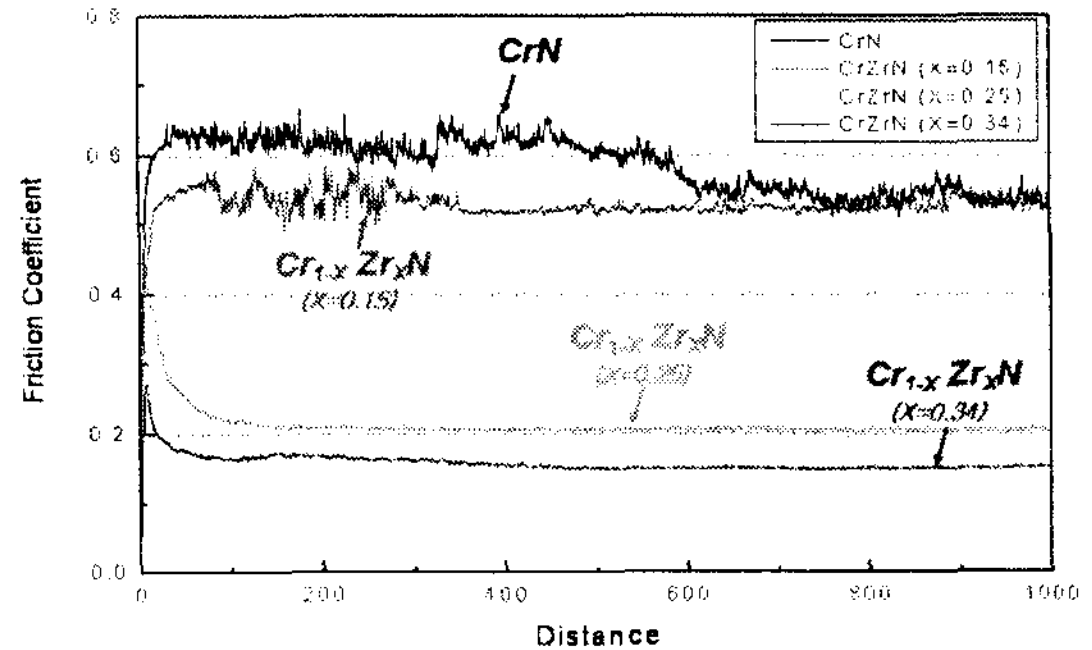
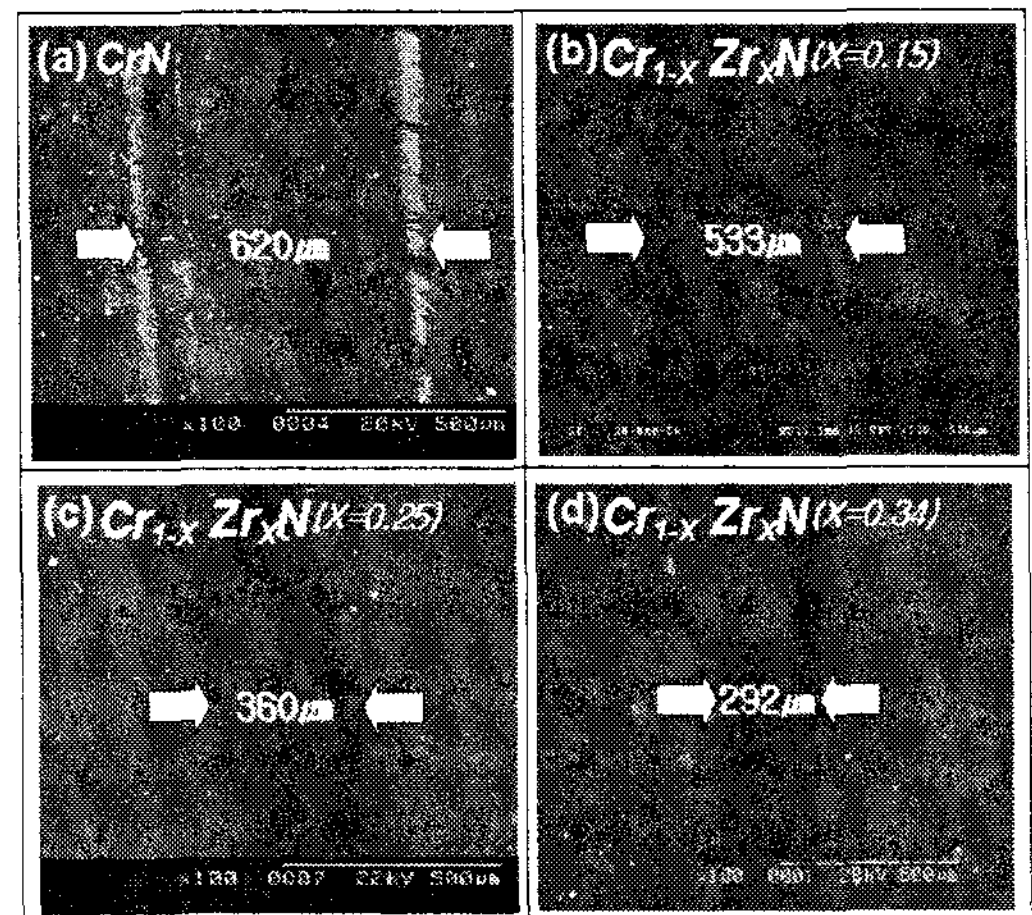


Fig.3 Friction coefficient of CrN and CrZrN films

SEM을 통하여 마모트랙을 분석한 결과를 Fig.4에 나타내었다. Zr함량이 높을수록 마모트랙의 폭도 좁게 나타났다. 상온에서의 Ball-on-disk type의 마모실험 결과 코팅박막의 표면조도 값이 줄어들수록 박막의 마찰계수와 마모트랙의 폭 또한 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면조도의 값이 클수록 Al_2O_3 마모볼과 접촉하는 면적이 더 커지기 때문으로 사료되어진다. 마모실험 후 각 박막에 대한 마모량을 측정하였으나 CrN, CrZrN박막 모두 박막의 마모는 거의 되지 않은 것으로 나타났다.



SEM micrographs of wear tracks (a) CrN film ($X=0$), (b) CrZrN film ($X=0.15$), (c) CrZrN film ($X=0.25$) and (d) CrZrN film ($X=0.34$)

습도제어 하에서의 마모실험 결과 역시 Ball-on-disk type의 마모실험의 결과와 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 습도 0%에서는 박막의 마찰계수 값이 약간 높게 나타내는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

- [1] B. Navinsek, P. Panjan, I.Milosev, Surface and Coating Technology 97 (1997) 182-191
- [2] GwangSeok Kim, BomSok Kim, SangYul Lee and Junhee Hahn, Surface and Coating Technology 200 (2005) 1669-1675
- [3] Se Jun Park, Jong-Kuk Kim, Kwang-Ryeol Lee, Dae-Hong Ko, Diamond and Related Materials 12 (2003) 1517-1523
- [4] 복합표면처리된 CrN박막의 밀착력에 미치는 스퍼터링 효과에 관한 연구, 김명근, 김은영, 김정택, 이상윤, 한국표면공학회 제 39권 제 1호 2006년 2월