

## TiCN 및 TiN/TiCN 박막의 구조와 피로거동

백창현 · 홍주화 · 위명용 · 감희재\*  
충북대학교 공과대학 재료공학과  
\*자연과학대학 물리학과

### Structure & Fatigue Behavior of TiCN and TiN/TiCN Thin Films

C. H. Baeg, J. W. Hong, M.Y. Wey and H. J. Kang\*

Dept. of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Korea 361-763  
\*Dept. of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, Korea 361-763

**Abstract** Microstructure, mechanical and fatigue behaviors of TiCN and TiN/TiCN thin films, deposited on quenched and tempered STD61 tool steel, were investigated by using XRD, XPS, hardness, adhesion and fatigue tests. The TiCN thin film is grown along the (100), (111) orientation, whereas the TiN/TiCN thin film is grown along the (111) orientation. The preferred orientation of TiN/TiCN thin film strongly depends on the TiN buffer layer whose orientation is (111), as is well-known. The TiN/TiCN thin film showed the higher adhesion compared with TiCN single layer because the TiN buffer layer, having good toughness, reduces the effects of the lower hardness of substrate. In the high cycle tension-tension fatigue test, the fatigue life of the TiCN and the TiN/TiCN coated steel increased approximately two to four times and five to nine times respectively compared with uncoated specimens. The TiN buffer layer in multilayer thin films plays an important role in reducing residual stress and fatigue crack initiation, and then in restraining the fatigue propagation.

(Received June 24, 2000)

**Key words:** Adhesion, Fatigue life, Preferred orientation, Single-layer thin film, Multi-layer thin film

## 1. 서 론

각종 절삭공구, 금형부품 등의 수명향상을 위해서 표면경화처리 또는 경질 박막 코팅을 사용하는 방법이 널리 이용되어지고 있다. 특히, 근래에는 재료표면에 여러 가지 종류의 경질 박막을 증착시켜서 내구성을 증진시키는 방법이 활발히 연구되어지고 있다[1,2]. 기존의 TiN에 관련된 연구뿐만 아니라, TiCN, CrN, TiAlN 등, 공구재의 수명향상을 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 특히, 내마모성이 요구되어지는 분야에서는 TiN박막보다 더 우수한 내마모성을 갖는 것으로 알려진 TiCN 박막이 많이 이용되고 있다. 그러나, TiN 박막에 대해서는 여러 연구자[3-5]들에 의하여 TiN박막의 구조 및 기계적성질에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔지만, TiCN 박막에 대해서는 TiN과 달리 매개변수의 복잡성 등의 이유로 인하여 그동안 많은 연구가 진행되지 못하여왔고, 최근에 들어서야 TiCN 박막에 대한 연구가 점차 활성화 되고 있다[6,7]. 또한, 다층박막에 대한 연구[8-10]도 나노테크놀러지 기술의 진보에 따라 활발히 진

행되고 있다. 이처럼 박막에 대한 연구가 많이 이루어지고 있지만, 대부분이 내식성 및 내마모성등에 집중되어 있을뿐이며, 장시간 가혹한 조건하에서 반복적인 작업으로 인해 발생되기 쉬운 피로현상에 대한 연구[11]는 매우 저조한 실정이다.

본 연구에서는 TiCN 및 TiN/TiCN 박막을 제조하여 박막의 화학적 결합상태와 구조를 알아보고, 박막의 종류에 따른 기계적 성질, 특히 피로특성에 대하여 알아 보았다. 피로특성은 각각의 박막에 대하여 하중조건에 따른 변화를 조사하였으며, 이를 통하여 경질 박막 코팅 재료의 피로수명에 대한 기초자료를 얻는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 기판제작

본 실험에 사용한 모재는 열간금형 공구강으로 널리 이용되고 있는 STD61강으로서 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of STD61 Steels

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

STD61 시편은 1015°C에서 1시간 동안 균질화처리 후 공냉하고, 이어서 540°C에서 2시간동안 템퍼링 처리하여 모재의 경도를 Hv 580 (HRC 54)으로 하였다. 이렇게 처리된 시편을 다이아몬드 연마제 1 $\mu$ m까지 표면을 연마하고, 표면의 불순물 제거를 위하여 알콜과 아세톤용액에서 약 15분간 초음파 세정후 증착하였다.

본 실험에 이용한 시험편의 형상은 밀착력 시험 및 구조분석을 위하여 직경 20 mm 디스크형태, 피로시험을 위하여 ASTM 규격에 따라 길이 50 mm, 두께 2 mm, gage length 15 mm, 폭 4 mm의 sub-size 형태를 갖는 판상시험편으로 제작하였다.

## 2.2. 박막증착

본 실험에서는 AIP(Arc Ion Plating)법을 이용하여 TiCN 및 TiN/TiCN 박막을 제조하였다.

박막 증착전에 약 250W의 전력으로 15분간 sputter-etching을 실시하였다. 증착전의 초기 진공도는  $5 \times 10^{-6}$  torr, 증착시 진공도는  $1.5 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-3}$  torr, bias전압은 -150 V를 유지하였다. 증착시간은 약 90분 동안 수행하였으며, 타겟(99.99% Ti, 2in.)과 시편과의 거리는 80mm, 기판의 온도는 약 400°C로 고정하였다. 증착에 이용한 반응가스는 99.999%의 N<sub>2</sub> 가스와 99.95%의 CH<sub>4</sub> 가스를 사용하였다.

## 2.3. 구조분석

박막 표면의 구성원자의 화학적 결합상태에 관한 정보를 얻기 위하여 XPS (VG-ESCALab 210)를 이용하였다.

박막의 우선성장방위에 대한 조사는 GXRD (Scin. Tag. DMS-200)를 이용하였으며, 측정시 2 $\theta$ 는 20°~110°범위, 전압 및 전류는 50KV, 150mA로 고정하였다. 이때, 주사속도는 5°/min로 하여 회절분석하였다.

박막의 성장단면 형상은 시료를 액체질소중에서 파단 후, 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

## 2.4. 기계적성질

### (1) 경도

박막의 경도는 Matsuzawa사의 MXT-70을 이용하여

압입하중 25 gf, 부하시간 15초의 조건하에서 실시하였다. 측정은 5회를 실시하여 최고·최하값은 제외시켜 나머지 값을 평균값으로 나타내었다.

### (2) 밀착력

박막층의 밀착력 측정은 scratch tester (Revetest, CSEM)를 이용하였다. 이 장치는 Rockwell "C" type의 stylus를 10 mm/min의 속도로 이동시키면서 0~100N까지 하중을 연속적으로 증가시켜 박막의 마찰계수와 박막 균열시 발생하는 음향신호를 측정하게 된다. 박막이 최초로 파괴되는 지점을 임계하중(Lc)이라 하는데, 정확한 임계하중(Lc)값을 측정하기 위하여 광학현미경을 이용하여 스크래치 트랙의 흔적을 비교 측정하였다.

### (3) 피로시험

피로시험에서는 비코팅용과 TiCN 및 TiN/TiCN 코팅용을 각각 6개씩 제작하여 시험편의 표면을 다이아몬드 연마제 1 $\mu$ m까지 연마하였고, 코팅용 시험편은 증착전 스퍼터 에칭을 15분간 실시하였다. 피로시험은 만능시험기(Shimadzu사, 2HF-2D10-20L)를 이용하여 주파수는 15Hz, 인장-인장의 사인파형 축하중 제어방식으로 상온에서 실시하였다. 또한, 피로실험에 의해 형성된 시편 표면의 박막균열 유형은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 박막의 구조

#### 3.1.1. XPS 분석

Fig. 1은 XPS를 이용하여 분석한 TiCN 박막표면에서의 Ti2p의 스펙트럼을 보여주고 있다. 본 TiCN 박막은 오염된 탄소와 산소를 제거하기 위하여 Ar<sup>+</sup> 이온건을 사용하여 박막의 표면을 충분히 스퍼터링 한 후에 얻어진 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 459.0 eV 근처에 Ti 산화물 피크는 보이지 않고 있으며, Ti2p 3/2의 결합에너지가 454.9 eV를 나타내고 있다. 이것은

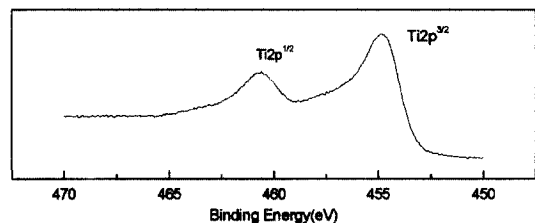


Fig. 1. Ti2p XPS spectrum of TiCN thin films.

순수한 Ti2p3/2의 454.1 eV[12]에 비하여 높은 결합에너지쪽으로 0.8 eV 만큼 움직인 것으로써 탄소 및 질소의 첨가로 인하여 TiCN 박막을 형성함으로써 피크가 이동된 것으로 판단된다.

이러한 TiCN의 형성은 그림 2에서도 또한 잘 보여주고 있다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 위와 같은 조건에서의 N1s 피크 및 C1s 피크의 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 N1s 피크의 결합에너지는 396.9 eV로써 순수한 질소의 398.1 eV[12]에 비해 1.0 eV 정도 작은 결합에너지 방향으로 움직였으며, 또한 C1s의 경우에는 283.0 eV 근처에 하나의 새로운 피크가 형성됨을 볼 수 있다. 이러한 작은 에너지 방향에서의 새로운 피크의 형성은 C가 Ti와 결합하고 있음을 의미

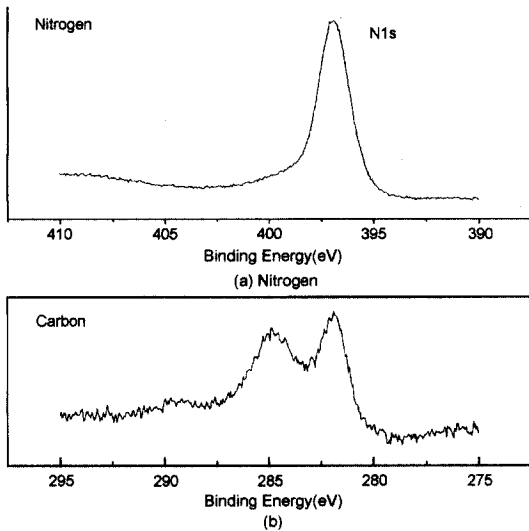


Fig. 2. Nitrogen and Carbon Xps spectrum of TiCN thin films.

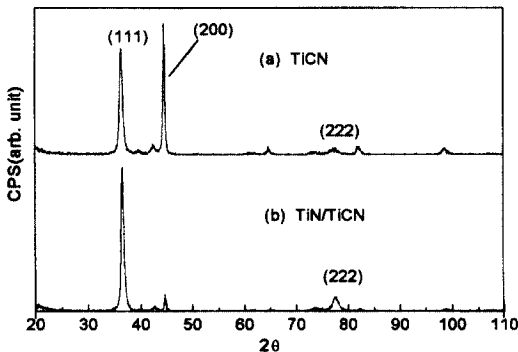


Fig. 3. XRD peak of TiCN and TiN/TiCN thin films.

하며, TiCN이 형성되었음을 말해주고 있다.

또한, 이러한 경향은 TiN/TiCN 다층박막 표면의 TiCN 박막에서도 동일한 경향을 보여주었다.

### 3.1.2. XRD 분석

Fig. 3은 TiCN 및 TiN/TiCN 박막의 XRD 피크이다. (a)는 TiCN박막의 XRD 피크로서 (111) 및 (200) 피크가 거의 비슷한 크기로 나타나고 있으나, (200)의 피크가 (111)의 것보다 다소 더 크게 나타났다. 이러한 결과는 J.M.Schneider 등[13]과 Baeg 등[7]이 TiCN 박막의 우선방위는 탄소농도가 증가함에 따라 결정격자가 TiN 구조에서 TiC 구조로 점차 변화해감에 따라 (200) 방위의 피크가 점차 우세하게 나타난다고 보고된 사실과 잘 일치한다.

(b)는 TiN/TiCN박막의 XRD 피크로서 (a)에 비하여 (200) 방위의 피크가 크게 감소되었고, (111) 방위가 더 성장되었다. 일반적으로 이와같은 박막의 우선성장방위는 표면에너지와 변형에너지의 전체 에너지를 최소화시키는 면에 의해 결정되며[14], 또 PVD로 제조된 TiN 박막의 우선성장방위는 (111) 방위로 알려져 있다. 지금 (b)의 경우는 기판위에 TiN 박막을 우선 성장시킨 후, 그 표면위에 다시 TiCN박막을 성장시킨 경우로서, 표면의 TiCN 박막은 처음의 TiN 박막의 우선성장 방향에 크게 영향을 받으면서 성장한 결과, TiCN 단일 박막인 경우의 (111), (200) 우선방위보다는 오히려 TiN 박막의 (111) 우선성장방위로 성장하였다고 사료된다.

### 3.2. 조직

Fig. 4와 5는 TiCN과 TiN/TiCN 박막의 파단면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다. Fig. 4의 TiCN박막은 명확하고 평활한 형태의 주상정구조로서

Fig. 4. Cross-sectional SEM image of TiCN thin film.

Fig. 5. SEM image of TiN/TiCN thin films.

Thornton의 model[15]에 따르면, 박막성장의 초기부위는 Zone T형구조를 보여주지만, 차츰 성장해가면서 zone T→2로 변화해가는 천이구조 형태를 나타내었다. 반면에, Fig. 5의 TiN/TiCN 박막은 TiCN박막이 미세한 TiN 구조위에서 성장되어 TiCN 단층박막에 비하여 미세한 구조를 나타내었다. 이러한 결과는 여러 연구보고[16]에서 밝혀진 바와 같이 중간층을 갖는 다층박막의 경우 중간층의 성장방위에 큰 영향을 받으면서 성장한다고한 사실과 유사하며, 이러한 유형은 본 실험에서 연구한 TiCN의 (111), (200) 우선방위가 TiN/TiCN 박막에서 (111) 우선방위로 나타난 XRD 측정결과와도 잘 대비된다고 생각된다.

### 3.3. 경도

본 실험에서 제조한 TiCN 및 TiN/TiCN박막의 경도값을 측정한 결과와 문헌상[17]에 나타난 TiN의 경도값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. TiCN의 경도값은 약 Hv 2250, TiN/TiCN 다층박막의 경도값은 약 Hv 3375 정도로서 TiN의 경도값보다 높은 값을 보여주었다. 이처럼 다층박막의 경도값이 높은 것은 다층박막에 존재하는 중간층, 즉 TiN박막이 압흔 침투 저항을 높여

Table 2. Micro-hardness values of TiN, TiCN and TiN/TiCN thin films

| Thin films | Hardness (Hv) 25grf. |
|------------|----------------------|
| TiN [17]   | 1800                 |
| TiCN       | 2250                 |
| TiN/TiCN   | 3375                 |

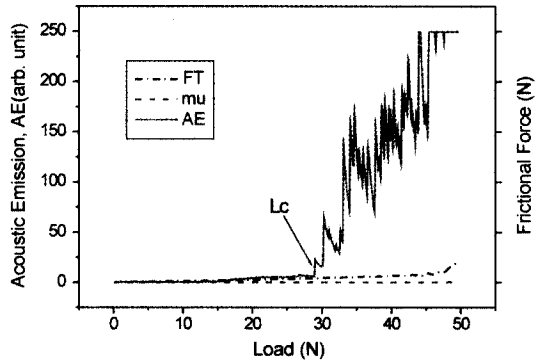


Fig. 6. Acoustic emission and frictional force signals in scratch testing of TiCN thin films.

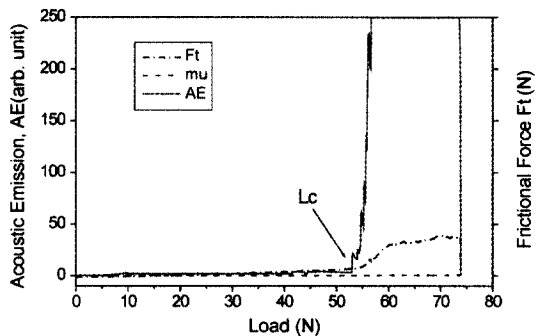


Fig. 7. Acoustic emission and Frictional force signals in scratch testing of TiN/TiCN thin films.

주고 경도값이 낮은 모재의 영향을 최소화 시켜주기 때문이라고 판단된다.

### 3.4. 밀착력

Fig. 6은 TiCN 박막의 스크래치 시험결과로서 박막의 파단이 시작되는 임계하중(Lc)은 약 29N으로 측정되었다.

Fig. 7은 TiN/TiCN 박막 시험의 스크래치 시험결과로 임계하중이 약 53N정도로 TiCN 단층박막에 비하여 약 24N정도 증가하였다. 이러한 실험결과는 FRamose[18]등이 중간층이 있는 다층박막이 단일 박막에 비하여 2~5배의 밀착력의 증가를 가져왔다는 연구결과와 유사한 것으로서, 단층박막에 비하여 다층박막이 높은 밀착력을 갖는 이유는 스크래치 시험시 박막에 작용하는 응력에 대한 중간층의 완충작용이 작용하기 때문으로 판단되며, 특히, 중간층의 인성이 크면 클수록 박막에 가해지는 응력에 대한 완충작용은 훨씬 더 효과적으로 작용하기 때문에 결과적으로 더 큰 밀착력의 증

Table 3. Average number of cycles to failure

| Applied Stress | Coatings | uncoated specimen | TiCN   | TiN/TiCN |
|----------------|----------|-------------------|--------|----------|
| 490 MPa        |          | 119808            | 445405 | 934560   |
| 613 MPa        |          | 93058             | 238643 | 539493   |

가로서 나타난다고 판단된다.

### 3.5. 피로거동

Table 3은 TiCN 및 TiN/TiCN 박막에 대하여 490 MPa, 613 MPa의 응력으로 피로시험을 실시하여 얻어진 데이터의 평균값을 나타낸 것이다.

490 MPa의 응력하에서, 비코팅재의 피로수명은 12만 사이클, 단층박막을 증착시킨 시편은 44만 사이클, 다층 박막 증착시는 93만 사이클이 넘는 피로수명을 나타내었다. 또한, 613 MPa의 응력하에서도 박막재료의 피로수명은 비코팅재에 비하여 뚜렷한 수명향상을 나타내었다.

일반적으로 철강재료의 high cycle fatigue 시의 피로수명은 인장강도에 비례하며, 피로한도는 인장강도의 약 1/2로서 알려져 있다. 표면에 박막을 증착시킨 경우 피로수명은 박막의 두께, 모재의 항복강도, 계면 잔류 응력, 계면 접합력등과 같은 변수들이 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[19].

박막의 피로에 대해서, Y.L.Su[20]등은 인장-압축응력 시험기를 이용하여 수행한 연구에서 비코팅재에 비하여 증착시킨 시편이 훨씬 더 우수한 피로강도를 나타내었으며, 코팅층 두께 3  $\mu\text{m}$ 일때가 가장 높은 피로강도를 나타낸다고 하였다. 또한, Murakami 등[21]은 박막의 피로수명은 박막 두께가 2~6  $\mu\text{m}$ 범위내에서 두께에 비례한다고 하였다. 이들의 연구결과와 비교하여볼 때, 본 실험에서의 코팅박막의 두께는 약 2.5  $\mu\text{m}$ 내외로서 일정하므로 박막두께의 차이에 따른 영향은 거의 전무하다고 판단되며, 또한 모재는 동일한 강종을 선택함으로써 모재의 항복강도에 따른 변화도 전무하다고 판단된다.

다층박막에 대하여, Schlund 등[22]은 박막간 계면에서 응력의 세기 감소를 유발하여 균열을 분산시켜줌으로써 모재로의 균열의 전파를 방해하는 역할을 하며, PVD법으로 증착된 박막에 형성되는 압축응력은 균열의 생성과 모재로의 균열전파를 방해하고, 이러한 작용이 박막재료의 피로거동을 향상시켜준다고 하였다. 또한, Filiaggi 등[23]은 박막의 피로균열은 박막/모재간의 계면접합력이 약할 경우는 박막/모재간 계면으로 급속히

균열이 성장하여 재료의 급격한 파단을 초래하지만, 계면접합력이 클 경우는 계면부위에서 균열의 분산이 이루어질 뿐만 아니라 균열의 성장이 크게 억제된다고 하였다.

본 연구에서 제작한 박막재료의 피로시험 결과, 약 37N의 임계하중값을 갖는 TiCN 박막에 비하여 약 53N의 TiN/TiCN 박막의 피로수명이 크게 증가한 것은 단일 박막에 비하여 계면접합력이 훨씬 더 우수할 뿐만 아니라 중간층의 존재가 피로균열의 전파와 성장을 억제하는데 큰 기여를 하였기 때문이라고 판단된다.

또한, TiCN 및 TiN/TiCN 박막의 피로거동은 PVD 증착시 박막에 형성된 압축잔류응력과 박막증착에 인한 모재 표면의 미소 결함 감소 등에 의해서 비코팅재에 비하여 피로수명이 크게 향상된 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 TiCN 및 TiN/TiCN 박막을 AIP 증착법을 이용하여 STD61 열간금형강 표면위에 증착하여 박막의 경도, 스크래치시험, 피로거동에 대하여 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TiCN박막은 (111), (200) 방위에 우선하여 성장하지만, TiN/TiCN 박막은 중간층인 TiN박막의 (111) 우선성장방위에 의존하여 성장한다.
2. 다층박막에서 중간층의 존재는 압흔침투저항을 높여주며, 경도값이 비교적 낮은 모재의 영향을 감소시켜 준다.
3. 다층박막은 단일박막에 비하여 인성이 좋은 중간층의 존재로 인하여 전단하중에 대하여 큰 완충작용을 가짐으로서 보다 높은 밀착력을 나타낸다.
4. TiN/TiCN박막은 TiCN 박막보다 높은 계면접합력과 경도, 또한 TiN/TiCN박막의 중간층으로 작용하는 TiN 박막이 피로균열의 성장을 방해하여 피로수명 향상에 크게 기여한다.
5. 박막의 피로시험 결과, 단층박막은 코팅하지 않은 시험편에 비하여 약 2~4배, 다층박막의 피로수명은 약 5~9배이상 향상되었다.

## 참고문헌

1. D.Dowson; *Wear*, 1985, 103, p.189
2. H.E.Hintermann; *Wear*, 1984, 100, p.381
3. O.R.Shojaei, A.Karimi; *Thin Solid Films*, 332, (1998), pp. 202-208
4. J.Pelleg, L. Z .Zerin and S.Lungo; *Thin Solid Films*, 197 (1991), p.117
5. J. Y. Won, J.H.Kim, H. J. Kang, C. H. Baeg, S. Y. Park, J. W. Hong, M.Y.Wey; *Journal of the Kor. Vac. Soc., Proceeding of The 4th Korea-China Sym., Vol.6, No. S1, Oct. (1997), pp.154~159.*
6. S. M nsterer, K. Kholhof ; *Surf. Coat. Tech.*, 74, 75 (1995), pp. 642-647
7. 백창현, 박상렬, 홍주화, 위명용, 강희재; *한국열처리공학회지*, Vol.13, No.2, (2000), pp. 91~97.
8. Y. L. Su, S. H. Yao, C. S. Wei, W. H. Kao, C. T. Wu; *Thin Solid Films*, 338, (1999), pp.177~182.
9. L. Swadzba, A. Maciejny, B. Formanek, P. Liberski, P. Podolski, B. Mendala, H. Gabriel, A. Poznanska; *Surf. Coat. Tech.*, 78, (1996), pp.137~143.
10. K. Höck, G. Leonhardt, B. B cken, H. J. Spies, B. Larisch; *Surf. Coat. Tech.*, 74-75, (1995), pp. 339~344.
11. E. Lugscheider, G. Krämer, C. Barimani, H. Zimmermann; *Surf. Coat. Tech.*, 74-75, (1995), pp. 497~502.
12. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben; "Handbook of XPS", Physical Elec. Inc., 1995.
13. J. M. Schneider, A. Voevodin, C. Reholz, A. Matthews, J. H. C. Hogg, D. B. Lewis; *Surf. Coat. Tech.*, 74-75, (1995), pp. 312~319.
14. J. Pelleg, L. Z. Zerin and S. Lungo; *Thin Solid Films*, 197 (1991), p.117.
15. J. A. Thornton; *Thin Solid Films*, 171 (1989), p.5
16. K. T. Rie, A. Gebauer, J. Wohle, H. K. Tonshoff, C. Blawit; *Surface and coatings Tech.*, 74-75, (1995), pp. 375~381.
17. C. Feldman, F. Ordway and J. Bernstein ; *J. Vac. Sci. Tech.*, A8(1), (1990), pp. 117~122.
18. F.Ramose and M.T.Vieira : "Adhesion improvement of RF-sputtered alumina coating as determined by the scratch test", *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, (1995), pp. 115~126.
19. "초경질 BN박막 합성기술개발", *과학기술처*, 1995,
20. Y. L. Su, S. H. Yao, C. S. Wei, W. H. Kao, C. T. Wu; *Journal of Mats. proc. Tech.*, 87, (1999), pp. 82~89.
21. R. Murakami, T. Akazawa, T. Yang, M. Katsumura : "Advance in electronic packaging", *Am. Soc. Mech. Eng.*, 2(1992), 655.
22. P. Schlund, P. Kindermann, R. Schulte, H. G. Sockel, U.Schleinkofer, K.G rting, W.Heinrich; *Inter. Jour. of Refr. Metals & Hard Mats.*, 17, (1999), pp. 179~185.
23. Mark J. Filiaggi, Robert M. Pilliar, and David Abdulla ; *Journal of Bio. mat. Res.(Applied Biomaterials)*, Vol. 33, (1996), pp. 239~256.