

## HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 기계적 특성

정진중 · 황선근 · 이종무

인하대학교 공과대학 금속공학과

### Mechanical Properties of HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Multilayer Coatings

Jin-Jung Jeong, Sun Keun Hwang and Chongmu Lee<sup>1</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(2000년 12월 22일 받음, 2001년 2월 14일 최종수정본 받음)

**초 록** 고속도 공구강 기판에 반응성 스퍼터링법으로 증착된 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 기계적인 성질들을 막 증착 조건에 따라 평가하였다. HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 강도는 N<sub>2</sub>/Ar비가 0.4일 때까지 증가하다가 유량비가 증가함에 따라 더 이상 증가하지 않았다. 두 다층박막의 강도는 낮은 온도에서의 열처리에 의해서는 거의 변화가 없지만 800°C 정도의 고온에서는 열처리에 의한 산화로 인하여 감소하였다. 낮은 온도에서의 열처리는 밀착성을 향상시키는 반면 고온에서의 열처리는 강도의 감소 이외에 밀착성이 감소하므로 바람직하지 못하다.

**Abstract** HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coatings were deposited onto a high speed tool steel substrate by reactive sputtering and their mechanical properties were evaluated in terms of the dependence of hardness and adhesion strength on the sputter deposition process parameters. The hardnesses of both HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coatings increase up to the flux ratio of 0.4 but nearly do not change after that as the N<sub>2</sub>/Ar flux ratio in nitride sputter deposition increases. The hardnesses of both multilayer coatings nearly do not change with annealing at low temperatures but decrease owing to oxidation with annealing at a high temperature like 800°C after depositing the layers by sputtering. Post-annealing at low temperatures increases the adhesion strength of the multilayers, but high temperature annealing is not desirable since it decreases the adhesion strength besides the hardness deterioration.

**Key words**: HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, multilayer coatings, high speed tool steel, hardness, adhesion

### 1. 서 론

고속도 공구강 [HSS]은 낮은 오스테나이트화 온도에서 강화될 수 있으며, 상대적으로 과도한 열이 주어졌을 때 입계성장에 덜 민감하다. 그러므로 드릴, 소성 다이, 단조 다이, 회전 절단휠 등<sup>1)</sup>에 광범위하게 이용되어져 왔다. 일반적으로 절삭공구의 표면은 내마모성, 내화성과 높은 강도를 요구되어지며 이를 위해서는 공구의 구성성분과 절삭재료 간의 확산방지막에 대해 화학적으로 안정해야 된다. 이러한 공구의 절삭성과 수명향상을 위해서는 다층막코팅이 절실히 요구되어 진다. HSS 위에 증착된 TiC와 같은 경질박막 코팅은 HSS의 내마모성을 향상시킨다.

단일층 코팅보다 다층박막에서 더 나은 내마모성이 얻어지며, 이는 이중 재료로 이루어진 다층막을 사용함으로써 i) 기판과 막간의 밀착성을 향상시키며, ii) 낮은 화학적 반응성과 마찰에 있어서 우수한 내마모성이 얻어지며, iii) 증착된 박막의 강도와 경도<sup>2)</sup>를 향상시킬 수 있다. 또한, 각 재료의 특별한 형상에도 이용되어지며 다층코팅을 이용하여 더욱더 우수한 효과를 얻을 수 있다.<sup>3,4)</sup> 다층코팅은 우수한 강도향상과 내마모성의 감소를 제공해 준다.<sup>4-6)</sup>

1945년에 Verprek과 Reiprich<sup>9)</sup>에 의해 nanocrystalline

/amorphous 복합재료에서 우수한 강도 향상이 보고된 바 있다. 이것은 결정성분의 전위가 형성되어 비정질조직으로의 집적과 그 반대의 현상이 일어나지 않기 때문일지도 모른다. 그들의 보고에 의하면 nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합층에서 5000kgmm<sup>-2</sup>의 비커스 경도가 나타난다. 이것은 다른 나노결정구조/비정질 시스템이 nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>보다 더욱더 조사되어 질 가치가 있고 경도를 포함하여 더 나은 기계적 성질을 찾을 가능성을 가지고 있다.

본 연구에서는 반응성 스퍼터링에 의해 N<sub>2</sub>/Ar 유량비의 변화와 후속열처리 온도에 따른 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층코팅의 경도와 접착력과 같은 기계적 성질의 의존성에 대해 조사하였다.

### 2. 실험 방법

고속도 공구강 [HSS], SKH 9를 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>과 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층코팅의 기판으로 사용되었으며 이를 20×20×2mm<sup>3</sup>으로 절단하였다. 기판표면을 1μm 다이아몬드 연마포로 연마한 후 트리클로로 에틸렌으로 오염물을 제거한 후 아세톤으로 초음파 세정을 행하여 유기오염물을 제거하였다. 기판의 표면을 10<sup>-6</sup>torr의 챔버 내부에서 Ar 이온 스퍼터링을 이용하여 다시 세정을 행하였다.

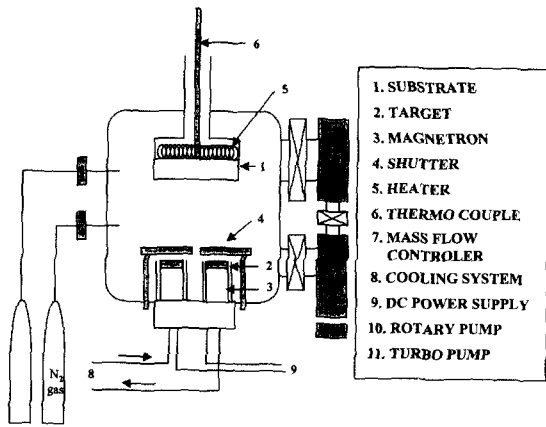


Fig. 1. Schematic Drawing of the sputtering system.

NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층막을 7.6cm의 Nb, Si타겟을 이용하여 N<sub>2</sub>와 Ar분위기에서 반응성 스퍼터링법을 이용하여 증착하였으며, 같은 방법으로 Hf, Si타겟을 이용하여 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층막을 반응성 스퍼터링 법을 이용하여 증착하였다. 스퍼터링 시스템의 개요도를 그림 1에 나타내었다.

로터리 펌프에 이어 터보펌프를 이용하여 챔버 내부의 초기 진공도를 10-6torr로 유지시켰고, DC100W, 기판회전 속도 30rpm으로 고정하였다. 증착 되는 동안 챔버 내부의 공정 압력을 5×10<sup>-4</sup>torr로 유지하였으며 주요한 공정변수로는 N<sub>2</sub>/Ar 유량비를 0에서 1까지 변화를 주었고, 300, 500, 800℃의 후속열처리 온도를 변화시켰다. 이때 열처리 시간은 2시간으로 일정하게 유지하였다.

증착된 막의 결정학적 방위관계를 X-ray diffraction

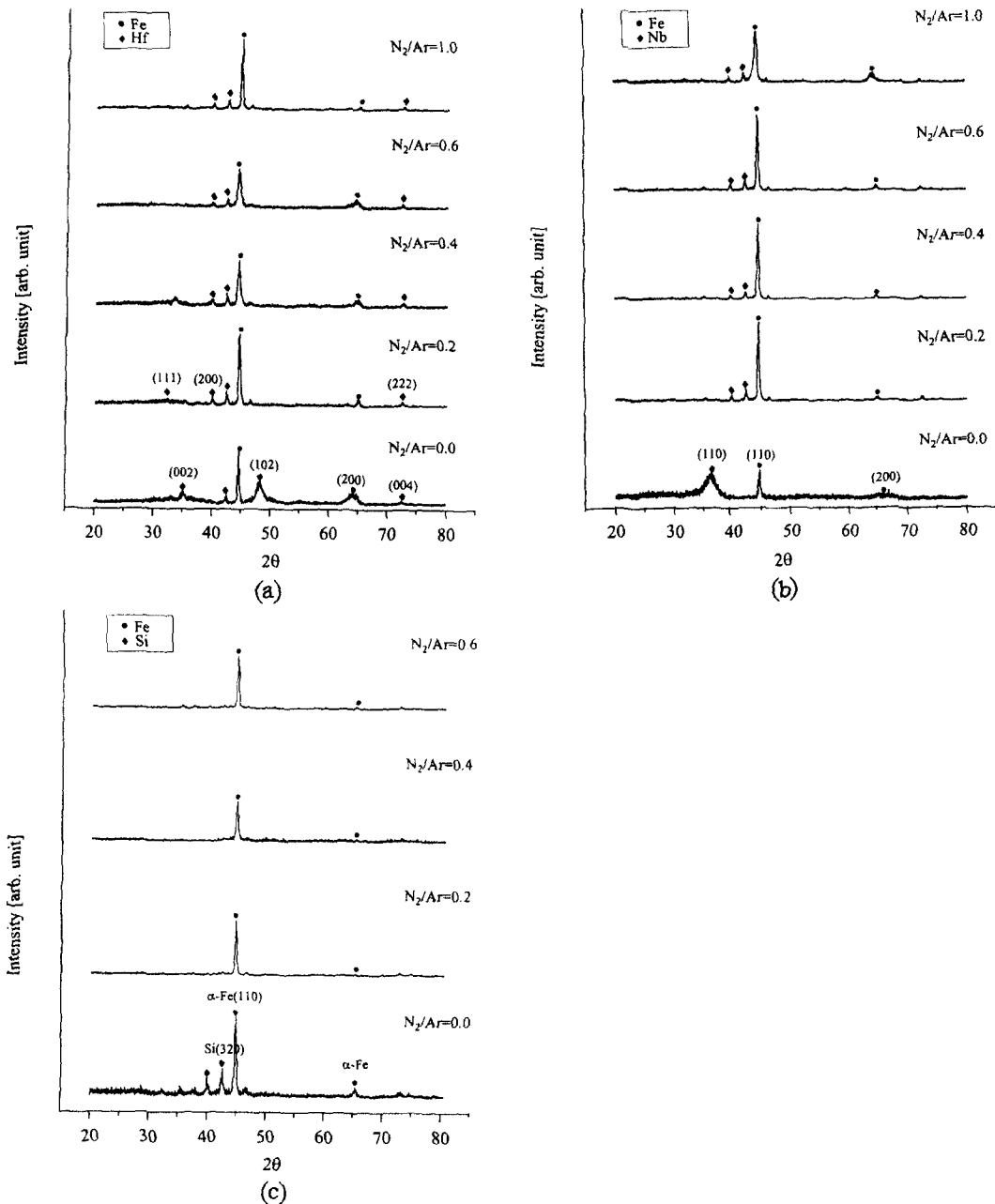


Fig. 2. XRD spectra of single layer nitride coatings on the high speed steel(HSS) as a function of the N<sub>2</sub>/Ar flux ratio in the sputtering process for nitride deposition ; (a) single layer HfN coatings, (b) single layer NbN coatings, and (c) single layer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings.

(XRD, X'PERT-MPD DY-616)을, 다층막의 층간계면의 구조는 TEM을 통해 확인하였다. 이때 회절각도  $2\theta$ 를  $20^\circ$ 에서  $80^\circ$ 에 걸쳐서 행하였다. 박막의 경도는 기판이 미치는 영향을 배제하기 위하여  $2\mu\text{m}$  이상의 막두께를 유지하고 10gf의 하중에서 누프압론자로 측정하였다. 각 시편에 대하여 깊이 방향에 따른 결합에너지 변화를 비교하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석도 행하였다.

또한, 후속열처리 후의 기판과 막의 밀착력 평가를 위해 정량화가 용이한 CSEM사의 scratch tester를 이용하여 열처리 온도에 따른 임계 하중(Lc) 값을 측정하였으며, 이때 하중의 증가속도는 100N/min이고 탐침의 이송속도는 10mm/min이었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2(a), (b)와 (c)에서 챔버내의  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비에 따라 HSS기판 위에 증착된 HfN, NbN과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 X선 회절을 나타내었다. 그림 2(a)에서  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비가 0일 때 HSS기판에서 주성분인 순수한 Hf, Fe 피크를 관찰할 수 있었다.  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비가 0.2일 때 HfN 200, 111과 222 피크가 관찰되었지만 유량비가 더욱 증가할수록 뚜렷한 피크의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 유량비가 0.2이하에서 안정된 결정질 HfN막이 형성된다는 것을 나타낸다. NbN/HSS시편(그림 2(b))에서도 비슷한 경향이 관찰된다. 그러나 다른 연구자들에 의해 반응성 스퍼터링에 의한 TaN과 같은 다른 전이금속의 질화막에서  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비가 0.3이하에서도 비화학 양론적인 막이 얻어진다고 보고된 바 있다.

반면 그림 2(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{HSS}$  시편(그림 2(c))의 X-선 회절에서도 Fe 100피크를 제외하고는 특별한 피크가 관찰되지 않았다.  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비가 0일 경우에 있었던 다결정 Si 피크는  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비의 변화에 따라 더 이상 나타나지 않았다. 이것은 Si 타겟을 이용하여  $\text{N}_2$ 와 Ar 분위기에서 반응성 스퍼터링에 의해 증착된  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 막이 비정질임을 암시해주고 있다. 반응성 스퍼터링법에 의한 NbN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  복합층의 X-선 회절을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 더 이상의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  피크는 보이지 않고 NbN과 Fe 피크만을 관찰할 수 있는 것으로 보아 비정질의  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 형성되었음을 알 수 있다.

그림 4에서는  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비에 따라 HSS기판 위에 반응성 스퍼터링법으로 증착된 HfN 단일층,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  단일층과 동일한 두께의 HfN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  다층막의 미소경도를 나타내었다. 이들 막의 두께는  $1\mu\text{m}$ 로 유지하였다. HfN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  다층막의 경도는 동일한 두께의 HfN 단일층,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  단일층 보다 높게 나타났다. 이는 다층막에서는 비정질형태의 HfN와  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 형성으로 인해 전위의 이동을 방해하기 때문이라고 여겨진다. 이 결과는 다른 연구자들<sup>4~8)</sup>에 의해 보고된 바 있는 다층코팅이 단일층 보다 우수한 마모특성을 가지는 것과 잘 일치한다. 이들 막의 경도가  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비가 0에서 0.2로 증가함에 따라 증가한다. 이들 유량비의 증가는 HfN/

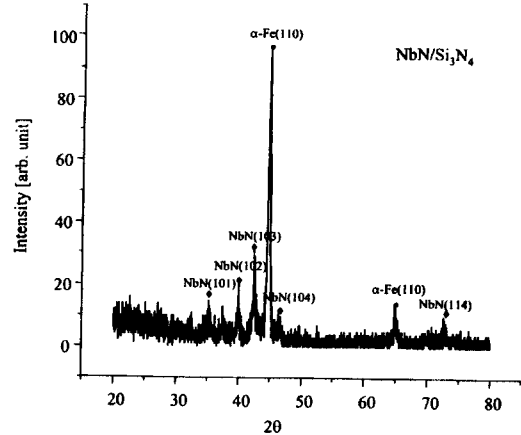


Fig. 3. XRD spectra of the NbN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  multilayer on HSS.

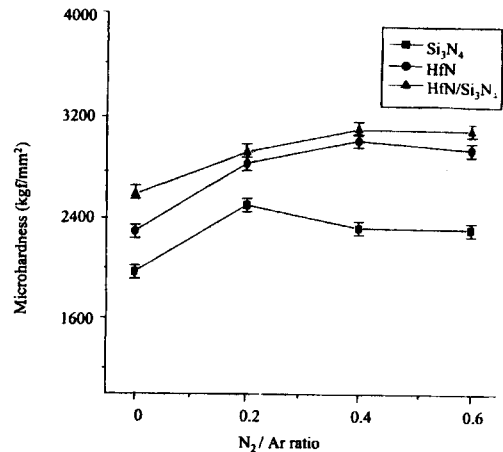


Fig. 4. Microhardness of a single layer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a single layer HfN, and a HfN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  multilayer coatings on HSS

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 경도보다 HfN과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 있어서 더 큰 경도의 증가에 기여하는 것으로 생각된다. 그러나 일단  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비가 어떤 값보다 더 크게 되면 질화막의 경도에는 크게 영향을 미치지 않는 것 같다.  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비가 0.2에서 0.6으로 증가함에 따라  $\text{Si}_3\text{N}_4$  단일층의 경도는 약간 증가하나 HfN 단일층과 HfN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  다층막의 경도는 거의 변하지 않았다.

또한 HfN 단일층에서 나타낸 것과 같은 방법으로  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비에 따른 HfN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  다층막의 경도변화는 매우 흥미롭다고 볼 수 있다. 이는 전체 경도는 다결정과 비정질의 물질들을 가지고 있는 다층막에서 비정질의 경도보다는 다결정질의 경도에 더 크게 의존하고 있다는 것을 나타낸다.

그림 4와 그림 5에서  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비에 따른 HfN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 NbN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 경도 의존성을 나타내었다. 각 다층막의 경도는 거의 모든  $\text{N}_2/\text{Ar}$  유량비에서 NbN 단일층, HfN 단일층과  $\text{Si}_3\text{N}_4$  단일층의 경도보다 우수하다. 그림 5에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 유량비가 0.4일 때 가장 큰 경도를 얻는 반면 NbN 단일층은 유량비가 0.2일 때 가장 큰 경도를 얻을 수 있었으며 NbN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  다층막에서는 유량비가 0.4일 경우 가장 큰 경도를 얻을 수 있었다. NbN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  다층막의 경도 의존

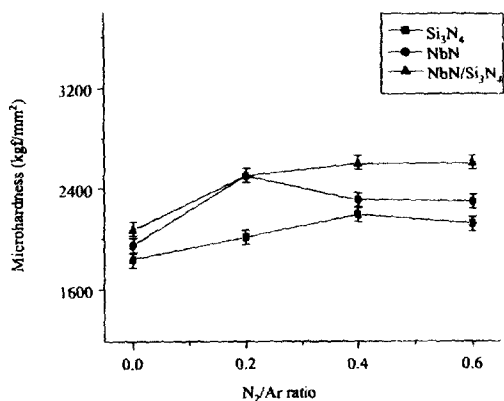


Fig. 5. Microhardness of a single layer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a single layer NbN, and a NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers on HSS as a function of the N<sub>2</sub>/Ar ratio in the sputtering process for nitride deposition.

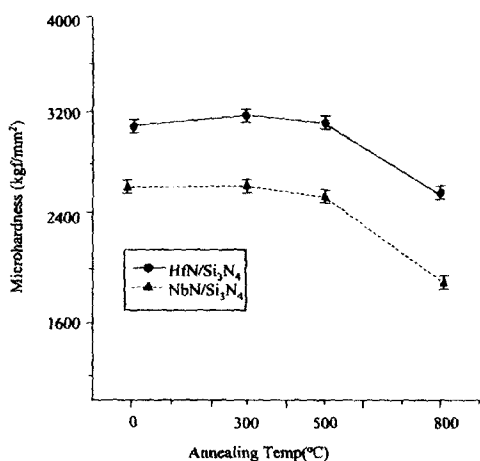


Fig. 6. Microhardnesses of the HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers on HSS as a function of the post-annealing temperature.

성은 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층막(그림 4)과 유사하다. NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층막의 경도는 비정질의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 경도가 나노결정구조의 NbN보다 우수하지만 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>보다는 NbN에 더 큰 영향을 받는다. Veprek<sup>9)</sup>에 의하면 전위는 나노결정구조에서는 쉽게 형성될 수 없는 반면 비정질층에서는 잘 집적될 수 없다는 데 있다. 또한 크랙의 형성과 집적을 감소시키기 위해서는 비정질층의 두께가 얇은 것이 바람직하다. 본 실험결과에서도 다층막의 경도 결정인자로 가장 중요한 것이 각 층의 경도가 아니라 전위나 크랙의 형성과 집적을 저지하는데 있다고 할 수 있다. 본 실험의 결과에서 볼 때 Veprek의 연구결

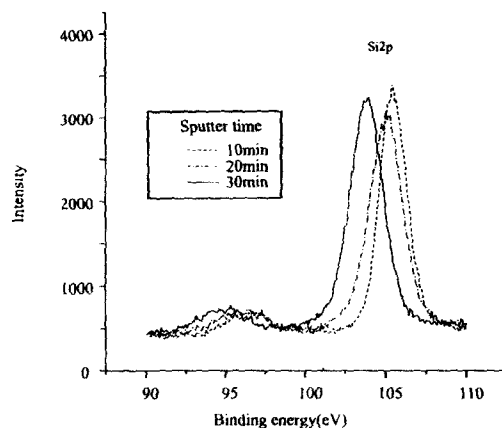


Fig. 7. XPS Si2p peaks at various depths from the top surface of the single Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer/HSS sample.

NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>계에서도 비슷한 경향을 보인다. 500°C에서 800°C로 열처리온도에 따른 경도감소는 열처리를 행하는 동안 챔버 내부에 잔류하는 산소에 의해 질화막의 표면부근에서의 산화 때문으로 생각된다.

NbN과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 반응에 의하면 800°C에서 자발적으로 산화되어지며, 이 반응에서의  $\Delta G^0$  변화는 음이다.



HfN과 NbN의 산화반응 또한 그들의 Gibb's 자유에너지로 볼 때 자발적으로 일어난다. 800°C에서 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 시편의 표면산화물 그림 7과 8의 XPS 분석을 통해서 알 수 있다. 그림 7에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단일층/HSS 시편의 표면으로부터 깊이방향으로의 Si2p 피크를 나타내었다. 표면으로부터의 깊이 방향으로 갈수록 Si2p 피크는 낮은 결합에너지 영역으로 이동한다. 이는 표면부근에서는 Si-O 결합이 지배적인 반면, 깊이가 증가할수록 Si-N결합이 지배적임을 나타낸다. 스퍼터링 시간이 10분이 경과한 후의 실제 Si2p 결합에너지와 30분 후의 결합에너지가 거의 105.5eV와 103.8로 나타난다.(그림 7) 105.5eV에서의 Si2p 피크는 SiO<sub>2</sub>와 관련이 있는 것처럼 보이며, 103.8eV에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 의한 것으로 보인다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 XPS Si2p 피크의 결합에너지 값은 데이터 북의 101.8eV와 103.5eV에서 확인할 수 있다. 실제 Si2p 피크는 약 1.6eV 이동한 것처럼 보이는데 이는 탄소나 니켈과 같은 원소로부터 오염에 의한 것으로 생각된다.

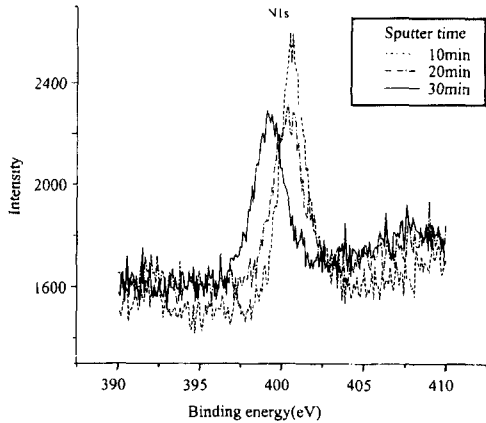


Fig. 8. XPS N1s peaks for various depths from the top surface of the single Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer/HSS sample.

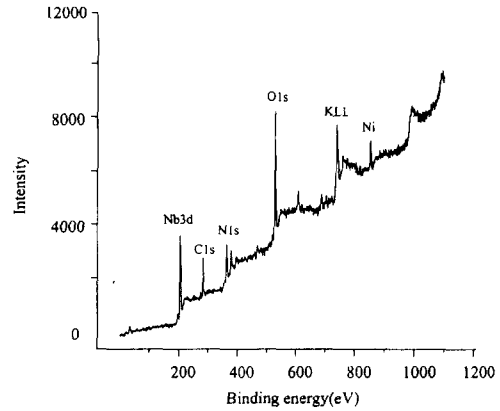


Fig. 11. XPS spectra for the surface region of the single NbN layer/HSS sample.

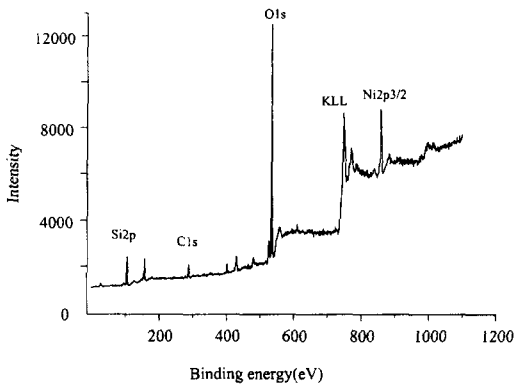


Fig. 9. XPS spectra for the surface region of the single Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer/HSS sample.

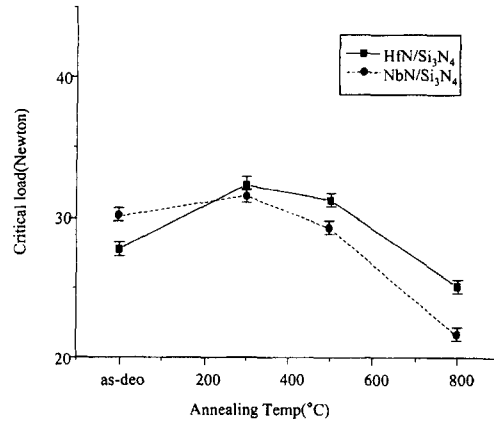


Fig. 12. Adhesion strength of the HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coatings on HSS as a function of the postannealing temperature.

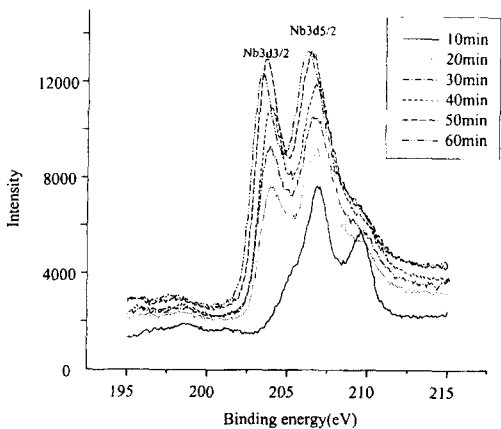


Fig. 10. XPS Nb3d<sub>2/3</sub> and Nb 3d<sub>5/2</sub> peaks for various depth from the top surface of the single NbN layer/HSS sample.

그림 10에서 NbN 단일층의 표면에서 각각의 깊이방향으로의 XPS Nb 3d<sub>3/2</sub>와 Nb 3d<sub>5/2</sub> 피크를 나타내었다. 깊이가 증가할수록 낮은 결합에너지 방향으로의 피크 변화를 볼수 있다. 205.1eV에서 Nb 3d<sub>3/2</sub>와 202.4eV에서 3d<sub>5/2</sub> 피크는 Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>결합을 나타내 준다.

스퍼터링 시간이 10분이 경과한 후의 동일한 깊이의 두 피크는 207eV와 209.5eV에서 Nb 3d<sub>5/2</sub>와 Nb 3d<sub>3/2</sub>때

문인 것으로 생각된다. 4eV의 피크이동이나 이상적인 결합 에너지로부터 더 큰 이동은 그림 11의 NbN 시편에서의 XPS 분석으로부터 알 수 있듯이 탄소나 니켈과 같은 원소의 오염 때문인 것으로 생각된다. 스퍼터링 시간이 처음 10분에서 20분으로 증가할수록 피크의 변화는 크지만 시간이 더욱 증가할수록 뚜렷한 피크의 변화는 관찰되지 않았다.

이러한 피크의 위치는 XPS 분석 깊이가 증가할수록 Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결합에너지 쪽에 가까워짐을 나타내 주고 있다. 이 XPS 분석결과는 표면 부근(스퍼터링 시간이 적어도 10분까지)에서 Nb-N결합보다 Nb-O결합이 지배적임을 나타내 주고 있다. 표면 폭대기 쪽에는 탄소와 니켈 오염물을 포함한 Nb-O형태의 결합이 형성되어있음을 알 수 있다. NbN와 비교해 볼 때 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 더 두꺼운 산화층을 가지고 있다. 이는 그림 7에서 스퍼터링 시간에 따른 Si2p 결합에너지 변화와 그림 10에서의 스퍼터링 시간에 따른 Nb 3d<sub>5/2</sub>와 Nb 3d<sub>3/2</sub>의 결합에너지 변화로부터 알 수 있다. 그림 7과 그림 10에서 20분 동안 동일한 스퍼터링 시간에도 불구하고 그림 7에서는 Si-O 결합이 지배적인 반면, 그림 10에서는 Nb-O 결합보다는 NbN 결합이 지배적임을 알 수 있다. 이러한 스퍼터링 시간에 따른 피크 변화로부터 산화영역의 깊이를 알 수 있다.

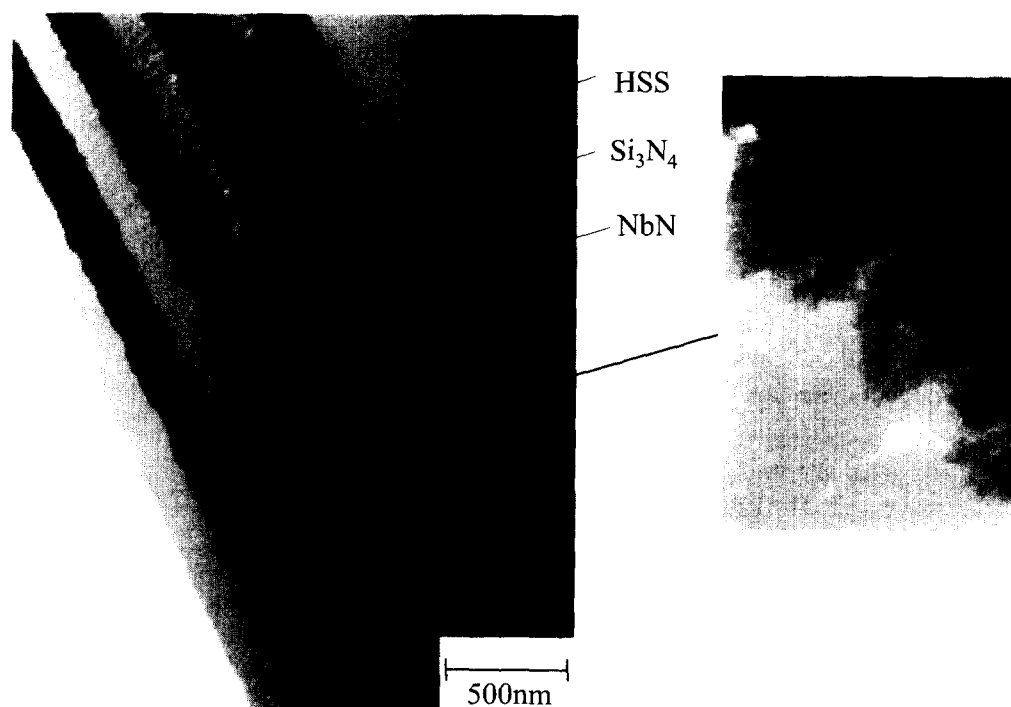


Fig. 13. cross-sectional TEM micrographs of the NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coatings on HSS.

그림 12에서는 후속열처리에 따른 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 접착력의 영향을 나타내었다. 300℃, 2시간에서 후속열처리에 의해 다층박막의 접착력이 증가하였다. 이것은 코팅에서의 압축 응력과 질화코팅에서 HSS 기판으로 질소의 확산에 의한 상호구속 효과 때문인 것으로 생각된다. 그러나 500℃에서 800℃로 열처리시간이 증가할수록 접합강도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 고온에서 HfO<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub> 형태의 산소에 의해 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 경계에서 접합강도의 감소를 가져오는 것으로 생각된다. 층의 분리는 층간 계면에서 시작되거나 코팅의 계면이나 기판의 계면에서 시작될 수 있다.

그림 13의 투과전자현미경 사진에 의하면 NbN과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 거친 계면이 형성되었음을 알 수 있다. 이것은 밝게 보이는 NbN과 어둡게 보이는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>층의 상대적인 위치로서 알 수 있다. NbN이 위층, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 아래층에 위치한 시편이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 위층, NbN이 아래층에 위치한 시편보다 더 거친 계면을 가지고 있다. 다른 형태의 계면에서 보다 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 위층, NbN이 아래층에 위치한 시편의 계면이 더 잘 떨어져 나갈 가능성이 있다. 일반적으로 거친 계면은 상호구속의 효과에 의해 더 높은 접착력을 가진다. 그러나 접착력의 변화는 HSS 기판표면에 FeO나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 산화막의 형성 때문에 일어난다. HSS 기판과 코팅계면의 측면으로 산소가 확산해 들어가면 기판과 코팅막이 산화되며, 이는 코팅막과 기판의 변화를 가져온다. 이러한 접착력의 변화는 고온에서 HSS 기판으로 질소의 확산에 의한 접착력 증가효과 보다 산화에 의한 효과가 지배적이라고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

고속도 공구강위에 반응성 스퍼터링법으로 증착된 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 연구를 통해 다음과 같은 결론이 얻어진다. :

- 1) HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 경도는 HfN 단일층이나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단일층보다 우수하다는 것을 확신할 수 있었다.
- 2) HfN 단일층의 경도는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단일층보다 크다. 반면에 NbN 단일층의 경도는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단일층 보다 낮게 나타난다.
- 3) HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 경도는 N<sub>2</sub>/Ar 유량비가 0에서 0.4까지 범위에서 증가하고, 0.4~0.6의 범위에서는 거의 변화가 보이지 않았다.
- 4) HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막의 경도는 300℃나 500℃의 열처리 온도에서는 변화를 보이지 않는다. 그러나 800℃의 열처리 온도에서는 감소하는 경향을 보인다. 그러므로 후속열처리공정은 HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다층박막에 효과적이지 못하다. 800℃에서 다층박막의 변화는 막의 산화에 기인한다.
- 5) 300℃와 500℃의 낮은 후속열처리 공정에서는 접착강도를 향상시키는 반면 800℃의 후속열처리 공정은 접착강도 측면에서 바람직하지 못하다.

#### 감사의 글

본 논문은 학술진흥재단의 1996-1999년도 대학부설 연구소 지원사업의 연구결과물입니다.

## 참 고 문 헌

1. Kathleen Mills (eds.): Metal Handbook, vol 9, pp. 136. 1985.
2. J.E. Sundgren and L. Hultman, Growth, Structure and properties of hard nitride based coatings and multilayers in Y. Pauleau (eds.): Materials and Processes for Surface and Interface Engineering, Kluwer Academic Publishers, 1995.
3. Sundgren J.-E., Birch J., H kansson G., Hultman L., and Helmersson U., Thin Solid Films, **193/194**, 818 (1990).
4. Barnett S.A. Deposition and mechanical properties of superlattice thin films in M. H Francombe and J. L. Vossen (eds.): Physics of Thin Films Mechanical and Dielectric Properties, vol 17, Academic Press San Diego, 1993, pp. 2-75.
5. Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., Sundgren J.-E., Markert L.C., and Greene J.E., J. Appl. Phys. **62**, 481 (1987).
6. Shinn M., Hultman L., and Barnett S.A., J. Mater. Res. **7** 901 (1992).
7. Mirkarimi P.B., Barnett S.A., Hubbard K.M., Jervis T.R., and Hultman L., J. Mater. Res. **9**, 1456 (1994).
8. Chu X., Wong M.S., Sproul W.D., Rohde S.L., and Barnett S.A., J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1604 (1992).
9. S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films **268**, 64 (1995).