

스퍼터링후 질화에 의한 Cr질화물 박막제조에 관한 연구*

김선규
재료금속공학부

<요 약>

SKD11강에 반응성 스퍼터링으로 Cr 질화물 박막을 제조하고, 또 다른 방법으로 SKD11강에 스퍼터링으로 Cr을 증착한 후 개스질화를 하여 Cr질화물 박막을 제조하고 이 두가지 방법으로 얻은 Cr질화물 층의 조성, 경도, 밀착력을 비교하여본 결과 Cr 증착 후 개스질화한 방법이 보다 우수한 물성을 갖는 Cr질화물 층을 얻을수 있었다.

A Study on the Synthesis of Cr Nitride Layer by Sputtering and Gas Nitriding

Sun Kyu Kim
School of Materials and Metallurgical Engineering

<Abstract>

Cr nitride layer was obtained on SKD11 steel specimens by reactive sputtering. Also, Cr nitride layer on SKD11 steel was synthesized by sputtering of Cr and subsequent gas nitriding. Cr nitride layers obtained by these two methods were compared in terms of composition, micro-hardness, and adhesion strength. Cr nitride layer formed by sputtering and gas nitriding had better mechanical properties than those obtained by reactive sputtering.

본 연구는 1998년도 울산대학교 대학연구비에 의하여 이루어졌으므로 이에감사드린다.

1. 서 론

최근 산업이 고속도화, 고능률화 및 고정밀화의 추세로 발전함에 따라 우수한 내마모성, 인성, 고온안정성 및 내구성을 갖는 공구 및 금형을 요구하게 되었다. 그러나 이와같은 성질들은 어떤 단일 재료에서는 얻을 수 없으며 적당한 기관공구나 금형위에 내마모성 보호 피막을 코팅함으로써 비교적 저렴하게 얻을 수 있다.

이러한 각종 공구재의 보호피막 코팅은 화학증착법, 플라즈마 화학증착법, 물리증착법(증발법, 마그네트론 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등)에 의하여 이루어지고 있는 데 이 가운데 가장 많이 사용되고 있는 코팅은 이온 플레이팅 법에 의한 TiN 코팅이다. 물리증착법에 의한 TiN 코팅은 지난 19년간 금형 및 공구에 경질 박막 코팅으로 사용되어 왔다. 최근에는 TiCN이나 TiAlN과 같은 신코팅공정이 개발되어 TiN코팅과 함께 사용되고 있다.

그러나 고온에서 사용되는 금형이나, 피가공물과의 접촉부분이 국부적으로 수백도에 달하는 것이 예상되는 공구등에 대해서는, 내마모성과 더불어 내산화성이 요구되고 있다. 따라서 이에 적합한 코팅이 요구되고 있는 데, 물리증착법으로 증착된 CrN박막은 높은 산화저항성을 갖는다고 외국의 여러 연구자들이 보고하였다^(1,2). 그러나 국내에서는 TiN⁽³⁻⁵⁾, TiCN^(6,7), TiAlN⁽⁸⁾ 코팅에 관한 연구는 보고되었지만 CrN 코팅의 연구는 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링 장비를 사용하여 반응성 스퍼터링법으로 금형으로 많이 사용되는 SKD11강에 Cr질화물 박막을 제조하였고 또한 이 강재에 Cr을 증착한 후 개스질화처리를 하여 Cr질화물 박막을 제조하고 이 두가지 방법으로 제조한 Cr질화물에 대한 각각의 조성 및 물성을 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 Cr과 Cr질화물을 증착하는 데 사용된 DC 마그네트론 스퍼터링 장비의 챔버부위의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

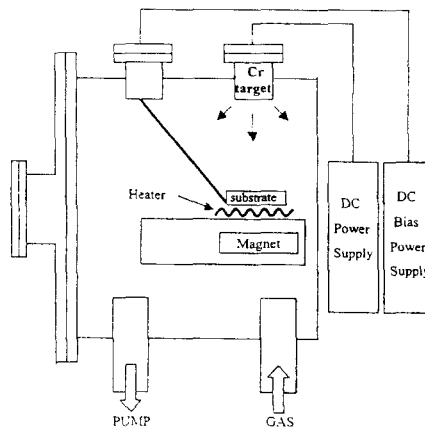


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering chamber.

진공시스템은 스퍼터링에 필요한 10^{-6} Torr정도의 초기 진공도를 얻기 위해 확산펌프를 사용하였으며 1차 진공펌프는 로터리 펌프를 사용하였다. 진공도는 이온화게이지를 사용하여 측정하였다. 스퍼터링시 타겟에 사용된 전원은 DC전원 공급장치를 사용하였고 시편에 -100V의 바이어스 전압을 가하여 Ar가스 플라즈마 에칭과 표면 세정의 두가지 효과를 기대하였다. 반응가스인 Ar과 N_2 는 Mass Flow Controller를 통하여 유입시켰다. 본 실험에 사용한 시편은 SKD11으로 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of SKD11

components	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	V
wt.%	1.55	0.316	0.260	0.013	11.5	0.8	0.9

시편의 크기는 지름 13mm, 두께 3mm로 가공하였다. 이와같이 제작된 시편을 Emery paper로 연마하고 초음파 세척을 하여 사용하였다.

스퍼터 에칭을 할 때에는 시편을 챔버에 장착하고 초기 진공도를 로터리 펌프와 확산펌프를 이용하여 5×10^{-6} Torr까지 유지시킨 후 확산펌프를 끄고 Ar가스를 72sccm주입하면서 실시하였다. 스퍼터 에칭시 가해진 power는 약 250W(550V, 0.45A)이었다.

Cr증착시에는 스퍼터 에칭을 끝낸 후 다시 확산펌프를 가속시키고 31sccm의 Ar가스를 흘려보내며 Cr타겟에 power를 가해 스퍼터 증착을 실시하였다. 이때 타겟에 가해진 전압과 전류는 -430V, 0.58A정도였으며 작업진공도는 4.2×10^{-3} Torr였다. -100V의 바이어스 전압을 가하였다.

Cr 질화물 증착시에는 스퍼터 에칭을 끝낸후 확산펌프를 재 가속시키고 Ar과 N_2 가스를 각각 38sccm, 2.2sccm 유입시키며 Cr타겟에 power를 가하였다. 이때 전압과 전류는 -550V, 0.55A정도이였으며 작업진공도는 5.5×10^{-3} Torr였다. -100V의 바이어스 전압을 가하였다.

개스질화시에는 Cr 박막이 증착된 시편에 반응가스인 NH_3 를 100sccm흘려보내며 800℃에서 3시간 실시하였다. 작업진공도는 200Torr였다.

Cr 및 Cr질화물 박막층의 상구조는 X선 회절기(JAPAN RIGAKU D-MAX 3C)를 사용하여 분석하였다. Cr 박막의 두께측정은 스퍼터링시 함께 넣은 슬라이드 유리에 증착층과 비증착층의 턱을 만들고, 이 턱의 높이를 α -step 두께 측정기로 측정하였다. 증착층의 경도는 미세경도기(Mitutoyo, MVK-H1)를 사용하여 측정하였다. Cr질화층의 밀착력은 Revetest(CSEM, Switzerland)를 사용하여 측정하였다.

3. 연구결과

먼저 반응성 스퍼터링 법으로 Cr질화물층을 제조하였다. Ar과 N_2 가스를 각각 38sccm, 2.2sccm유입시키며 Cr타겟(순도 99.99%이상)에 -550V, 0.55A의 전압과 전류를 가해 증착시킨 Cr질화물의 X선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

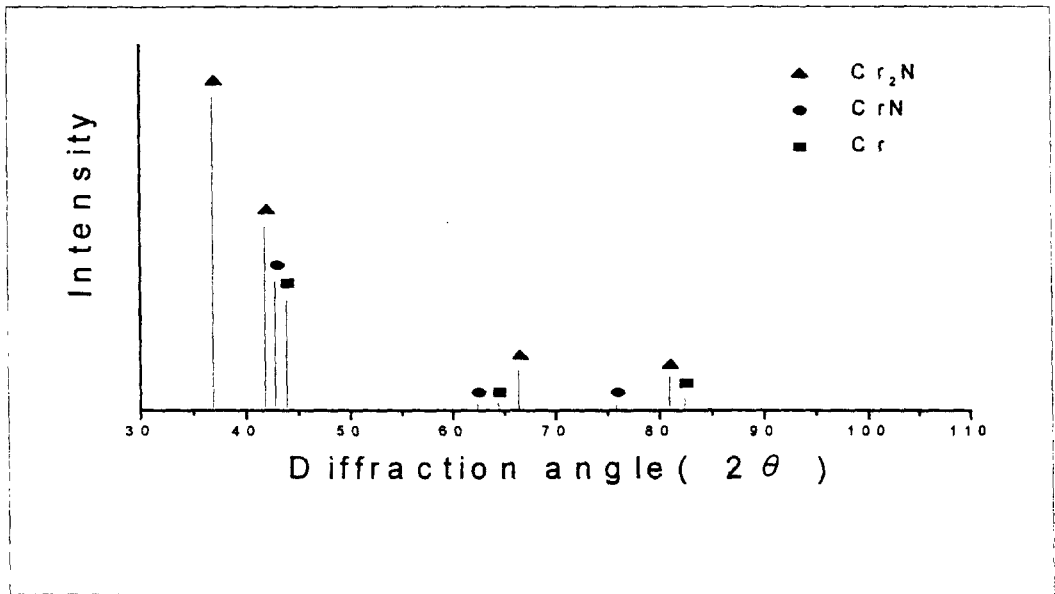


Fig. 2. XRD diffractogram of Cr nitride layer produced by reactive sputtering.

Fig. 2에서 보는바와 같이 반응성 스퍼터링으로 제조된 Cr질화물층은 Cr, CrN, Cr₂N의 혼합물임을 알 수 있었다. 이 층의 경도는 Hv1100이었다. 이 Cr질화물층의 SEM으로 조사한 표면 morphology를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 반응성 스퍼터링에 의하여 상당히 조대한 입자가 형성되어 부착되어 있음을 알 수 있었다.

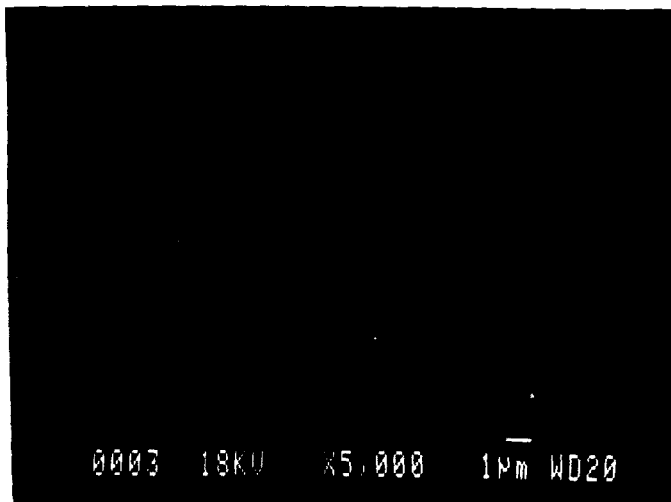


Fig. 3. Surface morphology of Cr nitride layer produced by reactive sputtering.

이 Cr질화층의 밀착력을 측정하기 위한 scratch test 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와같이 critical load는 32N 정도이었다.

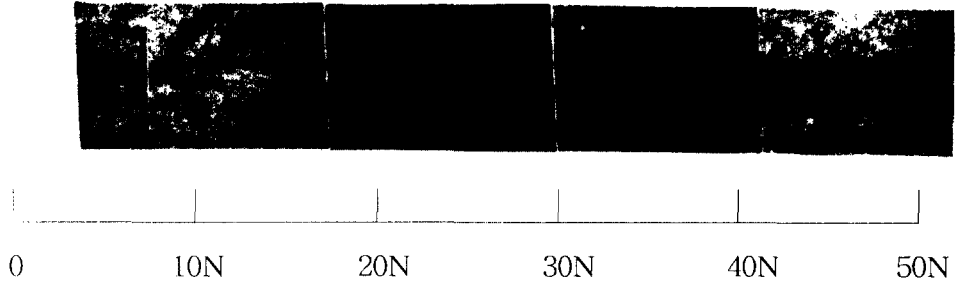


Fig. 4. Optical micrograph of scratch track of Cr nitride layer produced by reactive sputtering.

다음으로 Cr증착을 하고 가스질화를 하는 방법으로 Cr질화물 층을 제조하기 위하여 먼저 Cr증착에 대한 실험을 행하였다. Cr증착을 하기전에 표면의 불순물 제거와 거칠기(roughness)를 증가시키기 위하여 스퍼터 에칭을 40분 실시하였다. 스퍼터 에칭 후 Cr박막의 증착은 28°C, 300°C, 500°C에서 실시하여 보았다. 각각의 온도에서 증착시킨 Cr박막을 X선 회절기로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

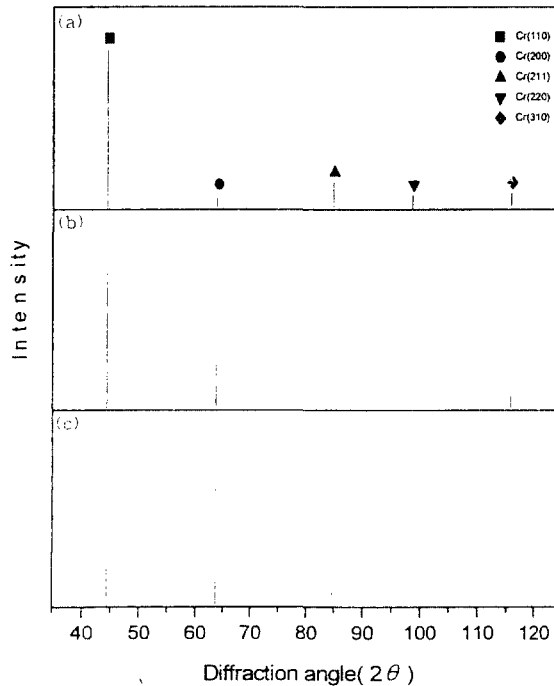


Fig. 5. XRD diffractogram of sputtered Cr layer at various temperatures of (a)28°C, (b)300°C and (c)500°C.

상온에서 증착된 Cr박막은 Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 (110), (200), (211), (220), (310) 피이크가 나타나는 BCC구조를 갖는다. (110)면 피이크 강도가 다른 회절 피이크 값에 비해 강하게 나타남으로 상온에서 (110)면이 우선적으로 배향됨을 알 수 있었다. 300°C에서 증착된 Fig. 5(b)를 살펴보면 (110)면의 피이크 강도가 (a)와 비교할 때 상대적으로 조금더 증가하고 (200)면도 또한 함께 증가하고 있다. 그러나 증착온도가 500°C인 Fig. 5(c)에서는 (200)면의 피이크 강도가 절대적으로 우세해 졌으므로 500°C에서는 (200)면이 우선적으로 성장함을 알 수 있었다. Cr층의 두께 측정은 a-step 측정기로 행하였으며 300°C에서 증착할 때 시간에 따른 증착층의 두께를 Fig. 6에 나타내었다.

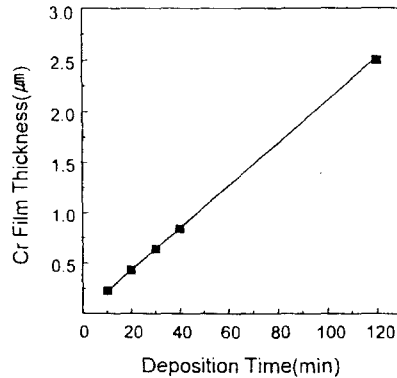


Fig. 6. Thickness of Cr layer vs. sputtering time at 300°C.

300°C에서 120분간 증착하여 2.5 μm의 증착층을 얻었으며 500°C에서 120분간 증착하였을 때는 1.7 μm의 증착층을 얻었다. 500°C에서 증착된 Cr층은 스퍼터링 중 증발에 의하여 두께가 300°C의 것 보다 감소하였고 28°C에서 증착된 Cr층 보다 300°C에서 증착된 Cr층의 밀착력이 증가될 것으로 기대 되어 300°C에서 증착된 Cr층으로 개스 질화를 하는 데 사용하였다.

이 Cr증착층을 800°C에서 3시간동안 가스 질화를 실시하여 Cr질화물층을 제조하였다. 이 Cr질화물층의 표면을 X선 회절분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

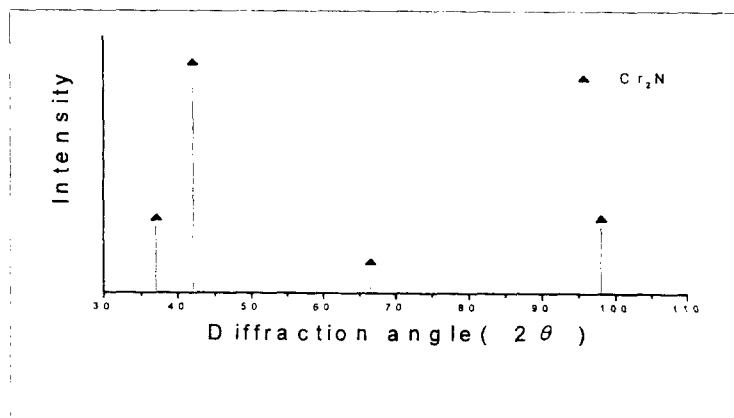


Fig. 7. XRD diffractogram of Cr nitride layer synthesized by sputtering and gas nitriding.

반응성 스퍼터링으로 제조된 Cr질화물과는 달리 이 방법으로 제조된 Cr질화층은 Cr₂N으로 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이 층의 경도는 Hv1600으로서 반응성 스퍼터링으로 제조된 Cr질화물층보다 경도가 증가하였음을 알 수 있었다. 이 Cr질화물층의 SEM으로 조사한 표면 morphology를 Fig. 8에 나타내었다.

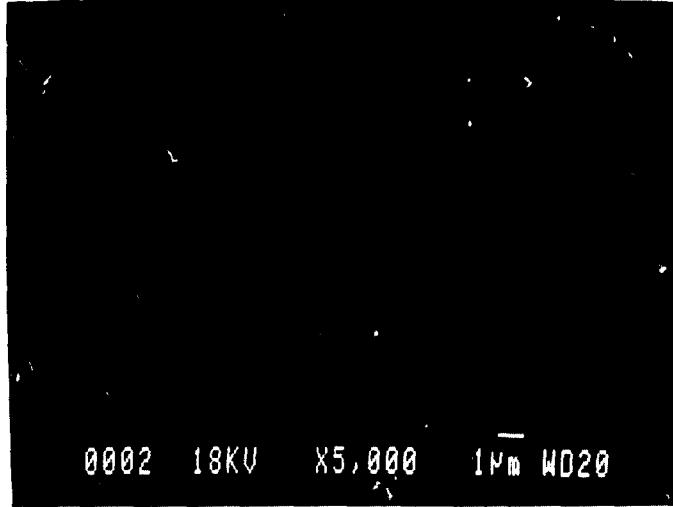


Fig. 8. Surface morphology of Cr nitride layer synthesized by sputtering and gas nitriding.

Fig. 8에서 보는바와 같이 조대한 입자는 보이지 않고 미세한 입자가 형성되어 있음을 알 수 있는 데 이는 개스질화에 의하여 Cr₂N의 형성과정에서 생성된 것으로 사료된다. 이 Cr질화물층의 scratch test 시험결과를 Fig. 9에 나타내었다.

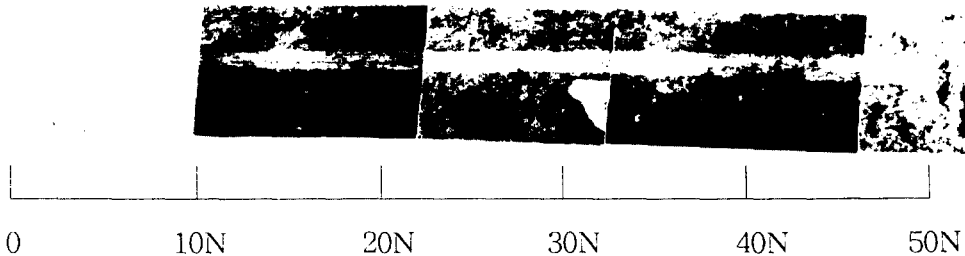


Fig. 9. Optical micrograph of scratch track of Cr nitride layer synthesized by sputtering and gas nitriding.

Fig. 9에서 보는바와 같이 50N에서도 파괴가 일어나지 않음을 알 수 있었다. Fig. 4와 비교하여 볼 때 밀착력의 증가가 이루어졌는데 이는 800℃의 고온에서 가스질화 처리를 함으로서 Cr증착층이 개스질화에 의하여 Cr질화물층이 되면서 동시에 모재와 확산이 일어나 밀착력이 증가된 것으로 사료된다.

4. 결 론

SKD11강에 반응성 스퍼터링으로 제조된 Cr질화물의 조성은 Cr, CrN, Cr₂N의 혼합물이었으며 경도는 Hv1100이었고 밀착력은 32N이었다. SKD11강에 스퍼터링으로 Cr을 증착하고 개스질화하여 얻은 Cr질화물의 조성은 Cr₂N이었으며 경도는 Hv1600이었고 밀착력은 50N이상 이었다. Cr증착 후 개스질화하는 방법으로 보다 나은 물성의 Cr질화물층을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. B. Navinsek and P. Panjaan, *Thin Solid Films*, 223(1993)4
2. H. Ichimura and A. Kawana, *J. Mater. Res.*, 9(1994)151
3. 김강범, 정창준, 백영남, *한국표면공학회지*, 28, 2(1993)55
4. 한전건, 연운모, *한국표면공학회지*, 28, 2(1993)55
5. 김선규, 유정광, 이건환, 권식철, *한국표면공학회지*, 29, 4(1996)261
6. 강영호, 고경현, 안재환, *한국표면공학회지*, 27, 3(1994)143
7. 김치명, 고경현, 안재환, *한국표면공학회지*, 29, 5(1995)267
8. 최장현, 이상래, *한국표면공학회지*, 25, 5(1992)223