



## 하이브리드 코팅시스템에 의한 Cr-Si-O-N 코팅막 합성 및 기계적 성질

이정두<sup>a</sup>, 왕치민<sup>b</sup>, 김광호<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>부산대학교 재료공학과, <sup>b</sup>부산대학교 하이브리드 소재 솔루션 국가핵심연구센터

### Syntheses and Mechanical Properties of Quaternary Cr-Si-O-N Coatings by Hybrid Coating System

Jeong Doo Lee<sup>a</sup>, Qi Min Wang<sup>b</sup>, Kwang Ho Kim<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>b</sup>National Core Research Center for Hybrid Materials Solution, Busan National University, Busan 609-735, Korea

(Received September 9, 2010 ; revised October 21, 2010 ; accepted October 30, 2010)

#### Abstract

In the present work, the influence of oxide on the Cr-Si-N coatings was investigated for the Cr-Si-O-N coatings on AISI 304 and Si wafer deposited by hybrid system, which combines the DC magnetron sputtering technique and arc ion plating (AIP) using Cr and Si target in an Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gaseous mixture. As the O content in the Cr-Si-N coatings increased, the diffraction patterns of the Cr-Si-O-N coatings showed CrN and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases. However, as the O content increased to 28.8 at.%, diffraction peak of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was disappeared in the Cr-Si-O-N coating. The d<sub>200</sub> value was decreased with increasing of O content. The average grain size increased from about 40 nm to 65 nm as the O content increased. The maximum micro-hardness of the Cr-Si-O-N coating was obtained 4507 Hk at the O content of 24.8 at.%. The average friction coefficient of the Cr-Si-O-N coatings was gradually decreased by increasing the O content and the average friction coefficient decreased from 0.37 to 0.25 by increasing the O content. These results indicated that amorphous phase was increased in the Cr-Si-O-N coatings by increasing of O content.

*Keywords:* Influence of oxide, Cr-Si-O-N, Hybrid system, Micro-hardness, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Average friction coefficient, Amorphous

## 1. 서 론

CrN 박막은 뛰어난 내마모성과 내부식성, 내산화성에 의해 공구 및 장치의 수명향상을 위한 보호막으로 사용되고 있다<sup>1-5)</sup>. 최근 CrN 박막보다 경도, 내산화, 내마모성이 뛰어난 3성분계 Cr-X-N박막에 대한 연구가 계속 진행되고 있다(X=Al, Si, Ti, C, Mo 등)<sup>6-12)</sup>. Cr-Si-N 박막은 CrN 박막보다 기계적 성질이 뛰어나고 특히 높은 경도 값을 가진다. 이는 (Cr,Si)N 결정질과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 비정질로 구성된 나노복합체 구조에서 기인한 것으로 보고되고 있다. Cr-

Si-N 박막에서 Si 함량이 증가하면 박막의 평균 마찰계수 값이 작아지는데 이는 대기중위 수분과 산소가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 화학적으로 반응하여 자기윤활막 역할을 하는 SiO<sub>2</sub>, Si(OH)<sub>2</sub> 등의 화합물이 형성되기 때문이다.

최근 산소를 첨가한 박막이 많이 연구되고 있고 TiN 박막에 산소가 첨가되면 구조가 변하고 미세 경도 값이 증가한다.<sup>13)</sup> 그리고 CrN 박막에 산소가 첨가되면 치밀하고 안정한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 형성되고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온 내산화성과 뛰어난 기계적 성질을 가지는 것으로 보고되고 있다. 또한 산소가 첨가된 CrN 박막은 기존의 CrN 박막보다 높은 경도와 낮은 마찰계수를 가지는 것으로 보고되고 있다.<sup>14-16)</sup>

\*Corresponding author. E-mail : kwhokim@pusan.ac.kr

본 논문에서는 4성분계 Cr-Si-O-N 박막을 아크 이온 플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid Coating System)을 사용하여 합성하였다. Cr-Si-O-N 박막은 AISI 304 기판과 Si 웨이퍼에 증착시키고 산소 첨가에 따른 Cr-Si-O-N 박막의 미세 구조 변화와 기계적 특성의 변화를 체계적으로 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 박막의 제조

본 논문에서는 4성분계 Cr-Si-O-N 박막을 아크 이온 플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid Coating System)을 사용하여 AISI 304와 실리콘 웨이퍼 위에 증착하였다. Cr-Si-O-N 박막의 증착을 위하여 Cr (99.99%) 타겟을 장착한 arc cathode gun과 Si (99.99%) 타겟을 장착한 sputter gun을 챔버의 각 벽면에 설치하였으며 두 gun 사이에 회전이 가능한 수직 시편 지지대(holder)를 위치시켰으며 25 rpm의 속도로 회전한다. 증착 시, Ar(99.999%) 가스는 Si sputter 타겟 근처로 직접 유입하였고, O<sub>2</sub> (99.999%)와 N<sub>2</sub> (99.999%)가 혼합된 가스는 시편지지대 근처로 유입하였으며, 증착온도는 300°C로 고정하였다. 기판 표면의 불순물 제거를 위하여, 먼저 Si 웨이퍼와 경면으로 잘 연마된 SUS 304 기판을 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정하였다. 가스 분압(O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>))을 변화시키고 스퍼터와 아크 전류를 각각 1.2 A와 50 A로 고정시켰다. 본 연구의 Cr-Si-O-N 코팅막의 증착 조건을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Typical deposition condition of Cr-Si-O-N coatings by hybrid system

Base pressure	4.0 × 10 <sup>-5</sup> torr	
Working pressure	2.0 × 10 <sup>-3</sup> torr	
Working gas ratio	N <sub>2</sub> :Ar	20:50 (sccm)
	N <sub>2</sub> :Ar:O <sub>2</sub>	18:50:2 (sccm)
	N <sub>2</sub> :Ar:O <sub>2</sub>	16:50:4 (sccm)
	N <sub>2</sub> :Ar:O <sub>2</sub>	14:50:6 (sccm)
	N <sub>2</sub> :Ar:O <sub>2</sub>	12:50:8 (sccm)
Substrate temperature	300°C	
Arc current for Cr source	50 A	
Sputter currents for Si source	1.2A	
Deposition time	80 min	
Thickness	2.5~3.0 μm	

### 2.2 박막의 물성측정

Cr-Si-O-N 코팅막의 두께는 단차 두께 측정기(α-STEP)로 측정하였고 박막의 화학 조성비는 전자 탐침 미량 분석기(Electron Probe Micro-Analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정하였다. 코팅막의 결정성은 Cu-Kα(25 kV, 10 mA)선을 이용한 X선 회절분석법(X-ray Diffractometer, Bruker, D8 ADVANCE)으로 분석하였고 Bragg's 법칙과 Scherrer 공식을 이용하여 면간거리와 평균 결정립 크기를 계산하였다.<sup>22,23)</sup> 박막의 화학적 결합상태를 확인하기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scientifics ESCALAB250)를 이용하였다. 박막의 미세 경도는 25 g의 하중에서 Knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였으며, 내마모 시험은 SiC ball(직경 5.95 mm, 평균강도 22 GPa)을 상대재(counterpart material)로 하여 5 N의 수직하중과 0.1 m/s의 sliding speed의 조건으로, 약 25~28°C의 온도와 35~40%의 상대습도의 분위기에서 행해졌다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cr과 Si의 전류를 50 A, 1.2 A로 고정시키고 산소의 유량을 변화시키며 합성한 Cr-Si-O-N 박막내의 Cr, Si, O, N의 조성변화를 나타낸다. Cr-Si-O-N 박막내의 산소 함량은 0에서 28.8 at.%까지 증가하였으나 N의 함량은 39.9 at.%에서 13.5 at.%로 감소하였다. 반면 코팅막내의 Cr, Si 함량은 산소의 함량 증가에 상관없이 55, 3 at.%로 변화없이 일정하게 유지됨을 볼 수 있었다.

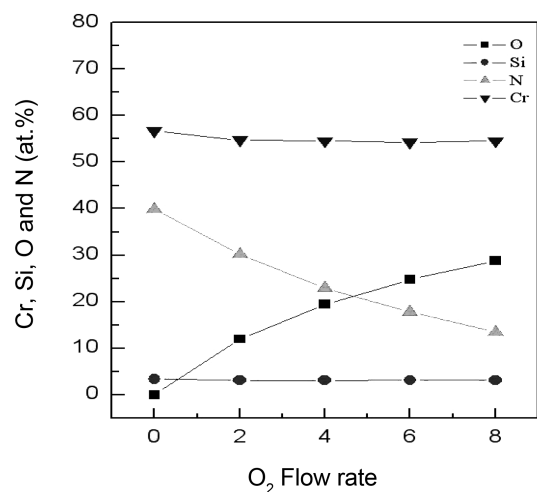


Fig. 1. Compositional changes of Cr, Si, O and N content in the coating as a function of O content at a fixed Si sputter current of 1.2 A and Cr arc current of 50 A.

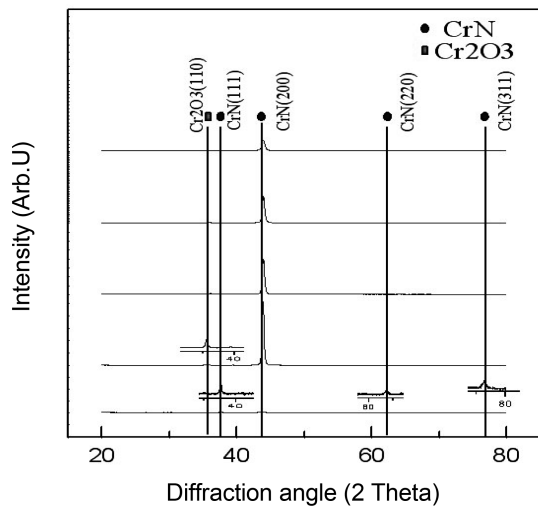


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cr-Si-O-N coating as a function of O content.

그림 2는 산소함량에 따른 Cr-Si-O-N 박막의 XRD 회절패턴을 나타낸다. Cr-Si-N 박막의 회절패턴은 (111), (200), (220)의 다배향성을 가지는 CrN 결정으로 성장했음을 알 수 있었다.<sup>17)</sup> Cr-Si-N 박막에 O 함량이 증가되면 CrN 결정이 200면으로 주 성장함을 알 수 있었으며 피크의 위치가 고각으로 이동함을 볼 수 있었다. 동시에 피크의 폭이 넓어지는 퍼짐 현상을 나타내었다. 일반적으로 XRD 피크의 퍼짐 현상은 결정입자 크기의 감소와 결정내의 불균일(non-uniform)한 잔류응력의 존재 때문에 일어난다고 알려져 있다.<sup>18-20)</sup> Cr-Si-O-N 박막에서 산소가 첨가됨에 따라 피크가 고각으로 이동하는 현상은 상대적으로 작은 크기의 산소가 질소와 치환고용 되어 나타난 현상으로 생각된다. 또한 산소가 첨가됨에 의해 rhombohedral 구조의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 생성됨을 알 수 있었고 산소함량 증가함에 따라 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정 피크가 감소하고 28.8 at.% 이상에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정 피크가 사라짐을 확인할 수 있었다. 그리고 Cr, Cr<sub>2</sub>N, CrSi<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 다른 회절 피크는 관찰되지 않았다.<sup>18-20)</sup>

그림 3은 산소함량에 따른 CrN(200)면의 d<sub>200</sub> 값을 나타낸다. Cr-Si-N 박막에 산소가 첨가되면 d<sub>200</sub> 값은 감소하고 산소함량 24.8 at.%일 때 가장 작은 d<sub>200</sub> 값을 나타낸다. 이는 산소가 첨가되면 상대적으로 작은 산소 원자가 질소 원자와 치환 고용이 일어나 d<sub>200</sub> 값이 감소한다. Cr-Si-O-N 박막에서 산소의 고용 한계는 대략 24.8 at.%이고 그 이상의 산소가 첨가되더라도 더 이상 감소하지 않는다. 이것은 결정립이 나노 크기로 감소할 때의 격자상수의 감소와 관련 있다.<sup>21)</sup>

그림 4는 Cr-Si-O-N 박막의 평균 결정립 크기를

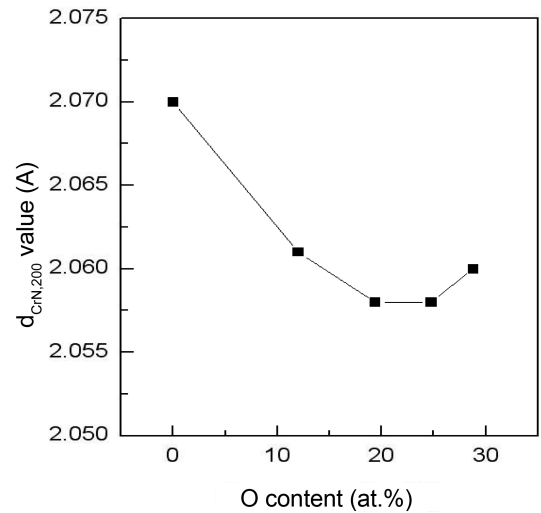


Fig. 3. Interplaner distance of (200) crystal plane as a function of O content.

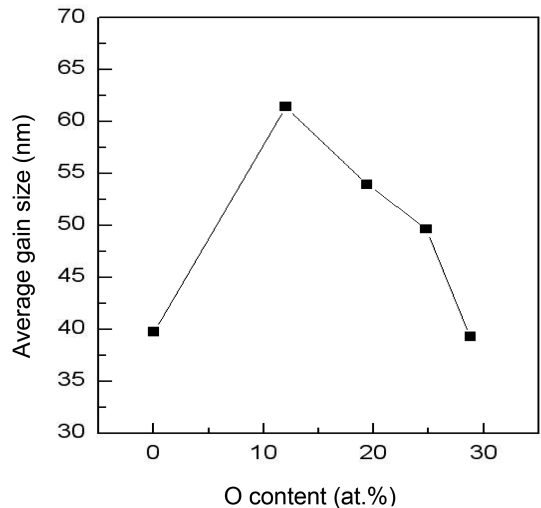


Fig. 4. The average grain size of Cr-Si-O-N coatings as a function of O content.

나타내고 Bragg's 법칙과 Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다.<sup>22,23)</sup> 산소가 증가할수록 평균 결정립 크기는 40 nm에서 65 nm로 증가하였고 산소함량 12.0 at.%에서 가장 좋은 결정성을 보였다. 하지만 산소함량 12.0 at.% 이상에서는 평균 결정립 크기가 65~42 nm로 다시 감소하였다. 이는 Cr-Si-O-N 박막에서 산소의 함량이 증가 할수록 비정질상의 양이 증가하여 결정 사이에 비정질이 파고들어 결정립의 분리가 일어나는 것과 관련 있다.<sup>24)</sup>

그림 5는 Cr-Si-O(28.8 at.%)N 박막의 Si2p, O1s의 결합에너지를 나타낸다. 그림 5(a)는 Si2p의 결합에너지로써 101.8 eV의 값을 나타내고 이것은 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 일치한다.<sup>25)</sup> 그리고 100.3 eV를 나타내는 다른 피크는 SiNx상의 결합에너지와 일치한다.<sup>26)</sup> 이 결과는 Cr-Si-O(28.8 at.%)N 박막에서

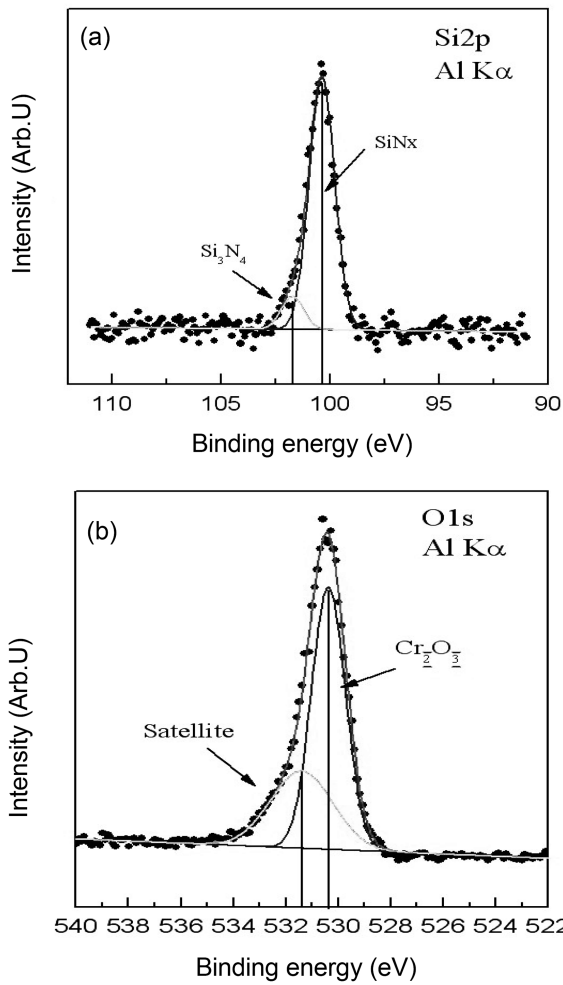


Fig. 5. XPS spectra near the binding energies (a) O1s and (b) Si2p for Cr-Si-O(28.8 at.%) coating.

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiNx 상은 비정질 상태로 존재함을 나타낸다. 그림 5(b)는 O1s의 결합에너지를 보여주고 530.3 eV와 531.5 eV를 나타내는데 이것은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상과 Cr의 위상선과 일치한다.<sup>27,28)</sup> 이 결과는 Cr-Si-O-N 박막내의 산소함량이 24.8 at.% 이상 증가하면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 결정상에서 비정질상으로 변함을 의미한다.

그림 6은 산소함량의 증가에 따른 Cr-Si-O-N 박막의 미세경도를 나타낸다. Cr-Si-N 박막의 경도는 2000 HK 값을 가졌고 Cr-Si-O-N 박막내의 산소함량을 19.4 at.%까지 증가시켰을 때 가장 높은 4507 HK 값을 가졌다. 그리고 산소함량이 19.4 at.% 이상 증가시키면 점차적으로 감소함을 볼 수 있었다. 산소함량 19.4 at.%에서 가장 높은 미세 경도값을 가졌고 이는 S. Veprék에 의해 설명된 입계 강화에 의해 설명될 수 있다 즉, 입계 강화는 결정과 비정질 사이의 계면의 강한 밀착에너지에 의해 발생하고 입계의 미끄러짐을 억제시킨다.<sup>29)</sup> 또한 Hall-

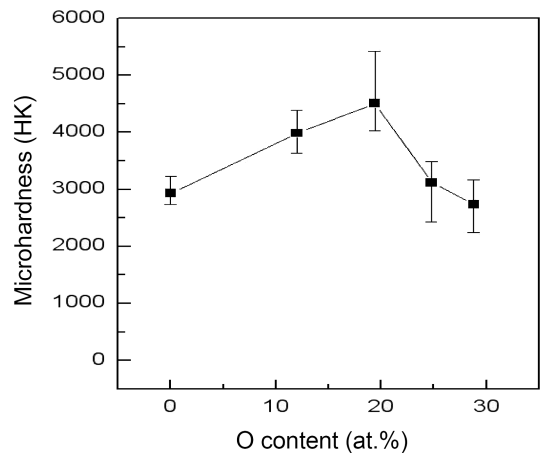


Fig. 6. Microhardness of Cr-Si-O-N coatings as a function O content.

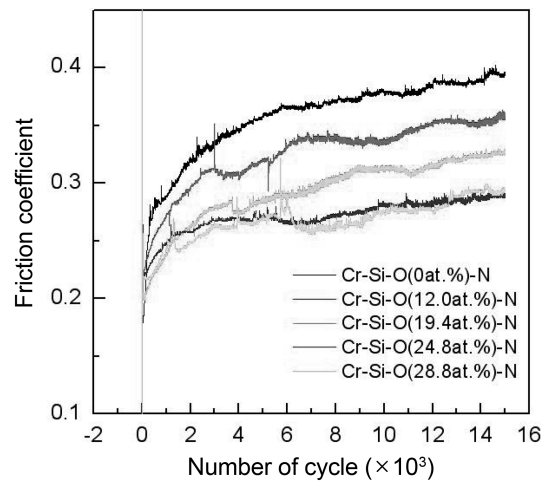


Fig. 7. Friction coefficients of Cr-Si-O-N coatings against a sic ball.

Petch 식에 의한 결정립 미세화에 의한 강화이다.<sup>30)</sup> 반면, 산소함량 19.4 at.% 이상에서 미세경도가 다시 점차적으로 감소한다. 이 결과는 박막내에 존재하는 결정보다 상대적으로 부드러운 비정질의 양이 증가로 인하여 낮아진 것으로 생각된다. 나노복합체 코팅막내의 비정질상의 부피비가 증가하면 결정질과 비정질간의 이상적인 상호작용이 상실되며, 나노 복합체의 경도는 비정질상의 특성에 더 의존적으로 바뀌게 된다.<sup>31)</sup>

그림 7은 산소함량에 따른 Cr-Si-O-N 박막의 평균 마찰계수를 나타낸다. Cr-Si-O-N 박막내의 산소함량이 증가할수록 평균 마찰계수는 0.37에서 0.25로 점차적으로 감소한다. 이 결과는 Cr-Si-O-N 박막내의 산소함량이 증가할수록 상대적으로 부드러운 비정질의 양이 증가하기 때문이라 생각된다. 그리고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 우수한 내마모성과 낮은 마찰계수 값을 가진다고 보고되고 있다.<sup>32,33)</sup>

## 4. 결 론

4성분계 Cr-Si-O-N 박막을 아크 이온 플레이팅 (AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid Coating System)을 사용하여 AISI 304와 실리콘 웨이퍼 위에 증착 하였다. 박막내의 산소함량이 박막의 미세 구조와 기계적 성질에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다. XRD와 XPS, 마모 테스트 결과 나노크기의 결정과 비정질이 나노 복합체를 형성하고, 이런 미세구조의 변화로 인하여 Cr-Si-O-N 박막의 미세경도가 2000 HK에서 4507 HK로 변화하고 평균 마찰계수 값은 점점 줄어들어 0.25의 최소값을 가진다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 국가핵심 연구센터사업(R15-2006-022-01002-0) 지원으로 수행 되었으며 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthew, Surf. Coat. Technol. 115 (1999) 222.
2. J. Creus, H. Idriss, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 183.
3. P. H. Mayrhofer, H. Willmann, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 222.
4. B. Navinsek, P. Panjan, I. Mirosev, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 182.
5. B. Navinsek, P. Panjan, Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 919.
6. D. H. Jung, J. H. Joo, Surf. Coat. Technol. 169-170 (2003) 424.
7. J. J. Nainamparampil, J. S. Zavinski, A. Koreniy-Both, Thin Solid Films 333 (1998) 88.
8. S. Ulrich, S. Sattel, Thin Solid Films 437 (2003) 164.
9. J. Vetter, E. Lugshider, S. S. Guerreiro, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1233.
10. J. Almer, M. Aasek, M. Oden, G. Hakansson, Thin Solid Films 385 (2001) 190.
11. B. Rother, H. Kappl, Surf. Coat. Technol. 96 (1997) 163.
12. S. H. Yao, Y. L. Su, Wear 212 (1997) 85.
13. Y. Wu, X. Wu, G. Li, G. Li, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 (2008) 461.
14. H. C. Barshilia, K. S. Rajam, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2925.
15. W. Y. Ho, D. H. Huang, L. T. Huang, C. H. Hsu, D. Y. Wang, Surf. Coat. Technol. 177-178 (2004) 172.
16. F. Esaka, K. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, T. Kikuchi, J. Vac. Sci. Technol., A. Vac. Surf. Films 15 (1997) 2521.
17. J. H. Park, W. S. Chung, Y. R. Cho, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 425.
18. J. W. Kim, K. H. Kim, D. B. Lee, J. J. Moore, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6702.
19. M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, Surf. Coat. Technol. 108 (1998) 241.
20. B. D. Cullity, in Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. (Addison-Wesley Massachusetts, 1978), pp.101-103, 288.
21. J. Prochazaka, P. Karvankovam, M. G. J. Veprek-Heijman, S. Veprek, Mater. Sci. Mater. A 384 (2004) 102.
22. M. H. Lee, K. H. Kim, J. Vac. Sci. Technol., A 21(4) (2003) 895.
23. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach, J. Master. Sci., 44 (2009) 2725.
24. S. H. Kim, J. K. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Films 420 (2002) 360.
25. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc., Minnesota, (1995) 238.
26. I. Biczó, V. K. Josepovits, F. Pavlyák, J. Giber, Appl. Surf. Sci., 65-66 (1993) 157.
27. P. Marcus, J. M. Grimal, Corrosion Science, 33, (1992) 805.
28. S. Agouram, F. Bodart, G. Terwagne Surf. Coat. Technology, 180-181 (2004) 164.
29. S. Veprek, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 17 (1999) 2401.
30. A. Lasalmonie, J. L. Strudel, J. Master. Sci. 21 (1986) 1837.
31. J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, Surf. Coat. Technol. 146 (2001) 201.
32. B. S. Mann, B. Prakash, Wear. 240(1-2) (2000) 223.
33. H. Liu, J. Tao, J. Xu, Z. Chen, Q. Gao, Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 28.