

PECVD 로 합성된 Ti-Si-C-N 코팅막의 미세구조 및 기계적 성질 Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Si-C-N Coatings Synthesized by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

홍영수, 김광호*
부산대학교, 재료공학과

초 록: 4성분계 Ti-Si-C-N 코팅막은 $TiCl_4$, SiH_4 , CH_4 , Ar, 그리고 N_2 가스 혼합체를 이용하여 RF-PECVD 기법에 의해 Si 와 AISI 304 기판위에 합성하였다. Ti-C-(0.6)-N(0.4) 조성의 코팅막에 Si를 첨가함으로써 Ti(C,N) 결정질은 줄어들고, Si_3N_4 및 SiC 비정질상이 나타났다. Ti-Si(9.2 at.%) -C-N의 조성에서 나노 크기의 nc-Ti(C,N) 결정질을 비정질 a- Si_3N_4 /SiC가 둘러싸고 있는 형태의 나노 복합체를 나타내었다. 경도 24 Gpa의 Ti-C-N 코팅막은 Si를 첨가함으로써 Ti-Si(9.2 at.%) -C-N 조성에서 46 Gpa의 최고 경도를 나타내었으며 마찰계수의 경우에도 Ti-C-N 코팅막에 Si를 첨가함으로써 크게 낮아졌다

1. 서 론

산업 기술 발전과 생산량 증대에 따라 제품생산에 필요한 다양한 절삭공구 금형 그리고 기계부품의 성능 및 수명 연장을 위하여 다양한 보호막들이 요구되어지고 있으며 코팅되고 있다[1]. 특히 절삭공구 부분에 있어서 보호막으로 널리 사용되어지고 있는 Ti-C-N 코팅막은 좋은 기계적 특성과 내마모 특성을 가지고 있으며[2], 이는 TiN 결정의 N원자가 C원자에 의해 치환고용 됨으로 설명된다[3]. 또한 Ti-Si-N 코팅막은 nc-TiN과 a- Si_3N_4 로 구성된 나노 복합체를 형성함으로써 높은 기계적 특성을 가진다[4].

최근3성분계의 단점을 극복하고 장점들을 결합하고자 4성분계의 연구가 활발해지고 있다 예를 들어 Ti-Al-C-N과 Ti-Al-Si-N의 4성분계 코팅막의 경우 높은 경도와 뛰어난 내마모성이 결합된 좋은 특성을 나타내고 있다[5-6].

Ti-C-N과 Ti-Si-N 코팅막의 강화기구를 융합한 4성분계 Ti-Si-C-N 코팅막의 경우 뛰어난 성능을 나타내에도 불구하고 아직까지 많은 연구가 진행되지 않았다. 또한 Ti-Si-C-N 코팅막의 특성 및 성능은 아직까지 완전히 이해되지 않고 있다 따라서 본 연구에서는 RF-PECVD법을 이용하여 Si 및 AISI 304 기판 위에 합성하여 SiH_4 반응 가스비 변화에 따른 미세구조 및 기계적 특성 변화를 체계적으로 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

4성분계 Ti-Si-C-N 코팅막은 $TiCl_4$, SiH_4 , CH_4 , Ar, 그리고 N_2 가스 혼합체를 이용하여 RF-PECVD 기법에 의해 Si 와 AISI 304 기판위에 합성하였다. PECVD 장치는 지름 55mm, 길이 500mm인 수직형상의 석영 챔버 주위를 ICP 발생을 위한 전도성 코일이 5번 감겨져 있으며 이 코일은 13.56MHz의 RF발생기와 연결되어 있다. 흑연 기판 지지대가 챔

버 안에 위치하고 있으며 이 흑연 지지대는 115KHz의 HF 유도 코일을 통해 가열하였다. $TiCl_4$, SiH_4 , CH_4 , N_2 , Ar 그리고 Ar의 혼합 가스는 스테인레스로 만들어진 노즐을 통하여 챔버 안으로 유입하였으며, $TiCl_4$ 가스의 주입량은 증발압력의 조절과 버블러를 통해 주입되는 Ar 캐리어 가스의 양을 통해 조절하였다. 버블러는 안정적인 증기압을 얻기 위해 0°C로 유지시켰으며, 각각의 가스 유량은 개별적인 가스 유량 조절기(MFC)를 이용하여 조절하였다. HCl과 같은 반응 부산물인 독성 및 부식성 가스의 중화를 위한 알카리 트랩을 로터리 펌프에 부착하였다. 본 연구에 적용된 Ti-Si-C-N 코팅막의 합성 및 증착조건을 아래 표 1에 나타내었다.

표 1. Ti-Si-C-N의 증착조건

Total flow rate	70 sccm
Working gas ratio [CH ₄ / N ₂ /H ₂ /Ar]	3/ 2/ 35/30 sccm
Deposition pressure	133.3 Pa
Deposition time	1 hr
R.F. power	180 Watt
Deposition temperature	600 °C
Input gas ratio, Rx=[SiH ₄ /(TiCl ₄ +SiH ₄)x100]	0 ~70%

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 Si 함량에 따른 Ti-C-N 코팅막과 Ti-Si-C-N 코팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 이 회절 패턴은 코팅막 내의 Ti(C,N) 결정이 (111), (200), (220), (311), (222)의 다배향성을 가지는 코팅막으로 성장했음을 나타내고 있다. Ti-Si-C-N 코팅막의 Si의 함량이 23 at.%까지 증가하여도 Si_3N_4 와 SiC의 피크가 나타나지 않았다 이는 두 상이 코팅막 내에서 비정질상으로 존재 한다는 것을 나타낸다.

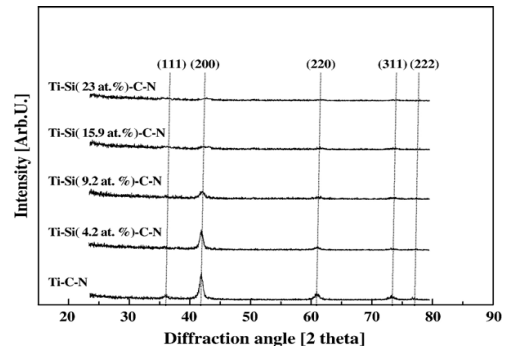


그림 1. X-ray diffraction patterns of Ti-Si-C-N films with respect to Si contents.

그림 2는 다양한 Si 함량의 Ti-Si-C-N 코팅막 내에서의 Si 2p 결합 에너지를 보여준다. 101.6 eV 와 100.5 eV에서 나타난 2개의 피크는 각각 SiC와 Si₃N₄의 결합 에너지와 일치하며 Si의 함량이 높아 질 수록 피크의 강도는 증가하였다. Si의 함량이 9.2 at.% 이상에서 Si는 SiC보다 Si₃N₄를 형성하는 경향을 보였다. 이 결과로 Ti-Si-N 코팅막에 Si의 함량이 증가됨으로써 Ti(C,N) 결정격자 내에 고용되어져 있는 N원자를 결정격자 밖으로 이동시킨다는 것을 알 수 있다. 또한 Si 9.2 at.%이상의 조성에서 free Si 피크가 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 증착 중 N₂ 분압이 고정된 상태에서 Si source 가 증가함에 따른 nitrogen source의 부족으로 나타나는 현상이다.

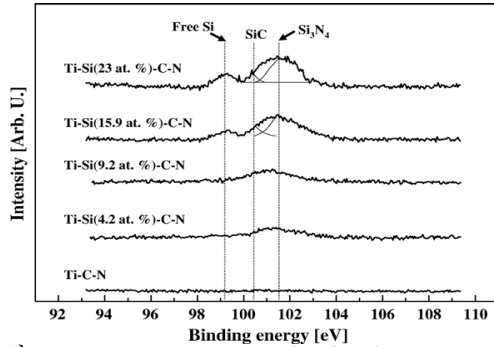


그림 2. XPS spectra near the binding energies of Si 2p for Ti-Si-C-N films as a function of Si contents.

Ti-C-N 코팅막에 Si를 첨가함으로 나타나는 미세 구조 관찰을 위해 TEM 분석을 실시하였다. 그림 3은 Si 9.2 at.% 함량을 가지는 Ti-Si-C-N 코팅막의 HR-TEM 이미지와 SADP 그리고 dark-field TEM 이미지를 나타낸다. Ti-C-N 코팅막은 80-90 nm의 Ti(C,N) 주상 조직으로 구성되어 있으며 Ti-Si(9.2 at. %)-N 코팅막은 15-20nm의 비교적 작은 Ti(C,N) 결정체를 비정질의 Si₃N₄/SiC 가 둘러싸고 있는 형태의 나노 복합체를 구성하고 있다.

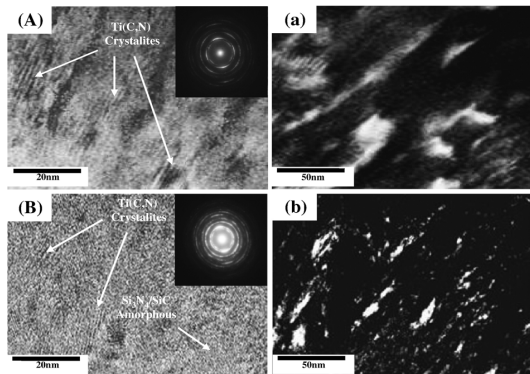


그림 3. Cross-sectional HRTEM images, selected area diffraction patterns (SADP), and dark-field TEM images for Ti-C-N (A, a) and Ti-Si(9.2at. %)-N films (B, b).

그림 4는 누프 미소 경도계를 사용하여 Si 함량에 따른 Ti-Si-C-N 코팅막의 미소 경도 변화를 나타낸다. Si의 함량이 9.2 at.%에서 최대 경도인 46 GPa를 나타내었다. 이는 계면에서의 강한 결합 에너지와 결정립 사이즈 감소에 따른 Hall Patch relation에 의해 설명된다[36]. Si 9.2 at.% 이상의 첨가량에 대해서는 과도한 Si의 첨가로 인해 비정질상의 증가로 인해 경도가 감소하는 경향을 나타낸다.

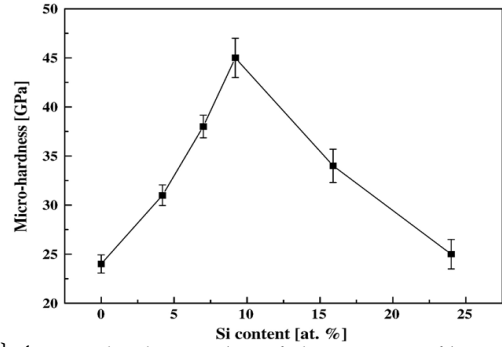


그림 4. Microhardness value of the Ti-Si-C-N films as a function of Si content.

그림 5는 steel ball을 상대재로 사용하여 Si 함량에 따른 Ti-C-N과 Ti-Si-C-N의 평균 마찰 계수를 나타낸다. Si의 함량이 증가함에 따라 평균 마찰 계수가 0.52에서 0.21로 낮아졌다. 이는 비정질상의 증가로 인한 부드러운 표면과 비정질상 내의 Si가 대기 중의 H₂O와 반응하여 SiO₂ 및 Si(OH)₂와 같은 자기윤활막을 형성하기 때문이다.

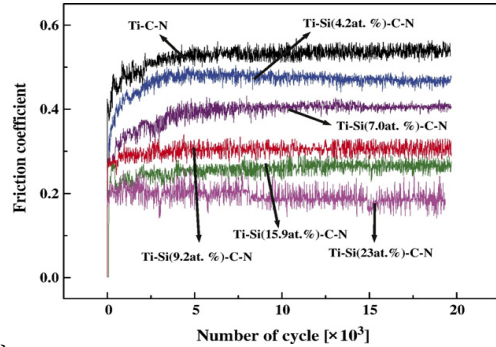


그림 5. Friction coefficients for Ti-Si-C-N films with various Si contents.

3. 결 론

4성분계 Ti-Si-C-N 코팅막은 TiCl₄, SiH₄, CH₄, Ar, 그리고 N₂ 가스 혼합체를 이용하여 RF-PECVD 기법에 의해 Si와 AISI 304 기판위에 합성하였다. XRD, XPS, TEM 등의 분석 결과로부터 Ti-C-N 코팅막에 Si를 첨가함에 따라 나노 크기의 nc-Ti(C,N) 결정체를 비정질 a-Si₃N₄/SiC가 둘러싸고 있는 형태의 나노 복합체의 미세구조가 나타났다. 이러한 미세구조 변화에 의해 최대 46GPa의 미소 경도를 나타내었다. 또한, Si의 첨가량이 늘어남에 따라 평균 마찰계수가 0.52에서 0.21로 크게 감소하였다. 이는 비정질상의 증가로 인한 부드러운 표면과 SiO₂ 및 Si(OH)₂와 같은 자기윤활막을 형성하기 때문으로 설명된다.

감 사 의 글

본 연구는 과학재단과 과학기술부 국가핵심연구센터 NCRC 프로그램 (R15-2006-022-01002-0)의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Nsongo, M. Gillet, "Adhesion characterization of titanium and titanium nitride thin coatings on metals using the scratch test", 15, 191, (1995)
- [2] A. Larsson, S. Rупpi, "Microstructure and properties of Ti(C,N) coatings produced by moderate temperature chemical vapour deposition", Thin Solid

Films, 402, 203, (2002)

[3] S.W. Huang, M.W. Ng, M. Samandi, M. Brandt, "Tribological behaviour and microstructure of $TiC_xN_{(1-x)}$ coatings deposited by filtered arc", *Wear*, 252, 566, (2002)

[4] H.-Y. Zhao, Q.-L. Fan, Li.-X. Song, T. Zhang, E.-W. Shi, X.-F. Hu, "Synthesis and characterization of superhard Ti-Si-N films obtained in an inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition (ICP-CVD) with magnetic confinement", *Appl. Surf. Sci.*, 252, 3065, (2006)

[5] C.S. Jang, J.-H. Jeon, P.K. Song, M.C. Kang, K.H. Kim, "Synthesis and mechanical properties of $TiAlC_xN_{1-x}$ coatings deposited by arc ion plating" *Surf. Coat. Technol.* 200, 1501, (2005)

[6] I-W. Park, S.R. Choi, J.H. Suh, C.-G. Park, K.H. Kim, "Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system" *Thin Solid Films*, 447-448, 443, (2004)