

논문 15-2-7

## 반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화탄소막의 기계적 특성

### Mechanical Characteristics of Crystalline Carbon Nitride Films Grown by Reactive Sputtering

이성필\*, 강종봉\*\*

(Sung Pil Lee and Jong Bong Kang)

#### Abstract

Carbon nitride thin films were deposited by reactive sputtering for the hard coating materials on Si wafer and tool steels. When the nitrogen content of carbon nitride film on tool steel is 33.4 at%, the mean hardness and elastic modulus are 49.34 GPa and 307.2 GPa respectively. The nitrated or carburised surface acts as the diffusion barrier which shows better adhesion of carbon nitride thin film on the steel surface. To prevent nitrogen diffusion from the film, the steel substrate can be saturated by nitrogen forming a  $Fe_3N$  layer. The desirable structure at the surface after carburising is martensite, but sometimes due to high carbon content an proeutectoid  $Fe_3C$  structure may form at the grain boundaries, leaving the overall surface brittle and may cause defects.

**Key Words** : Carbon nitride, Hard coating, Tool steel, Nitridation

#### 1. 서 론

공유결합 상태의  $\beta-C_3N_4$ 는  $\beta-Si_3N_4$ 와 같은 구조를 가지면서 기계적인 경도나 열전도율은 다이아몬드와 비슷한 특성을 가지며 탄성계수도 매우 높은 값을 가지는 등 많은 장점을 가진 물질이라는 사실을 1989년 Liu와 Cohen[1]이 이론적으로 발표한 이래 여러 학자들에 의해 질화탄소막을 성장시키기 위한 이론적, 실험적 연구들이 지속적으로 진행되어 왔다[2-7]. Liu와 Cohen[1]은 잘 알려진  $\beta-Si_3N_4$ 에 대해 연구하여  $\beta-C_3N_4$ 의 특징을 예측하였다. 그들은 질화탄소막의 특성을 조사하기 위한 모형으로써  $\beta-Si_3N_4$ 에서 Si를 C로 대체한 구

조를 이용하여 이 화합물의 예측되는 짧은 결합길이와 낮은 이온화경향에 의해서 다이아몬드의 강도와 비교되는 견고함과 체적탄성률을 가졌다고 주장하였다.

지금까지는 공구강의 표면경도를 향상시키기 위하여 이산화탄소[8]나 메탄가스[9]를 사용하여 다이아몬드 박막을 형성하였다. 그러나 탄소강과 다이아몬드 박막은 접착력이 높지 않기 때문에 접착력을 향상시키기 위해 TiN이나 TiCN을 중간층으로 먼저 형성시키는데, 이 중간층의 형성은 과정이 복잡하고 비용도 많이 든다.

질화탄소막의 증착방법은 주로 화학기상증착법(chemical vapour deposition)[3], 이온 빔 증착법[4] 및 물리기상증착법(physical vapour deposition)[5-7] 등 대부분 기상증착법을 이용하고 있다. 그러나 지금까지 발표된 질화탄소막들은 대부분 비정질상태에서 부분적으로 결정화된 상태로 관찰되고 있다. 이는 질화탄소막이 경도는 강하면서도 탄성적인 성질을 가지는 fullerene-like 미세구조(3차원 공유결합 네트워크를 가지면서 기본 결정면이 굽은

\* : 경남대학교 전기전자공학부

(경남 마산시 월영동 449,

FAX: 055-249-2839

E-mail: sensors@kyungnam.ac.kr)

\*\* : 신소재공학부

2001년 8월 24일 접수, 2001년 10월 6일 1차심사완료

2001년 11월 7일 2차심사완료

상태로 서로 교차할 수 있는 구조)를 형성하고 있기 때문이다. 즉 질소가 6면체의 그래파이트형(graphitelike)결정면에 결합되면서  $sp^3$  탄소면 사이에 가교결합되어 기본 결정면을 휘도록 만들어 5면체의 구조로 바뀌도록 한다[6]. 이러한 결정면의 변화를 일으키기 위해서는 결합 시 높은 에너지를 요구하게 된다. 그러므로 양질의 질화탄소막을 형성하기 위해서는 질소가 탄소와 반응할 때 기판의 가열 또는 전·자기에너지 등 충분한 에너지를 제공하여야 한다.

본 연구에서는 기존의 방법과는 달리 타겟을 상하 2개 설치하여 탄소의 스퍼터링 시 질소와 높은 반응에너지를 제공할 수 있는 이중 타겟 스퍼터링 시스템을 구현하였다. 이 시스템을 이용하여 결정성 질화탄소막을 성장하고 물리적 특성을 조사하였다. 또한 공구강 위에 질화탄소막을 코팅하여 경도, 접착력 및 마찰계수 등 기계적 특성을 조사하였다. 특히 질화탄소막 증착 전 공구강 표면을 질화 혹은 탄화처리하여 접착력을 향상시키는 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

질화탄소막은 기존의 스퍼터링 장치와는 다른 패닝형 상하 2개의 타겟을 사용한 반응성 스퍼터링 장치를 이용하여 증착하였다. 그림 1은 제작된 이중 타겟 반응성 스퍼터링 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 평행하게 설치된 타겟은 상하로 움직일 수 있도록 구성하여 타겟 사이의 거리를 조절할 수 있도록 하였고, 자속밀도는 각각의 타겟을 지지하는 타겟 홀더 내부에 있는 자석의 수와 그 사이의 간격을 변화시킴으로서 조절할 수 있도록 하였다. 기판은 타겟의 중심축과 평행한 기판 홀더에 장착시킬 수 있도록 하였고, 타겟의 중심축과 기판 사이의 거리를 조절할 수 있도록 하였다. 한편 반응실 내의 공기를 배출하기 위한 배기펌프는 기계식펌프와 확산펌프로 구성되어 원하는 압력을 유지할 수 있도록 하였으며, MFC를 통하여 내부 분위기가스를 조절하였다.

사용된 Nd-Fe-B 마그네트는 타겟과 타겟 사이 영역(intertarget region)에서 매우 강한 자속밀도를 형성할 수 있으므로 이 영역에서는 이온화된 강한 플라즈마를 기판에 제공할 수 있다. 타겟간의 간격은 10 cm로 하였고 기판은 타겟의 중심축과 12 cm 떨어진 지점에 평행하게 설치하였다. 타겟은 지름 4인치의 순도 99.95% 그래파이트를 사용하였

고, 스퍼터링 가스는 순도 99.999%의 질소가스를 사용하였다. 증착시 압력은  $10^{-3}$  mbar로 유지하였고, 스퍼터링 전력은 약  $13 \text{ W/cm}^2$ 였다. 기판은 p형 (100) 방향의 실리콘 웨이퍼와 공구강을 사용하였고, 증착전 -450 V의 바이어스와  $2 \times 10^{-1}$  mbar의 압력 하에서 Ar으로 전처리하였다.

또한 공구강과 질화탄소막의 접착력을 높이기 위해 공구강 표면을 질소분위기와 탄소 분위기에서 질화 또는 탄화시키는 전처리공정을 거쳐 질화탄소막을 코팅하였다.

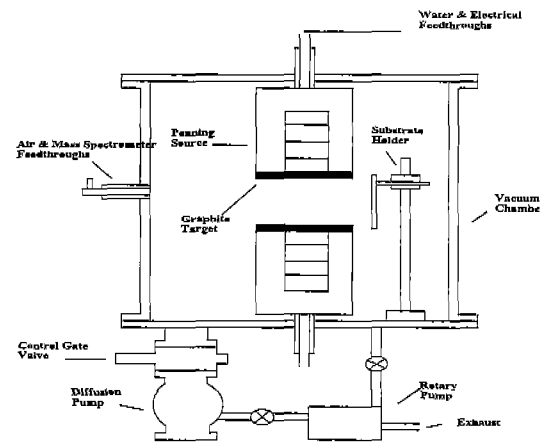


그림 1. 이중 타겟 스퍼터링 시스템의 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of sputtering system with two opposed targets.

## 3. 결과 및 고찰

스퍼터링 시 반응가스로 90%의 질소를 사용하여 질화탄소막을 TEM으로 분석하였다. 여기서 질소가스의 농도를 90%로 하여 질화탄소막을 성장한 것은 이전 실험을 통해 얻어진 조건이다[10]. 5분 동안 증착하여 제조된 박막은 약  $0.3 \mu\text{m}$ 의 두께를 가졌다. 그림 2는 질화탄소막으로부터 비정질에서 결정으로 상변화가 일어나는 국소부위를 밝은 상(bright field image)으로 나타낸 것이다. 그림에서 밝은 부분은 비정질영역이고 어두운 영역은 결정화영역이다. 비정질영역과 결정영역이 확연히 구분되어 나타나고 있다. 결정립의 크기는 약  $150 \text{ \AA}$ 에서  $250 \text{ \AA}$ 의 분포를 이루고 있으며, 사진의 상단 부분으로 가면서 결정이 성장되는 모습을 볼 수 있다.

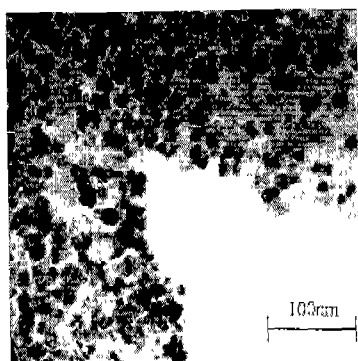


그림 2. 질화탄소막의 TEM 사진.  
Fig. 2. TEM photographs of carbon nitride film.

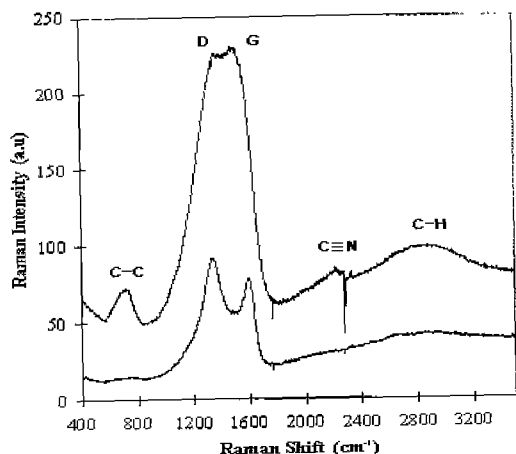


그림 3. 시료를 600°C에서 열처리하기 전과 열처리 후의 Raman 스펙트럼.  
Fig. 3. Raman spectra of the as grown sample containing before and after annealing at 600°C.

증착된 질화탄소막의 결합형태는 막의 경도 결정에 중요한 역할을 한다. 그림 3은 질소가 33.1 at.% 포함된 시료의 열처리특성을 Raman Spectrum으로 분석한 것이다. 열처리조건은 질소분위기에서 600°C, 1시간이었다. 열처리 전에 비해 열처리 후 시료의  $I_D/I_G$  비가 증가함을 알 수 있다. 이것은 열처리하는 동안 미소도메인(microdomain)의 크기나 수가 증가하고 D밴드에 크게 기여하기 때문이다. 이러한 결과는 R. O. Dillon 등[11]이 발표한 내용과 일치하고 있다. 열처리에 의해 질소의

표 1. 평균경도 및 탄성계수(실리콘 웨이퍼 기판).  
Table 1. Mean hardness and elastic modulus (silicon wafer substrate).

Sample No.	N at. %	Mean Hardness(GPa)	Elastic Modulus(GPa)
1	0	11.5	153.3
2	25.5	10.4	132
3	33.1	7.09	83.6
4	33.4	9.34	107.2
5	33.7	8.23	85.4
6	37.6	8.7	93.6

outdiffusion과 결합의 방해가 일어날 수 있다. 이러한 방해는 다른 결합형태와는 달리 비교적 높은 결합에너지를 요구하는 N=N 결합에는 영향을 주지 않는다. 600 °C에서 열처리했을 때 질소의 함량은 23.2 at.%로 나타났고, 약 700  $cm^{-1}$ 에서 out-of plane 진동밴드의 크기는 매우 작아졌다. 또한 약 2,200  $cm^{-1}$ 에서의 C≡N 밴드는 완전히 사라졌으며, 2,900  $cm^{-1}$ 에서의 C-H 스트레칭 밴드의 크기 또한 감소하였다. 그러므로 CN 화합물에서는  $sp^2$  결합( $1,500\ cm^{-1}$ )이 가장 안정하다는 것을 알 수 있다.

표 1은 질소/아르곤의 가스 혼합비를 달리하여 실리콘 웨이퍼 위에 증착한 질화탄소막의 평균경도와 탄성계수를 Micro Materials사 Nano Test 500으로 측정된 결과이다. 표 1에서 N at.%로 표시된 것은 증착된 막에 함유된 질소의 농도를 나타내고 있다. 질소의 함유량이 없을 때 즉 그래파이트 상태에서 가장 높은 경도와 탄성계수를 나타내고 있다. 이는 실리콘웨이퍼에서는 탄소가 diamond like carbon(DLC)의 형태로 결합되기 때문에 높은 결합력을 가질 수 있고 이로 인해 경도와 탄성계수가 높게 나타나는 반면 질화탄소막의 구조는 육방정계(hexagonal system)[2]를 형성하고 있기 때문에 실리콘과의 결합력이 DLC에 비해 비교적 낮기 때문이다.

표 2는 질화탄소막을 AISI/SAE 8620 공구강 표면에 증착시켜 평균경도 및 탄성계수를 시험한 결과이다. 표 1에서와는 달리 질소의 함유량이 없을 때 즉 그래파이트 상태에서는 경도와 탄성계수가 비교적 낮은 반면 질소의 함유량이 증가함에 따라 경도 및 탄성계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 공구강 표면에서는 DLC보다 질화탄소막의 결정화가 용이하고 점착력도 높기 때문인 것

표 2. 평균경도 및 탄성계수(공구강 기판).

Table 2. Mean hardness and elastic modulus (tool steel substrate)

Sample No.	N at. %	Mean Hardness(GPa)	Elastic Modulus(GPa)
1	0	15.2	166.3
2	25.5	30.4	332.5
3	33.1	46.09	383.6
4	33.4	49.34	307.2
5	33.7	48.23	385.4
6	37.6	48.7	393.6

로 사료된다. 질소농도에 따라 약간의 평균경도와 탄성계수의 차이가 나타나지만 질소농도가 30% 이상일 때 평균경도는 46 GPa 이상, 탄성계수는 300 GPa 이상으로 나타났다.

박막 형태의 질화탄소막은 낮은 마모저항(low wear resistance)과 낮은 마찰계수(low frictional coefficient)를 가지며 다이아몬드와 유사한 경도를 나타내기 때문에 공구강의 박막 하드코팅에 적용할 수 있다. 그러나 일반적인 스퍼터링 시스템으로 질화탄소막을 증착할 경우 증착되는 동안 약 500 °C의 증착온도가 발생하고[5, 6], 이중 타겟 스퍼터링 시스템을 사용하여도 약 350°C의 증착온도가 발생한다. 이로 인해 증착되는 동안 상당량의 질소가 막으로부터 공구강 속으로 확산되어 들어가고, 탄소는 공구강으로부터 막으로 확산되어 들어간다. 그러므로 계면에서 결합을 차단(breaks up)하게 되어 낮은 접착력이 나타나게 된다[9]. 다이아몬드와 마찬가지로 TiN 또는 TiCN을 중간층으로 형성하여 벌크와 코팅물질 사이에 좋은 접착력을 제공할 수 있으나 이 중간층의 적용은 제조원가를 높이고, 공정도 복잡하게 된다. 본 연구에서는 중간층이 없이 공구강과 질화탄소막의 좋은 접착력을 얻기 위하여 공구강을 탄화(carburising) 또는 질화(nitriding)처리한 후 질화탄소막을 형성하였다. 공구강은 AISI H13과 AISI/SAE8620을 기판으로 사용하였다.

먼저 시료 표면의 거칠기를 제거하기 위해 연마기를 사용하여 기계적으로 약 1~3 μm 연마하였다. 그 후 탄화처리는 925°C에서 90분간 질소분위기에서, 질화처리는 870°C에서 60분간 CH<sub>4</sub> 분위기에서 수행하였다.

표 3은 질화탄소막을 공구강 중 탄소강의 표면에 형성시킨 후 Indentec 8150BK 로크웰 인덴터를

표 3. 탄소강의 로크웰 인덴터 값.

Table 3. Rockwell indentation evaluation of carbon steel.

탄소강의 조건	기판 연마(μm)	막두께(μm)	로크웰값
질화/탄화 전 (AISI H13)	1	1.1	HF5
질화(AISI H13)	1	1.1	HF3
탄화(AISI/SAE8620)	1	1.1	HF4
질화(AISI H13)	3	1.1	HF3
탄화(AISI/SAE8620)	3	1.1	HF5

이용하여 탄소강과 질화탄소막의 접착력을 시험한 결과이다. 탄소강 표면을 질화나 탄화시키는 공정을 거치지 않고 질화탄소막을 형성시킨 경우 로크웰 값이 HF6으로 비교적 나쁜 접착력을 보인 반면, 탄소강 표면을 질화처리한 후 질화탄소막을 형성시킨 경우 표면거칠기가 1 μm인 때 로크웰 값이 HF3으로 가장 접착력이 우수하였다. 탄화처리나 질화처리에 의해 접착력이 향상되는 이유는 탄화처리나 질화처리를 통해 확산장벽(diffusion barrier)이 형성되어 질화탄소막으로부터 공구강 속으로 질소가 확산되거나, 공구강으로부터 질화탄소막으로 탄소가 확산되어 들어가는 것을 막을 수 있기 때문이다. 즉 질화처리를 통해 공구강의 표면에 Fe<sub>3</sub>N이 형성되고, 탄화처리를 통해 Fe<sub>3</sub>C가 각각 형성된다[12]. 그러나 탄화처리 시에는 높은 탄소량 때문에 결정립 경계에 저융점(proeutectoid) Fe<sub>3</sub>C가 형성될 수 있고, 이는 전반적인 표면 약화나 결합을 유발할 수 있다. 이에 비해 질화처리한 경우 공구강의 표면에 안정된 Fe<sub>3</sub>N 층을 형성하여 접착력을 향상시킬 수 있다.

그림 4는 질화/탄화 전(AISI H13), 질화 후(AISI H13), 탄화 후(AISI/SAE8620) 및 탄화 후(AISI/SAE8620)의 시료를 로크웰 인덴터를 이용하여 측정된 후의 표면 상태를 알아보기 위한 사진이다. 질화/탄화 전(그림 4(a))이나 AISI/SAE8620를 3 μm 연마한 후 탄화한 경우(그림 4(d)) 낮은 접착력에 의해 인덴터 가장자리에서 연판의 벗겨짐(delamination)이 심한 반면, AISI H13을 1 μm 연마한 후 질화한 경우(그림 4(b))와 AISI/SAE8620를 1 μm 연마한 후 탄화한 경우(그림 4(c))는 높은 접착력에 의해 인덴터 가장자리에서의 벗겨짐이 심하지 않음을 알 수 있다.

그림 5는 질화탄소막의 마모특성을 나타내는 그

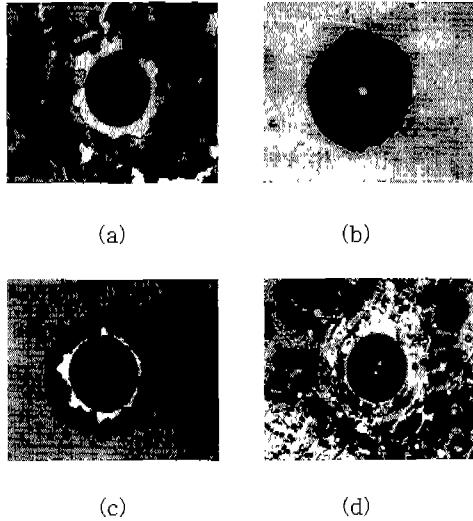


그림 4. 로크웰 인덴터 측정 사진(배율 80배); (a) 질화/탄화 전(AISI H13), (b) 질화 후(AISI H13), (c) 탄화 후(AISI/SAE 8620, 1  $\mu\text{m}$  연마) 및 (d) 탄화 후(AISI/SAE 8620, 3  $\mu\text{m}$  연마).

Fig. 4. Photographs of Rockwell indentation; (Magnification 80x) (a) untreated sample, (b) nitrided sample(AISI H13), (c) carburised sample(AISI/SAE8620, 1  $\mu\text{m}$  polishing) and (d) carburised sample(AISI/SAE8620, 3  $\mu\text{m}$  polishing).

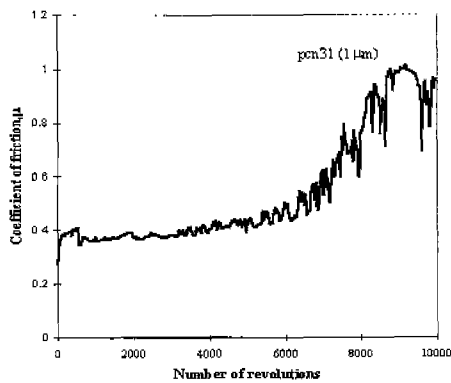


그림 5. 시료의 마모특성(기판 표면 거칠기 1  $\mu\text{m}$ ).  
Fig. 5. Wear characteristics of sample (substrate surface roughness 1  $\mu\text{m}$ ).

래프로서, 탄소강 표면을 질화처리한 후 질화탄소막을 형성하고 Implant Sciences사의 ISC-200 Tribometer를 사용하여 핀 온 디스크(pin-on-disk) 테스트를 한 결과이다. 부하 50 g, 트랙반경 7 mm, 선형속도 10 m/sec, 상대습도 31 % 및 회전수 10,000번의 조건으로 시험한 결과 회전수 6,000회까지 0.5  $\mu\text{m}$  이하의 낮은 마모율을 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기존의 방법과는 달리 타겟을 상하 2개 설치하여 탄소의 스퍼터링 시 질소와 높은 반응에너지를 제공할 수 있는 이중 타겟 스퍼터링 시스템을 구현하여 결정성 질화탄소막을 성장하고 결합상태, 경도, 접착력, 마찰계수 등 물리적, 기계적 특성을 조사하였다.

성장된 질화탄소막은 TEM을 통해 비정질영역과 결정영역이 확연히 구분되어 나타났으며, 결정립의 크기는 약 150Å에서 250Å의 분포를 이루고 있었다. 성장된 질화탄소막을 600  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리했을 때 Raman 스펙트럼 분석결과 약 700  $\text{cm}^{-1}$ 에서 out-of plane 진동밴드의 크기는 매우 작아지고 약 2,200 $^{-1}$ 에서의 C $\equiv$ N 밴드는 완전히 사라졌다. 그러므로 CN 화합물에서는 sp<sup>2</sup> 결합이 가장 안정하다는 것을 알 수 있었다.

질화탄소막을 AISI/SAE 8620 공구강 표면에 증착시킨 경우 질소농도가 30% 이상일 때 평균경도는 46 GPa 이상, 탄성계수는 300 GPa 이상으로 나타났다. 질화탄소막을 공구강 중 탄소강의 표면에 형성시킨 후 탄소강과 질화탄소막의 접착력 시험을 한 결과 탄소강 표면을 질화나 탄화시키는 공정을 거치지 않고 질화탄소막을 형성시킨 경우 로크웰 값이 HF6로 비교적 나쁜 접착력을 보인 반면, 탄화처리나 질화처리에 의해 Fe<sub>3</sub>N나 Fe<sub>3</sub>C 등의 확산장벽 형성에 의해 로크웰 값이 HF3에서 HF4로 접착력을 향상되었다. 탄소강 표면을 질화처리한 후 질화탄소막을 형성시킨 경우 표면거칠기가 1  $\mu\text{m}$ 인 때 로크웰 값이 HF3으로 가장 접착력이 우수하였다.

부하 50 g, 트랙반경 7 mm, 선형속도 10 m/sec, 상대습도 31 % 및 회전수 10,000번의 조건에서 핀 온 디스크 테스트를 한 결과, 회전수 6,000회까지 0.5  $\mu\text{m}$  이하의 낮은 마모율을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 2000년도 경남대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids," *Science*, Vol. 245, p. 841, 1989.
- [2] M. Cohen, "Predicting useful materials", *Science*, Vol. 261, p. 307, 1993.
- [3] S. Matsumoto, K. K. Chattopadhyay, M. Mieno, and T. Ando, "An attempt to prepare carbon nitride by thermal plasma chemical vapor deposition from graphite and nitrogen," *J. Mater. Res.*, Vol. 131, No. 1, p. 1806, 1998.
- [4] K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr, and J. W. Rabalais, "Formation of C-N thin film by ion beam deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 13, No. 4, p. 2110, 1995.
- [5] W. Kulisch, M. P. Delplancke-Ogletree, J. Bulir, M. Jelinek, K. Jurek, J. Zemek, and J. Klimovic, "Characterization of magnetron sputtered carbon nitride films," *Diamond and Related Materials*, Vol 8, p. 1039, 1999.
- [6] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J-E. Sundgren, "Role of nitrogen in the formation of hard and elastic  $CN_x$  thin films by reactive magnetron sputtering," *Phys. Rev.*, Vol. 59, No. 7, p. 5162, 1999.
- [7] 김종일, 배선기, "결정질 질화탄소 박막의 합성과 그 특성 해석", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 14, No. 10, p. 835, 2001.
- [8] 홍병유, "탄소의 원료로 일산화탄소를 사용한 다이아몬드 박막성장 관찰에 대한 분광 Ellipsometry의 응용," *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, No. 5, p. 371, 1998.
- [9] 김종탁, "플라즈마 화학 기상 증착법으로 제작된 Diamond-Like Carbon 박막의 특성," *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, No. 6, p. 465, 1998.
- [10] 이성필, S. Chowdhury, "페닝 소스 스퍼터링 장치를 이용한 질화탄소막의 성장 및 물리적 특성", *센서학회지*, 9권, 3호, p. 96, 2000.
- [11] R. O. Dillon, J. A. Woollam, and V. Kathanant, "Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films", *Phys. Rev. B*, Vol. 29, No. 6, p. 3482, 1984.
- [12] ASM Handbook, Alloy Phase Diagram, Vol. 3, ASM, Materials Park, OH, 1992.