



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008년 8월

박사학위논문

*RF-sputtering*법에 의해 $(Ti, Zr)N$
복합 코팅된 금형강의 표면특성 연구

조선대학교 대학원

금속공학과

은 상 원

*RF-sputtering*법에 의해 $(Ti, Zr)N$
복합 코팅된 금형강의 표면특성 연구

*Surface Characteristics of Mold Steel Coated with (Ti, Zr)N
Composite by RF-Sputtering*

2008년 8월 일

조선대학교 대학원

금속공학과

은 상 원

*RF-sputtering*법에 의해 $(Ti, Zr)N$
복합 코팅된 금형강의 표면특성 연구

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 박사학위신청 논문으로 제출함

2008년 4월 일

조선대학교 대학원

금속공학과

은 상 원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	V
ABSTRACT	VIII
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2. 1. 금형강의 특성	3
2. 1. 1. 열간금형강의 개요	3
2. 1. 1. 열간금형강의 일반적인 특성	13
2. 2. 표면특성 및 표면분석의 중요성	14
2. 2. 1. 표면(surface)의 정의	14
2. 2. 2. 표면처리기술 및 분석의 중요성	17
2. 3. 스퍼터링에 의한 표면처리	22
2. 3. 1. 스퍼터링의 원리	22
2. 3. 2. 스퍼터링 증착재료	25
2. 3. 3. 스퍼터링에 의해 코팅된 TiN과 ZrN의 물성과 구조	27
2. 4. 스퍼터링 표면의 전기화학적 특성	32
제 3 장 실험 방법	35
3. 1. 실험의 흐름도	35
3. 2. 시편 준비	36
3. 3. 시편 코팅	36
3. 4. 공구강의 미세조직 및 코팅 표면의 조직 관찰	43
3. 5. 코팅 표면의 나노경도시험과 탄성계수 측정	44
3. 6. 코팅 표면의 밀착력시험	46

3. 7. 코팅 표면의 부식시험	46
제 4 장 실험 결과 및 고찰	48
4. 1. 중간층 형성에 따른 코팅층의 영향	48
4. 1. 1. 미세조직 관찰	48
4. 1. 2. 표면의 결정구조 분석	59
4. 1. 3. 합금표면의 코팅 물질에 따른 XRR 특성	65
4. 2. 증착시간에 따른 기계적 특성	74
4. 2. 1. 코팅표면의 경도 및 탄성계수	74
4. 2. 2. 코팅막에 따른 밀착성 특성	79
4. 2. 3. 코팅시간에 따른 AFM 이미지	85
4. 2. 4 합금의 코팅에 따른 부식 특성	92
4. 3. 열처리 온도에 따른 코팅층의 분석	97
4. 3. 1. 미세조직	97
4. 3. 2. 증착층의 경도 비교	100
4. 3. 3. 표면코팅 조건에 따른 AFM 이미지	112
제 5 장 결 론	116
참 고 문 헌	118

LIST OF TABLES

Table 2.1	The chemical composition of STD 61 tool steel	13
Table 2.2	Average expansion coefficient of STD 61 tool steel	13
Table 2.3	Hardness variation of STD 61 tool steel with heat treatment condition ..	13
Table 2.4	Sputtering target materials	26
Table 2.5	Physical properties of TiN and ZrN	31
Table 3.1	Chemical composition of samples	36
Table 3.2	Deposition condition of TiN and ZrN coatings	40
Table 3.3	Change in RF-sputtering power and time on the STD 61 tool steel ...	41
Table 3.4	Condition of electrochemical test	47
Table 4.1	Peak identification of X-ray diffraction	60
Table 4.2	X-ray reflectometry(XRR) of the various coating layer	66
Table 4.3.	Surface roughness measured by AFM of TiN, ZrN and (Ti,Zr)N layers	85
Table 4.4	Corrosion current density(I_{corr}) and corrosion potential(E_{corr}) for STD 61 tool steels coated with TiN, ZrN and (Ti,Zr)N determined from the potentiodynamic polarization curves in a 3.5% NaCl solution	95
Table 4.5	Depth profile nanoindentation hardness and elastic modulus of STD 61 coated with TiN, ZrN(tempering temperature; 200°C, 300°C, 400°C, 500°C and 600°C) 100	
Table. 4. 6.	Surface roughness change measured by AFM of STD 61 tool steel coated with TiN and ZrN with tempering temperature	111

LIST OF FIGURES

Fig. 2.1	Mechanical properties of STD 61 tool steel tempered at 600°C for 2hrs	4
Fig. 2.2	Effect of austenitizing temperature and holding time on the grain size of STD 61 tool steel	6
Fig. 2.3	Continuous cooling transformation curve of STD 61 tool steel after austenitization at 1030°C for 15min	8
Fig. 2.4	Hardness and impact strength of STD 61 tool steel with tempering temperature	10
Fig. 2.5	Mechanical properties of STD 61 tool steel at high temperature	12
Fig. 2.6	Surface area of single crystal Si	14
Fig. 2.7	Various technique to understand surface morphology	20
Fig. 2.8	Schematic diagram of sputtering target	23
Fig. 2.9	Crystal structure of TiN and ZrN	28
Fig. 2.10	Phase diagram of TiN	29
Fig. 2.11	The variation of TiN lattice parameter and vickers microhardness value by atomic ratio (a) lattice parameter and (b) vickers microhardness	30
Fig. 2.12	Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior	34
Fig. 3.1	Schematic diagram of magnetron sputtering system	38
Fig. 3.2	Photograph of magnetron sputtering	39
Fig. 3.3	Change in sputtering power of Ti and Zr targets with operating time	42
Fig. 3.4	Schematic diagram of nanoindentation test	45
Fig. 4.1	FESEM micrographs of STD 61 steel tool coated with TiN after (a) buffer layer deposition for 2min and (b) buffer layer deposition for 4min	49
Fig. 4.2	FESEM micrographs of STD 61 steel tool coated with ZrN after	

(a) buffer layer deposition for 2min and (b) buffer layer deposition for 4min	51
Fig. 4.3 FESEM micrographs showing surface morphology of STD 61 tool steel (Ti,Zr)N composite coated with after Ti buffer layer deposition for 2min without RF sputtering power control	52
Fig. 4.4 FESEM micrographs showing surface morphology of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite after Ti buffer layer deposition for 2min with RF sputtering power control	54
Fig. 4.5 EDX spectrum of STD 61 tool steel coated with TiN	56
Fig. 4.6 EDX spectrum of STD 61 tool steel coated with ZrN	57
Fig. 4.7 EDX spectrum of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite	58
Fig. 4.8 X-ray diffraction patterns of quenched and temperead STD 61 tool steel	61
Fig. 4.9 X-ray diffraction patterns of STD 61 tool steel coated with TiN	62
Fig. 4.10 X-ray diffraction patterns of STD 61 tool steel coated with ZrN	63
Fig. 4.11 X-ray diffraction patterns of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite	64
Fig. 4.12 X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 2min)	67
Fig. 4.13 X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 4min)	68
Fig. 4.14 X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 2min)	69
Fig. 4.15 X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 4min)	70
Fig. 4.16 X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel Ti/ZrN composite(Buffer layer deposited for 2min)	71
Fig. 4.17 X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N	

composite controlled by sputtering power, No. 6 sample(Buffer layer deposited for 2min)	72
Fig. 4.18 X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite controlled by sputtering power, No. 7 sample(Buffer layer deposited for 2min)	73
Fig. 4.19 Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN	76
Fig. 4.20 Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN	77
Fig. 4.21 Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite	78
Fig. 4.22 Scratch test results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 2min)	80
Fig. 4.23 Scratch test results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 4min)	81
Fig. 4.24 Scratch test results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 2min)	82
Fig. 4.25 Scratch test results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 4min)	83
Fig. 4.26 Scratch test results of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite(Buffer layer deposited for 2min)	84
Fig. 4.27 AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with TiN for 2hrs	86
Fig. 4.28 AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with TiN for 3hrs	87
Fig. 4.29 AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN for 2hrs	88

Fig. 4.30	AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN for 3hrs	89
Fig. 4.31	AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite for 2hrs	90
Fig. 4.32	AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite for 3hrs	91
Fig. 4.33	Potentiodynamic polarization curves of TiN, ZrN and TiN/ZrN coated STD 61 tool steel after potentiodynamic test in a 3.5% NaCl solution	94
Fig. 4.34	Optical micrographs showing the corrosion surface after potentiodynamic corrosion test; (a) TiN coated and (b) ZrN coated films	96
Fig. 4.35	Optical micrograph of as-received STD 61 tool steel	98
Fig. 4.36	Optical micrographs of STD 61 tool steel with tempering temperature; (a) as-quenched, (b)200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C and (f) 600°C	99
Fig. 4.37	Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61(Tempered at 200°C) ..	101
Fig. 4.38	Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61(Tempered at 300°C) ..	102
Fig. 4.39	Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61(Tempered at 400°C) ..	103
Fig. 4.40	Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61(Tempered at 500°C) ..	104
Fig. 4.41	Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61(Tempered at 600°C) ..	105
Fig. 4.42	Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61(Tempered at 200°C)	106
Fig. 4.43	Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61(Tempered at 300°C) ..	107

Fig. 4.44 Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61(Tempered at 400°C) 108

Fig. 4.45 Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61(Tempered at 500°C) 109

Fig. 4.46 Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61(Tempered at 600°C) 110

Fig. 4.47 AFM images of STD 61 tool steel coated with TiN in accordance with tempering temperature; (a) as-quenched, (b) 200°C and (c) 300°C 112

Fig. 4.48 AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with TiN in accordance with tempering temperature; (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C 113

Fig. 4.49 AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN in accordance with tempering temperature; (a) as-quenched, (b) 200°C and (c) 300°C 114

Fig. 4.50 AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN in accordance with tempering temperature; (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C 115

ABSTRACT

Surface Characteristics of Mold Steel Coated with (Ti, Zr)N Composite by RF-Sputtering

By Eun, Sang-won

Advisor : Prof. Jang, Woo-Yang, Ph. D.

Dept. of Metallurgical Engineering

Graduate School of Chosun University

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, strength at high temperature and pitting corrosion resistance, especially in Cl^- -containing environment.

In this study, the effects of sputtering conditions *i.e.* substrate temperature, sputtering power, sputtering time and buffer layer on the surface characteristics of the STD 61 tool steel coated with TiN, ZrN and (Ti,Zr)N by RF-sputtering method have been studied by using OM, FESEM, AFM, EDS, XRD, XRR, scratch and nano-indentation tests. Corrosion behavior of the sputtered specimen was also investigated by potentiostat in a 3.5 %NaCl solution.

The results obtained are as follows;

(1) Microstructures of quenched and tempered STD 61 tool steel showed martensite structure with spherical MC, M_3C and $M_{23}C_6$ were uniformly distributed in the matrix but those carbides coarsen with increasing tempering temperature.

(2) 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 grow to (111) and (200) preferred orientation, respectively

(3) 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 and (Ti,Zr)N composite coated film revealed lower values those of TiN coated film, while, density of ZrN and (Ti,Zr)N composite coated film showed higher values than that of TiN coated film.

(4) From the nanohardness and elastic modulus test, nanohardness value and elastic modulus of ZrN coated film became higher than those of TiN coated film. In case of (Ti,Zr)N composite coated film, nanohardness value and elastic modulus showed the hybrid character between TiN and ZrN films.

(5) From adhesion test of coated film, TiN coated film had better adhesion for Ti buffer layer compared with ZrN film. In case of (Ti,Zr)N composite coated film, the coated layer did not easily breakdown and had low friction force, friction coefficient and good adhesion.

(6) From the corrosion test of coated film, in (Ti, Zr)N composite coated film, corrosion current density was lower and pitting corrosion resistance was higher than those of none-coated, TiN coated and ZrN coated films.

제 1장 서론

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 견딜수 있도록 경도는 높아야 하며 또한 충분한 내식성을 갖추어야 한다. 이와 같은 요건을 만족시키기 위하여 공구의 표면에 경도가 크고 내마모성 및 내식성이 좋은 보호피막을 입히는 연구가 활발히 진행되어 왔다¹⁾.

공구 및 금형 등의 내구성 향상을 목적으로 내절삭성, 경도와 내마모성 등을 겸비한 TiN이 과거에는 표면 코팅재로서 주로 이용되어 왔으나, 최근에는 표면 코팅재의 기능성을 더욱 향상시키기 위하여 TiN을 토대로 한 (Ti, Al)N, TiN/ZrN, (Ti, Al, V)N 및 (Ti, Mo)N 등의 복합물질이 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 Zr산화물은 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⁾.

이러한 이유로 기존의 연구들은 공구강에 TiN과 ZrN을 단독으로 코팅하거나 TiN/ZrN을 다층구조로 코팅을 하여 공구강의 표면의 경도, 밀착성, 내마모성 등을 개선하려는 시도가 이루어졌다.

Ye 등²⁾은 공구강에 스퍼터 증착된 ZrN 코팅층의 경도와 밀착성 연구에서 중간층으로 코팅된 Zr의 두께가 증가할 수록 경도와 밀착력이 증가한다고 보고하였고, Rizzo³⁾ 등은 최근 연구에서 TiN/ZrN을 다층막으로 코팅한 결과 코팅막의 성장은 코팅막의 성장속도에 의존하여 0.3nm/s의 경우는 주로 (111)면으로 우선 성장하고

0.14nm/s의 경우는 (100)방향으로 성장하여 박막의 성장속도에 코팅층의 우선방위가 좌우됨을 보고하였다. Tavares⁶⁾은 TiN/ZrN이 다층코팅된 경우 박막의 기계적 특성이라는 연구보고에서 박막의 내부 잔류응력이 박막의 취성을 유발하고 결과적으로 박막의 밀착성을 감소시키는 것으로 보고하였다. 또한 TiN/ZrN 다층막의 표면 거칠기에 관한 연구⁷⁾에서 내부의 표면거칠기가 코팅막의 거칠기에 영향을 미친다고 보고하였다. 이와 같이 현재까지 금형공구강의 기능성 코팅층에 대한 연구는 TiN 또는 ZrN을 단독으로 코팅하여 밀착력 및 내마모성을 비교하거나 TiN/ZrN를 다층구조로 코팅하여 표면조도 및 경도 등을 조사한 연구가 대부분으로서 (Ti,Zr)N 복합코팅층에 대한 연구결과는 거의 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 TiN과 ZrN의 우수한 표면특성을 이용하여 직류 및 고주파 마그네트 스퍼터링 방법으로 Ti-N 및 Zr-N 박막을 공구강(STD 61)표면에 다층막이 아닌 (Ti,Zr)N 복합층을 형성하기 위해 각각의 RF sputter power를 조절하면서 코팅을 행하여 코팅막의 표면특성을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

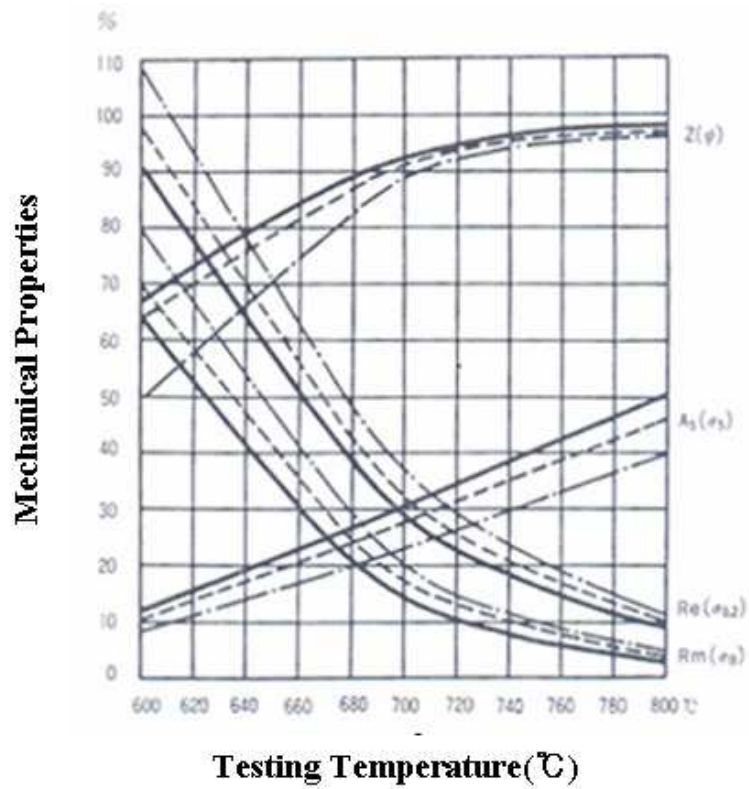
2. 1. 금형강의 특성

2. 1. 1. 열간 금형강의 개요

열간 금형강은 모든 열간가공 공구강 중에서 가장 잘 알려진 강종이며, 주로 여러가지 형태의 공구강으로 사용되고 있다. 비록 열간 금형강이 잘 알려진 강종이라 할지라도 이렇게 값 비싼 공구가 사용 중 파괴가 일어나는 경우가 있는데, 이것은 대부분의 경우 열처리기술자들의 열처리에 대한 전문적인 지식이 부족한 것이 그 원인이다.

경화온도는 1000℃ 및 1050℃사이에서 실시하며 경화 작업시 선정하는 온도가 강의 성질을 좌우하는 가장 중요한 인자이다. 경화온도가 증가함에 따라 고온강도가 증가하지만, 이러한 강도의 증가는 반대로 인성을 저하시키는 결과를 초래한다.⁸⁾ 따라서 열간 금형강은 서서히 균일하게 가열하여 가열 중 균열을 방지해야 하며, 오스테나이트화처리(Austenitizing)하기 전에 예열(Pre-heating)하여 부품전체의 온도가 균일하게 되도록 하고 예열온도는 오스테나이트 변태온도 이하에서 실시하고 유지시간은 시편크기에 따라 결정하며 일반적으로 부품두께 25mm에 대해서 1시간 기준으로 실시한다.

가열속도는 시간당 85 ~ 110℃로 하여 가열 중 고온에서 탈탄(Decarburization) 및 산화물 형성을 최소화하기 위하여 광휘 분위기가스를 사용한다. 예열온도에서 오스테나이트화 온도에 이르기 까지 급속히 가열하고 오스테나이트화 온도에서 유지시간은 부품전체가 균일하게 가열되도록 하며 불필요하게 오스테나이트 결정립이 성장하지 않도록 하여 오스테나이트화 온도는 1000 ~ 1050℃범위에서 선택하고 유지시간은 두께 25mm당 15 ~ 50분 기준으로 한다.



- *Hardening Temperature 1,000°C*
- *Hardening Temperature 1,050°C*
- . - . - . *Hardening Temperature 1,100°C*

Fig. 2. 1. Mechanical properties of STD 61 tool steel tempered at 600°C for 2hrs⁸⁾.

이러한 사실을 열간 금형강의 경우에 대하여 Fig. 2. 1 에 나타내고 있는데, 여기서 연신율과 단면 감소율은 인성의 크기로 간주할 수 있다. 경화온도가 높아질수록 강의 결정립이 성장할 가능성이 높아진다. 강의 결정립이 조대화 되면 미세한 강보다 인성이 저하된다.

Fig. 2. 2 에 결정립 크기를 경화온도와 유지시간의 함수로 나타내었으며 열간금형강은 바나듐 함유량이 높기 때문에 결정립성장이 지나치게 일어날 가능성은 없다. 앞에서 설명한 바와 같이 경화 후 결정립 크기는 최소 ASTM 입도번호 7을 유지되어야 하며 중성염욕에서 가열할 경우에는 유지시간을 조절하기가 용이하다.

만약 공구를 열처리 노 내에서 가열하게 되면 실제 유지시간을 판정하기 어렵고, 따라서 이러한 방법으로 가열할 때 경화온도는 사용되는 범위 중 저온범위를 택하는 것이 안전하다.

열간 금형강의 템퍼링은 퀴칭 후 즉시 실시해야 하며, 템퍼링 온도는 500 ~ 600℃범위에서 선택하여 사용하므로 공기 분위기에서 대개 템퍼링한다. 열간 금형강은 대부분 2차 경화현상을 550℃부근에서 일으키며 수차 템퍼링 하는 것이 일반적이나 2차 템퍼링은 1차 템퍼링 중 잔류 오스테나이트(retained austenite)를 템퍼링하며 퀴칭에 의해서 형성된 응력으로 인한 균열을 방지한다.

템퍼링 온도와 유지시간은 상호관계가 있으며 최종 경도값을 얻는데 적합하도록 템퍼링온도와 유지시간을 조절할 수 있다. 템퍼링 중 2차 경화 현상은 퀴칭에 의해서 형성된 마르텐사이트로 M_6C 형 및 MC 형 탄화물이 형성함과 동시에 잔류 오스테나이트의 일부가 냉각 중 마르텐사이트 변태함으로 일어난다.⁸⁾

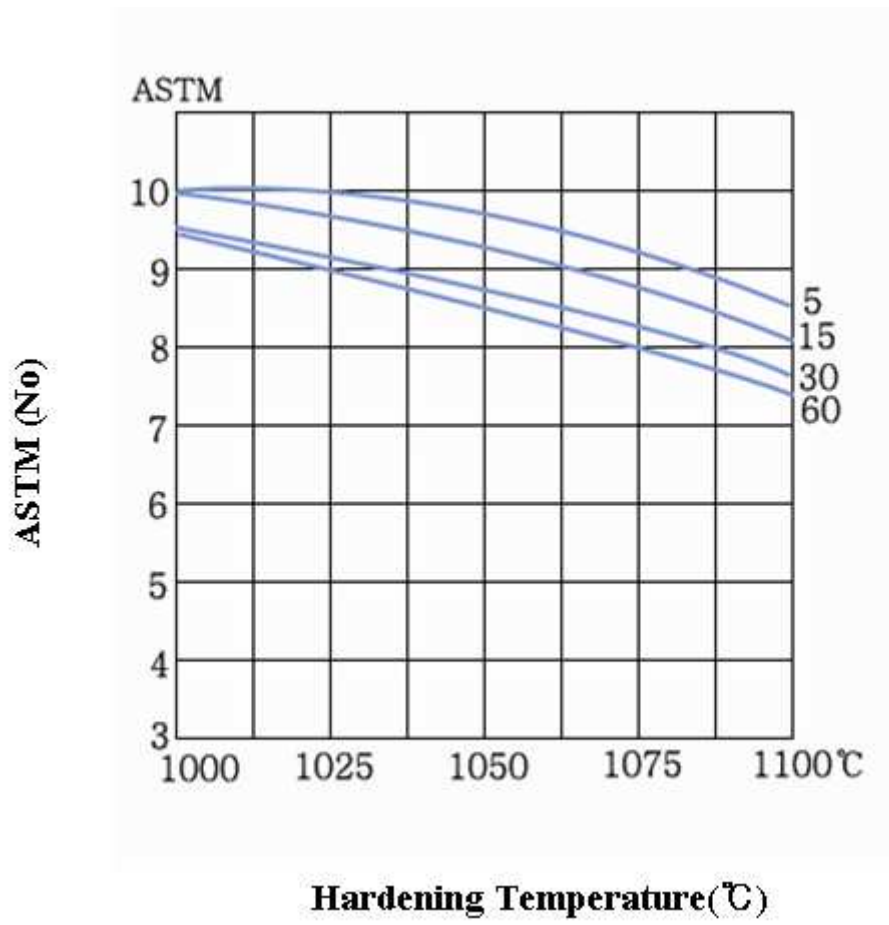


Fig. 2. 2. Effect of austenitizing temperature and holding time on the grain size of STD 61 tool steel⁸⁾.

경화온도를 상승시킴에 따라 고용되는 탄화물 양은 증가한다. 열간금형강의 경우에 얻어지는 이러한 결과는 보다 높은 경화온도를 선택하면 급랭 시 펄라이트나 베이나이트의 형성에 앞서 탄화물 석출이 더욱 빠르게 나타나게 되며 이를 Fig. 2. 3에 나타내었다.

여러 온도에서 경화한 후 열간 금형강으로 실시한 충격시험 결과에 의하면 경화온도가 증가함에 따라 인성은 감소한다. 이런 경우 결정립 성장만이 시험결과에 미치는 유일한 인자라고 말할 수 없는데, 이 이유는 열간 금형강은 결정립 성장에 대해 비교적 민감하지 않기 때문이다. 여러 가지 냉각속도에 의한 실험결과에 의하면 냉각속도를 가장 느리게 하면 최소의 충격강도가 얻어진다는 것이 보고되었다.

또한 여기서 충격강도와 강에서의 탄화물석출 사이에는 어떠한 상호관계가 존재하며 따라서 열간금형강에서 최고의 충격강도를 얻기 위해서는 적당히 높은 경화온도와 냉각속도가 선택되어 사용되어야 한다.

탄화물 석출이란 관점에서 보면 Fig. 2. 3에서 알 수 있는 바와 같이 1030°C에서 15분 동안 오스테나이트화 한 후 강을 여러 냉각매질에서 냉각할 때 강 치수의 크기가 가장 중요한 인자라는 것을 나타낸다.

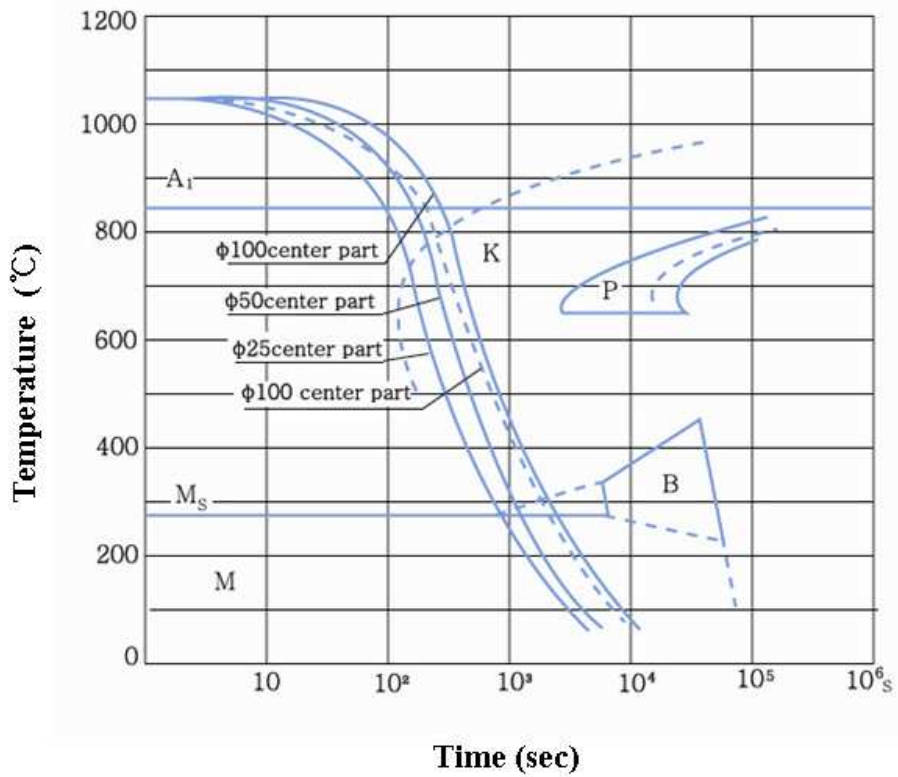


Fig. 2. 3. Continuous cooling transformation curve of STD 61 tool steel after austenization at 1030°C for 15min⁸⁾.

100mm 직경의 봉을 기름속에 급랭할 때, 중심부의 냉각속도는 냉각속도 선이 초기탄화물 석출곡선과 바로 만나게 된다. 이 정도의 영향으로서는 강의 충격강도에는 해로운 영향을 거의 미치지 않지만 봉을 염욕 속에서 급랭하면 중심부와 표면층에서 동시에 탄화물이 석출하게 된다. 공랭에 의해 나타나는 이러한 탄화물 석출은 선도에서 나타낸 모든 크기의 치수에서 탄화물 석출이 나타나는 것이 불가피하다. 따라서 충격강도가 높은 것이 요구되는 경우에는 오히려 급랭 시켜야 한다.

그러나 유냉시키면 염욕 퀘칭이나 공랭보다 변형이 더 많이 초래되기 때문에 유냉은 치수 안정성이 그다지 중요하지 않는 경우에만 사용하는 것이 좋다. 실제로 알루미늄용 다이캐스팅 다이와 같은 열간 급형강으로 만들어진 대형이면서 복잡한 형상의 다이의 경우 이들을 마르템퍼링했을 때 최고의 사용수명이 얻어진다는 것은 이미 알려진 사실이다. 500°C 부근에서 열간 가공한 강을 템퍼링할 때 2차경화가 일어난다. Fig. 2. 4 에서 실제 경험에 의하면 이러한 온도에서 템퍼링할 때 충격강도가 감소하기 때문에 최대경도를 얻고자 하는 것은 삼가하는 것이 좋으며, 예외적인 경우에만 50 ~ 52 HRC 이상의 경도가 사용된다. 그러나 내마모성은 경도에 따라 증가하기 때문에 가능하면 높은 경도를 얻는 것이 일반적인 목적이다. 대체로 공구의 단면적이 적을수록 그 때 얻어지는 경도는 더 높아진다.

형상이 복잡하지 않은 공구는 사용되는 범위 중 상한 부근의 경도로 열처리하는 것이 좋다.

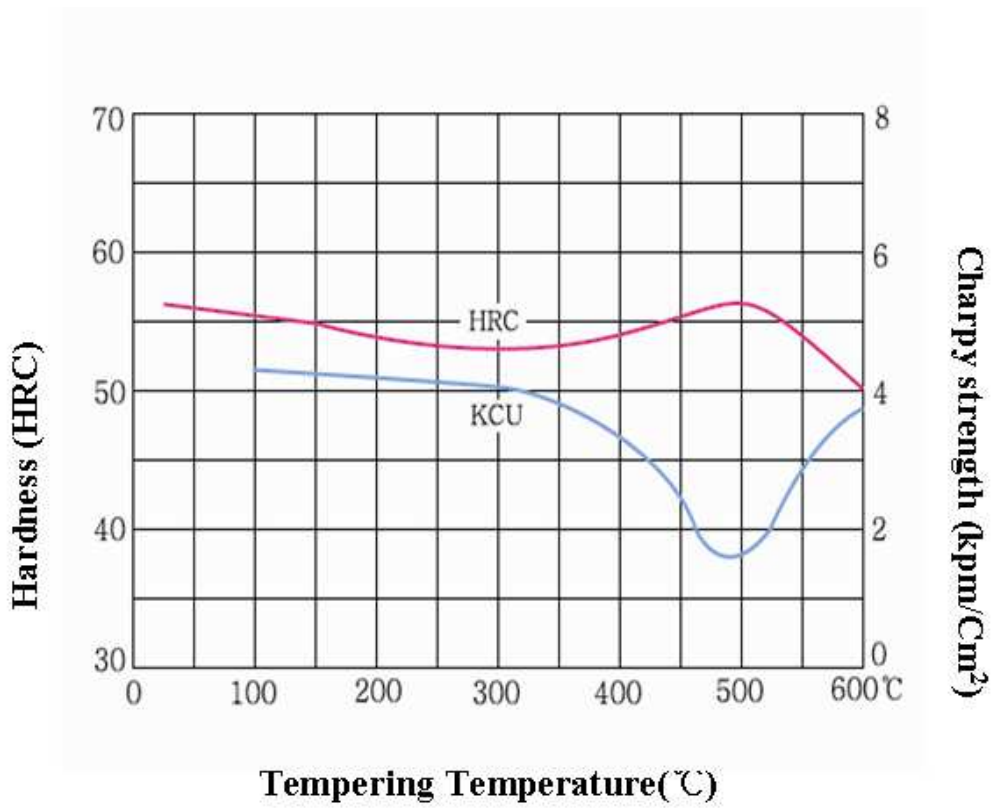


Fig. 2. 4. Hardness and impact strength of STD 61 tool steel with tempering temperature⁸⁾.

Fig. 2. 5는 시편을 공랭하여 여러 온도에서 템퍼링한 후 열간 공구강에 대한 고온에서의 기계적 성질을 나타낸 것이다. 500℃까지의 작업온도에 대하여 초기경도는 인장강도와 항복강도에 매우 뚜렷한 영향을 미치며 온도가 증가함에 따라 이러한 영향은 없어지게 되는데 700℃에서의 모든 시편에서 그 값이 동일하게 된다. 이들 강도의 실온에서 얻어지는 최대인장강도가 높고 연신율과 단면감소율이 또한 높다. 그러나 강의 치수가 증가함에 따라 충격강도, 특히 횡단방향의 충격강도가 감소한다. VAR 혹은 ESR 소모성 전극법에 의하여 강을 채용해시키면 횡단방향의 충격강도를 개선시킬 수 있지만, 이것으로서도 충분치 못한 경우가 많다^{1,8)}.

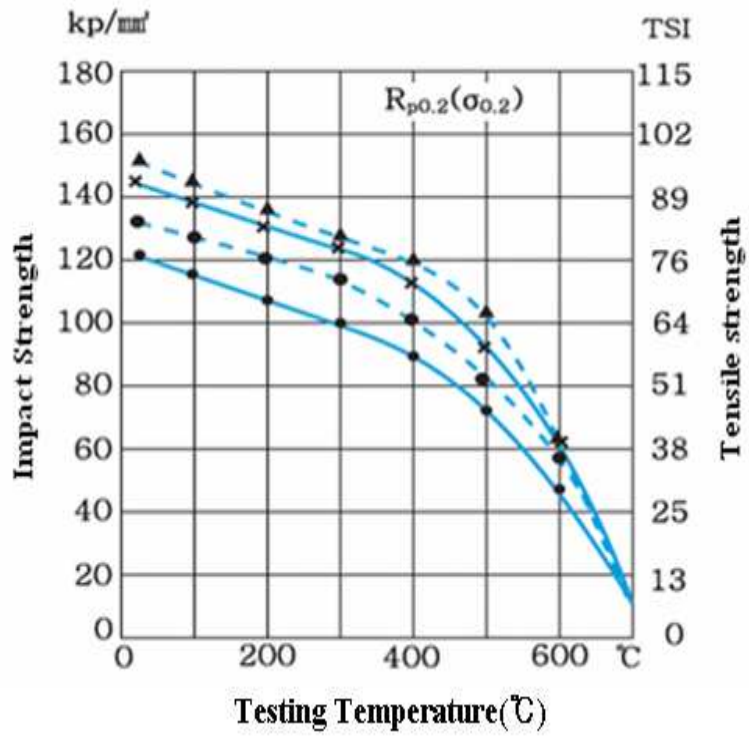


Fig. 2. 5. Mechanical properties of STD 61 tool steel at high temperature⁸⁾.

2. 1. 2. 열간 금형강의 일반적인 특성

열간 금형강의 일반적인 특징은 다음과 같다. 첫째는 우수한 인성 및 적열강도, 둘째는 다량의 V을 함유하여 열간 다이스 강에 적합하고, 우수한 내마모성과 알루미늄 및 마그네슘 압출 다이스에 적합하며 열처리 변형이 최소인 점이 특징이다.

전형적인 열간 금형강의 화학적인 성분은 Table 2.1과 같으며 열팽창계수도 Table 2.2와 같이 온도에 따라 큰 변화가 없는 것으로 나타나 온도변화에 따른 치수의 변화가 거의 없는 것이 특징이다. 열처리에 따른 경도변화는 Table 2.3 과 같다.

Table 2.1 The chemical composition of STD 61 tool steel¹⁾

Grade	Chemical Composition (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
STD 61	0.37	0.94	0.30	0.030	0.303	0.14	4.50	1.00	0.80

Table 2. 2. Average expansion coefficient of STD 61 tool steel¹⁾

Average Expansion Coefficient($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)						
~100°C	~200°C	~300°C	~400°C	~500°C	~600°C	~700°C
9.53	10.5	11.6	12.3	12.9	13.2	13.6

Table 2. 3. Hardness variation of STD 61 tool steel with heat treatment condition¹⁾

Heat Treatment			Hardness	
Annealing	Quenching	Tempering	Annealing(HB)	Q/T(HRC)
800-870°C Slow cooling	1000-1050°C Air, Gas, Oil cooling	550-680°C Air Cooling	≤229	≥53

2. 2. 표면특성 및 표면분석의 중요성

2. 2. 1. 표면(Surface)의 정의

일반적으로 고체재료의 표면특성은 고체내부의 물질적 특성과 매우 밀접한 관계가 있으며 Fig. 2. 6에 나타낸 단결정 Si의 표면을 보면 표면을 다음 3가지 방법으로 생각할 수 있다¹⁰⁾.

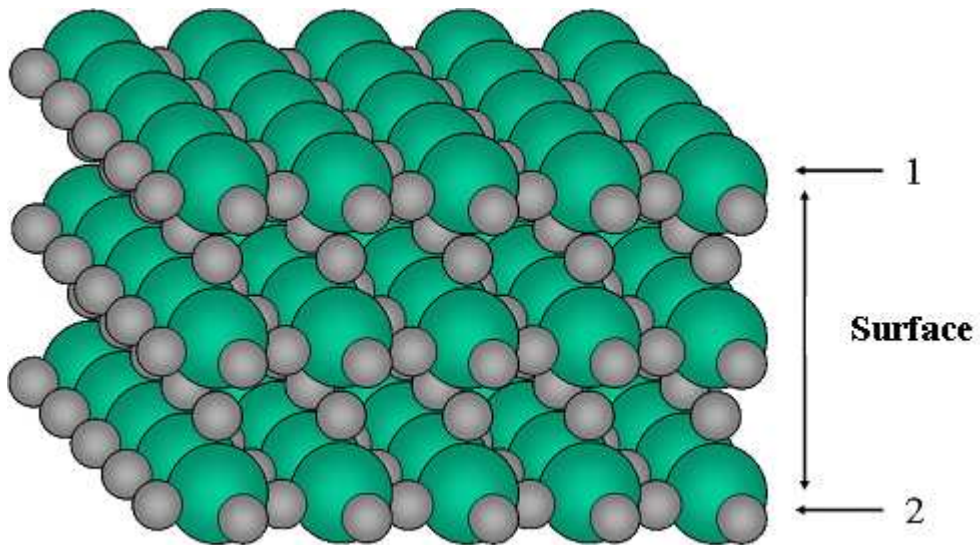


Fig. 2. 6. Surface area of single crystal Si¹⁰⁾.
(1; surface of valence electron, 2; real surface)

(1) 최외각층

고체재료의 가장 바깥부분에 존재하는 원자층을 의미하며 이들은 외부의 다른 기체, 액체 그리고 고체상태의 원자들과 직접적으로 접촉하며 계면을 형성하고 있으므로 재료의 절대적 표면이라 정의할 수 있다.

(2) 실질적인 표면

최외각전자층의 구조나 화학적 활성도는 그 아래층에 위치한 원자들에 의해 상당히 크게 변화될 수 있기 때문에 다양한 재료의 특성을 고려하여 최외각원자층에서 그 아래 약 2 ~ 10 원자층에 해당하는 깊이인 0.5 ~ 3 nm 까지를 실질적인 표면이라고 정의한다.

(3) 표면박막

더 광범위하게 정의되는 표면의 두께는 10 ~ 100 nm까지도 간주되고 있는데 이는 제작된 소자나 도구의 표면에 10 ~ 100 nm 두께의 박막을 도포함으로써 도구 표면의 물리화학적 특성을 보호하거나, 운환작용을 보강하거나 변화시킬 수 있기 때문이다.

일반적인 관점에서 볼 때 100 nm 이상의 두께에서는 거의 모든 고체에서 재료의 표면특성보다는 내부특성이 중요하게 되므로 박막의 경우에도 100 nm를 기준으로 표면박막(Surface film)과 벌크(Bulk)로 구분하게 된다. 고체재료의 표면특성을 잘 이해하기 위해서는 표면과 내부를 분리시켜 위에서 언급된 관련 정보를 제공하여 주는 분석기술뿐만 아니라 (1) 혹은 (2) 표면영역의 특성을 또한 각각 분리할 수 있는 첨단고급기술들이 요구되고 있다¹⁰⁾.

또한, 모든 물질은 모두 그 강도가 우수한 원자로 구성되어 있으며, 이들 원자 사이의 결합구조나 결합력의 차이에 의해 아래와 같은 구조상(Phase)으로 나타난다.

비정질(Amorphous), 다결정(Polycrystalline) 및 단결정(Single crystal) 뿐만 아니라 동일한 상태 내에서도 절연체/유전체(Insulator/Dielectrics), 반도체(Semiconductor), 도체/초전도체(Conductor/Superconductor) 등의 전도특성에 큰 차이를 보이

게 된다. 고체재료의 표면에는 얼마나 많은 수의 원자가 존재하는가 하는 질문에 대한 대략적인 해답은, 원자 하나의 크기를 0.3 nm로 가정하면, 원자하나가 차지하는 공간체적이 $3/4\pi(3 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \sim 6.4 \times 10^{-23}$ 이므로 평균적인 원자밀도가 $1.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 라는 관점에서 얻을 수 있다. 따라서 한변이 1 cm 인 정육면체 벌크재료 내에는 전체적으로 약 1.6×10^{22} 개의 원자가 포함되어 있음을 예상할 수 있고 그 표면에 포함되는 원자의 수는 구체적인 표면영역의 정의에 따라 달라진다.

더욱이, 현재의 표면분석장비에서 유효분석면적이 대체로 1 mm^2 에 불과하다는 점을 고려하면 분석스펙트럼에서 최외각표면정보를 제공하는 원자의 개수는 3.2×10^{12} 이고 실질적인 표면정보를 제공하는 원자의 개수는 4.8×10^{13} 이다. 이러한 표면 위에 원자나 분자의 개수가 $10^7 \sim 10^{10}$ 범위로 흡착되어 있는 경우에도 그 표면의 물리화학적 특성이 크게 좌우되므로 이들의 효과를 분석하고자 하는 경우에 배경신호에 대한 표면신호 세기의 비는 $10^{-13} \sim 10^{-10}$ %로 너무 미미하여 분석 기술상 초고감도의 장비를 필요로 하게 된다¹⁰⁾.

2. 2. 2 표면처리기술 및 분석의 중요성

물질은 기체, 액체, 고체의 3가지 상태로 구성되며 특수한 기체나 액체는 내구성과 내마모성이 우수한 다양한 형태의 고체용기에 담겨져 이용되고 있다. 예로서, 사람들이 손쉽게 즐길 수 있는 각종 음료는 알루미늄이나 플라스틱과 같은 고체형 병을 저장용기로, 반면에 반도체 공정에 사용되고 있는 각종 유기용매나 화공약품들은 주로 유리병이나 플라스틱병에 담겨져 사용되고 있음은 주지의 사실이다.

이러한 용기들의 내부는 특수한 기체나 액체와 그 표면이 서로 접촉하고 있으며 그 외부는 바로 공기와 접하고 있어 다음과 같은 특성을 가진 재료가 사용될 수 있다.

저장하고자 하는 액체나 기체가 저장용기의 표면과 접촉하여도 그 화학적 조성이나 상태가 변화되지 않고, 표면에서 내부로 혹은 그 반대방향으로 스며들거나 통과하여 이동할 수 없는 치밀한 구조를 갖는다.

초기에는 주로 유리병이 광범위하게 사용되었으나 쉽게 깨어지고 가격이 비싼 단점 때문에 현재는 알루미늄이나 플라스틱을 재료로 만든 값싸고 보다 안전한 용기종류로 바뀌어 가고 있는데 이러한 재질변화를 가능하게 하는 본질적 원인은 바로 표면처리 기술의 발전에 기인하고 있다.

반도체를 포함하는 고체재료에 대한 표면처리기술은 다양한 분야의 산업과 삶에 적용되고 있는데 그 대표적인 경우로서 표면부식/침식제어, 유리표면의 광학적 반사/굴절특성 제어, 표면접착특성의 제어, 자동차 엔진 내부의 연소특성 제어, 고체 전자소자의 동작특성 제어 등이다.

이러한 응용에서 관련재료의 동작특성이 재료 내부의 물질적 현상보다는 바로 그 주변환경과 직접적으로 접촉하고 있는 표면 현상에 의존된다. 즉, 재료표면의 관련된 활성도가 재료의 의도된 기능을 얼마나 잘 수행할 수 있느냐를 결정비용을 절감하거나 더 우수한 표면처리기술의 개발을 통하여 기술경쟁력을 제고할 수 있는 새로운 연구분야이다¹¹⁾.

역사적으로 볼 때, 1980년대를 전후하여 초고진공기술과 접목된 각종 분석기술의

급격한 발전은, 고체재료의 내부와 다른 성질을 가지는 재료 표면만의 화학적 물리적 상태를 분리하여 정밀하게 진단할 수 있는 표면 바이오기술 등과 연계하여 그 발전가능성이 매우 높은 첨단 핵심요소기술로 간주되고 있다. 이러한 관점에서, 사용하고자 하는 다양한 상태의 고체재료표면의 물리적 성질과 그 동작특성에 대한 보다 완전한 이해를 위해서 요구되는 정보는 아래와 같다.

- ① 표면의 물리적 형상(physical topography)
- ② 표면의 구성 원자(atomic/chemical component)
- ③ 표면의 화학적 결합상태(chemical compositions/structure)
- ④ 표면의 원자배열(atomic structure)
- ⑤ 표면의 전자에너지 상태(electronic energy state)
- ⑥ 고체표면에 결합되어 있는 원자 및 분자들에 대한 보다 상세한 물리 화학적 배열구조 등이다.

이러한 모든 정보를 한 가지 표면분석기술로 얻기는 불가능하며 요구되는 정보에 따른 적합한 표면분석기술들이 적용되어야 하기 때문에 현재까지 알려진 각종 표면분석기술을 종합정리하고 필요가 있다.

특히, Si 기판으로 MOS(metal oxide semiconductor) 공정에서 발생하는 표면 세척, 고온 산화막 제작 및 열처리, 사진식각, 불순물확산, 금속배선 증착 등의 중요 과정에서 표면상태의 적절한 제어를 위하여 다양한 분석장비들이 사용되고 있다.

새로운 공정기술의 개발이나 새로운 소자구조의 제작 및 동작특성의 향상과 관련하여 현재 널리 쓰이고 있는 표면분석기술들은 다음과 같다¹¹⁾.

- ① 주사현미경(SEM; Scanning Electron Microscopy, AFM; Atomic Force Microscopy, STM; Scanning Tunneling Microscopy)
- ② 화학조성 분석장치(AES; Auger Electron Spectroscopy, XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy, SIMS; Secondary Ion Mass Spectroscopy, ISS; Ion Scattering Spectroscopy, RBS; Rutherford Backscattering Spectroscopy)
- ③ 원자구조 분석장치(XRD; X-ray Diffraction, LEED; Low Energy Electron Diffraction, RHEED; Reflection High Energy Electron Diffraction, EXAFS;

Extended X-ray Absorption and Fine Structure)

- ④ 원자결합상태 분석장치(EELS; Electron Energy Loss Spectroscopy, INS; Inelastic Neutron Scattering, IRS; InfraRed Spectroscopy)
- ⑤ 표면흡착상태 분석장치(HREELS; High Resolution EELS)이다.

이러한 표면분석기술과 그 동작원리, 얻어진 관련 정보의 해석 등에 대한 폭넓은 정보는 고급공정 및 연구자가 갖추어야 할 필수적인 지식이라 사료된다.

Fig. 2. 7은 일반적인 고체표면에서 요구되는 중요정보와 관련표면분석 기술을 연계하여 개략적으로 나타낸 다이어그램이다. 매우 다양한 종류의 기술들이 요구됨을 알 수 있으며 얻고자 하는 정보와 관련 분석기술 사이에서도 더 적합한 선택이 더 나은 이해를 얻게 하는 첩경이 될 수 있다. 위의 표면 관련 분석기술들을 종합하여 보면 크게 두 기능의 결합으로 되어 있음을 알 수 있다.

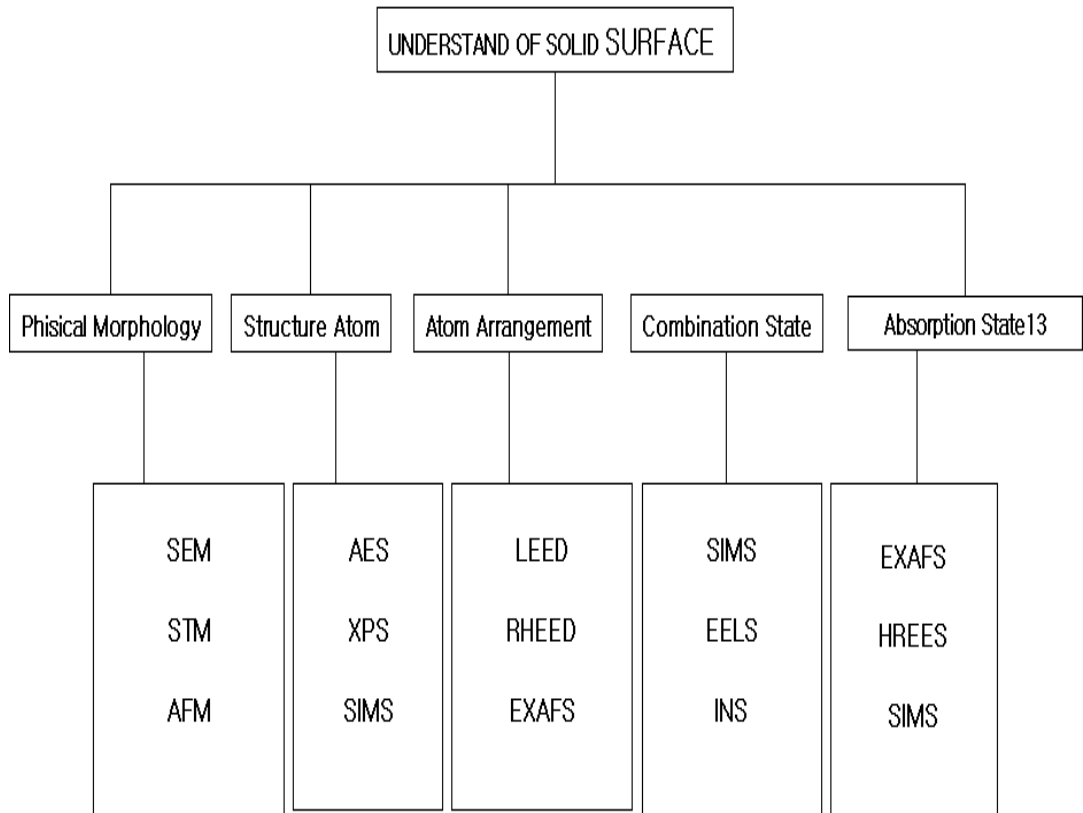


Fig. 2. 7. Various technique to understand surface morphology¹¹⁾.

첫째 기능은 재료표면에 입사하기 위하여 아래와 같이 잘 제어된 복사 에너지원의 생성이다.

- ① 전자빔(Electron beam)
- ② 이온빔(Ionized atomic beam)
- ③ 중성자빔(Neutron beam)
- ④ 광자빔(Photon beam)

두 번째 기능은 입사된 복사 에너지원에 대해 표면에서 발생하는 다양한 물리적 현상인,

- ① 산란(Scattering)
- ② 흡수(Absorption)
- ③ 방출(Emission)
- ④ 회절(Diffraction)
- ⑤ 간섭(Interference)

등의 과정에 의해 새롭게 생성되는 전자, 이온, 중성자, 광자들의 에너지 스펙트럼이나 공간적 분포스펙트럼을 계측하는 것이다. 이 두 기능의 적절한 조합에 의해 표면 반응시 그 정보를 제공하는 영역이 바로 표면에 제한될 뿐만 아니라 약한 신호에도 그 민감도가 우수한 복사에너지를 사용하거나 장치자체의 에너지 분해능이나 공간적인 분해능을 향상시켜 현재의 표면분석장치로 개발되어 왔다¹²⁾.

이러한 성공의 배경에는 재료공학에 바탕한 재료제작기술의 발전과 함께 재료표면의 원자적 변화제어가 필수적인 조건이 되고 있으며 우수한 표면분석장비일수록 더 높은 진공도를 요구하고 있다. 따라서, 표면분석기술 진공기술은 서로 불가분의 관계에 있음을 알 수 있다^{13~14)}.

2. 3. 스퍼터링법에 의한 표면처리

2. 3. 1. 스퍼터링의 원리

이온이 고체표면에 충돌하면, 표면 근방에서 전계 방출된 전자에 의하여 중화되어 중성으로 되든가, 운동량을 그대로 보존한 채로 고체표면으로 돌입한다. 고체 내부에서는 이 돌입한 입자가 고체를 구성하는 원자나 분자와 충돌을 반복하면서 서서히 그 에너지를 잃어간다. 고체 내부는 돌입한 입자에 의하여 결정 내에 손상을 받게 됨은 물론, 결정격자를 구성하는 원자가 서로 충돌하게 되어 마침내 표면의 원자나 분자가 방출되는 원리이다.

마그네트론 스퍼터링은 냉음극 방전 장치의 일종으로 10^{-3} torr 정도의 압력에서 인가 전압에 의해 음극(Target)과 양극(Substrate) 사이에서 plasma가 발생하며 이 플라즈마는 이온 충격에 의해 음극으로부터 방출되는 2차 전자에 의한 이온화로 계속 유지된다. 마그네트론의 자기장은 음극면에 평행하여 이차 방출 전자는 유동 경로를 따라 환상운동을 하며 이 전자가 이온화에 기여함으로써 플라즈마의 밀도를 증가시킨다.

음극 표면 가까이에서의 이 고밀도 플라즈마로 인해 높은 방전 전류와 낮은 방전 전압으로 다른 다이오드 장치에 비하여 비교적 낮은 진공도($\sim 10^{-3}$ torr)에서도 작동되어 스퍼터링 원자와 분위기 가스간의 샴란을 감소시켜 스퍼터링 원자의 평균 에너지를 증가시킴으로써 음극으로부터 기판에 성장 원자의 수송 확률이 증가한다. 이 결과로 마그네트론의 박막 성장률은 매우 높으며 진공 반응용기 내에 2 ~ 3개의 마그네트론을 장치함으로써 화합물 박막, 다층박막의 제작에도 널리 활용되고 있다¹⁵⁾.

Fig. 2. 8은 자기장의 방향, 전자의 경로, 타겟의 구조를 보여주고 있다.

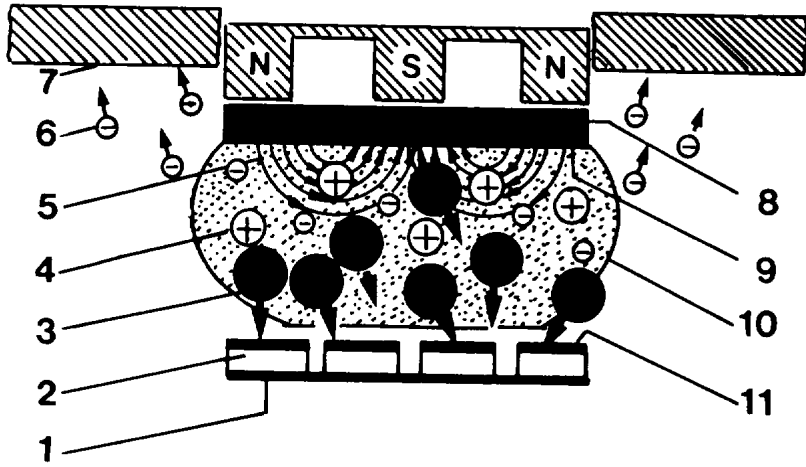


Fig. 2. 8. Schematic diagram of sputtering target¹⁵; (1) substrate carrier (2) substrates (3) deposition particles (4) plasma ions (5) magnetic field lines (6) secondary electrons (7) chamber walls (8) cathode (9) target (10) plasma (11) sputtered layer

스퍼터링의 특징을 정의하기 위한 중요한 요소는 스퍼터링율이다. 스퍼터링율은 스퍼터링 현상을 기술하기 위해 중요한 양으로 어느 물질의 target 면의 외부에서 N_1 개의 입자가 충돌하여 그 면으로부터 N_2 개가 스퍼터되어 튀어 나올때 식 (2-1)

$$S = N_2 / N_1 \dots\dots\dots (2-1)$$

로 표시되는 S를 스퍼터율이라 정의한다¹⁵).

스퍼터링율은 물질의 종류와 관계가 깊다. 여러 가지 물질에 정해진 이온을 충돌시켜 S를 측정하여 물질에 의한 특징을 연구하는 것은 저 에너지 영역에서 Cu, Ag, Au 등의 1가의 귀금속을 피크로 하여 원자번호의 순서로 주기적으로 변화한다는 것이다. 즉, d각이 매워진 결합 에너지의 역수에 따라 S가 커진다.

한편, 충돌시키는 희귀가스의 종류에 의한 차이는 He에 대한 S가 특히 작다는

것. 또, Ne에 대한 S도 비교적 작다는 것이 특징이며, Kr 및 Xe에서는 S는 크나, 가스 값이 비싸다는 것이 단점이다. 따라서, Ar 가스를 이용하는 것이 가장 무난한 것으로 생각된다.

다음으로 스퍼터링을 S와 가속전압 V의 관계를 아는 것이 중요하다. 이 관계에 대하여 현재까지 알려진 데이터를 종합하면, 정성적으로 이하의 사실을 알 수 있다.

(1) 문턱치의 존재

조사되는 이온의 가속전압(가속 에너지)이 어느 값 이하에서는 스퍼터링이 발생하지 않는 ($S = 0$) 문턱치가 존재한다. 이 값은 대개의 물질에서 10V 정도이다.

(2) 단조증가

문턱치 이상의 가속전압 V에 대하여 S는 V와 함께 단조 증가한다.

(3) 최대치의 존재

V가 대단히 크게 되어 어느 값에 도달하면 S는 최대치로 되고, 그 이상의 값에 대하여 S는 V와 함께 감소한다. 최대치를 주는 V는 1 ~ 10kV이다.

스퍼터링은 충분한 운동량을 가진 입자들이 타겟과 충돌하는 것을 요구한다. 양이온이 가장 좋은 입자원이 된다. 왜냐하면 그 에너지 및 운동량이 크고, 타겟에 전위를 인가함으로써 제어 할 수 있기 때문이다. 아르곤이나 기타 불활성 가스는 방전 플라즈마 내에서 이온화된다. 여러 가지의 방전이 스퍼터링에 사용되고 있으나 마그네트론이 가장 널리 사용된다. 다른 어떤 방법보다 이온전류 밀도가 높기 때문이다.

마그네트론의 일반모형은 원통구조로 타겟에서의 부전위는 자계가 타겟 표면과 평행일 때, 어느쪽에서 보아도 전계가 타겟과 법선방향을 이루게 된다.

타겟에서의 $-V$ 의 전위, 자계 B일때, 전자의 궤도반경 r은 식 (2-2)와 같다.

$$r = (2m / e)^{1/2} V^{1/2} / B \dots\dots\dots (2-2)$$

전자는 가스원자와 충돌하여 이온 및 2차 전자를 만들어내며, 타겟에서 나온 한 개의 전자는 최소 10개의 이온을 만들어 낼 수 있다.

여기서 $V = 500 \text{ V}$, $B = 0.03 \text{ T}$ 가 전형적인 값이며 이때 $r = 3 \text{ mm}$ 가 얻어진다. 따라서 전자들은 타겟에서 3 mm 근처까지 500 eV의 에너지로 가속된다.

이온의 질량은 전자의 질량보다 훨씬 크므로 이온은 자계에 의한 영향을 거의 받지 않는다. 전자는 가스를 전리시킴으로써 의하여 에너지를 잃게 되고 또한 자계 선속 라인을 거쳐 충돌함으로써 산란되면서 전계가 없는 플라즈마 영역에 도달한다¹⁵⁾.

2. 3. 2. 스퍼터링 증착재료

스퍼터용 증착재료에는 순도 2N ~ 5N의 금속 합금 및 화합물의 원판 혹은 각판의 타겟이 사용된다. 순도, 형상은 사용장치 목적에 의해서 결정되고, 순도 4N의 원판이 가장 넓게 사용되고 있다.

Table 2. 4 에 이들 타겟의 종류를 보인다.

Table 2. 4. Sputtering target materials¹⁶⁾

Element	Purity(%)			Element	Purity(%)		
Ag		99.99		Ni	99.9		
Al		99.99	99.999	Pd		99.99	99.999
Au		99.99		Pt		99.99	
Bi	99.9	99.99	99.999	Sb			99.999
C			99.999	Si			99.999
Co	99.9			Sn			99.999
Cr	99.9	99.99		Ta		99.99	
Cu		99.99		Ti	99.9		
Fe	99.9			V	99.9		
Ge			99.999	W		99.99	
Hf	99.9			Y	99.9		
In		99.99		Zn			99.999
Mo		99.99		Zr	99.9		
Nb		99.99					
Element	Purity(%)			Element	Purity(%)		
AlN	99			MoSi ₂	99		
Al ₂ O ₃		99.9	99.99	NbN	99		
B ₄ C	99			Nb ₂ O ₅		99.9	99.99
BN	99			PbO			99.999
B _a TiO ₃	99			PbS		99.9	
Bi ₂ O ₃		99.9		PbTiO ₃		99.9	
Bi ₂ Te ₃			99.999	SiC	99		
CdS			99.999	Si ₃ N ₄	99	99.9	
CdTe			99.999	SiO ₂			99.99
CrSi ₂	99			SnO ₂		99.9	99.99
Cu ₂ S			99.99	TaS ₂		99.9	
Fe ₂ O ₃		99.9	99.99	TiC	99		
Fe ₃ O ₄		99.9		TiN	99		
HfO ₂		99.9		WO ₃			99.99
In ₂ O ₃				Y ₂ O ₃			
ITO+	(In ₂ O ₃) _{0.8}		(SnO ₂) _{0.2}	ZnO			99.999
LiNbO ₃		99.9	99.99	ZnS		99.99	99.999
Lit _a O ₃		99.9	99.99	ZnSe			99.999
MgO		99.9	99.99				

2. 3. 3. 스퍼터링에 의해 코팅된 TiN과 ZrN의 물성과 구조

Fig. 2. 9 는 TiN의 결정구조를 나타낸 것이다. TiN은 모두 8개의 원자가 단위 격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방격자(FCC; Face centered cubic)를 이루며 Ti와 결합하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도값과 취성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.

TiN은 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 격자상수 및 경도값이 크게 달라진다. TiN화합물에서는 많은 공공(vacancy)이 존재하며 N/Ti의 비가 0.5 ~ 1 사이의 값을 가지는데 증가할수록 경도는 증가하며 N/Ti의 비가 1.0일 때 최고의 경도를 갖는다. 벌크상태의 TiN의 물리적 성질은 Table 2. 5에 나타내었으며, 높은 융점, 높은 경도, 열역학적 안정성을 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2. 10의 TiN의 상태도에 따르면 N의 농도에 따라서 정방정의 Ti_2N , BCC 구조의 δ 질화물과 NaCl 형 FCC 구조의 TiN이 존재함을 알 수 있다. TiN은 Ti와 결합하는 N의 원자비에 따라 넓은 조성범위에서 화합물을 형성하며 이 화합물에는 많은 원자공공(Vacancy)이 존재하여 Ti에 대한 N의 조성비에 따라 격자상수 및 경도가 변화하고, 화학 양자론적 조성 일때 최고의 경도를 나타내게 되며 이를 Fig. 2. 11에 나타내었다.

ZrN은 Fig. 2. 9와 같이 TiN과 같은 금속질화물로서 면심입방정의 질화물을 형성한다. 이 금속질화물은 일반적인 금속의 특성을 띄고, 매우 높은 경도와 고용점, 우수한 내식성, 그리고 낮은 온도에서 초전도성을 가지는 특징이 있으며 이러한 전이금속 질화물들은 내마모성 코팅, 절삭공구의 초경코팅, 금속의 장식용 코팅 등에 사용된다. TiN 및 ZrN의 물리적인 특성은 Table 2. 5와 같다^{17~18)}.

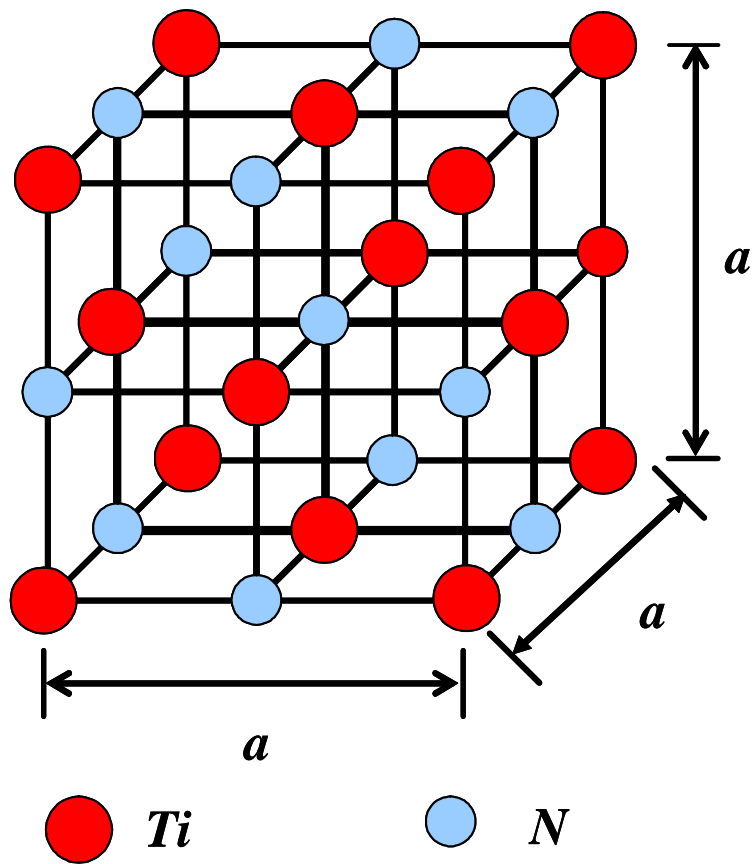


Fig. 2. 9. Crystal structure of TiN and ZrN¹⁸⁾.

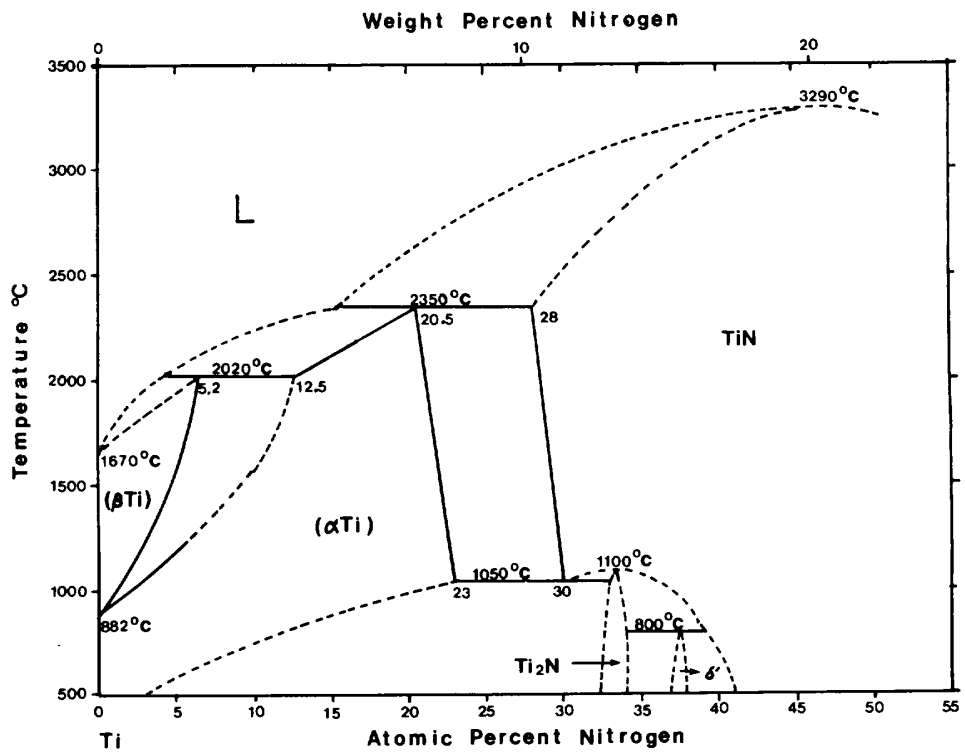


Fig. 2. 10. Phase diagram of TiN¹⁸⁾.

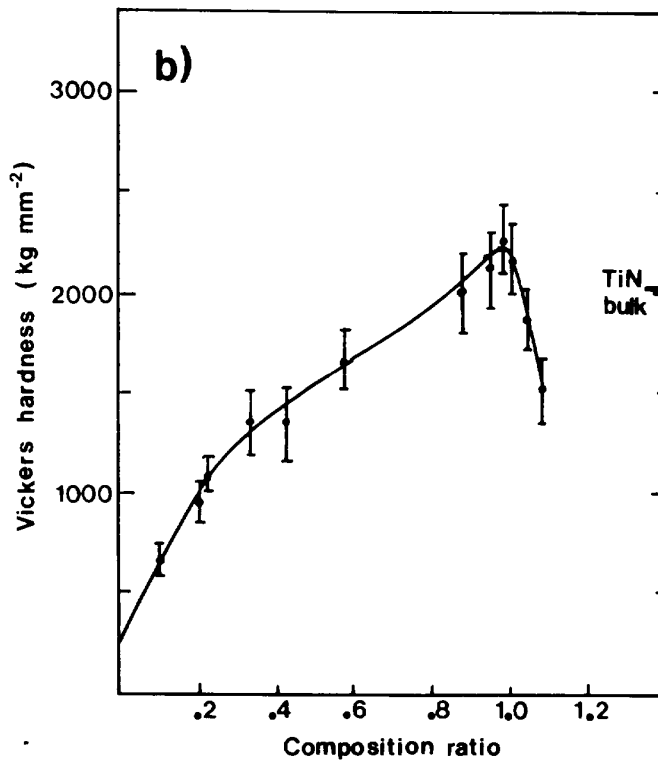
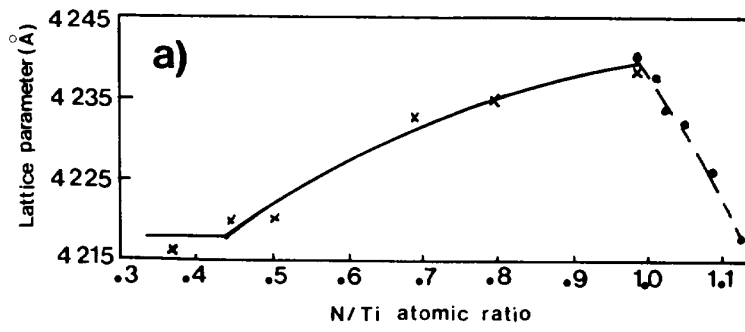


Fig. 2. 11. The variation of TiN lattice parameter and vickers microhardness value by atomic ratio¹⁸⁾. a) lattice parameter and b) vickers microhardness⁽⁸⁾.

Table 2. 5. Physical properties of TiN and ZrN¹⁹⁾

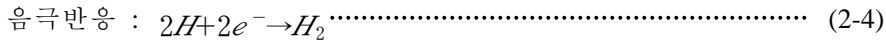
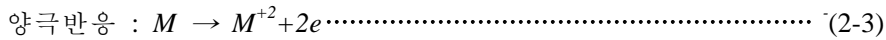
<i>Structure</i>	<i>TiN</i>	<i>ZrN</i>
	B1(NaCl Type)	B1(NaCl Type)
Color	Golden-Yellow	Bright Golden-Yellow
Melting point	2946 °C	2980 °C
Microhardness	2000 ~ 2400Hv	2000 ~ 2200 Hv
Lattice parameter	4.240 Å	4.630 Å
Density	5.39 g/cm ²	7.1 g/cm ²
Electrical resistivity	25 μΩ-cm	21 μΩ-cm
Heat conductivity	0.046 cal/cmsecdeg	0.049 cal/cm.sec.deg
Thermal expansion	9.35×10 ⁻⁶ room temp	7.9×10 ⁻⁶ room temp

2. 4. 스퍼터링 표면의 전기화학적 특성

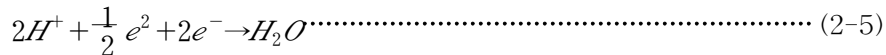
2. 4. 1. 금속의 전기화학적 반응

부식이란 액체용액에 의해 퇴보되는 현상으로 주위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속에 가해지는 파괴적인 공격이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)²⁰⁾이 일어나 전하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다.

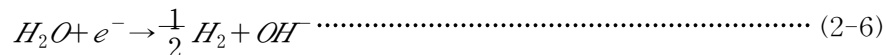
금속을 염산중에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.



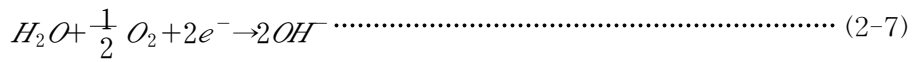
그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로



로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알카리용액 중에서는



로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알카리용액 중에서는



와 같은 반응이 일어난다.

동전위분극시험은 내식성을 측정하는 방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아 있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

Fig 2. 12는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다.

전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr} 값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr} 라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 준위가 초기 부동태화전위 E_{pp} 에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 I_p 인 낮은 값으로 나타난다.

부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p 로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.

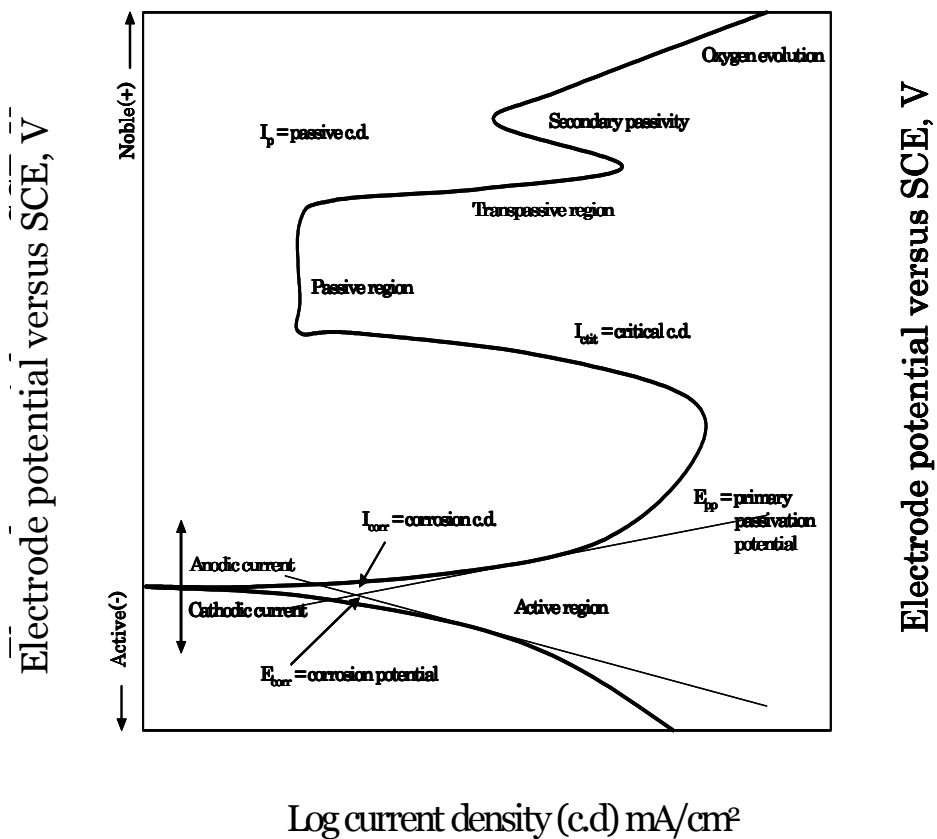
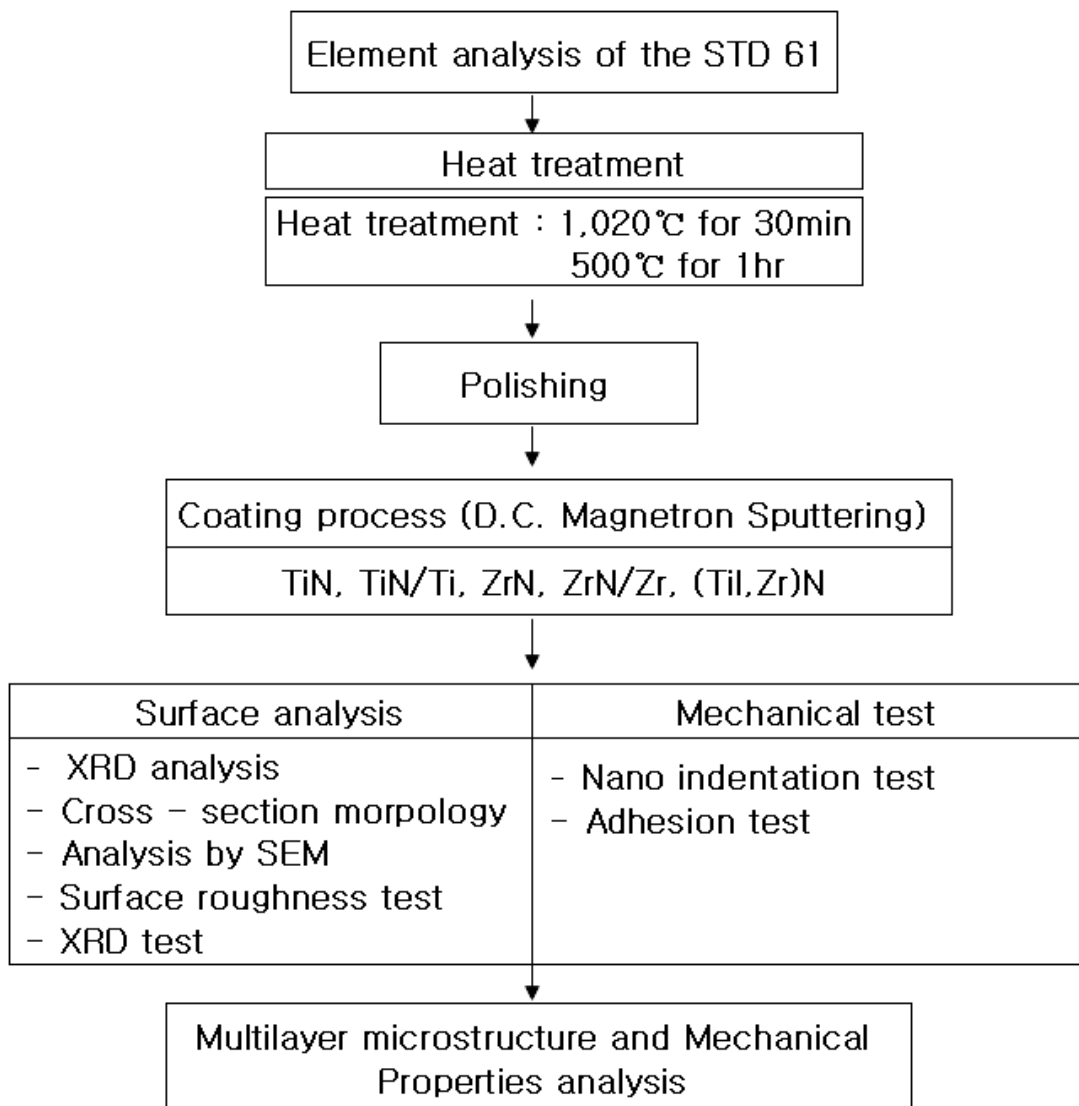


Fig. 2. 12. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior²¹⁾.

제 3 장 실험방법

3. 1. 실험의 흐름도



3. 2. 시편준비

본 연구에서 사용한 시편은 열간 금형공구강으로 널리 이용되고 있는 STD 61강으로서 시편 형상은 봉상형태의 압출재로 Table 3. 1에 화학적 조성을 나타내었다. 시편은 두께 5mm, 지름 30mm의 디스크로 제작하였으며 재료의 균질화를 위하여 퀴칭(1,020℃, 30min), 템퍼링(200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, for 1 hr) 등의 열처리를 행하였다.

Table 3. 1. Chemical composition of samples(wt%)

Elements	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.

3. 3. 시편코팅

열처리후 시편의 표면을 다이아몬드 연마제 0.5 μ m까지 표면을 연마한 후 아세톤 용액에서 약 10분간의 초음파 세척 후 건조시켜 스퍼터링 챔버에 장착하여 분위기 온도를 100℃ 정도로 유지시켜 코팅공정을 수행하였다.

본 실험에 이용한 시편의 형상은 직경 30 mm, 두께 5 mm의 디스크 형태로 제작하여 TiN, ZrN 및 (Ti,Zr)N의 박막의 제조를 위하여 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다.

박막제조에 사용한 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터링 장치 챔버와 가스진공장치, RF전원공급장치, 진공시스템으로 구성되었으며, Fig. 3. 1과 3. 2에 나타난 바와 같이 자성을 가지지 않고 내식성, 내열성 및 강도를 가지고 있는 SUS 304를 사용하여 직경 600 X 높이 300 mm의 원통형으로 설계·제작된 것을 사용하였다.

챔버 내에는 회전형 지그를 설치하여 다층박막합성을 용이하게 하였으며, 타겟은

10 X 100 mm의 대면적으로 균일하고 재현성 있는 박막을 위하여 multi-cathode (2개)을 사용하였다.

그리고 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, 제작하였다.

마그네트론 원과 바이어스에 전원을 공급하기 위해 10 kw(1000V, 10A)의 전원 공급장치를 설치하였고, 기관온도에 따른 박막의 특성평가를 위해 히터를 설치하여 온도조절과 온도측정을 할 수 있게 하였다.

Ar 가스와 N₂ 가스는 MFC(500sccm)을 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 -100V 정도로 하지코팅을 약 5분간 수행하였다.

TiN/Ti 다층코팅의 경우 Ti을 500 Å, TiN 및 ZrN의 경우는 2500 Å 정도의 두께로 공정을 수행하였고 TiN/ZrN 다층박막의 경우는 각각 2000 Å 정도의 두께로 코팅하였으며, TiN 및 ZrN 박막증착 조건은 Fig. 3. 3의 개략도와 같이 TiN 및 ZrN 함량을 조절하고 그 조건은 Table 3. 2 및 3. 3에 나타내었다.

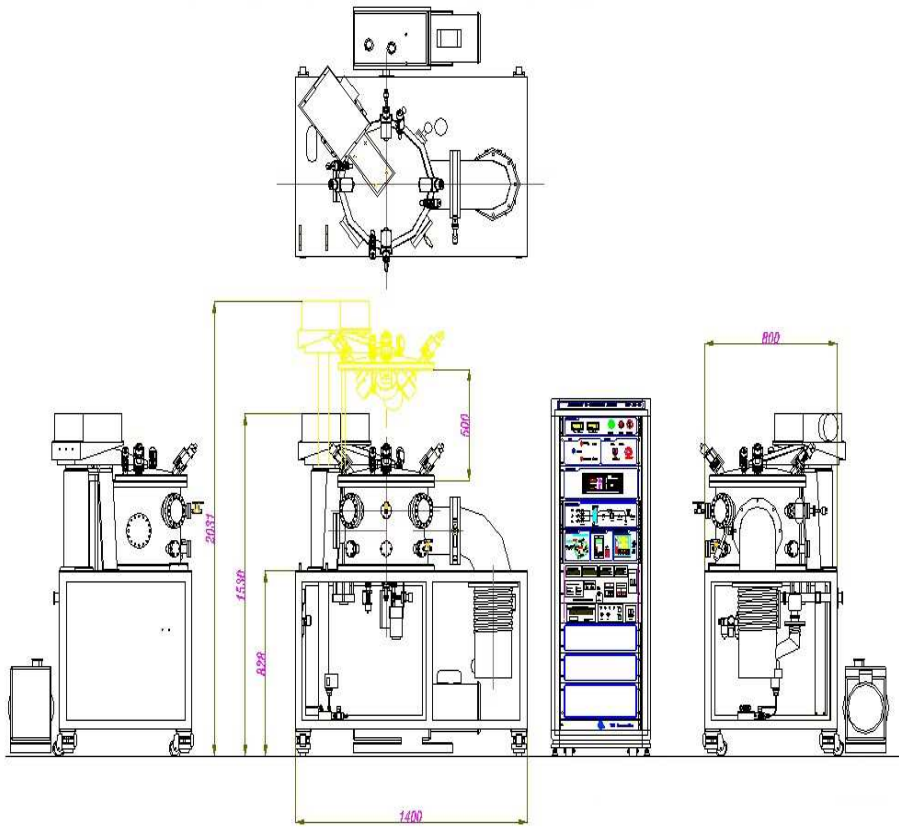


Fig. 3. 1. Schematic diagram of magnetron sputtering system.



Fig. 3. 2. Photograph of magnetron sputtering.

Table 3. 2. Deposition conditions of TiN and ZrN coatings

<i>Coating condition</i>	<i>TiN film</i>	<i>ZrN film</i>	<i>Ti/TiN film</i>	<i>(Ti, Zr)N film</i>
Target	Ti(99.998%)	Zr(99.99%)	Ti(99.998%)	Ti/Zr(99.998%)
Base Pressure	10^{-6} Torr	10^{-6} Torr	10^{-6} Torr	10^{-6} Torr
Working Pressure	10^{-3} Torr	10^{-3} Torr	10^{-3} Torr	10^{-3} Torr
Gas	N ₂ (35 sccm)/ Ar(5 sccm)	N ₂ (35 sccm)/ Ar(5 sccm)	N ₂ (35 sccm)/ Ar(5 sccm)	N ₂ (35 sccm)/ Ar(5 sccm)
Operation temperature	150°C	150°C	150°C	150°C
Pre-sputtering	20 min	20 min	20 min	20 min

Table 3. 3. Change in RF-sputtering power and time on the STD 61 tool steel

Sample	Coating layer	Buffer layer	Substrate	Remarks
1	TiN	Ti(2min)	STD 61	
2	TiN	Ti(4min)		
3	ZrN	Zr(2min)		
4	ZrN	Zr(4min)		
5	(Ti,Zr)N	Ti(2min)		200W(Ti,Zr)
6*	(Ti,Zr)N	Ti(2min)		Rough control of RF power
7*	(Ti,Zr)N	Ti(2min)		Fine control of RF power

* Sample	Time	0 ~ 7.5min	7.5~ 15min	15~ 22.5min	22.5~ 30min
6	Ti	200W	100W	50W	0W
	Zr	0W	50W	100W	200W
7	Time	0~ 4min	4~ 8min	8~ 12min	12~ 16min
	Ti	200W	100W	50W	0W
	Zr	0W	50W	100W	200W

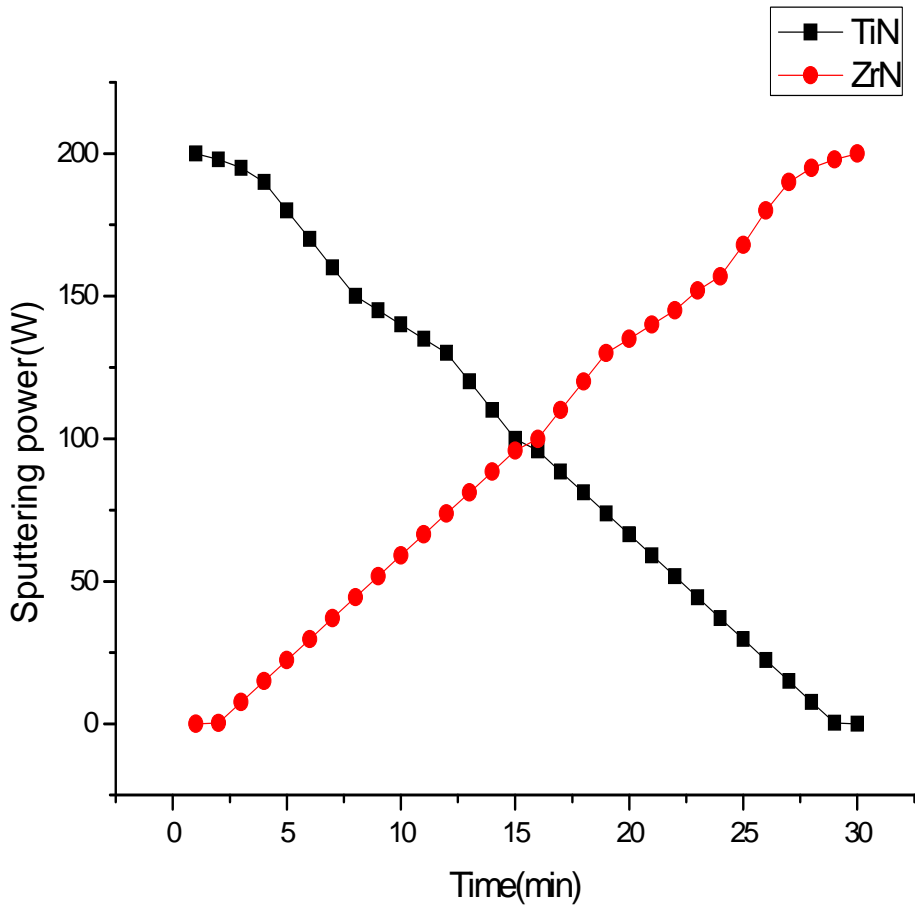


Fig. 3. 3. Change in sputtering power of Ti and Zr targets with operating time.

3. 4. 공구강의 미세조직 및 코팅표면의 조직관찰

미세조직 관찰을 위한 시편은 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.5 μm 알루미나 분말로 마무리한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 피크린산 용액으로 에칭한 후 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(FESEM) 및 원자현미경(AFM)을 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

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

박막의 구조와 방향 배향성, 결정성 및 비정질 상을 관찰하기 위해서 X-선 회절 분석기(XRD: X'pert PRO MPD(PANalytical, 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 회절빔을 효과적으로 검출할 수 있다.

또한, 박막의 밀도, 거칠기 및 두께를 분석하기 위해 XRR(X-ray reflectometer)를 이용하였다. XRR은 입사한 X-선 중 반사되는 X-선을 다결정 다반사에 의한 고분해능 광학계(단결정 및 에피층의 결정성 및 구조특성분석)를 이용하여 반사측정에 의해 분석한다.

3. 5. 코팅표면의 나노경도시험과 탄성계수측정

현재까지 박막의 기계적 물성을 측정하기 위해서 많은 방법들이 제시되고 있다. 그 중에서 nano indentation은 박막의 경도와 탄성률을 측정하는데 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법이다. 그러나 얇은 박막의 기계적 물성 특히 탄성률을 측정하는 경우 기판의 기계적 물성이 측정값에 영향을 미치기 때문에 정확한 측정값을 얻어내는 것이 어려워 진다. 이것을 필름과 기판의 기계적 물성이 크게 차이나는 경우와 필름의 두께와 매우 얇은 경우에 더 두드러지는데, 이는 nano indentation으로 탄성률을 측정하는 방법이 loading과 unloading 과정에서 unloading 초반에 나타나는 탄성거동을 이용하여 탄성률을 계산해 내기 때문이다.

즉, 소성변형영역보다 넓게 나타나는 탄성변형영역 때문에 기판이 탄성거동이 unloading 초반의 탄성거동에 큰 영향을 미치게 되고, 따라서 필름 안의 탄성률을 측정하는 것이 어렵게 된다.

TiN 및 ZrN 복합층의 표면의 경도와 탄성계수 조사를 위해서는 nano indentation 시험기를 사용하였다.

Nano indentation 장비 개략도는 Fig. 3. 4과 같으며 적용하중은 $\Delta P \approx 100$ nN 까지 가능하고 가능한 변위는 ≈ 0.1 nm까지 가능하며 10 nm까지의 깊이까지의 유용한 정보를 얻을 수 있다.

실제 nano indentation 실험 후 얻게 되는 실험결과는 하중에 따른 변위로 나타난다.

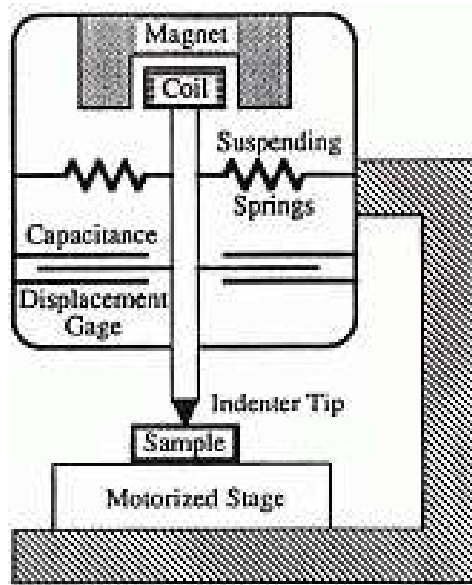


Fig. 3. 4. Schematic diagram of nanoindentation test.

3. 6. 코팅표면의 밀착력시험

박막의 밀착력 측정은 scratch tester를 이용하였다. 이 장치는 Rockwell "C" type의 압입자를 10 mm/min의 속도로 이동시키면서 0 ~ 70N까지 하중을 연속적으로 증가시키면서 박막의 마찰계수와 박막 균열시 발생하는 음향신호를 측정하게 된다.

박막이 최초로 파괴되는 지점을 임계하중(Lc)이라 하며, 박막과 모재의 밀착강도의 척도로 이용하게 된다. 코팅층은 가해진 하중이 어느 임계점에 이르면 파손이 시작되는데 이때 음향신호를 방출하고, 이러한 신호를 감지하여 임계 하중값을 구하게 된다. 본 실험에서는 최초 코팅층의 파괴가 일어날 때의 정확한 임계하중(Lc)과 스크래치 흔적주변의 박막의 파단양상을 광학현미경을 이용하여 조사하였다.

3. 7. 코팅표면의 부식시험

금형공구강(STD 61)의 TiN 및 ZrN 복합 박막층을 형성한 후 부식 특성을 알아보기 위해 전기화학적인 방법(PARSTAT, Model 2273, EG&G, USA)을 이용하였으며, 3.5wt% NaCl 전해액에서 -1500 mV ~ +2000 mV까지 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극실험(potentiodynamic)을 시행하였다. 실험용액은 실험이 시작되기 30분 전부터 끝날 때 까지 아르곤가스를 흘려보내 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였으며, 작업전극(working electrode)에는 시편을, 기준전극(reference electrode)은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였으며 실험 조건은 Table 3. 4에 나타냈다.

Table 3. 4. Condition of electrochemical test

Condition	Potentiodynamic test
Electrolyte	3.5wt% NaCl solution
Working electrode	Sample
Counter electrode	High dense carbon
Reference electrode	SCE
Scan rate	1.66 mV/s
Temperature	20 °C

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4. 1. 중간층 형성에 따른 코팅층의 영향

4. 1. 1. 코팅층 형성

Fig. 4. 1은 STD 61 금형공구강에 마그네트론 스퍼터를 이용하여 500℃에서 2분과 4분동안 Ti 중간층을 형성한 후 3시간 동안 TiN 박막 코팅을 처리한 주사전자 현미경 사진이다.

Fig. 4. 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 100nm 정도, (a)에서 관찰된 약 50nm 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), (b)가 100nm 정도의 두께로 비슷한 층을 나타내었다.

코팅층의 입도 균일도 및 형상에서는 Fig. 4. 1 (a)의 경우 코팅입자가 40 ~ 60 nm로 조밀하고 균일한 코팅층과 코팅입자의 형상은 각이 없는 구상 형태로 구성된 반면 Ti buffer layer의 코팅시간이 4분에서 실시한 Fig. 4. 1 (b)는 코팅입자가 20 ~ 120 nm로 조대하고 불균일한 코팅층을 나타내었으며, 코팅입자의 형상은 불규칙한 다각형으로 입자간의 응집에 의한 것으로 판단된다.

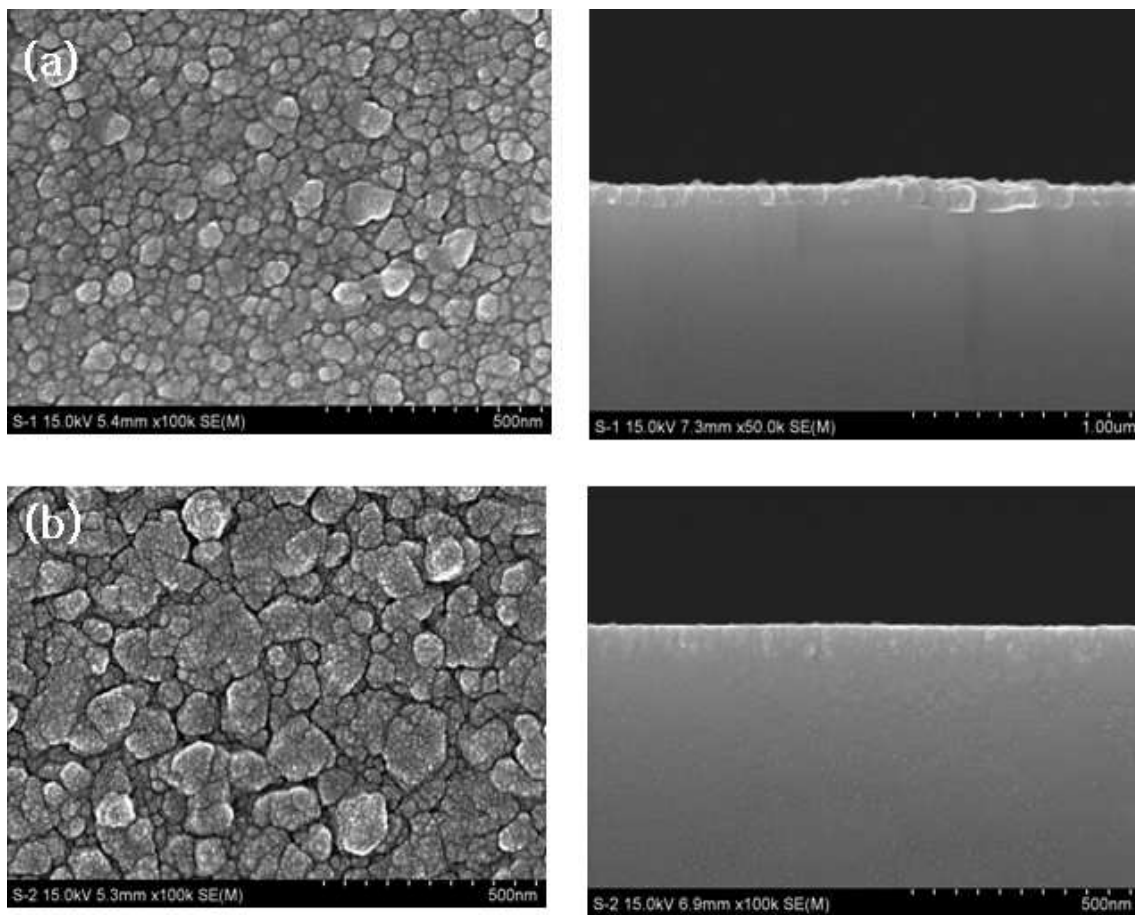


Fig. 4. 1. FESEM micrographs of STD 61 steel tool coated with TiN after (a) buffer layer deposition for 2min and (b) buffer layer deposition for 4min.

Fig. 4. 2는 STD 61 금형공구강에 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZrN 박막 코팅 처리한 주사전자현미경 사진이다.

Fig. 4. 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 샘플이 (a)의 buffer layer를 2분 증착한 샘플에 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.

Fig. 4. 3은 STD 61 금형공구강에 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiN 및 ZrN의 복합층을 얻기 위하여 각각 스퍼터의 파워를 200 W로 하여 동시에 스퍼터링을 시킴으로써 복합층이 표면으로부터 균질하게 형성하도록 한 시편의 주사전자현미경 사진이다. 여기에서 보는 바와 같이 표면에 동시에 균일한 복합층을 형성 한 경우는 불균일한 표면층이 형성되고 입자도 상당히 크게 나타나고 있다.

또한 코팅층은 조밀하지 않고 불균일한 코팅층을 나타내고 있다. 따라서 코팅입자의 크기가 표면의 경도와 내마모성에 영향을 미치므로 거칠기를 감소시키기 위하여 입자의 크기를 작게 하고 밀도를 높게 하여 코팅할 필요성이 있다²²⁾.

Fig. 4. 1과 4. 2에서 보는 바와 같이 초기 buffer layer 층을 2분으로 증착할 경우 박막표면의 입자크기가 작고 더욱 매끄러운 표면을 나타내기 때문에 복합층을 형성할 경우는 buffer layer를 2분 정도 증착하면 원하는 크기의 코팅 입자를 얻을 수 있을 것으로 생각한다. Fig. 4. 9의 경우 TiN과 ZrN의 입자간의 응집으로 인해 일정하지 않고 약 150 nm 정도의 매우 큰 입자 크기를 가진 코팅표면을 나타내었으며, 동일 조건에서 TiN, ZrN을 단일 코팅한 증착한 샘플에 비해서도 더 거친 표면을 나타내어 스퍼터링 파워를 일정하게 하고 복합코팅층을 얻을 경우 불균일한 코팅층을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

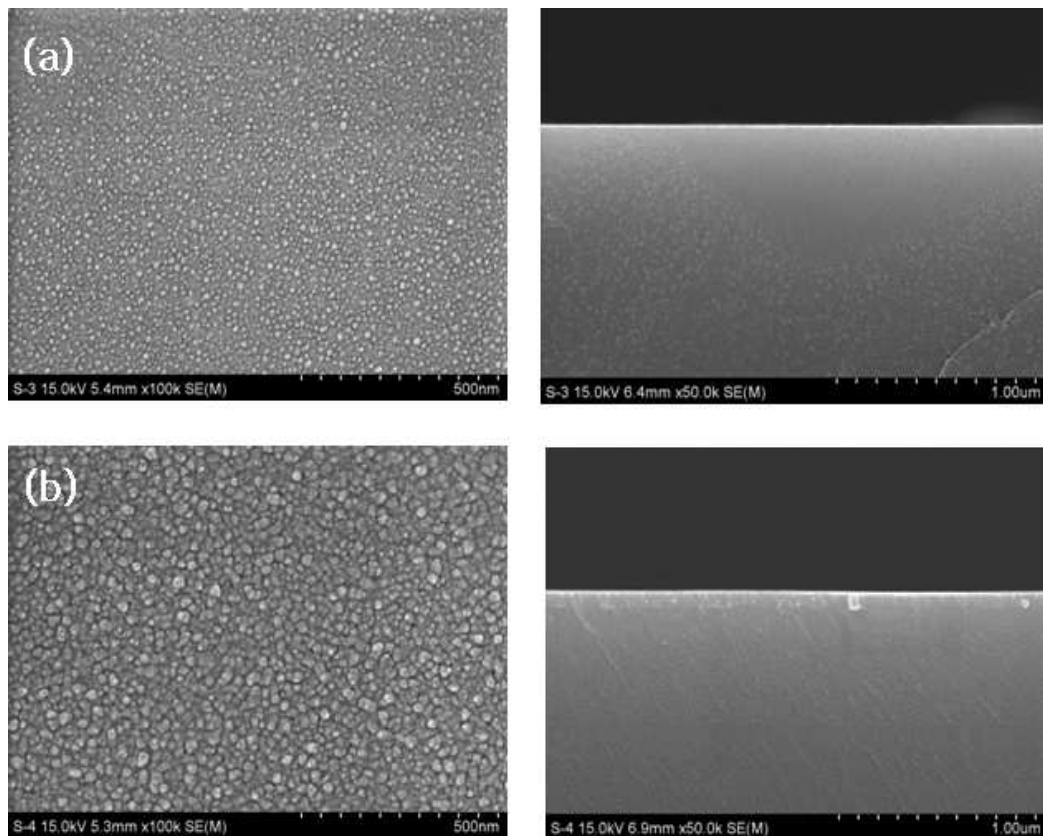


Fig. 4. 2. FESEM micrographs of STD 61 steel tool coated with ZrN after (a) buffer layer deposition for 2min and (b) buffer layer deposition for 4min.

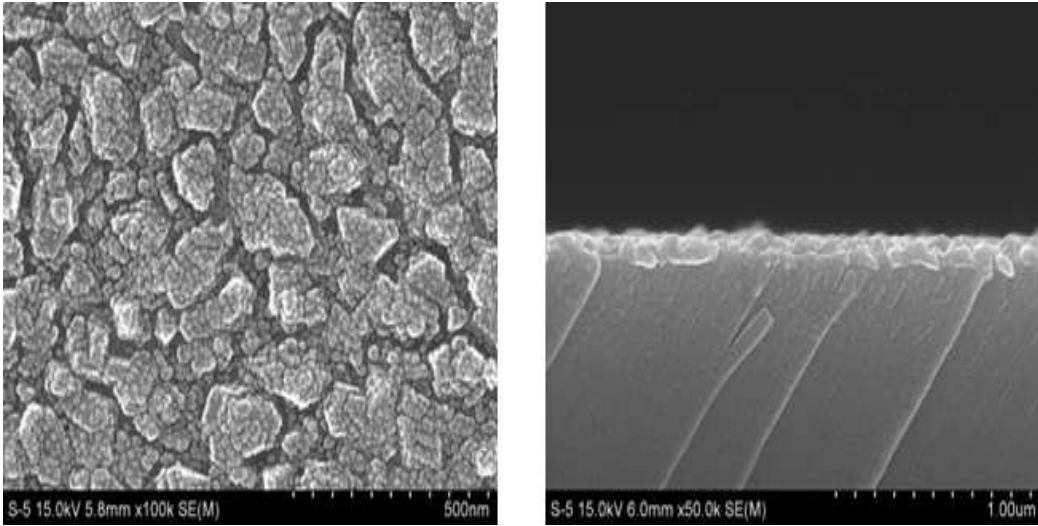


Fig. 4. 3. FESEM micrographs showing surface morphology of STD 61 tool steel (Ti,Zr)N composite coated with after Ti buffer layer deposition for 2min without RF sputtering power control.

Fig. 4. 4는 STD 61 금형공구강에 magnetron sputter를 이용하여 (Ti, Zr)N 복합박막층을 얻기 위하여 각각의 타겟에 가해주는 RF-power를 0부터 200 W까지 증감을 이용하여 얻은 시편의 주사전자 현미경 사진이다.

먼저 Ti Buffer layer를 2분간 증착하고, 실험방법에 명시된 Table. 2. 3 및 2. 4에 따라 공구강의 표면으로부터 TiN의 스퍼터링 양을 100 %에서 점진적으로 0 %까지 시간에 따라 줄이고, 그와 반대로 ZrN의 스퍼터링 양을 0 %에서 100 %까지 늘려가는 방법으로 (Ti,Zr)N 복합층을 형성하였다.

즉 공구강의 기지표면으로부터 TiN을 초기에 파워를 200W로 높게 하고 시간이 지남에 따라 코팅표면에 0 W에 가깝게 감소시켜 코팅층을 얻었으며 역으로 공구강의 표면에는 0 W의 파워를 가하고 코팅물질의 최외각 표면에 ZrN을 최대로 하는 200W의 파워를 가하여 코팅됨으로써 가장 밀도가 높고 표면이 매끈한 코팅층을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 4. 3에서와 같이 가장 나중에 코팅된 박막의 물질이 초기에 코팅된 물질의 입자의 조도와 관계가 있지만 TiN에 비해 ZrN 코팅표면이 더 안정적으로 코팅 층의 밀도가 높고 매끄러운 표면을 형성하기 때문으로 생각된다²³⁻²⁵.

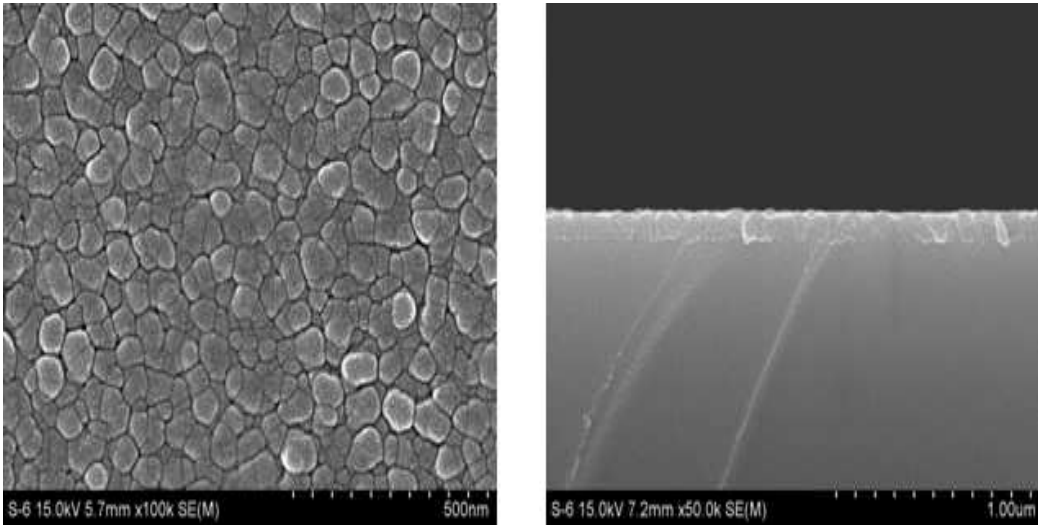


Fig. 4. 4. FESEM micrographs showing surface morphology of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite after Ti buffer layer deposition for 2min with RF sputtering power control.

Fig. 4. 5 ~ 4. 7은 STD 61 금형공구강의 각각의 코팅 층에 따른 EDX 분석 결과이다. Fig. 4. 5에서 TiN코팅한 경우는 Ti, Cr, Fe의 피크가 주로 측정되고 있어 코팅이 잘 이루어 졌음을 알 수 있다.

Fig. 4. 5 에서 Cr과 Fe피크는 STD 61 금형공구강의 합금원소에 해당하는 피크이며, Fig. 4. 6 은 ZrN을 코팅한 것으로서 역시 Zr, Cr 및 Fe의 피크가 주로 측정되고 있다. 또한 Fig. 4. 7 은 ZrN과 TiN을 동시에 복합 코팅한 경우로서 Zr, Ti, Cr, 및 Fe등의 원소가 검출되고 있어 코팅이 잘 이루어져 있음을 알 수 있다.

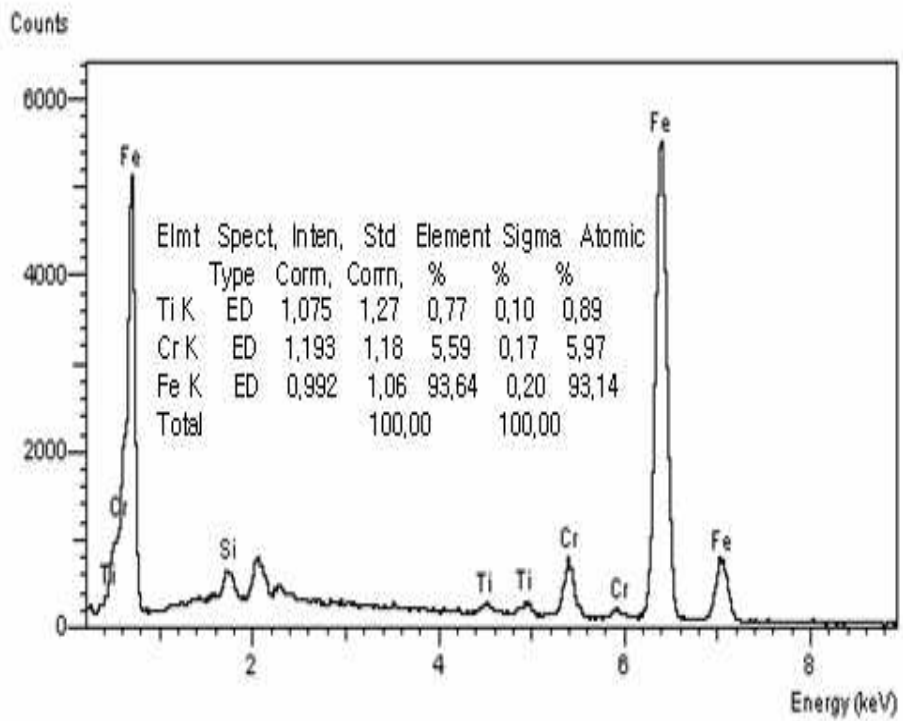


Fig. 4. 5. EDX spectrum of STD 61 tool steel coated with TiN.

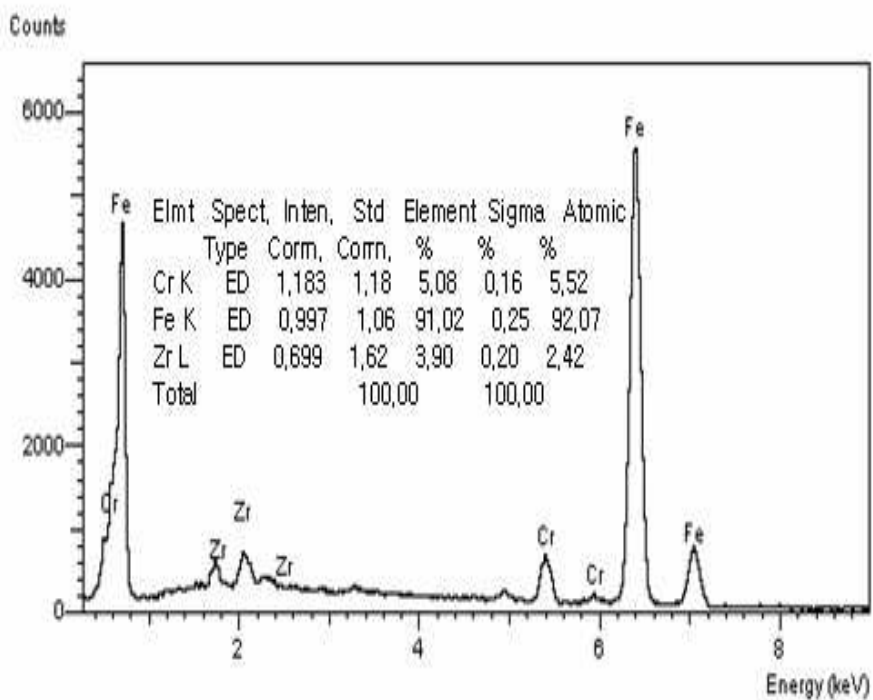


Fig. 4. 6. EDX spectrum of STD 61 tool steel coated with ZrN.

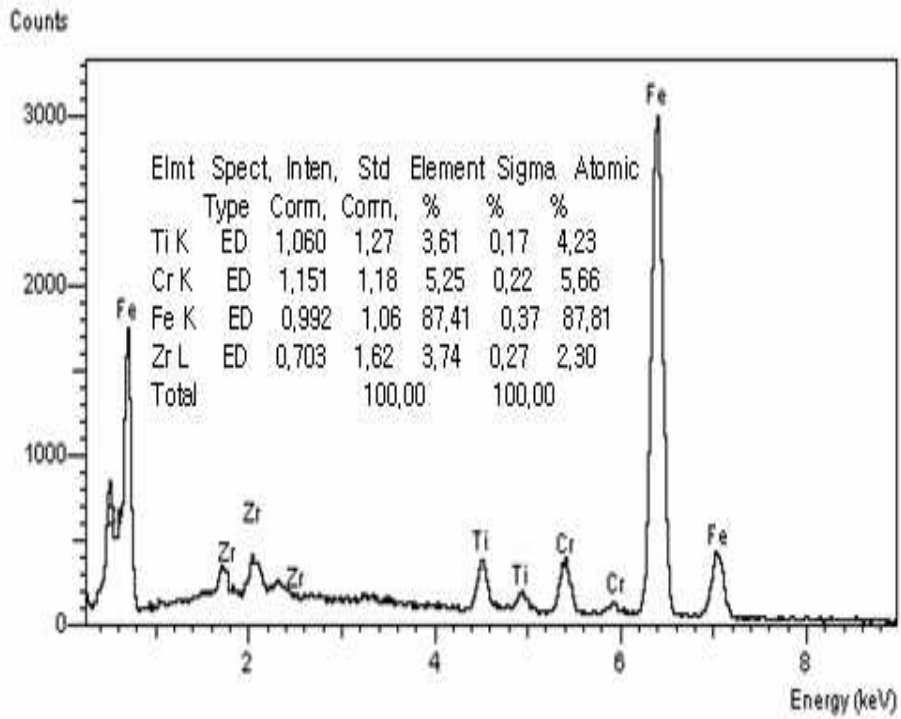


Fig. 4. 7. EDX spectrum of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite.

4. 1. 2. 표면의 결정구조분석

Fig 4. 8 ~4. 11 은 STD 61 금형공구강에 각각의 코팅에 따른 X 선 회절분석 피크이다. TiN이 코팅된 경우는 2θ 값이 36.7도 부근에서 $(111)_{\text{TiN}}$ 피크가 관찰되었으며, ZrN이 코팅된 경우는 $(111)_{\text{ZrN}}$ 피크가 관찰되었고 XRD 그래프 모두, 44.5도 및 64.5도 부근에서 $(110)_{\text{Fe}}$, $(200)_{\text{Fe}}$ 피크가 관찰되었다. TiN과 ZrN을 복합코팅한 경우 36.7도 및 33.9도 부근에서 $(111)_{\text{TiN}}$ 및 $(111)_{\text{ZrN}}$ 피크가 관찰 되었으며, 44.5도 및 64.5도 부근에서 $(110)_{\text{Fe}}$ 및 $(200)_{\text{Fe}}$ 피크가 관찰 되었다.

일반적으로 TiN 및 ZrN의 우선방위는 (111)과 (200)방위로 나타나는데 이들 코팅물질이 전형적인 FCC결정구조를 갖기 때문으로 알려져 있다^{24,26}. 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 보고하고 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 두꺼워진다고 보고 되고 있다^{24,26}.

따라서 TiN과 ZrN이 복합적으로 코팅된 경우는 이러한 조건에 따라 RF파워를 조절하였기 때문에 복합코팅층 내부에서 각각의 파워에 의존하여 코팅두께가 달리 나타났을 것으로 판단된다.

Table 4. 1. Peak identification of X-ray diffraction

<i>Materials</i>		<i>2Θ(Degree)</i>	<i>d(Å)</i>	<i>hkl</i>
Substrate	α'	44.5	2.037	(110)
		64.5	1.446	(200)
		81.9	1.175	(211)
	A_R	43.2	2.092	(111)
		50.2	1.818	(200)
		73.9	1.281	(220)
TiN		36.7	2.577	(111)
		42.6	2.275	(200)
		61.9	1.746	(220)
ZrN		33.9	2.643	(111)
		39.3	2.294	(200)
		56.8	1.621	(220)

* A_R ; Retained austenite

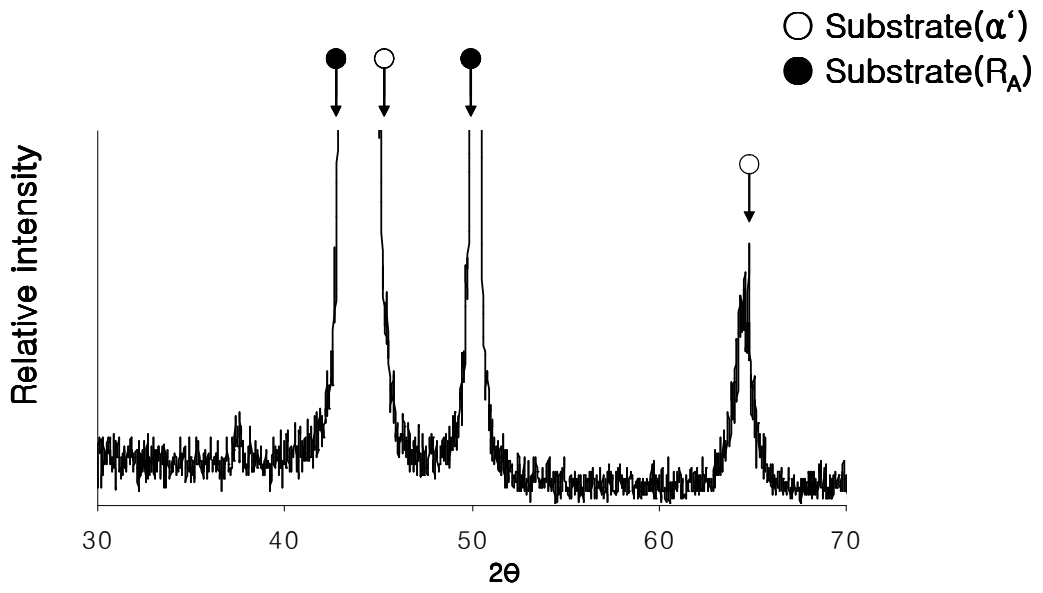


Fig. 4. 8. X-ray diffraction patterns of quenched and tempered STD 61 tool steel.

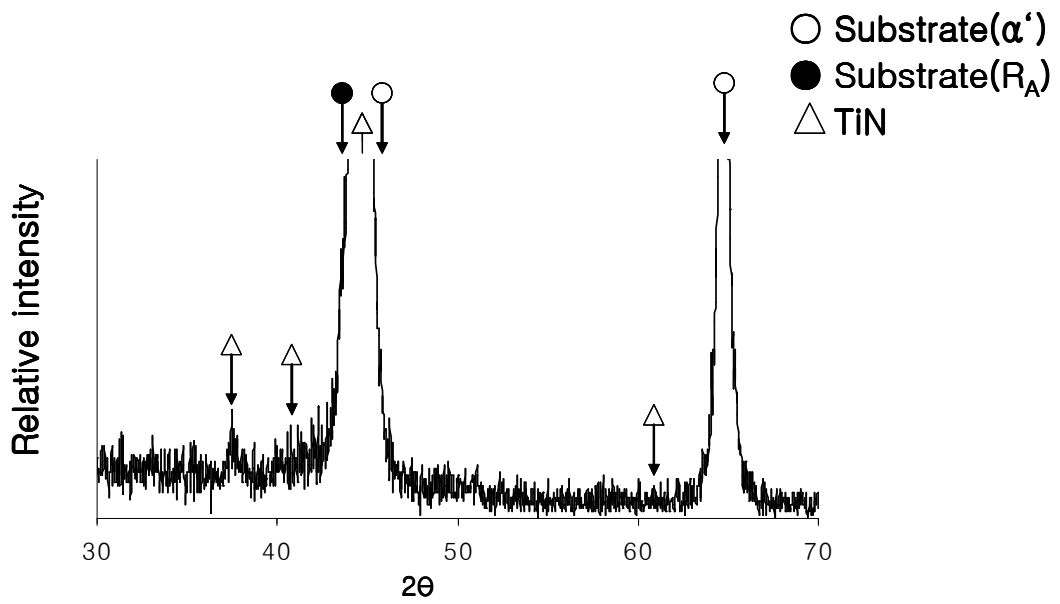


Fig. 4. 9. X-ray diffraction patterns of STD 61 tool steel coated with TiN.

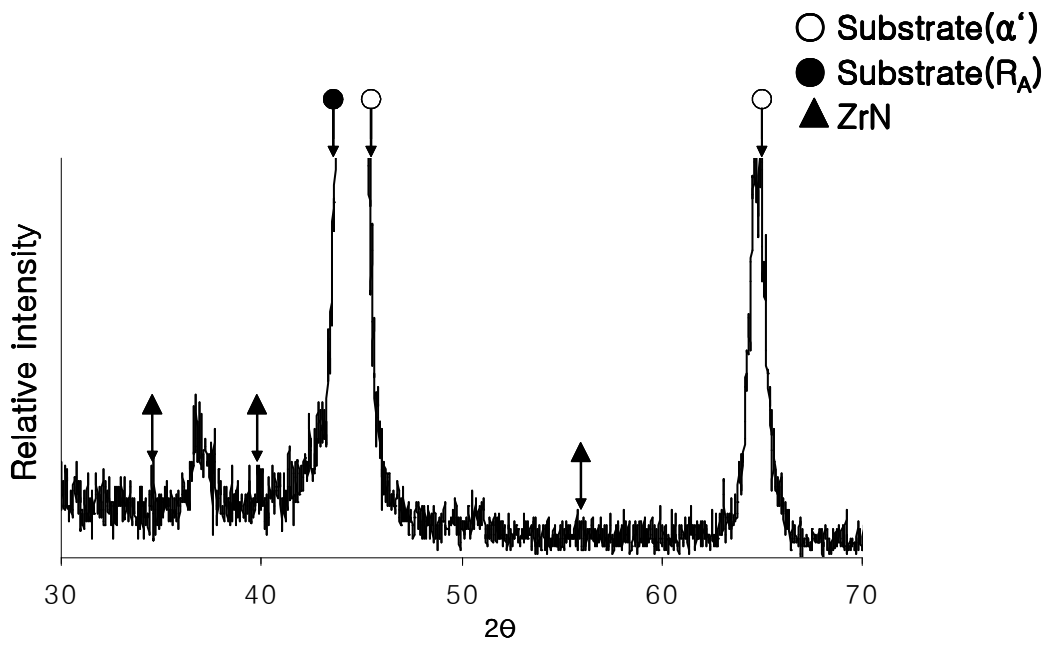


Fig. 4. 10. X-ray diffraction patterns of STD 61 tool steel coated with ZrN.

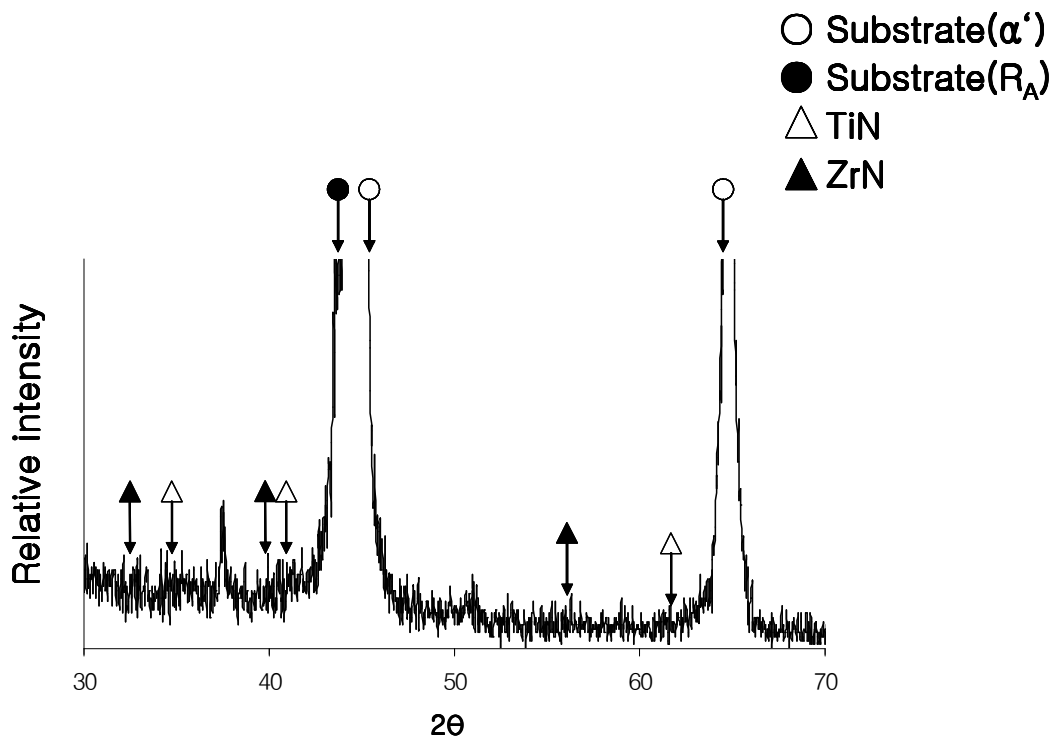


Fig. 4. 11. X-ray diffraction patterns of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite.

4. 1. 3. 합금표면의 코팅물질에 따른 XRR 특성

Fig. 4. 12.~4. 18는 X-ray refractometry를 이용하여 공구강의 표면에서 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 구조특성 분석)를 통해 반사측정을 분석하는 것으로 코팅두께와 코팅물질의 밀도 및 표면의 거칠기를 동시에 측정할 수 있는 기기이다²⁷⁾.

그림에서 알 수 있듯이 전반적으로 ZrN은 코팅물질의 증착속도가 낮고 매우 밀도가 높은 피막이 얻어지며 거칠기가 낮은 표면을 얻을 수 있지만 TiN은 이와 반대의 효과를 보이고 있다. Ti를 중간 코팅막으로 2분간 코팅을 행하고 TiN을 코팅한 것이 Fig. 4. 17에서 보면 코팅층은 15nm, 밀도는 3.5 및 거칠기는 2.9nm를 보이지만 같은 조건에서 TiN을 코팅한 경우는 Ti를 4분간 중간층으로 코팅한 후 TiN을 코팅한 경우는 중간층의 코팅막 알갱이의 성장으로 인하여 표면의 거칠기가 3.3nm로 증가하고 밀도가 1.7로 감소함을 보이나 ZrN을 코팅한 경우는 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.

따라서 이러한 장점을 이용하여 내부에는 공구강과 결정구조를 같게 TiN을 코팅하여 결합력을 증가시키고 외부에는 ZrN을 코팅하여 매끈한 표면을 제공함으로써 공구강의 요구조건을 만족할 수 있도록 하기 위하여 복합코팅을 하였으며 그 경우가 Fig. 4. 17와 Fig. 4. 18이다. 여기에서 보면 미세하게 RF파워가 조정된 Fig. 4. 18의 조건과 RF파워가 거칠게 조정된 Fig. 4. 17에 비해 RF파워 조정없이 TiN과 ZrN을 동시에 코팅한 경우가 코팅속도가 빠르고 밀도가 낮고 거칠기가 높게 나타나나 표면에 ZrN의 성분을 갖도록 조절한 Fig. 4. 18은 거칠기가 최소로 되어 공구강의 코팅조건에 가장 좋음을 확인하였다. 이들 결과를 Table 4. 2에 정리하여 나타내었다.

Table 4. 2. X-ray reflectometry(XRR) of the various coating layer

<i>Coating materials</i>	<i>Coated Thickness(nm)</i>	<i>Film Density(g/cm³)</i>	<i>Surface Roughness(nm)</i>
<i>TiN 2min</i>	15	3.5	2.9
<i>TiN 4min</i>	18	1.7	3.3
<i>ZrN 2min</i>	13	4.6	1.4
<i>ZrN 4min</i>	16	4.6	2.5
<i>(Ti, Zr)N 2min</i>	2.5	4.0	3
<i>(Ti, Zr)N 2min Rough control</i>	2.2	5.5	1
<i>(Ti, Zr)N 2min Fine control</i>	2	5.5	0.2

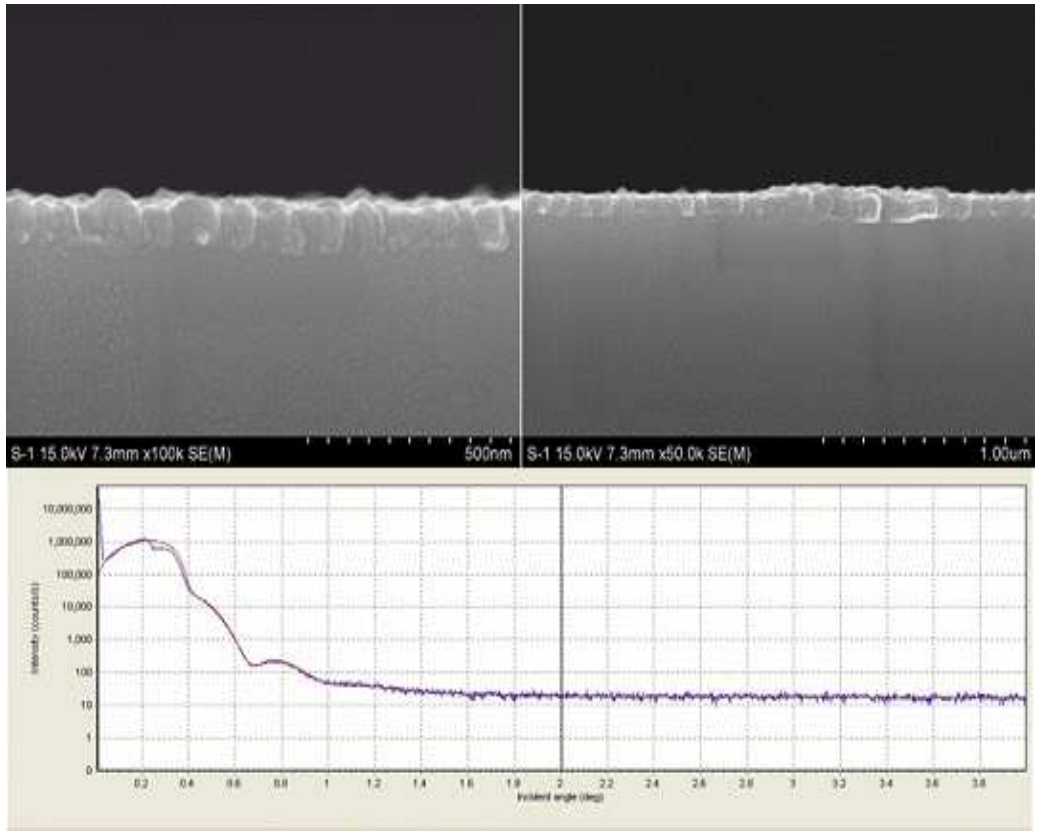


Fig. 4. 12. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 2min).

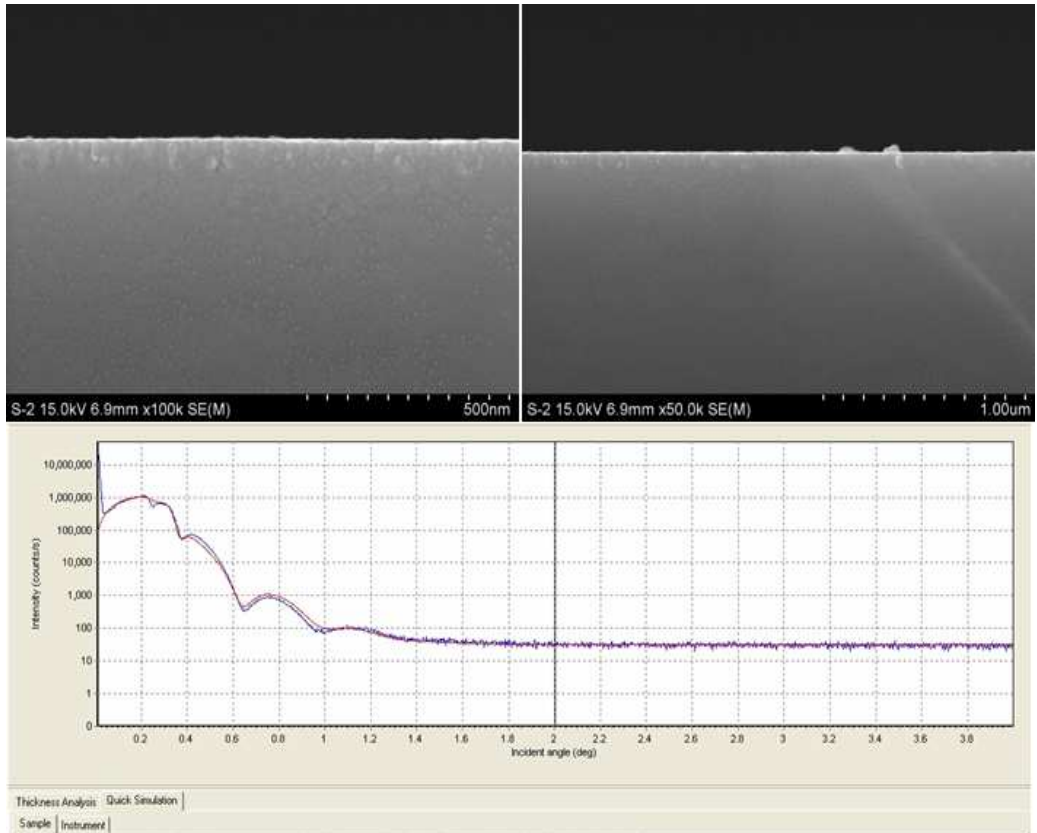


Fig. 4. 13. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 4min).

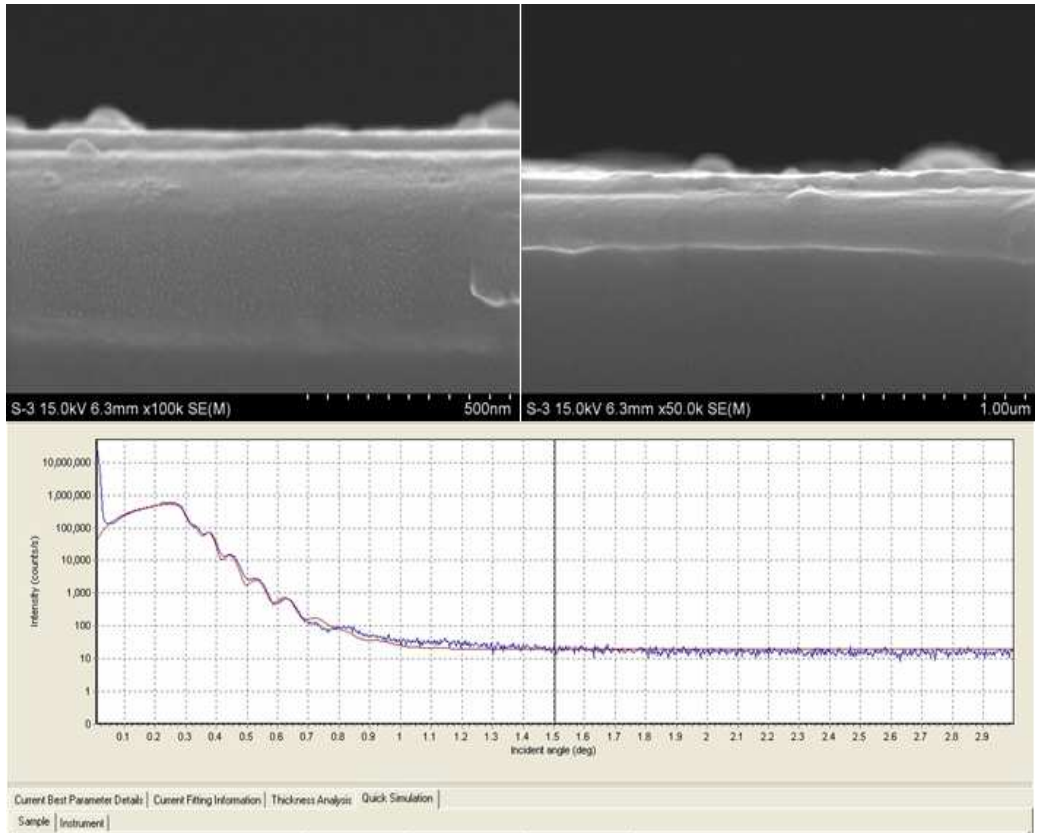


Fig. 4. 14. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 2min).

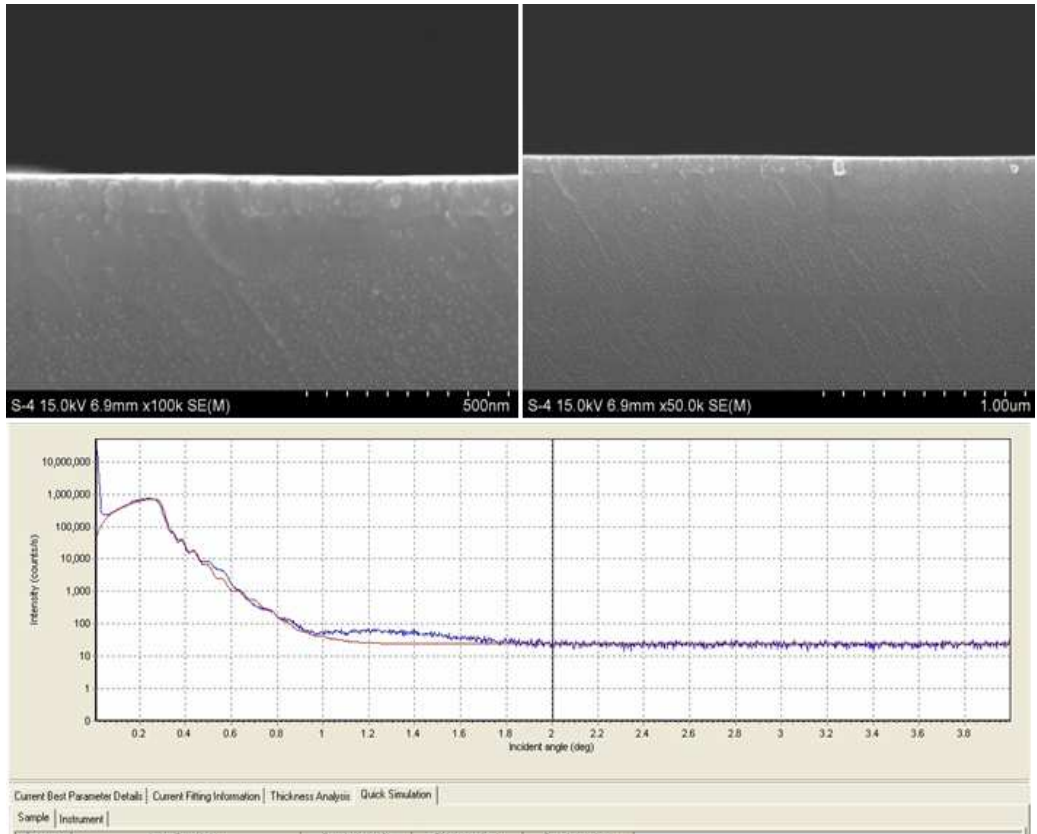


Fig. 4. 15. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 4min)

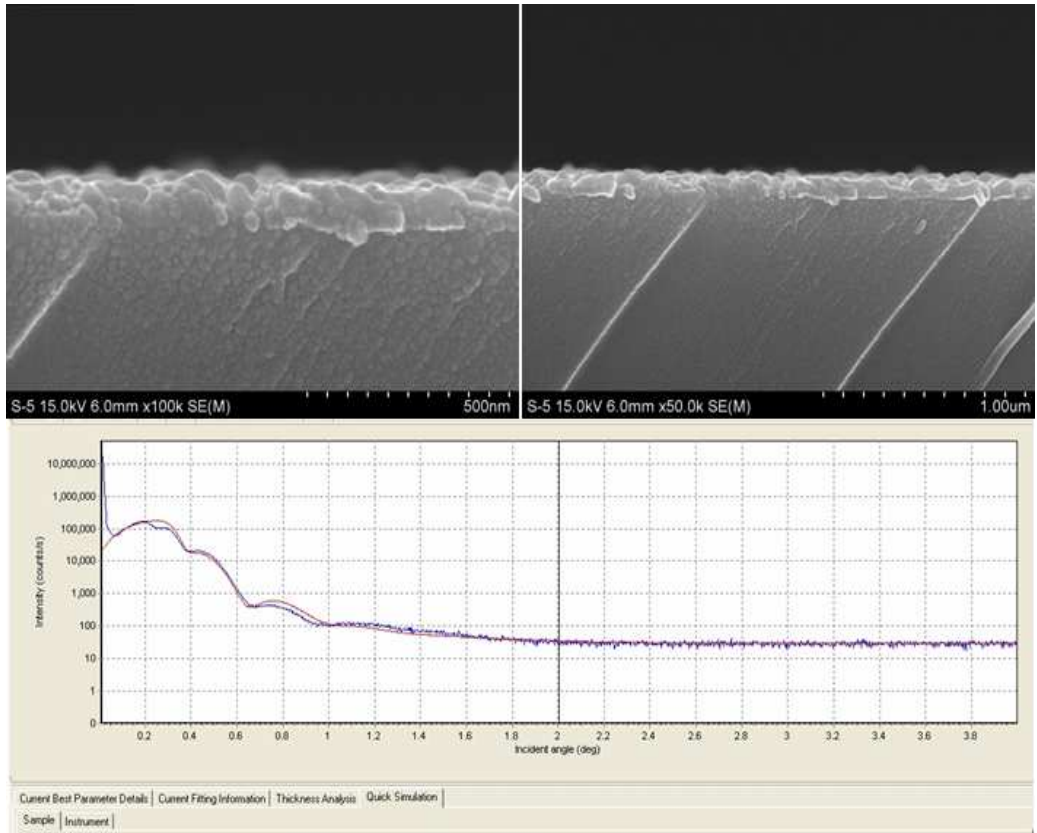


Fig 4. 16. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel Ti/ZrN composite (Buffer layer deposited for 2min).

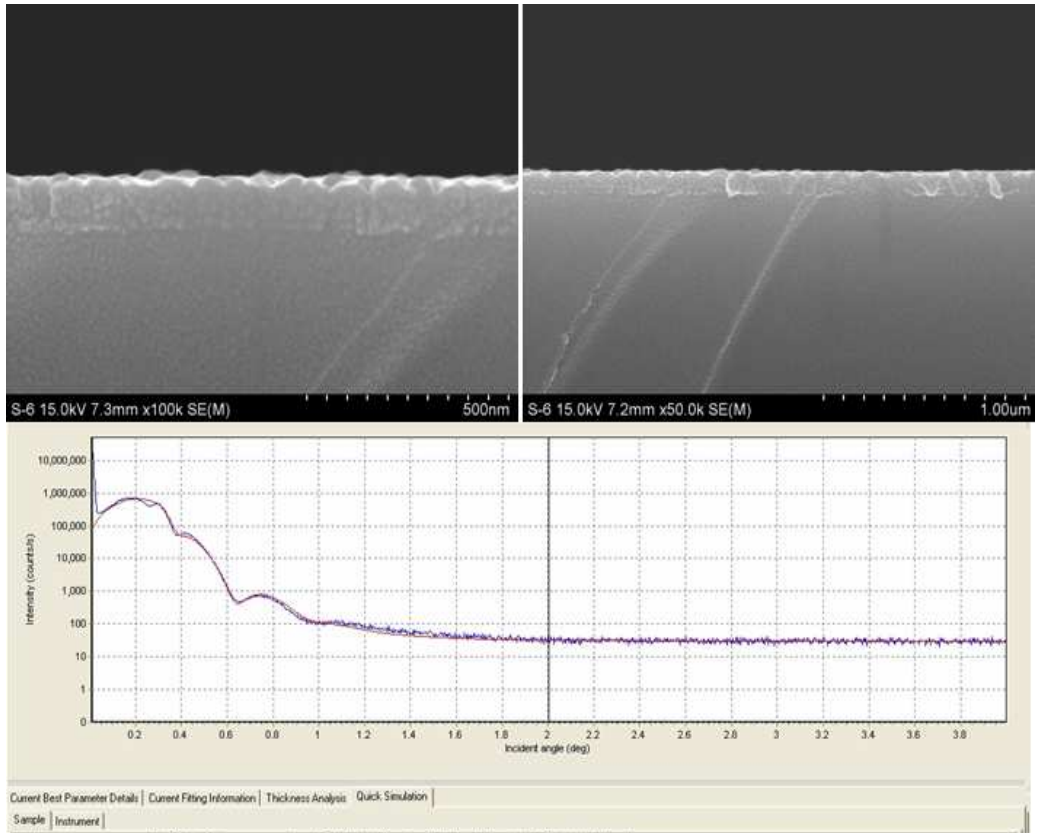


Fig. 4. 17. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite controlled by sputtering power, No. 6 sample (Buffer layer deposited for 2min).

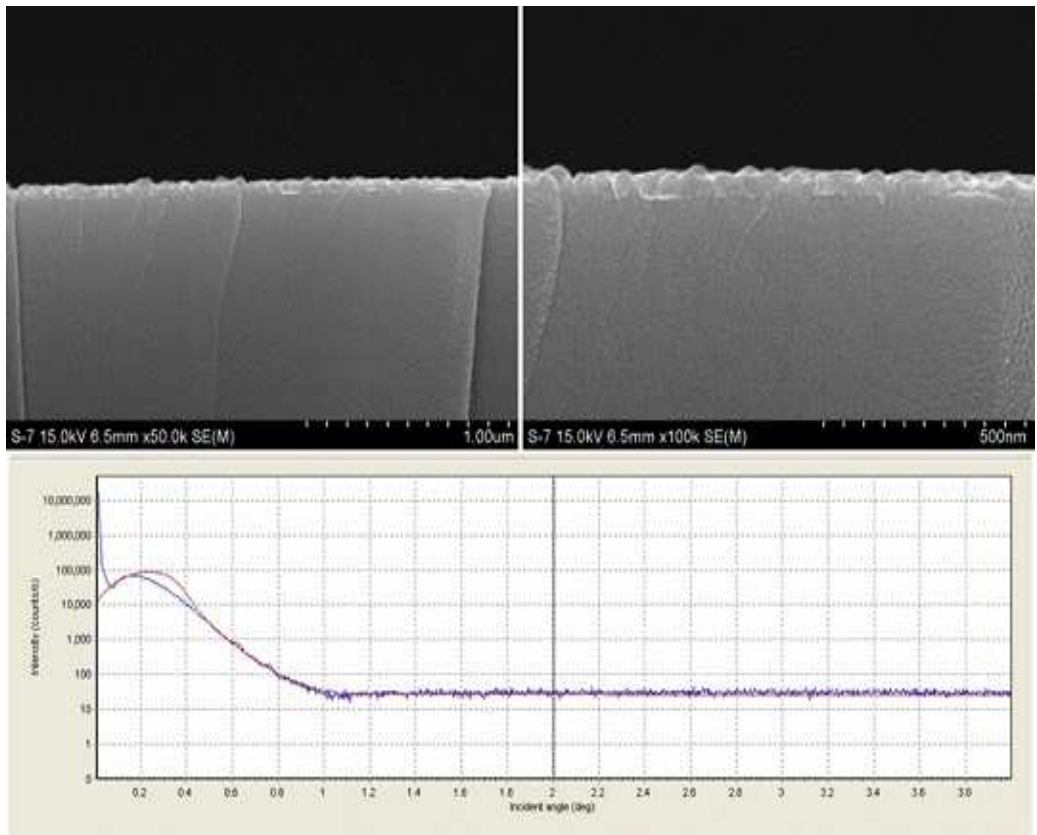


Fig. 4. 18. X-ray reflectometry results of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite controlled by sputtering power, No. 7 sample (Buffer layer deposited for 2min).

4. 2. 증착시간에 따른 기계적 특성

4. 2. 1. 코팅표면의 경도 및 탄성계수

Fig. 4. 19 ~4. 20 은 코팅된 표면의 경도와 탄성계수의 특성을 nanoindentation 경도계를 이용하여 TiN, ZrN 및 (Ti, Zr)N 복합코팅된 막의 표면특성을 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 있다. Fig. 4. 19 에서 보면 TiN 단일층의 미소경도값을 나타내고 있다. 표면에서부터 약 60nm까지 표면의 경도를 보이다가 60nm이상의 두께에서는 일정한 경도 값을 보인다. 특히 탄성계수는 크게 변화가 없지만 코팅물질에서 나오는 탄성 값으로 보이는 부분인 120nm의 두께에서 약 210 GPa정도의 탄성계수를 보임으로써 높은 탄성계수 값을 보인다. ZrN이 코팅되면 표면에서 경도는 TiN보다 크게 증가된 경향을 보이며 탄성계수 값도 210 GPa 정도를 보여 TiN보다는 다소 안정된 피막임을 알 수 있다. TiN과 ZrN을 동시에 RF과위를 조절하여 코팅한 경우는 ZrN과 TiN이 혼합되어 나타나는 표면의 경도 값을 나타낸다.

역시 탄성계수도 TiN의 영향으로 ZrN만 단독으로 코팅한 경우에 비하여 낮은 값을 보임을 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 보고²⁸⁾하고 있어 대체적으로 TiN보다는 ZrN피막이 안정하고 표면의 특성이 좋다고 알려져 있다. 따라서 표면의 안정성으로 고려한다면 TiN과 ZrN을 복합적으로 코팅한 경우가 우수한 기계적인 특성과 전기화학적인 특성을 나타낼 것이라는 것이 예측된다. 이와 같이 TiN과 ZrN이 복합적으로 코팅되면 경도가 높은 이유는 TiN과 ZrN격자로부터 Ti와 Zr원자의 부분적인 교체(replacement)에 따라 고용강화에 기인한 것이다. 경화는 전위의 이동과 같이 Hall-Petch효과와 같은 경화기구에 의한 것으로 생각할 수 있으며 침입형원자가 첨가된 경우는 즉 TiN과 Ti(C,N) 사이의 고용강화는 TiN/Ti(C,N) 복합층의 경도를 높이는 역할을 한다. 복합층의 경도는 식 4-1과 같이 나타낼 수 있다²³⁾.

$$H_{composite} = \left[\frac{t_{TiC,N}}{t_{total}} \right] H_{TiC,N} + \left[\frac{t_{TiN}}{t_{total}} \right] H_{TiN} \dots \dots \dots (4-1)$$

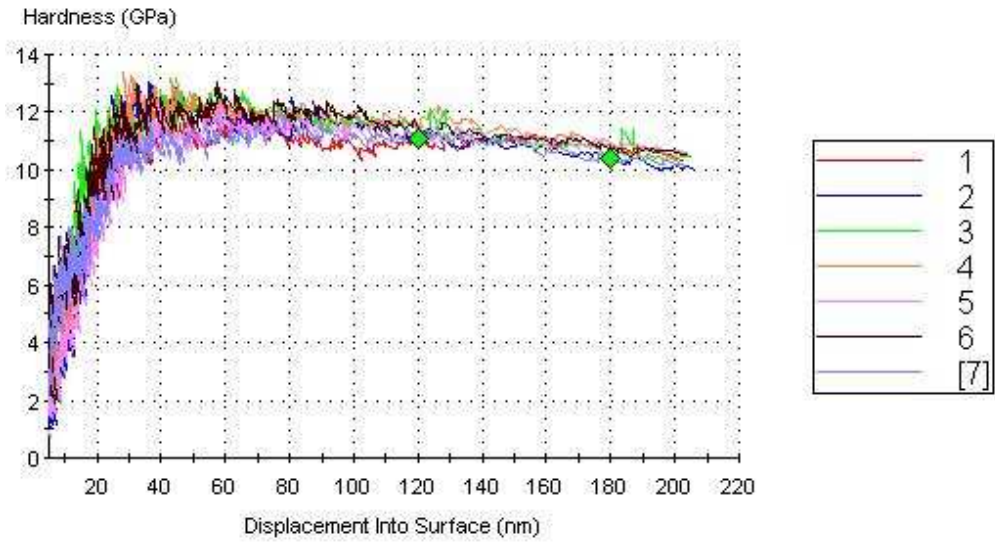
$H_{composite}$; 복합층의 경도

$t_{Ti(C,N)}$; Ti(C,N)의 두께

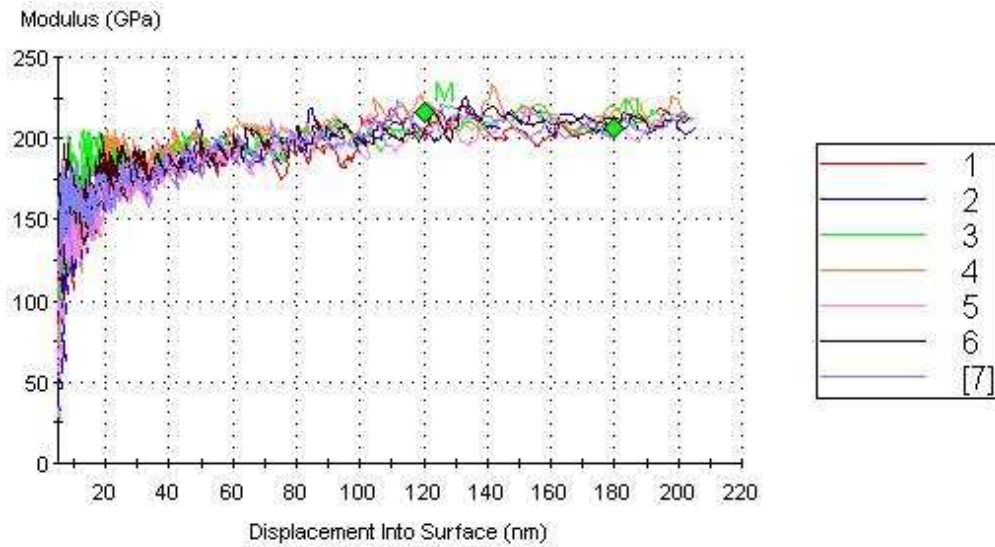
t_{total} ; 복합층의 두께

$H_{Ti(C,N)}$; Ti(C,N)의 경도

식 (4-1)에 의하면 복합코팅면 경우 복합층의 경우는 복합층의 경도를 구하기 쉽지 않고 복합물질의 각각의 경도 및 코팅층의 두께로부터 혼합법칙(Mixture rule)에 의해 구할 수 있다. 그러나 본 실험에서는 (Ti, Zr)N 복합층의 구성물질에 대한 체적 분율 코팅층의 전체두께가 너무 얇아 적용이 가능하지 않았다.

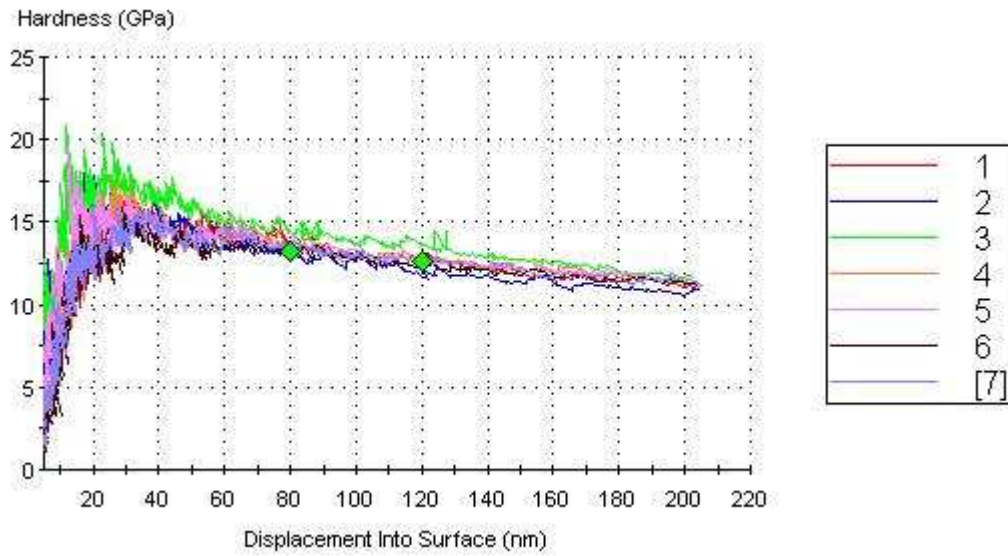


(a) Nanoindentation hardness

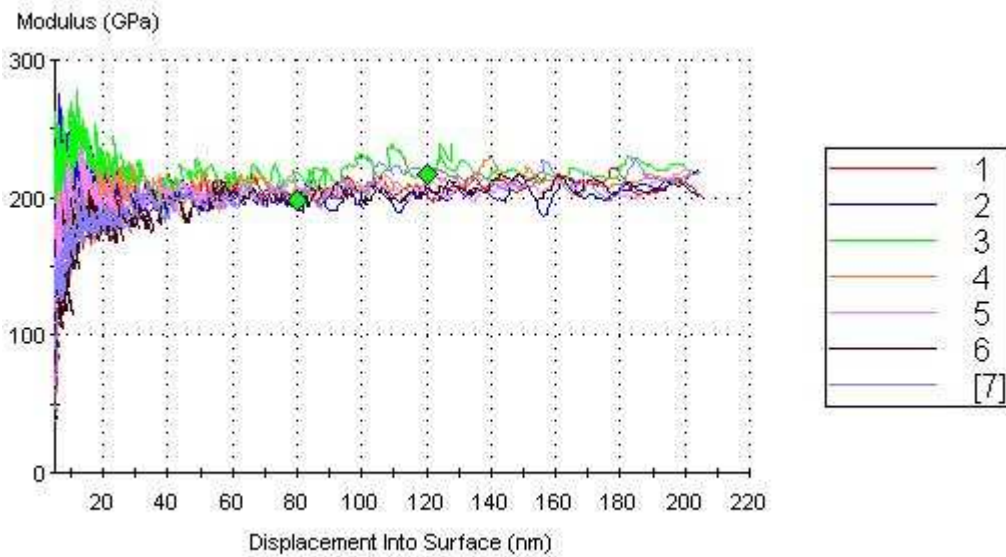


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 19. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) Elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN.

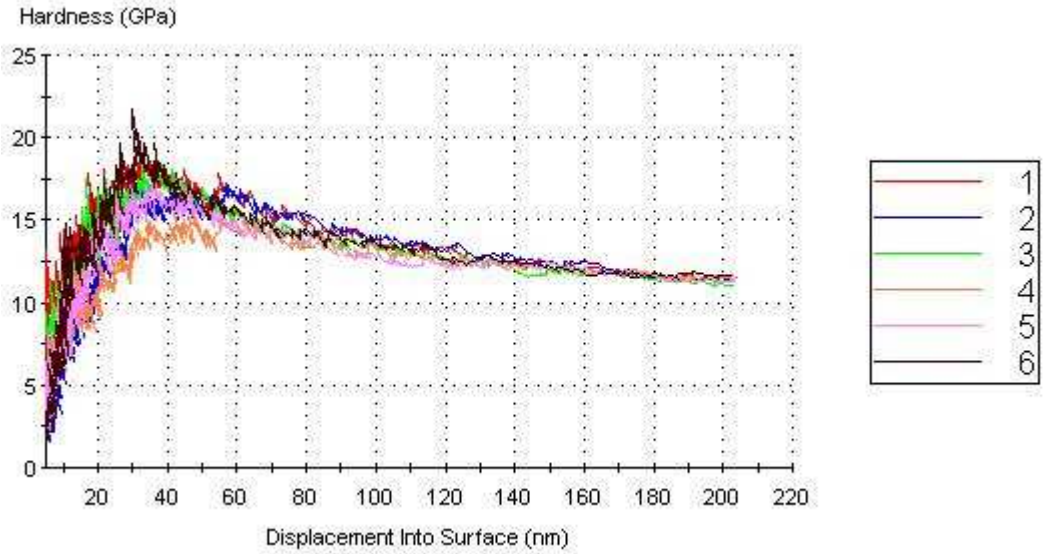


(a) Nanoindentation hardness

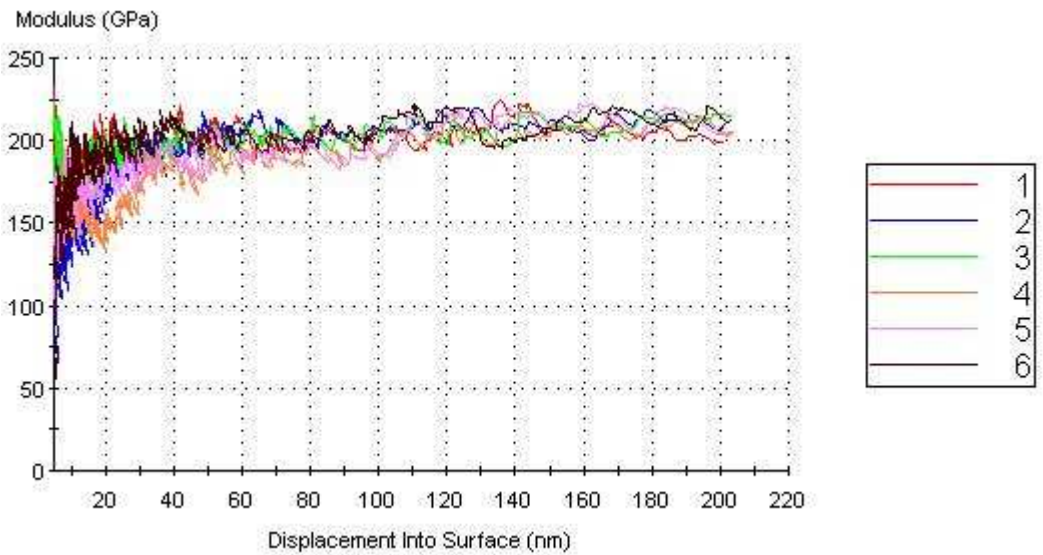


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 20. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) Elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN.



(a) Nanoindentation hardness



(b) Elastic modulus

Fig. 4. 21. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) Elastic modulus of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite.

4. 2. 2. 코팅막에 따른 밀착성 특성

Fig. 4.22~4.26 은 코팅층의 밀착성 실험결과로서 음향방출-하중 그래프, 마찰계수, 마찰력 및 하중증가에 따른 압흔 모양의 변화에 대한 광학현미경 사진의 분석 그림이다.

Fig. 4.23과 4.24은 Ti를 중간층으로 2분 및 4분 코팅 후 TiN을 단일층으로 코팅한 경우로서 임계하중이 0.2N에서 70N으로 증가함에 따른 음향방출, 마찰계수 및 마찰력특성을 나타낸 것이다. 앞에서 고찰한 바와 같이 Ti를 중간층으로 2분간 코팅을 하고 TiN을 코팅한 경우는 표면의 거칠기가 4분간 중간 코팅한 경우에 비하여 낮기 때문에 마찰력이 감소한 것으로 나타나 코팅표면의 특성과 잘 일치함을 보이고 있다.

음향방출은 피막이 spalling될 때 나타난 것으로 4분간 중간층으로 코팅한 경우에 비하여 2분 중간층으로 코팅한 경우가 밀착력이 강함을 나타내고 있다. 이는 금형공구강 STD 61과 같은 모재와 TiN 코팅층 사이에 Al, Cr, TiC, Ni, Ti등의 금속중간층을 형성시켜 밀착성과 내식성을 증가시키고 있는데 그중 Ti는 TiN 박막의 결정구조를 개선하며 산소나 탄소와 같은 계면오염물질을 용해시켜 접착성을 향상시킨다고 보고²⁹⁾하고 있다.

4분간 코팅한 경우는 중간층의 과도한 결정립의 성장으로 최종 코팅된 표면의 거칠기가 증가되었던 앞의 고찰과 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 4. 24은 ZrN을 코팅한 경우로 TiN코팅에 비하여 마찰력과 마찰계수는 현저하게 감소하지만 음향방출이 초기에 발생되어 밀착성은 다소 감소하는 경향을 보인다.

이는 TiN이 나타내는 특성과는 달리 Zr의 중간층이 ZrN의 박막결정구조를 개선하지 못하기 때문으로 생각된다. TiN과 ZrN이 복합층으로 코팅된 Fig. 4. 25의 경우는 코팅층의 파괴가 쉽게 발생되지 않으며 마찰력과 마찰계수가 감소하고 밀착성이 크게 증가함을 보여주고 있다. 기 보고된 연구에서 표면을 SEM으로 관찰한 결과 adhesive 파괴 양상과 cohesive 파괴 양상으로 구분할 수 있는데 adhesive 파괴 양상에서 cohesive 파괴 양상으로 천이될 때 밀착성을 향상시킨다고 보고³⁰⁻³²⁾되

고 있다. 따라서 TiN과 ZrN이 동시에 코팅된 경우는 파괴 양상이 cohesive 파괴 양상과 약간의 adhesive 파괴 양상이 함께 형성되었음을 추측할 수 있다^{2,30}.

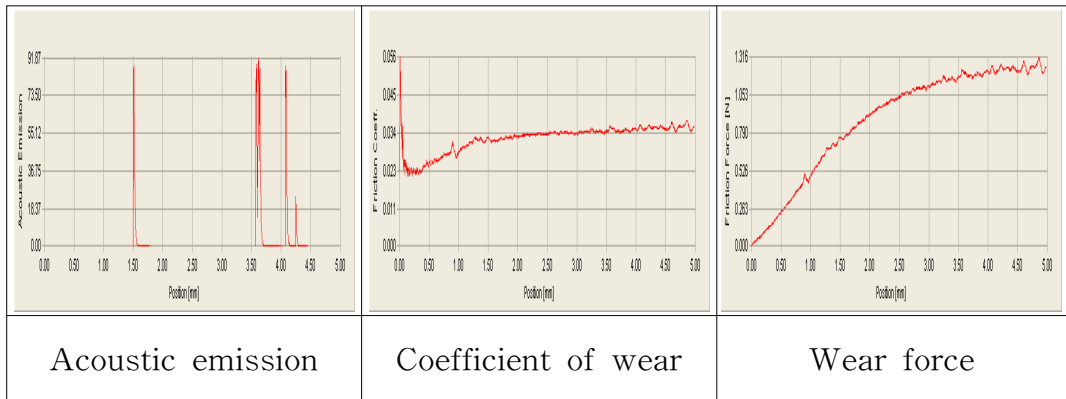
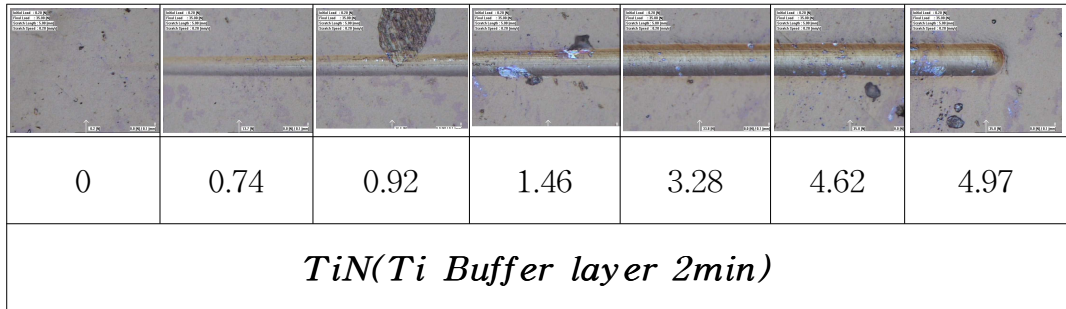


Fig. 4. 22. Scratch test results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 2min).

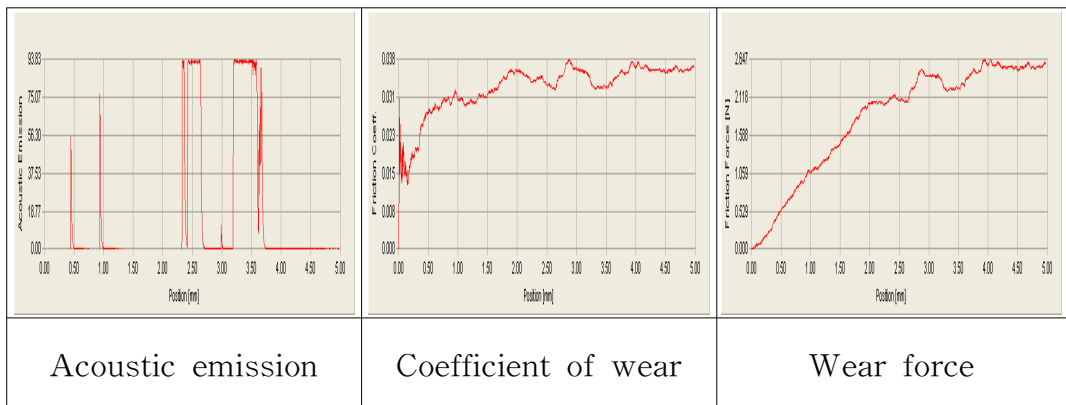
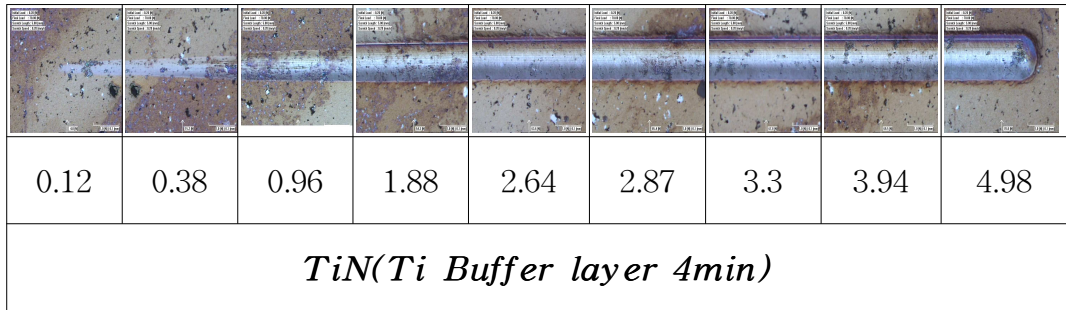


Fig. 4. 23. Scratch test results of STD 61 tool steel coated with TiN (Buffer layer deposited for 4min).

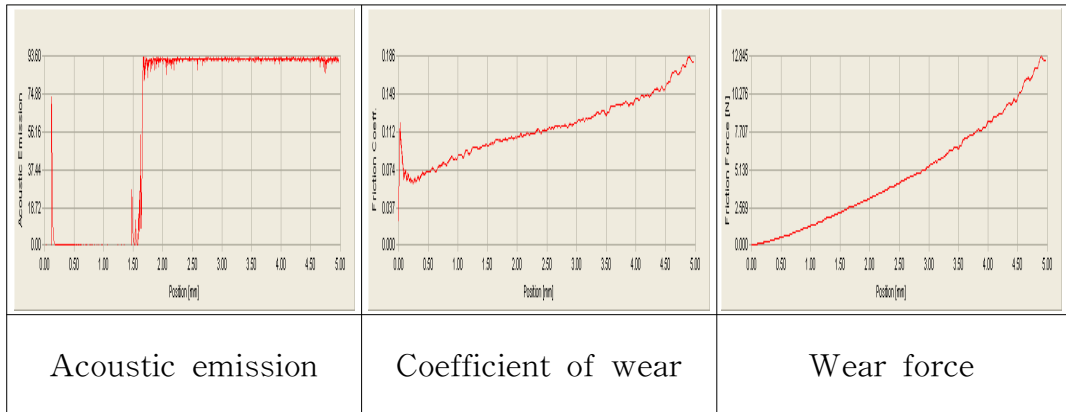
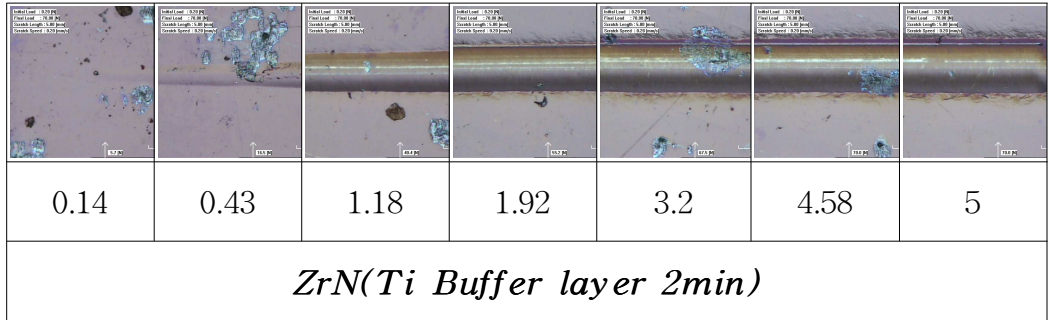


Fig. 4. 24. Scratch test results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 2min).

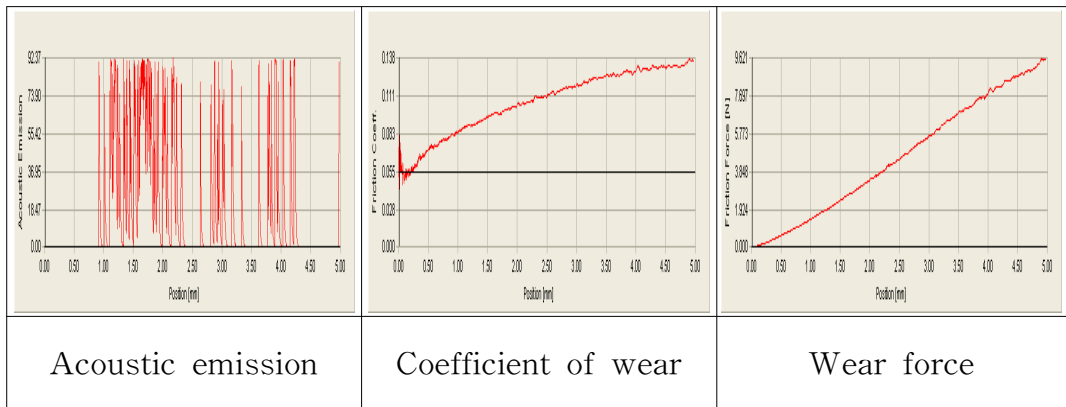
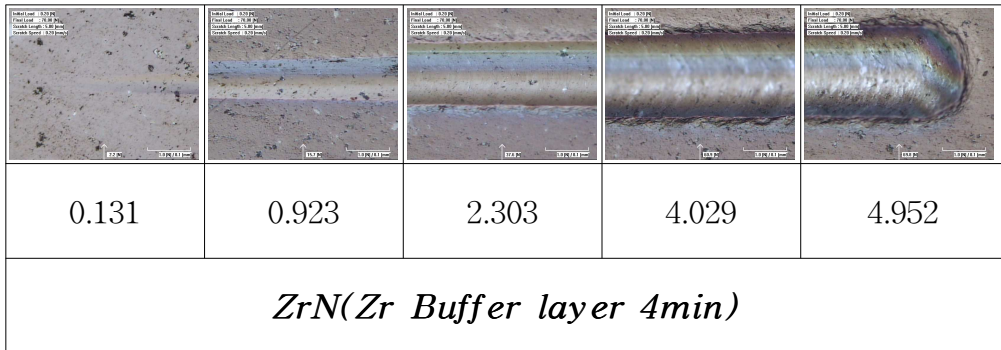


Fig. 4. 25. Scratch test results of STD 61 tool steel coated with ZrN (Buffer layer deposited for 4min).

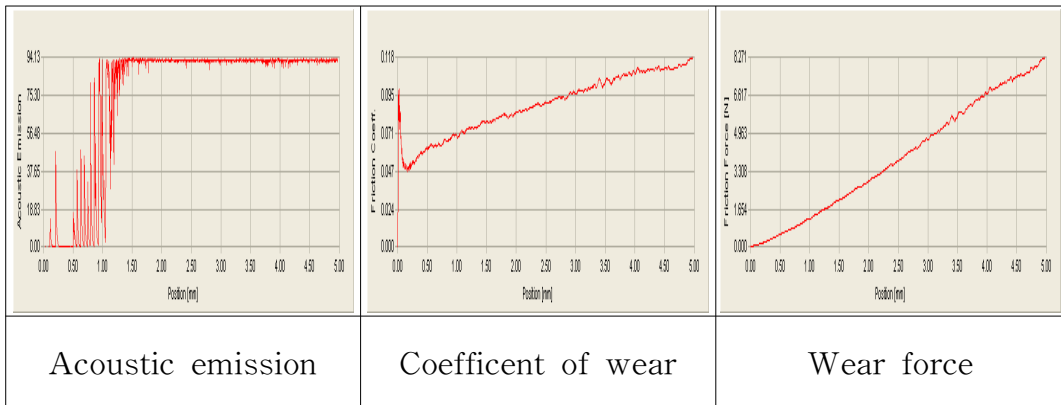
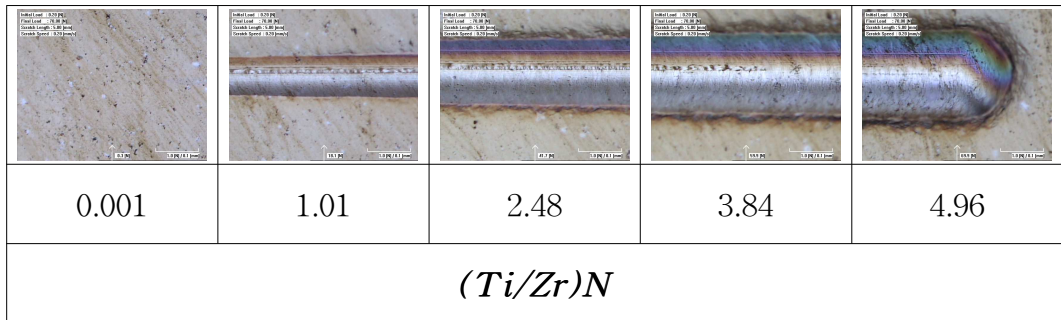


Fig. 4. 26. Scratch test results of STD 61 tool steel coated with $(Ti,Zr)N$ composite (Buffer layer deposited for 2min).

4. 2. 3. 코팅시간에 따른 AFM 이미지

STD 61 금형공구강을 1,020°C에서 30분 담금질과 500°C의 1시간 뜨임한 후 TiN, ZrN, 복합코팅을 500°C에서 2시간과 3시간 동안 각각 코팅을 실시한 후 AFM(원자 현미경)을 사용하여 관찰한 표면형상을 Fig. 4. 27~4. 28에 나타내었다. TiN과 ZrN을 2시간 코팅한 경우 가로와 세로를 각각 5 μ m씩 스캐닝하여 표면거칠기를 측정한 결과 각각 평균 Ra 값이 3.25nm 및 1.17nm로 측정되었고, 복합코팅한 경우는 (Ti,Zr)N은 3.141nm로 조사되었다. 같은 시간 동안 코팅을 하였을 지라도 각각의 코팅물질에 따라서 표면의 거칠기가 다르게 나타남을 확인하였다.

코팅 시간을 증가하여 TiN과 ZrN을 3시간 코팅한 경우는 2시간 경우와 마찬가지로 AFM을 통해 가로, 세로로 스캐닝하여 표면거칠기를 측정한 결과 각각 3.35nm, 1.87nm였고, (Ti,Zr)N은 3.02nm로 측정되었다. 코팅시간을 증가시키면 TiN과 ZrN은 다소 거칠기가 증가하지만 복합코팅한 경우는 시간이 증가하면 거칠기가 감소함을 보이는데 이는 표면에 조밀한 복합코팅층이 형성되었기 때문으로 생각된다. Table. 4. 3.과 같이 코팅시간이 길어질수록 ZrN은 TiN보다 상대적으로 낮은 표면거칠기를 나타낸 반면에 TiN은 결정입자 조대화로 표면거칠기가 거칠어짐을 알 수 있었으며, (Ti,Zr)N은 TiN보다 낮고 ZrN 보다 높은 표면거칠기를 보였지만 평균 거칠기는 가장 낮은 값을 보였다.

Table 4. 3. Surface roughness measured by AFM of TiN, ZrN and (Ti,Zr)N layers

<i>Time</i>	<i>2hrs</i>			<i>3hrs</i>		
	<i>TiN</i>	<i>ZrN</i>	<i>(TiZr)N</i>	<i>TiN</i>	<i>ZrN</i>	<i>(Ti,Zr)N</i>
<i>Temp(500°C)</i>						
<i>Ra</i>	3.751	1.067	2.228	2.533	1.602	2.491
	4.013	1.273	3.141	4.529	2.147	3.549
<i>Average</i>	3.25	1.17	2.68	3.35	1.87	3.02
<i>Test area</i> (μm^2)	4.844	1.423	1.572	1.956	1.541	1.619
	5.148	1.177	1.824	4.022	1.823	1.972

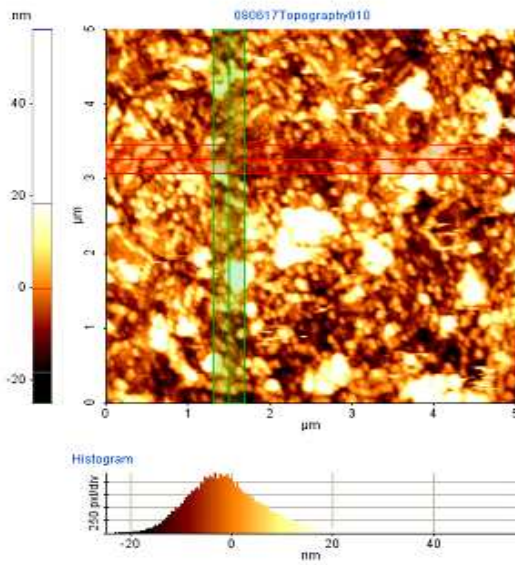
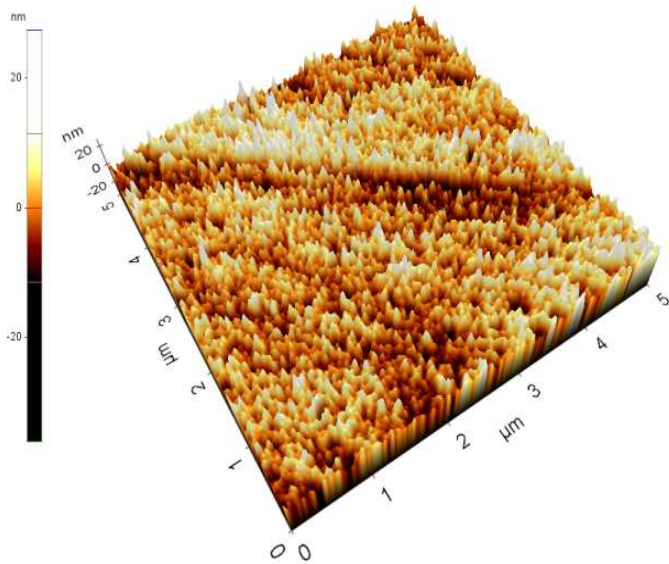


Fig. 4. 27. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with TiN for 2hrs.

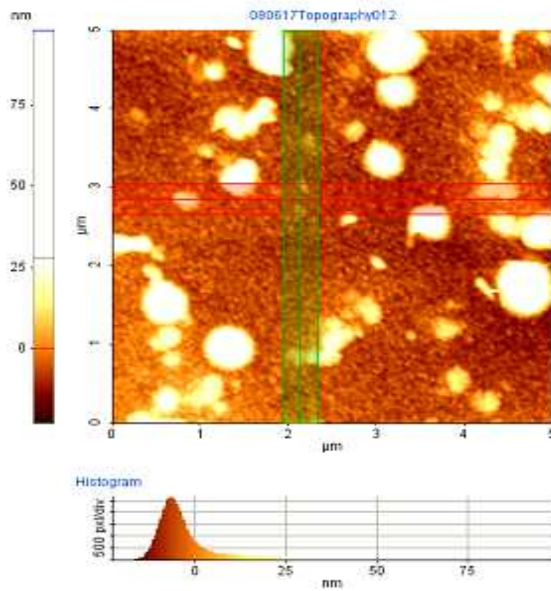
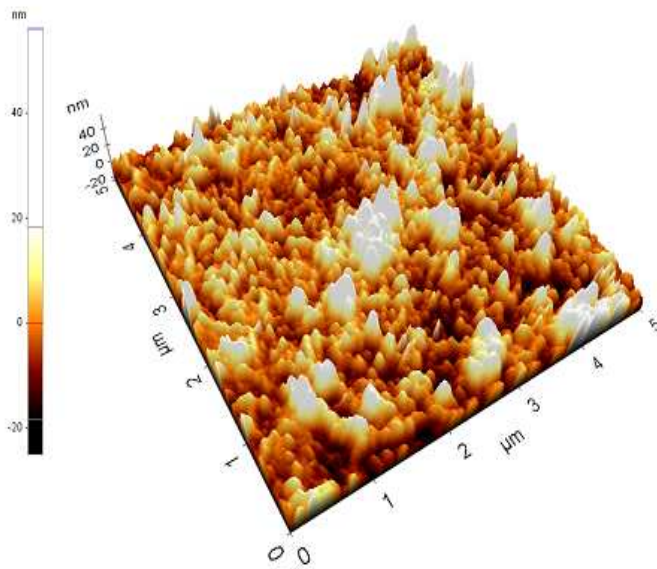


Fig. 4. 28. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with TiN for 3hrs.

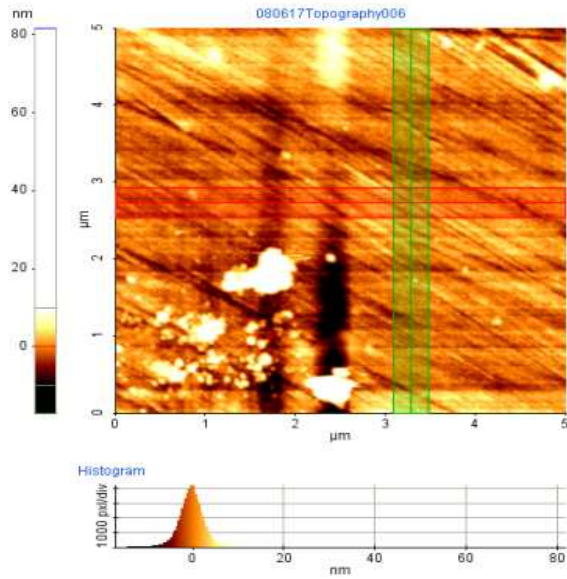
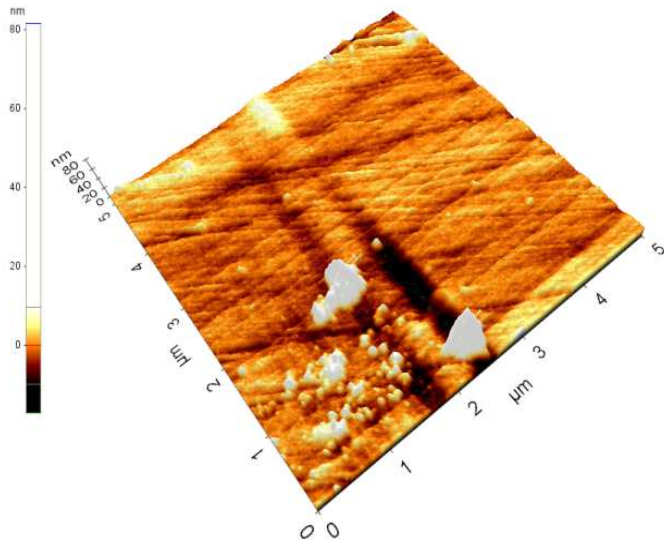


Fig. 4. 29. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN for 2hrs.

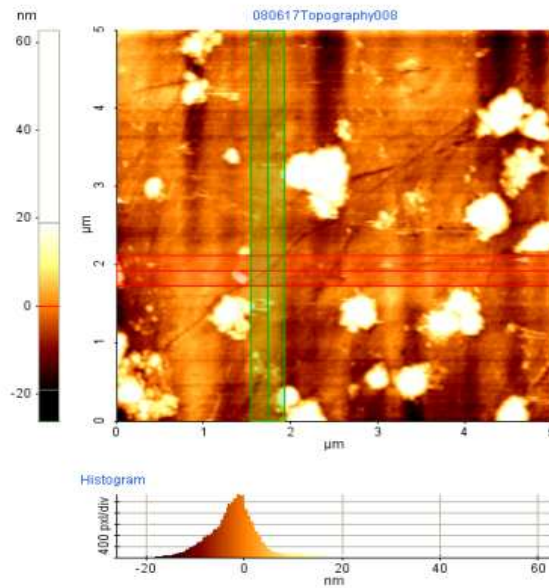
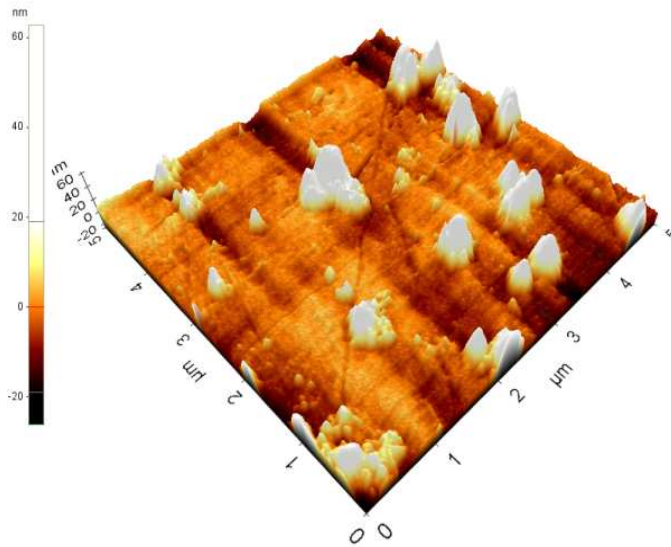


Fig. 4. 30. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN for 3hrs.

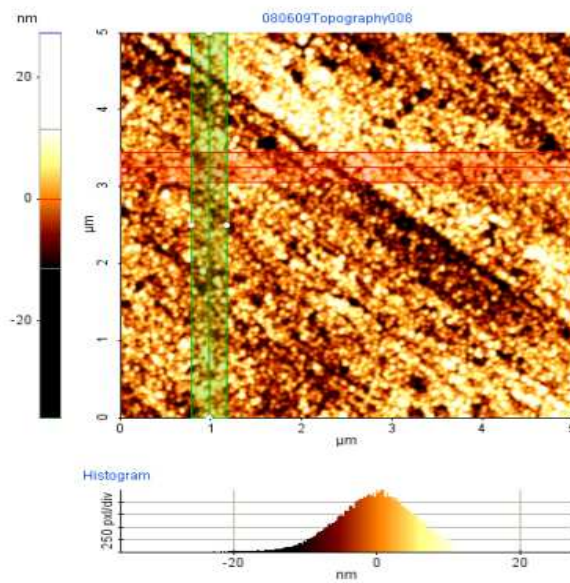
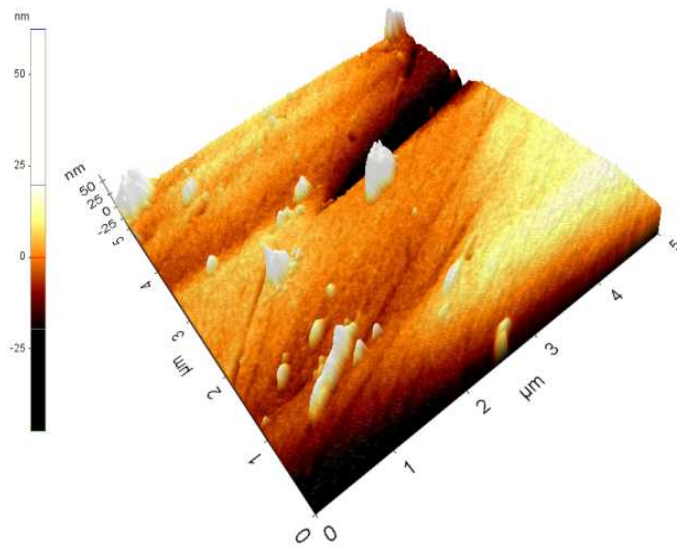


Fig. 4. 31. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite for 2hrs.

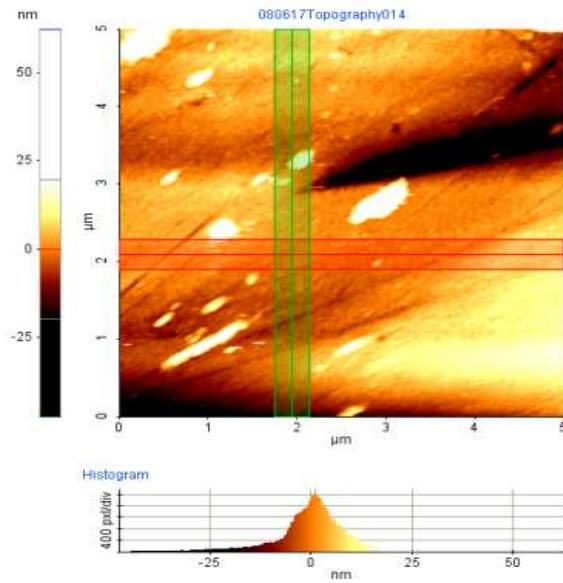
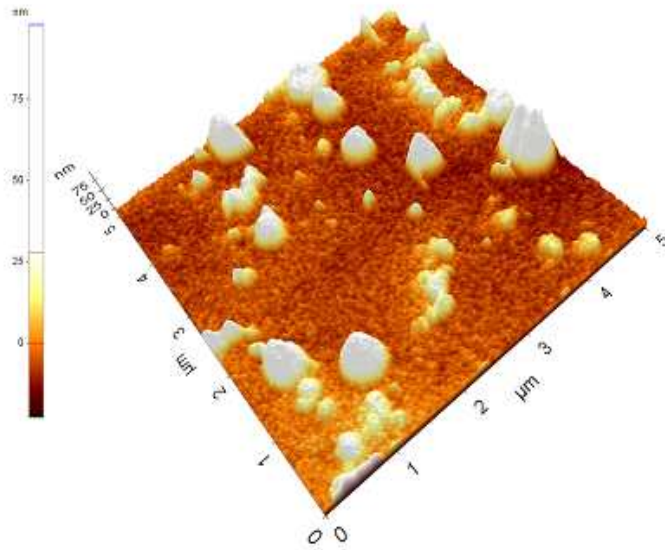


Fig. 4. 32. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with (Ti,Zr)N composite for 3hrs.

4. 2. 4. 합금의 코팅에 따른 부식특성

Fig. 4. 33은 3.5% NaCl의 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 코팅하지 않은 공구강과 TiN, ZrN 및 TiN/ZrN을 복합 코팅한 공구강의 표면의 분극곡선을 나타내고 있다.

Table 4. 3에서 보는 바와 같이 코팅하지 않은 금형공구강 표면의 부식전위는 -420 mV 를, TiN 코팅한 경우는 -360 mV , ZrN을 코팅한 경우는 -410 mV 를, TiN/ZrN을 복합코팅한 경우는 -590mV 를 각각 나타내고 있다.

부식전위에서 전류밀도(I_{corr})가 코팅표면의 부식을 나타내는 중요한 값으로 코팅하지 않은 경우가 $1.8 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 범위를 TiN 코팅한 경우가 $7.5 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 범위를, ZrN코팅한 경우는 $2.0 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 범위를, (Ti,Zr)N을 복합코팅한 경우는 $3.4 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 범위를 나타내고 있다.

동전위분극시험은 용출되는 전하량을 측정하는 방법으로 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하기 때문에 최근에 전기화학적 방법을 이용하고 있다.

금속이온의 용출속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다³³⁾.

전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr} 값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr} 라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 인가전위가 초기 부동태화전위 E_{pp} 에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 I_p 인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p 로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속용출이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.

코팅하지 않은 공구강의 부식전위는 -420 mV 로 낮게 나타나 이온 용출이 TiN 및 ZrN을 코팅한 경우에 비하여 쉽게 일어남을 알 수 있다. 이와 같이 TiN과 ZrN을 코팅 할수록 높은 부식전위를 나타낸 이유는 코팅두께가 증가되고 조밀한 질화물피막의 영향으로 기계적 결함부위가 크게 감소되어 금속의 용출이 크게 감소되

었기 때문이며 전류밀도가 감소하는 데서도 그 원인을 알 수 있다. 부동태영역에서 전류밀도가 감소하는 것은 TiN 및 ZrN을 코팅한 경우 시편 표면의 N^{3-} 막이 보호층 역할을 하기 때문인 것으로 보고되고 있다³³⁾.

TiN 과 ZrN을 복합코팅한 경우는 부식전위가 낮지만 가장 중요한 부식전류밀도가 $3.4 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 범위로 가장 낮게 나타나 우수한 내식성을 갖는 것으로 나타났다. 특히 Cl^- 가 함유된 용액에서 나타나는 공식특성은 단지 TiN/ZrN 복합층 코팅에서만 관찰되어 공식에 대한 저항성도 우수함을 알 수 있다.

TiN/ZrN 복합층 코팅피막의 공식전위는 -250 mV 이고, 그 외의 코팅피막의 경우는 공식전위를 나타내지 않고 계속적으로 용출이 발생되어 공식에 대한 저항성이 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 표면이 조밀하게 코팅되지 않음에 기인하며 결합막이 약하여 쉽게 파괴가 이루어짐을 알 수 있는데 앞의 코팅 표면의 고찰에서 언급한 것과 잘 일치함을 보인다.

국부적인 용출에 대한 저항성이 TiN/ZrN 복합 코팅한 피막이 가장 우수함을 보이는데 이는 용액 내에 존재하는 Cl^- 이온이 집중되어 국부적으로 파괴가 진행되고, 파괴된 부분에서 금속과 코팅층 사이에서 공식(pitting corrosion)이 진행되기 때문이라고 생각된다. TiN이 우수한 코팅막을 보인 이유는 Cl^- 이온에 대하여 보호 기능을 하는 N^{3-} 피막층이 형성하는 것과 관계가 있는 것으로 판단된다³⁴⁾.

Fig. 4. 34 은 TiN과 ZrN 코팅된 표면의 부식정도를 관찰하기 위하여 동전위시험한 후 표면을 FE-SEM을 이용하여 조사한 그림이다. 여기에서 보면 (a)는 TiN 코팅한 시편을, (b)는 ZrN 코팅한 시편을 촬영한 것으로 표면에서 코팅막의 박리가 쉽게 이루어져 앞의 동전위 분극곡선과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

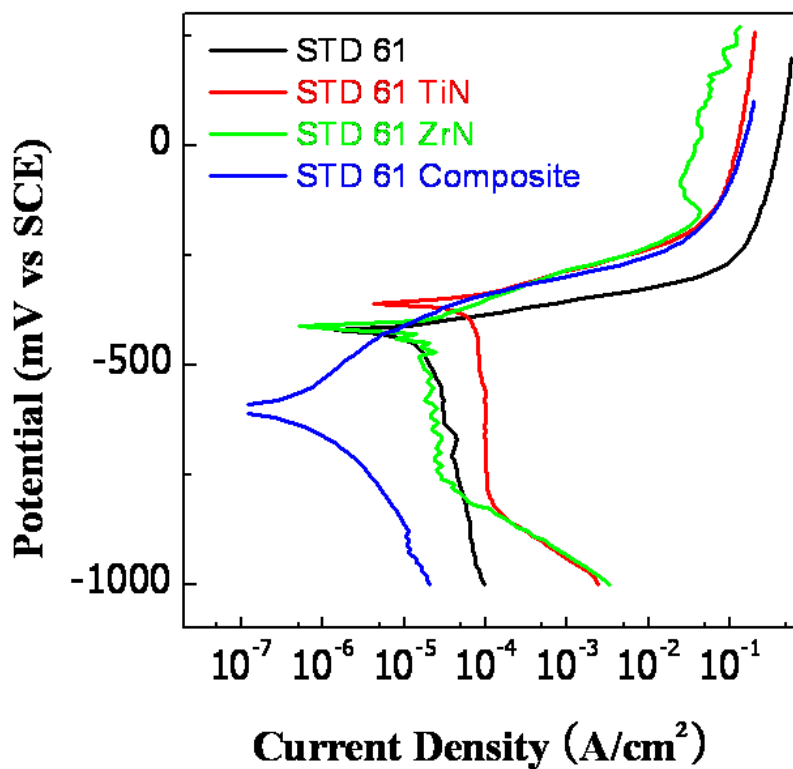


Fig. 4. 33. Potentiodynamic polarization curves of TiN, ZrN and TiN/ZrN coated STD 61 tool steel after potentiodynamic test in a 3.5% NaCl solution.

Table 4. 4. Corrosion current density(I_{corr}) and corrosion potential(E_{corr}) for STD 61 tool steels coated with TiN, ZrN and (Ti,Zr)N determined from the potentiodynamic polarization curves in a 3.5% NaCl solution

<i>STD 61 tool steel</i>	<i>Non Coated</i>	<i>TiN Coating</i>	<i>ZrN Coating</i>	<i>TiN/ZrN Coating</i>
$I_{corr} (A/Cm^2)$	1.880×10^{-6}	7.581×10^{-6}	2.014×10^{-6}	3.419×10^{-7}
$E_{corr}(mV)$	-420	-360	-410	-590

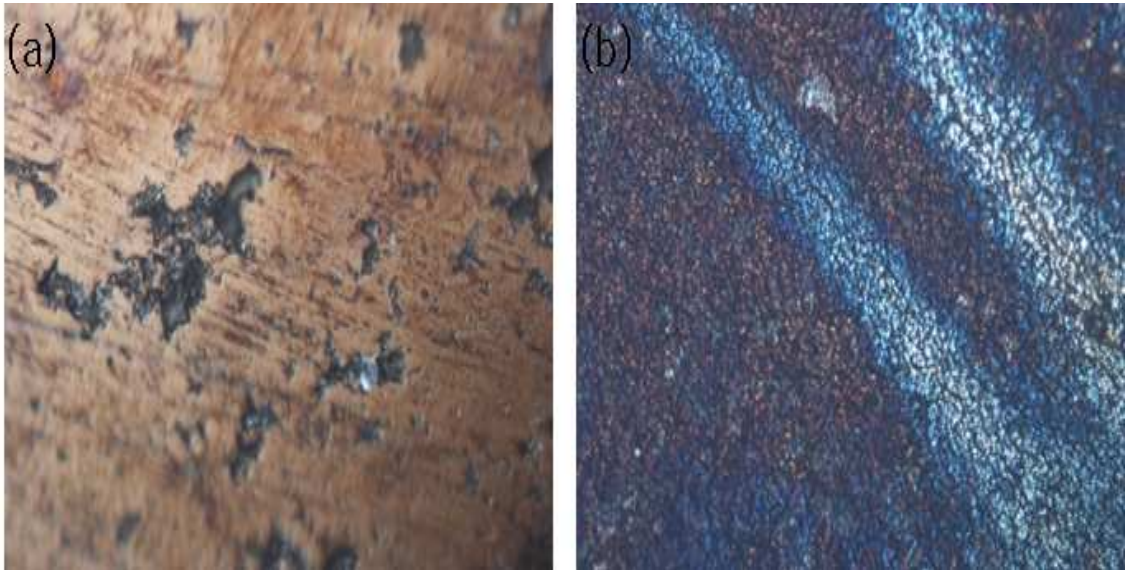


Fig. 4. 34. Optical micrographs showing the corrosion surface after potentiodynamic corrosion test; (a) TiN coated and (b) ZrN coated films.

4. 3. 열처리 온도에 따른 코팅층의 분석

4. 3. 1. 미세조직

Fig. 4. 35은 열처리하기 전에 STD 61 금형공구강 합금의 미세구조를 알아보기 위하여 피크린산용액을 이용하여 에칭한 사진을 광학현미경으로 촬영한 것이다. 여기에서 보면 재료의 불균질한 상으로 보이고 있고 상들이 인발가공에서 발생하는 preferred orientation을 갖는 결정구조를 보이고 있다.

이는 금형공구강을 인발과정으로 제조하는 과정에서 형성된 방향성조직으로 판단된다.

4. 3. 2. 증착층의 경도비교

Fig. 4. 36은 열간 금형공구강 STD 61을 1,020℃에서 30분 급냉하고, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃ 및 600℃에서 tempering처리한 조직을 나타내고 있다. Fig. 4. 36 (a)는 급랭한 시편의 조직사진으로 급랭시 나타나는 마르텐사이트 조직이 주를 이루고 있으며 200℃에서 tempering한 (b)의 경우는 마르텐사이트조직이 서서히 사라지고 300℃(c) 및 400℃(d)에서 탄화물이 핵 생성 되었음을 알 수 있다. 비교적 저온에서는 carbon이 쉽게 확산하여 Fe₃C를 형성하지만 특히 500℃이상 고온 tempering에서는 (e)에서 처럼 Mo, V, Cr 등 치환형의 원소가 (Fe,Cr,Mo)₃C, (Fe,Cr,Mo)₂₃C₆과 같은 탄화물 형성에 원인으로 성장하여 나타났고 600℃(f)에서는 더욱 조대화됨을 나타내었고 이들 탄화물은 공구강의 2차 경화에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있어 경도가 최대가 되는 것으로 알려져 있다¹⁾. 또한 500℃에서 tempering처리를 행하였을 때의 조직으로 급냉과정에서 형성된 마르텐사이트조직이 미세하게 나타났으며 열처리 후에는 가공방향성은 대부분 없어지고 열처리 하였을 때 잔류 탄화물의 양이 균일하게 분산되어 있는 조직사진을 나타내고 있다. 또한 열처리하지 않은 시편의 경우 판상의 마르텐사이트 조직과 주위에

$(\text{Fe,Cr,Mo})_3\text{C}$, $(\text{Fe,Cr,Mo})_{23}\text{C}_6$, 등의 탄화물이 분포하고 있고 열처리한 시편의 경우 tempered martensite와 미세한 구형의 carbides로 이루어져 있음을 볼 수 있다.

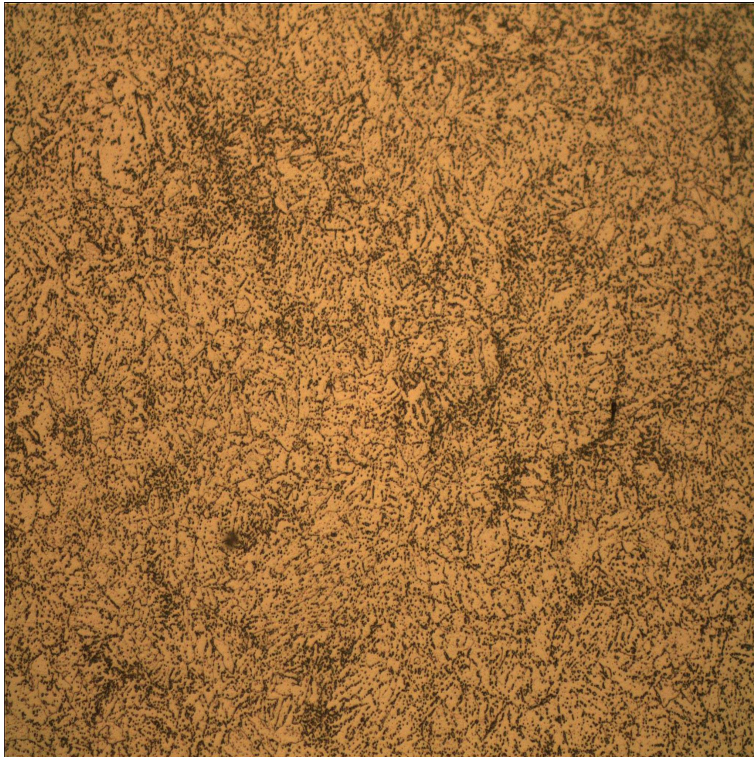


Fig. 4. 35. Optical micrograph of as-received STD 61 tool steel.

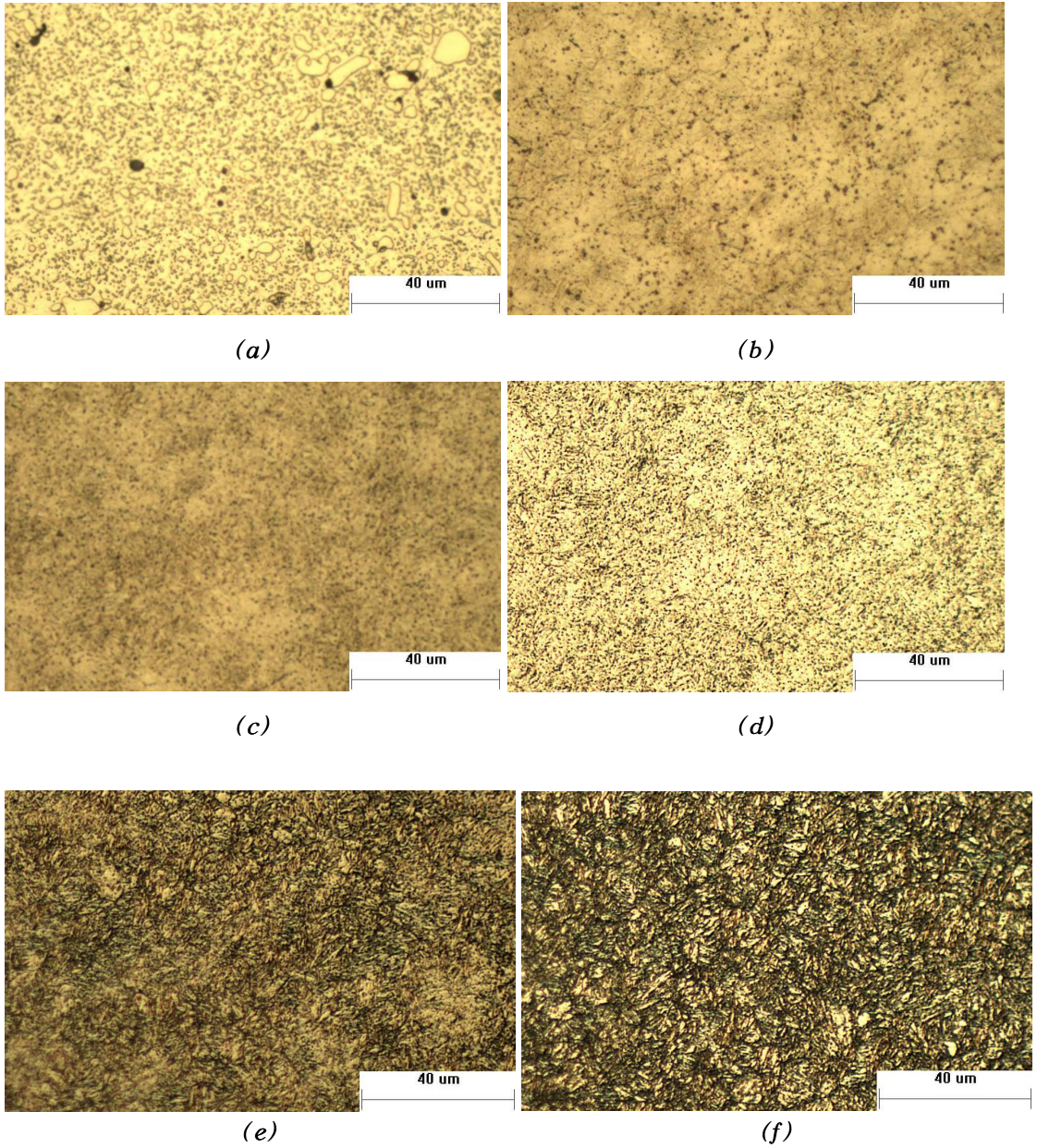


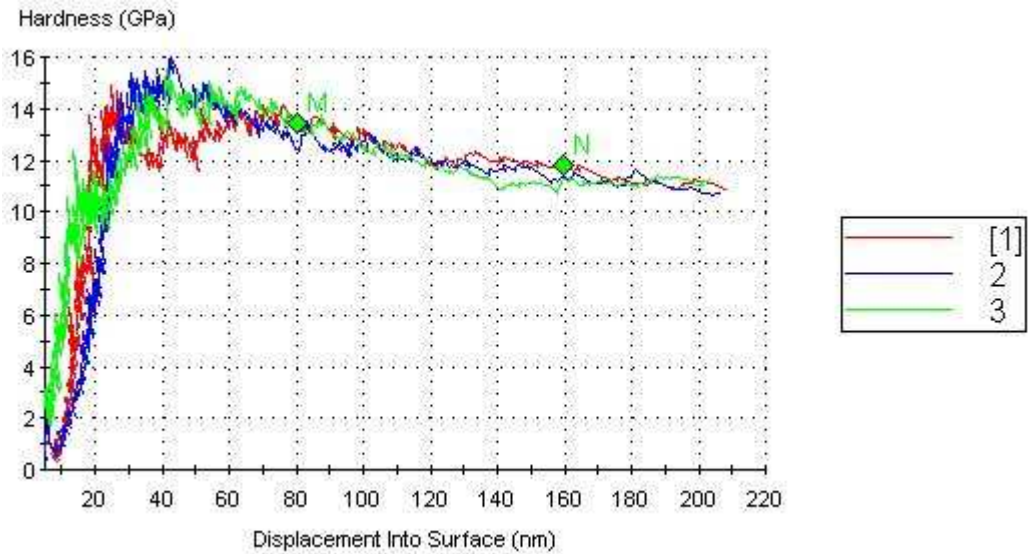
Fig. 4. 36. Optical micrographs of STD 61 tool steel with tempering temperature; (a) as-quenched, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C and (f) 600°C.

Table 4. 5. Depth profile Nanoindentation value hardness and elastic modulus of STD 61 coated with TiN, ZrN(Tempering temperature; 200°C, 300°C, 400°C, 500°C and 600°C

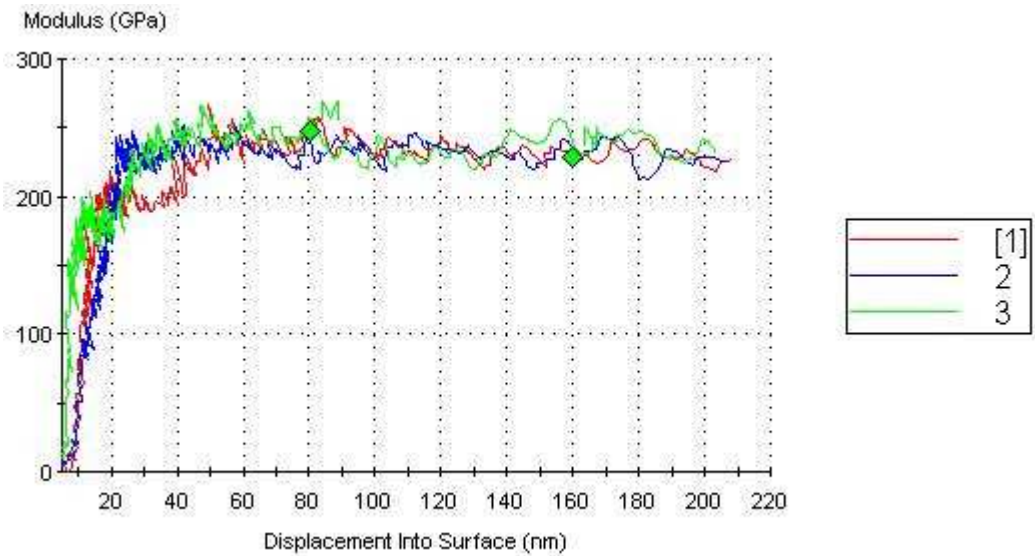
<i>Coated film</i>	<i>TiN</i>		<i>ZrN</i>	
	<i>Hardness</i>	<i>Elastic modulus</i>	<i>Hardness</i>	<i>Elastic modulus</i>
<i>Temp.</i>				
<i>200°C</i>	9.301	191.24	12.845	240.439
<i>300°C</i>	10.095	203.874	11.051	210.107
<i>400°C</i>	7.861	176.935	8.384	199.739
<i>500°C</i>	9.865	208.13	11.377	230.272
<i>600°C</i>	9.714	205.026	10.834	224.449

Fig. 4. 37 ~ 4. 46은 STD 61 열간 금형공구강을 1020°C에서 30분 퀘칭시킨 후 RF 마그네트론 스퍼터링에서 500°C 3시간 TiN과 ZrN의 증착후 표면경도를 nanoindentation을 이용하여 경도를 분석한 결과 TiN 코팅층에서는 뜨임온도가 200°C ~ 300°C까지 경도값이 높게 나타난 반면, ZrN 코팅층에서는 뜨임온도 200°C에서 경도가 제일 높게 나타났다.

일반적으로 ZrN 코팅층이 TiN 코팅층에 비해서 200°C ~ 600°C까지 ZrN은 코팅 물질의 증착속도가 TiN보다 낮고 결정립 미세화로 매우 밀도가 높은 피막과 낮은 거칠기를 통해 코팅층의 표면에서 높은 경도를 얻을 수 있었다.

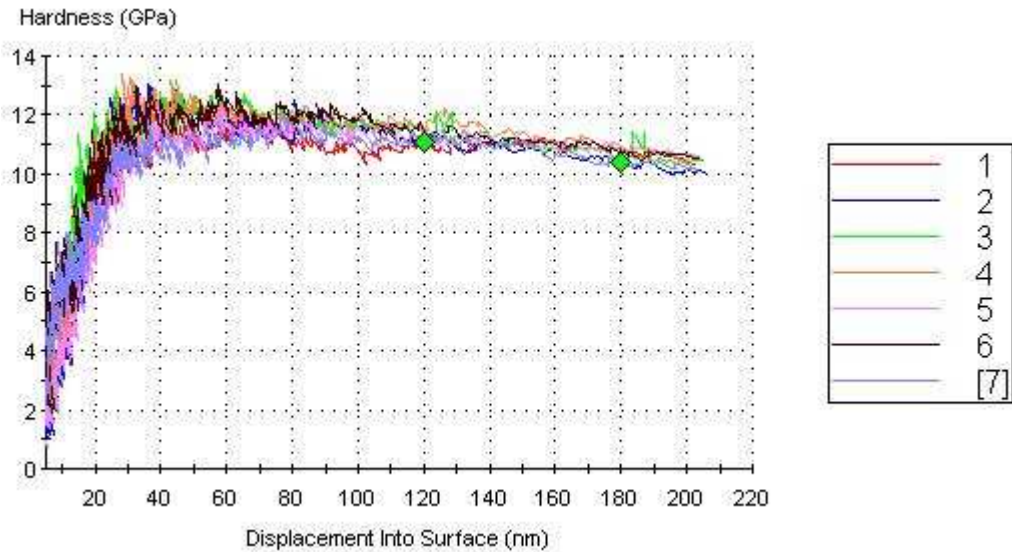


(a) Nanoindentation hardness

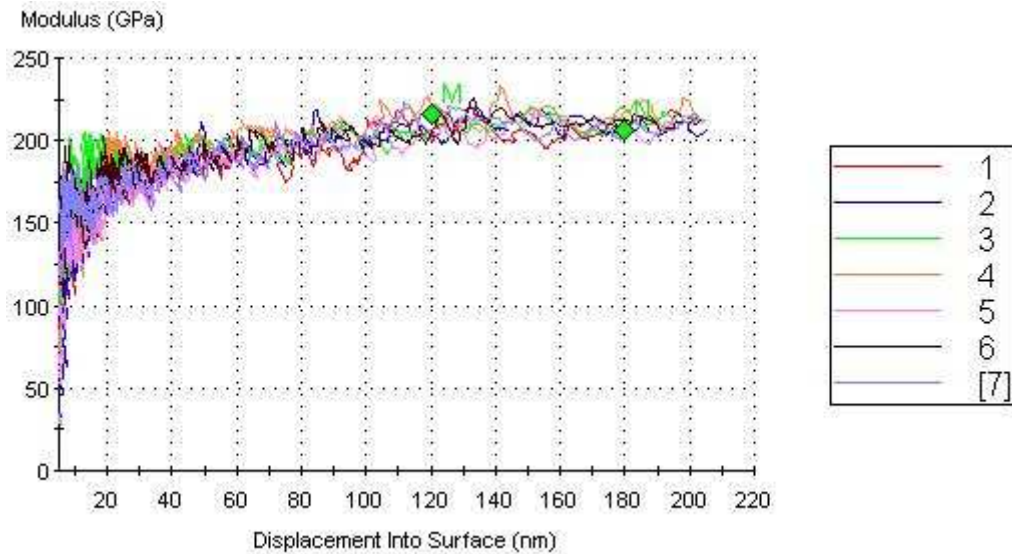


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 37. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61 (tempered at 200°C).

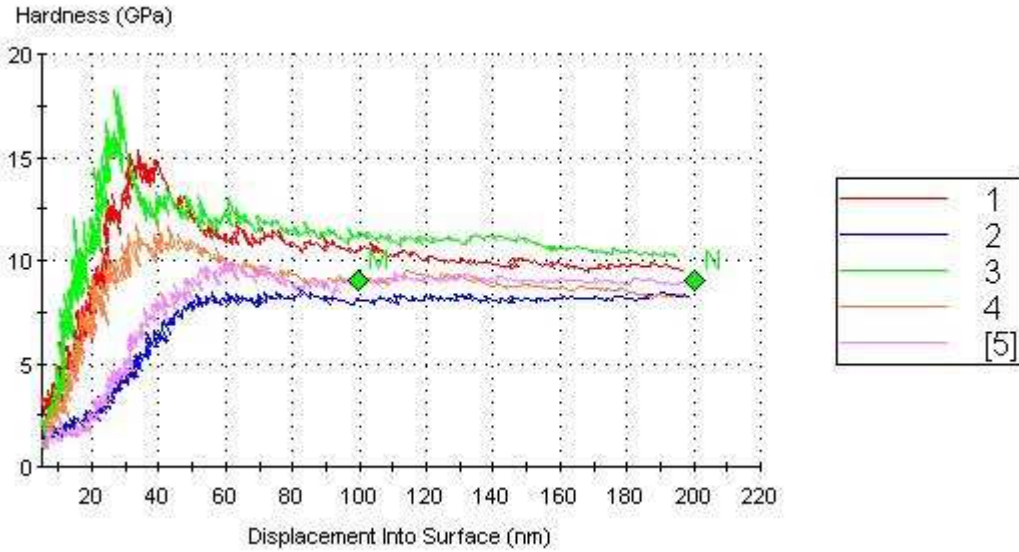


(a) Nanoindentation hardness

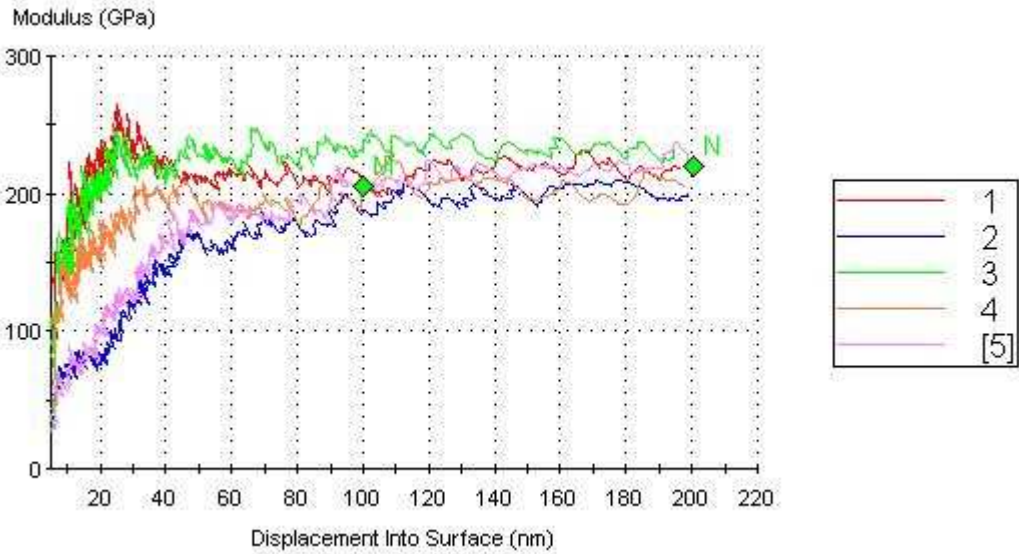


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 38. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61 (tempered at 300°C).

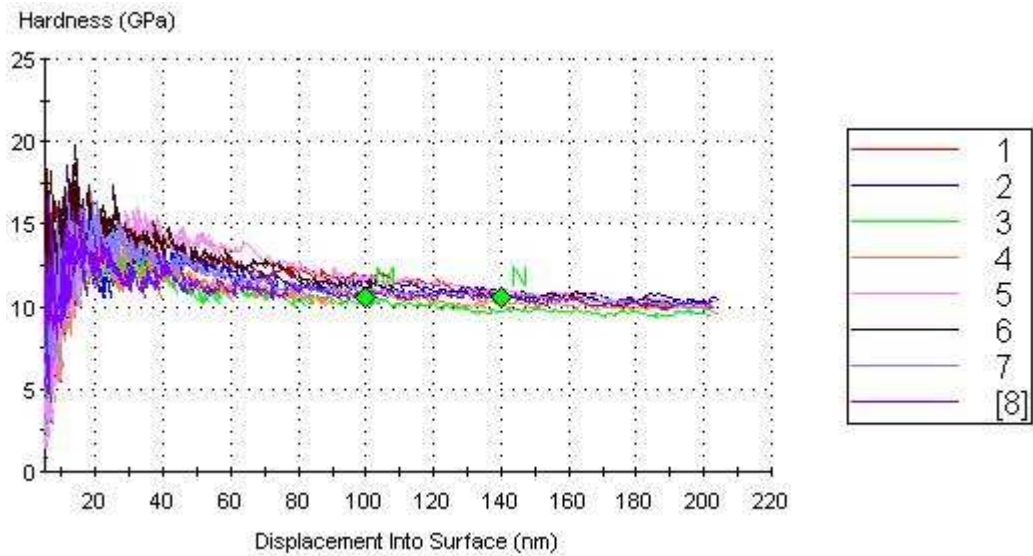


(a) Nanoindentation hardness

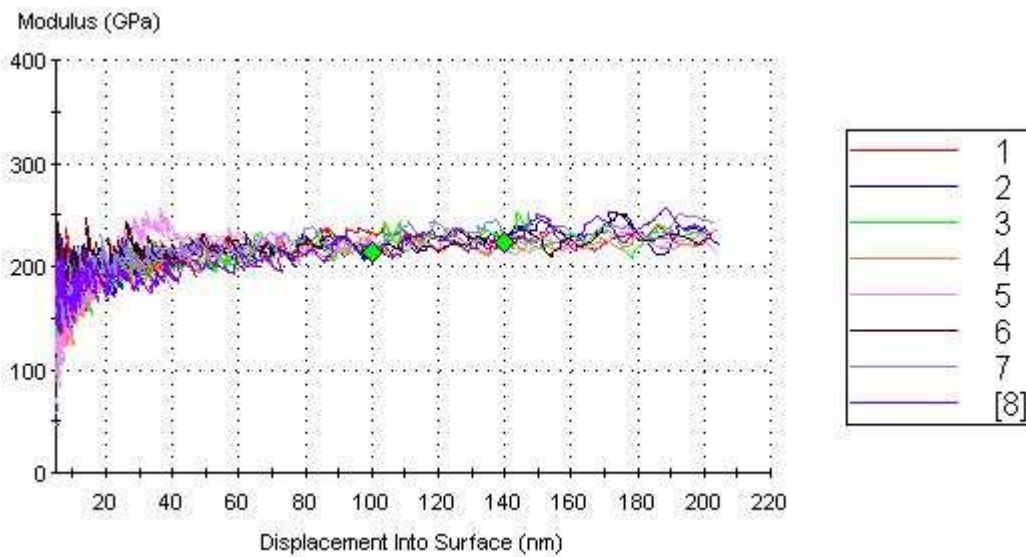


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 39. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61 (tempered at 400°C).

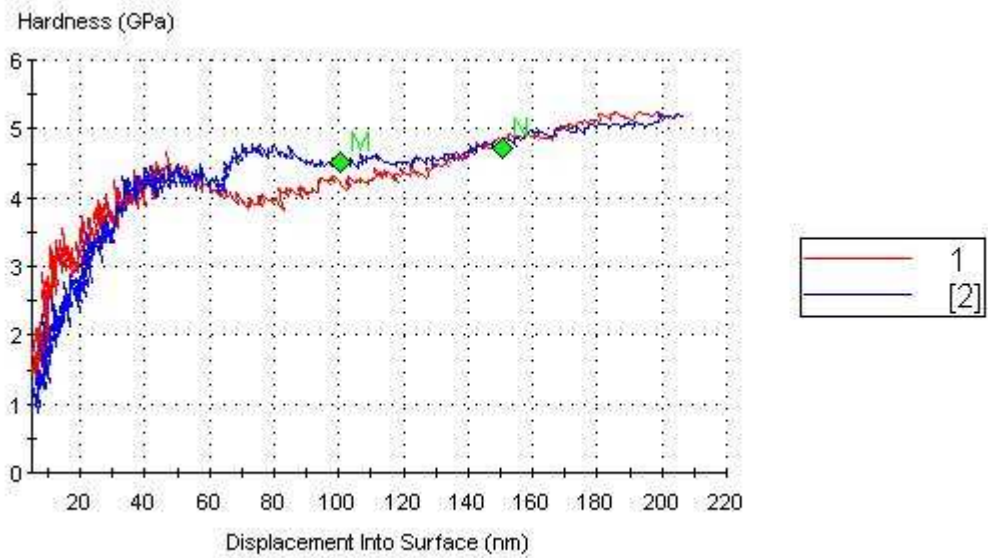


(a) Nanoindentation hardness

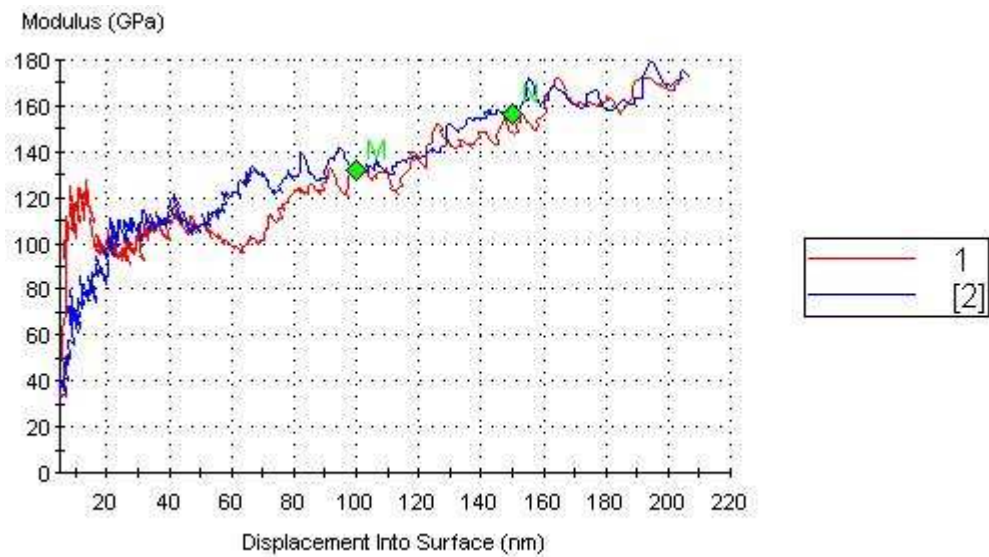


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 40. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61 (tempered at 500°C).

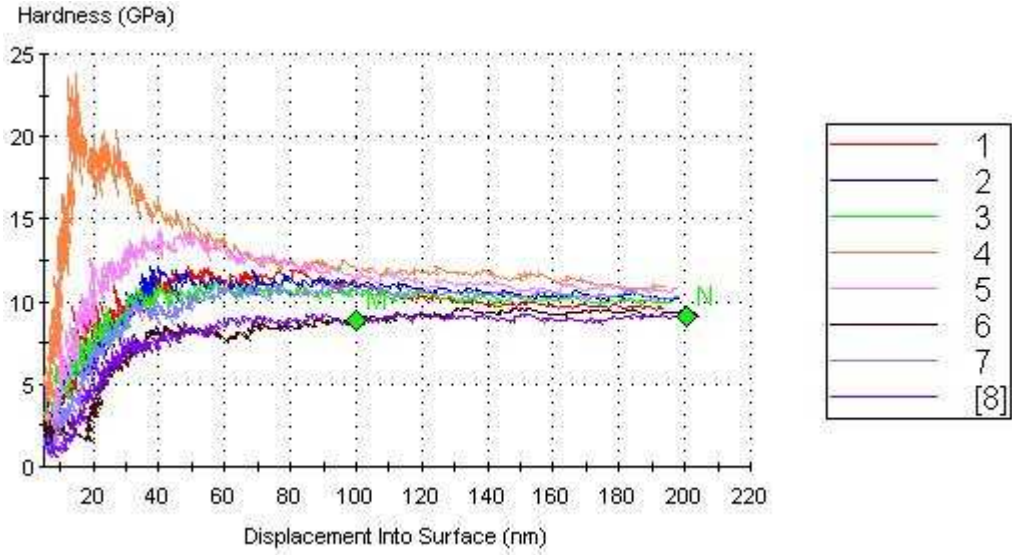


(a) Nanoindentation hardness

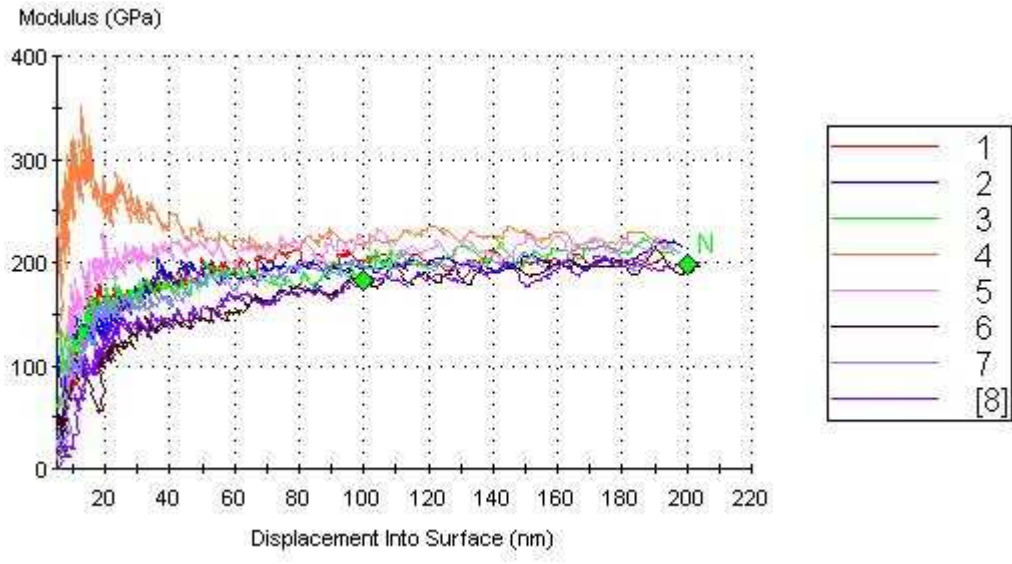


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 41. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with TiN STD 61 (tempered at 600°C).

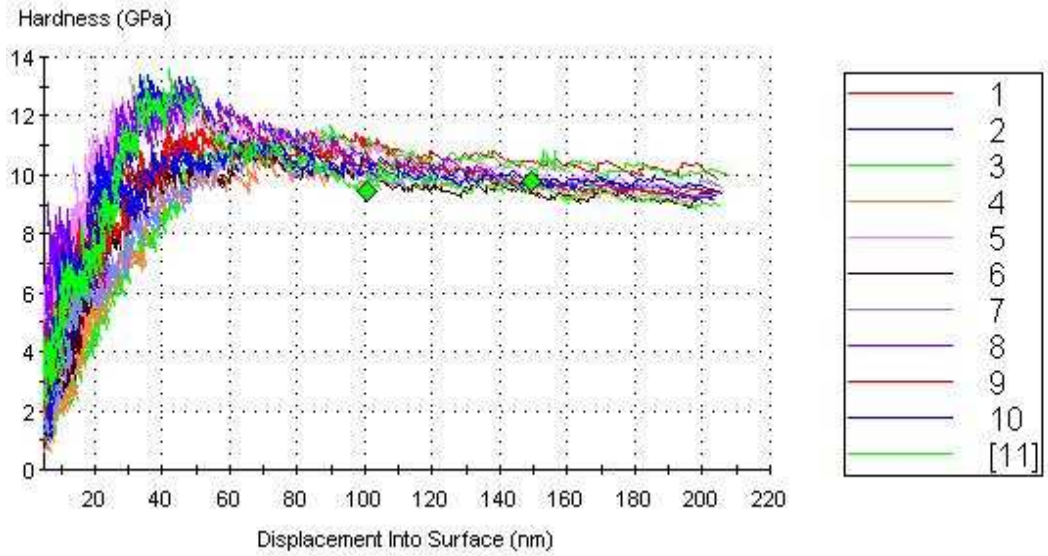


(a) Nanoindentation hardness

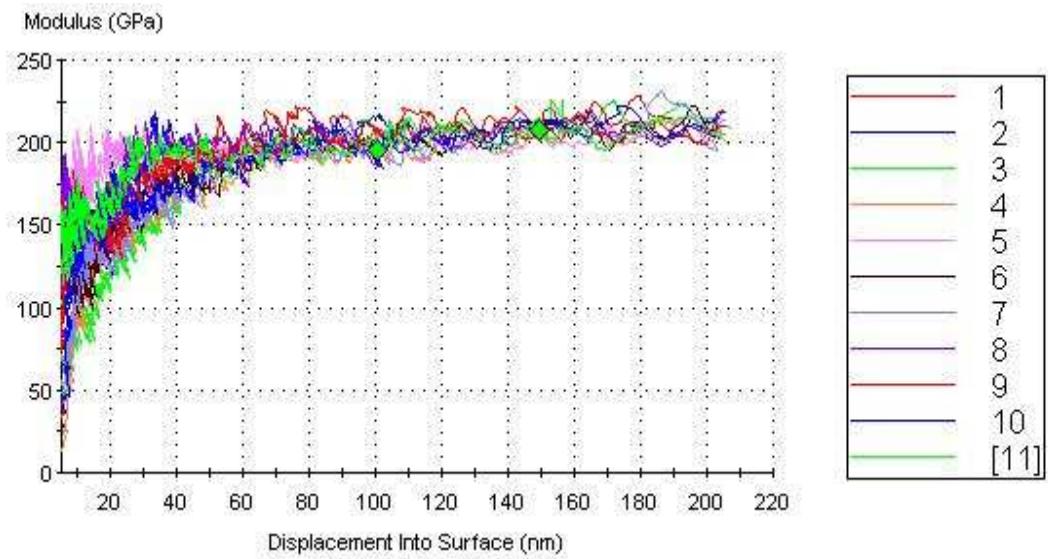


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 42. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61 (tempered at 200°C).

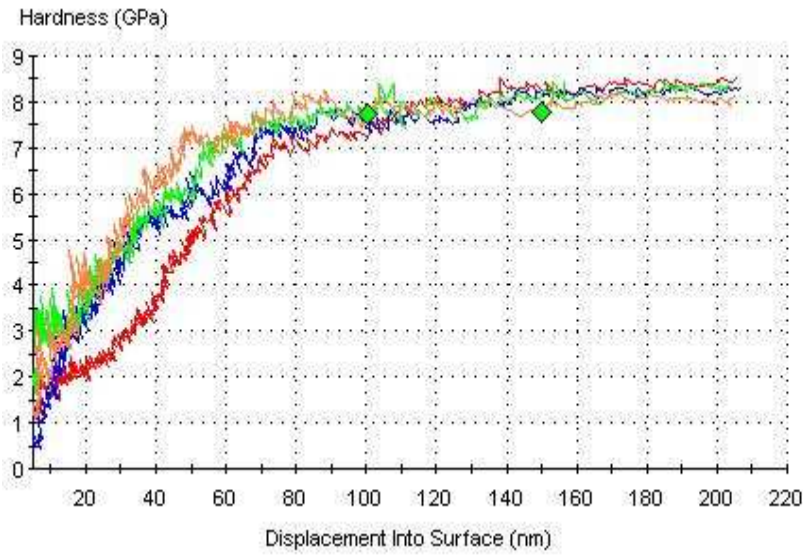


(a) Nanoindentation hardness

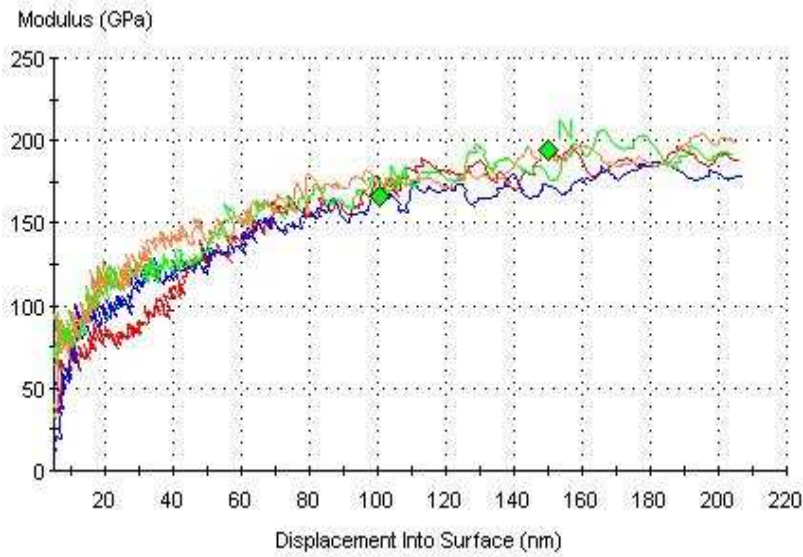


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 43. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61 (tempered at 300°C).

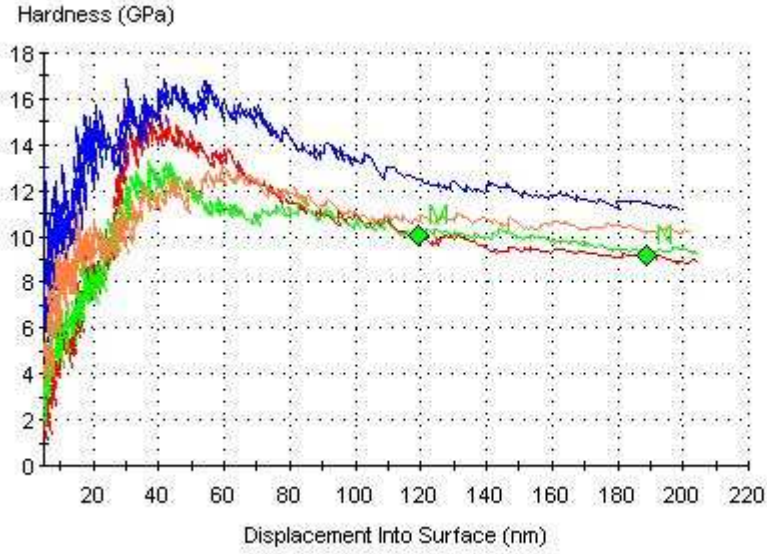


(a) Nanoindentation hardness

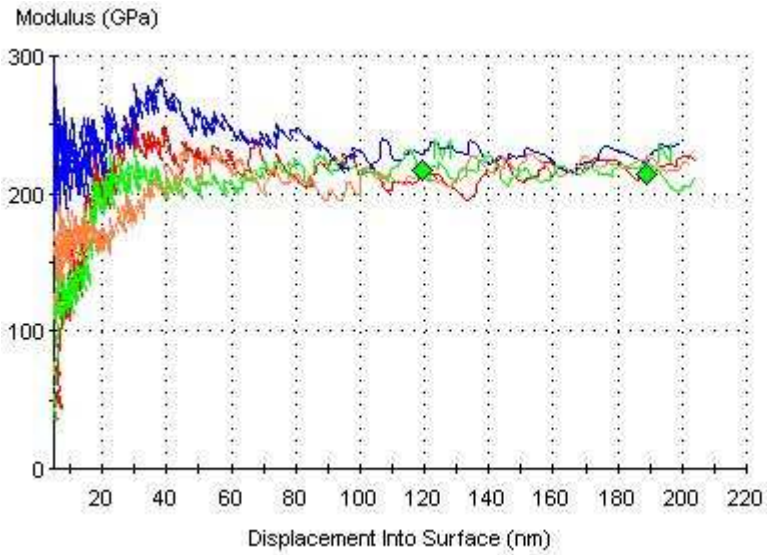


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 44. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61 (tempered at 400°C).

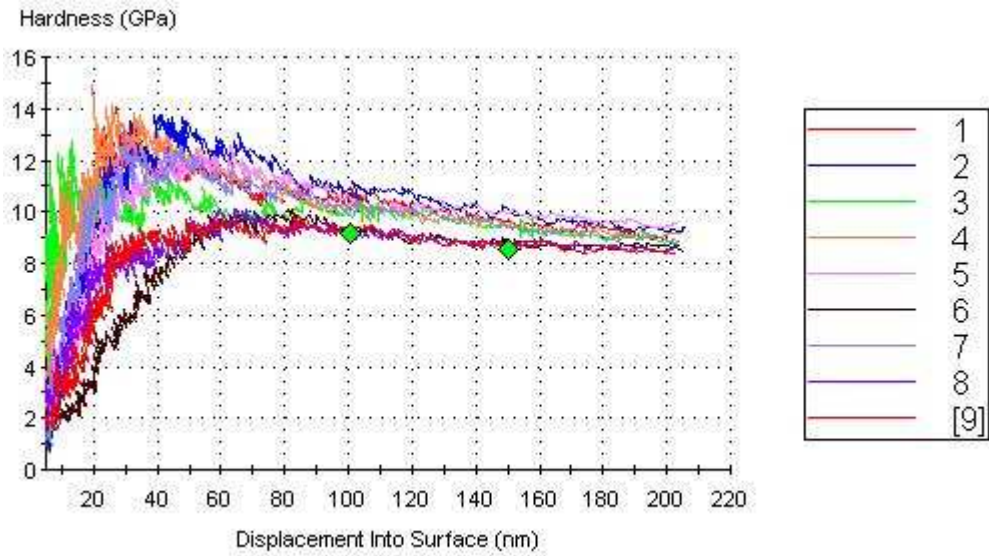


(a) Nanoindentation hardness

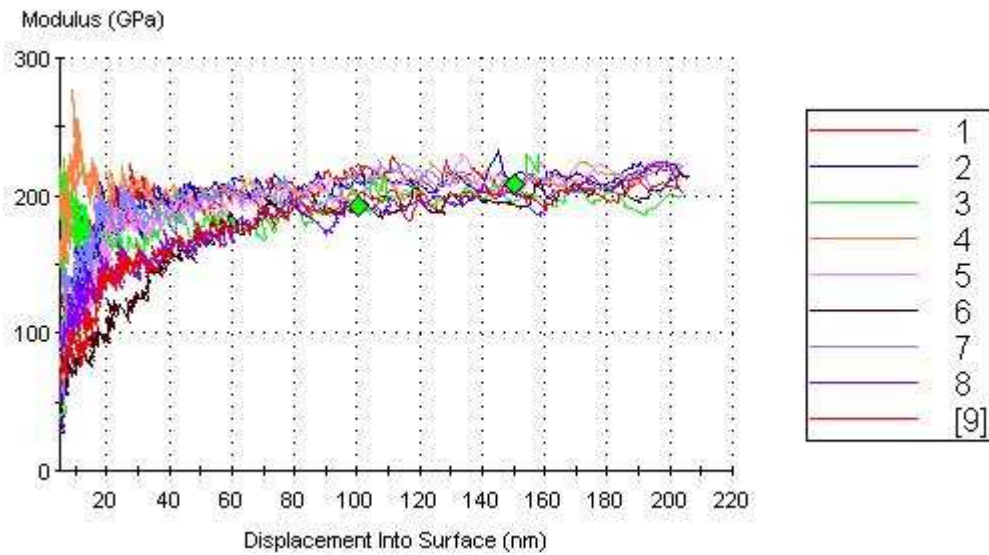


(b) Elastic modulus

Fig. 4. 45. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61 (tempered at 500°C).



(a) Nanoindentation hardness



(b) Elastic modulus

Fig. 4. 46. Depth profile of (a) Nanoindentation hardness value and (b) elastic modulus of STD 61 tool steel coated with ZrN STD 61 (tempered at 600°C).

4. 3. 3. 표면코팅 조건에 따른 AFM 이미지표면형상

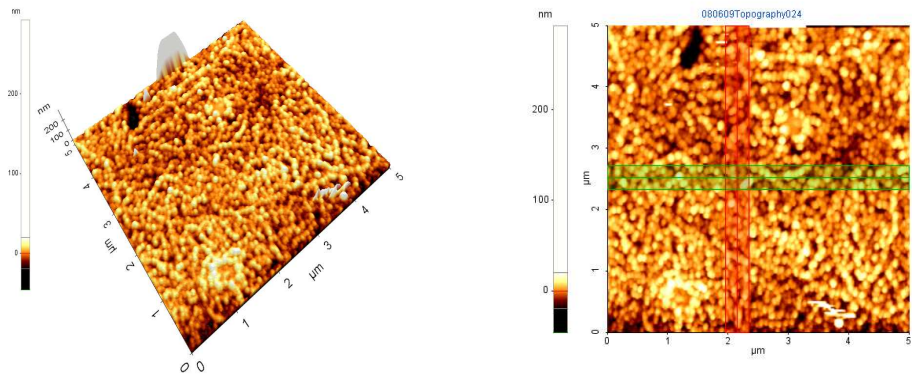
STD 61 금형공구강을 1020℃에서 30분간 담금질과 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃에서 1시간 뜨임한 후 TiN 및 ZrN을 500℃에서 3시간 동안 코팅을 실시하여 관찰한 이미지가 Fig. 4. 47 ~ 4. 50에 나타났다.

TiN과 ZrN을 3시간 코팅한 경우 AFM(원자현미경)을 통해 가로, 세로 각각 5μm 스캐닝하여 표면거칠기를 조사하였다. TiN과 ZrN을 3시간 코팅한 경우 Table. 4. 6과 같이 200℃에서 500℃까지 뜨임온도가 높아짐에 따라 표면의 거칠기(Ra)가 TiN증착에서는 2.21nm에서 3.34nm로 TiN의 결정입자의 조대화로 표면거칠기가 거칠어짐을 알 수 있었으며, 200℃에서 500℃까지 뜨임온도가 높아짐에 따라 표면의 거칠기(Ra)가 ZrN증착에서는 1.79nm에서 2.55nm로 ZrN의 결정입자가 0.7nm 정도 조대화 되었다.

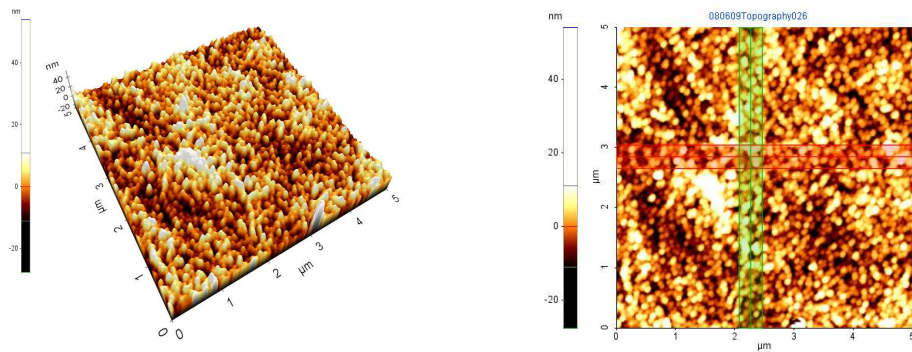
이는 고온에서 뜨임시 2차 탄화물의 석출이 되는데 이러한 탄화물의 석출이 ZrN 증착시 방향성에 영향을 미치고 따라서 표면의 거칠기에도 영향을 미치기 때문이다. 또한 ZrN 코팅층은 TiN 코팅층 보다 낮은 표면 거칠기를 보이는데 코팅 표면이 더 안정적으로 코팅 층의 밀도가 높고 매끄러운 표면을 형성 시킨 것으로 판단된다²³⁻²⁵⁾.

Table. 4. 6. Surface roughness change measured by AFM of STD 61 tool steel coated with TiN and ZrN with tempering temperature

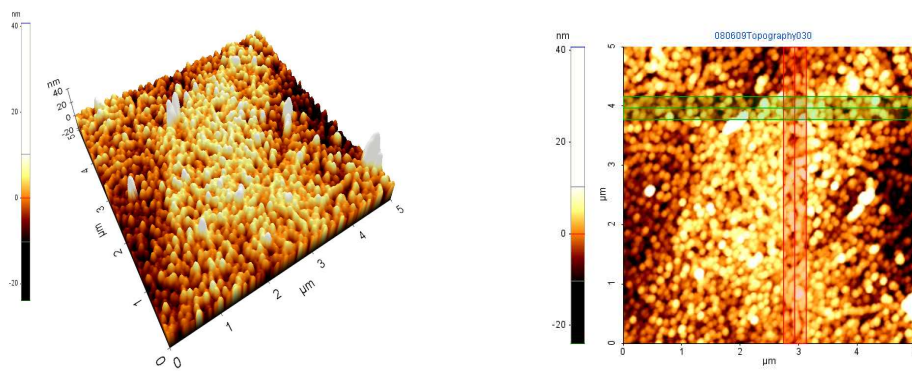
Temperature	TiN						ZrN					
	None	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃	None	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
Ra	2.277	2.374	1.797	2.239	2.990	3.919	1.497	1.667	2.290	2.454	2.650	2.848
	2.161	2.052	2.541	1.997	3.683	2.165	1.497	1.921	1.760	3.698	3.550	2.256
Average	2.22	2.21	2.17	2.12	3.34	3.04	1.50	1.79	2.02	3.08	3.10	2.55



(a)

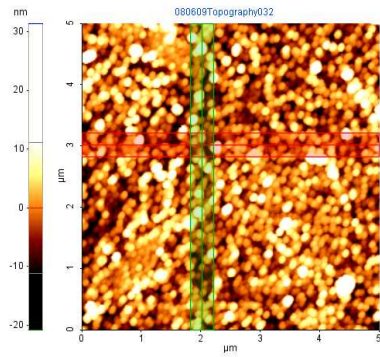
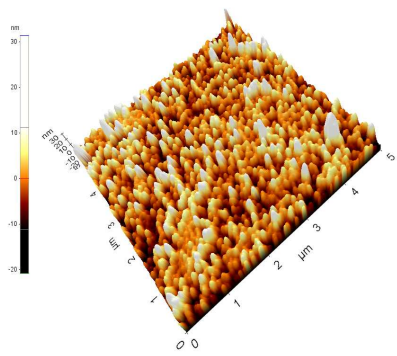


(b)

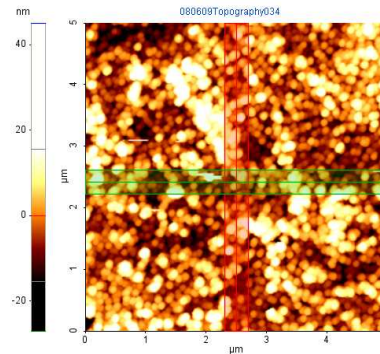
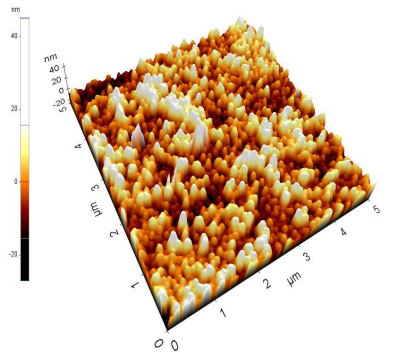


(c)

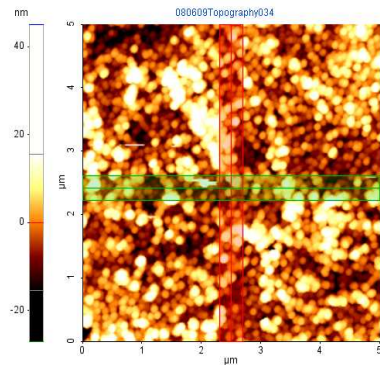
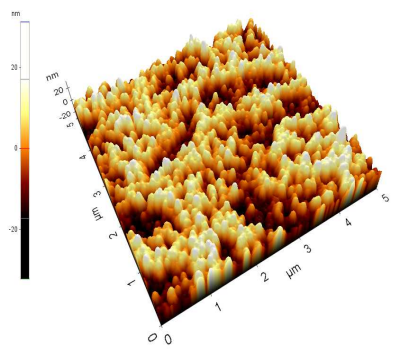
Fig. 4. 47. AFM images of STD 61 tool steel coated with TiN in accordance with tempering temperature; (a) as-quenched, (b) 200°C and (c) 300°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. 48. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with TiN in accordance with tempering temperature; (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C.

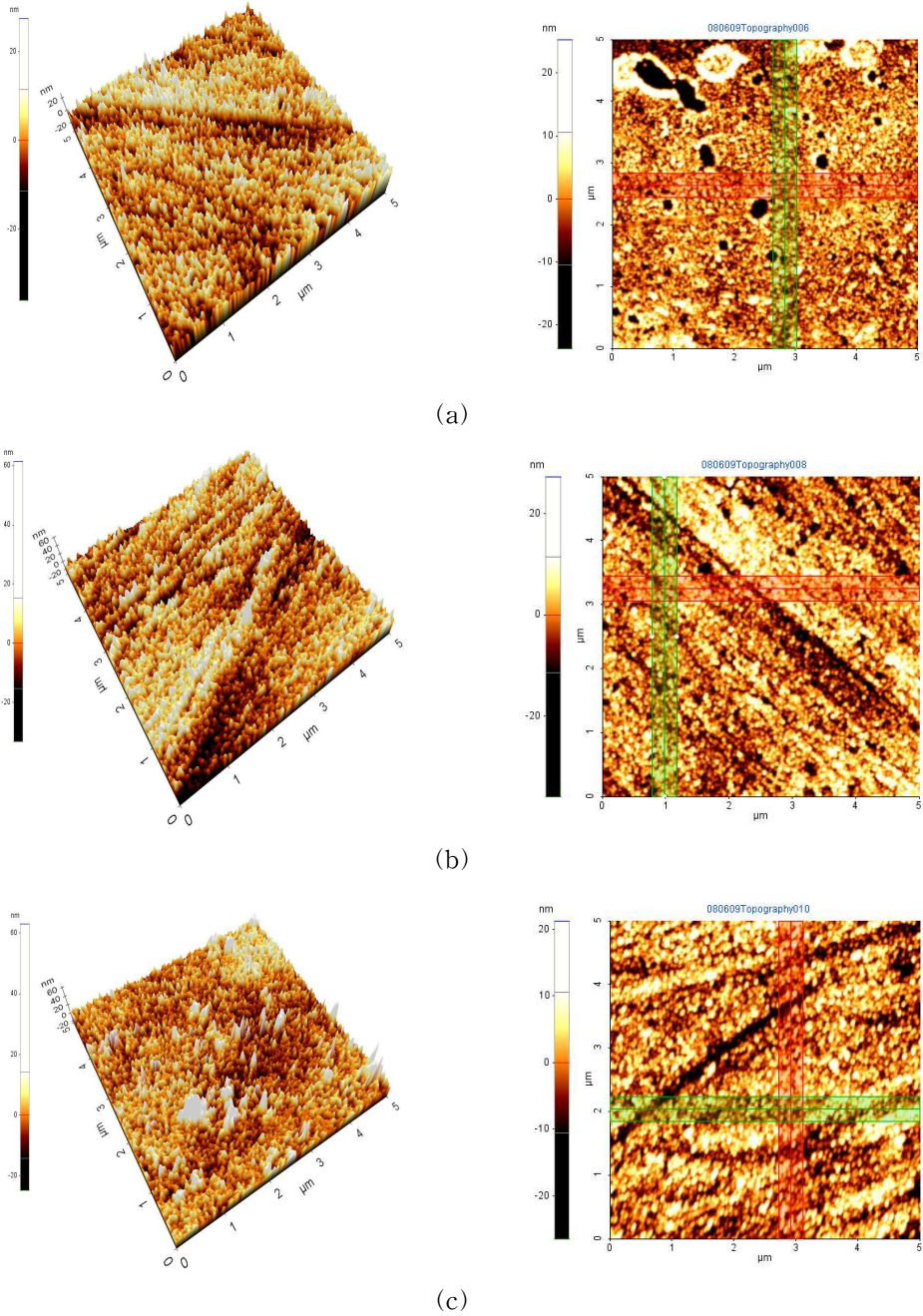


Fig. 4. 49. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN in accordance with tempering temperature; (a) as-quenched, (b) 200°C and (c) 300°C.

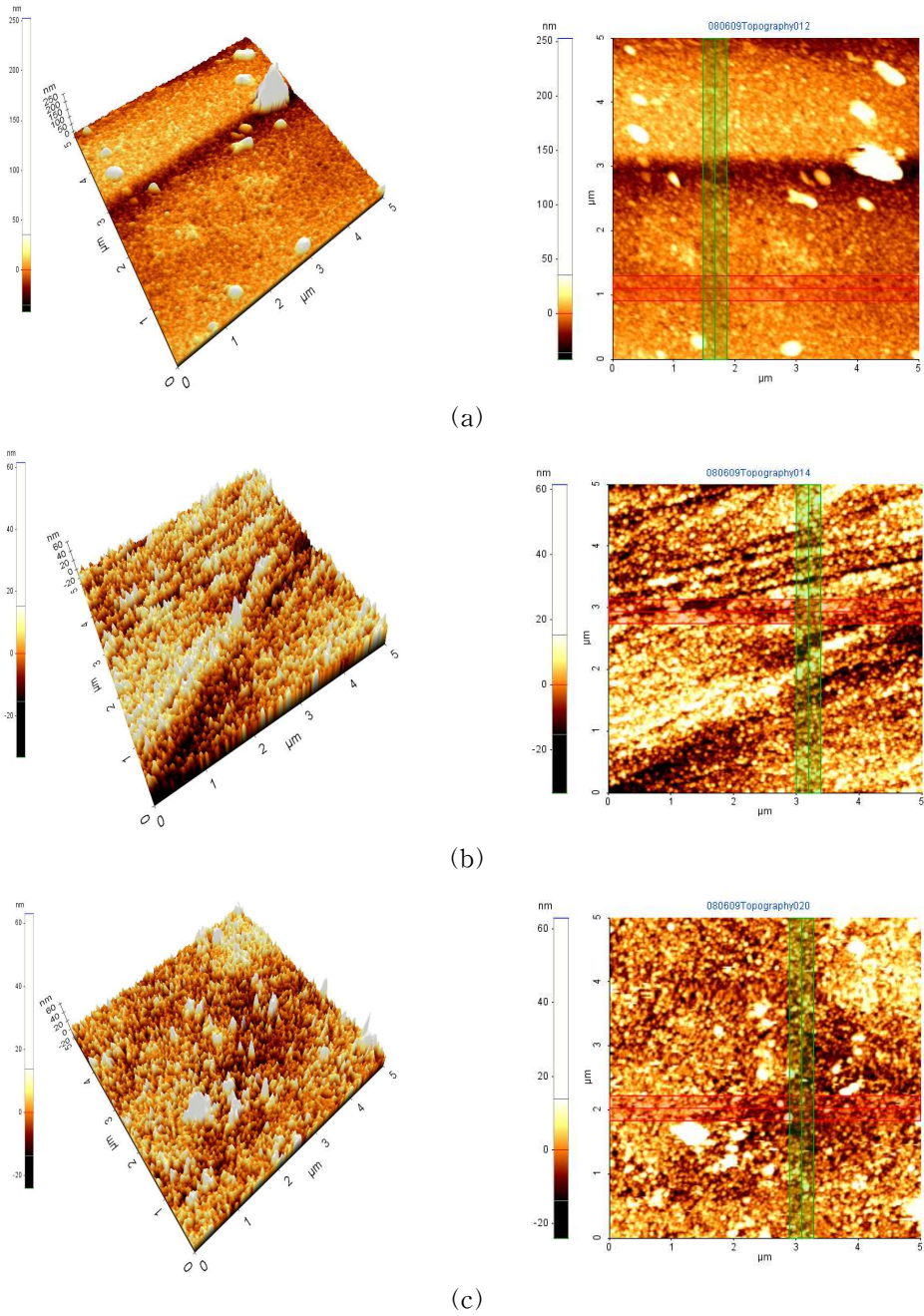


Fig. 4. 50. AFM images showing the surface roughness of STD 61 tool steel coated with ZrN in accordance with tempering temperature; (a) 400 °C, (b) 500 °C and (c) 600 °C.

제 5 장 결 론

마그네트론 스퍼터를 이용하여 STD 61 금형공구강에 TiN, ZrN, (Ti, Zr)N 복합층을 코팅한 후 코팅층의 표면특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. STD 61 금형공구강의 조직은 열처리 전에는 가공방향성을 갖는 조직을 보이지만 퀘칭과 템퍼링처리를 행하면 마르텐사이트조직에 MC, M₃C 및 M₂₃C₆등과 같은 구형의 탄화물이 균일하게 분포하였다.

2. 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.

3. XRR방법에 의한 표면의 거칠기, 표면 코팅밀도 및 표면 코팅성장속도를 측정한 결과, ZrN은 TiN에 비하여 표면코팅속도가 낮고 코팅막의 밀도가 높으며 표면의 거칠기가 낮게 나타났다.

4. 코팅막의 경도와 탄성계수를 조사한 결과, ZrN이 코팅된 경우는 TiN이 코팅된 경우에 비하여 경도와 탄성계수가 높게 나타나고 TiN과 ZrN을 동시에 RF파위를 조절하여 코팅한 경우는 ZrN과 TiN의 특성이 혼합되어 나타난 경도 값을 보이며 탄성계수도 TiN의 영향으로 ZrN만 단독으로 코팅한 경우에 비하여 낮은 값을 보인다.

5. 코팅막의 밀착력시험 결과, TiN은 중간코팅물질인 Ti와의 결정구조를 개선하여 밀착력이 ZrN에 비하여 우수하며 (Ti, Zr)N을 복합적으로 코팅한 경우는 코팅층의 파괴가 쉽게 발생되지 않으며 마찰력과 마찰계수가 감소하고 밀착성이 크게 증가하였다.

6. 코팅된 공구강의 부식시험한 결과, (Ti, Zr)N을 복합 코팅한 경우가 코팅하지 않은 경우, TiN 코팅한 경우 그리고 ZrN 코팅한 경우보다 부식전류밀도가 크게 감소하였으며 공식전위가 가장 높은 값을 나타내어 공식저항이 가장 우수하였다.

결론적으로, (Ti, Zr)N 복합층을 STD 61 금형공구강에 코팅한 경우, 마찰열과 부식에 취약한 환경에서 우수한 표면 안정성을 보임으로써 금형공구강 표면처리법으로 타당하다고 사료된다.

- 참고 문헌 -

1. D. H. Cho, C. G. Lee, J. H. Yoon, and Y. S. Choi, H. K. Sin. *창원대학교 생산기술연구소 논문집*, (1997) 11:445~451
2. G. C. Ye, H. J. Shin, S. C. Kwon, and W. S. Beak. *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, (1993) 31:61
3. A. Rizzo, M. A. Signore, M. F. De Riccardis, L. Capodieci, D. Dimaio, T. Nocco. *Thin Solid Films*, (2007) 17: 6665-6671
4. J. J. Zhang, M. X. Yang, Q. X. Liu, D. J. Li. *Surf. and Coat. Tech.*, (2007) 201: 5186~5189
5. D. W. Song, G. S. Yang, J.K. Lee. *J. of the Kor. Soc. for Heat Treatment*, (2006) 19:225 ~ 229
6. C. J. Tavares, L. Rebouta, M. Andritschky, S. Ramos. *J. of Mater. Process Tech.*, (1999) 92~93:177~183
7. C. J. Tavares, L. Rebouta, E. J. Alves, B. Almeida, J. Bessa e Sousa, M.F. da Silva, J. C. Soares. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (1998) 136~138: 278~282
8. O. Toshio. AISI H13, H10 and H19. *Trans. ISIJ*, (1987) 27:51.
9. G. J. P. Buchi, *J. Iron and Steel Inst.* March, (1965) 291~299
10. D.P. Woodruff and T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, (1994)
11. L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, Amsterdam, (1986)
12. J.T. Yates Jr, *Experimental Innovations in Surface Science: A Guide to Practical Laboratory Methods and Instruments*, AIP Press, Springer, New York, (1998)
13. H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface*

- Vibrations, *Academic Press, New York*, (1982)
14. Milton Ohring. The Materials Science of Thin Films. *Academic Press Inc* chapter 1,3,4. (1992)
 15. D. L. Smith, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, (1995)
 16. Y. Pauleau. Physical Vapor Deposition Technique 1, *Edited by W. Gisser and H. A. Jahn, Kluwer Academic Publishers*. (1992)
 17. H. J. Kim, M. S. Joun. *J. of Mechanical Sci. and Tech.*, (2007) 21: 575~584
 18. T. L. Yau, T. T. Webster. *Corrosion Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, Corrosion*, (1987) 13:107
 19. M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, S. Saji. *Surf. and Coat. Tech.*, (2001) 142~144: 211~217
 20. J. B. Foreword. *Corrosion. ed* by Shreir. L., et al., 2th, (1987) 16
 21. J. R. Scully. *Metals handbook, ed* by baker. H., et al., 9th eds., (1987) 13:212
 22. M. Wang, X., Zhang, J. J., Liu, Q. X., Li, D. J. *Surface Review and Letters*, (2006) 13:2~3
 23. L. Chen, S. Q. Wang, Y. Du, J. Li. *Sci. and Eng.*, (2008) 478:336~339
 24. A. Rizzo, M. A. Signore, M. Pemza, M. A. Tagliente, F. D. Riccardis, E. Serra. *Thin Solid Films*, (2006) 515: 500~504
 25. C. H. Baeg, S. Y. Park, J. W. Hong, and M. Y. Wey, H. J. Kang. *J. of Kor. Soc. for Heat Treatment*, (2000) 13: 91~97
 26. C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, and J. Bessa e Sousa. *Surf. and Coat.*, (1998) 100~101:65~7
 27. T. Ana, H. W. Tiana, M. Wena and W. T. Zheng. *Vacuum*, (2008) 82:1187~1190
 28. J. A. Thornton, A. S. Penfold. *Thin Film Processes*, edited by Vossen JL and Kern W, Academic Press, (1978) 75~118
 29. J. Takadoun, H. H. Bennami. *Surf. Coat. Tech* (1997) 96:272~282.

30. C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, and A. Matthews. *Surf Coat Technol*, (1999) 115: 222~229.
31. Y. K. Joo, J. H. Yoon, W. Fang, and S. H. Zhang, T. Y. Cho, S. S. Ha. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, (2007) 40:6
32. H. W. Seol, J. H. Kim. *Trans. of the Kor. Soc. of Mech. Tool Eng*, (2006) 15 : 17 ~ 22
33. Y. H. Yoo, D. P. Le, J. G. Kim, and S. K. Kim, P. V. Vinh. *Thin Solid Films*, (2008) 516 : 3544 ~ 3548
34. H. C. Choe, Y. M. Ko, J. J. Park. *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, (2005) 134

감 사 의 글

오랜시간 동안 논문을 완성시키는 과정에서 어려움도 많았지만 실험을 진행하는 동안 새로운 내용에 대한 학문의 깊이를 느낄 수 있었으며, 앞으로 학문을 연구하는데 밑거름이 될 것 같습니다.

논문이 완성되기 까지 학문적 지도는 물론 모든 일을 깊은 관심으로 지도해 주신 장우양 교수님께 머리 숙여 감사를 드리며, 논문을 심사하여 주시고 처음부터 끝까지 세밀하게 검토하여 주신 금오공과대학교 오명훈 교수님, 논문의 구석구석까지 날카로운 지적을 아끼지 않으신 한국과학기술연구원 지광구 박사님, 논문 심사에 아낌없는 지도와 격려를 해 주신 추현식 교수님, 강조원 교수님께 머리 숙여 감사 드리며 그 동안 많은 충고와 학문적 성장을 심어 주신 고제만 교수님, 박창선 교수님과 정년퇴임하신 곽사호 교수님, 백승남 교수님, 이길홍 교수님께 깊은 감사드립니다.

본 연구를 수행하는 동안 실험 및 원고 정리에 늦은 시간 까지 노고를 아끼지 않은 조선대학교 치과대학 최한철교수께 깊은 감사를 드리며, 실험과 자료정리도를 도와 준 치과재료실의 박사과정 정용훈, 금속과 실험실의 최윤길, 윤성식, 김형준, 장재영 후배들에게도 진심으로 고마움을 전합니다.

학위를 마칠 수 있도록 많은 격려를 해 주신 한국폴리텍V광주대학 정진서 학장님, 김정기 교학처장님께 감사를 드리며, 특히 바쁜업무 중에도 논문이 완성될 수 있도록 가까이에서 도움을 준 장용수, 최 현, 김암수, 배대성 학과 교수님, 정종욱, 장행중, 황승호, 정선오 성장동력사업단의 교수님, 이홍래, 조상철, 안상수 컴퓨터응용금형과 교수님들과 한국폴리텍V광주캠퍼스 모든 교직원들께 감사드립니다.

그리고 여러 해 동안 서로를 위로하고 배려하면서 함께 박사 학위를 취득하는 조무현 교수께 고마움을 전합니다.

이와 같이 결실이 있기 까지 사랑과 온갖 정성으로 보살피 주신 아버지, 어머니, 형제, 장인, 장모님께 감사를 드리며, 오랜 시간 동안 믿음으로 내조해 준 사랑하는 아내와 논문 레퍼런스의 번역을 도와 준 아들 회전이와 논문 워드 작업을 늦은 시간 까지 함께 해준 예쁜 딸 진아에게 고마움을 전 합니다.

2008년 6월

은 상 원 드림.

저작물 이용 허락서

학 과	금속공학과	학 번	19941090	과 정	박사
성 명	은 상 원				
주 소	광주광역시 북구 동림동 푸른마을 404동 1202호				
연락처	062-510-9623				
논문제목	한글 : RF-sputtering법에 의해 (Ti, Zr)N 복합 코팅된 금형강의 표면특성 연구 영문: Surface Characteristics of Mold Steel Coated with (Ti, Zr)N Composite by RF-Sputtering				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

2008 년 8월 일

저작자: 은 상 원 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하