<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 3, 2011.

doi: 10.5695/JKISE.2011.44.3.095

Hybrid PVD로 제조된 Ti-Me-N (Me=V, Si 및 Nb) 나노 박막의 미세구조와 마모특성

양영환^{ab}, 곽길호^a, 이성민^a, 김성원^a, 김형태^a, 김경자^a, 임대순^b, 오윤석^{a*}

^a한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터, ^b고려대학교 신소재공학과

Microstructure and Wear Resistance of Ti-Me-N (Me=V, Nb and Si) Nanofilms Prepared by Hybrid PVD

Young-hwan Yang^{ab}, Kil-ho Kwak^a, Sung-min Lee^a, Seong-won Kim^a,
Hyung-tae Kim^a, Kyung-ja Kim^a, Dae-soon Lim, Yoon-suk Oh^{a*}

^aDepartment of Engineering Ceramic Center, KICET, Icheon Gyeonggi-do, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, Korea

(Received June 11, 2011 ; revised June 28, 2011 ; accepted June 29, 2011)

Abstract

Ti based nanocomposite films including V, Si and Nb (Ti-Me-N, Me=V, Si and Nb) were fabricated by hybrid physical vapor deposition (PVD) method consisting of unbalanced magnetron (UBM) sputtering and arc ion plating (AIP). The pure Ti target was used for arc ion plating and other metal targets (V, Si and Nb) were used for sputtering process at a gas mixture of Ar/N₂ atmosphere. Mostly all of the films were grown with textured TiN (111) plane except the Si doped Ti-Si-N film which has strong (200) peak. The microhardness of each film was measured using the nanoindentation method. The minimum value of removal rate ($0.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$) was found at Nb doped Ti-Nb-N film which was composed of Ti-N and Nb-N nanoparticles with small amount of amorphous phases.

Keywords: Tribology, Ti-V-N, Ti-Nb-N, Ti-Si-N, Hybrid PVD, Nanocomposite film

1. 서 론

나노복합박막(Nanocomposite film)은 일반적으로 기지상에 2차상을 입계 혹은 입내에 분산시킨 형태와 나노스케일의 다층막 구조의 2가지 형태로 구분되며, 고유의 물성을 갖는 다양한 원소들의 집합 구조로써 나노복합화를 통한 고경도, 저마찰, 고인성 등 각 물성의 향상과 더불어 사용환경에 따라 특정한 요구 물성이 발현되는 smart surface 개념을 기대할 수 있다^{1,2)}. 이때 나노복합박막의 구성 입자는 단일 금속, 금속간 화합물 또는 탄화물/질화물/산화물 등의 세라믹 소재와 같은 다양한 소재의 조합이

가능하며, 결정질과 비정질이 입내 또는 입계상 형태로 혼재하는 미세구조설계가 가능하다³⁻⁵⁾. 이와 같은 다양한 성분 및 구조의 나노복합박막을 PVD공법으로 제조하는 경우 기존의 스퍼터링, 이온플레이팅, 증발증착법 등과 같은 단일 증착기술로는 나노 scale의 복합 성분 구현과 미세구조의 제어가 어려우므로 두 가지 이상의 증착기법을 동시에 적용할 수 있는 하이브리드 PVD법이 대두되고 있다^{6,7)}. 초기 나노복합박막의 개발 목적은 ‘Superhard coating’의 개발에 중점을 두었으나, 최근에는 정밀 기계 부품류나 금형등 내마모성, 저마찰등의 특성이 요구되는 작동환경에서의 적용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이에 따라 나노복합박막의 Tribology 특성에 대한 이해가 필요한 상황이다^{8,9)}. 나노복합

*Corresponding author. E-mail : ysoh30@kicet.re.kr

박막의 내마모성과 관련하여 Mitterer 등¹⁰⁾은 나노 복합박막에 있어 마모저항성은 나노 scale의 미세 구조와 연관성이 깊다고 보고한 바 있다¹¹⁻¹³⁾. 특히 비정질 기지상과 경질나노입자의 형상, 크기 및 분포가 경도증가와 내마모성 증대에 큰 영향을 주는 요소라는 의견을 제시하였다^{2,3,14-16)}. TiN 박막은 지난 수십 년간 오랜 연구가 되어왔으나 최근 나노복합화를 통해 기존 물성을 한 단계 진화시키려는 연구가 이루어지고 있다^{17,18)}. Voevodin 등은 CVD (Chemical vapor deposition)를 기반으로 한 하이브리드 코팅법을 적용하여 Ti-N 기지에 다양한 성분으로 구성된 나노복합 초고경도 코팅을 개발하였다^{19,20)}. 본 연구에서는 Ti-N 기지에 V, Si 및 Nb의 3가지 물질이 독립적으로 첨가된 복합조성의 나노코팅을 비대칭 마그네트론(UBM, Unbalanced Magnetron) 스퍼터링(sputtering)과 아크이온플레이팅(AIP, Arc Ion Plating)으로 구성된 하이브리드 PVD 방법으로 제조하여, 각 첨가물에 따른 나노복합박막의 상형성 거동 및 기계적 물성을 분석하고자 하였다. 또한 제조된 나노복합박막의 마찰마모 특성은 건조 마모시험 후 마찰계수 및 비마모량(removal rate) 분석과 마모흔에 대한 미세구조 및 조성 분석을 통해 이루어 졌다. 특히 고분해능(High resolution) TEM 분석을 통해 형성된 나노입자와 기지상 구조를 파악함으로써 나노복합박막에 대한 내마모 특성과 미세구조와의 연계성에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 Ti-Me-N 박막의 제조

Ti-Me-N(Me=V, Si and Nb) 박막은 국내기업에서 제작되어 본 연구팀에 설치된 하이브리드 PVD(J&L Tech. Korea) 장치를 사용하여 제조되었다. 하이브리드 PVD 장치의 증착소스는 고주파(13.56 MHz) 전원을 이용한 비대칭성 마그네트론 스퍼터링(UBM sputtering)과 직류 전원공급방식의 아크이온플레이

팅(AIP) 장치로 구성되었으며, Ti-Me-N(Me=V, Si and Nb) 박막은 위의 2가지 증착소스를 동시에 사용하여 제조하였다. 이때 Ti-Me-N 박막들과의 물성 비교를 위한 기준시료로서 TiN 박막을 AIP 공법으로 제조하였다. 복합 조성 및 구조를 얻기 위해 증착시 각각의 target에 대하여 기관의 자전 운동을 적용하였으며, UBM Sputter에는 V(99.9%), Si(99.9%) 및 Nb(99.9%) 타겟을 사용하였고 AIP에는 Ti(99.9%)을 타겟으로 사용하였다. 기관재는 SKD11을 조도 Ra 20 nm까지 다이아몬드 현탁액을 사용하여 연마 후 사용하였으며, 박막의 파괴단면형상의 용이한 관찰을 위해 Si wafer를 기관으로 함께 사용하였다. 증착공정 전 챔버내의 초기 진공도는 4×10^{-5} torr로 유지하고 반응가스로써 Ar과 N₂를 일정비율로 혼합하여 사용하였으며, 증착공정시 진공도는 8×10^{-3} torr로 유지하였다. 이때 증착온도 300°C, 타겟과 기관의 거리는 100 mm로 유지하였으며, 기관에 인가된 바이어스는 -200 V(DC)이었다. 각 조성의 나노복합박막 증착 전 AIP를 이용하여 TiN 중간층을 10분간 증착하였으며, 이후 AIP와 UBM sputtering을 동시에 이용하여 복합조성의 박막층을 40분간 증착하였다. 각 코팅시료의 세부적인 증착 조건을 표 1에 표시하였다.

2.2 Ti-Me-N 박막의 물성 평가

X-Ray Diffractometer(D-max-2500, Rigaku, Japan)를 이용하여 증착된 박막의 상 분석을 시행하였으며, EDS(Electron Dispersive spectroscopy)이 부착된 Field Emission Scanning Electron Microscopy (JSM-6701F, Jeol, Japan)을 통해 제조된 박막의 단면 그리고 마찰마모 시험 후 표면에 대하여 조성분석 및 미세구조를 관찰하였다. 또한 EDS가 부착된 고분해능 투과전자현미경(HRTEM, High resolution transmission electron microscope, TecnaiG2 F30, FEI, USA)을 활용하여 막 조성 및 나노 scale의 미세구조를 관찰하고 SADP(Selected Area Diffraction Pattern) 분석을 통해 입자형성 거동을 고찰하였다.

Table 1. Deposition condition of nanocomposite film

Sample	Inter layer		Top layer		
	Target	Gas flow (sccm)		Power	
		N ₂	Ar	N ₂	Ar
Ti-N			60	20	60
Ti-Me-N	Ti (AIP)	60	20	60	20
	Me (Sputter)		20	40	700

*Me=V, Si and Nb

이때 분석용 시료는 30 kV로 가속된 Ga 이온을 이용한 집속이온빔(FIB, Focused ion beam, Helios600i, FEI, USA)을 이용하여 단면분석을 위한 시료를 제조하였다. 박막의 경도는 기관의 영향을 최소화 하기 위해 나노인덴터(TI 900 Triboindenter, Hysitron Inc., USA, Berkovich tip)를 사용하여 5 mN의 하중을 인가하여 측정하였고, 오차를 줄이기 위해 5회 측정한 평균값을 적용하였다. 박막의 마찰마모 특성을 분석하기 위해 Ball-on-disk 방식의 마찰마모테스트(MPW110, Neoplus Inc., Korea)를 상온에서 실행하였다. 마모시험의 상대재료는 스테인레스 스틸볼(SUJ2)을 사용하였고 이때 인가하중 10 N, 이동거리를 500 m로 하여 시험하였다. 마찰마모시험 조건은 KS L1606 규격을 참조하였다. 내마모성은 비마모량(Removal rate) 측정을 통하여 분석되었으며, 마모면에 대한 후방산란전자(Back scattered electron) 모드로 얻은 이미지 분석을 통해 마모거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti-Me-N 박막의 상형성 및 미세구조

제조된 각 film 시편들의 조성에 대하여 FESEM의 EDS 분석결과를 나타내었다(표 2). 각 원소의 함량은 원자비(at%)로 표시하였다. V이 함유된 Ti-V-N의 경우 약 9.7 at%의 V이 함유되어 있음이 확인되었고, Si와 Nb이 포함된 시편들에서 각 첨가원소가 2.8 및 9.2 at%의 함량을 보이고 있음을 알 수 있다. 본 코팅시료의 제조에 있어 각 금속이온의 함량을 유사한 수준으로 제어하기 위해 첨가금속 target에 인가된 sputtering power를 조절하였으나, Si의 경우는 다른 2가지 금속원소들에 비해 sputter yield rate의 차이에 따라 상대적으로 낮은 조성 분포를 갖게 된 것으로 추정할 수 있다²¹⁾.

그림 1에서 XRD 분석결과를 나타내었다. Hybrid PVD로 제조된 박막 시료들의 주회절 피크는 TiN 결정상을 나타내고 있으며, 모든 시료에서 우선성

Fig. 1. XRD patterns of nanocomposite films.

장면이 (111)인 것을 확인할 수 있다. V과 Nb이 첨가된 시료의 경우 대부분이 (111) 결정면 성장을 보였지만 Si이 첨가된 박막에서는 (200)면의 성장도 관찰되고 있다. 이는 Si가 첨가된 나노복합박막의 경우 앞의 두 경우보다 특정성장면에 의한 표면 texturing이 상대적으로 제한된 것으로 생각할 수 있다. 또한 V 및 Si 첨가원소와 질소간의 결합에 따른 Me-N 피크는 관찰되지 않는 것으로부터 이 2가지 조성의 나노복합박막의 경우는 첨가된 금속양이온이 대부분 Ti-N 격자내에 고용되었거나, 비정질상으로 존재할 가능성을 제시하고 있다. 그러나 Nb이 첨가된 Ti-Nb-N 박막의 경우에는 35° 부근의 Nb-N 결합의 피크가 관찰됨에 따라 NbN 결정상이 형성된 것으로 분석된다. 위와 같은 상형성 거동으로부터 Si 및 V의 경우 나노복합박막 내의 함유량이 각 원소의 고용한계에 이르지 않은 것으로 예상할 수 있으며, Nb의 경우는 고용한계를 초과한 것으로 해석할 수 있다²²⁾. 그림 2에 각 시편의 단면 미세구조를 나타내었다. 모든 박막시료에서 조대 기공의 형성없이 매우 치밀한 막이 형성된 것으로 확인되었다. 박막의 두께는 모든 시료에 있어 약 1 μm 내외임을 관찰할 수 있다. 그림 2(b)와 (d)에서 V과 Nb이 첨가된 박막은 전형적인 주상구조로 성장하였음을 알 수 있으며, 주상의 상부로 갈수록 폭이 넓어지는 성장거동을 나타내고 있다. 주상정의 폭은 약 10~100 nm 수준을 나타내고 있는 정도이다. 반면에 그림 2(c)에서 관찰되는 Si이 첨가된 박막은 두 경우와는 상이하게 성장하였음을 알 수 있다. 즉, Ti-N 중간층의 형성 이후부터 일반적인 주상형 성장이 제한된 layered stacking의 형태를 나타내고 있다.

Table 2. Composition of nanocomposite film (at%)

Composition Element	Ti-N	Ti-V-N	Ti-Si-N	Ti-Nb-N
Ti	53.1	51.8	54.3	43.9
N	46.8	38.5	42.9	16.9
V		9.7		
Si			2.8	
Nb				9.2

Fig. 2. Cross-sectional view of nanocomposite films by FESEM; (a) Ti-N, (b) Ti-V-N, (c) Ti-Si-N, (d) Ti-Nb-N.

Fig. 3. Microhardness of nanocomposite films measured by nanoindentation method.

3.2 Ti-Me-N 박막의 물성

제조된 각 박막 시편들의 경도는 나노인텐터를 이용하여 측정하고 그림 3에 측정결과를 나타내었다. 본 연구에서 하이브리드 PVD로 제조한 TiN 박막의 경우 30 GPa 정도의 경도를 보였다. 또한 V

와 Si 및 Nb이 첨가된 박막의 경우는 30~35 GPa의 경도를 나타내고 있으며, V 첨가 코팅에서 상대적으로 가장 높은 경도가 측정되었으나 첨가된 금속 이온 종류에 따른 경도차이는 크지 않았다. 박막의 마찰/마모 특성을 측정하기 위해 Ball-on-disk 법을 이용한 마찰마모시험을 진행하였다. 마찰마모시험은 상온, 대기중에서 실행하였다. 그림 4에서 각 나노복합상 코팅시료에 대한 마찰마모시험 분석 결과를 나타내었다. 그림 4(a)는 마찰마모시험된 각 코팅시료의 마찰계수를 측정한 결과이다. 마찰마모가 진행된 초기 200 m까지는 자리잡기(Running-in) 과정으로 볼 수 있으며, 이때 Ti-Nb-N을 제외한 다른 코팅시편들의 경우 1.0 수준의 마찰계수를 보이고 있다. 이후 TiN 코팅시편의 경우는 0.6 수준으로 안정화된 마찰계수가 측정되었으며, Ti-V-N과 Ti-Si-N의 경우는 0.8~1.0 수준의 상대적으로 높은 마찰계수 값이 측정되었다. 반면에 Ti-Nb-N 코팅의 경우 초기 표면 거칠기에 의한 자리잡기 과정에서도 0.7 정도의 수준을 보이다가 이후 0.6 수준으로 안정화되는 경향을 보이고 있다. 마찰계수의 측정에

(a) Friction coefficient of nanocomposite films

(b) Removal rate of nanocomposite films

Fig. 4. Tribological behaviors of nanocomposite films; (a) Friction coefficient and (b) removal rate of nanocomposite films.

서 각 코팅시료의 거리에 따른 그래프의 변화폭 (fluctuation) 경향을 살펴보면, TiN 코팅의 경우는 마찰마모시험의 시작에서 종료까지 변화폭이 매우 큰 현상을 보이는 반면 상대적으로 복합조성의 코팅들에서는 변화폭이 줄어든 경향을 확인할 수 있다. 특히 Nb가 함유된 Ti-Nb-N 코팅의 경우는 거리에 따른 마찰계수의 fluctuation이 거의 없는 것으로 보아 마찰마모시 표면 morphology가 매우 평탄하거나 마모량이 적을 것으로 추정해 볼 수 있다. 그림 4(b)에서 마찰마모시험이 완료된 시편의 비마모량(Removal rate)을 분석하였다. 코팅이 증착된 원관형 기관의 비마모량(Removal rate)은 아래의 식 (1)로부터 계산될 수 있다²³⁾.

$$W_{s(dist)} = \frac{V_{disk}}{P \cdot L} \quad (1)$$

$W_{s(disk)}$: Removal rate of specimen (m^2/N)

P: Applied load (N)

L: Distance (m)

이때 V_{disk} 은 아래 식 (2)와 같이 구해진다.

$$V_{disk} = \frac{\pi R(S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 + S_7 + S_8)}{4} \quad (2)$$

V_{disk} : Removal vol. of disk shaped specimen (m^3)

R: Radius of wear track (m)

$S1 \sim S8$: Cross section areas (m^2)

기준시료인 TiN 코팅시편의 경우 약 $1.0 \times 10^{-15} m^2/N$ 의 비마모량을 나타내고 있으며, 가장 높은 비마모량을 보이는 코팅시료는 Ti-Si-N 시료로서 약 $4.7 \times 10^{-15} m^2/N$ 정도의 값을 보이고 있다. 가장 낮은 비마모량을 보이는 코팅시료는 Ti-Nb-N 시료로서 약 $0.5 \times 10^{-15} m^2/N$ 의 수준을 보였다. 비마모량의 상대적인 수준을 비교하면, Ti-Si-N 코팅과 Ti-Nb-N의 비마모량은 거의 10배에 가까운 차이를 보이고 있다. 이는 앞서 조사된 마찰계수의 분석결과와도 연관성이 있을 것으로 판단되며, 아래의 마모면에 대한 조성 및 마모흔 미세구조 분석을 통하여 이에 대한 보다 세부적인 분석을 수행하였다. 각 코팅시료의 마모흔 표면을 FESEM으로 관찰하고, 동시에 EDS 분석을 통한 마모후의 표면 chemistry 변화를 고찰하여 마모거동에 대한 보다 세부적인 분석을 수행하였다. 그림 5에서 모든 코팅시료의 분석결과는 좌측사진에서 표면 morphology와 우측사진에서 후방산란모드(BSE, back scattered electron) 이미지를 통한 상 및 조성분석(EDS) 결과를 표시하였다. 그림 5(a)에서 TiN 코팅시료의 마모흔에 대한 표면 형상과 조성 분석의 결과를 나타내었다. 우측사진의 좌상단에 나타난 짙은 음영의 영역에 대한 조성분석결과 Ti-N 코팅이 잔류하고 있었으며, Fe의 검출을 통해 상대재 steel ball의 물질전이를 추측해 볼 수 있다. 또한 동일 사진의 우중상부의 비교적 열은 음영의 영역에서의 조성 분석 결과 Ti 및 N이 검출되지 않고 Fe, Cr 등이 검출되는 결과로서 마모에 의해 코팅이 완전히 제거되어 기관재가 노출된 상태로 후속마모가 진행된 것으로 판단해 볼 수 있다. V이 첨가된 Ti-V-N 코팅시료의 경우에는(그림 5(b)) 우측사진의 짙은 음

(a) Ti-N

(b) Ti-V-N

(c) Ti-Si-N

(d) Ti-Nb-N

Fig. 5. Wear track analysis of nanocomposite films by FESEM; (a) Ti-N, (b) Ti-V-N, (c) Ti-Si-N, (d) Ti-Nb-N.

영부에서 Ti, V 및 N와 함께 Fe가 검출되었으며, 동일 사진의 열은 음영부에서는 Ti, N와 함께 Fe, O가 함께 검출되었다. 이는 Ti-O 혹은 V-O와 같은 금속산화물 형성이 마모중에 발생한 것으로 추정해 볼 수 있으며, 마모가 발생한 영역에서 코팅층이 완전히 제거되지 않고 중간층(Ti-N)이 잔류하거나 혹은 일부 코팅층이 혼재하는 상태로 볼 수 있다. 상대재의 응착현상은 앞서 TiN 코팅에서와 유사한 것으로 판단된다. 앞서 그림 4(a)의 마찰계수 분석결과에서 Ti-N에 비해 Ti-V-N의 단위구간별 그래프 변화폭이 낮아지는 현상은 이러한 산화물 형성에 따른 윤활효과의 기여로 생각해 볼 수 있다. Si이 함유된 Ti-Si-N 코팅시료의 마모흔 분석결과를 그림 5(c)에 나타내었다. 우측 사진에서 나타났듯이 대부분의 마모영역에서 열은 음영이 관찰되며 이 영역에 대한 조성분석에서 Ti 외에 Fe, Cr 등이 확인됨에 따라 코팅막의 마모에 의해 기판상이 일부 드러난 것으로 추정된다. 상대적으로 다른 복합조성 코팅 시료에 비해 넓은 영역에 걸쳐 코팅막 탈락이 전반적으로 관찰됨에 따라 비마모량이 가장 높게 나타난 결과에 대한 원인으로 유추해 볼 수 있다. 그림 5(d)에서는 Ti-Nb-N 코팅시료의 마모후 표면 morphology 및 조성분석을 분석하였다. 마모흔의 전면적에서 코팅막이 잔존하고 있음을 조성 분석결과 확인할 수 있으며, V이 첨가된 시편에서와 유사하게 O원소가 확인됨에 따라 Ti-O 혹은 Nb-O와 같은 산화물의 생성에 대한 추정이 가능하다. 또한 상대재의 물질이전에 의한 응착외에 마모에 의한 코팅막의 탈락은 관찰되지 않고 있다. 그림 6에서 나노입자 및 비정질상 형성 거동에 대한 고찰을 HRTEM 미세구조 분석을 통하여 수행하고 이와 함께 각 나노복합상 코팅시료들의 마찰마모 현상과 연계하여 해석해 보고자 하였다. 각 코팅시료에 대한 미세구조 관찰은 좌측 사진에서 Bright field image와 사진내부에 SADP를 나타내었고, 우측 사진에서는 코팅시료들의 주상정과 주상정간의 경계부근을 위주로 고분해능 image를 관찰하였고, 관찰된 영역은 좌측사진 내부의 점선으로 이루어진 원 영역으로 표시하였다. 그림 6(a)는 TiN 시료의 TEM 분석사진으로서 우측의 bright field image에서 약 100 nm 정도의 폭을 가진 주상정이 성장한 구조를 확인할 수 있다. 좌측 사진의 box 내부의 SADP에서 나타난 회절패턴은 XRD에서 분석된 피크분석 결과와 같이 (111) 회절패턴이 관찰되고 있으며 일부 (200) 회절점이 함께 관찰되고 있다. 우측사진에 나타난 고분해능 사진으로부터 전체적으로 수 나노 이상, 10~20 nm 정도의 나노입자가 형

성되었음을 알 수 있으며, 각 주상정간의 사이와 각각의 개별 주상정들은 결정성 입자를 나타내는 격자배열을 보이고 있다. 그림 6(b)는 V이 함유된 Ti-V-N 코팅시료에 대한 TEM 분석 결과이다. 각 주상정의 성장모습은 Ti-N의 경우와는 상이하게 표면 쪽으로 갈수록 주상정의 폭이 상대적으로 넓게 확장되고, 각 주상정의 초기 성장시 주상정간 중첩 현상이 일부 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 Ti-N 시료에서와는 다르게 Ti-V-N 복합코팅층의 형성전에 TiN 중간층이 형성되어 핵 형성 및 성장거동에 영향을 미친 것으로 추정된다. 회절패턴분석에서는 Ti-N 외에 V-N의 회절점이 일부 관찰되었다. 이와 같은 결과는 형성된 수 나노크기의 매우 작은 V-N 입자가 미량 존재하거나 혹은 충분한 결정성을 갖는 입자로 성장하지 못하여 XRD 분석에서는 V-N의 결정상이 검출되지 않은 경우로 해석할 수 있다. 그림 6(b)의 우측의 고분해능 image를 보면 수 나노에서 20 nm 정도의 크기까지의 나노입자로 구성된 미세구조를 관찰할 수 있으며, TiN의 경우와는 달리 일부 격자 배열에 있어 규칙성이 무너져 있음을 알 수 있다. 그림 6(c)의 Si가 함유된 Ti-Si-N 코팅시료의 경우는 앞서의 두 가지 코팅과는 매우 상이한 미세구조를 보이고 있다. 먼저 좌측의 bright field image의 모습에서 Ti-Si-N 코팅은 전형적인 주상구조의 성장경향이 보이지 않고 stacked layer의 모습을 보이고 있다. 따라서 나노복합막 형성전의 중간층 TiN과의 미세구조 차이를 확연히 관찰할 수 있다. 회절패턴의 경우도 나노입자의 cluster와 비정질상이 혼재하는 양상의 모습을 보이고 있다. 우측의 고분해능 image에서 보듯이 약 10~20 nm 정도의 나노입자와 격자배열의 규칙성이 무너진 영역이 혼재되어 나타나고 있다. 그림 6(d)에서는 Nb가 함유된 Ti-Nb-N 코팅시료의 TEM 분석 결과를 보이고 있다. 좌측의 bright field image에서 막의 성장거동을 보면, Ti-V-N의 경우와 유사하게 각 주상정의 폭이 넓어지면서 성장하는 양상과 초기 성장영역에서 일부 주상정간의 중첩현상이 함께 관찰되고 있다. 또한 SADP 분석에서는 Ti-N과 함께 Nb-N상의 형성이 명확하게 드러나고 있음을 알 수 있다. 이는 상대적으로 V에 비해 Ti와의 이온반경의 차이가 큰 Nb 원소의 투입 시에 Nb 원소의 Ti-N 격자내 고용한계가 낮아 Nb-N상의 형성이 보다 수월하게 이루어진 것으로 유추할 수 있다. 그러나 이 경우에도 앞서의 경우와 유사하게 우측의 고분해능 image로부터 일부 영역에서 격자배열의 규칙성이 무너져 있음을 알 수 있다. 또한 Nb가 함유된 Ti-Nb-N의 경우에서는, Nb 기반 산

(a) Ti-N

(b) Ti-V-N

(c) Ti-Si-N

Fig. 6. Cross-sectional view and SADP of nanocomposite films analyzed by HRTEM; (a) Ti-N, (b) Ti-V-N, (c) Ti-Si-N, (d) Ti-Nb-N.

(d) Ti-Nb-N

Fig. 6. Continued.

화물이 마모시 습동면위에 생성되는 경우 다른 산화물과 비교하여 고온에서 상대적으로 낮은 전기저항성($\sim 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$)을 가지고 있다고 알려져 있다^{24,25)}. 이와 같은 낮은 전기저항성은 Nb 기반 산화물의 금속특성을 나타내며, 이와 같은 Nb 산화물은 마찰이 발생하는 동안 표면에너지의 분산을 위해 고체 윤활제로 거동할 수 있다^{26,27)}. 금속 결합을 가진 표면은 전위의 이동성이 개선되고 더 높은 이동성을 가진 전위의 생성은 마찰표면의 스트레스를 완화하고 표면 결합의 생성을 감소시킬 수 있다²⁸⁾. 결국 표면 에너지의 성장을 방지하고 표면 손상의 강도를 감소시키며 전체적으로 낮은 마모율을 나타내는 결과가 될 것으로 예측할 수 있다²⁸⁾.

4. 결 론

Hybrid PVD 공법을 사용하여 약 $1 \mu\text{m}$ 두께의 Ti-Me-N(Me=V, Si 및 Nb) 나노복합박막을 제조하였다. XRD 분석을 통해 모든 경우의 나노복합박막 코팅이 주 성장면을 (111)로 하는 textured surface를 형성하였음을 알 수 있었고, Si가 함유된 경우에는 (200)면의 성장도 함께 관찰되었다. 나노인덴터로 측정된 각 나노복합박막 코팅들의 미소경도는 약 30~35 GPa 수준으로 각 나노복합박막의 조성에 따른 큰 차이는 보이지 않았다.

각 나노복합박막의 시료에서 측정된 마찰계수는 0.6~1.1의 값을 보였으며, 거리에 따른 마찰계수값의 변동폭은 Ti-N에 비해 나노복합박막의 경우에서 현저히 낮아지는 현상을 관찰할 수 있었다. V과 Nb

이 함유된 코팅의 마모시험후 표면에서 산소원소가 관찰됨에 따라 표면 산화물 형성을 예측할 수 있었으며, 이들이 마찰마모 상황에서 고체윤활적 거동을 보임으로써 저마찰성이 나타난 것으로 믿어진다. 또한 마모저항성은 마모흔의 체적을 구하여 비마모량(Removal rate)으로 계산한 값에 의해 나타났고, 마모흔의 전면적에서 기관층이 노출되는 마모가 발생된 Ti-Si-N의 경우 $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 정도의 가장 높은 비마모량을 보였으며, 이외의 코팅시료에서는 $0.5 \sim 1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 정도의 수준을 보였다. 특히 Nb가 함유된 Ti-Nb-N 코팅의 경우 $0.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 으로 가장 높은 마모저항성을 보였다. 이와 같은 결과는 동일 수준의 표면 미소경도를 갖는 코팅막들의 경우, 경질 나노입자와 비정질상의 적절한 조성을 가진 미세구조가 윤활성 산화물의 형성과 표면결합의 성장 억제에 영향을 미침으로서 코팅의 마찰마모 저항성을 향상시키는 것으로 해석할 수 있다. 즉 Si의 첨가에 의해 Si-N과 같은 비정질상이 Ti-(Si)-N의 기지상내에 높은 분율로 존재하는 구조보다, Ti-N과 같은 결정상 matrix에 V-N, Nb-N과 같은 2차상 나노입자의 분산과 소량의 비정질상이 혼재된 구조에서 상대적으로 높은 마모저항성을 나타낼 수 있는 것으로 추정할 수 있다.

후 기

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업 : ‘저마찰 나노복합상 코팅기술개발’의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu, A. Inoue, MRS Bul., 24 (1999) 146.
2. A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, Thin Solid Films, 370 (2000) 223.
3. K. H. Kim, S.-R. Choi, S.-Y. Yoon, Surf. Coat. Technol. 298 (2002) 243.
4. S. Veprek; J. Vac. Sic. Technol. A 17 (1999) 2401.
5. J. Musil, Surf. Coat. Technol., 125 (2000) 322.
6. D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1865.
7. I. W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C. G. Park, K.H. Kim, Thin Solid Films 447-448 (2004) 443
8. K. L. Strong, J. S. Zabinski, Thin Solid Films, 406 (2002) 174.
9. G. S. Kim, S. Y. Lee, J. H. Hahn *et al.*, Surf. Coat. Technol., 171 (2003) 83.
10. C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P. N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlcek, Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 405.
11. G. S. Kim, B. S. Kim, S. Y. Lee, J. H. Hahn, Thin Solid Films, 506-507 (2006) 128.
12. A. A. Voevodin, J. G. Jones, J. J. Hu, T. A. Fitz, J. S. Zabinski, Thin Solid Films, 401 (2001) 187.
13. J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W. D. Sproul, Acta Mater., 58 (2010) 1554.
14. D. V. Shtansky, E. A. Levashov, A. N. Sheveiko, J. J. Moore, J. Mater. Synth. Proc., 6 (1998) 61.
15. J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, Nature, 330 (1987) 556.
16. O. D. Sherby, J. Wadsworth, Progr. Mater. Sci., 33 (1989) 169.
17. T. P. Mollart, J. Haupt, R. Gilmore, W. Gissler, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 231.
18. P. J. Martina, A. Bendavid, J. M. Cairney, M. Hoffman, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 2228.
19. A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley, J. S. Zabinski, Thin Solid Films, 298 (1997) 107.
20. A. A. Voevodin, S. D. Walck, J. S. Zabinski, Wear, 203-204 (1997) 51.
21. D. Depla, S. Mahieu, J. E. Greene, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings 3rd ed. Elsevier, MA USA, (2010) 253-294.
22. E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Carvalho, F. Vaz, G. G. Fuentes, R. Rodriguez, M. Zazpe, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, Surf. Coat. Technol., 188-189 (2004) 351.
23. 파인 세라믹스-단일체 세라믹스의 불 · 온 · 디스크법에 의한 마찰·마모 시험 방법; KS L 1606 한국표준협회 2003.
24. B. V. Crist, XPS Handbook of the Elements and Native Oxides, John Wiley & Sons, New York, 2000, 458.
25. G. V. Samsonov (Ed.), Physico-chemical Properties of Oxides, Handbook, Metallurgy, Moscow, 1976.
26. G. V. Samsonov, V. G. Grebenkina, Powder Metall. Met. Ceram., 7(2) (1968) 107.
27. G. S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, A. I. Kovalev, S. C. Veldhuis, L. Ning, L. S. Shuster, A. Elfizy, Surf. Coat. Technol., 202 (2008) 2015.
28. H. J. Holleck, J. Vac. Sci. Technol., 4 (1986) 2661.