

## 새로운 고경도 Ti-Mo-Si-N 코팅막의 합성 및 기계적 특성

전진우, 홍승균, 김광호\*

부산대학교 재료공학부

### Synthesis and Characteristics of New Quaternary Superhard Ti-Mo-Si-N Coatings

Jin Woo Jeon, Seung Gyun Hong, Kwang Ho Kim\*

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

(Received November 20 2006 ; accepted December 18 2006)

#### Abstract

In this study, ternary Ti-Mo-N and new quaternary Ti-Mo-Si-N coatings were synthesized on steel substrates (AISI D2) and Si wafers by a hybrid coating system of arc ion plating (AIP) using Ti target and d.c. magnetron sputtering technique using Mo and Si targets in  $N_2/Ar$  gaseous mixture. Ternary Ti-Mo-N coatings were substitutional solid-solution of (Ti,Mo)N and showed maximum hardness of approximately 30 GPa at the Mo content of ~10 at. %. The Ti-Mo-Si-N coating with the Si content of 8.8 at. % was a composite consisting of fine (Ti,Mo)N crystallites and amorphous  $Si_3N_4$  phase. The hardness of the Ti-Mo-Si(8.8 at. %)-N coatings exhibited largely increased hardness value of ~48 GPa due to the microstructural evolution to the fine composite microstructure and the refinement of (Ti,Mo)N crystallites. The average friction coefficient of the Ti-Mo-Si-N coatings largely decreased with increase of Si content. The microstructures of Ti-Mo-Si-N coatings were investigated with instrumental analyses of XRD, XPS, and HRTEM in this work.

*Keywords : Ti-Mo-Si-N, Hybrid coating system, Microstructure, Mechanical properties*

## 1. 서 론

3 성분계 Ti-Mo-N 박막은 TiN 박막과 비교하여 고경도이며, 내마모성이 우수하다고 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. Mo 원자의 고용강화에 의한 향상된 경도를 보여주고<sup>1)</sup>, 마모 트랙에  $MoO_3$  윤활막 형성으로 향상된 마모특성을 보여준다<sup>2)</sup>. 이러한 이유 때문에 Ti-Mo-N 박막은 절단 공구나 기계부품 등에 적용될 수 있는 훌륭한 후보이다. 그러나 지금까지 몇몇 논문에서 반응성 마그네트론 스퍼터링법에 의해 연구된게 전부이다<sup>1-4)</sup>. 한편, 어떤 그룹에서는 3성분계 Ti-Si-N 박막과 Si 첨가에 의한 효과를 연구하였다<sup>5-7)</sup>. TiN 박막 내로 Si 첨가의 효과는 40 GPa 이상의 고경도를 가지고<sup>8,9)</sup>, 나노 결정질 TiN과 비정질  $Si_3N_4$ 로 구성된 나노 복합체로써<sup>10-12)</sup> 내마모성과<sup>13)</sup> 내산

화성의 향상된 특징들을 보여준다<sup>14)</sup>. 이 같이 Ti-Mo-N과 Ti-Si-N의 3 성분계 박막들로부터 만들어진 4 성분계 Ti-Mo-Si-N 박막은 경도, 내마모성, 내산화성 등의 뛰어난 성질을 가질 것이라 기대된다. 이번 연구에서는 아크이온 플레이팅법(AIP)과 스퍼터링법의 복합공정으로 이루어진 하이브리드 시스템을 이용하여 Ti-Mo-Si-N 박막을 Si wafer와 AISI D2 기판 위에 증착하였으며, Si 함량에 따른 미세 구조의 변화를 체계적으로 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Ti-Mo-Si-N 박막의 증착

AIP 법과 스퍼터링법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 Si wafer와 AISI D2 모재위에 Ti-Mo-Si-N 코팅막을 증착시켰다. 시편표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 아세톤

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

Table 1. Typical deposition conditions for Ti-Mo-Si-N coatings prepared by hybrid coating system

Base pressure	$6.6 \times 10^{-3}$ Pa
Working pressure	$1.8 \times 10^{-1}$ Pa
Working gas ratio	N <sub>2</sub> /Ar = 2:1
Ion Bom. Bias voltage	-600 V
Substrate temperature	300°C
Arc currents for Ti source	60 A
Sputter current for Mo and Si sources	Mo(0.6 A), Si(0~1.6 A)
Deposition time	60 min
Typical coating thickness	~2 $\mu$ m
Rotational velocity of substrate	25 rpm

과 알콜을 사용하여 초음파 세정을 실시하였고 다시 1 Pa의 Ar 분위기에서 600 V의 bias voltage를 인가하여 15분 동안 이온 세정(ion bombardment)을 행하였다. Ti source를 위한 arc cathode gun과 Mo과 Si source의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되어 있으며, 회전이 가능한 홀더로부터 각각 350 mm와 250 mm 거리로 떨어져 있다. 스퍼터링율을 높이기 위하여 Ar(99.999%) 가스는 스퍼터링 타겟홀더 주위로 주입하였으며, 반응성 가스인 N<sub>2</sub>(99.999%)는 시편홀더 부근으로 주입하였다. 모재의 온도는 챔버(chamber)안의 히터(heater)에 의해 300°C로 유지되었다. 하이브리드 코팅법의 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

## 2.2 Ti-Mo-Si-N 코팅막의 특성분석

코팅막의 특성을 분석하기 위하여 코팅막의 두께는 stylus( $\alpha$ -step)로 측정되었고, 코팅막의 결정구조는 Cu K $\alpha$  선(25 kV, 10 mA)을 이용한 X-선 회절장치(X-ray diffraction, PHILIPS, X'Pert-MPD System)를 통하여 분석되었으며, 코팅막내의 Ti, Mo, Si, N의 각 성분량은 분석은 전자탐침미량 분석기(electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정되었고, 코팅막의 절단면은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitach, S-4200)을 사용해 측정하였다. 또한 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)으로 Ti-Mo-Si-N 박막내의 원소들의 결합상태를 관측하였다. 코팅막의 경도값을 측정하기 위하여 25 g 하중에서 Knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였다. 코팅막의 마찰계수와 마모특성은 전형적인 ball-on-disc 장치를 사용하여 측정하였다. 마모실험시 온도는 약 25°C, 습도는 상습(25-30%)에서 행하여 졌으며, 상대재(counterpart material)로는 평균강도가 700H<sub>v0.2</sub>

인 steel ball을 1 N의 수직하중 하에서 0.2 m/s의 sliding speed로 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Ti-Mo-Si-N 박막의 미세구조

Ti-Mo-Si-N 코팅막은 Si source에 대한 sputter 전류를 0에서 1.6 A까지 변화를 주었으며, sputter에 의한 Mo source와 arc ion plating에 의한 Ti source는 각각 0.6 A와 60 A로 고정하였다. 그림 1은 Si source의 sputter 전류에 따른 Ti-Mo-Si-N 코팅막내의 Ti, Mo, Si, N의 성분변화를 나타낸 그림이다. 질소의 함량은 약 50 at. %로 일정했으며, Si의 함량은 sputter 전류의 증가와 함께 0에서 18.4 at. %까지 일정하게 증가하였다. 반면에 Ti과 Mo의 함

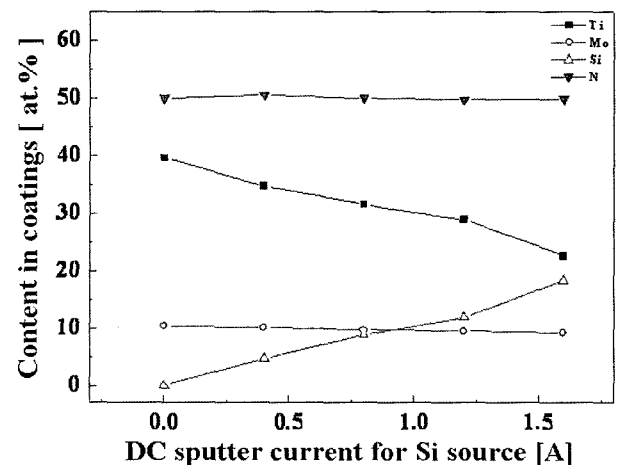


Fig. 1. Compositional changes of Ti-Mo-Si-N coatings as a function of Si sputter current at fixed Ti arc current of 60 A and Mo sputter current of 0.6 A.

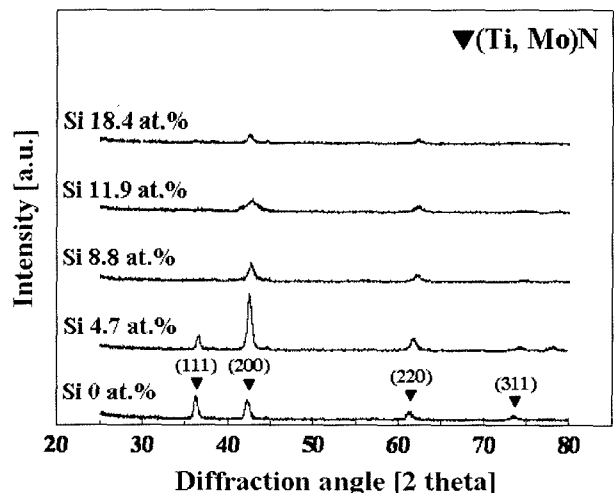


Fig. 2. XRD patterns of Ti-Mo-N and Ti-Mo-Si-N coatings with various Si contents.

량은 Si의 증가와 함께 감소하였다.

그림 2은 Si 함량 변화에 따른 Ti-Mo-Si-N 코팅막의 X선 회절패턴을 보여준다. Ti-Mo-N 코팅막은 (111), (200), (220) 및 (311) 면을 가지는 다 배향 성장을 하였다. 본 실험에서 Ti-Mo-N 박막은 상대적으로 큰 원자 반경을 가진 Mo 원자에 의한 Ti 원자와의 치환 고용이 발견되었으며 이는 TiN에 비해 저각쪽에서의 피크이동현상을 (peak shift phenomenon) 통해 확인하였다. 코팅막내의 Si 함량이 증가함에 따라 Ti-Mo-Si-N 박막은 피크 퍼짐

(broadening) 현상이 관찰되었으며, Si 함량이 18.4 at. %에서는 XRD 피크는 거의 사라졌다. 일반적으로 피크 퍼짐 현상은 결정립 감소 또는 결정격자내의 잔류응력에 기인하며<sup>15)</sup>, Si 첨가에 따른 피크 퍼짐 현상은 이전의 여러 연구자에 의해 보고되고 있다<sup>16-19)</sup>. 그림 3은 Si 첨가에 의한 Ti-Mo-N 박막의 Si 함량에 따른 Si 2p 결합의 XPS spectra를 보여준다. Si 함량이 4.7 at. %까지는 결합에너지 값인 101.8 eV인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 화합물에<sup>20)</sup> 대응하는 피크가 확연히 관찰되지 않았으며, Si 함량이 8.8 at. %로 증가함에 따라 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 화합물에 대응하는 피크가 관측되었다. 또한 Si 함량이 더욱 증가함에 따라 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 피크강도는 급격하게 증가하였다. 관찰된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 화합물은 코팅막의 X선 회절피크에 관찰되지 않은 것으로 유추할 때 비정질상으로 존재함을 알 수 있다. 그림 4는 각각 Ti-Mo-N과 Ti-Mo-Si(8.8 at. %)-N 박막의 단면 고분해능 투과 전자 현미경(HRTEM) 사진, 전자 회절 패턴과 암시야상을 각각 보여준다. Ti-Mo-N 박막의 경우 비교적 주상정 구조를 하고 있으며, Si 8.8 at. %의 경우 결정립 크기가 현저히 감소한 것을 알 수 있다. 따라서 따라서 XRD, XPS, HRTEM 분석 결과를 통해 4 성분계 Ti-Mo-Si-N 박막은 결정상과 비정질상의 복합물로 보여지며, 그림 1의 XRD 피크 퍼짐 현상은 Si 첨가에 따른 Ti-Mo-N 결정상의 입자 크기 감소에 의한 것으로 설명 되어진다.

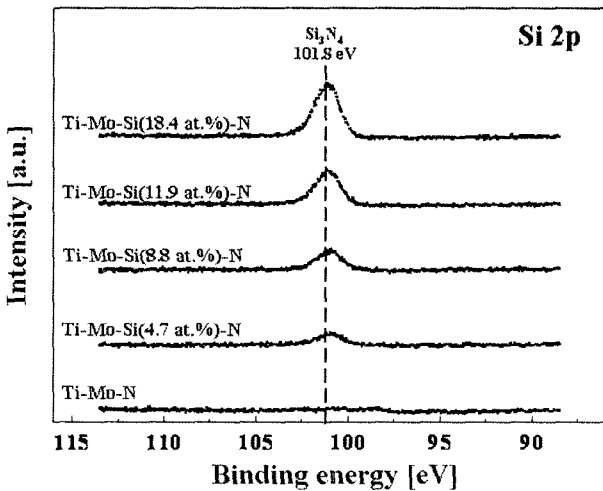


Fig. 3. XPS spectra near the binding energy of Si 2p for the Ti-Mo-Si-N coatings with various Si contents.

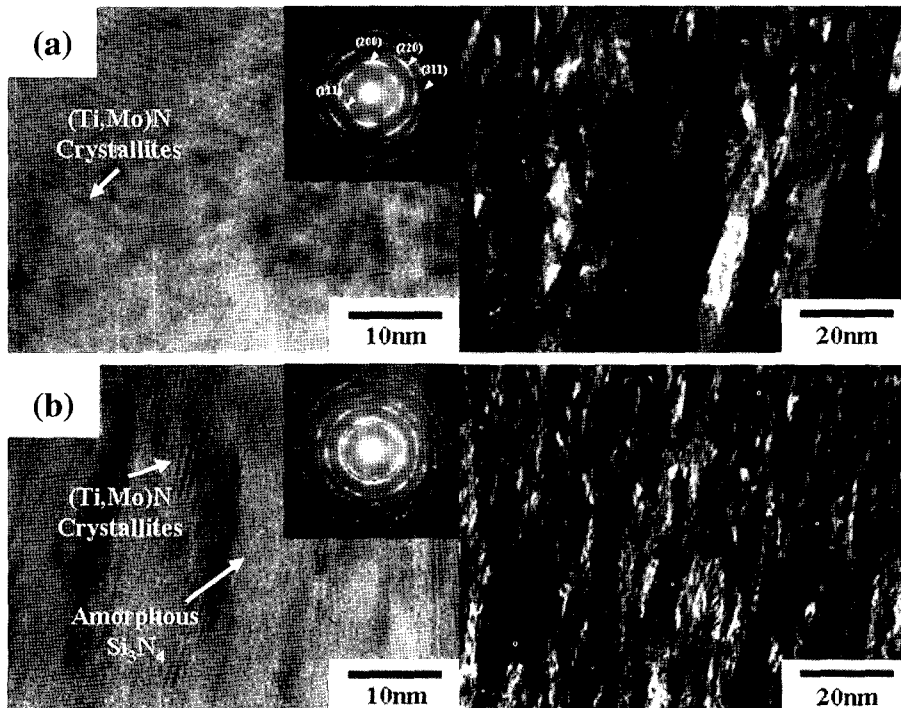


Fig. 4. Cross-sectional HRTEM images, selected area diffraction patterns (SADP), and dark-field TEM images. (a) Ti-Mo-N, (b) Ti-Mo-Si(8.8 at. %)-N.

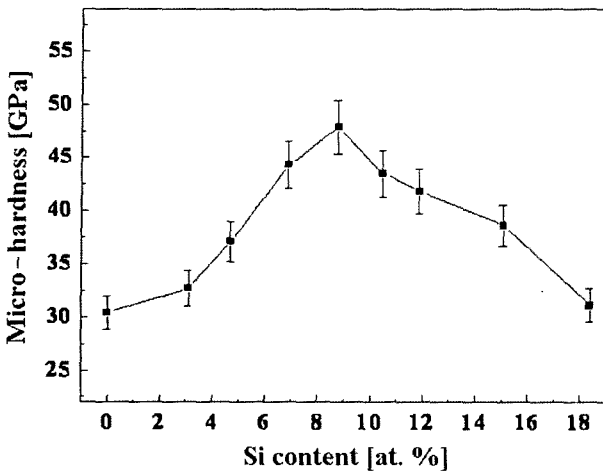


Fig. 5. Microhardness values of the Ti-Mo-Si-N coatings with various Si contents.

### 3.2 Ti-Mo-Si-N 박막의 기계적 성질

그림 5은 Ti-Mo-Si-N 박막의 Si 함량에 따른 미세경도 변화를 보여준다. Si 함량이 증가함에 따라 박막의 경도는 ~30 GPa에서 Si 함량이 8.8 at. %일 때 최대 ~48 GPa까지 증가했으며, 더 많은 Si를 첨가함에 따라 경도는 다시 감소함을 알 수 있다. Si 8.8 at. %에서의 경도는 Ti-Mo-N 박막에 비해 크게 증가된 경도를 보였다. 이러한 경도의 증가는 Si의 첨가에 따른 미세구조적인 변화와 관계가 있으며, 미세구조 복잡상과 결정상의 강화에 의한 것으로 보여진다. Si 8.8 at. %에서 최대경도를 가지는 박막의 미세구조는 이미 분석을 통해 미세한 결정상과 비정질상  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 이루어져 있다는 것이 입증되었다. 따라서 Hall-Petch 관계식에 의한 결정립계 강화로써 설명할 수 있다. 더불어 비정질의  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 생성으로 결정립들을 잘 정합시켜주며, 미세 구조적 유연성(micro-structural flexibility)을 가지는 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 의한 강한 결합에너지(cohesive energy)로 인하여 경도가 더욱 증가된 것으로 생각되어진다. 반면 Si 함량이 더욱 증가함에 따른 미세경도의 급격한 감소는 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상의 부피비의 증가로 인하여 경도가 비정질상의 경도에 크게 영향을 받아 급속하게 감소한 것으로 생각되어진다<sup>21)</sup>. 이러한 Si 첨가에 따른 미세구조와 경도의 변화는 다른 유사한 성분계에서도 이미 보고되고 있다<sup>22)</sup>. 그림 6은 Ti-Mo-N, Ti-Mo-Si(4.7 at. %)-N, Ti-Mo-Si(8.8 at. %)-N, Ti-Mo-Si(11.9 at. %)-N, Ti-Mo-Si(18.4 at. %)-N의 steel ball에의 한 마찰계수를 측정 한 것이다. Ti-Mo-N 박막은 Si 함량이 18.4 at. %까지 증가함에 따라 평균마찰계수는 0.58에서 0.36까지 크게 감소하였다. 이러한 마모거동의 향상의 원인으로서는 tribo-chemical reaction에 의한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와

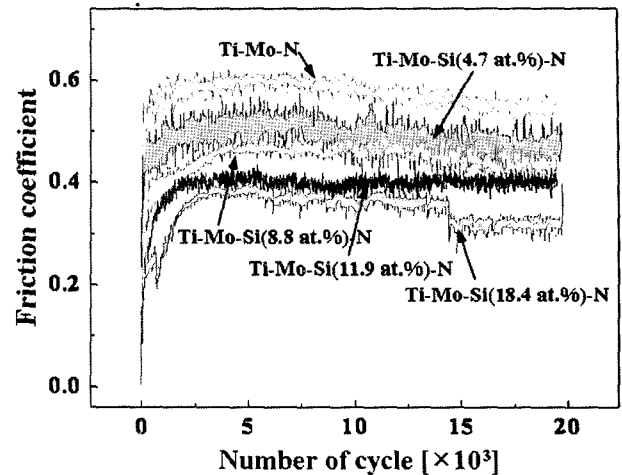


Fig. 6. Friction coefficients of Ti-Mo-N and various Ti-Mo-Si-N coatings against a steel ball.

$\text{H}_2\text{O}$ 의 반응으로 생성된  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Si}(\text{OH})_2$  같은 자기윤활막의 생성에 의한 것이라 할 수 있다<sup>23)</sup>.

## 4. 결 론

4 성분계 Ti-Mo-Si-N 박막은 Si wafer와 AISI D2 모재 위에 AIP와 마그네트론 sputtering 기술을 결합한 hybrid 시스템을 이용하여 합성하였다. XRD, XPS, HRTEM 측정을 통해 Ti-Mo-Si-N 박막은 미세한 Ti-Mo-N 결정상과 비정질상  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 이뤄진 복합상임을 알 수 있었다. Ti-Mo-Si-N 박막의 미세경도는 ~30 GPa에서부터 Si 함량이 8.8 at. %일 때 최대 약 48 GPa로 측정되었다. 또한 박막의 평균 마찰계수는 Si의 첨가에 따라 감소했으며 Si 함량이 18.4 at. %일 때 0.36까지 낮아졌으며, 또한 Si가 증가함에 따라 화학적 마모반응을 통한  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Si}(\text{OH})_2$ 와 같은 자기윤활막 생성을 증가시켜 박막의 내마모특성을 향상시켰다.

## 후 기

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. C. Wiemer, R. Sanjines, F. Levy, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 372.
2. Q. Yang, L. R. Zhao, P. C. Patnaik, X. T. Zeng, Wear, 261 (2006) 119-125.
3. F. Regent, J. Musil, Surf. Coat. Technol., 142-144 (2001) 146.
4. R. Sanjines, C. Wiemer, J. Almeida, F. Levy, Thin

- Solid Films, 290-291 (1996) 334.
5. M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 241.
  6. S. Veprek, S. Reiprich, L. Shizhi, Appl. Phys. Lett, 66 (1999) 2640.
  7. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaus, H. Garem, J. Riviere, A. Cavaleiro, E. Alves, Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 307.
  8. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, Li Shizhi, J. Dian, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 394.
  9. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H. -D. Mänling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier., Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 152.
  10. S. Veprek, J. Vac. Sci. Technol., A 17 (5) (1999) 2401.
  11. F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, M. F. da Silva, J.C. Soares, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 236.
  12. K. H. Kim, S.-R. Choi, S.-Y. Yoon, Surf. Coat. Technol., 298 (2002) 243.
  13. J. L. He, C. K. Chen, M. H. Hon, Wear, 181-183 (1995) 189.
  14. J. B. Choi, K. Cho, M.-H. Lee, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 365-370.
  15. M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 158.
  16. S. Veprek, Surf. Coat. Technol., 97 (1997) 15.
  17. J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 201.
  18. W. J. Meng, X. D. Zhang, B. Shi, J. C. Jiang, L. E. Rehn, P. M. Baldo, R. C. Tittsworth, Surf. Coat. Technol., 163-164 (2003) 251.
  19. I.-W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C.-G. Park, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 415.
  20. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc., Minnesota, (1995) 238-240.
  21. K. H. Kim, S.-R. Choi, S.-Y. Yoon, Surf. Coat. Technol., 298 (2002) 243-248.
  22. J.-H. Jeon, S. R. Choi, W. S. Chung, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., 188-189 (2004) 415-419.
  23. M. P. Delplancke-Ogletree, O. R. Monteiro, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 484-488.