

## 하이브리드 증착 시스템을 이용한 나노복합체 Ti-Si-N 박막의 특성 연구

윤순영<sup>a</sup>, 최성룡<sup>a</sup>, 이미혜<sup>b</sup>, 김광호<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>부산대학교 공과대학 재료공학부  
<sup>b</sup>기술신용보증기금 기술평가센터

### Characterization of Nanocomposite Ti-Si-N Films Prepared by a Hybrid Deposition System of AIP and Sputtering Techniques

Soon Young Yoon<sup>a</sup>, Sung Ryong Choi<sup>a</sup>, Mi-Hye Lee<sup>b</sup>, and Kwang Ho Kim<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University,  
 San30, Busan, 609-735, Korea.

<sup>b</sup>Technology Appraisal Center, Korea Technology Credit Guarantee Fund, Busan, 600-777, Korea

(Received 8 February 2003 ; accepted 20 March 2003)

#### Abstract

Ti-Si-N hard films were deposited on SKD11 steel substrates by a hybrid deposition system, where TiN was deposited by AIP method while Si was incorporated by sputtering one. The microstructure of Ti-Si-N films was revealed to be a composite of TiN crystallites and amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by instrumental analyses. The highest hardness value of about 45 Gpa was obtained at the Si content of around 7.7 at.%. With increase of Si content, the size of TiN crystallites was reduced and their distribution was changed from aligned to randomly orientated states. Surface roughness of Ti-Si-N film also decreased with increase of Si content.

*Keywords : Ti-Si-N, Hybrid deposition system, Superhardness*

#### 1. 서 론

산업 분야에서 사용되는 다양한 공구의 성능을 향상시키기 위하여 공구의 표면에 경질의 Ti-X-N 계의 보호피막을 증착하는 방법에 관한 연구가 진행되어 왔었다. 그 중 우수한 기계적 특성과 고온에서의 향상된 내산화성 등으로 인하여 Ti-Si-N 경질 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1-6)</sup>. 특히 Ti-Si-N은 Si 함량이 10 at.% 전후에서 약 4,000 kg/mm<sup>2</sup> 이상의 초경도값을 가진다고 보고되고 있으며, 이러한 초고경도는 나노 크기의 TiN 결정이 비정질상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기지(matrix) 속에 둘러싸여 있는 미세구조에 기인한다고 알려져 있다<sup>7-9)</sup>. 이러한 Ti-Si-N 박막은 지금까지 플라즈마 화학 기상 증착(plasma enhanced chem-

ical vapor deposition:PECVD) 방법<sup>8-10)</sup>과 스퍼터링(sputtering) 방법<sup>3-5,12)</sup>으로 대부분 연구되어 왔다. 한편, 아크 이온 플레이팅(arc ion plating : AIP) 방법은 다른 여러 증착 방법 중에서도 높은 증착율과 저온에서의 합성이 가능하므로, 다양한 모재에 적용이 용이하고, 이온 및 입자 세정(particle bombardment)에 의한 우수한 밀착력을 가지는 박막을 합성할 수 있는 공정이다. 또한, 높은 이온화율과 운동(kinetic) 에너지로 인해, 치밀하고 균일한 박막의 합성이 가능하며, 현재 경질 코팅 산업 분야에서 많은 각광을 받고 있다<sup>13-16)</sup>. 그러나, 실리콘 소스(Si source)는 비전도성 세라믹물질로서 AIP 공정에 적용이 어려워, Ti-Si-N 박막의 합성에 있어서 그 장점을 충분히 활용하지 못하고 있는 실정이다.

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

따라서, 본 연구는 Ti-Si-N 박막을 합성하기 위해 AIP 방법으로 Ti 타겟을 이용하고, sputtering 방법으로 Si 타겟을 이용하는 실제 산업 공정에서 응용이 가능한 하이브리드 증착 시스템 (hybrid deposition system) 방법을 이용하여 Ti-Si-N 박막을 합성하였고, 그들의 미세구조 및 기계적 특성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Deposition

본 연구에서는 AIP 방법과 sputtering 방법을 결합시킨 hybrid deposition system으로 Ti-Si-N 박막을 증착 하였다. 장치 개략도는 그림 1에 나타내었다. Ti 소스를 위한 arc cathode gun과 Si 소스의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되었으며. 회전이 가능한 시편 지지대 (holder)는 두개의 gun 사이에 위치되었다. Arc gun 및 sputter gun과 시편 holder의 거리는 각각 350mm 및 250mm이며, Ar gas (99.999%)는 sputter 타겟 근처로 직접 유입하여 sputter율을 증가시켰고, 반응성 가스인 질소 (N<sub>2</sub>, 99.999%)는 시편 holder 부근으로 유입하였다. 그리고, 고순도의 Ti (99.99%)와 Si (99.99%) 타겟을 사용하여 증착 하였다. 시편은 disk 형태의 직경 20mm, 두께

3mm의 SKD11 steel을 사용하였으며 경면으로 연마 후 20분간 아세톤 및 알콜로 초음파 세정시킨 후, 증착 전 다시 bias -600V로 32 Pa의 Ar 분위기에서 15분간 이온 세정 (ion bombardment)을 행하였다. 본 실험에서의 Ti-Si-N 박막 합성의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

Table 1. Typical deposition conditions for Ti-Si-N films by hybrid deposition system

Base pressure	$6.7 \times 10^{-4}$ Pa
Working pressure	$8.0 \times 10^{-2}$ Pa
Working gas ratio	N <sub>2</sub> : Ar = 3 : 1
Arc material	Ti ( 99.99% )
Sputter material	Si ( 99.99% )
Arc current	60 A
Sputter current	0~2.0 A
Substrate temperature	300 °C
Substrate bias voltage	-100 V
Rotational velocity of substrate	25 rpm

### 2.2 Characterization

증착된 박막의 두께는 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, Hitach, S-4200)과 단차 두께 측정기 ( $\alpha$ -STEP)으로 측정하였고, 박막내의 Ti, Si, N의 조성비는 전자 탐침 미량 분석기 (electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA1600)로 측정되었다. 박막의 미세경도는 25g 하중으로 누프 미소경도기 (Knoop microhardness tester, Matsuzawa, MMT-7)를 이용하여 측정하였다. 또한, Ti-Si-N 박막의 결정성 (crystallinity)을 확인하기 위하여 CuK $\alpha$  선을 이용한 X-선 회절 (X-ray diffraction, CuK $\alpha$ ) 분석을 실시 하였고, X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)을 이용하여 박막내의 화학적 결합 상태를 분석하였다. 박막의 표면 거칠기 (surface roughness)를 관찰하기 위해서 주사형 원자간력 현미경 (AFM : atomic force microscopy, Digital Instruments Co, Nanoscope IIIa) 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 Ti 타겟에 60A의 아크 전류를 고정시키고, DC sputter 전류에 따른 Ti-Si-N 박막내의 Si 함량의 변화를 나타낸 그래프이다. 박막내의 Si

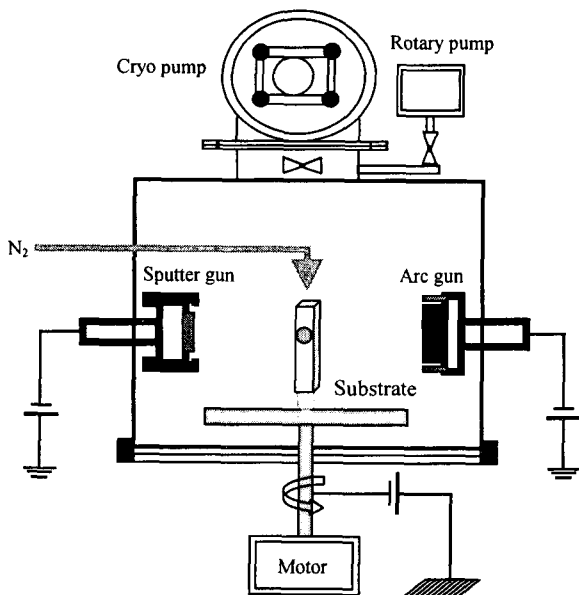


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid deposition system using AIP and sputtering techniques.

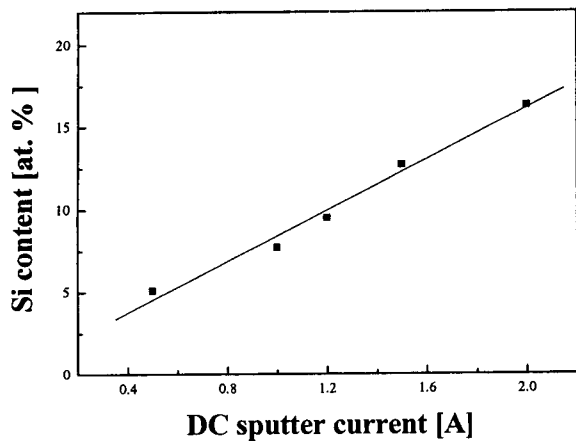


Fig. 2. Si contents in Ti-Si-N films as a function of DC sputter current.

의 함량은 DC sputter 전류를 0~2.0A까지 변화함에 따라 0~16at.%까지 직선적인 증가를 보였다. 이러한 결과에 의해 본 hybrid deposition system으로 Si 함량제어가 용이하며, 나아가 실제 산업 분야에 쉽게 적용되어질 것으로 기대된다. 그림 3은 다양한 Si 함량에 따른 Ti-Si-N 박막의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. Si 함량 5.1 at.% 함유된 Ti-Si-N 박막의 경우 (111), (200), (220) 피크(peak) 등이 혼합된 TiN상으로 나타났다. 이러한 다배향 결정성은 Ti-Si-N 박막에 관한 다른 연구의 결과와 일치한다<sup>1, 2, 17, 18</sup>. 박막내의 Si 함량이 7.7 at.%에서는 (111), (200), (220), (311), (222) 등의 다양한 결정면들을 가지는 random한 미세구조를 가지는 것으로 나타났다. 또한 Si 함량이 7.7at.%이상으로 증가됨에 따라 미세구조의 다배향성은 점차 사라지고, 동시에

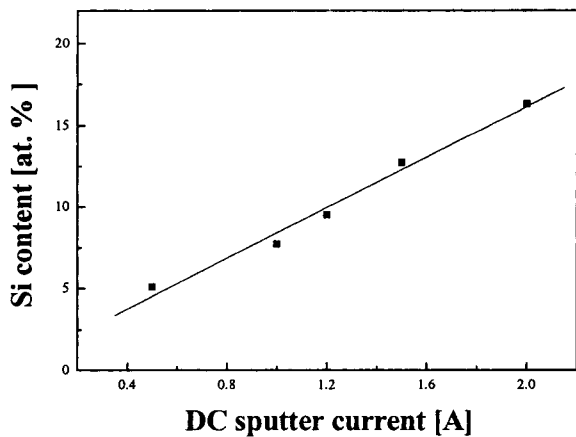


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ti-Si-N films with various Si contents.

(200)의 우선배향성과 peak 퍼짐 (broadening) 현상을 나타내었다. 일반적으로 peak broadening 현상은 결정립 크기 (grain size)의 감소와 결정 격자 (crystal lattice)에서의 잔류응력 증가등의 원인에 의해 발생한다<sup>11, 19</sup>. 따라서 그림 3에서 보여지는 것과 같이 Si함량의 증가에 따른 Ti-Si-N 박막의 peak broadening 현상은 TiN결정립 크기의 감소에 기인한다<sup>11</sup>. 그리고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 TiSi<sub>2</sub> 결정상에 대응하는 peak 는 관측되지 않았다.

그림 4는 Si 함량 (7.7 at.%, 16.3 at.%)에 따른 Si 2p의 결합에너지 근처의 XPS spectra를 보여준다. 화학 양론적인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 Si 2p 결합 에너지 값인 101.8eV<sup>20</sup>에 대응하는 peak가 관측되었다. XPS와 XRD 결과로부터 Si는 Ti-Si-N 박막 내에서 비정질의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>상으로 존재 함을 알 수 있다. 그리고 Si 함량이 16.3 at.% 까지 증가 했음에도 불구하고 free Si (at 98.8 eV)와 TiSi<sub>2</sub> (at 98.8 eV)에 (at 98.8 eV) 대응하는 peak 는 전혀 관측되지 않았다. free Si 는 다른 공정을 합성된 Ti-Si-N 박막에서 Si 함량이 많을 때 가끔 발견 되는데<sup>2</sup>, 이는 Ti-Si-N 박막의 경도를 저하시키는 원인이 된다고 보고된 바 있다. 그러나 본 연구에서 free Si 가 나타나지 않는 이유는 아크 플라즈마에 의해 질소가스가 아주 늦게 이온화 되기 때문이라 생각된다.

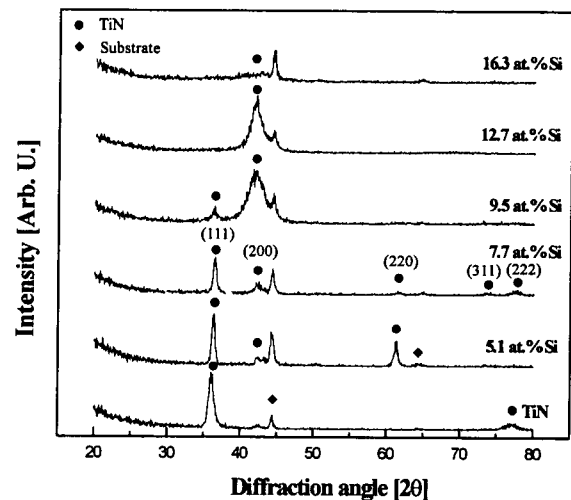


Fig. 4. XPS spectra of Si 2p peak for Ti-Si-N films.

그림 5의 Si 함량에 따른 Ti-Si-N 박막의 SEM 단면형상을 나타내었다. TiN 박막은 주상형의 미세구조를 갖는 반면, Si 함량이 7.7at.% 인 Ti-Si

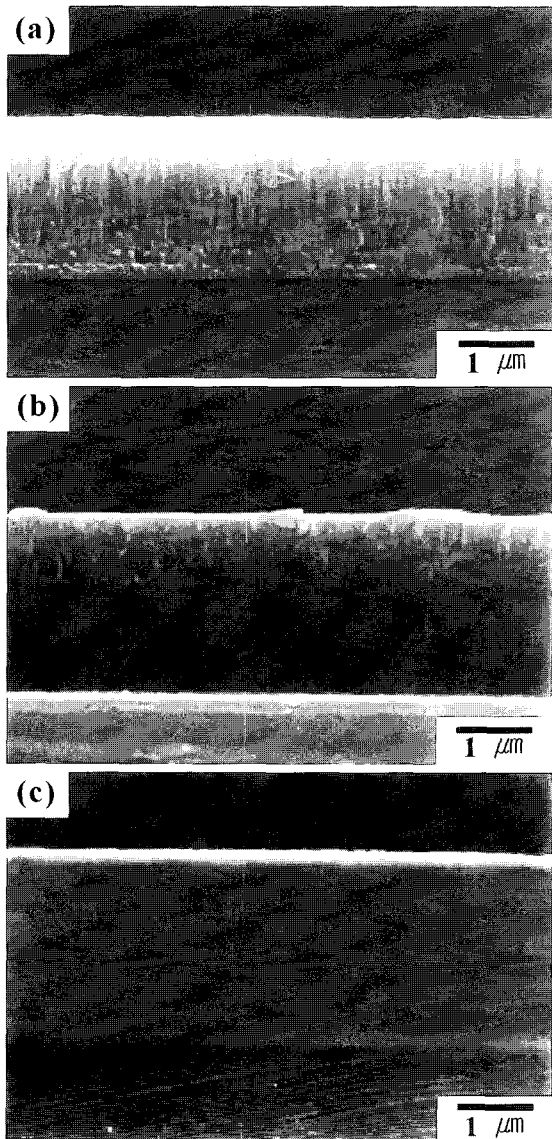


Fig. 5. Cross-sectional SEM morphology for Ti-Si-N films with different Si contents, (a) TiN (b) Ti-Si(7.7at.%) -N (c) Ti-Si(12.7at.%) -N.

-N 박막에서는 다결정면의 성장과, 아주 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 그리고 그 이상의 Si 를 함유하는 12.7at.% 에서는 과량의 비정질의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 로 인해 거의 비정질과 유사(glass-like)한 단면 미세구조를 보였다<sup>2)</sup>.

그림 6은 Si 첨가에 따른 박막의 표면거칠기를 주사형 원자간력 현미경 (AFM : atomic force microscopy) 으로 관찰하였다. 그림에서와 같이 TiN 박막은 facet 결정립 형상의 거친 표면형상을 가지며 평균평방근 (root-mean-square : RMS) 값은 5.08nm로 측정되었다. 반면 Si함량 7.7 at.% 를

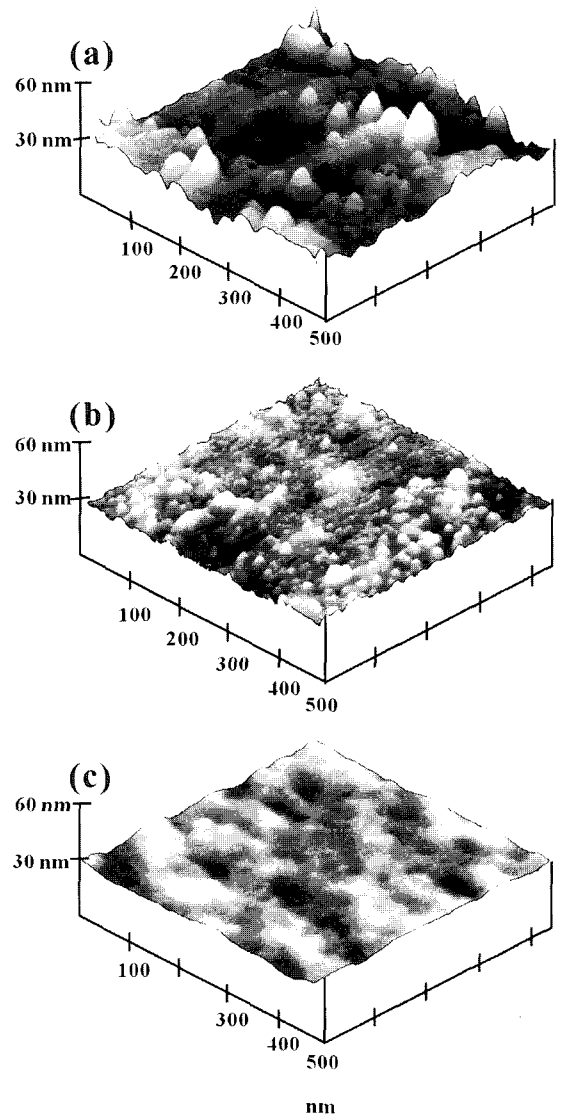


Fig. 6. AFM images of Ti-Si-N films with different Si contents, (a) TiN (b) Ti-Si(7.7at.%) -N (c) Ti-Si(12.7at.%) -N.

가지는 Ti-Si-N 박막의 경우 더욱 미세해진 표면 형상(RMS=1.63nm)을 보이며 Si 12.7at.%의 Ti-Si-N 박막에서는 아주 부드러운 표면 형상 (RMS=1.40nm)을 가졌다. 이러한 결과는 Ti-Si-N 박막내의 Si 함량의 증가에 따라 TiN grain size의 감소와 강한 (111) 우선 배향에서 다배향성 미세구조로의 변화된 그림 3의 XRD pattern 결과로 설명되어 질 수 있을 것이다. Ti-Si-N 박막의 표면 거칠기는 TiN 결정립의 크기와 성장거동과 관련 있는 것으로 생각되어진다.

그림 7은 다양한 Si 함량에 따른 Ti-Si-N 박막의 미소 경도를 나타낸 그래프이다. Si 함량 7.7at.

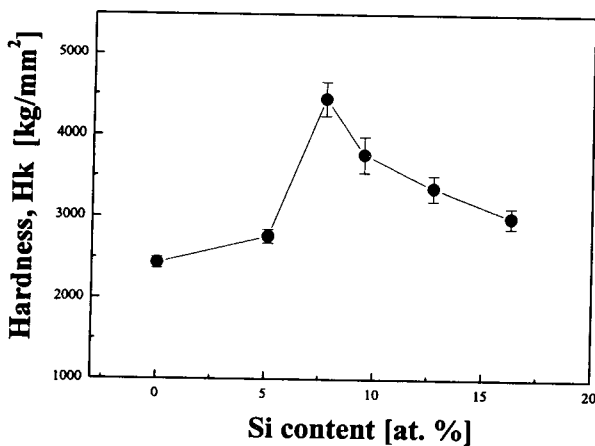


Fig. 7. Microhardness values of Ti-Si-N films as a function of Si content.

%까지 박막내의 미소경도는 Si 함량이 증가함에 따라 급격하게 증가하였으며, Si 함량 7.7at.%에서 최고 경도치인 4500 kg/mm<sup>2</sup>을 나타내었다. 그리고 Si 함량이 그 이상으로 증가 함에 따라 미소경도 값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서 초고경도의 Ti-Si-N 박막은 Veprek<sup>®</sup>이 제안한 나노 복합 구조로서 설명되어 질 수 있을 것이다. 또한 다배향성을 가지는 TiN결정 구조 역시 초고경도 값을 가지는 원인일 것으로 사료 되어진다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Ti source에는 AIP방법을 사용하고 Si source에는 sputtering방법을 사용한 hybrid system으로 SKD11 steel 기판 위에 Ti-Si-N 박막을 증착하였다. 박막내의 Si 함량의 변화는 DC sputter current를 조절함으로써 쉽게 Si 함량의 조절이 가능하였다. XRD, XPS 등의 분석을 통해 Ti-Si-N 박막의 미세결정구조는 TiN의 결정상과 비정질상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>상으로 이루어졌음을 알 수 있었다. Si 함량이 증가함에 따라 Ti-Si-N 박막의 경도는 급격히 증가하여, Si 함량 7.7at.%에서 다결정면의 성장과 비정질의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 원활한 침투로 인하여, 아주 치밀한 미세구조와 4,500 kg/mm<sup>2</sup>의 최대 경도 값을 나타내었다. TiN 박막에 첨가된 Si는 비정질의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>상을 형성하고 결정립을 미세하게 하고 그 결정립을 고르게 분포시키는 역할을 하였다. 또한 Ti-Si-N 박막내의 Si

함량이 증가함에 따라 표면 거칠기는 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받은 국가지정연구실 사업(NRL)을 통해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 152.
2. L. Shizhi, S. Yulong, P. Hongrui, Plasma Chem. Plasma Process, 12 (3) (1992) 287.
3. M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 158.
4. F. Vaz, L. Rebouta, Ph. Goudeau, T. Girardeau, J. Pacaud, J. P. Riviere, A. Traverse, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 274.
5. X. Sun, J. S. Reid, E. Kolawa, M.-A. Nicolet, J. Appl. Phys., 81 (2) (1997) 656.
6. G. Llauro, F. Gourbilleau, F. Sibieude, R. Hillel, Thin Solid Films, 315 (1998) 336-344.
7. Jorg Patscheider, Thomas Zehnder, Matthieu Disserens, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 201-208.
8. S. Veprek, Surf. Coat. Technol., 97 (1997) 15.
9. S. Veprek, S. Reiprich, L. Shizhi, Appl. Phys. Lett., 66 (20) (1995) 2640.
10. Kwang Ho Kim, Bum Hee Park, Chem. Vap. Deposition, 5 (1999) 275.
11. M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 241.
12. L. Le Brizoual, A. Granier, F. Clenet, P. Briaud, G. Lemperiere, G. Turban, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999) 922.
13. M. Sakaki, T. Sakakibara, IEEE Trans. Plasma Sci., 22 (1994) 1049.

14. J. Musil, J. Vyskocil, S. Kadlec, in: M.H. Francombe, J.L. Vossen (Eds.), *Mechanical and Dielectric Properties*, Academic Press, London, (1993) 79.
15. P. C. Johnson, in: M.H. Francombe, J.L. Vossen (Eds.), *contemporary, Preparative Techniques*, Academic Press, London, (1989) 129.
16. J.E. Daalder, *Pysica. C*, 104 (1981) 91.
17. J.L. He, C.K. Chen, M.H. Hon, *Wear*, 181 - 183 (1995) 189 - 193.
18. Bum Hee Park, Yong -Il Kim, Kwang Ho Kim, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 210 - 214.
19. B. D. Cullity, *Elements of X - ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison - Wesley Publishing Company, INC., Massachusetts, (1978) 101 - 103, 288.
20. John F. Moulder, William F Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X - ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Minnesota, (1995) 238, 240.