

DC magnetron sputtering 법으로 제조된 Ti-Si-N 코팅막의 내산화성에 관한 연구

최준보, 류정민, 조 건, 김광호, 이미혜*

부산대학교 재료공학부
*기술신용보증기금 기술평가센터

High-temperature oxidation resistance of Ti-Si-N coating layers prepared by DC magnetron sputtering method

J. B. Choi, J. M. Yoo, K. Cho, K. H. Kim, M. H. Lee*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University
Busan 609-735, Korea

*Technology Appraisal Center, Korea Technology Credit Guarantee Fund Busan 600-777

Abstract

Ti-Si-N coating layers were codeposited on silicon wafer substrates by a DC reactive magnetron sputtering technique using separate titanium and silicon targets in N_2/Ar gas mixtures. The oxidation behavior of Ti-Si-N coating layers containing 4.0 at.%, 10.0 at.%, and 27.3 at.% Si was investigated at temperatures ranging from 600 to 950 °C. The coating layers containing 4.0 at.% Si became fast oxidized from 600 °C while the coating layers containing 10.0 at.% Si had oxidation resistance up to 800 °C. It was concluded that an increase in Si content to a level of 10.0 at.% led to the formation of finer TiN grains and a uniformly distributed amorphous Si_3N_4 phase along grain boundaries, which acted as efficient diffusion barriers against oxidation. However, the coating layers containing 27.3 at.% Si showed relatively low oxidation resistance compared with those containing 10.0 at.% Si. This phenomenon would be explained by the existence of free Si which was not nitrified in the coating layers containing 27.3 at.% Si.

Keywords : Ti-Si-N coating layers, DC magnetron sputtering, Oxidation resistance

1. 서 론

현대산업기술이 급속히 발달함에 따라 각종 공구 및 금형, 기계부품들의 수명 및 성능 또한 발전하였다. 대부분의 경우 강재, 초경공구 및 금형 등의 성능을 향상시키기 위해 기계코팅막을 공구에 입혀서 사용하고 있다. 대표적으로 TiN 코팅막은 고경도,

고인성, 저마찰계수 및 뛰어난 화학적 안정성으로 인해 많은 공구에 적용되어 사용되어져 왔다.¹⁾ 그러나 TiN 코팅막의 경우 가공 시 발생하는 고온(500 °C 이상) 하에서 쉽게 산화되어 물성이 급격히 떨어지는 단점을 가지고 있다.^{2,3)} 이러한 문제점들을 해결하기 위해 다성분계 기계코팅막에 대한 연구가 활발히 진행되었고 요즘에는 TiN에 비해 내산화성 및

경도, 인성 등이 향상된 Ti-Al-N 코팅막이 상용화되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 현재 국내외적으로 Ti-Si-N 코팅막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Ti-Si-N 코팅막은 비정질상의 Si_3N_4 매트릭스에 나노 크기의 TiN 입자가 분산되어 있는 나노복합체 (nanocomposite) 구조를 가진다고 보고되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 이로 인해 40GPa 이상의 고경도를 가지고 내산화성도 우수하다고 알려져 있다.⁹⁾ 보통 플라즈마 화학증착법으로 합성된 Ti-Si-N 코팅막의 경우 700°C까지 코팅막의 산화가 일어나지 않는다고 보고되고 있다.^{10,11)} 또한 많은 연구자들이 다양한 방법으로 합성된 Ti-Si-N 코팅막에 대한 내산화성 연구를 행하였다.¹²⁻¹⁵⁾ 그러나 Si 함량변화에 따른 Ti-Si-N 코팅막의 내산화성 변화 및 향상에 관한 체계적인 연구는 부족한 실정이다.

이번 연구에서는 DC magnetron sputtering 방법으로 증착된 Ti-Si-N 코팅막을 Si 함량별, 온도별로 산화 시킨 후 미세구조의 변화, 산화층의 두께 변화 등을 관측하여 Si 및 미세구조가 Ti-Si-N 코팅막의 산화거동에서 어떤 역할을 하는지 체계적으로 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 Ti-Si-N 코팅막의 증착

Ti-Si-N 코팅막은 실리콘 웨이퍼 위에 분리된 Ti와 Si 타겟을 이용하여 Ar/ N_2 혼합기체를 사용하여 DC magnetron sputtering 방법으로 증착되었다. 증착 장비는 Fig. 1에 나타내었다. Ar과 N_2 가스는 순도 99.99%인 것을 사용하였고, 코팅 시스템은 Si 및 Ti 타겟을 분리시켜 막의 Ti/Si 비의 조절이 용이하게 했고, 챔버 외벽에 마그네트를 설치하여 증착 영역을 조절하였다. 50mm×50mm×7mm 크기의 기판은 증착 전에 아세톤과 알코올을 이용하여 초음파 세척한 후에 진공 챔버 내에 설치하였다. 증착 전의 기본 진공도는 7×10^{-4} Pa 이하가 되게 펌핑하였고, 작업압력은 4.7×10^{-1} Pa로 유지하였다. 코팅

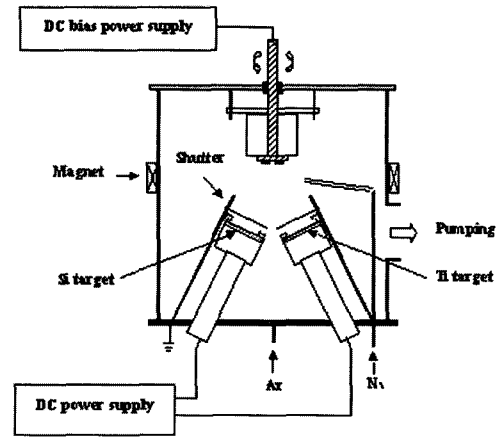


Fig. 1 Schematic of DC magnetron sputtering system for Ti-Si-N coatings.

막 내의 Si 함량은 Si 타겟에 인가되는 전류의 양으로 조절하였다. 모든 코팅막의 증착 시 바이어스 전압은 -25V, 증착 시간은 2시간, 증착 온도는 200°C로 유지하고, 타겟과 기판과의 거리도 150mm로 고정하였다. 이렇게 증착된 코팅막은 Si 함량에 따라 1.5~3 μm 정도의 두께를 가졌다.

증착된 코팅막의 결정구조는 Cu K α 선 (25kV, 30mA)을 이용한 X-ray 회절분석기 (Rigaku, D/Max-2400 diffractometer)를 사용하여 분석하였으며, 코팅막의 두께는 스타일러스 (α -STEP)로 측정하였다. 또한 증착된 코팅막 내의 Si의 함량은 Electron probe micro-analyzer (EPMA)로 측정하였으며, 코팅막 내의 Si 결합특성은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 알아보았다.

2.2 Ti-Si-N 코팅막의 산화

증착된 Ti-Si-N 코팅막의 고온 내산화성을 알아보기 위하여 알루미늄나 보트 위에 시편을 놓고 박스로 (box furnace)에서 실험을 하였다. 알루미늄나 보트와 시편의 접촉 면적을 최소화 하기 위해 알루미늄나 플레이트를 이용하여 알루미늄나 보트 위에 그물모양의 시편 홀더를 만들어 시편을 세워서 실험을 행하였다. 이렇게 준비된 시편을 600°C부터 950°C

사이의 온도에서 열처리 하였다. 시편을 대기 분위기 중에서 5°C/min의 속도로 가열하여 일정 온도에 도달시킨 후 유지시간을 두어서 산화 시킨 후 서서히 냉각하였다. 각 코팅막의 산화시간은 Si 4.0 at.%의 경우는 150분, Si 10.0 at.%와 Si 27.3 at.% 경우는 300분으로 고정하였다. X-선 회절분석법을 통하여 열처리한 후의 코팅막의 결정 배향성 및 산화층의 생성여부를 판단하고, 주사전자현미경 (Scanning electron microscope)을 이용하여 산화층의 두께와 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Si 함량에 따른 3가지 Ti-Si-N 코팅막을 여러 온도에서 산화 시킨 후 측정된 X-선 회절패턴을 나타내고 있다. Fig. 2(a)는 Si 함량이 4.0 at.%인 코팅막을 각각 As-deposited, 600°C, 700°C, 그리고 800°C에서 산화 시킨 후 각 시편의 XRD 결과를 나타낸 것이다. As-deposited Ti-Si-N 코팅막의 경우는 PVD 방법으로 증착한 Ti-Si-N 코팅막에서 관찰되는 강한 TiN (111) 우선배향성이 나타남을 알 수 있다. 그리고 TiN (200), (311), (222)의 피크도 관찰되었다. 하지만 산화온도가 증가함에 따라 TiN (111) 우선 배향성이 감소함을 알 수 있다. 이는 산화가 진행됨에 따라 질화층의 두께가 감소되기 때문이라고 생각된다. 산화온도가 700°C에 이르면 TiO₂ (110), (101), (111), (211) 피크가 생성되는 것이 보이고 다른 TiN 피크들의 강도는 감소하고, 800°C가 되면 TiN (111) 피크는 상당히 많이 줄어들고 TiO₂ 피크들이 성장함을 알 수 있다. Fig. 2(b)와 (c)는 Si 10.0 at.%, Si 27.3 at.% Ti-Si-N 코팅막의 열처리 후 XRD 결과이다. Fig. 2(b)의 경우 700°C까지는 특별한 피크의 변화가 없었지만 800°C 이후에서 TiO₂의 피크가 낮은 intensity를 가지면서 나타나기 시작한다. 온도가 900°C 이상이 되면 TiO₂ 피크는 더욱 증가하고 TiN 피크는 계속 감소함을 알 수 있다. Fig. 2(c)에서는 온도가 증가해도 TiN 및

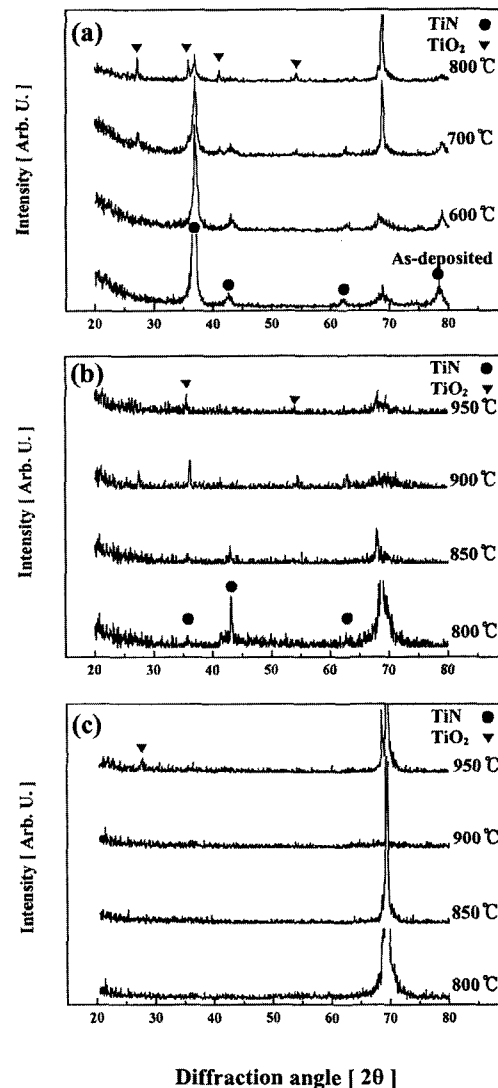


Fig. 2 XRD patterns of Ti-Si-N coating layers containing (a) 4.0 at.%, (b) 10.0 at.%, and (c) 27.3 at.% Si, oxidized at various temperatures.

TiO₂ 입자의 결정성의 변화가 관측되지 않는다는 걸 확인할 수 있다. 따라서 코팅막 내의 Si 함량이 증가할수록 나타나는 TiO₂ 피크의 intensity는 줄어들어서 산화에 대한 저항성이 증가하는 것처럼 보인다.

Si 4.0 at.% 코팅막을 600°C부터 800°C까지의 온도에서 산화 시킨 후 미세구조의 변화 및 산화층 두께 변화를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3

(a)는 600°C에서 150분 산화 시킨 후 단면을 관찰한 사진이다. Si 4.0 at.% 시편의 경우 600°C부터 산화층이 형성된다는 것을 알 수 있다. 단면의 미세구조를 보면 TiN grain이 증착시 다배향성으로 성장하지 못하고 여전히 주상형의 구조를 가짐을 알 수 있다. 온도가 700°C로 증가하면 산화층의 두께가 증가함을 알 수 있다(Fig. 3 (b)). Fig. 3 (c)에서 보면 온도가 800°C까지 증가하면 산화층이 두꺼워질 뿐만 아니라 산화층이 질화층으로부터 박리 되는 것을 관찰할 수 있다. 하지만 700°C 및 800°C 산화 시킨 경우에는 미세구조가 주상형으로 남아있다는 사실을 명확히 관찰할 수 없었다.

Fig. 4는 Si 10.0 at.% 코팅막을 열처리 한 후의

SEM 사진이다. 이 코팅막의 경우 700°C에서 300분 동안 열처리한 후에도(Fig. 4 (a)) 표면쪽에 산화층이 거의 형성되지 않는다. 800°C의 경우(Fig. 4 (b))도 700°C와 비슷한 경향을 보인다. 하지만 산화온도가 900°C에 이르면 산화층은 800°C 시편에 비해서 크게 증가함을 알 수 있다(Fig. 4 (c)). 따라서 Si 10.0 at.%의 경우에 800°C에서 산화에 안정하다는 것을 알 수 있다.

그리고 Fig. 3과 Fig. 4를 비교했을 때 산화정도가 크게 차이가 나는 것은 Ti-Si-N 코팅막의 Si 함량에 따른 미세구조의 변화에 기인하는 것으로 생각된다. Ti-Si-N 코팅막은 일반적으로 비정질상의 Si_3N_4 매트릭스에 나노 크기의 TiN 입자가 분포된 나노복

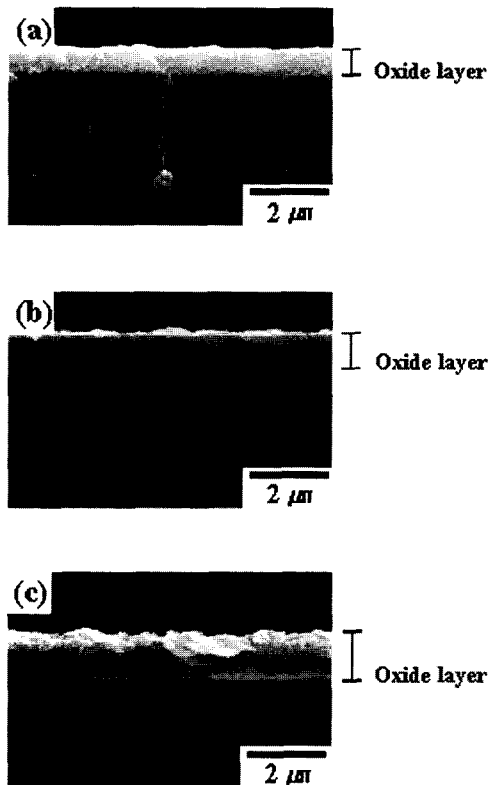


Fig. 3 Cross-sectional SEM micrographs of Ti-Si-N coating layers with 4.0 at.% Si, oxidized at various temperatures. (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C.

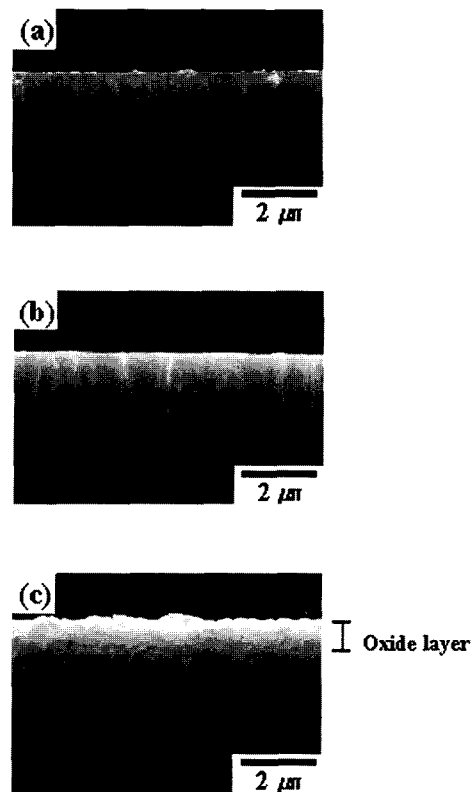


Fig. 4 Cross-sectional SEM micrographs of Ti-Si-N coating layers with 10.0 at.% Si, oxidized at various temperatures. (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C.

합체 (nanocomposite) 구조로 이루어져 있다고 보고되고 있다.^{7-9,16)} 이 구조에서 비정질상의 Si_3N_4 의 경우 효과적인 산화방지막 역할을 한다고 알려져 있는데,¹⁷⁾ 이는 비정질상의 Si_3N_4 가 강한 공유결합성 물질이기 때문이라 생각된다. 즉, Ti-Si-N 코팅막 내에서 Si원자는 N원자와 강한 공유결합을 하면서 존재한다. 따라서 Si원자가 산소를 만나 Si계 산화물을 형성할 때 자유에너지 감소가 커서 산화에 대한 구동력은 크다 하더라도 Si-N 사이의 공유결합을 끊고 산소와 반응하는 것이 어렵기 때문에 산화를 지연시키는 역할을 하게 된다.¹⁴⁾ Ti-Si-N 코팅막의 미세구조는 Si 함량이 적으면 TiN 입자의 크기가 충분히 작아지지 않고 또한 비정질상의 Si_3N_4 상의 양이 적기 때문에 TiN 입자를 충분히 둘러싸지 못한다.⁸⁾ 이로 인해 산화가 진행될 때 Si_3N_4 상이 충분한 산화방지막 역할을 하지 못하고 TiN 입자가 산소와 직접 반응함으로써 산화가 빨리 진행된다. 그리고 Ti-Si-N 코팅막 내의 Si 함량이 일정량 이상(약 10 at.%)에서는 TiN 입자의 크기도 충분히 작아지고 모양도 균일해진다. 또한 비정질상의 Si_3N_4 가 TiN 입자를 골고루 둘러싸므로⁸⁾ 외부에서 확산해오는 산소가 비정질상의 Si_3N_4 에 의해 차단당해 산화가 느리게 진행하게 된다. 이로 인해 Si 4.0 at.% 코팅막과 Si 10.0 at.% 코팅막의 내산화성이 크게 차이가 난다고 생각된다.

Si 27.3 at.% 코팅막을 각각 온도별로 산화 시킨 후의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 (a)를 보면 700°C에서 산화 시켰을 때 표면쪽에 비정질상의 산화층이 형성된 것이 관측되었다. 그리고 온도가 증가함에 따라(Fig. 5 (b), (c)) 산화층의 두께가 증가한다. Fig. 4와 비교했을 때 산화층의 두께가 더 크다는 것을 알 수 있다. 일반적으로는 Ti-Si-N 코팅막 내에서 Si 함량이 증가하면 내산화성이 증가한다고 보고되고 있다.^{10,12,16)} 하지만 본 실험에서는 그런 경향과 반대의 경향성을 나타내고 있다.

Si 27.3 at.% 코팅막의 산화가 더 크게 되는 이유를 알아보기 위하여 증착된 Ti-Si-N 코팅막 내에 존

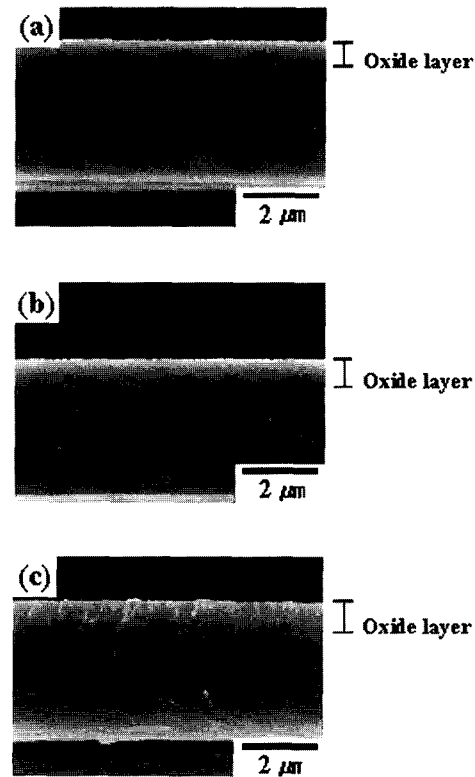


Fig. 5 Cross-sectional SEM micrographs of Ti-Si-N coating layers with 27.3 at.% Si, oxidized at various temperatures. (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C.

재하는 원소들의 결합 상태를 XPS를 통해 알아보았다. Fig. 6은 Si 함량에 따른 Si의 결합상태를 나타낸 XPS 결과이다. Fig. 6에서 보면 Si 함량이 19 at.% 이상 증가하게 되면 코팅막 내의 Si는 비정질상의 Si_3N_4 뿐만 아니라 질화되지 않은 free Si 상태로도 존재한다는 것을 알 수 있다. 이는 증착 시 Si 소스의 양은 증가하는데 비해 질소량이 상대적으로 부족하여 Si가 충분히 질화 되지 않기 때문이라 생각된다. 이렇게 코팅막 내에 존재하는 free Si는 높은 온도에서 산화반응이 진행될 때 일반적인 Ti-Si-N 코팅막의 산화거동과는 다른 역할을 할 것이라 생각할 수 있다. 즉, 일반적인 경우 비정질상의 Si_3N_4 가 산소의 확산방지막 역할을 하여 TiN 입자가 TiO_2 로 산화하는 걸 방지하여 Si 함량이 증가함에 따라 내산

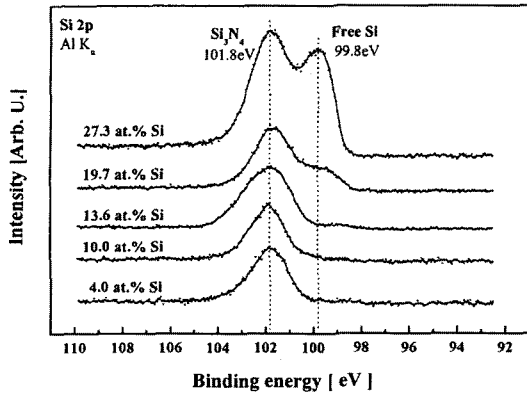


Fig. 6 XPS spectra of Si 2p of Ti-Si-N coating layers with various Si contents.

화성이 증가한다. 그러나 코팅막 내에 free Si가 존재할 경우에는 free Si가 Ti-Al-N에서 Al 원자처럼¹⁷⁾ free Si가 표면쪽으로 확산되어 나와 쉽게 산소와 반응하여 표면쪽에 SiO_x의 산화물을 형성할 것으로 생각된다. 즉, 비정질상의 Si₃N₄가 확산방지막 역할을 하는 것보다 free Si의 확산이 코팅막의 산화과정에서 지배적인 것이다. 그렇기 때문에 본 실험의 경우 Si 함량이 증가함에도 불구하고 오히려 형성되는 산화층의 두께가 커진다고 할 수 있다. 앞의 Fig. 2에서의 TiO₂ 피크 intensity 변화 및 TiN의 결정성 변화 관측으로만 Si 함량이 증가할수록 Ti-Si-N 코팅막의 내산화성이 증가하는 것처럼 보인다고 했다. 그러나 SEM 및 XPS 관찰 결과, TiO₂의 XRD 피크 관찰만으로는 코팅막의 내산화성의 증가여부를 판별하기는 어렵다는 것을 알 수 있다. 앞으로 free Si가 Ti-Si-N 코팅막의 산화에 미치는 영향에 대한 체계적 연구가 더 필요하다.

Fig. 7은 Si 함량이 다른 세 코팅막의 온도 변화에 따른 산화층 두께 변화를 보여준다. Si 4.0 at.% 코팅막의 경우는 다른 Si 함량의 코팅막에 비해 산화층의 두께가 훨씬 두껍다는 것을 알 수 있다. Si 10.0 at.% 코팅막은 전 온도범위에서 가장 작은 산화층 두께를 가지는데 이는 앞에서 언급한 바와 같이 Si 함량에 따라 변하는 Ti-Si-N 코팅막의 미세구조와

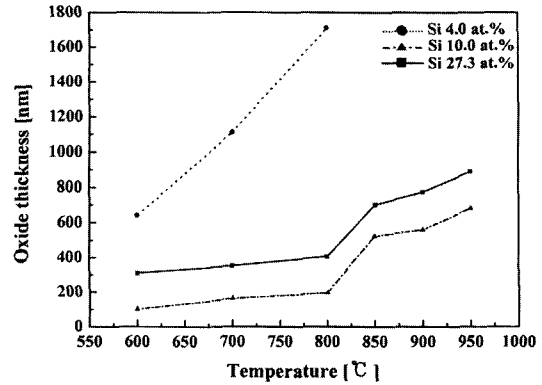


Fig. 7 Oxide layer thickness as a function of oxidation temperature for Ti-Si-N coating layers with 4.0 at.%, 10.0 at.%, and 27.3 at.% Si.

깊은 연관성이 있는 것으로 생각된다. 그리고 Si 10.0 at.% 시편과 Si 27.3 at.% 시편의 경우는 그래프의 기울기는 거의 동일하지만 Si 27.3 at.% 코팅막의 경우가 실험한 모든 온도에서 산화 시 Si 10.0 at.% 코팅막보다 내산화성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 free Si와 Si₃N₄가 산화 시에 다른 속도를 가지기 때문에 나타난 결과라 생각된다. 그 이유는 결합을 하지 않은 Si원자가 확산하여 산소와 만나 산화 반응을 일으키는 것이 강한 공유결합을 끊고 산소와 만나 반응을 진행시키는 경우보다 빠르게 산화할 것이기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 DC magnetron sputtering 방법으로 Si 웨이퍼 기판 위에 증착된 각기 다른 세 가지 Si 함량을 가지는 Ti-Si-N 코팅막을 600°C에서 950°C 사이의 온도에서 산화 시킨 후 각 코팅막의 내산화성을 비교하였다.

1) Si 4.0 at.% 코팅막은 600°C까지 내산화성을 가진다. 하지만 600°C 이후에서 산화가 급격하게 진행되었다. 그리고 온도가 800°C까지 이르면 산화층과 질화층의 박리현상이 일어난다. 이는 TiN 입자크기도 클 뿐만 아니라 주상형으로 남아있고, 또한 비

정질상의 Si_3N_4 가 TiN 입자를 완전히 둘러싸지 못하여 산화방지막 역할을 효과적으로 할 수 없었기 때문이다.

2) Si 함량이 10.0 at.%까지 증가하였을 때 내산화성은 크게 증가하였다. 이 코팅막은 800°C에서도 산화가 크게 진행하지 않았다. 우수한 내산화성을 보인 이유는 TiN 입자가 균일한 모양으로 작아지고, TiN 입자를 비정질상의 Si_3N_4 가 골고루 둘러싸므로써 효과적인 산화방지막 역할을 했기 때문이다.

3) Si 함량이 27.3 at.%로 증가하면 오히려 내산화성은 감소하는 경향을 보였다. 이는 XPS 분석결과에서 코팅막에 존재하고 있는 질화되지 않은 free Si 와 관련이 되는 것으로 생각된다

후 기

본 연구는 1999년도 한국과학재단 (No 1999-2-30100-013-3)의 지원과 국가지정연구 (NRL) 사업을 통하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Cselle and A. Barimani : Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712
2. M. Wittmer, J. Noser and H. Melchior : J. Appl. Phys., 52(11) (1981) 6659
3. J. W. He, C. D. Bai, K. W. Xu and N. S. Hu : Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995) 387
4. D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hakansson and J. E. Sundgren : J. Appl. Phys., 67(3) (1990) 1542
5. W. D. Munz : J. Vac. Sci. Technol., A4(6) (1986) 2717
6. O. Knotek, M. Bohmer and T. Leyendecker : J. Vac. Sci. Technol., A4(6) (1986) 2695
7. S. Veprek and S. Reiprich : Thin Solid Films, 268 (1995) 64
8. J. Patscheider, T. Zehnder and M. Diserens : Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 201
9. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J. P. Riviere, A. Cavaleiro and E. Alves : Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 307
10. G. Llauro, F. Goubilleau, F. Sibieude and R. Hillel : Thin Solid Films 315 (1998) 336
11. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi and J. Dian : Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 394
12. F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M. F. da Silva and J. C. Soares : J. Mat. Proc. Technol., 92-93 (1999) 169
13. T. Kacsich and M. A. Nicolet : Thin Solid Films, 349 (1999) 1
14. K. H. Kim and B. H. Park : Chemical Vapor Deposition, 5(6) (1999) 275
15. T. Kacsich, S. M. Gasser, C. Garland and M. A. Nicolet : Surf. Coat. Technol., 124 (2000) 162
16. M. Diserens, J. Patscheider and F. Levy : Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 158
17. A. Joshi and H. S. Hu : Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 409

received day : 2002. 9.14

accepted day : 2002.11. 4