스퍼터링법으로 TiN 및 ZrN 피막 코팅된 STD 61의 표면특성

은상원^a, 최한철^{b*}

^a한국폴리텍V대학 신소재응용학과,

^b조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

Surface Characteristics of TiN and ZrN Film Coated STD 61 by Sputtering

Sang-Won Eun^a, Han-Cheol Choe^{b*}

^aDepartment of Applied Advanced Materials, Korea Polytechnic V College, Gwangju 500-815, Korea

^bDepartment of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received October 11, 2010 ; revised December 16, 2010 ; accepted December 30, 2010)

Abstract

STD 61 steel has been widely used for tools, metallic mold and die for press working because of its favorable mechanical properties such as high toughness, and creep strength as well as excellent oxidation resistance. The STD 61 tool steel coated with TiN and ZrN by sputtering results in improvement of wear and corrosion resistance. In this study, surface characteristics of TiN and ZrN film coated STD 61 by sputtering were studied by using FE-SEM, EDS, XRD, and XRR and nanoindentation tests. From the results of surface characteristics of coated specimen, the ZrN coated surface showed finer granular than that of TiN coated surface. The coated layer structures of ZrN and TiN were grown to (111) and (200) preferred orientation. From the results of XRR test for surface roughness, density and growth rate of coating film, surface roughness and growth rate of ZrN coated film revealed lower values those of TiN coated film, whereas density of ZrN coated film showed higher values than that of TiN coated film. From the nanohardness and elastic modulus test, nanohardness value and elastic modulus of ZrN coated film became higher than those of TiN coated film.

Keywords: SKD 61, TiN and ZrN film, Nanohardness, Elastic modulus

1. 서 론

산업이 고도화됨에 따라 절삭가공에 있어서도 고속도화, 고능률화 및 고정밀화에 대한 요구가 점차 증대되고 있다. 이에 절삭공구가 고속의 가공 및 고온에 견디기 위하여 공구자체로는 큰 압축강도와 인성을 보유하고 있어야 하고 공구표면은 고온에 따른 확산이 일어나지 않도록 화학적으로 안정하여야 한다. 마찰 및 마모에 견딜 수 있도록 경도는 높아야 하며 또한 충분한 내식성을 갖추어야 한다. 이와 같은 요건을 만족시키기 위하여 공구의 표면에 경도가 크고 내마모성 및 내식성이 좋은 보호피막

을 입히는 연구가 활발히 진행되어 왔다¹⁾. 최근 공구 및 금형 등의 내구성 향상을 목적으로 내 절삭성, 경도와 내마모성 등을 겸비한 TiN 및 ZrN 코팅 방법을 통한 표면처리가 활발히 연구되고 있다. 이 중에서 특히 TiN 및 ZrN은 다른 코팅층에 비교하여 경도, 밀착성 및 내마모성 등의 기계적 성질이 우수하고, 고온에서 박막 중의 Zr이 선택적으로 산화됨으로써 박막표면에 Zr의 산화물이 우선적으로 생성된다. 따라서 Zr 산화물은 박막 내부의 산화를 방지하는 고온 산화특성 재료이므로 가공 중 공구 마모가 심하고 열 발생이 큰 고경도 재료를 가공 하는데 적절한 표면코팅 물질이며, 또한 단독의 질화물에서 볼 수 없는 표면 코팅재료로서 우수한 특성을 보유하고 있어서 널리 응용되고 있다²⁻⁵⁾. 이

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

Table 1. Chemical composition of samples

Elements (wt. %)	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Ni	Mo	Fe
STD 61	0.37	0.94	0.30	0.030	0.033	4.50	0.80	0.14	1.00	bal.

러한 이유로 기존의 연구들은 공구강에 TiN 및 ZrN 을 코팅하여 공구강의 표면의 경도, 밀착성, 내마모 성 등을 개선하려는 시도가 이루어졌다. Ye 등²⁾은 공구강에 스퍼터 증착된 ZrN 코팅층의 경도와 밀착성 연구에서 중간층으로 코팅된 Zr의 두께가 증가할수록 경도와 밀착력이 증가한다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 TiN과 ZrN의 우수한 표면 특성을 이용하여 마그네트스퍼터링 방법으로 TiN 및 ZrN 박막을 공구강(STD 61) 표면에 코팅하여 코팅막의 표면특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시편은 열간 금형공구강으로 널리 이용되고 있는 STD 61강으로서 시편 형상은 봉상형태의 압출재로 표 1에 화학적 조성을 나타내었다. 시편은 두께 5 mm, 지름 30 mm의 디스크로 제작하였으며 재료의 균질화를 위하여 퀴칭 (1,020°C, 30 min), 템퍼링(500°C, for 1 hr) 등의 열처리를 행하였다.

열처리 후 시편의 표면을 다이아몬드 연마제 0.5 μm 까지 표면을 연마한 후 아세톤용액에서 약 10분간의 초음파 세척 후 건조시켜 스퍼터링 챔버에 장착하여 분위기 온도를 100°C 정도로 유지시켜 코팅공정을 수행하였다. 준비된 시편을 이용하여 TiN 및 ZrN의 박막제조를 위하여 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. 박막제조에 사용한 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터링 장치 챔버와 가스진공장치, RF-전원공급장치, 진공시스템으로 구성되어 있으며 자성을 가지지 않고 내식성, 내열성 및 강도를 가지고 있는 SUS 304를 사용하여 직경 600×높이 300 mm의 원통형으로 설계·제작된 것을 사용하였다. 챔버 내에는 회전형 지그를 설치하여 박막코팅을 용이하게 하였으며, 타겟은 직경 100×높이 10 mm의 대면적으로 균일하고 재현성 있는 박막을 위하여 multi-cathode(2개)를 사용하였다. 또한 본 타겟은 양 극의 자장의 세기가 다른 비균일 자장을 이용하여 시편으로의 이온 밀도를 높여 바이어스 스퍼터링의 효과를 갖도록 하였다. 마그네트론 원은 타겟 뒤판에 설치되어 있는데, 효과적인 전자의 구속과 자장의 제어를 위하여 Nd계 자석을 이용하였으며 타겟 손실에 따른 증착속도 제어를 위해 자석을 이동할 수 있도록 설계, 제작

Table 2. Deposition conditions of TiN and ZrN coatings

Coating condition	TiN film	ZrN film
Target	Ti (99.998%)	Zr (99.99%)
Base Pressure	10^{-6} Torr	10^{-6} Torr
Working Pressure	10^{-3} Torr	10^{-3} Torr
Gas	N ₂ (35 sccm)/ Ar (5 sccm)	N ₂ (35 sccm)/ Ar (5 sccm)
Operation Temp	150°C	150°C
Pre-sputtering	20 min	20 min
Sputtering time	30 min	30 min
Sputtering power	200 W	200 W

하였다. 마그네트론 원과 바이어스에 전원을 공급하기 위해 10 kW(1000 V, 10 A)의 전원 공급장치를 설치하였고, 기판온도에 따른 박막의 특성평가를 위해 히터를 설치하여 온도조절과 온도측정을 할 수 있게 하였다. Ar 가스와 N₂ 가스는 MFC(500 sccm)를 사용하여 미세한 양까지 조절 가능하게 하였으며, 챔버내 진공도는 피라니/폐닝 게이지를 사용하여 측정하였다. 코팅공정은 초기 진공도를 3×10^{-5} torr로 유지시킨 후 아르곤 분압을, 질소분압을 정도 주입시켜 작업진공도 $1.0 \sim 4.5 \times 10^{-3}$ torr에서 행하였으며 모재와 박막간의 밀착력 증가와 모재 표면의 부동태 피막을 제거하기 위하여 Ti 또는 Zr을 바이어스 -100 V 정도로 하지코팅을 약 5분간 수행하였다. TiN 및 ZrN 코팅조건은 표 2에 나타내었다.

TiN 및 ZrN 박막코팅한 시편은 표면을 에칭하지 않고 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 박막층의 두께를 관찰하기 위해 박막측면을 절단하여 조사하였다.

박막의 구조와 방향 배향성, 결정성 및 비정질 상을 관찰하기 위해서 X-선 회절분석기(XRD: X'pert PRO MPD(PAN alytical, Netherlands))를 사용하였다. Target은 1.54056 Å의 파장을 갖는 Cu-K α 선을 사용하였으며 40 kV의 가속전압과 30 mA의 전류를 인가하여 fixed θ scan으로 2θ 가 20~90°인 영역에서 측정하였다. 이 방법은 X-선원과 시편이 이루는 각도를 α 로 일정하게 고정하고, X-선원과 검출기가 이루는 각도가 2θ 로 회전하면서 작은 각도 α (보통 0.5~3.0°)로 X-선을 입사시키기 때문에 X-선 침투깊이를 감소할 수 있으므로 표면에서의 회절 빔을 효과적으로 검출할 수 있다.

또한, 박막의 밀도, 거칠기 및 두께를 분석하기 위해 XRR(X-ray reflectometer)를 이용하였다. TiN 및 ZrN 코팅층 표면의 경도와 탄성계수 조사를 위해서는 nanoindentation 시험기를 사용하였다. Nanoindentation 시험기는 적용하중은 $\Delta P \approx 100$ nN 까지 가능하고 가능한 변위는 ≈ 0.1 nm까지 가능하며 10 nm까지의 깊이까지의 유용한 정보를 얻을 수 있는 기기로 실제 nanoindentation 시험 후 얻은 실험결과를 하중에 따른 변위로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SKD 61의 코팅표면

그림 1은 STD 61 금형공구강에 마그네트론 스퍼터를 이용하여 500°C에서 2분과 4분 동안 Ti 중간층을 형성한 후 3시간 동안 TiN 박막 코팅을 처리한 주사전자현미경 사진이다.

그림 1(a)의 경우 Ti buffer layer를 2분간 증착한 샘플이고, (b)의 경우 Ti buffer layer를 4분간 증착한 샘플이다. 여기에서 알 수 있듯이 (b)의 경우 박막 코팅 입자가 약 100 nm 정도, (a)에서 관찰된 약 50 nm 정도를 나타내고 있다. Ti buffer layer의 코팅시간이 2분에서 4분으로 증가된 증착 표면의 코팅 입자가 더 크게 나타나는데 이는 오랜 시간 스퍼터링을 통해 증착함으로써 buffer layer의 코팅시간이 증가함에 따라서 입자간의 응집으로 인해 더 큰 입자의 buffer layer 박막 코팅 층이 형성되고, 그 위에 증착된 TiN이 큰 입자 층을 따라서 코팅되었기 때문으로 생각되며 초기에 형성한 Ti buffer layer의 큰 결정성장으로 인한 것으로 생각된다. 코팅 박막 두께를 살펴보면 (a) 및 (b)가 100 nm 정

도의 두께로 비슷한 층을 나타내었다.

코팅층의 입자의 형상에서는 그림 1(a)의 경우 코팅입자가 40~60 nm로 조밀하고 균일한 코팅층을 형성하고 코팅입자는 각이 없는 구상형태로 나타난 반면 Ti buffer layer의 코팅시간이 4분에서 실시한 그림 1(b)는 코팅입자가 20~120 nm로 조대하고 불균일한 코팅층을 나타내었으며, 코팅입자의 형상은 불규칙한 다각형으로 나타나 입자간의 응집에 의한 것으로 판단된다.

그림 2는 STD 61 금형공구강에 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZrN 박막 코팅 처리한 주사전자현미경 사진이다. 그림 1의 TiN 박막 코팅층 사진과 비교하였을 때 매우 작은 박막 입자를 나타내었다. ZrN 박막 코팅의 경우도 TiN 박막 코팅층과 마찬가지로 (b)의 경우처럼 buffer layer를 4분 증착한 시편이 (a)의 buffer layer를 2분 증착한 시편에 비해 더 큰 박막 입자의 크기를 나타내었다.

입자의 크기는 (a)의 경우 약 10 nm, (b)의 경우 약 20 nm 크기를 나타내었으며, 박막층의 두께의 경우는 buffer layer를 4분 증착한 샘플의 경우 약 100 nm 정도를 나타내어 기지에 코팅된 buffer layer의 코팅입자가 이중층으로 코팅된 입자의 크기에 영향을 미침을 알 수 있다. ZrN의 입자의 크기는 TiN의 크기에 비하여 크게 감소하며 조밀하게 코팅됨을 알 수 있었다.

그림 3은 STD 61 금형공구강의 각각의 코팅 층에 따른 EDX 분석 결과이다. 그림 3(a)에서 TiN코팅한 경우는 Ti, Cr, Fe의 피크가 주로 측정되고 있고 그림 3(b)에서는 ZrN을 코팅한 것으로서 역시 Zr, Cr 및 Fe의 피크가 주로 측정되고 있어 코팅이 잘 이루어 졌음을 알 수 있다.

Fig. 1. FE-SEM micrographs of STD 61 steel tool coated with TiN after buffer layer deposition for (a) 2 min, (b) 4 min.

Fig. 2. FE-SEM micrographs of STD 61 steel tool coated with ZrN after buffer layer deposition for (a) 2 min, (b) 4 min.

Fig. 3. EDX spectra of STD 61 tool steel coated with TiN (a) and ZrN (b).

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of quenched and tempered STD 61 tool steel; (a) non-coated, (b) TiN coated, (c) ZrN coated.

3.2. 표면의 결정구조

그림 4는 STD 61 금형공구강에 각각의 코팅에 따른 X선 회절분석 피크이다. TiN이 코팅된 경우는 2θ 값이 36.7도 부근에서 (111)_{TiN} 피크가 관찰되었으며, ZrN이 코팅된 경우는 (111)_{ZrN} 피크가 관찰되었고 XRD 그래프 모두, 44.5도 및 64.5도 부근에서 (110)_{Fe}, (200)_{Fe} 피크가 관찰되었다. TiN과 ZrN을 복합코팅한 경우 36.7도 및 33.9도 부근에서 (111)_{TiN} 및 (111)_{ZrN} 피크가 관찰 되었으며, 44.5도 및 64.5도 부근에서 (110)_{Fe} 및 (200)_{Fe} 피크가 관찰 되었다. 일반적으로 TiN 및 ZrN의 우선방위는 (111)과 (200)방위로 나타나는데 이들 코팅물질이 전형적인 면심입방격자(FCC; face centered cubic) 결정구조를 갖기 때문으로 알려져 있다^{6,7)}. 따라서 이들 코팅 물질이 표면에서 결정구조를 갖으며 성장되어 있음을 알 수 있다. 이 들 물질의 성장은 TiN이 ZrN보다 높은 성장 속도로 인하여 (111)방위의 성장이 두드러진다고 보고^{6,7)}하고 있다. 이들의 성장은 RF의 power와 질소의 주입압력으로 조절이 가능하며 RF의 파워가 낮고 질소의 압력이 높으면 낮은 코팅표면의 성장 속도를 나타내고 반대로 RF의 파워가 높고 낮은 질소의 압력의 조건에서는 코팅막 표면의 두께가 두꺼워 진다고 보고되고 있다^{6,7)}.

3.3. 표면의 코팅물질에 따른 XRR 특성

그림 5는 X-ray refractometry를 이용하여 공구강의 표면에서 각각 TiN 및 ZrN 박막의 밀도, 거칠기 및 두께를 분석한 결과이다. XRR은 입사한 X-선 중 반사되는 X-선을 다결정 다반사에 의한 고분해능 광학계(단결정 및 에피층의 결정성 및 구조 특성분석)를 통해 반사측정을 분석하는 것으로 코팅두께와 코팅물질의 밀도 및 표면의 거칠기를 동시에 측정할 수 있는 기기이다⁸⁾. 그림 5에서 알 수 있듯이 전반적으로 (b) ZrN의 경우, 코팅물질의 증착속도가 낮고 매우 밀도가 높은 피막이 얻어지며 거칠기가 낮은 표면을 얻을 수 있지만 (a) TiN의 경우는 이와 반대의 효과를 보이고 있다. XRR 분석을 통한 중간 코팅층에 따른 TiN 및 ZrN 코팅층의 두께, 밀도 및 표면 거칠기 결과를 표 3에 정리하여 나타내었다. 그림 5 및 표 3의 결과에서, Ti를 중간 코팅막(buffer layer)으로 2분간 코팅을 행하고 TiN을 코팅한 것이 코팅층은 15 nm, 밀도는 3.5 및 거칠기는 2.9 nm를 보이지만 같은 조건에서 TiN을 코팅한 경우는 Ti를 4분간 중간층으로 코팅한 후 TiN을 코팅한 경우는 중간층의 코팅막 알갱이의 성장으로 인하여 표면의 거칠기가 3.3 nm로 증가하고 밀도가 1.7로 감소함을 보이나 ZrN을 코팅한 경우

Fig. 5. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with (a) TiN, (b) ZrN.

Table 3. X-ray reflectometry(XRR) of the various coating layer

Buffer layer	Coated Thickness (nm)	Film Density (g/cm^3)	Surface Roughness (nm)
TiN 2min	15	3.5	2.9
TiN 4min	18	1.7	3.3
ZrN 2min	13	4.6	1.4
ZrN 4min	16	4.6	2.5

는 코팅막의 증착속도는 감소하지만 밀도가 4.6로 증가하고 거칠기가 1.4로 감소하여 ZrN이 앞의 결정조직에서 고찰한 바와 같이 치밀하고 매끈한 표면 거칠기를 보여 공구강의 표면에 적합한 것으로 생각된다.

3.4. 코팅표면의 경도 및 탄성계수

현재까지 박막의 기계적 물성을 측정방법 중에서 nanoindentation은 박막의 경도와 탄성률을 측정하는데 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법이다⁹⁾. 그림 6 코팅된 표면의 경도와 탄성계수의 특징을 nanoindentation 경도계를 이용하여 각각 TiN 및 ZrN 코팅된 막의 시편의 표면특성결과를 나타낸 것

Fig. 6. Depth profile of (a) nanoindentation hardness value, (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN[#1, #2] and ZrN[#3, #4].

이다. 여기서 1과 2는 TiN의 것을 3과 4는 ZrN을 코팅한 것을 나타낸 것이다. 내마모성 공구의 수명 향상을 위해 사용되는 경질박막 코팅에서 박막의 미소경도는 아주 중요하다. 코팅층의 경도가 클수록 응력에 대한 변형을 방지할 수 있고, 내마모 특성과 직접적인 연관성이 있다⁹⁾. 그림 6에서 1과 2인 TiN 코팅층의 미소경도 값의 경우, 표면에서부터 약 60 nm까지 표면의 경도를 보이다가 60 nm 이상의 두께에서는 일정한 경도 값을 보인다. 특히 탄성계수는 크게 변화가 없지만 코팅물질에서 나오는 탄성 값으로 보이는 부분인 120 nm의 두께에서 약 210 GPa 정도의 탄성계수를 보임으로써 높은 탄성계수 값을 보인다. 그림 6의 ZrN이 코팅된 3과 4의 표면경도는 TiN보다 크게 증가된 경향을 보이며 탄성계수 값도 210 GPa 정도를 보여 TiN보다는 다소 안정된 피막임을 알 수 있다. 보고된 코팅피막의 경도를 보면 보통 합금강에 코팅을 할 경우 TiN은 $2,000 \text{ kg/mm}^2$ 을 ZrN은 $2,500 \text{ kg/mm}^2$ 을 나타낸다고 보고¹⁰⁾하고 있어 대체적으로 TiN보다는 ZrN 피막이 안정하고 표면의 특성이 좋다고 알려져 있다. 따라서 표면의 안정성으로 고려한다면 ZrN을 코팅한 경우가 우수한 기계적인 특성과 전기화학적 특성을 나타낼 것이라는 것이 예측된다.

4. 결 론

마그네트론 스퍼터를 이용하여 STD 61 금형공구강에 TiN 및 ZrN 층을 증착한 후 코팅층의 표면특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 금형공구강의 표면에 코팅된 표면특성을 조사한 결과, ZrN이 코팅된 경우 표면에 코팅된 입자가 TiN이 코팅된 표면에 비하여 미세하고 매끄러운 표면을 나타내었으며, 특히 코팅된 표면은 ZrN과 TiN이 (111)과 (200)으로 우선 성장된 표면방향성으로 나타났다.

2. XRR 방법에 의한 표면의 거칠기, 표면 코팅밀도 및 표면 코팅성장속도를 측정한 결과, ZrN은 TiN에 비하여 표면코팅속도가 낮고 코팅막의 밀도가 높으며 표면의 거칠기가 가장 낮게 나타났다.

3. 코팅막의 경도와 탄성계수를 조사한 결과, ZrN이 코팅된 경우는 TiN이 코팅된 경우에 비하여 경도와 탄성계수가 높게 나타났다.

참고문헌

1. D. H. Cho, C. G. Lee, J. H. Yoon, Y. S. Choi, H. K. Sin, 창원대학교 생산기술연구소 논문집, 11 (1997) 445.
2. G. C. Ye, H. J. Shin, S. C. Kwon, W. S. Beak, J. of the Kor. Inst. of Met. & Mater., 31 (1993) 61.
3. J. J. Zhang, M. X. Yang, Q. X. Liu, D. J. Li, Surf. and Coat. Tech., 201 (2007) 5189.
4. D. W. Song, G. S. Yang, J. K. Lee, J. of the Kor. Soc. for Heat Treatment, 19 (2006) 225.
5. H. J. Bae, C. M. Lee, S. K. Hwang, S. W. Choi, J. of the Kor. Phy. Soc., 33 (1998) 689.
6. A. Rizzo, M. A. Signore, M. Pemza, M. A. Tagliente, F. D. Riccardis, E. Serra, Thin Solid Films, 515 (2006) 500.
7. C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Bessa e Sousa, Surf. and Coat., 100 (1998) 65.
8. T. Ana, H. W. Tiana, M. Wena, W. T. Zheng, Vacuum, 82 (2008) 1187.
9. H. Ljungcrantz, C. Engstrm, L. Hultman, M. Olsson, X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol., A 16 (1998) 3104.
10. J. A. Thornton, A. S. Penfold, Thin Film Processes, edited by Vossen, J. L. and Kern, W., Academic Press (1978) 75.

1. D. H. Cho, C. G. Lee, J. H. Yoon, Y. S. Choi, H.