

Si가 Ti-Si-N 코팅막의 기계적 성질 및 내산화특성에 미치는 영향

박범희 · 김정애 · 이종영* · 김광호

부산대학교 무기재료공학과

*부산대학교 생산기술연구소

(1999년 11월 10일 접수)

Effect of Si on Mechanical and Anti-oxidation Properties of Ti-Si-N Coating

Bum Hee Park, Jungae Kim, Jong Young Lee* and Kwang Ho Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Research Institute of Industrial Technology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received November 10, 1999)

초 록

TiCl₄/SiCl₄/N₂/H₂/Ar 혼합가스를 사용한 PACVD 법으로 TiN과 Ti-Si-N 박막을 제조해 미세구조, 기계적 성질, 그리고 산화거동을 비교, 분석하였다. Si의 함유량이 7 at.% 첨가된 Ti-Si(7 at.%)-N 박막의 미소경도는 3400 HK로서 TiN 박막의 1500 HK 보다 크게 증가된 값을 보였다. TiN 박막에 Si가 첨가됨에 따라 결정립 크기의 미세화, 다방향으로 배향된 미세 구조, TiN 기지에 실리콘 산화물의 동시증착 특성을 야기시켰다. Ti-Si(7 at.%)-N 박막은 TiN 박막과 비교해 더 뛰어난 내산화특성을 보여 주었다. 그것은 Ti-Si(7at.%)-N 박막의 표면에 유리질의 산화층이 형성되어 질화층의 산화를 더디게 하기 때문이었다. Ti-Si (7 at.%)-N 박막의 개선된 산화특성은 미세조직과 연결되어 설명되었다.

ABSTRACT

Comparative studies on microstructure, and mechanical and anti-oxidation properties between TiN and Ti-Si-N films were performed. The Ti-Si-N films were deposited on high-speed steel and silicon wafer substrates by plasma-assisted chemical vapor deposition(PACVD) technique. The Si addition to TiN film caused to change the microstructure such as grain size refinement, randomly multi-oriented microstructure, and nano-sized codeposition of silicon nitride in the TiN matrix. The Ti-Si-N film, contains Si content of ~7 at.%, showed the micro-hardness value of ~3400 HK, which was higher than the pure TiN film whose hardness was ~1500 HK. The Ti-Si(7 at.%)-N film also showed much improved anti-oxidation properties compared with those of the pure TiN film. The glass-like oxide layer on the surface of the Ti-Si(7 at.%)-N film was formed and retarded further oxidation of the nitride layer. These properties were also related to the microstructure of Ti-Si(7 at.%)-N film which was characterized by nano-sized precipitates of silicon nitride phase in the TiN matrix and randomly oriented grains.

Key words : PACVD, Ti-Si-N film, Silicon nitride, Micro-hardness, Anti-oxidation, Microstructure

1. 서 론

TiN은 높은 경도와 내마모성, 그리고 낮은 마찰계수를 가져 절삭공구와 베어링, 바이트, 드릴, end mill 등과 같은 다양한 공구의 보호피막재료로 널리 응용되었다.^{1,4)} 최근 생산성을 증가시키기 위한 고속가공공정과 inconel, stainless steel, aluminum alloy와 같이 고속절삭이 요구되는 공정에서 보호피막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근의 추세인 고속가공은 많은 마찰열을 발생시키므로 코팅층이 쉽게 산화되어 수명이 짧아지는 단점이 있다. 게다가 현대의 산업은 환경오염문제로 인하여 액체 냉각제 없는 가공공정을 필요로 한다. 기존의 TiN 코팅막은 뛰어난 기계적 성질을 가짐에도 불구하고 고온의 산화 분위기에서는 쉽게

산화되어 응용에 제한을 받았다.⁵⁻⁷⁾ TiN 박막의 내산화 및 기계적 성질을 향상시키기 위하여 Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Al-Zr-N, Ti-Al-Si-N, Ti-B-N, Ti-C-N과 같은 복합 성분 물질에 대한 연구가 진행중이다.⁸⁻¹¹⁾ 복합성분물질 가운데 Ti-Si-N은 경도가 높고, TiN에 비해 비교적 높은 온도에서도 내산화특성이 우수하여 주목을 받고 있다. He 등¹¹⁾은 PACVD 법에 의해 Ti-Si-N 박막을 제조하여 이 물질이 아주 높은 경도값을 가짐을 보였고, 이러한 현상은 Veprek 등¹²⁻¹⁴⁾에 의해 TiN과 Si₃N₄의 복합체 미세구조 때문이라고 보고되었다. 그러나 Ti-Si-N의 여러 물성에 대한 이해는 아직 부족한 실정이며 Si의 첨가에 의한 물성 변화에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 본 연구에서는 TiCl₄/SiCl₄/N₂/H₂/Ar 혼합가스를 사용한 PACVD 법으로 TiN과 Ti-Si-N 박막을 제조

하였고 미세구조, 기계적 성질, 그리고 산화거동을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

Ti-Si-N 박막을 PACVD 방법으로 고속도 공구강(high-speed steel) 및 실리콘 기판 위에 증착하였다. Ti-Si-N 증착을 위한 반응가스로서 기체 상태의 Ar, N₂, H₂ 가스와 액체 상태의 TiCl₄, SiCl₄의 증기를 이용하였다. 증착조건은 다음과 같다. 증착압력은 1 torr, 증착온도는 500°C, r.f. 전원은 13.56 MHz 주파수의 60W, N₂/H₂/Ar 가스유입비는 15/40/45로 고정하였다. TiCl₄ 기체는 0°C로 유지된 bubbler 내에서, SiCl₄는 -35°C에서 8°C로 조절 가능한 bubbler 내에서 Ar에 의해 bubbling 되어 기체 상태로 반응물에 유입되었다.

박막의 표면과 단면은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)으로 관찰하였다. 박막의 성장시 형성되는 결정구조를 관찰하기 위하여 X-선 회절(X-ray Diffraction ; XRD)실험을 하였다. 막의 미세구조와 결정립의 크기는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope ; TEM)을 통해 관찰하였다. Ti-Si-N 박막내의 Si의 화학적 결합 상태를 살펴보기 위해서 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS)을 이용하였다. 미소경도를 조사하기 위해 5 μm 이상의 두께를 갖도록 박막을 증착시켜 25 g의 하중으로 Knoop micro-hardness 값을 측정하였다. TiN과 Ti-Si-N 박막의 산화반응을 알아보기 위해 공기분위에서 500°C에서 800°C 사이의 온도에서 열처리하여 X-선 회절 분석 실험으로부터 결정구조와 산화층의 결정상을 조사하였다. 산화된 박막내의 Ti, Si, N, O의 깊이 분포를 알아보기 위해 오제 전자 분광장치(Auger Electron Spectroscopy; AES)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ti-Si-N 박막의 기계적 성질

Fig. 1은 Si의 조성에 따른 Ti-Si-N 박막의 Knoop micro-hardness 값을 나타낸 그래프이다. Si 함유량이 증가함에 따라 박막의 경도는 크게 증가하다가 Si의 함유량이 7 at.% 일 때 최대값인 3400 HK(kg/mm²)에 도달하고 Si의 함유량이 7 at.% 이상일 때는 경도가 다시 감소하는 것을 알 수 있다. TiN 박막의 경우는 경도가 1500 HK(kg/mm²)인 반면 소량의 Si가 첨가된 Ti-Si-N 박막은 경도가 크게 증가하는 것을 알 수가 있다.

Fig. 2는 순수 기판(고속도 공구강)과 TiN, 그리고 Si가 7 at.% 첨가된 Ti-Si-N 박막(이하 Ti-Si(7 at.%)_N으로 표기), Si가 13 at.% 첨가된 Ti-Si-N 박막(이하 Ti-Si(13 at.%)_N으로 표기)에 대한 X-선 회절 실험 결과이다. TiN 박막의

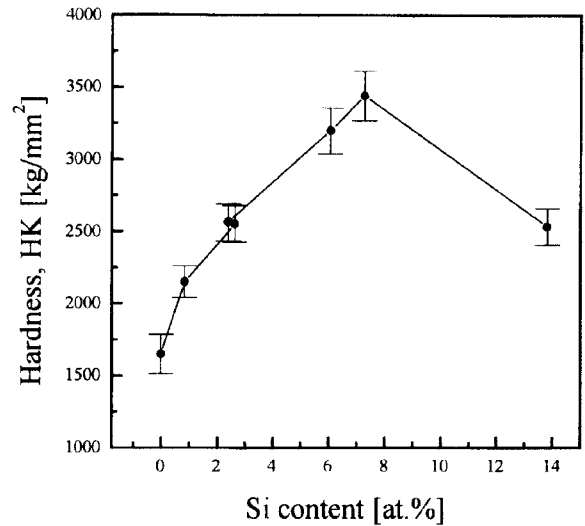


Fig. 1. Dependence of Knoop micro-hardness of Ti-Si-N film on Si content.

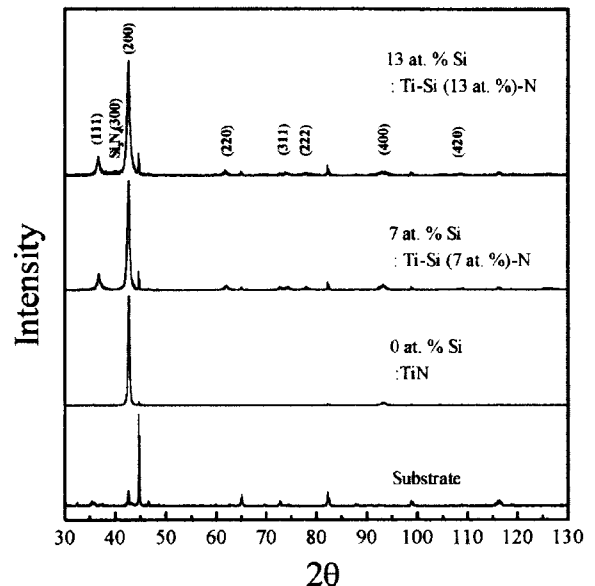


Fig. 2. XRD patterns of Ti-Si-N films deposited on high speed steel (HSS) at different mixing gas ratio, Mx.

경우, 주로 (200) 방향으로만 성장하였음을 알 수 있었고, 반면 Si가 일정량 첨가된 Ti-Si-N 박막에서는 (111), (220), (311) 피크를 가지는 다방향 성장을 하였음을 알 수 있었다. 다양한 방향성의 결정립 구조를 가지는 물질은 결정립 경계가 전위의 전파를 방해하기 때문에 한 방향으로 배향된 TiN 구조보다 기계적 강도가 더 우수하다.⁷⁾ 한편 Ti-Si(13 at.%)_N 박막에서는 TiN 회절 피크뿐만 아니라 아주 약한 Si₃N₄ 피크도 관찰되었는데, He 등¹¹⁾은 Si의 source 가스로 SiH₄를 사용했을 때 Si₃N₄의 회절 피크가 나타났다고 보고한바 있다.

Fig. 3은 Ti-Si-N 박막 내에서의 Si의 상태를 조사하기 위해서 Ti-Si(7at.%)_N 박막을 X-선 광전자 분광법(X-ray Pho-

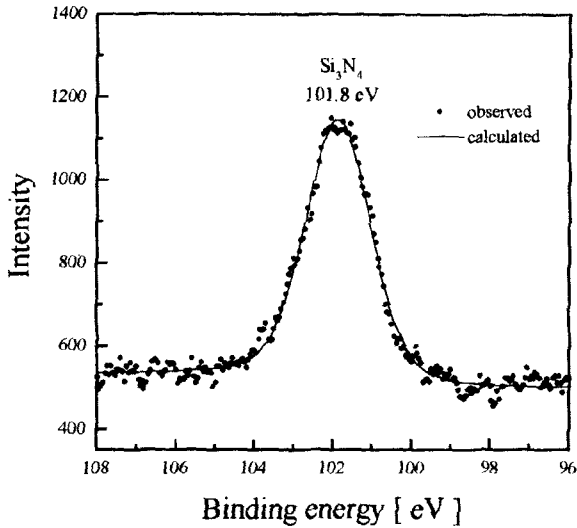


Fig. 3. XPS spectrum of Si 2p peak with binding energy.

toelectron Spectroscopy ; XPS)으로 측정된 결과이다. 시료의 표면층을 제거하기 위해서 Ar⁺ 이온(3 keV)을 5분 동안 sputter하였다. 이 박막에서 Si 2p의 결합에너지는 101.8 eV로 나타났으며 이 값은 Si₃N₄에서 검출되는 결합에너지 값과 일치한다. 또한 free Si의 경우 99.28 eV에서 피크가 검출되는데 본 시편에서는 이에 해당하는 피크가 관측되지 않았으므로 Si가 단독으로 존재하지 않음을 알 수 있다. 따라서 Si는 TiN 기지(matrix)에서 Si₃N₄ 상의 형태로써 존재한다고 판단하였다.

Fig. 4의 (a)는 TiN 박막, (b)는 Ti-Si(7 at.%)N 박막, (c)는

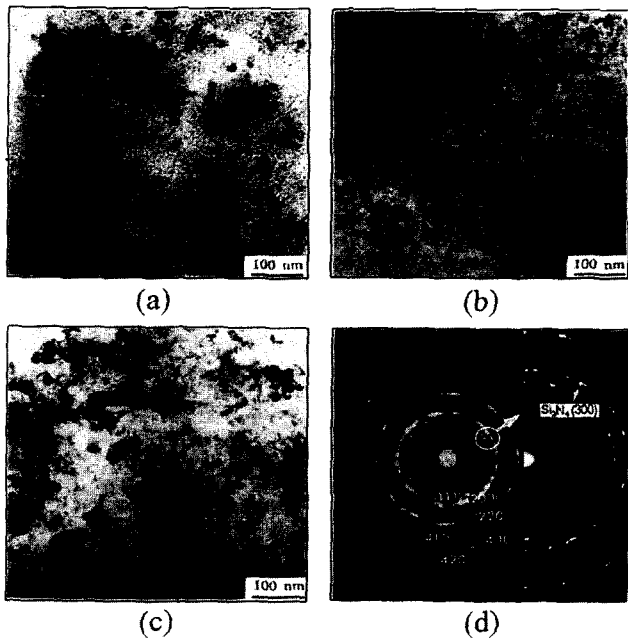


Fig. 4. Plane view micrographs by TEM for Ti-Si-N films with different amount of Si; (a) 0 at.%, (b) ~7 at.%, (c) ~13 at.% and (d) electron diffraction pattern of (c).

Ti-Si(13 at.%)N 박막을 투과전자현미경으로 관찰한 표면사진이고 (d)는 Ti-Si(13 at.%)N 박막의 전자회절패턴이다. TiN 박막의 결정립 크기는 Si가 7 at.% 첨가된 경우 더 미세해졌음을 알 수 있다. Ti-Si(7 at.%)N 박막의 결정립 크기는 10 nm에서 15 nm 사이의 값을 보였다. Si가 13 at.% 첨가되었을 때는 결정립의 크기가 다시 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4 (d)로부터 Ti-Si(13 at.%)N 박막의 미세조직은 다방향 구조를 가짐을 알 수 있으며 TiN 상 내에 Si₃N₄ 결정상이 공존한다는 것을 보여준다. 한편 Ti-Si(7 at.%)N 박막에서는 Si₃N₄ 상에 해당하는 회절 피크가 관찰되지 않았다. 그 이유는 아주 작은 크기의 Si₃N₄ 상으로 증착되었기 때문으로 생각된다. Ti-Si (13 at.%)N 박막과 비교해보면 막의 결정성에 결정적인 영향을 미치는 증착온도가 500°C로 동일하므로 막의 결정성은 동일할 것으로 판단되며 상대적으로 적은 SiCl₄ 증기압 때문에 Si₃N₄ 입성장이 충분치 않은 작은 크기의 Si₃N₄가 증착되었다고 생각된다. 또한 Fig. 3의 X-선 광전자 분광법으로부터 Ti-Si(7 at.%)N 박막의 경우 Si₃N₄에 대응하는 스펙트럼이 발견된 것으로 볼 때 Ti-Si(7 at.%)N 박막은 TiN 기지내에 nano 크기의 미세한 Si₃N₄가 동시 증착된 복합체 특성을 갖는다고 믿어진다.

Fig. 5는 TiN 박막과 Ti-Si(7 at.%)N 박막의 단면을 주

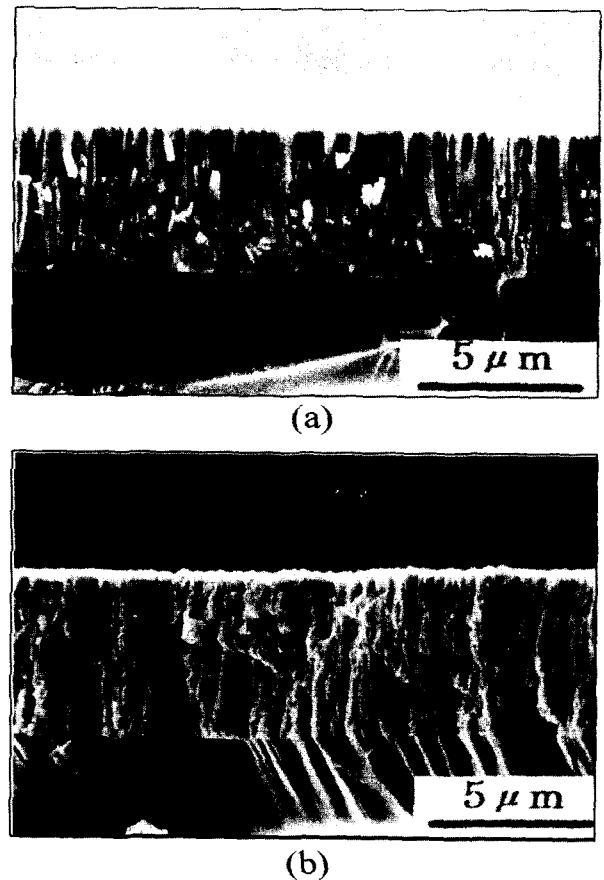


Fig. 5. Cross-sectional SEM micrographs of (a) undoped TiN film and (b) Ti-Si-N film containing ~7 at.% Si.

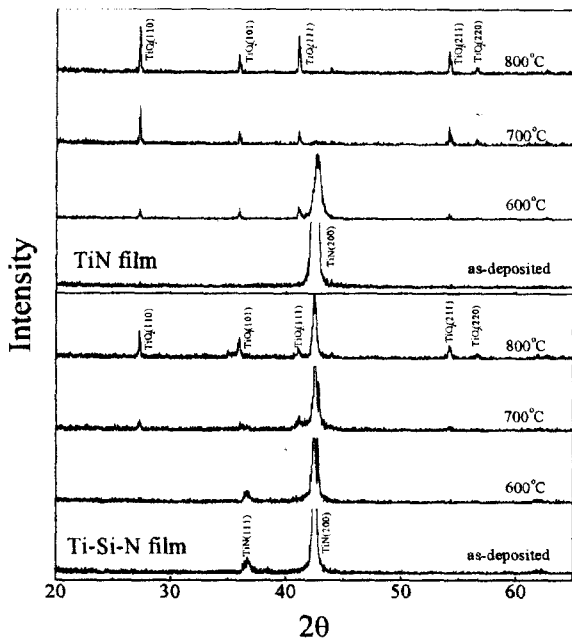


Fig. 6. XRD patterns of TiN and Ti-Si-N films oxidized at various temperatures in ambient air for 2 h.

분위기로 2시간 열처리시킨 박막에 대한 X선 회절 실험 결과이다. TiN(200) 피크의 강도는 열처리 온도가 증가할수록 급격히 감소하였는데 이것은 열처리에 의한 산화가 증가됨에 따라 산화층을 통해 X선 회절 빔이 흡수되기 때문이다. TiN 박막을 600°C에서 열처리한 경우 rutile 상의 TiO₂의 회절 피크들이 나타났다. 700°C 이상의 온도에서 열처리한 경우 TiN(200) 피크는 관찰되지 않았고 단지 TiO₂의 회절 피크만 관찰되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 TiN(200) 피크의 2θ값이 높은 쪽으로 계속적으로 이동해 감을 볼 수 있는데 이것은 Kim 등¹⁰⁾의 연구 결과와 비슷하다.

Ti-Si(7 at.%)N 박막의 경우 열처리 온도 600°C까지는 rutile 상의 TiO₂가 관찰되지 않았고 700°C가 되어야 이 피크들이 관찰되었다. 따라서 600°C까지는 산화에 대해 안정하다고 볼 수 있고 700°C부터 산화가 이루어짐을 알 수 있다. TiN(200) 피크의 강도는 열처리 온도가 높아짐에 따라 감소하였다. 하지만 TiN 박막에서처럼 TiN(200) 피크의 이동은 관찰할 수 없었다. X선 회절 실험 결과로부터 Ti-Si(7 at.%)N 박막은 TiN 박막에 비해 내산화성이 증가하였다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 TiN과 Ti-Si(7 at.%)N 박막을 600°C, 700°C, 800°C에서 각각 공기분위기 속에서 2시간 동안 열처리한 박막의 표면을 광학현미경으로 관찰한 그림이다. Fig. 7(a)로부터 TiN 박막을 600°C에서 열처리한 경우 둥근 모양의 rutile TiO₂ 결정상이 형성되었음을 알 수 있고, Fig. 7(b), (c)로부터 열처리 온도가 높아질수록 산화층의 일부가 박리되어 떨어져나감을 알 수 있다. 그러나 Ti-Si(7 at.%)N 박막의 표면은 Fig. 7(e), 7(f)로부터 산화 후에 비정질상으로 덮여

있음을 알 수 있다. 이와 같이 산화된 Ti-Si(7 at.%)N 박막 표면의 비정질상은 강한 유리형성분자인 Si의 영향 때문으로 판단된다. TiN 박막에서 관찰된 산화층의 분리는 관찰되지 않았다.

Fig. 8에 TiN과 Ti-Si(7 at.%)N 박막을 각각 600°C에서 2시간 동안 열처리한 후 AES분석의 depth profile을 나타내었다. 박막의 두께 방향으로의 조성변화곡선에서 산소농도가 질소농도보다 상대적으로 높은 영역을 산화층, 반대로 질소농도가 산소농도보다 높은 영역을 질화층으로 간주하였다. 이 경우 TiN 박막에 형성된 산화층의 두께는 약 9000Å이었고, Ti-Si(7 at.%)N 박막의 경우 약 2500Å이었다. Ti-Si(7 at.%)N 박막 산화층에서 Si와 Ti의 원자비는 표면으로 갈수록 다소 증가하였으나 전체적으로 Si 농도는 Ti-Si(7 at.%)N 박막의 두께 방향으로 거의 일정함을 알 수 있다. 이러한 Ti-Si(7 at.%)N 박막의 내산화특성은 Ti-Al-N 박막¹⁰⁾과 다르게 나타난다. 산화된 Ti-Al-N 박막에서 Al 이온은 표면 쪽으로 쉽게 확산되어 표면 지역에 집중적으로 산화알루미늄(Al₂O₃)층을 형성하였다. Ti-Al-N 박막에서 Al 이온이 표면으로 쉽게 확산하는 것은 상대적으로 작은 크기의 Al 이온이 TiN 결정 격자에 치환고용 되었기 때문이다. 반면에 Ti-Si(7 at.%)N 박막내의 Si 원자는 산화과정동안 산화층 부근에 집중되지 않는다. 그것은 Si⁴⁺(0.41Å)와 Ti³⁺(0.75Å)의 이온 반경의 불일치가 너무 크고 TiN과 Si₃N₄의 화학적 성질이 너무 달라 TiN 결정 격자 내에서 Si의 고용능력이 아주 낮아지기 때문이다. 게다가 Si 이온은 Si₃N₄ 상 내에서 N 이온과 강한 공유결합을 형성하고 있기 때문에 내부에서부터 표면으로 쉽게 확산할 수 없다.

Fig. 8로부터 Ti-Si(7 at.%)N 박막은 산화층과 질화층 경계에서 산소의 농도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 반면 TiN 박막의 경우 산화층과 질화층 경계에서 산소의 농도가 완만하게 감소함을 알 수 있다. 이러한 산소농도구배의 차이는 이들의 미세 구조로부터 설명될 수 있다. Fig. 5에서와 같이 TiN 박막(Fig. 5(a))은 막 두께 방향으로 잘 발달된 주상구조의 결정립 경계를 통해 산소가 빠르게 확산되어 결정립 경계의 주변지역이 산화된다. 반면 Ti-Si-N 박막(Fig. 5(b))의 경우 다방향성을 가진 미세구조와 Si₃N₄와 TiN이 공존하는 복합체 특성을 가짐으로써 막 두께 방향으로 빠른 입계 확산이 제한되기 때문에 내산화특성이 향상된다.

4. 결 론

Ti-Si-N 박막은 TiCl₄/SiCl₄/N₂/H₂/Ar 혼합가스를 사용한 PACVD 법으로 고속도 공구강 및 실리콘 기판 위에 증착하였다. TiN 박막의 경우 미세경도가 1500 HK인 반면, Si가 7 at.% 첨가된 Ti-Si-N 박막의 경우 미세경도 값은 3400 HK였다. Si의 첨가량이 증가함에 따라 경도가 증가하는 것은 미세화, 다방향으로 배향된 미세구조, TiN 상에 존재하

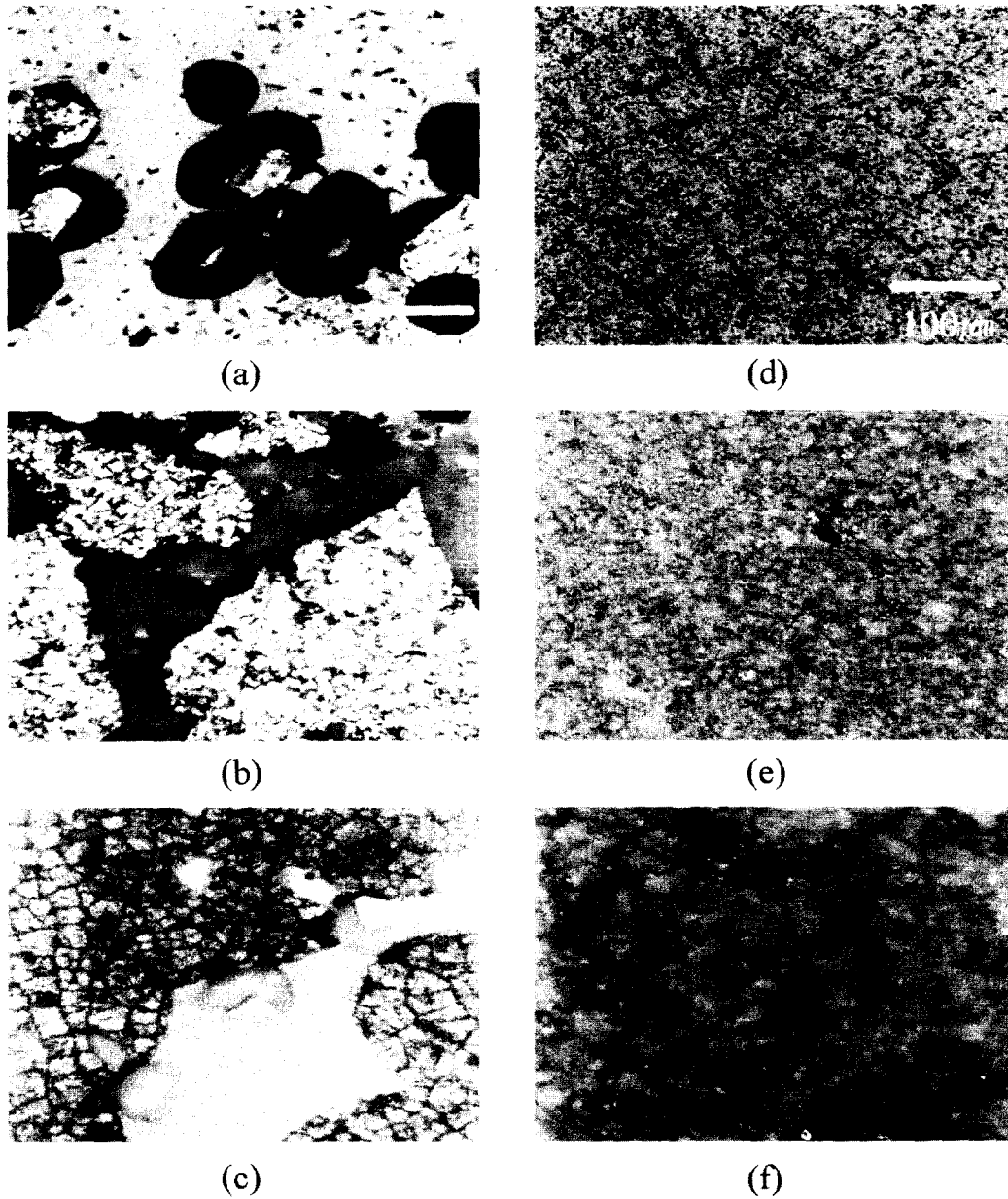


Fig. 7. Surface morphologies of TiN and Ti-Si-N films after oxidation at various temperatures in ambient air for 2 h. (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C for TiN, (d) 600°C, (e) 700°C and (f) 800°C for Ti-Si-N.

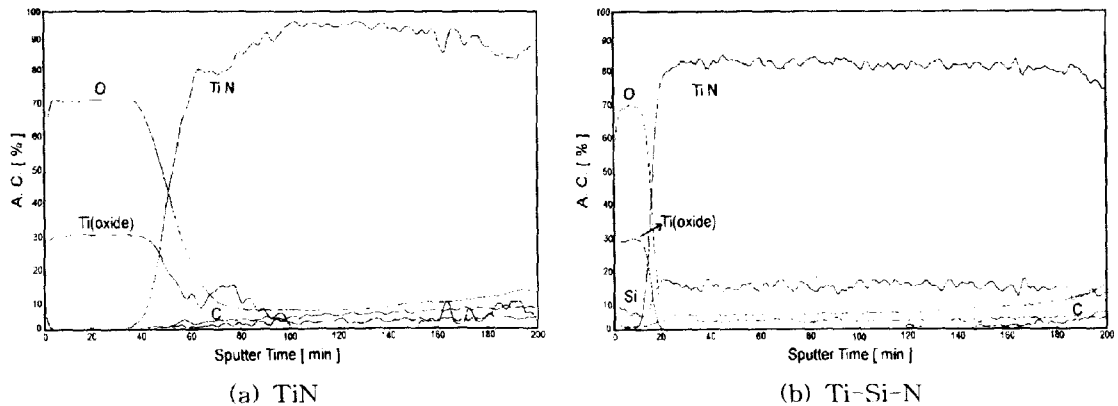


Fig. 8. Auger depth profiles of TiN and Ti-Si-N film after oxidation at 600°C in ambient air for 2 h. (a) TiN, (b) Ti-Si-N.

는 Si_3N_4 nano 크기 입자와 같은 미세구조의 변화로부터 기인한다. 또한 Ti-Si-N 박막은 TiN 박막과 비교해 더 향상된 내산화특성을 보여주었다. TiN 박막의 경우 600°C부터 산화가 이루어지기 시작했으나 Ti-Si-N 박막은 이 온도에서 안정했다. 700°C에서 열처리한 Ti-Si-N 박막의 경우 박막 표면에 $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 조성비를 갖는 비정질상의 산화막이 형성되었다. 이러한 산화막은 산소확산을 억제하여 질화층을 보호하는 역할을 하였다. 그리고 Si는 산화과정동안 표면 부근으로 크게 분리되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(1999-2-301-013-3) 지원으로 수행 되었음.

참고문헌

1. R. Makabe, S. Nakajima, O. Tabata and M. Aoki, "Dependence of the Hardness of Titanium Nitride Prepared by Plasma Chemical Vapor Deposition on the Gas Flow Rate and the r.f. Power," *Thin Solid Films*, **137**, L49 (1986).
2. O. Knotek, M. Bohmer and T. Leyendecker, "On Structure and Properties of Sputtered Ti and Al Based Hard Compound Films," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A4**, 2695 (1986).
3. J. H. Je, D. Y. Noh, H. K. Kim and K. S. Liang, "Preferred Orientation of TiN Films Studied by a Real Time Synchrotron X-ray Scattering," *J. Appl. Phys.*, **81**, 6126-6133 (1997).
4. D. Rafaja, V. Valvoda, A. J. Perry and J. R. Treglio, "Depth Profile of Residual Stress in Metal-Ion Implanted TiN Coatings," *Surf. & Coat. Tech.*, **92**, 135-141 (1997).
5. H. Ichimura and A. Kawana, "High-temperature Oxidation of Ion-plated TiN and TiAlN Films," *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1093-1100 (1993).
6. M. Wittmer, J. Noser and H. Melchior, "Oxidation Kinetics of TiN Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **52**(11), 6659-6664, (1981).
7. K. H. Kim and S. H. Lee, "Comparative Studies of TiN and Ti1-XAlXN by Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition Using a $\text{TiCl}_4/\text{AlCl}_3/\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ Gas Mixture," *Thin Solid Films*, **283**, 165-170, (1996).
8. L. Rebouta, F. Vaz, M. Andritschky and M. F. da Silva, "Oxidation Resistance of (Ti,Al,Zr,Si)N Coatings in Air," *Surf. & Coat. Tech.*, **76-77**, 70-74 (1995).
9. H. A. Jehn, S. Hoffman, V. A. Ruckborn and W. D. Munz, "Morphology and Properties of Sputtered (Ti, Al) N Layers on High Speed Steel Substrates as a Function of Deposition Temperature and Sputtering Atmosphere," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A4** (6), 2701-2705 (1986).
10. C. W. Kim and K. H. Kim, "Anti-oxidation Properties of TiAlN Film Prepared by Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition and Roles of Al," *Thin Solid Films*, **307**, 113-119 (1997).
11. J. L. He, C. K. Chen and M. H. Hon, "Wear of Ti-Si-N Coated Ceramic Cutting Inserts," *Wear*, **181-183**, 189-193 (1995).
12. S. Veprek and S. Reiprich, "A Concept for the Design of Novel Superhard Coatings," *Thin Solid Films*, **268**, 64, (1995).
13. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, Li Shizhi and J. Dian, "Novel Thermodynamically Stable and Oxidation Resistant Superhard Coating Materials," *Surf. & Coat. Tech.*, **86-87**, 394-401 (1996).
14. S. Veprek, "Design of Novel Nanocrystalline Composite Materials by Means of Plasma CVD," *Pure & Appl. Chem.*, **68**(5), 1023-1027 (1996).
15. S. Sambasivan and W. T. Petuskey, "Phase Chemistry in the Ti-Si-N System: Thermochemical Review with Phase Stability Diagrams," *J. Mater. Res.*, **9**(9), 2362-2369 (1994).