

이온빔 스퍼터링에 의해 제조된 (Ti,Al)N 박막의 미세구조 및 기계적 특성

오영교 · 백창현 · 홍주화 · 위명용 · 강희재*

충북대학교 공과대학 재료공학과

충북대학교 자연과학대학 물리학과*

Microstructure and Mechanical Properties of (Ti,Al)N Films Deposited by Ion Beam Sputtering

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

Department of Materials Engineering, Department of Physics*

Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Abstract Microstructure and mechanical properties of $(Ti_{1-x}Al_x)N$ films, produced by the the Ion Beam Sputtering(IBM) method, were studied by changing the Ti, Al contents. The compositions of films determined by RBS were $(Ti_{0.75}Al_{0.25})N$, $(Ti_{0.61}Al_{0.39})N$ and $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$, and XPS binding energies of Ti2p, Al2p and N1s shifted to higher energies than those of pure Ti, Al and N, which indicated that nitrides were formed. XRD results indicated that the NaCl structure for $x \leq 0.39$ changed into amorphous structure at $x=0.5$. For films with $x \leq 0.39$, the lattice parameter decreased in proportion to the Al content. Nanoindentation hardness value were above $HV=3300$ at Al content up to $x=0.39$. However, the hardness of films with $x=0.5$ abruptly decreased to $HV=1800$, and this lower hardness values were attributed to different crystal structure. Critical load(Lc) in scratch test showed 23N at $x=0.25$, 22N at $x=0.39$ and 22N at $x=0.5$, which indicated that films with different Al contents showed similar adhesion behavior.

(Received October 16, 2003)

Key words: (Ti1-XAlX)N, IBM, XPS, RBS, Nanoindentation, Scratch test.

1. 서 론

공구용 재료, 비철 성형금형, 자동차 부품재료 등과 같은 일반기계용 부품에 널리 이용되고 있는 코팅재에는 TiN, TiC, Ti(C,N), CrN 및 TiAlN 등이 있다. TiN박막은 높은 경도, 우수한 내마모성, 경제성 등을 갖추고 있으나, 500°C 정도의 낮은 산화개시 온도 때문에 내열재료로서의 한계를 지니고 있다. Knotek 등[1]과 Munz 등[2]에 의해 연구되기 시작된 (Ti,Al)N 박막은 경도[3, 4], 내산화성등[5]이 TiN 박막에 비해 우수하여 고속용 절삭공구에서 TiN박막의 대체 재료로 각광 받고 있다.

(Ti,Al)N 박막은 Al 함량의 변화에 따라 미세구조 및 기계적 특성이 크게 변화하는 것으로 알려져 있다. Hasegawa 등[4]은 NaCl형 구조를 가지는 $X_{Al}=0.6$ 이하의 조성에서는 높은 경도를 유지하다가

wurtzite로 구조가 천이되는 $X_{Al}=0.7$ 이상에서는 경도가 급격히 감소한다고 하였다. Takahashi 등[6]은 $X_{Al} \leq 0.58$ 일 때는 NaCl형의 구조를 가지고, $X_{Al}=0.7$ 부근에서는 중간상 구조를 가지며, $0.83 < X_{Al}$ 에서는 육방정 wurtzite형의 구조로 천이 된다고 하였다. 종합한다면 Al 함량이 증가하면 내산화성은 증가되나, 일정이상의 Al 조성에서는 경도가 급격히 감소되며, 결정구조가 천이되는 Al조성은 어느정도의 차이가 보고되고 있다. 그러므로 증착방법에 따라 높은 경도가 유지되는 Al조성을 규명할 필요가 있다.

본 연구는 이온빔스퍼터링법으로 증착할 경우의 Al 함량 변화에 따른 (Ti,Al)N 박막의 미세 구조 및 기계적 특성변화 규명에 연구목적이 있다. 이온빔 스퍼터링법은 이온빔의 방향, 이온에너지 및 전류밀도의 독립적인 조절이 가능하므로, 박막의 증착률이 넓은 면적에 걸쳐 균일하여 박막 제조시 재현성 및

제어성이 우수하다고 판단되어, 이온빔을 박막제조에 응용하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비 및 박막증착

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

모재를 1020°C에서 1시간 균질화 처리후 공냉처리

Table 1. Chemical composition of STD61

Element	C	Cr	Si	Mo	V	Fe
Wt%	0.40	5.25	1.00	1.25	1.05	bal.

하였고, 540°C에서 2시간동안 템퍼링 처리하여 HRC=54 (HV=580)의 경도값을 얻었다. 열처리를 마친 모재는 1 μm 크기의 다이아몬드 연마제를 이용하여 연마하였다.

(Ti,Al)N 박막은 이온빔스퍼터링법을 이용하여 직경 20 mm 디스크 형태의 기판위에 증착하였다. 전처리를 위하여 2.6×10^{-2} Torr에서 약 300V의 DC 전압을 약 20분간 모재에 가하여 시편을 세정하였고, 타겟은 4.0×10^{-4} Torr에서 30분간 세정하였다. 박막 증착은 1.0×10^{-3} Torr에서 이온건 내부에 방전전압을 가하여 플라즈마를 형성시킨 후 2.0×10^{-4} Torr에서 이온빔 에너지를 가하였고, 이때, 3.0×10^{-4} Torr의 N_2 gas를 주입함으로써 (Ti,Al)N 박막을 기판에 증착시켰다. Ti과 Al의 조성은 Ti 타겟 위에 반경 5 mm Al 디스크 양을 다르게 하여, 표면적비를 변화시켜

조절하였다.

2.2. 상변화 및 미세구조 관찰

RBS를 이용하여 증착된 박막의 조성 및 두께를 측정하였다. XPS를 통해 박막의 화학 결합상태를 알아 보았다. 박막의 우선방위 성장 및 구조변화는 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 GXRDb법으로 전압 및 전류를 50KV, 150 mA로 고정한 후 20~70°까지 측정하였다. 또한, 박막의 표면과 단면형상은 AFM과 SEM을 이용하여 관찰 하였다.

2.3. 기계적 특성 평가

박막자체만의 경도와 깊이에 따른 경도의 변화를 알아보기 위해 Nano-indentation시험을 MTS사의 Model XP를 사용하여 측정하였으며, CSM mode로서 박막의 깊이에 따른 경도변화를 측정하였다. 박막의 밀착력 시험은 Scratch Tester (Revestest, CSEM, Switzerland)를 사용하였으며, 다이아몬드 탐침에 0~80N까지 일정한 속도로 연속적인 하중을 가하였을 때 박막이 최초로 파괴되는 시점을 임계하중(Lc)으로 규정하였다. 그 후 박막의 파괴현상을 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RBS, XPS 및 XRD분석

RBS를 이용하여 측정한 박막의 조성과 두께를 Fig. 1에 나타내었다. 그림(a)는 조성이 $(\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{N}$ 인 막이며 두께는 3 μm 이다. 그림(b)는 조성이

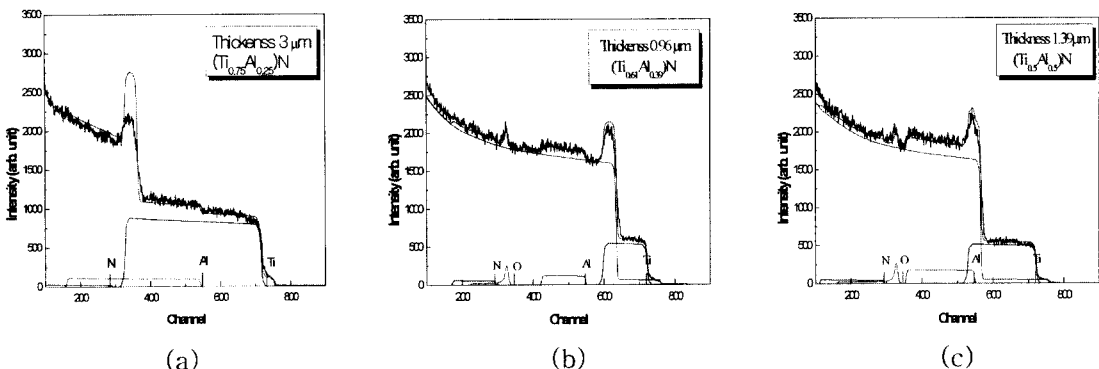


Fig. 1. Compositions and thickness of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ thin films by RBS spectrometer.

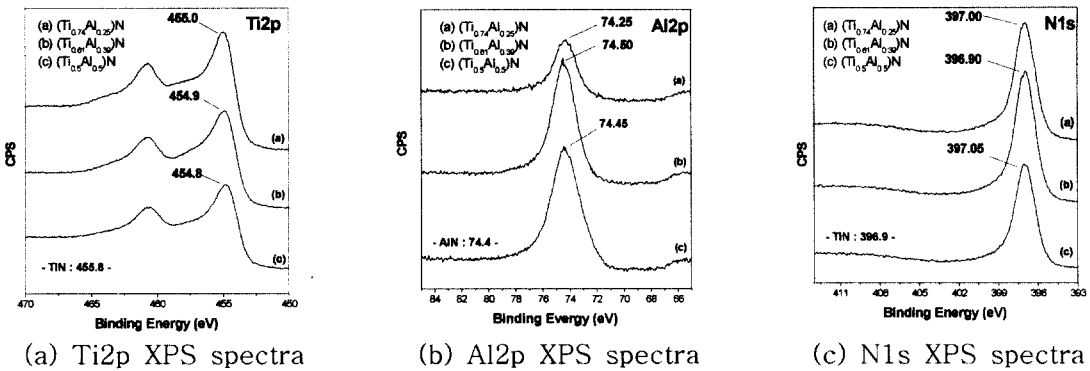


Fig. 2. XPS spectra of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ with composition change.

$(\text{Ti}_{0.61}\text{Al}_{0.39})\text{N}$ 이고 두께는 $0.96 \mu\text{m}$ 인 막이며, 그림(c)는 조성이 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ 에 $1.39 \mu\text{m}$ 였다. Fig.1에서 각각의 조성 모두 Ti, Al 및 N이 코팅층 전반에 걸쳐 고르게 분포된 균질층임을 보이고 있다.

코팅층의 화학결합 상태를 알아보기 위하여 XPS 분석을 하였다. Fig.2는 Ti2p, Al2p, N1s의 스펙트럼을 Al 조성변화에 따라 나타낸 것이다. 그림(a)에서 Ti2p의 결합에너지는 각각 $X_{\text{Al}}=0.25$ 에서 455.0eV , $X_{\text{Al}}=0.39$ 에서 454.9eV , $X_{\text{Al}}=0.5$ 에서 454.8eV 로 Ti의 고유값 454.1eV 와 TiN의 455.8eV 를 고려하였을 때, 순수한 Ti값 보다는 모두 높은 에너지 쪽으로, 또 TiN보다는 다소 낮은 쪽으로 이동하였음을 알 수 있다. 이는 B1-NaCl 구조를 갖는

TiN에 Ti보다 낮은 결합에너지를 갖는 Al이 Ti와 치환 고용되어 나타난 결과라고 판단된다. 그림(b)는 Al2p의 스펙트럼인데, $X_{\text{Al}}=0.25$ 에서 74.25eV , $X_{\text{Al}}=0.39$ 에서 74.50eV , $X_{\text{Al}}=0.5$ 에서 74.45eV 로 Al의 고유값 72.90eV 보다 높은 쪽으로 이동하였다. 이것은 Al이 N과의 결합 때문에 AlN의 문헌값[9]인 74.4eV 쪽으로 이동한 것으로 판단된다. N1s 스펙트럼은 그림(c)에 나타냈는데, $X_{\text{Al}}=0.25$ 에서 397.0eV , $X_{\text{Al}}=0.39$ 에서 396.90eV , $X_{\text{Al}}=0.5$ 에서 397.05eV 로 고유 TiN의 결합에너지가 396.90eV 임을 고려해 볼 때, TiN이 형성되었음을 알 수 있다.

박막의 미세구조를 파악하기 위해 XRD 회절분석을 하였고, 그 결과를 Fig.3에 나타내었다. 그림(a)는 모재인 STD강의 회절선을 나타내고 있다. 그림(b)는 $X_{\text{Al}}=0.25$ 인 박막의 결과인데 모재 회절과 함께, NaCl구조의 $(\text{TiAl})\text{N}$ 의 (111)(200)(220)회절선이 보이고 있다. 그림(c)는 $X_{\text{Al}}=0.39$ 박막의 회절선인데 $X_{\text{Al}}=0.25$ 막과 비교시, (200)우선방위가 강하게 나타나고 있다. Lee[7]와 J.P Palmer[8]는 박막의 증착 속도가 낮고 Al함량이 증가할수록 (111)에서 (200)으로 우선방위가 변화한다고 하였는데, 본 연구의 IBS증착법이 타 증착법과 비교할 때 $43.3 \text{ \AA}/\text{min}$ 정도의 낮은 증착속도를 가진 점을 고려한다면 위 연구자들과 일치되는 결과라고 생각된다.

한편 (111)(200)회절선은 그림(b)와 비교시 그림(c)의 경우가 큰 2θ 각도에 위치하고 있다. 이는 Al함량이 높아질수록 Ti를 원자반경이 작은 Al이 치환함으로써 $(\text{TiAl})\text{N}$ 의 격자상수가 작아지는데 기인하며, Ti와 Al이 서로 고용되어 있음을 보여준다.

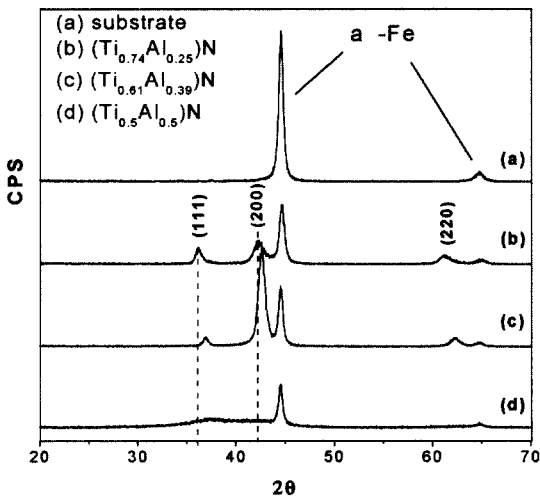


Fig. 3. XRD patterns of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ with composition change.(a) Substrate (b) $X_{\text{Al}}=0.25$ (c) $X_{\text{Al}}=0.39$ (d) $X_{\text{Al}}=0.5$

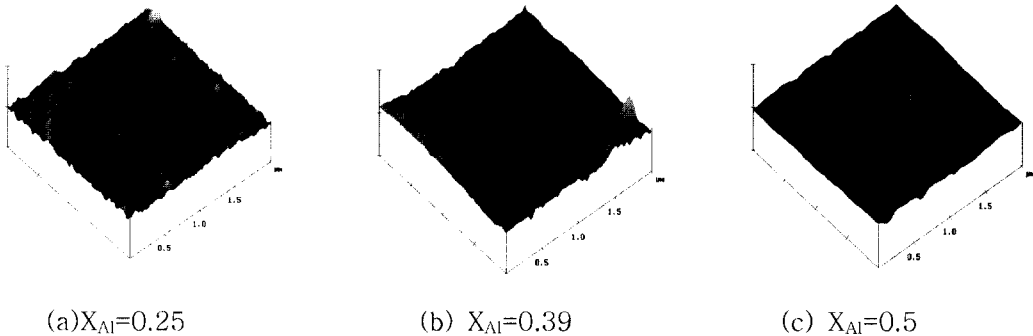


Fig. 4. AFM surface morphology of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ with composition change.

그림(d)에서는 모재의 회절선 이외에 박막층의 회절선이 보이지 않고 있다. 이러한 결과는 박막층이 NaCl type 결정구조에서 비정질 형태의 결정구조로 전이되는데 기인된다. $(\text{TiAl})\text{N}$ 박막은 Al함량이 낮을 때는 NaCl형 결정구조를 가지며, Al함량이 증가하여 $X_{\text{Al}} > 0.83$ 일 경우에는 육방정 wurtzite 구조를 가지며, $X_{\text{Al}} = 0.7$ 부근에서 중간상 구조가 보고된 바 있다[7]. 이때 결정구조가 전이되는 Al함량은 증착 방법등에 따라 상이하게 보고되고 있는데, 본 연구에서는 $X_{\text{Al}} = 0.5$ 에서 비정질 형태의 구조로 전이되었다. 이는 wurtzite구조로 전이되는 중간단계에서 일어난 결과로 사료되며 본 연구에서는 비교적 적은 Al함량에서 NaCl조직이 육방정으로 전이되고 있다.

3.2. 박막의 단면 및 표면형상

Fig. 4는 $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ 박막의 표면조직에 대한 AFM 사진이다. 그림에 나타난 바와 같이 박막내부의 Al 함량이 증가함에 따라 점차 표면 거칠기가 감소하고 부드럽고 평탄한 표면조직 형상을 보여주고 있음을 알 수 있다. Al 함량증가에 대해서 Kimura 등[10]은 증착속도가 낮고 Al함량이 증가할수록 미세하고 균일한 결정립 형태를 갖는 AlN의 영향에 의해 $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ 박막의 결정립은 미세화하고 치밀한 조직을 보인다고 하였다. 또한, 이러한 표면형상의 변화는 박막의 화학적 조성의 변화와 낮은 증착속도에 따른 두드러진 결정립 미세화현상에 기인된다고 보고되어진 바 있다[7]. 이와같이 Al 함량의 변화에 따른 박막의 표면 형상의 변화는 일반적으로 재료의 결정립 미세화에 기여하는 것으로 알려진 Al의 다량함유가 박막의 조직 미세화에 크게 작용한 때문이라고

판단된다.

3.3. 기계적 특성평가

3.3.1. 박막의 경도

박막의 경도측정을 위하여 nanoindentation 시험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. NaCl-type 구조를 갖는 $X_{\text{Al}} = 0.25$ 경우에 박막의 최대 경도치는 40GPa(Hv3139)이었으며 압입이 깊어질수록 경도값은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 압입이 깊어지며 경도가 낮은 모재의 효과가 나타나는데서 기인하는 현상으로 생각된다. $X_{\text{Al}} = 0.39$ 에서는 최대 37GPa (Hv3300)로 높은 경도값을 보이다가 20GPa 이하로 감소되고 있다. 이 경우 박막의 두께가 0.96 μm 로서 모재의 효과가 일찍 나타남에서 기인된다. 박막 두께의 5%일때를 비교한다면, 두 조성 모두 동일한 정도의 경도치를 보인다고 생각된다. 한편 중

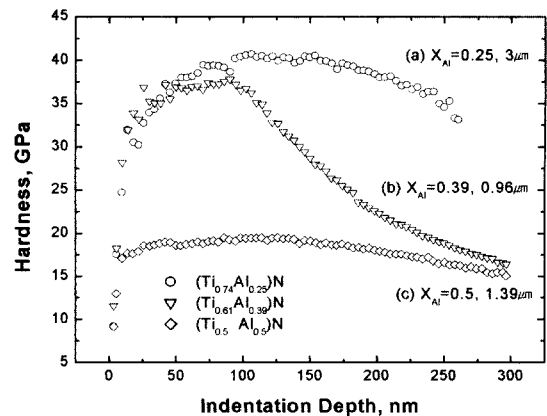


Fig. 5. Nanoindentation of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ films.

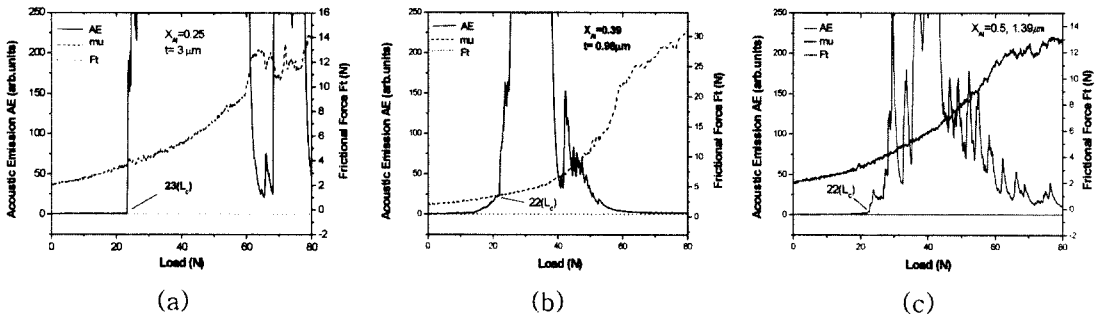


Fig. 6. Acoustic emission and frictional force signals of $(Ti_{1-x}Al_x)N$.

간단계의 비정질 구조인 $X_{Al}=0.5$ 에서는 20GPa (1800Hv)로 급격한 경도 감소를 보였다. 이러한 결과는 입방정 구조를 가지는 조성을 벗어나면 경도가 급격히 감소하는 일반적인 현상으로 해석된다.

3.3.2. 밀착력 시험

제조된 박막의 밀착력을 알아보기 위해 스크래치 시험과 그 파괴양상을 광학현미경으로 관찰하였다. Fig. 6은 스크래치 시험 결과로서 $X_{Al}=0.25$ 일 때 23(Lc), $X_{Al}=0.39$ 일 때 22(Lc), $X_{Al}=0.5$ 일 때 22(Lc)로 Al 함량변화에 따른 임계하중(Lc)값은 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만, Fig. 7에 나타낸 바와같이 박막의 파괴 양상을 광학현미경으로 관찰한 결과, Al 함량이 증가함에 따라 트랙내부와 측면의 파괴현상이

두드러짐을 알 수 있었다. 이러한 스크래치 시험 결과에 대해 Lee[7]는 Al함량이 증가될수록 압축응력이 증가하고, 과도한 응력의 증가가 박막의 밀착력의 감소로 나타난다고 하였다. 또한, P.J.Burnett 등[11]은 탐침의 앞쪽에 축적된 압축응력을 막이 견디지 못하고 박리되기 때문이라고 보고하였다. 이러한 결과는 (Ti,Al)N 박막내부의 Al 함량의 증가에 따라 박막의 밀착력이 증가하지만, 일정 함량을 초과하면서 wurtzite 구조로 천이 되는 중간단계로 사료되는 비정질형태의 조직이 발생함으로써 박막의 인성이 감소하고, 그로 인하여 박막의 밀착력이 감소하여 나타난 결과라고 판단된다.

4. 결 론

이온빔스퍼터링법으로 STD61 열간금형공구강에 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 경질박막을 증착시킨 후 그 미세구조 및 기계적 특성을 조합한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) RBS 분석결과 (Ti,Al)N 박막의 조성은 $(Ti_{0.75}Al_{0.25})$, $(Ti_{0.61}Al_{0.39})$, $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ 이였고, 박막 내의 Ti, Al, N원소들은 코팅층 전반에 걸쳐 고르게 분포되어 있었다.

2) XPS 분석결과 Ti2p의 결합에너지는 Ti자리에 Al이 치환고용됨으로써 Ti보다 높고, TiN보다는 낮은 결합에너지로 이동하였고, Al2p 결합에너지도 AlN이 형성되어 Al 보다는 높은 에너지쪽으로 이동하였다. 이를 통해 TiAlN 화합물이 형성되었음을 확인하였다.

3) XRD 분석결과 $X_{Al}=0.39$ 까지는 NaCl형이었고, 우선방위 성장은 (200)으로 변화하였으며, $X_{Al}=0.5$ 에서는 wurtzite 구조로 천이 되는 중간단계로 사료되

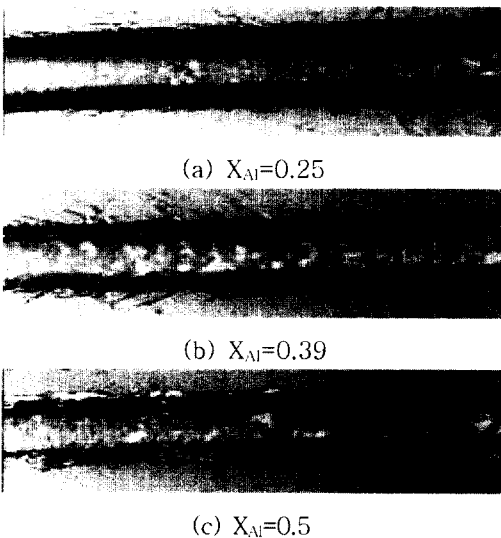


Fig. 7. Optical micrographs of scratch test.

는 비정질형태의 조직이 발생하였다.

4) 박막의 나노경도는 박막내부로 들어 갈수록 모재의 영향을 받아 감소하였고, NaCl 구조를 갖는 $X_{Al}=0.39$ 까지는 높은 경도를 보이다가, 비정질조직으로 구조가 천이 된 $X_{Al}=0.5$ 에서는 급격한 경도감소가 나타났다.

5) 스크래치 테스트 결과 임계하중(Lc) 값은 $X_{Al}=0.25$ 일 때 23N, $X_{Al}=0.39$ 일 때 22N, $X_{Al}=0.5$ 일 때 22N으로 Al 조성변화에 따른 밀착력의 차이는 거의 없었으나, 스크래치 테스트 후 파괴양상을 광학현미경으로 관찰한 결과, Al 함량이 증가할수록 박막의 밀착력이 감소함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. O.Knotek, W.Bosch and T.Leyendecker, 11th. Int. Plansee Seminar, 1985, Vol.1, Metallwerk Plansee,
2. Reutte, (1985), 677-691.
3. W.D.Munz, J.Vac.Sci.Technol. A, 4(6) (1986) 2721.
4. G. Hakansson, J.E.Sundgren, D.McIntire, J.X. Green, and W.D.Munz, Thin Solid Films, 153 (1987) 55.
5. H.Hasegawa, A.Kimura, T.Suzuki, Surf. Coat. Technol., 132 (2000) 76-79.
6. C.H.Baeg, Y.G.Park, M.Y.Wey, J.Kor.Inst.Met. & Mater., 40, No.9, (2002) 979
7. D.L.Smith, Thin-Film Deposition : principles and practice, McGraw-Hill Inc., (1997) 431-432.
8. I.H.Lee, Thesis of Ph.D, Seoul Nat'l Univ. (1997).
9. J.Palmers, M.van Stappen, Surf.Coat. Tech., 76-77 (1995) 363.
10. J.F.Moulder, W.F.Stickel, P.E.Sobol, K.D.Bomben, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Physical Electronics Inc., (1995).
11. A.Kimura, H.Hasegawa, K.Yamada, T.Suzuki, Surf.Coat.Technol., 120-121 (1999) 438-441.
12. P.J.Burnett and D.S.Rickerby, Thin solid Films, 154 (1987) 403.