

## 하이브리드 코팅시스템에 의해 제조된 Mo-Si-N 박막의 미세구조 및 기계적 특성연구

허수정, 윤지환, 강명창, 김광호\*

부산대학교 재료공학부

### Microstructure and Mechanical Properties of Mo-Si-N Coatings Deposited by a Hybrid Coating System

Su Jeong Heo, Ji Hwan Yun, Myung Chang Kang, Kwang Ho Kim\*

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

(Received 25 May 2006 ; accepted 15 June 2006)

#### Abstract

In this work, comparative studies on microstructure and mechanical properties between Mo<sub>2</sub>N and Mo-Si-N coatings were conducted. Ternary Mo-Si-N coatings were deposited on AISI D2 steel substrates by a hybrid method, where AIP technique was combined with a magnetron sputtering technique. Instrumental analyses of XRD, HRTEM, and XPS revealed that the Mo-Si-N coatings must be a composite consisting of fine Mo<sub>2</sub>N crystallites and amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The hardness value of Mo-Si-N coatings significantly increased from 22 GPa of Mo<sub>2</sub>N coatings to about 37 GPa with Si content of 10 at.% due to the refinement of Mo<sub>2</sub>N crystallites and the composite microstructure characteristics. The average friction coefficient of the Mo-Si-N coatings gradually decreased from 0.65 to 0.4 with increasing Si content up to 15 at.%. The effects of Si content on microstructure and mechanical properties of Mo-N coatings were systematically investigated.

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

## 1. 서 론

Mo-N 박막은 높은 경도, 비철금속의 저용해성과 같은 좋은 물리적, 기계적 특성을 가진다고 연구되고 있다<sup>1-3</sup>). Mo-N 박막은 폴리브텐의 좋은 용해성 때문에 스틸 기관과의 좋은 밀착성을 나타낸다<sup>3</sup>). 게다가, Mo-N 박막은 MoO<sub>3</sub>의 자기 윤활막 형성으로 낮은 마찰 계수를 가진다고 보고되고 있다<sup>4-6</sup>). 그러므로, Mo-N 박막은 tribological 응용을 위해 경질 박막 재료로서 좋은 후보로 여겨진다<sup>7,8</sup>). 그럼에도 불구하고, tribological 응용을 위해 TiN, CrN과 같은 다른 질화물 금속에 비해 Mo-N 박막은 충분히

연구되지 않았다<sup>8,9</sup>).

최근 X가 합금 원소인 3성분계 Mo-X-N 박막이 보고되었다. Mo-Al-N<sup>10</sup>)과 Mo-C-N<sup>11</sup>) 박막은 Mo-N 박막의 경도값을 증가시키기 위해 합성되었고 이는 각각 35 GPa과 28 GPa으로 최고 경도값을 보였다. MoSi<sub>2</sub> 스퍼터링 타겟을 이용한 다른 3성분계 Mo-Si-N 박막은 내산화 특성만 연구되었을 뿐, 미세구조에 대한 규명은 하지 않았다<sup>12,13</sup>).

이번 연구에서는 아크이온 플레이팅법(AIP)과 스퍼터링법의 복합공정으로 이루어진 하이브리드 시스템을 이용하여 Mo-Si-N 박막에 Si 함량에 따른 미세구조와 기계적 특성을 체계적으로 조사하고자 한다.

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

## 2. 실험 방법

### 2.1 Mo-Si-N 막의 합성

Mo-Si-N 코팅막은 AISI D2 보재와 Si 웨이퍼 보재 위에 AIP(arc ion plating) 방법과 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering) 방법을 결합시킨 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid coating system)을 이용하여 증착하였고 하이브리드 코팅 시스템에 대한 장차 개략도는 이전의 연구들에서 묘사되었다<sup>14,15</sup>.

시편이 25 mm이고 두께가 2.5 mm인 disk 형태로 제작된 AISI D2를 보재로 사용하였고, 경면으로 연마 후 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정시켰으며, 증착 전 다시 bias -600 V로 32 Pa의 Ar 분위기에서 15분간 이온 세정(ion bombardment)을 시행하여 코팅막 형성을 위한 시편들을 진저리 하였다. Mo소스의 arc cathode gun과 Si소스의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되었고, 두 개의 gun은 챔버의 각 벽면에 설치되었고, 두 개의 gun 사이에 회전이 가능한 수직 시편 지지대(holder)를 설치하였다.

Ar(99.999%)가스는 sputter타겟 근처로 직접 유입하였고, 반응성 가스인 질소(99.999%) 가스는 시편 지지대 근처로 유입하였다. 본 하이브리드 코팅 시스템을 사용한 Mo-Si-N 박막 합성의 증착 조건은 표. 1에 나타내었다.

Table 1. Typical deposition conditions of Mo-Si-N coatings by hybrid coating system

Base pressure	$6.6 \times 10^{-3}$ Pa
Working pressure	$1.3 \times 10^{-1}$ Pa
Working gas ratio	$N_2/Ar = 5:2$
Arc material	Mo (99.99%)
Sputter material	Si (99.99%)
Arc current	70 A
Sputter current	0-2.0 A
Substrate temperature	300°C
Rotational velocity of substrate	25 rpm
Typical deposition rate	2-2.4 $\mu\text{m/h}$

### 2.2 Mo-Si-N 박막의 물성 평가

코팅막의 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitach, S-4200)과 단차 두께 측정기( $\alpha$ -STEP)로 측정하였다. 코팅막내의 Mo, Si, N의 조성비는 전자 탐침 미량 분석기(electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정하였고, Mo-Si-N 코팅막의 결정성을 확인하기 위하여 CuK $\alpha$  선을 이용한 X-선 회절 분석을 실시하였다. Mo-Si-

N 코팅막의 화학적 결합상태를 관찰하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250, KBSI)을 사용하였다. 코팅막내의 결정립 크기는 200 kV의 전계방출형 투과 전자현미경(field emission-transmission electron microscope: FE-TEM, JEOL, JEM-2010F)으로 직접 관찰하였고, 코팅막의 다른 구조적인 정보는 제한 시야 회절(selected area diffraction pattern: SADP)과 고분해능 투과 전자 현미경법(high-resolution transmission electron microscopy: HRTEM)을 이용하여 분석하였다.

코팅막의 미세경도는 25 g의 하중에서 knoop indenter(Matsuzawa, MMI-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였다. 나란과 마모특성을 관찰하기 위하여 전형적인 ball-on-disk를 사용하였다. 마모 시험은 1 N의 수직하중과 0.2 m/s의 sliding speed로 행하여졌으며, 실험조건으로는 온도는 약 25°C, 습도(28-32%)에서 행하여졌으며, Steel ball(직경 6.34 mm, 평균강도 700 H<sub>v0.2</sub>)을 상대재(counterpart material)로 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Mo-Si-N 박막의 미세구조

Mo-Si-N 박막은 Mo 타겟에 가하는 전류를 고정(70 A)시키고, Si 타겟에 가하는 DC sputter 전류를 변화시키며 합성하였다. Mo-Si-N 코팅막내의 Si의 함량은 DC sputter 전류를 0-2.0 A까지 변화함에 따라 0-15 at.%까지 증가를 보인 반면, Mo의 함량은 50-35 at.%로 감소하였다. 질소(nitrogen) 함량은 그 변화의 정도가 완만하였다. 그림 1은 다양한 Si 함

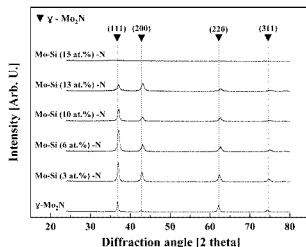


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Mo-Si-N coatings with various Si contents.

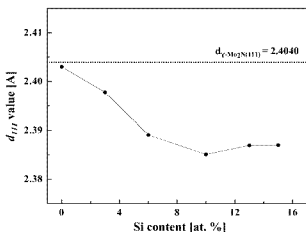


Fig. 2. Interplanar distance,  $d_{111}$ , of (111) crystal plane of  $\text{Mo}_2\text{N}$  coatings as a function of Si content.

량에 따른 Mo-Si-N 코팅박의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. Mo-Si-N 코팅박의 회절 패턴은 JCPDS data로부터 f.c.c.  $\gamma$ -phase  $\text{Mo}_2\text{N}$ 임을 알 수 있었고<sup>10)</sup>  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  결정이 (111), (200), (220), (311) 등의 다배향성으로 성장했음을 나타내었다.  $\text{Mo}_2\text{N}$  코팅박에 Si가 첨가될수록 피크 강도는 점차 감소하였고, Si 함량이 15 at.%일 때 피크의 존재는 확인할 수 없었다. 또한 피크들은 Si 함량이 증가함에 따라 피침(broadening) 현상을 나타내었다. 일반적으로 XRD 피크의 피침 현상은 결정입자 크기의 감소 때문에 일어난다고 알려져 있다. 이러한 다배향성은  $\text{Mo}_2\text{N}$

코팅박에 대한 다른 연구보고들과 일치함을 보인다<sup>17-20)</sup>. X-선 회절 패턴에서는  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}_5$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  같은 결정상에 포함되는 XRD peak는 전혀 관측되지 않았다. 이러한 결과로부터 Si는  $\text{Mo}_2\text{N}$  결정안에 고용되거나 비정질상의  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 존재한다는 것을 예측할 수 있었다. 반면에 Si 함량이 증가함으로써 Mo-Si-N 박막의 회절 피크 자리가 점차 고각으로 이동하였다. 그림 2는 XRD 회절 패턴으로부터 계산한 Si 함량에 따른  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ 의 (111) 결정면간 거리를 나타낸다.  $\text{Mo}_2\text{N}(d=2.4040 \text{ Å})$ 에 Si가 첨가됨에 따라 Mo-Si-N 결정의 면간 거리는 감소하는 경향을 보였고 Si 함유량이 10 at.%에서는 최소 면간거리를 가지는 고용연계점을 나타내었다. 그러나 그 이상의 첨가량에 대해서는 오히려 면간거리는 증가하여 Si 함유량이 15 at.%일 때 수렴하였다. 이것은 이온 반경이 작은 Si가 결정내부의 일부 Mo와 치환된 것임을 알 수 있다.

본 실험을 통해서 합성된 Mo-Si-N 코팅박의 미세구조를 이해하기 위하여,  $\text{Mo}_2\text{N}$ 과 10 at.%의 Si 함량을 가지는 시편을 고분해능 투과 전자현미경(HRTEM)으로 그 미세구조를 조사하였다. 그림 3은 각각  $\text{Mo}_2\text{N}$ 과 Mo-Si(10 at.%)<sub>2</sub>N 박막의 고분해능 TEM 사진과 전자회절 패턴, 그리고 암시야상(dark field image)을 보여준다.  $\text{Mo}_2\text{N}$  박막의 경우 입자 사이즈가 큰 수상정 구조를 하고 있으며, Si 10 at.%의 경우 결정립 크기가 원지히 감소한 것을

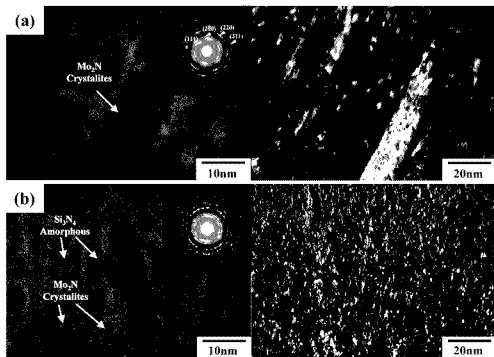


Fig. 3. Cross-sectional HRTEM images, selected area diffraction patterns (SADP), and dark-field TEM images (a)  $\text{Mo}_2\text{N}$ , (b) Mo-Si (10 at.%)<sub>2</sub>N coatings.

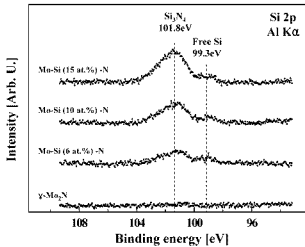


Fig. 4. XPS spectra near binding energies of Si 2p for Mo-Si-N coatings with various Si contents.

알 수 있다. 또한 Si 10 at.%인 경우는 수 나노미터 크기의 미세한  $\text{Mo}_2\text{N}$  결정이 비정질 기지(matrix) 내에 비교적 균일하게 잘 분포되어 있는 나노복합체를 보이고 있다.

그림 4는 다양한 Si 함량을 가진 코팅막으로부터 Si의 전자결합에너지의 XPS spectra 및 피크분리를 통한 결과치를 보여준다. Si 함량이 6 at.%일 때 화학양론적  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 결합에너지와 일치하는 전자결합에너지 피크가 101.8 eV에서 나타나기 시작했으며 Si 함량이 증가함에 따라  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 피크 강도가 일정하게 증가하였다. 그리고 Si 함량이 6 at.% 이상일 때, free Si의 결합에너지와 일치하는 전자결합에너지 피크가 99.3 eV에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 함께 나타나기 시작했다<sup>21</sup>. 이 free Si 피크가 나타나는 것은 고정된  $\text{N}_2$  분압 아래 Si 소스를 증가함으로써  $\text{N}_2$ 의 소스가 상대적으로 부족하기 때문이라고 보고되고 있다<sup>22,23</sup>.

따라서 XRD, HRTEM, XPS 분석 결과를 통해 3성분계 Mo-Si-N 박막은 결정상인  $\text{Mo}_2\text{N}$ 과 비정질상인  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 복합물로 보여지고 있다.

### 3.2 Mo-Si-N 박막의 기계적 성질

그림 5는 Mo-Si-N 박막의 Si 함량에 따른 미소경도를 보여준다. Si 함량이 증가함에 따라 박막의 경도는 ~22 GPa에서 Si 함량이 10 at.%일 때 최대 ~37 GPa까지 증가했으며, 더 많은 Si를 첨가함에 따라 경도는 다시 감소함을 알 수 있다. Si 10 at.%에서의 경도는  $\text{Mo}_2\text{N}$  박막에 비해 크게 증가된 경도를 보였다. 이러한 경도의 증가는 Si의 첨가에 따른 미세구조적인 변화와 관계가 있으며, 미세구조 복합상과 결정상의 강화에 의한 것으로 보여진다.

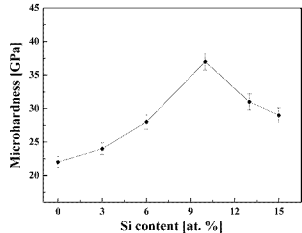


Fig. 5. Microhardness of Mo-Si-N coatings as a function of Si content.

Si 10 at.%에서의 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 인한 이 정도가 더욱 증가된 것으로 생각되어진다. 반면 Si 함량이 더욱 증가함에 따른 미세경도의 급격한 감소는 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상의 파괴피의 증가로 인한 이 정도가 비정질상의 정도에 크게 영향을 받아 급속하게 감소한 것으로 생각되어진다<sup>16,24</sup>. 이와 유사한 Si 효과에 따른 미세구조 및 미세경도가 다른 시스템에서 보고된 바 있다<sup>14,25</sup>. 그림 6은  $\text{Mo}_2\text{N}$ , Mo-Si(6 at.%) -N, Mo-Si(10 at.%) -N, and Mo-Si(15 at.%) -N의 steel ball에의 한 바퀴를 수를 측정 한 것이다.

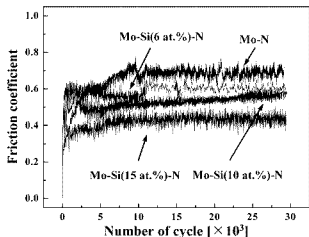


Fig. 6. Friction coefficients of  $\text{Mo}_2\text{N}$  and various Mo-Si-N coatings against steel ball.

Mo<sub>2</sub>N 박막은 Si 함량이 15 at.%까지 증가함에 따라 평균마찰계수는 0.65에서 0.4까지 크게 감소 하였다. 이러한 마모거동의 향상의 원인으로서는 tribochemical reaction에 의한 SiO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 반응으로 생성된 SiO<sub>2</sub>와 Si(OH)<sub>2</sub> 같은 자기윤활막의 생성에 의한 것이라 할 수 있다.<sup>26-28)</sup>

## 4. 결 론

3성분계 Mo-Si-N 박막은 AISI D2 모재 위에 AIP 와 마그네트론 sputtering 기술을 결합한 hybrid 시스템을 이용하여 합성하였다. XRD, HRTEM, XPS 측정을 통해 Mo-Si-N 박막은 미세한 Mo<sub>3</sub>N 결정상 과 비정질상 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 이뤄진 복합상임을 알 수 있었다. Mo-Si-N 박막의 미세 경도는 ~22 GPa에서부터 Si 함량이 10 at.%일 때 최대 약 37 GPa로 측정 되었다. 또한 박막의 평균 마찰계수는 Si의 첨가에 따라 감소했으며 Si 함량이 15 at.%일 때 0.4까지 낮아졌으며, 또한 Si가 증가함에 따라 화학적 마모 반응을 통한 SiO<sub>2</sub>와 Si(OH)<sub>2</sub>와 같은 자기 윤활막 생성을 증가시켜 박막의 내마모특성을 향상시켰다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받은 국가지정연구실사업(NRL)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Y. Wang, R. Y. Lin, *Mat. Sci. Eng.*, B 112 (2004) 42.
2. J. Valli, U. Mäkelä, H. T. G. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4 (6) (1986) 2850.
3. M. K. kazmanli, M. Ürgen, A. F. Cakir, *Surf. Coat. Technol.*, 167 (2003) 77.
4. T. Suszko, W. Gulbiński, J. Jagielski, *Surf. Coat. Technol.*, 194 (2005) 319.
5. S. F. Murray, S. J. Calabrese, *Lubr. Eng.*, 49 (1992) 955.
6. I.-W. Lyo, H.-S. Ahn, D.-S. Lim, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 413.
7. P. J. Rudnik, M. E. Graham, W. D. Sproul, *Surf. Coat. Technol.*, 49 (1991) 293.
8. M. Ürgen, O. L. Eryılmaz, A. F. Çakir, E.S. Kayali, B. Nilüfer, Y. Işık, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997) 501.
9. M. Maoujoud, L. Binst, P. Delcambe, M. Offergeld-Jardinier, F. Bouillon, *Surf. Coat. Technol.*, 52 (1992) 179.
10. J. Šína, J. Musil, P. Dohnal, *Vacuum*, in press.
11. Q. Liu, T. Liu, Q. F. Fang, F. J. Liang, J. X. Wang, *Thin Solid Films*, in press
12. J.-P. Hirvonen, I. Suni, H. Kattelus, R. Lappalainen, P. Torri, H. Kung, T. R. Jarvis, M. Nastasi, J. R. Tesmer, *Surf. Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 981.
13. J.-P. Hirvonen, I. Suni, H. Kattelus, R. Lappalainen, P. Torri, H. Kung, T. R. Jarvis, M. Nastasi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 322 (1994) 279.
14. S. R. Choi, I.-W. Park, S. H. Kim, K. H. Kim, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) 371.
15. S. R. Choi, I.-W. Park, J. H. Park, K. H. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 179 (2004) 89.
16. JCPDS, *X-ray Index Cards*, 25-1366.
17. S. Vepřek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Männling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, *Surf. Coat. Technol.*, 133-134 (2000) 152.
18. P. J. Martin, A. Bendavid, J. M. Cairney, M. Hoffman, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 2228.
19. I.-W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C.-G. Park, K. H. Kim, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) 443.
20. J. H. Park, W. S. Chung, Y.-R. Cho, K. H. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189 (2004) 425.
21. J. F. Mouledier, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Minnesota, (1995).
22. J. B. Choi, K. Cho, M.-H. Lee, K. H. Kim, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) 365.
23. M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.*, 108-109 (1998) 241.
24. S. Vepřek, S. Reiprich, *Thin Solid Films*, 268 (1995) 64.
25. S. Vepřek, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 449.
26. S. Wilson, A. T. Alpas, *Wear*, 245 (2000) 223.
27. M. P. Delplancke-Ogletree, O. R. Monteiro, *Surf. Coat. Technol.*, 108-109 (1998) 484.
28. J. Takadoum, H. Houmid-Bennani, D. Mairey, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 553.