하이브리드시스템을이용한CrMoC_xN_{1-x}박막의제조와기계적물성의변화 SYNTHESIS AND MECHANICAL PROPERTIES OF CrMoC_xN_{1-x} COATINGS DEPOSITED BY HYBRID COATING SYSTE

윤준서, 김광호 부산대학교 재료공학과

초 록: 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 CrMoC_xN_{1-x} 박막을 AISI D2와 실리콘 웨이퍼 모재 위에 증착하였다. 박막 내 탄소 함량은 CH4/(CH4+N2) 가스 유량 증가에 비례하여 증가했다. 탄 소 함량이 0.33일 때 44GPa의 최대강도 및 -4.4GPa의 잔 류응력을 나타내었다. CrMoN 박막의 평균 마찰계수는 0.42이지만, 탄소함량을 증가함에 따라 0.31까지 감소 하였다. 이것은 박막 표면과 스틸볼 사이에서 탄소가 풍부한 층이 형성되어 일종의 고체윤활제 역할을 했기 때문이다. 박막의 미세조직은 X-ray diffraction, microscopy, 그리고 X-ray Scanning electron photoelectron spectroscopy를 이용하여 분석하였다.

1. 서 론

3성분계 CrMoN 박막은 CrN 박막과 MoN 박막의 장점을 모두 갖추고 있다 즉 34GPa의 경도와 CrN 박막보다 낮은 마찰계수를 지니고 있다이것은 자 기윤활층으로 알려져 있는MoO₃의 형성으로 설명되 어진다.¹ CrCN 박막은 CrN 박막보다 높은 경도와 마모 특성 때문에 다양한 공구와 다이 분야에서 넓 게 연구되어 왔다 CrCN 박막의 경도는 탄소 원자 에 의한 고용경화에 의해 결정된다 하지만 CrMoN 박막에 탄소를 첨가할 경우 어떤 일이 일어날 것인 가? 이 논문에서는 CrMoC_xN_{1-x}의 조성에 따른 박막 내 미세조직 및 기계적 특성 변화를 체계적으로 조 사하였다.

2.1 실험방법

2. 본 론

CrMoC_xN_{1-x} 박막은 모재와 실리콘 위에 Ar/N₂/CH₄ 기체 분위기 하에서 AIP(Arc Ion Plating)방법과 마그네 트론 스퍼터링 (DC magnetron sputtering)방법을 결합시 킨 하이브리드 코팅 시스템으로 증착되었다. Cr Arc cathode gun과 Mo DC sputter gun은 서로 마주보고 있으 며, 이 사이에 회전이 가능한 수직시편 지지대를 설치 하였다. 각각의 기판은 20분간 아세톤 및 알코올로 초 음파 세정시켰으며, 증착 전 다시 bias -600V로 32 Pa의 Ar 분위기에서 1분간 이온 세정을 시행하여 코팅막 형 성을 위한 시편들을 전처리하였다. 스퍼터링 효율을 높이기 위하여 Ar(99,999%) 가스를 스퍼터 타켓 흘 더 주위로 주입했으며 반응성 가스인 N₂(99,999%) 는 시편홀더 부근으로 주입하였다 증착조건은 표 1 에 나타내었다.

표 1. CrMoC _x N _{1-x} 박막으	의 증착 조건
Base pressure	6.67 × 10 ⁻² Pa
Working pressure	1.33 × 10 ⁻¹ Pa
CH ₄ /(CH ₄ +N ₂) gas ratio	0 ~ 1
Arc current (Cr)	55A
Sputter current (Mo)	1.2A
Substrate temperature	300 °C
Typical coating thickness	~2um

2.2 결과 및 고찰



그림 1. 다양한 탄소함량에 따른CrMoC_xN_{1-x}의 회절 패턴

그림 1은 다양한 조성을 지닌 CrMoC_xN_{1-x} 박막의 X선 회절 패턴을 나타나고 있다. 모든 박막의 회절 패턴은 (111), (200), (220) 배향성을 보이고 있다. 이러한 배향 성은 (Cr, Mo)N 박막과 일치하며,¹ 회절 피크는 탄소함 량 증가에 따라 점진적으로 저각으로 이동했다. 이러 한 피크의 이동은 (Cr, Mo)N 결정 격자 속으로 탄소가 고용되는 현상과³ 박막과 기판 사이의 열팽창계수 차이 로 인한 잔류응력 증가로 설명되어진다.⁴





그림 2. CrMoC_xN_{1-x}의 (a) C 1s와 (b) N 1s XPS 스 펙트럼

우리는 CrMoC_xN_{1-x} 박막 내의 Cr, Mo, C, 그리고 N의 결 합 상태를 분석하기 위해 XPS 분석을 하였다. 그림 2(a) 는 박막 내 탄소농도에 따른 C 1s의 결합 에너지를 나타 나고 있다. 피크의 강도는 탄소 함량이 증가함에 따라 점진적으로 증가한다. 282.6-282.8eV에서 Cr과 Mo의 탄 소와 결합을 의미하는 피크가 발견되었다.^{2.5} 게다가 탄 소 간의 화학적 결합을 나타내는 284.1eV 피크가 나타 났으며, 이는 CrMoC_xN_{1-x} 막 내에 탄소가 비정질 상으 로 존재한다는 것을 의미한다. 그림 6(b)는 N 1s 피크를 나타내며, 397.2 와 394.6eV의 피크는 각각 x-Mo2N 와 Mo 3p 3/2를 나타낸다. 탄소 함량의 감소에 따라 피크의 강도는 감소하지만 피크의 이동은 발견되지 않았다.



그림 3. 탄소 함량에 따른 CrMoC_xN_{1-x} 박막의 미세경도 및 잔류응력 변화

그림 3은 탄소 함량에 따른 CrMoC_xN_{1-x} 박막의 미세경 도와 잔류응력 변화를 나타내고 있다. CrMoC_xN_{1-x} 박막 은 CrMoN의 경도인 34GPa보다 높으며, 탄소함량이 0.33일 때, 44GPa의 최대 경도와 -4.4GPa의 잔류응력을 나타내었다. 탄소함량이 0.33보다 높을 경우에는 점차 미세경도가 감소하였다.



그림 4. (a) (Cr,Mo)N, (b) CrMoC_{0.33}N_{0.67}, (c)CrMoC_{0.63}N_{0.37},

(d) (CrMo)C 샘플의 마찰부 SEM 이미지

그림 4에서는 10000 사이클의 볼 마찰테스트 후 (Cr,Mo)N, CrMoC_{0.33}N_{0.67}, CrMoC_{0.63}N_{0.37}, 그리고 (CrMo)C 샘플의 표면 마찰부 형상을 SEM 이미지로 나 타내었다. 탄소함량이 증가함에 따라 마찰부 표면은 보 다 부드러워지고, 마찰부 깊이는 점차 얕아졌다. 이것 은 볼과 샘플 표면 사이에 탄소가 풍부한 층이 형성되 었기 때문이다.

3. 결 론

AIP(Arc Ion Plating)방법과 마그네트론 스퍼터링 (DC magnetron sputtering)방법을 결합시킨 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 4성분계 CrMoC_xN_{1-x} 박막을 증착시 켰다. CrMoC_xN_{1-x} 박막은 CrMoN과 CrMoC의 특징을 모두 가지고 있음이 밝혀졌으며, 이는 탄소 원자가 결 정 격자 내 질소 원자를 대체하기 때문이다. CrMoC_xN_{1-x} 박막은 탄소함량이 0.33일 때 최대강도인 44GPa를 나 타내었다. 이러한 경도값은 잔류응력과 관계가 있으며, 결합특성 및 결함 메카니즘에 의한 경화로 설명되어질 수 있다. CrMoC_xN_{1-x} 박막의 평균 마찰계수는 탄소 함 량이 증가할수록 큰 폭으로 낮아졌다.

감사의 글

본 연구는 과학재단과 과학기술부 국가핵심연구 센터 NCRC 프로그램(R15-2006-022-01002-0)의 지원 으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

[1] Kwang Ho Kim, Eun Young Choi, Seung Gyun Hong, Bong Gyu Park, Jae Hong Yoon, Jeong Hae Yong, "Syntheses and mechanical properties of Cr–Mo–N coatings by a hybrid coating system", Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issue 7, Pages 4068-4072, 2006

[2] Miha ekada, Marijan Maek, Darja Kek Merl, Peter Panjan, "Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar---C₂H₂---N₂ plasma", Thin Solid Films, Volume 433, Issues 1-2, Pages 174-179, 2003

[3] Eun Young Choi, Myung Chang Kang, Dong Hee Kwon, Dong Woo Shin, Kwang Ho Kim, "Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN, Cr–C–N and Cr–Mo–N coatings", Journal of Materials Processing Technology, Volumes 187-188, Pages 566-570, 2007

[4] L. Karlsson, L. Hultman, M. P. Johansson, J. -E. Sundgren, H. Ljungcrantz, "Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated $\text{TiC}_x N_{1-x}$ ($0 \le x \le 1$) films", Surface and Coatings Technology, Volume 126, Issue 1, 3, Pages 1-14, 2000