

## RF-PECVD법에 의한 Ti-Si-N 박막의 증착거동

이용안, 이윤복, 김광호

부산대학교 재료공학부

## Deposition Behaviors of Ti-Si-N Thin Films by RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition.

E. A. Lee, Y. B. Lee, K. H. Kim

School of material science and engineering, Pusan National University,  
Busan 609-735, Korea

### Abstract

Ti-Si-N films were deposited onto WC-Co substrate by a RF-PECVD technique. The deposition behaviors of Ti-Si-N films were investigated by varying the deposition temperature, RF power, and reaction gas ratio (Mx). Ti-Si-N films deposited at 500, 180W, and Mx 60% had a maximum hardness value of 38GPa. The microstructure of films with a maximum hardness was revealed to be a nanocomposite of TiN crystallites penetrated by amorphous silicon nitride phase by HRTEM analyses. The microstructure of maximum hardness with Si content (10 at.%) was revealed to be a nanocomposite of TiN crystallites penetrated by amorphous silicon nitride phase, but to have partly aligned structure of TiN and some inhomogeneity in distribution. and At above 10 at.% Si content, TiN crystallite became finer and more isotropic also thickness of amorphous silicon nitride phase increased at microstructure.

Keywords: RF-PECVD, TiSiN, nanocomposite

### 1. 서 론

절삭공구나 금형등의 수명향상을 위해서는 소재 표면을 코팅시켜 내마모성, 내식성, 내열성 등의 고기능성을 부여할 수 있는 박막이 필요하다. 이러한 공구피막용 박막중에서 TiN 박막은 낮은 마찰계수를 가져 초경공구 (WC-Co합금), 철강재 공구 등의 수명을 향상시키키 위한 내마모성 피막재료로써 널리

사용되어왔다.<sup>1)</sup> 그러나 실제 응용시 마찰 등에 의하여 야기되는 열에 의하여 TiN 박막이 TiO<sub>2</sub>로 산화되어 그 우수한 특성을 잃게 되므로 보호 피막으로 사용하는데 제한이 있다.<sup>2,3)</sup> 이러한 내산화성과 기계적 특성을 개선하기 위하여 TiCN, TiAlN 및 Ti를 포함하는 3원계 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4-6)</sup> 3원계 박막중에서 Ti-Si-N 박막은 Si 함유량이 10-15 at.%일때 63GPa라는 초경도값을

가지며, TiN 박막 보다 훨씬 높은 경도 및 우수한 내산화성을 갖는다고 보고되고 있다.<sup>7)</sup> 이와 같은 Ti-Si-N 박막은 비정질상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 매트릭스 (matrix) 에 미세한 TiN 결정입자가 균일하게 분산된 나노복합체의 특성을 갖고 있다.<sup>8,9)</sup>

이러한 초경 박막을 모재와의 강한 접착력, 우수한 step coverage, 막의 균일성, 높은 생산성 등의 장점을 가지고 있으며 저온증착을 할 수 있는 플라즈마 화학증착법을 사용하여 증착하였다.<sup>10)</sup> 이러한 플라즈마 화학증착공정에서 진공도, 반응가스의 분압, 기판의 온도, 플라즈마 출력 등과 같은 증착조건에 따라 박막의 미세조직이 크게 변화됨으로써 기계적, 화학적 성질 또한 크게 달라지며, 박막의 물성을 향상하기 위해서는 여러가지 증착변수에 따른 성장 거동과 미세조직의 제어가 선행되어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 RF-PECVD법에 의하여 WC-Co 합금 기판에 다양한 증착변수에 따라 Ti-Si-N 박막을 증착하였다. 증착온도, 플라즈마 출력 그리고 반응기체 조성비에 따른 Ti-Si-N 박막의 증착속도, 미세경도, 결정성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

Ti-Si-N 박막을 제조하기 위하여 PECVD장치는 크게 RF 발생장치, 증착 반응기, 진공펌프 및 유량 조절기로 구성되었다. 증착 반응기로는 수직형 석영관 (직경 55mm, 높이 500mm) 을 사용하였으며, 석영 유리관 주위에 115KHz의 주파수를 갖는 유도코일을 감고, 반응기 내부에 증착 기판인 WC-Co 합금 장을 흑연 서셉터 위에 놓고 가열하였다. 또한 코일 위에는 혼합기체의 활성화를 위하여 13.56MHz의 RF 주파수를 사용한 유도코일을 장착하여 석영 반응관내에 균일한 플라즈마를 발생시켰다. Ti-Si-N 박막 증착을 위하여 TiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, 그리고 Ar 혼합가스를 사용하였다. 증착조건은 증착압력 1 torr, 증착온도 400~800°C, 플라즈마 출력 180W, 총 유량 75sccm 그리고 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 가스비율 5/3로 하

였다. 박막 내에 Si 함유량은 유입가스의 Si 비율을 반응기체 비율인  $M_x$  [ $SiCl_4 / (SiCl_4 + TiCl_4)$ ] 을 이용하여 조절하였고, 박막의 두께는 3 $\mu$ m로 일정하게 얻기 위해 증착시간을 조정하였다.

증착된 박막의 두께는 주사전자현미경 [Hitachi, S-4200] 을 사용하여 측정하였고, 박막 내에서 Si의 조성 분포는 미소탐침분석기 [Simadzu, EPMA-1600] 로 분석하였다. 박막의 미세경도는 micro-zone vickers hardness testing system [Akashi, MZT] 으로 모재의 영향을 받지 않는 50mN의 하중에서 측정하였다. 박막의 결정성을 분석하기 위해 CuK의 파장을 사용한 X-선 회절기 [Rigaku, D/Max-11A] 로 측정하였다. 한편, 내부 결정의 미세구조와 TiN의 입자 크기는 200kV의 가속전압을 사용한 field emission-transmission electron microscope [JEOL, JEM-2010F] 에 장착된 high resolution transmission electron microscopy 을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 증착온도의 영향

Fig. 1은 증착온도에 따른 박막의 증착속도 변화를 나타내었다. 증착속도는 반응기체 비율 (M<sub>x</sub>) 를 60%로 그리고 증착시간을 고정된 상태에서 증착온

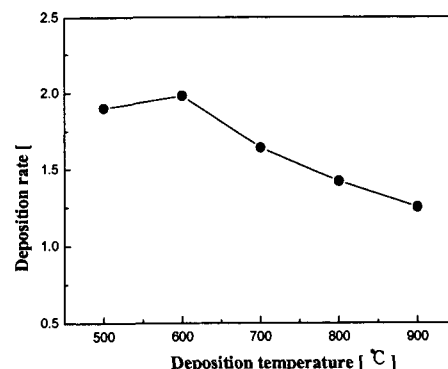


Fig. 1 Deposition rate of the Ti-Si-N films as a function of deposition temperature.

도에 따라 박막의 두께 변화로서 구하였다. 증착온도가 400°C에서 500°C로 증가함에 따라 증착속도는 조금 증가하다가 그 이상의 증착온도로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 증착온도가 고온으로 올라감에 따라 기판에서 발생하는 열대류로 인해 반응가스들의 확산운동이 느려짐으로서 시편에 가스 흡착량이 작아지기 때문이며 또한 증착온도가 증가할수록 반응가스들 사이에 homogeneous reaction과 반응로 벽에서의 증착으로 반응가스들이 고갈되어 증착속도가 감소하는 것으로 설명되어질 수 있다.

각각의 온도에 증착된 박막의 경도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 박막의 미세경도는 증착온도에 민감하게 변화하였으며, 500°C에서 대략 38GPa의 최대 경도값을 보였다. 하지만, 그 이상의 증착온도에서 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이와같은 현상은 증착온도에 따른 박막의 결정성을 분석함으로써 그 원인을 알 수 있었다. 증착온도에 따른 박막의 결정성에 대한 XRD 패턴은 Fig. 3과 같다. XRD 패턴에서 볼 수 있는 바와 같이, 증착온도 500°C부터 TiN 상의 (200), (111), 그리고 (220) 결정면에 대한 회절피크가 나타났다. 그리고 증착온도가 500°C 이상으로 증가함에 따라 상대적으로 다른 결정면의 회절피크의 세기에 비해 (200) 회절피크의 세기가 강하게 나타나는 우선 배향성 (preferred orienta-

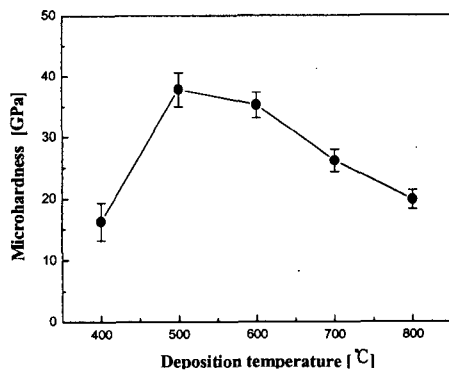


Fig. 2 Micro-hardness of the Ti-Si-N films as a function of deposition temperature.

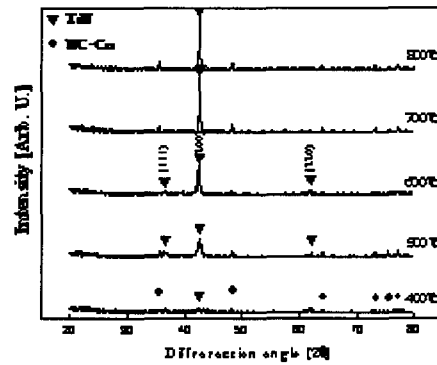


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the Ti-Si-N films at different deposition temperature.

tion)을 보였다. 이 결과로 통해 박막의 미세경도는 우선 배향성으로 성장한 박막보다는 다결정면으로 성장된 박막이 더 높은 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2 플라즈마 출력의 영향

Fig. 4는 증착온도 500°C 반응기체 비율 60%로 일정하게 유지하고 플라즈마 출력을 90W에서 180W로 변화시켰을 때 박막의 증착속도를 나타내고 있다. 플라즈마 출력을 120W까지 증가시 증착속도는 완만하게 증가하다가 그 이상의 출력에 대해서는 증착속도는 크게 증가하였다. 즉, 플라즈마 출력을 120W이상에서 증착속도가 크게 증가하였는데 이것

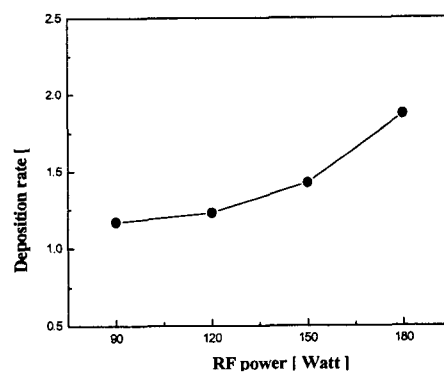


Fig. 4 Deposition rate of the Ti-Si-N films as a function of RF power.

은 반응물들의 활성화, 이온화, 분해 뿐만 아니라 반응물들이 에너지적으로 높아졌기 때문에 증착속도가 증가한 것으로 생각되어진다.

Fig. 5은 플라즈마 출력에 따른 미세경도변화를 나타내었다. 플라즈마 출력이 90W에서 120W 변화하였을때 경도의 변화는 미미하게 변화하였으나 120W이상에서는 경도의 변화율은 더욱 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 6는 플라즈마 출력에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 플라즈마 출력을 90W에서 150W로 변화 시 우선 배향성을 갖는 TiN의 (200) 회절피크의 세기가 증가하여 결정성이 양호한 반면에 플라즈마 출력이 180W인 경우 TiN의 (200) 회절피크의 세기는 감소하였고 상대적으로 (111) 및

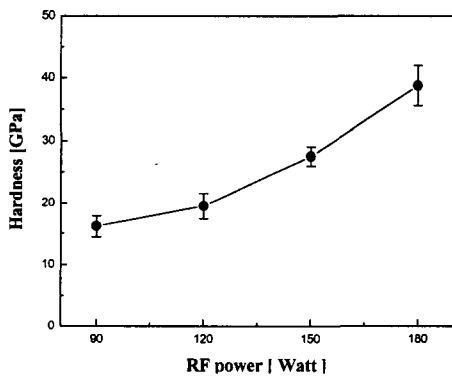


Fig. 5 Micro-hardness of the Ti-Si-N films as a function of RF power.

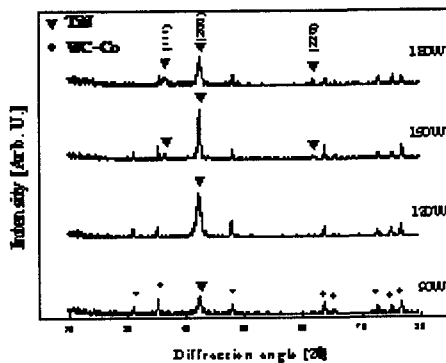


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the Ti-Si-N films at different RF power.

(220) 회절피크는 오히려 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 초기에 경도의 미미한 증가는 결정성의 증가만 일어 났기 때문이었으며 120W이상에서의 경도 증가율이 높아진 것은 우선배향의 미세구조에서 다결정 성장되는 구조로 변화되면서 나타난 결과였다. 이와 같은 결과를 토대로 증착온도 및 플라즈마 출력이 변화할때 박막은 증착속도 뿐만 아니라 결정성에 많은 영향을 주었고 특히 박막의 기계적 성질은 결정성의 변화에 매우 민감함을 알 수 있었다.

### 3.3 반응기체 비율 (Mx) 의 영향

Fig. 7에 반응기체 비율에 따른 증착속도 변화를 나타내었다. 증착속도는 반응기체 비율 (Mx) 변화에 큰 영향을 받지 않고 비교적 일정하였다. 이는 SiH<sub>4</sub>을 사용한 Ti-Si-N 박막의 반응기체 비율변화에 대한 증착속도는 크게 변화하지 않았던 결과와 유사하게 나타났다.<sup>11)</sup>

반응기체 비율 (Mx) 에 따라 증착된 박막의 Si 함량을 EPMA 분석하였으며 Si 함량에 따른 미세경도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Si 함유량이 증가함에 따라 미세경도는 비교적 크게 증가하여 Si 함유량이 9.8 at.%일 때 38GPa로서 최대경도값을 갖고 있었고 그 이상의 Si 함유량에 대해서는 경도가 오히려 감소하였다. Si 함량에 따른 결정성 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Si 함량이 증가함에 따라 TiN의 회절피

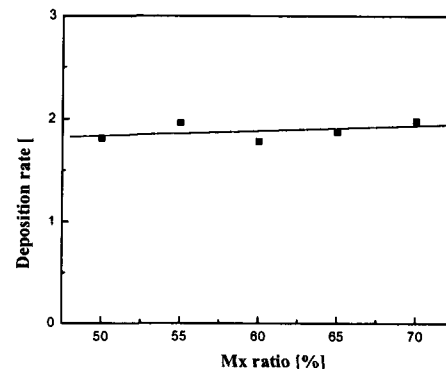


Fig. 7 Deposition rate of the Ti-Si-N films as a function of input gas ratio.

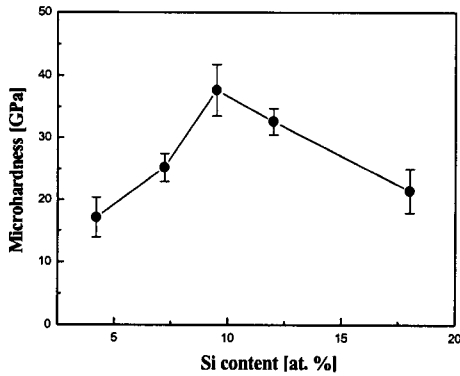


Fig. 8 Micro-hardness of the Ti-Si-N films as a function of Si content.

크의 세기의 감소와 더불어 회절피크의 퍼짐 (broadening)이 증가하는 경향을 나타냈다. 이와같은 현상은 Si 함유량이 증가함에 TiN의 결정립이 작아지는 현상으로 설명할 수 있다.<sup>12)</sup> 그러나 Si함량이 증가되면서 볼 수 있는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 결정상을 볼 수 없었다. 그래서 TiN의 입자 크기의 변화와 박막내부의 미세구조가 어떻게 형성되어 있는지를 확인하기 위해 고분해능 TEM으로 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 10는 Si 함유량이 각각 9.8 at.%, 12.2 at.%인 박막에 대한 고분해능 TEM 사진이다. 미세구조로는 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 매트릭스에 미세한 TiN의 결정이 분산된 나노 복합체의 조직을 나타내었다. Si 함유량이 9.8 at.%의 경우 긴 타원 형태를 갖는 10~

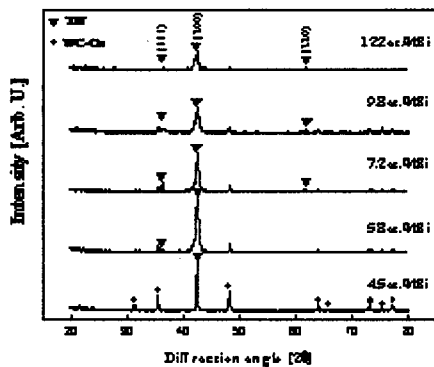


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the Ti-Si-N films at different Si content.

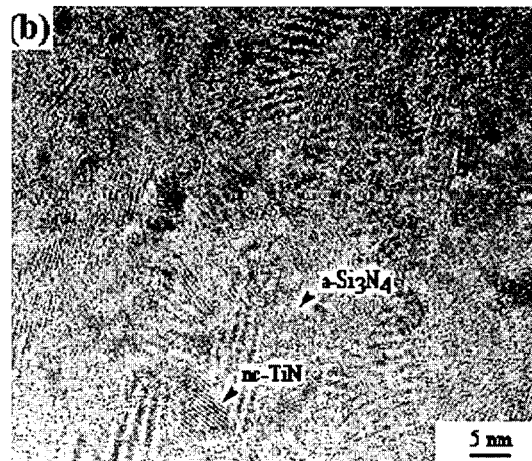
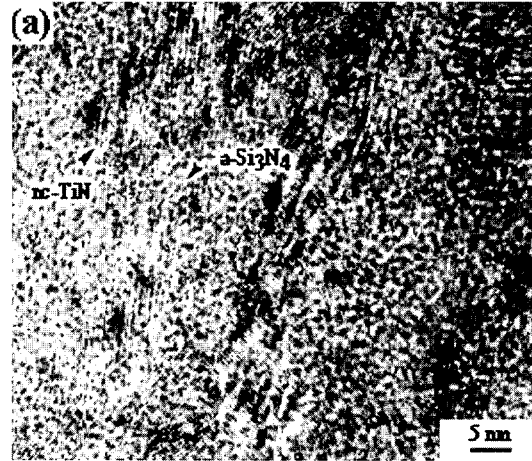


Fig. 10 High resolution micrographs by transmission electron microscope for the Ti-Si-N films containing (a) 9.8 at.%, (b) 12.2 at.% Si.

15nm의 조대한 TiN 입자가 큰 영역과 작은 영역에 걸쳐 불균질하게 분포된 반면에 Si 함유량이 12.2 at.%인 경우 5~10nm의 미세한 TiN의 구형 입자가 전반적으로 균일하게 분포되어 있었다.

상기의 결과로부터 Ti-Si-N 박막은 미세한 TiN 결정입자가 비정질을 갖는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  매트릭스에 분산된 나노복합체이었다. 그러나 박막의 최대 경도는 38~40GPa로서 다른 연구자에 의해 보고된 50~70GPa의 경도값보다 다소 낮은 것으로 나타났다. (7, 13, 14) 이러한 이유는 Fig. 10의 미세조직을 보

있을 때 Si 함량이 9.8 at.%에서 TiN결정은 입자 크기가 크고 긴 타원의 형상으로 불균질하게 존재하였기 때문이며, 또한 Si 함량이 12.2 at.%인 경우에는 TiN결정이 미세하고 구형으로 균일하게 존재하였으나 TEM의 결과로 볼때 비정질인  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상의 폭이 증가되었음을 알 수 있었다. 다른 연구자에 보고되었던 최대경도에서는 TiN의 결정립 크기는 5~10nm로 가져야 하며, 비정질의 평균폭이 약 0.5nm의 폭으로 존재하여야 한다.<sup>15)</sup> 본 연구의 결과를 볼 때 비정질의 폭이 1~6nm로 폭이 많이 증가됨에 따라 경도가 감소하였던 것으로 여겨지며, 이러한 나노복합체에서 결정질과 비정질의 상호관계에서 박막경도 변화에 미치는 영향은 비정질의 존재형상이 미치는 영향이 크다고 J. Patscheider가 보고한바 있다.<sup>16)</sup>

#### 4. 결 론

RF-PECVD법을 이용하여 WC-Co합금 기판에 Ti-Si-N 박막을 증착하였으며 증착온도, 플라즈마 출력, 그리고 반응기체 비율(Mx)에 따른 Ti-Si-N 박막의 증착거동에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 증착온도 500 에서 약 2 $\mu\text{m/hr}$ 의 비교적 높은 증착율을 얻었으며 그 이상의 증착온도에서 증착속도는 감소하였다. 이때 미세구조는 다결정면의 성장에서 TiN의 (200) 결정면의 우선 배향성으로 성장하였다.

2) 플라즈마 출력이 증가함에 따라 박막의 경도와 증착속도는 증가하였으나 결정성의 변화는 온도 영향과 반대로 나타났다.

3) 증착온도 500 $^{\circ}\text{C}$ , 플라즈마 출력 180W, 그리고 반응기체 비율(Mx), 60%의 증착조건에서 얻어진 Ti-Si-N 박막은 nc-TiN과  $-\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 나노복합체의 미세구조를 갖고 있었으며, 이때 38GPa의 최대경도를 가졌다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

1. W. D. Munz, and D. Hofmann : Thin Solid films. 37 (1983) 233.
2. C. Subramanian, and N. Straffort : Wear 165 (1993) 85.
3. H. Ichimura, and A. Kawana : J. Mater. Res. 8 (1993) 1093.
4. 김충완, 김광호 : 한국요업학회지 34 (1997) 512.
5. 박범희, 김정애, 이종영, 김광호 : 한국요업학회지 37 (2000) 96.
6. Hiroyuki Hasegawa, Ayako Kimura, and Tetsuya Suzuki : Surf. Coat. Technol. 132 (1999) 76.
7. Li Shizhi, Shi Yulong, and Peng Hongrui : Plasma Chem. Plasma Proc. 12(3) (1992) 287.
8. A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, C. Eggs, D.S. Patil, and S. Veprek : Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 183.
9. L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas, and J.A. Odriozola : Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 234.
10. M. Oring : The Materials Science of Thin Films, Milton Oring, Academic press, New York, (1992), 179.
11. S. Veprek and S. Reiprich : Thin Solid Films 268 (1995) 64.
12. A. Niederhofer, P. Nesladek, H.-D. Mannling, K. Moto, S. Veprek, and M. Jileck : Surf.

- Coat. Technol. 120-121 (1999) 173
13. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger, and A. Bergmaier : Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 152.
14. F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, M. F. da Silva, J. and C. Soares : Surf. Coat. Technol. 108-109 (1998) 236.
15. S. Veprek, and M. Hausmann, S. Reiprich, Li Shizhi, J. Dian : Surf. Coat. Technol. 86-87 (1996) 394.
16. J. Patscheider, T. Zehnder, and M. Diserens : Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 201