<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 46, No. 6, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.6.242>

하이브리드 코팅 시스템에 의해 합성된 Zr-Al-N 박막의 미세구조와 기계적 특성, 산화 특성, 부식특성

최하송^a, 장재호^b, 안은솔^b, 김광호^{a*}^a부산대학교 재료공학부, ^b한국생산기술연구원

Microstructure, Mechanical, Oxidation and Corrosion Properties of Zr-Al-N Coatings Synthesized by the Hybrid Coating System

Hasong Choi^a, Jaeho Jang^b, Eunsol An^b, Kwang Ho Kim^{a*}^aSchool of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea^bKorea Institute of Industrial Technology (KITECH), Busan 618-230, Korea

(Received December 2, 2013 ; revised December 12, 2013 ; accepted December 20, 2013)

Abstract

Zr-Al-N coatings were synthesized by the hybrid coating system combining arc ion plating and DC magnetron sputtering from a Zr and an Al target in argon-nitrogen atmosphere, respectively. By changing the power applied on the Al cathodes, the Zr-Al-N coatings with various Al contents were deposited. The microstructure and chemical compositions of the Zr-Al-N coatings were studied by X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). With increasing of Al content in the coatings, the solid solution (Zr, Al)N crystallites were observed in the Zr-Al-N coatings. The nanohardness of the Zr-Al-N coatings exhibited a maximum value of 42 GPa for the Zr-Al (7.9 at.%)N, and decreased with further increase in Al content in the coatings. The oxidation and corrosion behavior of the Zr-Al-N coatings revealed better properties compared than those of ZrN coatings due to the formation of a solid solution.

Keywords : Zr-Al-N, Oxidation resistance, Corrosion resistance, Hybrid coating system

1. 서 론

ZrN 박막은 우수한 내마모성, 높은 경도, 내부식 특성을 가지며 공구 및 기계장치의 수명향상을 위한 보호막으로 다양한 산업에서 많이 사용되고 있다¹⁻⁴⁾. 그러나 실제 응용 시 마찰 등에 의하여 야기되는 고열에 때문에 ZrN 박막이 ZrO₂로 산화, 그 특성이 저하되어 보호 피막으로 사용하는데 제한이 있다⁵⁾. 이와 유사하게 TiN 박막에서도 위와 같은 내산화성을 요구하는 연구는 진행되어 왔으며, Al을 첨가하여 내산화성 및 기계적 특성을 개선하였다^{6,7)}. 예를 들어, Ti-Al-N 박막에서 내산화성의 향

상은 TiN 격자 내에 Al 원자가 고용되어지며, 이에 고온에서 표면으로 확산된 Al 이온들이 코팅막 표면에서 화학적으로 안정한 Al 산화층을 형성하여 산소의 확산방지막 역할을 하는 것으로 알려져 있다⁸⁻¹²⁾. 그러나, Zr-Al-N에 대한 연구는 미세구조와 확산방지막, 열적 안정성에 대한 연구가 일부 진행되었을 뿐, 미세구조에 따른 내산화성 및 내부식성에 관한 연구는 거의 진행되지 않았다¹³⁻¹⁶⁾.

하이브리드 코팅 시스템은 아크 이온플레이팅법과 마그네트론 스퍼터링법의 복합 공정으로 이루어져 있다. 높은 이온화율과 함께 모재와의 높은 밀착력 등 많은 장점들을 가지고 있는 아크 이온 플레이팅 기술과 미세 함량 제어 및 비전도성 타겟물질에 적용 가능한 마그네트론 스퍼터링 기술을 동

*Corresponding author. E-mail : kwhokim@pusan.ac.kr

시에 구현할 수 있는 융합형 코팅공정 시스템이다. 또한 아크 이온플레이팅법의 최대의 장점인 높은 증착수율 특성을 유지하면서 코팅막내 미세 조성 제어가 가능하게 설계되어 있다.

따라서 본 논문에서는 ZrN에 Al을 첨가한 3성분계 Zr-Al-N 박막을 아크 이온 플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid coating system)을 사용하여 합성하였다. Zr-Al-N 박막은 AISI 304 금속기판과 실리콘 웨이퍼에 증착되었고 Al 첨가에 따른 다기능성 Zr-Al-N 박막의 미세구조 변화, 기계적 특성, 산화특성 및 부식특성의 변화를 체계적으로 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막의 제조

본 연구에서는 3성분계 Zr-Al-N 박막을 아크 이온 플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅시스템(Hybrid coating system)을 이용하여 AISI 304 금속기판과 실리콘 웨이퍼 위에 증착하였다. Zr-Al-N 박막의 증착을 위하여 Zr(99.99%) 타겟을 장착한 arc cathode gun과 Al(99.99%) 타겟을 장착한 sputter gun을 챔버의 각 벽면에 대칭하도록 설치하였으며, 두 gun 사이에 회전이 가능한 수직 시편 지지대(specimen holder)를 위치시켰으며 25 rpm의 속도로 회전시켰다. 증착 시에 Si sputter 타겟 근처로 Ar(99.99%) 가스를 직접 유입하였고, N₂(99.999%) 반응성 가스는 시편 지지대 근처로 유입하였으며, 증착온도는 200°C로 고정하였다. 또한, 바이어스 전원은 전압을 -100 V로 고정하였다. 기판 표면의 불순물 제거를 위한 과정으로 Si 웨이퍼와 경면으로 잘 연마된 AISI 304 기판을 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정하였다. 가스 분압(N₂/Ar)을 1, 아크 전류는 50A로 고

Table 1. Typical deposition condition for the Zr-Al-N coatings by a hybrid coating system

Base pressure	3.0×10^{-5} torr (0.004 Pa)
Working pressure	3.0×10^{-3} torr (0.4 Pa)
Reactive gas ratio	N ₂ /Ar = 1
Substrate temperature	200°C
Arc current for Zr source	50 A
Sputter current for Si source	0~2.0 A
Bias voltage	-100 V
Substrates	Si wafer, AISI 304 Stainless steel

정하였으며, 스퍼터 전류를 0~2.0 A까지 변화시켰다. 본 연구의 Zr-Al-N 코팅막의 증착 조건을 표 1에 나타내었다.

2.2 박막의 물성측정

Zr-Al-N 박막의 두께는 단차 두께측정기(α -step)으로 측정하였고, 박막의 화학 조성비는 전자 탐침 미량 분석기(Electron Probe Micro-Analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정하였다. 박막의 결정성은 Cu-K α 선을 이용한 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, Bruker, D8 ADVANCE)으로 분석하였고, 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscope, JEOL, JEM-2010F)을 이용하여 Zr-Al-N 코팅의 미세구조를 관찰하였다. 박막의 경도 및 영률은 기판의 영향을 최소화하기 위해 나노인덴터(MTS-XPII, Berkovich tip)를 사용하여 95 mN의 하중을 인가하여 측정하였고, 오차를 줄이기 위해 9회 측정한 평균값을 적용하였다. 증착된 박막은 SiC 발열체를 사용하는 고온로에서 대기 분위기하에 600~900°C의 각 목표온도에 도달하여 1시간 동안 산화 처리하였다. 각 조건에서 합성한 Zr-Al-N 박막의 내식성 평가를 위하여 Potentiostat(EG&G, Parstat 2273)를 사용하여 3.5 wt.% 염화나트륨 용액 내에서 측정면적을 3.14 cm², 1 mV/s의 주사속도로 동전위분극(potentiodynamic polarization) 시험을 수행하였다. 기준전극으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Zr 아크 타겟의 전류를 50A로 고정하고 DC 스퍼터링 타겟의 전류를 0~2.0 A까지 변화

Fig. 1. Compositional changes of Zr, Al, N and O content in Zr-Al-N coatings as a function of Al sputter current at a fixed Zr arc current of 50 A.

시킴에 따라 Zr-Al-N 박막 내의 Zr, Al, O, N의 조성변화를 나타내었다. Zr-Al-N 박막내의 Al 함량은 0 at.%에서 13.1 at.%까지 증가하였으나, Zr의 함량은 36.6 at.%에서 25.5 at.%로 감소하였다. 반면 코팅막내의 Al 함량 변화와 상관없이 N 함량은 60 ± 1 at.%, O 함량은 3 ± 1 at.%를 유지하였다. 박막내 산소가 존재하는 이유는 초기 진공을 충분히 뽑았더라도, 챔버 내의 잔류량, 타겟 및 시편 등에 흡착되어 있던 산소들이 나오기 때문이다.

그림 2는 Al 함량에 따른 Zr-Al-N 코팅막의 XRD 회절패턴을 나타낸다. ZrN 박막의 회절패턴은 (111), (200), (220), (222)의 다배향성을 가진다. Zr-Al-N 박막에 Al 함량이 증가되면 각각의 피크의 위치가 고각으로 이동함을 볼 수 있었다¹⁷⁾. 그리고 동시에 피크의 폭이 넓어지는 퍼짐(peak broadening) 현상이 나타났다. 일반적으로 XRD 피크의 퍼짐 현상은 결정입자 크기의 감소와 결정내의 불균일(non-uniform)한 잔류응력의 존재 때문에 일어난다고 알려져 있다^{17,18)}. Zr-Al-N 박막에서 Al이 첨가됨에 따라 피크가 고각으로 이동하는 현상은 원자크기가 상대적으로 작은 Al이 Zr의 격자자리에 치환 고용되어 나타나는 현상으로 사료되어 진다. 또한 Al 함량이 10.5 at.% 이상이 되면 AlN (002)가 성장하

고, ZrN (111)에서 (200)으로 우선 배향이 바뀌는 것으로 나타났다. 그리고 Zr, Zr₂N, ZrAl 등의 다른 회절 피크는 관찰되지 않았다^{18,19)}.

그림 3은 XRD 회절패턴으로부터 계산한 Al 함량에 따른 ZrN (111)면의 면간거리 (d_{111}) 값을 나타낸다. ZrN 박막에 Al이 첨가되면 d_{111} 값은 감소하고 Al 함량이 7.9 at.%일 때 가장 작은 d_{111} 값

Fig. 3. Interplanar distance, d_{111} , of (111) crystal plane in Zr-Al-N films as a function of Al content.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZrN and Zr-Al-N films with various Al contents.

Fig. 4. Cross-sectional TEM images and their electron diffraction patterns for Zr-Al(7.9 at. %)-N films.

(~2.22 Å)을 나타낸다. 이는 이온 반경이 작은 Al 이 ZrN 결정 내부의 일부 Zr 원자와 치환되어 (Zr, Al)N 치환형 고용체가 형성된 것임을 알 수 있다. 그러나 Al 함량이 7.9 at.% 이상에서는 면간거리가 오히려 증가하였다. 따라서, Zr-Al-N 박막에서 Al의 고용 한계는 대략 7.9 at.%이고 그 이상의 Al이 첨가되더라도 더 이상 면간거리는 감소하지 않았다. 이것은 결정립이 나노 크기로 감소할 때의 격자상수의 감소와 관련이 있다²⁰⁾.

그림 4는 Zr-Al(7.9 at.%)N 박막의 단면에 대한 고분해능 투과 전자현미경 사진 및 회절패턴을 나타내고 있다. TEM 분석결과 Zr-Al(7.9 at.%)N 박막은 나노 크기의 고용상 (Zr, Al)N 결정립을 가지는 미세구조임을 알 수 있었다. 그림 4(a)는 Zr-Al(7.9 at.%)N 코팅막이 미세 주상형 결정성을 가진 코팅막이라는 것을 보여주며 다배향 성장을 하고 있음을 보여준다. 그림 4(b)는 Zr-Al-N 코팅막에서 상전이가 일어나는 지점에서의 미세구조는 ZrN 결정질 내부에 Al이 고용된 (Zr, Al)N 치환형 고용체라는 것을 알 수 있고, 이는 XRD 분석(그림 3)에서도 확인되었다.

그림 5는 Al 함량의 증가에 따른 Zr-Al-N 코팅막의 나노경도를 나타낸다. ZrN 박막의 경도는 약 20 GPa의 값을 가졌고, Zr-Al-N 박막내의 Al 함량을 7.9 at.%까지 증가시켰을 때 가장 높은 42 GPa의 값을 가졌다. 이후 Al 함량이 증가할수록 미세경도의 값이 점차적으로 감소하였다. Al 함량이 7.9 at.%일 때 가장 높은 나노 경도값을 가졌고, 이는 Hall-Petch 식에 따라 결정립 미세화를 통하여 경도 향상이 나타난 것으로 판단된다²¹⁾. 반면, Al 함량이 7.9 at.% 이상에서 나노경도가 다시 점차적으로 감소한다. 이 결과는 박막 내에 존재하는 결정질 양보다 상대적으로 저경도값을 가지는 hcp

Fig. 5. Nanohardness values of Zr-Al-N films as a function of Al content.

AlN 결정질상의 양의 증가로 인하여 낮아진 것으로 사료된다. Zr-Al-N 코팅막내의 AlN 결정질상의 부피비가 증가하면 fcc-ZrN 결정질과 hcp-AlN 결정질의 큰 격자상수 차이(lattice mismatch)에 의해 경도가 줄어들게 되고, AlN 결정질상의 특성에 더 의존적으로 바뀌게 된다¹⁵⁾.

그림 6은 대기 분위기에서 700~900°C의 각 실험 온도에서 1시간 동안 산화시킨 ZrN 코팅막과 Zr-Al(7.9 at.%)N 코팅막의 산화 후 XRD 회절패턴을 나타낸다. 그림 6(a)의 ZrN 코팅막에서는 600°C에서 rutile 구조를 갖는 ZrO₂의 피크가 나타났는데 그 피크의 강도는 700°C에서 증가하였다. 또한, 산화 온도가 증가함에 따라 ZrN (111) 우선 배향성이 감소함을 알 수 있다. 이는 산화가 진행됨에 따라 질화층의 두께가 감소되기 때문이다. 한편, 그림 6(b)의 Zr-Al(7.9 at.%)N 코팅막의 경우, ZrN 코팅막의 경우와는 달리, 800°C에서 ZrO₂ 피크가 나타나지 않았으며 900°C에서 비교적 약한 강도의 ZrO₂ 피크가 나타났다. 이 결과로부터 Zr-Al(7.9 at.%)N 코팅막

Fig. 6. XRD patterns of ZrN and Zr-Al(7.9 at.%)N coatings after oxidation for 1h with increasing of oxidation temperature.

Fig. 7. The Potentiodynamic polarization curves of ZrN and Zr-Al-N coatings in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution.

이 ZrN 코팅막보다 고온 내산화성이 월등히 우수함을 알 수 있었다. Zr-Al(7.9 at.%) - N 코팅막의 XRD 회절 패턴에서는 Al_2O_3 결정상의 피크는 관찰되지 않았다.

그림 7은 합성한 Zr-Al-N 박막의 내식성 평가를 위한 동전위분극실험을 수행한 결과이다. 일반적으로 분극곡선에서 두 개의 Tafel 기울기와 부식전위 값(E_{corr})이 만나는 점에서 결정되는 부식전류밀도(I_{corr})와 부식전위 값을 통해서 형성된 피막의 부식 저항성을 예측할 수 있다. 즉, 부식전위(E_{corr}) 값이 높거나 부식전류밀도(I_{corr}) 값이 낮을수록 부식에 대한 저항성은 높다고 알려져 있다²²⁾. ZrN에 비하여 Zr-Al-N 박막 내의 Al 함량이 증가할수록 높은 부식전위 값과 낮은 부식전류밀도 값을 보였다. 이와 같이 Al 첨가에 따른 Zr-Al-N 박막의 부식특성향상은 박막 표면에 얇은 Al_2O_3 산화막이 형성된 것에 기인한 것으로 사료된다²³⁾.

4. 결 론

3성분계 Zr-Al-N 박막을 아크 이온 플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid coating system)을 사용하여 AISI 304 금속기판과 실리콘 웨이퍼 위에 증착하였다. 박막내 Al 함량은 sputter current를 조절함으로써 Al 함량의 조절이 가능하였다. XRD와 TEM 결과 ZrN 내에 Al이 치환 고용되어 결정립의 크기를 미세화하고, 이런 미세구조의 변화로 인하여 Zr-Al-N 박막의 나노경도가 약 20 GPa에서 약 42 GPa로 증가하였다. 그리고 내산화성 실험 결과, ZrN 박막은 500°C 산화가 발생하는 반면, Zr-Al-N 박막은 800°C에서 산화가 일어났다. 따라서

ZrN 박막에 비해 Al 원소가 첨가된 Zr-Al-N 박막의 부식특성도 우수하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. D. Jianxin, L. Jianhua, Z. Jinlong, S. Wenlong, N. Ming, *Wear*, 264 (2008) 298.
2. A. Fragiell, M. H. Staia, J. M. Saldaña, E. S. P. Cabrera, C. C. Escobedo, L. Cota, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 3653.
3. D. Roman, J. Bernardi, C. L. G. Amorim, F. S. Souza, A. Spinelli, C. Giacomelli, C. A. Figueroa, I. J. R. Baumvol, R. L. O. Basso, *Mater. Chem. Phys.*, 130 (2011) 147.
4. M. A. Auger, J. J. Araiza, C. Falcony, O. Sánchez, J. M. Albella, *Vacuum*, 81 (2007) 1462.
5. L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, *Thin Solid Films*, 107(1) (1983) 111.
6. D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hakansson, J.-E. Sundgren, W.-D. Munz, *J. Appl. Phys.*, 67(3) (1990) 1542.
7. S. PalDey, S. C. Deevi, *Mat. Sci. Engin. A*, 58 (2003) 342.
8. W.-D. Munz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4(6) (1986) 2717.
9. O. Knotek, M. Bohmer, T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4(6) (1986) 2695.
10. S. Inoue, H. Uchida, Y. Yoshinaga, K. Koterazawa, *Thin Solid Films*, 171 (1997) 300.
11. C. W. Kim, K. H. Kim, *Thin Solid Films*, 307 (1997) 113.
12. P. Panjan, B. Navinsek, M. Cekada, A. Zalar, *Vacuum* 53 (1999) 127.
13. H. Klostermann, F. Fietzke, T. Modes, O. Zywitzki, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 15 (2007) 33.
14. R. Sanjines, C. S. Sandu, R. Lamni, F. Levy, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 6308.
15. Y. Makino, M. Mori, S. Miyake, K. Saito, K. Asami, *Surf. Coat. Technol.*, 193 (2005) 219.
16. J.-L. Ruan, J.-L. Huang, J. S. Chen, D.-F. Lii, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 1652.
17. R. Lamni, R. Sanjinés, F. Lévy, *Thin Solid Films*, 478 (2005) 170.
18. J. J. Araiza, O. Sanchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42 (2009) 115422.
19. H. Hasegawa, M. Kawate, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 2409.

-
20. D. Holec, R. Rachbauer, L. Chen, L. Wang, D. Luef, P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011) 1698.
 21. A. Lasalmoni, J. L. Strudel, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 1837.
 22. Y. G. Ko, K. M. Lee, K. R. Shin, D. H. Shin, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, 48 (2010) 8.
 23. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K. S. Rajam, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 2193.