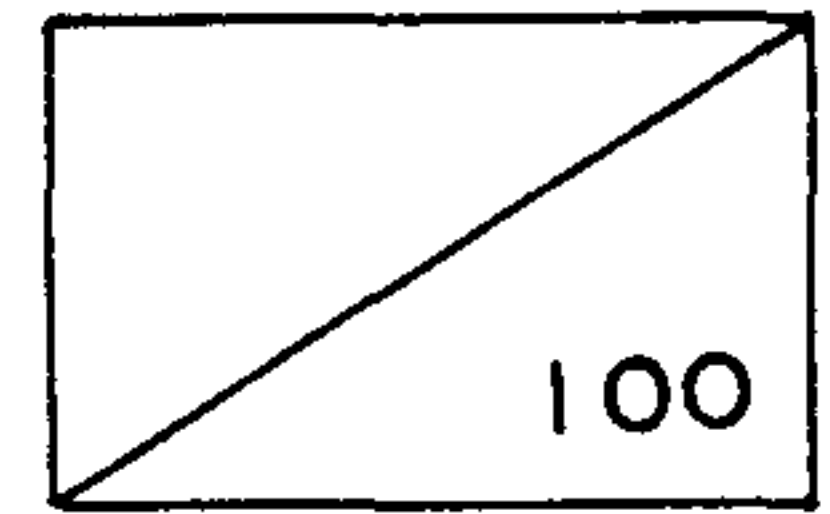


제 3 차 년 도  
최 종 보 고 서



산업전자기기용 첨단부품소재 실용화 개발

딥 코팅 방법을 이용한 TiN 박막과  
TiAlON 재료 개발

Development of TiN Thin Film Using Dip Coating Technique  
and TiAlON Composite Material

연구기관  
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

## 제출문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “산업전자기기용 첨단부품소재 실용화 개발” 사업의 세부 과제인 “딥 코팅 방법을 이용한 TiN 박막과 TiAlON 재료 개발” 사업의 최종보고서를 제출합니다.

1992년 6월 일

주관연구기관 : 한국과학기술연구원

연구 책임자 : 김경용(세라믹스공정연구실, 책임연구원)

연구 원 : 김왕섭(세라믹스공정연구실, 연구원)

          선호님(세라믹스공정연구실, 연구원)

          이종규(세라믹스공정연구실, 연구원)

          강선모(세라믹스공정연구실, 연구원)

# 요약문

## I. 제 목

딤 코팅 방법을 이용한 TiN 박막과 TiAlON 재료 개발

## II. 연구 개발의 목적 및 필요성

졸-겔 방법을 이용하여 여러가지 세라믹스 제품이 개발되고 있다. 졸-겔 방법을 이용하여 세라믹 박막을 형성시키기 위해서는 기판위에 dipping이나 spinning방법으로 출발물질을 deposition시킨다. 최근들어 이와 같은 코팅막의 제조, 합성과정, 표면상태, 박막의 구조 및 다성분계 코팅에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

TiN 박막은 매우 hard하며 화학적으로 안정하고 높은 용점(2950 °C)과 낮은 체적 저항( $22 \mu\Omega \text{ cm}$ )을 갖고 있기 때문에 반도체 공정에서 전도성 필름 및 diffusion barrier로서 사용되며 우수한 기계적 특성을 이용하여 표면경화 및 내마모재료로 널리 사용되고 있다.

본 실험에서는 티타늄 금속 알콕사이드를 수화 및 축중합시켜 얻은 졸 용액을 사용하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조한 후 1100°C, 암모니아 분위기 하에서 열처리 하여 균일한 TiN 박막을 제조하였다. 또한 TiN-TiO<sub>2</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4성분계를 출발물질로 하여 질소 분위기하에서 hot pressing하여 제조하는 TiAlON은 고주파용 기판, 광학용 window, crucible, 절삭공구, 방탄재료 등으로 사용될 수 있는 복합체 재료로서 이들의 특성을 연구하였다.

### Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

지금까지는 기판위에 CVD, sputtering 등의 방법으로 TiN 박막을 형성시키는 연구가 많이 진행되어 왔으나 금속 알콕사이드를 원료로하여 이를 수화 및 축중합 반응시킨 후 암모니아 분위기하에서 열처리하여 TiN 박막을 제조하는 방법에 대한 연구는 제한되어 왔다. 금속알콕사이드에 산 촉매 등을 이용한 딥 코팅에 관한 연구가 보고되어 있지만 이 방법은 불순물의 혼입, 졸 용액의 제조시 긴 시간이 필요하고 졸의 안정성에 문제가 있다. 본 실험에서는  $TiO_2$  원료 졸에 가수분해 억제제로 DEA(Diethanolamine)을 사용하였고 균일하고 crack이 없는 TiN 박막을 제조할 수 있는 졸의 조성을 결정하였으며 multi-coating에 의해 TiN 박막의 두께를 증진시켰다.

또한  $TiN-TiO_2-AlN-Al_2O_3$  4성분계의  $TiAlON$  복합체를 질소분위기에서 hot pressing하여 제조하고 이들의 상분포 및 물성을 관찰하였다.

### Ⅳ. 연구 개발의 결과 및 활용에 대한 건의

1. 금속알콕사이드에 가수분해억제제인 DEA를 사용하여 열처리 후 균열이 없고 균일한 TiN 박막을 제조하였다.
2. 만들어진 졸 용액을 사용하여 multi-coating 하여 TiN 박막의 두께를 증가시킬 수 있었다.
3.  $TiN-TiO_2-AlN-Al_2O_3$  4성분계의  $TiAlON$  복합체를 질소분위기에서  $1800^{\circ}C$ , 2시간 hot pressing하여 용점과 경도가 높고 내마모, 내부식, 내열성이 우수한 금속의 소결체를 제조하였다.

Sol-gel 방법으로 금속 알콕사이드를 Ti 원료로 하여 가수분해 및 축중합 반응시키고 암모니아 분위기 하에서 열처리하여 TiN 박막을 제조하였는데 multi-coating에 의해 원하는 두께를 조절할 수 있었고 특히 dip-coating 법에 의한 박막 제조는 비교적 간단한 설비로 넓은 면적의 기판에 coating 할 수 있다는 등의 장점을 가지고 있기 때문에 이에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 특히 이번에 제조된 TiN 박막과 TiAlON 소결체는 기계적 특성도 매우 우수하기 때문에 이의 활용을 위한 지속적인 개발이 필요하다.

여 백

## SUMMARY

### I. Title

Development of TiN thin film using dip coating technique and TiAlON composite materials

### II. Objective and significance of study

Various ceramic products has been made by sol-gel method. In the sol-gel film forming process, solution precursors are deposited on a substrate by dipping or spinning. In recent years, much attention has been paid to the studies of film forming process, film synthesize, surface characterization, structure of film and multi-component coating.

TiN film is very stable compound having excellent hardness, chemical inertness, high melting point(2950 °C) and low bulk resistivity(22  $\mu\Omega$  cm). Thus TiN film was used as a conducting film and a diffusion barrier in semiconductor thechnology. TiN was also used as a surface hardening and wear-resistant application due to its good mechanical properties.

In this study, TiO<sub>2</sub> thin film was prepared using sol solution which was produced by hydrolysis and condensation of titanium alkoxide. Then homogeneous TiN thin film was fabricated under NH<sub>3</sub> atmosphere at 1100°C.

TiAlON composite was made with TiN-TiO<sub>2</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures by hot pressing under N<sub>2</sub> atmosphere. It is well known ceramics for applications such as electronic substrate at high frequency, optical window, crucible, cutting tool. Another object of this research is to study the properties of TiAlON composite.

### III. Contents and scope of study

The study of TiN coating on substrate by CVD, sputtering was being applied but the study of TiN coating using metal alkoxide as a source of Ti after hydrolysis and condensation and then used NH<sub>3</sub> gas was limited. Although the study of dip coating by metal alkoxide having acid catalyst was being announced there are many problems of introducing of impurities, necessity of long reaction time for synthesis of sol solution and unstability of sol. In this study, DEA as dehydrolysis agent was used in sol for TiO<sub>2</sub> coating. compositions of sol ,which is good for the producing homogeneous and dense TiN film, was determined. Thickness of TiN film can be increased by the multi-coating technique. TiAlON composite was fabricated with TiN-TiO<sub>2</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures by hot pressing under N<sub>2</sub> atmosphere. Their properties and the distribution of phases was examined.



#### IV. Conclusion

1. Homogeneous and non-crack TiN thin film was fabricated by dip-coating technique using metal alkoxide and DEA as source of Ti and dehydrolysis agent, respectively.
2. Thickness of TiN film can be increased by multi-coating method using sol above mentioned.
3. Golden colored TiAlON composite having high melting point and hardness, good wear resistance was fabricated with TiN-TiO<sub>2</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures by hot pressing at 1800 °C, 2h under N<sub>2</sub> atmosphere.

여 백

## CONTENTS

Chapter 1. Introduction -----	13
Chapter 2. Literature survey -----	15
Section 1. Thin film preparation and applications -----	15
Section 2. Preparation of TiN thin film -----	17
2-1. Coating solution -----	22
2-2. Preparation of TiO <sub>2</sub> thin film -----	22
2-3. Nitridation of TiO <sub>2</sub> thin film -----	29
Section 3. Fabrication of Ti-Al-O-N composites -----	32
Chapter 3. Experimental procedure -----	41
Section 1. Preparation of TiN thin film by multi-coating method -----	41
1-1. Preparation of coating solution -----	41
1-2. Fabrication of TiN thin film -----	43
1-2-1. Multi-coating -----	43
1-2-2. Nitridation of thin film -----	43
1-3. Characterization -----	43
1-3-1. Thickness -----	46
1-3-2. XRD analysis -----	46
1-3-3. Microstructure -----	46
Section 2. Fabrication of TiAlON composites -----	47
2-1. Fabrication of TiAlON sintered body -----	47

2-2. Characterization -----	47
2-2-1. Density -----	47
2-2-2. Hardness -----	49
2-2-3. Fracture toughness -----	49
2-2-4. XRD analysis -----	49
2-2-5. Microstructure -----	49
Chapter 4. Result and discussion -----	50
Section 1. Analysis of TiN thin film -----	50
Section 2. Analysis of TiAlON composites -----	57
2-1. XRD analysis -----	57
2-2. SEM analysis -----	61
2-3. Properties measurements -----	61
Chapter 5. Conclusion -----	68
References -----	69

# 목 차

제 1 장 서 론	13
제 2 장 문헌 조사	15
제 1 절 박막의 형성 방법과 그 응용	15
제 2 절 TiN 박막의 제조	17
2-1. Coating solution	22
2-2. TiO <sub>2</sub> 박막의 생성	24
2-3. TiO <sub>2</sub> 박막의 질화	29
제 3 절 Ti-Al-O-N 복합체의 제조	32
제 3 장 실험 방법	41
제 1 절 Multi-coating에 의한 TiN 박막의 합성	41
1-1. Coating 용액의 제조	41
1-2. TiN 박막의 합성	43
1-2-1. Multi-coating	43
1-2-2. TiN 박막의 합성	43
1-3. 물성 측정	43
1-3-1. Multicoating한 막의 두께 측정	46
1-3-2. XRD 분석	46
1-3-3. 박막의 미세구조 관찰(SEM)	46
제 2 절 TiAlON composite의 합성	47
2-1. TiAlON 소결체의 제조	47
2-2. 물성 측정	47

2-2-1. 밀도 측정 -----	47
2-2-2. 경도 측정 -----	49
2-2-3. 파괴인성 측정 -----	49
2-2-4. XRD 분석 -----	49
2-2-5. 미세구조 관찰 (SEM) -----	49
제 4 장 결과 및 고찰 -----	50
제 1 절 TiN 박막의 분석 -----	50
제 2 절 TiAlON 복합체의 분석 -----	57
2-1. XRD 분석 -----	57
2-2. SEM 분석 -----	61
2-3. 물성 측정 -----	61
제 5 장 결론 -----	68
참고 문헌 -----	69

## 제 1 장 서 론

졸-겔 공정은 크게는 습식 화학법에 의한 무기 산화물 제조를 총칭하나 일반적으로 금속 또는 금속성 원소가 유기성 리간드(alkoxy)나 비 유기성 리간드에 둘러싸여 이루어지는 물질을 출발 물질(precursor)로 하여 물과 가수 분해 반응을 일으킴으로서 생기는 산화물 및 수산화물을 얻는 방법을 일컫는다. Precursor중에서도 금속과 유기성 리간드인 Alkoxy가 결합한 것을 금속 알콕사이드( $M(OR)_x$ , R=알킬)라 한다.

박막의 제조 방법으로는 진공증발(vacuum evaporation), 스퍼터링(sputtering), CVD(Chemical vapor deposition)등이 있는데, 이 방법은 고도의 진공기술 뿐만아니라 장치가 매우 복잡하고 기판의 온도, 진공실의 압력, 혼합가스 조성, 입자의 입사 유속 속도, 시료사이의 위치에 따라 박막의 물성이 변화하기 때문에 양질의 박막을 얻을 수 없다. 반면 졸-겔 방법에 의한 박막 제조는 위의 방법에 비해 설비가 매우 간단하고 박막을 제조하는데 걸리는 시간이 짧으며 조성을 제어 하기가 용이하고 넓은 면적을 코팅할 수 있으며 균질한 박막을 만들 수 있다는 장점으로 인하여 1970년 경부터 졸-겔 방법에 의한 박막제조 연구가 본격적으로 진행되었다.

최근에는 고온 강도 및 내부식성을 갖는 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 비 산화물계 세라믹스에 대한 연구가 활발한데 TiN은 높은 경도, 우수한 연마 특성, 우수한 내식성, 높은 용점(2950℃), 금속 광택 및 전도성 등을 가지는 매우 중요한 핵심 재료이며 전도막, 반도체의 diffusion barrier 또는 기계적으로 surface hardening, wear reduction, 절삭 공구 등에 사용된다. 본 실

험에서는 졸-겔 방법으로 TiN 박막을 제조하는데 금속 알콕사이드를 Ti의 원료로 하여 가수 분해 및 축 중합 반응을 하여 제조된 Titania 졸 용액에 Multicoating 하여 만들어진 TiO<sub>2</sub> 박막을 암모니아 가스 분위기에서 반응시켜 두께가 증가된 균열이 없고 균일한 TiN 박막을 제조하고자 한다. 또 내마모, 내부식, 내열성이 좋은 신물질로 절삭공구, 전기접전재료, 방탄복, 금색을 띤 장식 재료, 첨단 산업(항공, 전자, 우주)에 필요한 super hard 연마재 및 고주파용 전자 기판 재료로서 활용 가능한 TiAlON composites의 조성을 square diagram 을 이용하여 결정하고 N<sub>2</sub> 분위기에서 hot pressing 하여 제조하고자 한다.



## 제 2 장 문 헌 조 사

### 제1절 박막의 형성 방법과 그 응용

박막의 제조 방법에는 PVD(Physical vapor deposition) 방법인 진공증발 (Vacuum evaporation), 스퍼터링(Sputtering)과 CVD(Chemical vapor deposition)등이 있는데 이들 방법은 고도의 진공기술을 이용하여 다성분 물질을 스퍼터링이나 evaporating 시키기 때문에 장치가 매우 복잡하다. 뿐만 아니라 기판의 온도, 진공실의 압력, 혼합가스 조성, 입자의 입사유속 밀도, 기판과 시료 사이의 위치에 따라 박막의 물성이 변화 함으로 양질의 박막을 얻기가 매우 어렵다(1-5). 반면 졸-겔 방법을 이용한 박막의 제조 방법은 액체에 수산화물(OH<sup>-</sup>)이나 수화물(H<sub>2</sub>O) 형태의 콜로이드 입자(20Å~1μ 정도)가 안정되게 분산되어 있는 졸을 이용하여 건조 과정을 통하여 콜로이드 입자들 사이에 물을 제거함으로써 겔로 전이되는 과정을 이용한 방법으로 위의 방법에 비해서 설비가 매우 간단하고 박막을 제조하는데 걸리는 시간이 짧아서 장비면에 있어서나 가격면에 있어서 유리한 점이 많이 있다. 또한 조성을 제어 하기가 용이하고 균질한 박막을 얻을 수 있으며 넓은 면적을 코팅할 수 있는 장점이 있다(6-8). 졸-겔 공정은 알코올인 ROH에서 H가 금속 M으로 치환되거나, 금속 수산화물 M(OH)<sub>x</sub>에서 H가 알킬기로 치환된 금속 알콕사이드를 이용하여 물과 반응시켜 가수 분해 반응을 하고 알콕사이드의 금속 양이온의 수산화물 및 산화물이 침전하여 미립자를 생성하는 것이다. 졸-겔 법의 장점 및 단점에 대해서 Table 1과 Table 2에 나타내었는데 단점보다 많은 장점으로 인해 여러 분야에서 널리 응용되고 있다(9).

**Table 1. Advantages of sol-gel process.**

- 
1. Better homogeneity from raw materials.
  2. Better purity from raw materials.
  3. Lower temperature of preparation:
    - a. Save energy;
    - b. Minimize evaporation losses;
    - c. Minimize air pollution;
    - d. No reactions with containers, thus purity;
    - e. Bypass phase separation;
    - f. Bypass crystallization.
  4. New noncrystalline solids outside the range of normal glass formation.
  5. New crystalline phases from new noncrystalline solids.
  6. Better glass products from special properties of gel.
  7. Special products such as films.
- 

**Table 2. Disadvantages of sol-gel process.**

- 
1. High cost of raw materials.
  2. Large shrinkage during processing.
  3. Residual fine pores.
  4. Residual hydroxyl.
  5. Residual carbon.
  6. Health hazards of organic solutions.
  7. Long processing times.
-

이를 Table 3에 나타내었다. 또 Table 4에서는 반도체 및 전자 공업에 응용되는 졸-겔 코팅을 나타내었다. 금속 알콕사이드를 이용한 졸-겔 공정에 의한 박막의 형성은 3단계로 이루어진다. 이는 졸로부터 dip 또는 spin coating하여 박막을 형성하고 서서히 건조시킨 후 적합한 온도에서 열처리함으로써 제조할 수 있다. 이때의 박막은 저온에서는 비정질이나 열처리를 통한 최종 형성상은 결정이 된다. 코팅한 박막의 두께는 50 ~ 200nm로 전자 부품에 응용이 가능하며 1차 dip 또는 spin coating한 것을 400°C 정도에서 열처리하고 다시 코팅 작업을 반복하는 Multi-coating법은 두께를 증가시킬 수 있다. 세라믹스의 졸-겔 공정을 모식적으로 Fig.1에 나타내었고 박막 제조 방법인 딥코팅 방법과 스피코팅 방법은 Fig.2와 Fig.3에 나타내었다.

## 제 2 절 TiN 박막제조

TiN 박막은 높은 경도, 우수한 연마 특성, 우수한 내식성, 높은 용점 (2950°C), 금속 광택 및 전도성을 가지는 매우 중요한 핵심 재료로서 전도막, 반도체의 diffusion barrier 또는 기계적으로 surface hardening, wear reduction, 절삭 공구등의 넓은 범위에서 응용되고 있다(10). 적당량의 물을 포함하는 금속 알콕사이드 알코올 용액을 기판에 딥코팅한 후 건조하여 겔화하고 열처리하여 결정질 산화물을 분위기 하에서 소성하여 비 산화물 박막을 제조하는 것이다. 딥코팅의 경우 비교적 간단한 장치로 넓은 면적의 코팅이 가능하고 원료가 용액이어서 여러 조성의 박막 제조가 가능하며 조성의 변화가 작다는 등의 장점으로 많이 사용된다. 박막 제조에 영향을 미치는 여러가지 요인을 살펴보면 다음과 같다.

Table 3. Applications of sol-gel process.

---

### POWDERS

Uranium dioxide for nuclear fuel  
Oxide ceramics for special electronic and refractory components  
Ferroelectric, optoelectronic, and magnetic ceramics  
Varistors  
Carbide powders for wear and corrosion-resistance coatings  
Premium quality diphasic abrasives  
Superconducting compounds

### FIBERS

Metal oxide fibers that are 50% stronger than equivalent fibers  
Continuous silicon carbide fibers  
Optical fiber preforms  
Composite firewalls  
Blanket insulation  
Radome reinforcement  
High temperature gaskets and seats  
Ceramic reinforcement  
Flame curtains

### COATINGS

Antireflection coatings for laser components, camera lenses, binoculars, instruments  
Reflection coatings for beam splitters  
Reflective and low-E coatings for architectural and automotive glass  
Absorption coatings  
Dielectric and antistatic coatings for electronic and semiconductor components  
Electromagnetic coatings  
Electrodes for flexible flat liquid-crystal displays and touch panels  
Electromagnetic interference/radio frequency shielding materials  
Waveguide elements  
Optical switches  
Corrosion and abrasion resistant films on gas turbine ceramic components  
Porous coatings on metal or ceramic substrates

### MONOLITHS

Bone implants  
Semiconductor photomasks  
Space mirrors  
Ultra micro and fine filters for biotechnology, electronics, and food processing  
Ultralow dielectric constant films for MOS and thin film devices  
Insulation for thermal windows (silica aerogel)  
Piezoceramic acoustical devices

---

Table 4. Applications of sol-gel coating in the semiconductor and electronic industry.

Category	Materials	Devices
Insulators	Tantalum oxide, silica	Precision capacitors Passivation in MOS technology Passivation of solar cells Passivation of compound with poor native oxide
Semiconductors	Vanadium pentoxide	Specialty semiconductors
Optoelectronics	Oxides of indium, tin, and cadmium	Transparent electrodes, displays, shutters, windows, switches, and conductive coatings
Ferroelectrics	Barium titanate, PLZT, potassium tantalate, lead zirconium tantalate	Magnetic and magneto-optics
Ferrites	Lithium zinc, manganese zinc, and nickel zinc ferrites; yttrium iron garnet	Magnetic and magneto-optics



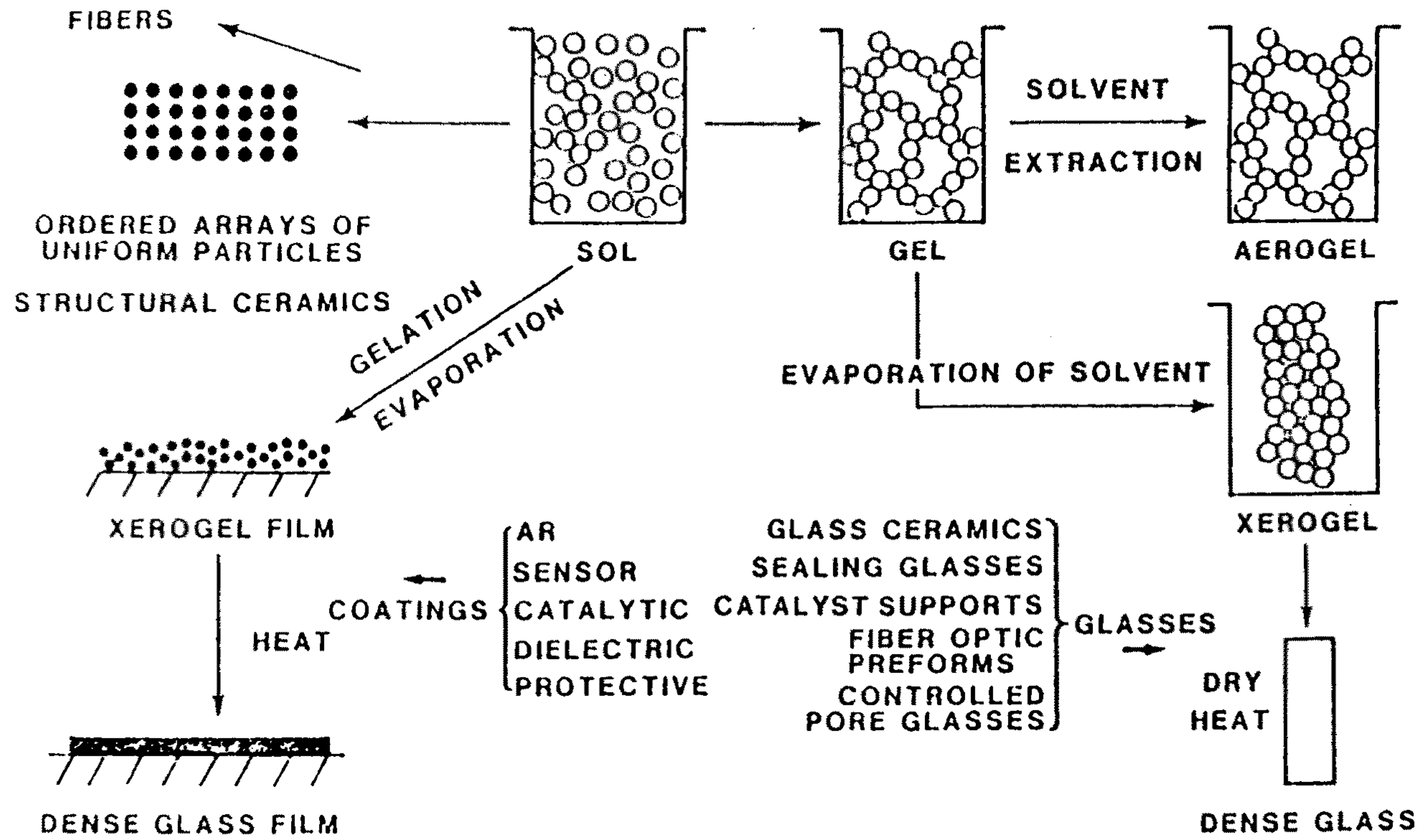


Fig. 1. Schematic representation of sol-gel process.

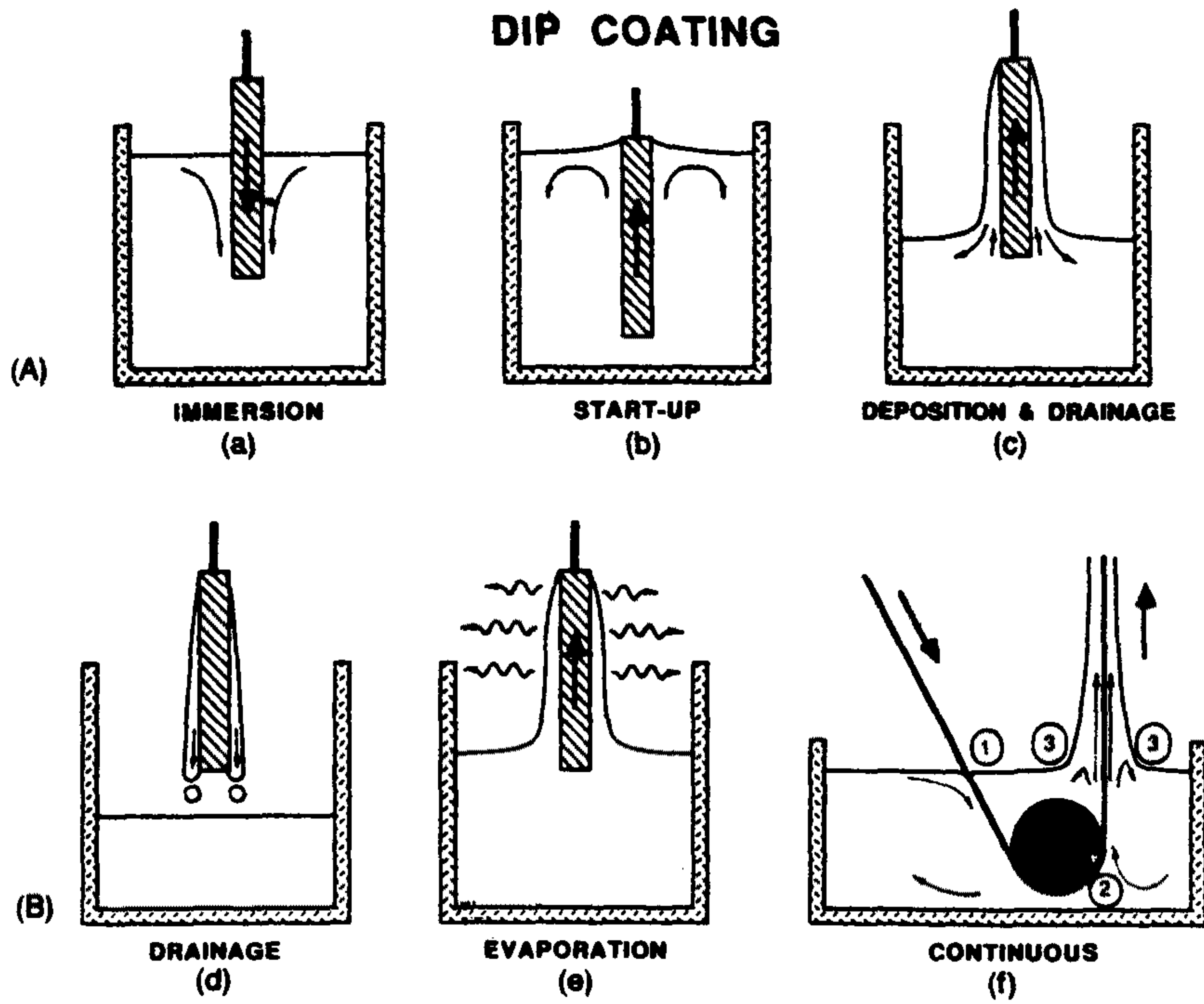


Fig. 2. Schematic representation of dip-coating method.

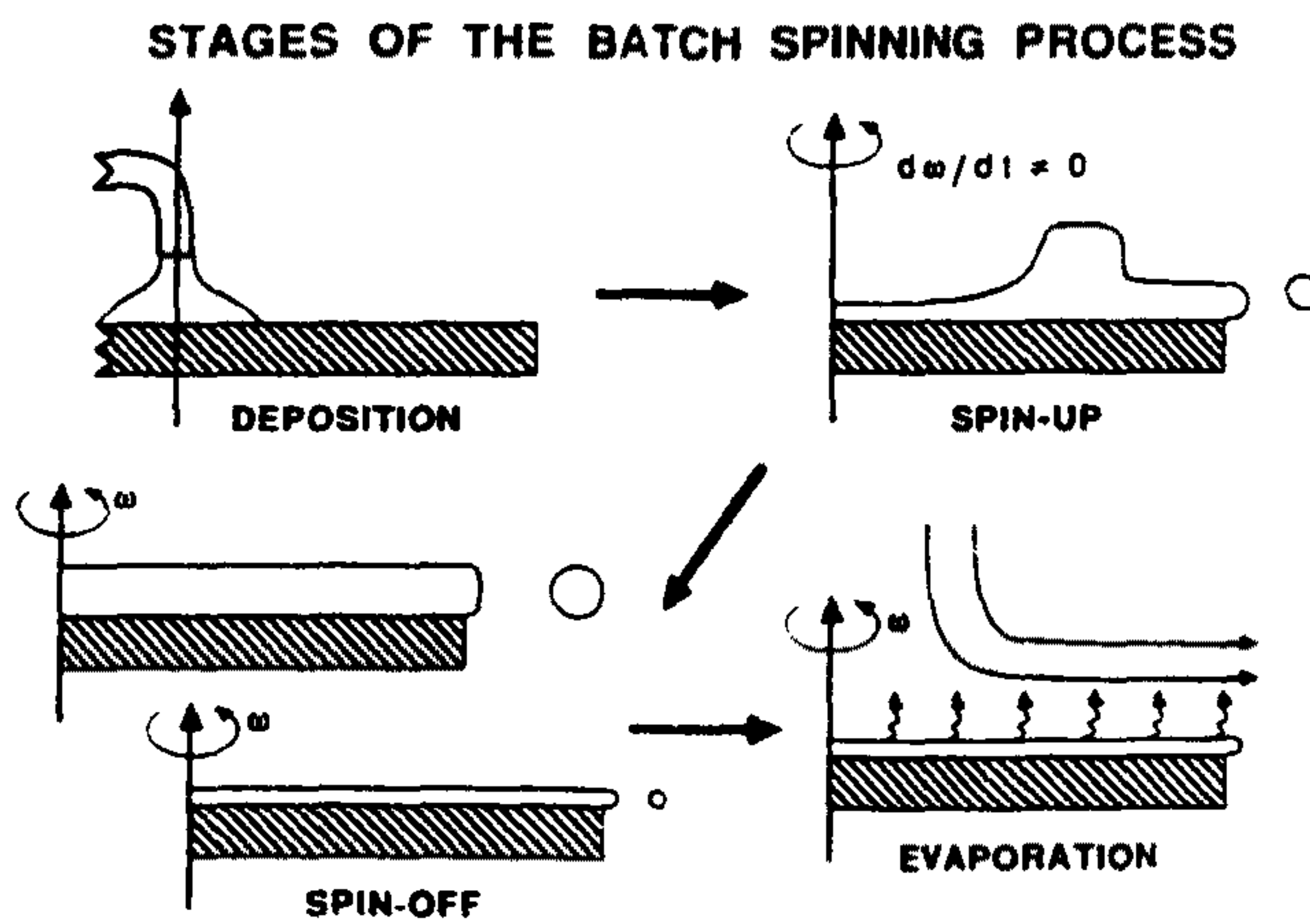
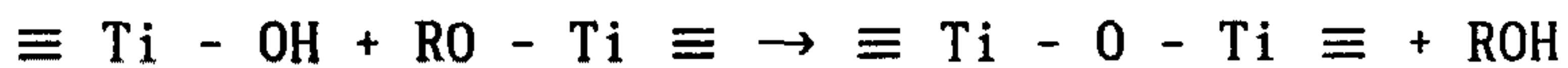


Fig. 3. Schematic representation of spin coating method.

## 2-1. Coating Solution

딥 코팅에 사용되는 졸 용액에서는 물의 양이 homogeneous film을 만드는 데 중요한 요인으로 작용한다. 즉, 물의 양에 따라 clear solution이 되기도 하고 산화물이나 수산화물의 침전이 생기기도 하며 또는 급격히 겔화되기도 한다. 후자 두가지 경우에는 코팅이 불가능하므로 코팅을 하기 위해서는 clear solution으로 유지할 필요가 있다. 과거에는 불완전하게 가수분해된 금속 알콕사이드 용액을 coating precursor로 사용한 후 공기중의 수분이나 세라믹 기판 표면의 OH group에 의해 가수분해 되도록 하는 방법을 썼다. 최근에는 모든 산화물에 대한 clear polymerized solution을 만들 수 있게 되었는데 이것은 알콜과 같은 용매 내에서의 물과 금속 알콕사이드 사이의 반응을 조절할 수 있는 첨가제를 넣으므로써 가능하게 된 것이다. 이렇게 하여 형성된 가용성의 polymeric species의 골격은 hydroxyl과 ester group에 의한 oxide network이다(11).



바로 이 terminal group에 의해 polymeric species가 가용성을 갖게 되며 증발도 억제되는 것인데 이 species가 중합되어 연속적인 막을 형성하게 되는 것이다. 결국 많은 물을 소비하는 가수 분해의 경우 점도가 시간에 따라 크게 변하는 불안정한 상태가 되며 물의양이 적을경우 불충분한 가수분해와 축합으로 두껍고 균일한 막을 생성하기 어렵게 되는 것이다.

Ti(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) - H<sub>2</sub>O - EtOH - HCl계의 경우 HCl이 해교제로 첨가되어 콜로이드 입자의 엉김을 막아 침전을 방지하는 작용을 하며 Ti(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O - iPrOH - DEA계의 경우에도 DEA가 산화물 침전 억제제로 작용한다. 즉 glycol이나 ethanolanin등의 화합물 (DEA, TEA등) 이 첨가되면 알콕사이드가 가수 분해되는 정도를 완화시켜 물의 양에 대해 민감하게 침전 반응이



일어나지 않는다는 것이다.

졸 용액내의 등가 산화물의 농도와 용매의 종류 등도 코팅에 많은 영향을 끼친다. 일반적으로 15 wt% 산화물 농도를 가질때 가장 좋은 코팅이 된다고 알려져 있으나  $TiO_2$ 계 에서는 6 wt% 이상이면 코팅에 적당하지 않다 (11). 용매의 종류에 따른 영향을 살펴보면 무수알콜이 주로 사용 되는데 점도가 높은 butanol이 두꺼운 막을 형성하기는 하지만 시간에 따라 조성과 점도가 변화하는 불안정한 용액을 생성한다. 따라서 안정한 용액을 형성하는 ethanol이나 propanol을 더 많이 사용한다. 또한 가수분해 반응물 내의 등가 산화물 함량이 ethanol이나 propanol을 용매로 사용할 때가 butanol일 때 보다 크다. 이것이 의미하는 것은 초기 코팅 상태에서 butanol based solution을 사용한 것이 10 % 정도 낮은 산화물 함량을 가지게 된다는 것이다. 이러한 이유로  $TiO_2$ 의 원료로서 titanium butoxide보다 titanium ethoxide나 titanium isopropoxide가 사용되는 것이다.

## 2-2. TiO<sub>2</sub> 박막의 생성

기판을 코팅 용액에 담근 후 일정 속도로 인상하여 비정질의 TiO<sub>2</sub> 박막을 기판 위에 입히게 되고 이것을 건조에 의해 겔 화 시킨 후 열처리 하여 결정질 TiO<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있는데, 이때 졸 용액의 농도, 기판의 인상 속도, 건조 온도, 열처리 분위기, 기판의 종류 등에 따라 생성되는 박막의 두께가 달라질 수 있다.

### (1) 졸 용액의 농도

졸 용액의 농도와 박막의 두께는 TTIP의 농도 증가가 TiO<sub>2</sub>의 농도를 증가시키므로 TTIP의 농도 증가에 따라서 지수 함수적으로 박막의 두께가 증가한다는 것을 Fig. 4에 나타내었다(12).

### (2) 인상 속도

두께는 인상 속도의 제곱근에 비례하는데 one cycle coating의 경우보다 multi coating의 경우가 1/3정도 느린 인상 속도로 사용 하여야 균일한 막을 얻을 수 있다. Fig. 5에서는 인상 속도와 두께와의 관계를 나타내었다(13).

### (3) 건조 온도

동일한 방법으로 코팅한 TiO<sub>2</sub>막이 상온에서 수직으로 매달린 채 건조된 것과 코팅된 직후 70°C 오븐에서 건조된 것의 두께를 비교해 보면 후자가 2배정도 두꺼운 막을 형성한다. 이것은 막의 젖은 표면에서 일어나는 draining 현상 때문이며 빠른 증발로 draining 시간을 줄이면 두꺼운 막이 생성되는 것이다. 따라서 재현성 있는 막을 얻기 위해서는 건조 온도를 일

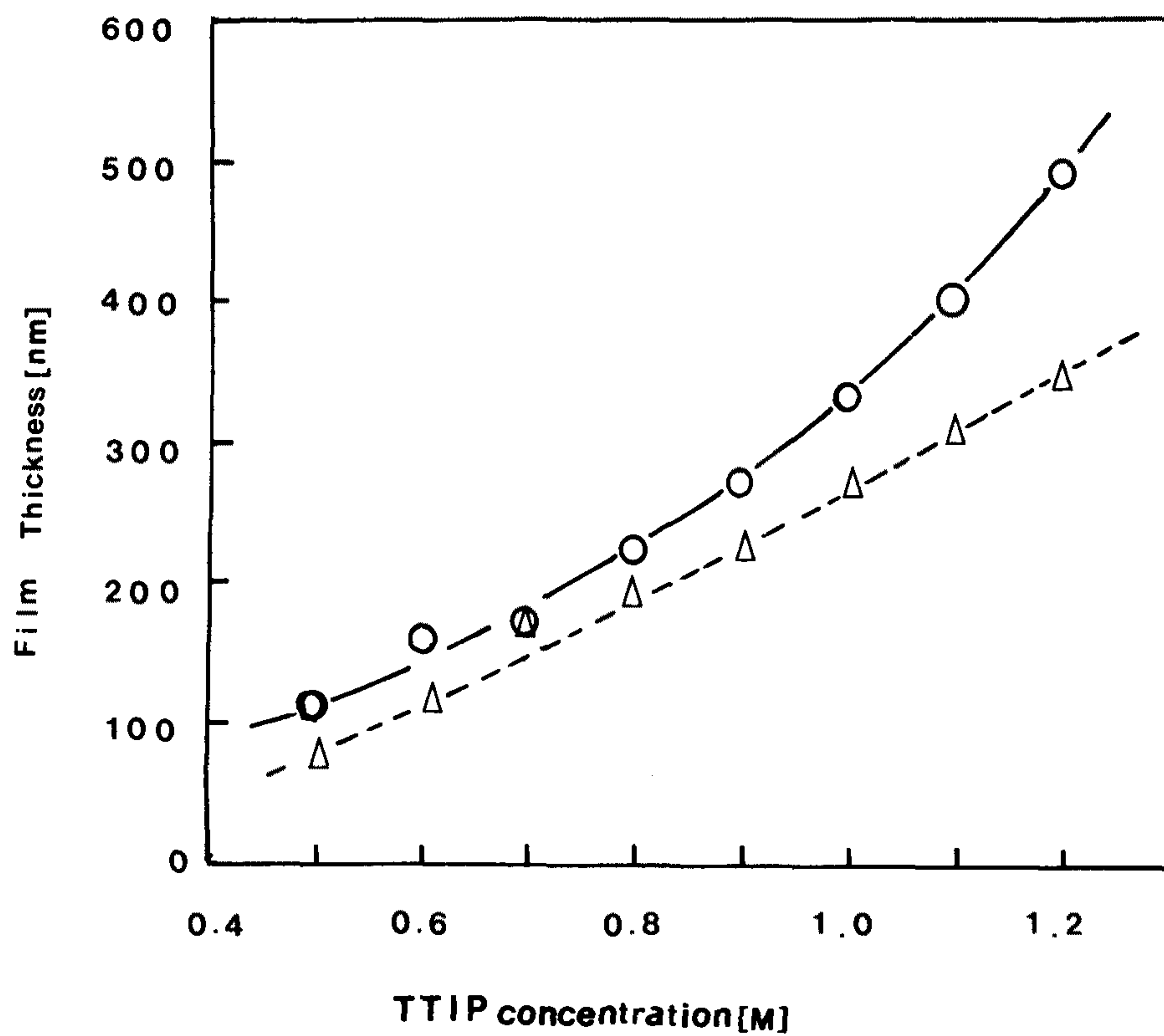


Fig. 4. Relationship between the thickness of thin film and concentration of TTIP.

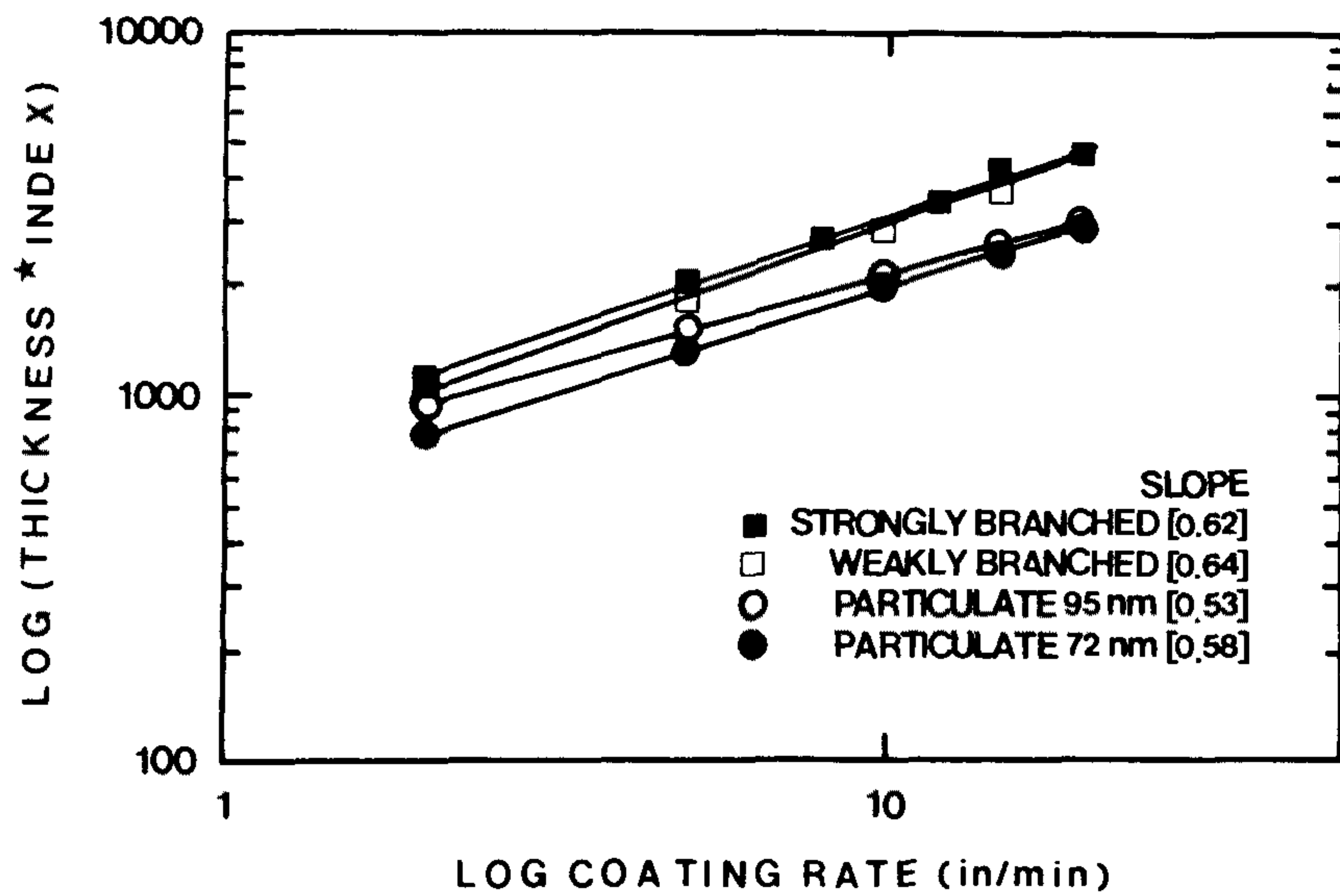


Fig. 5. Relationship between the thickness of thin film and coating rate.

정하게 유지해야 한다. 건조할 때의 분위기는 무관하다.

#### (4) 열처리 분위기의 영향

실리콘 기판을 air 분위기에서 열처리한 것과 진공 분위기에서 열처리한 것 사이의 refractive index를 비교한 실험(11)을 보면 진공일때의 refractive index가 상당히 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 산소가 없는 상태에서 다음과 같은 잔류 terminal bond의 열 화학적인 반응에 의해 밀집화가 증가하기 때문이다.



즉, 산소가 존재할 경우 이 terminal bond가 산소를 공유 하도록 힘을 받지 않으므로 덜 밀집된 oxide network을 형성하는 것이다. 같은 이유로 질소나 아르곤 분위기에서도 같은 효과를 가진다.

#### (5) 기판의 종류에 따른 영향

Yoldas(11)에 의하면 기판의 종류가 소다석회유리, 석영, 실리콘웨이퍼의 순서로 refractive index가 커진다.(Fig.6 참조) 이에 대한 원인으로는 첫째, 기판의 표면 상태가 매끄러울수록 정렬이 촉진되어 더욱 밀집한 polymeric molecule층이 생기며 둘째로, 소다 석회와 같은 경우에는 기판의 이온들이 확산에 의해 막 안으로 유입되므로 낮은 index를 가지게 된다.

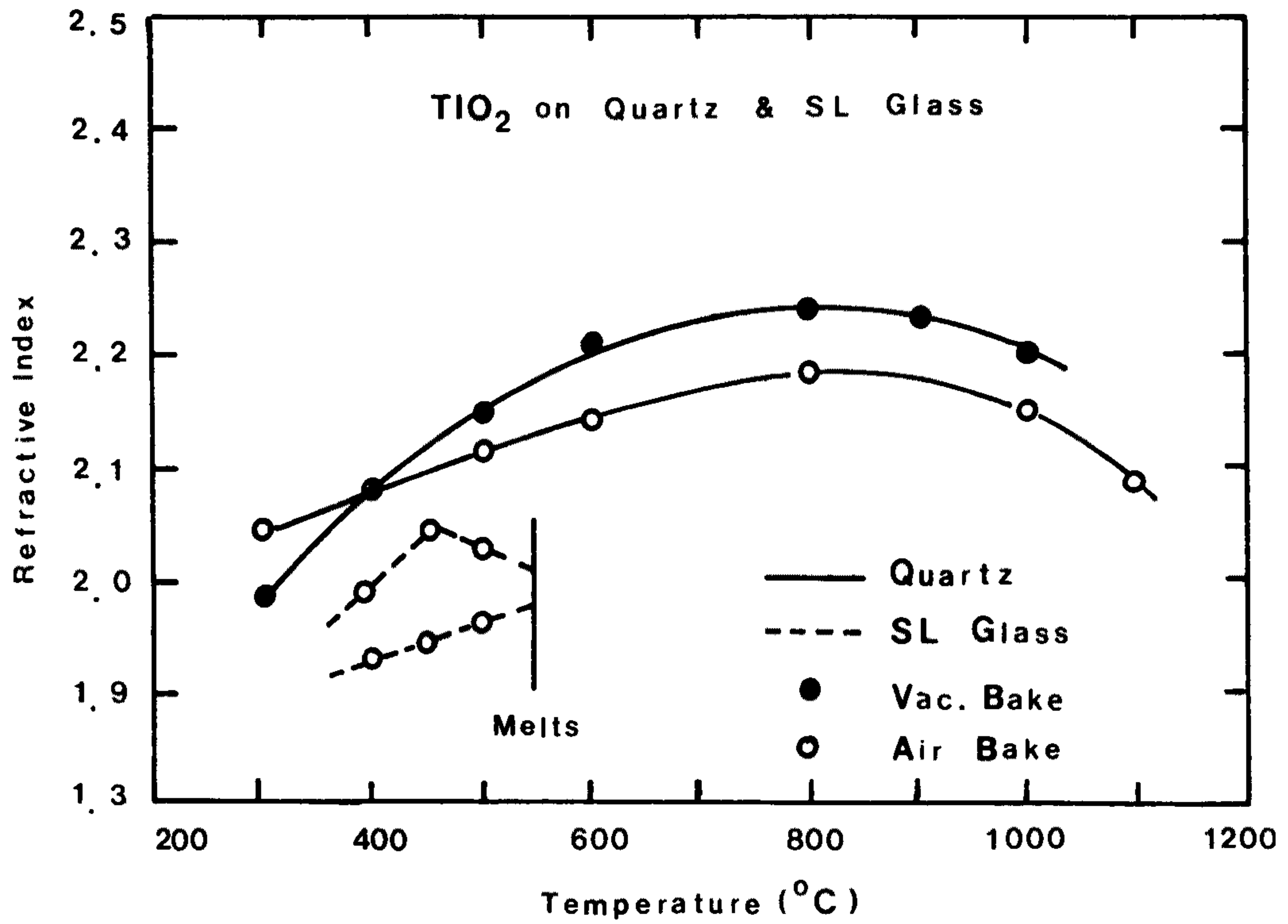


Fig. 6. Relationship between the reflective index and temperature of various substrates.

### 2-3. TiO<sub>2</sub> 박막의 질화

TiO<sub>2</sub>가 NH<sub>3</sub>와 반응하여 TiN을 형성하는 총 반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



이 반응의 Gibb's free energy 변화를 계산해 보면(14)

$$\Delta G = 914.79 - 0.7267 T$$

따라서 온도 T가 1259K(986℃) 이상이면 반응이 오른쪽으로 진행 될 것이다. 그러나, 실제 실험에서는 이 온도보다 낮은 점에서 TiN이 생성되는 경우가 나타나는데 이것은 TiO<sub>2</sub>막의 구조에 따라 달라질 수 있다. Kanichi(14)등에 의하면 질화는 암모니아 분자가 TiO<sub>2</sub> 박막 안으로 확산되어 생기는 반응이므로 TiO<sub>2</sub> 박막의 구조가 porous할 경우 반응온도가 낮아질 수 있다. 따라서 위의 총 반응을 다음과 같이 나누어 쓸 수 있는데 이것은 NH<sub>3</sub>에서 분해된 N<sub>2</sub>에 의해 질화되는 것이 아니라 암모니아 분자에 의해 직접 질화되는 것을 나타낸다. 이것은 1100℃까지 TiO<sub>2</sub> 와 N<sub>2</sub>를 직접 반응시켜도 TiN이 생성되지 않는다는 실험적 사실에 근거한 것이다. 암모니아 분위기에서 소성온도에 따른 TiN의 격자 상수값 a<sub>0</sub>의 변화를 나타낸 것을 보면 어느 온도에서나 화학양론적인 TiN의 격자 상수값 보다 작았다(Fig.9 참조). 이것에서 TiN<sub>x</sub> 형태의 비 화학양론적인 질화물이 생성됨을 알 수 있으며 TiN의 생성 반응식은 다음과 같다(15).

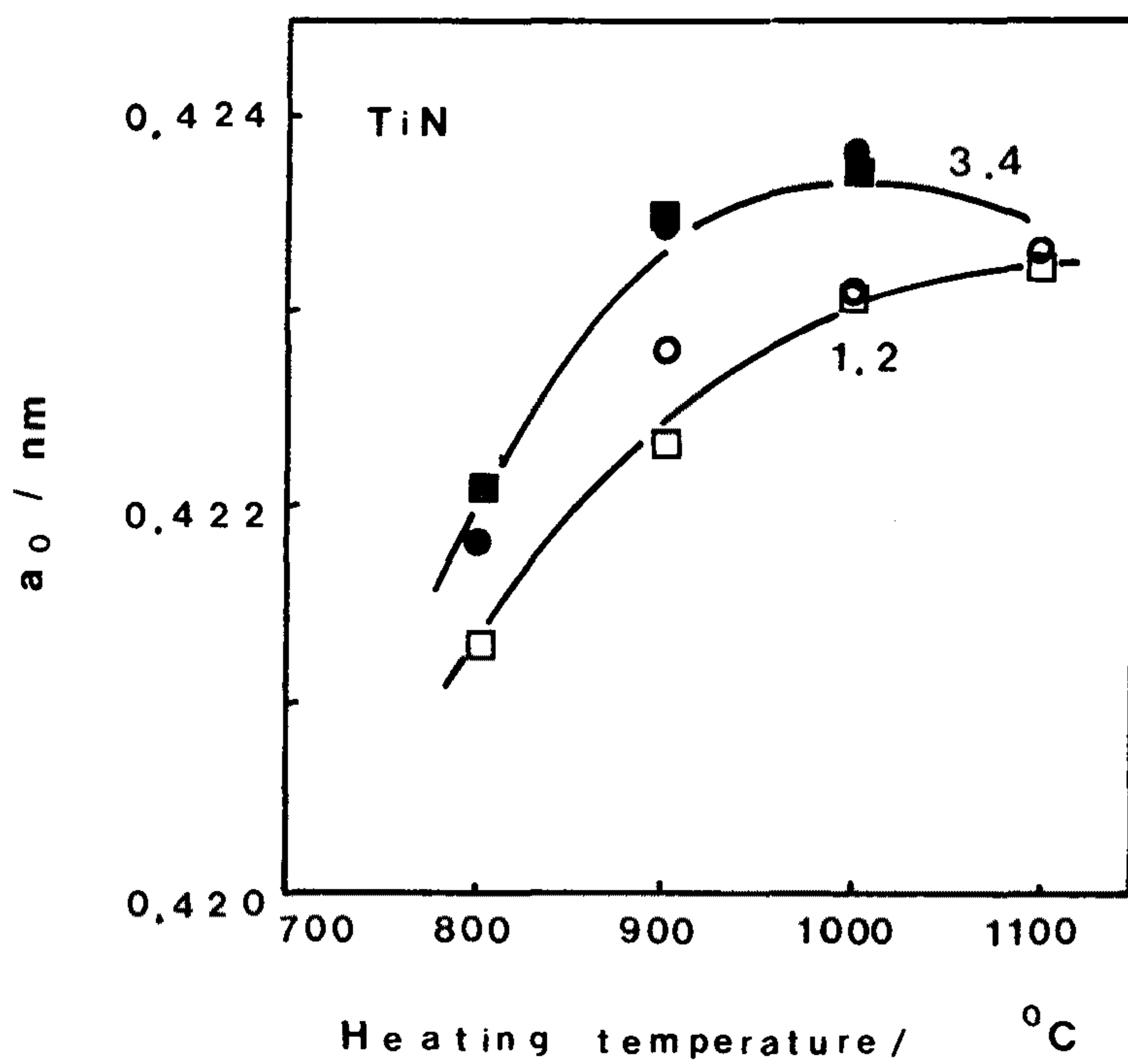
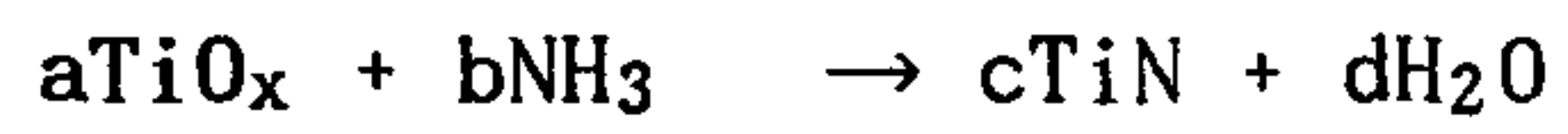
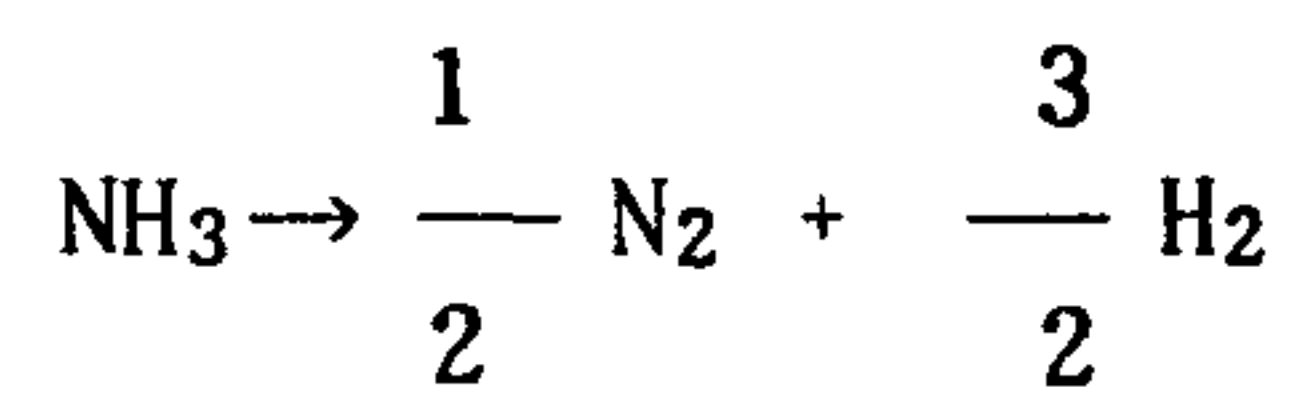


Fig. 7. Relationship between the lattice constant and the reaction temperature of TiN.





( 여기서  $\text{TiO}_x$ 는  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  등의 형태가 있다. )

### 제 3 절 Ti-Al-O-N 복합체의 제조

최근에는 Engineering material로 ceramics를 사용하는 것에 대해서 많은 관심과 함께 질소를 포함하는 새로운 물질에 대한 연구가 진행되고 있다. Ti-Al-O-N system은 AlN, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>와 같이 이미 알려진 engineering ceramics을 포함한다. 이 system에 관한 체계적인 연구가 아직 이루어지지 않았고 새로운 quaternary Ti-Al-O-N phase가 발표되지 않았다. Si-Al-O-N system과 비슷하게 Ti-Al-O-N system을 square diagram으로 표현할 수 있다. 이러한 표현에서 사용하는 암시적인 가정은 모든 element는 오직 한 valency state에 존재하나 TiN에서의 Ti는 3-valent state에 있고 TiO<sub>2</sub>에서는 4-valent state에 있다는 것이다. 복합체와 상과의 관계성을 가시적으로 나타내는 것이 주는 막대한 이점 때문에 square diagram이 사용되었다. 우선 이전부터 연구되어온 Ti-Al-O-N system에 대한 여러 sub system을 열거해 보면 다음과 같다.

#### 1) TiN-TiO<sub>2</sub> 계

Titanium Suboxide (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)가 탄소에 의해 열적으로 환원되고 1200-1400 °C 에서 질화되어 Titanium Oxynitride (TiO<sub>1.69</sub>N<sub>0.015</sub>-TiO<sub>1.66</sub>N<sub>0.03</sub>)가 생긴다(16-17).

#### 2) TiN-AlN 계

이 계에서 생길수 있는 삼상계는 Ti<sub>2</sub>AlN과 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>가 1000-1300°C 에서 관찰된다(18).

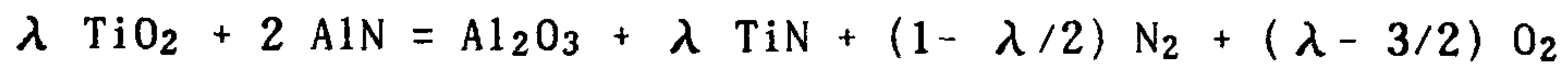
### 3) AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계

AlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 각각이 중요한 세라믹이므로 이 계에 대해서는 많은 연구가 행하여져 다 열거하기 어려우나 주요상은 Oxynitride Spinel(19-20)과 Polytypes(20-22) 이다.

### 4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 계

중요한 삼상은 Aluminium Titanate(Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>)인데 환원 분위기에서는 Orthorhombic Aluminium Titanate(Ti<sup>4+</sup>Al<sup>3+</sup><sub>x</sub>Ti<sup>3+</sup><sub>2-x</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)에서 x값이 0.5에서 2로 증가되고 구조도 Monoclinic으로 바뀌지만 산화 분위기에서는 고용이 전혀 일어나지 않는다(23). 이런 Subsystem에 대한 연구에서 발전하여 Ti-Al-O-N의 사성분계를 합성 하려는 시도가 행해지기 시작했다. Mocellin과 Bayer(24)의 실험에서는 2 TiO<sub>2</sub> / AlN을 1400 °C 에서 반응시켜 Ti-Al-O-N의 사성분계를 합성 하려는 시도를 행했다. 이들은 처음에 Pseudo brookite (PB) 구조를 가지는 Aluminium Titanate (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>)가 음이온 Sublattice의 치환에 의해 Ti-Al-O-N의 사성분계를 가지는 Aluminum Titanium Oxynitride로 합성 될수 있는 가능성을 알기위해 TiO<sub>2</sub>/AlN의 비를 2:1, 1:2, 1.5:2 로 달리하여 혼합 합성 하였다. 모든 혼합물의 경우에 1400°C 1시간 반응한 후에는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 TiN이 생성 되었으며, 1:2인 경우 미 반응한 AlN은 남으나 TiO<sub>2</sub>는 모두 제거 되었으며 질소 Spinel상은 생기지 않았다. 특히 1.5:2인 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiN이 생성되었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiN이 생성되는 과정은 TiO<sub>2</sub>가 AlN을 산화시켜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 되게하고 이때 질소가 발생 되면서 Titanium Suboxide가 생성된다. 중간 과정에 Reduced Titanium Pseudobrookite (Al,Ti)<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 상이 나타났다가 고온 Annaling 중에 없어져

버리고 결과적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiN이 남는다. Mocellin 과 Bayer(24)에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN 생성 반응(in situ Reaction)은 다음과 같다.



(  $\lambda = 2$  or  $1.5$  일때  $\text{N}_2$  or  $\text{O}_2$  발생 )

Joydeb Mukerji(25)등은 in situ 반응에 의해 생성되는 복합체에서의 TiN 함량 변화 (60%에서 66.6%)에 따른 밀도, 격임강도, 파괴인성, 열팽창 등의 차이를 조사 하였는데 TiN이 증가 할수록 밀도는 이론 밀도의 97%에서 93.7%로 감소하며 파괴 인성은  $3.3 \pm 0.3 \text{ MPa/m}^2$  에서  $4.7 \pm 0.5 \text{ MPa/m}^2$  으로 감소 하며 격임 강도는 Fig.11 에서 보듯이 증가한다. 열팽창은 상온에서 1000°C까지 선형적으로 변화하며 열팽창 계수는  $8.78 \times 10^{-6}$ 이다.

Neshpor (26)등에 의하면 Hot Press 방법으로 1580 °C 에서 TiN 과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 직접 반응시켜 99.5 % 의 이론 밀도를 가지는 물질을 합성 했다. 절삭 공구용 세라믹 재료의 경우 미세 입경(1-2 $\mu\text{m}$ )을 가지는 다결정 구조 일때 고 강도가 얻어지는데 소성 중에 압력이 가해지면 입경의 성장이 억제 되므로(27) Hot Press 법으로 합성할 경우 미세 입경의 물질을 얻을 수 있어서 바람직 하다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 증발하면서 분해되어 나오는 산소가 흡착되어 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 산화물이 TiN 입자 표면에 입혀지게 되고 이런 산화 과정에서 생긴 Titanium Oxide가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 고용될 경우 Ti<sup>3+</sup>의 원자 반경이 Al<sup>3+</sup>보다 크므로 격자 상수값이 증가하게 될 것이다. 따라서 격자 상수값의 증가를 보고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiN 사이의 반응이 일어났는지 알 수 있는데 소성 온도 2000 °C까지 격자 상수값의 변화가 없는 것으로 보아 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiN사이에 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다(28).

Heystek(29)은 TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN의 혼합물을 합성하여 Vicker hardness가 469 - 1564 DPN (diamond pyramid number), MOR (Modulus of rupture)값이

92-229 MPa, 파괴인성이 6.2-10.2 MPa/m<sup>2</sup>인 물질을 합성했다. 본 실험에 사용된 TiN과 AlN의 구조 및 특성에 대해 알아보고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 물성에 대해 알아보자.

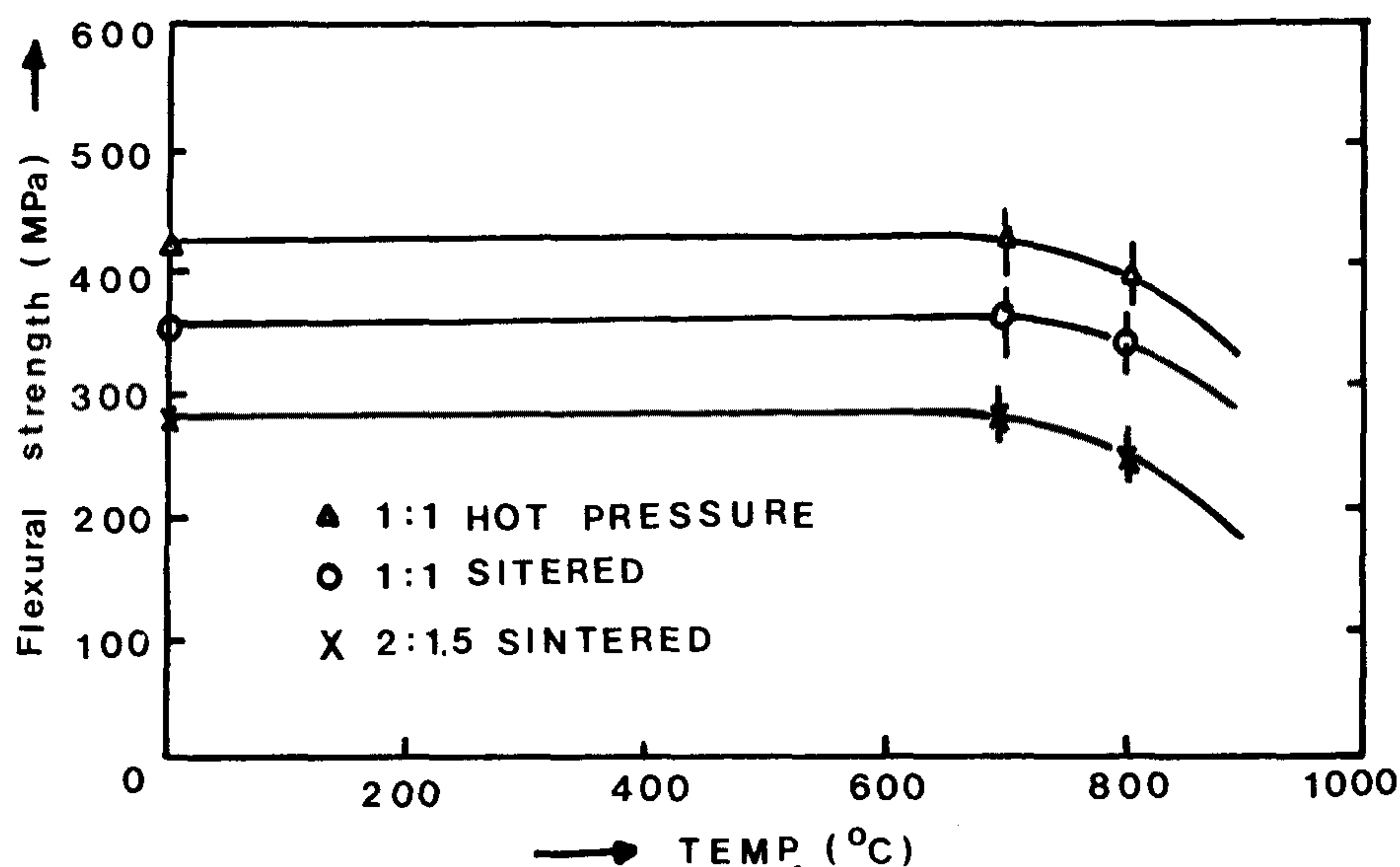


Fig. 8. Relationship between the flexural strength of TiN and the temperature.

### 5) TiN

TiN은 자체 확산계수가 작으므로 소결성이 낮아 일반적으로는 소결이 곤란한 재료인데 이처럼 소결이 나쁜 이유는 이들 물질의 입계 에너지와 표면 에너지의 비가 이온 결합성 물질이나 금속보다도 크고 소결 구동력 (분말의 표면 에너지 총합-입계 형성에 필요한 입계 에너지 총합)이 작기 때문이다. 소결성이 나쁜 경우 0.01 $\mu$ m 이하의 초미분을 얻기 어렵고 따라서 고밀도 성형체도 얻기 어렵다. 소결 조제를 첨가하여 입계에서의 확산을 촉진하여 액상 또는 고상 소결을 진행시킬 수 있다. TiN은 8개의 원자가 단위 격자를 형성하는 NaCl형의 면심 입방 격자를 이루며 Bulk 상태에서 격자 상수는

TiN<sub>1.0</sub>일때 4.234Å이며 이론 밀도가 5.39g/cm<sup>3</sup>이며 미세 경도값은 2000kg/mm<sup>2</sup>, 용융점은 2949℃로서 내화 초경 재료의 하나이다. Table 5에 TiN의 물리적 성질에 대해 나타내었다. R. A. Andrievskii(31)에 의하면 TiN에서 질소 원자는 donor 특성을 가지며 4s와 p-dband간에 중첩과 2s-4s간의 상호 작용이 관찰 되었다. TiN은 Fig.9에서 나타낸 것과 같이 Ti/N의 비에 따라 넓은 조성 범위에서 비 화학양론적인 화합물을 형성하며 조성에 따라

Table 5. Property of TiN.

	TiN
Structure	NaCl
Molecular Weight(g/M)	61.91
Density(g/cm <sup>3</sup> )	5.44
Lattice Parameter(Å)	4.24
Melting Point(°C)	2930
Hardness(kg/mm <sup>2</sup> )	1,800-2,100
Young's Modulus(x10 <sup>6</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	2.60
TEC(x10 <sup>-6</sup> /°C)	8.0-9.35
Thermal conductivity(w/π.k)	24(400K) 67.8(1773K)
ΔH <sub>298</sub> (Kcal/M)	-80.4
Specific Heat(cal/g°C)	0.24
Electrical Resistivity(μΩcm)	25
Color	yellow



격자 상수도 크게 변화 한다. TiN이 금속성 전도를 일으키는 것은 Ti와 질소가 화합물을 이룰때 금속-금속간 결합과 금속-비금속간 혼합으로 이루어지며 이때 강한 금속-금속간 결합에 의해 화학양론적인 조성에서 크게 벗어나기 때문이다(32). 그러나 금속 비금속 격자에도 큰 Hole이 존재하여 3d와 2p band의 혼성이 일어나고, 2p band가 Fermi level 보다 더 작은 에너지를 가지며, d band가 결합부와 반 결합부로 나뉘어 전자가 Ti의 d band에서 질소의 2p band로 이동하므로 금속성 전도가 일어난다(33).

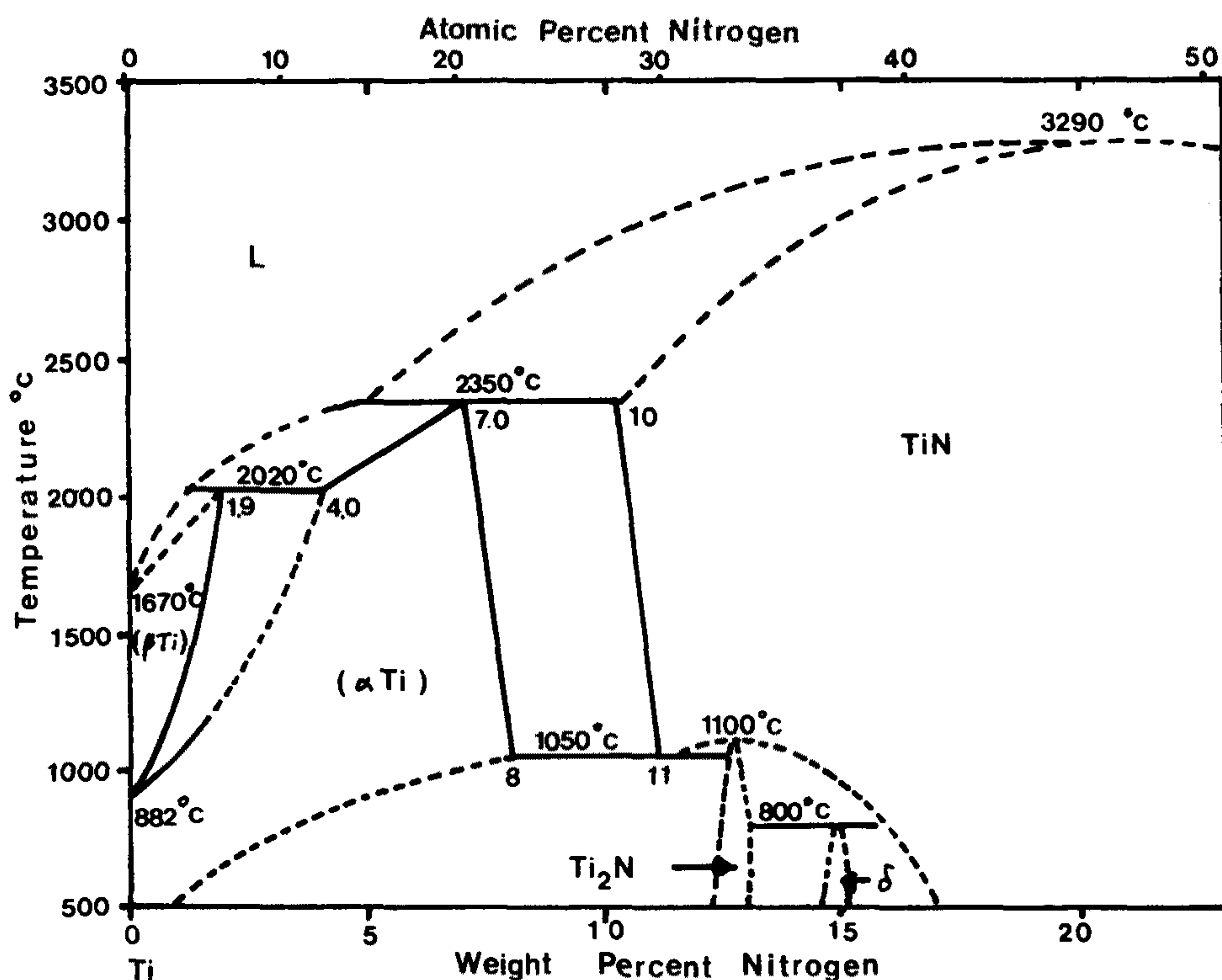


Fig. 9. Phase diagram of TiN.

6) AlN

AlN은 2000℃ 부근의 고온에서도 안정하며, 고온 강도가 높아 내화재료, 열 전도성이 높은 전기 절연체로 유용하다(34). 절연체의 열 전도율은 대개 phonon 전도에 의한 것이다. AlN의 결정의 색은 무색 투명하거나 갈색 또는 옅은 청색이며 결정구조는 육방정계(hexagonal)이다. AlN의 특성(Table 6)

Table 6. Properties of AlN.

1. 분자량	40.988
2. 밀도	3.260g/cm <sup>3</sup>
3. 결정의 색	무색 투명
4. 결정계 결정구조 공간군	육방정계 Wurtz 광형 P63mc
5. 화학결합 결합거리 결합각 결합의 이온성	a: 1.917Å. b: 1.885Å α: 107.7° β: 110.5° 완전 공유결합
6. 경도: Knoop (k100) Moh's hardness	1.225kg/mm <sup>2</sup> 7
7. 전기 전도성	5.9 ± 0.2 eV



에서 강도는  $Al_2O_3$ ,  $BeO$ 보다 우수하고, 경도는  $Al_2O_3$ 보다 낮아서 가공하기 쉽다. 또  $Al_2O_3$ 와 같이 상압 소결이 가능하다.  $AlN$ 내의 강한 공유결합 때문에 액상소결 없이는 고밀도 제품을 만들 수가 없으므로  $Y_2O_3$ , 알칼리 토금속 화합물등을 소결 조제로 첨가한다.  $AlN$ 분말은 비교적 쉽게 대기중의 수증기와 반응하여 입자 표면에 산화물이나 수산화물을 형성한다. 불순물 산소는 소결시  $AlN$ 과 반응하여 N site에 치환 고용되어  $AlON$ (spinel)이나 27R형 Poly Type등을 형성한다. 열 전도율은 기본적으로 밀도에 따라 변하는데 고 밀도가 된 후에는 미세구조에 의존한다. 산에 대해서는 상당히 안정하나 알칼리 에는 상당한 침식을 받는다.  $AlN$ 분말의 내습성은 공기중에서 열역학적으로 불안정하여 쉽게 수분, 산소와 반응한다. 생성된 산화물과 소결 조제로 첨가한  $Y_2O_3$ 가 액상을 형성하여 액상 소결이 진행된다. 이 과정에서 산소및 다른 불순물이 입계상에 혼입되어 결정 입자내의 고용을 억제시켜 열 전도율을 향상 시킨다. 또한 산소 불순물에 의한  $AlN$  격자내의 질량 결함으로 phonon이 산란 되므로 열 전도도는 산소가 증가함에 따라 감소된다(35). 결론적으로 열 전도도의 증가는 소결하는 동안 소결체로 부터의 2차상의 제거에 의존한다. 이처럼 소결체에서 2차상이나 산소 불순물의 제거는 열전도도를 향상 시킨다.  $AlN$ 은 열 전도율, 전기 절연성, 유전 특성, 실리콘과 유사한 열팽창 계수, 강도등의 특성때문에 방열기판재료, Power반도체의 heat sink, Laser diod, Hybrid IC 기판, 전기 방열판, 도가니, 내식 재료등으로 사용된다(36-38).

## 7) $Al_2O_3$

Table 7. Property of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Crystal form	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Purity	99.995 % up
Particle size	0.3-0.6 $\mu$
B.E.T. Specific surface area	4-10 m <sup>2</sup> /g
Impurity analysis	
Si (ppm)	40
Na (ppm)	10
Mg (ppm)	10
Cu (ppm)	10
Fe (ppm)	20

## 제 3 장 실험 방법

### 제 1 절 Multicoating에 의한 TiN 박막의 합성

#### 1 - 1 Coating 용액의 제조

Sol-gel 코팅 용액의 제조 과정을 Fig.10 에 나타내었다. 먼저 Flask안에 TTIP(Titanium Tetra Isopropoxide) 14.88ml를 i-PrOH(Iso Propyl Alcohol)에 교반하면서 혼합하고 여기에 DEA(Diethanolamine)를 DEA/TTIP=1의 몰비인 4.79ml를 천천히 가하고 2시간 동안 실온에서 교반 시킨다. 이 용액에 H<sub>2</sub>O(H<sub>2</sub>O/TTIP=2) 1.8ml를 천천히 가하고 2시간 동안 실온에서 교반시켜 Titania 졸용액을 만들었다. 안정한 Titania 졸을 만들기 위해서 실온에서 30분간 더 방치한 다음 냉장고에 보관하여 사용하였다.

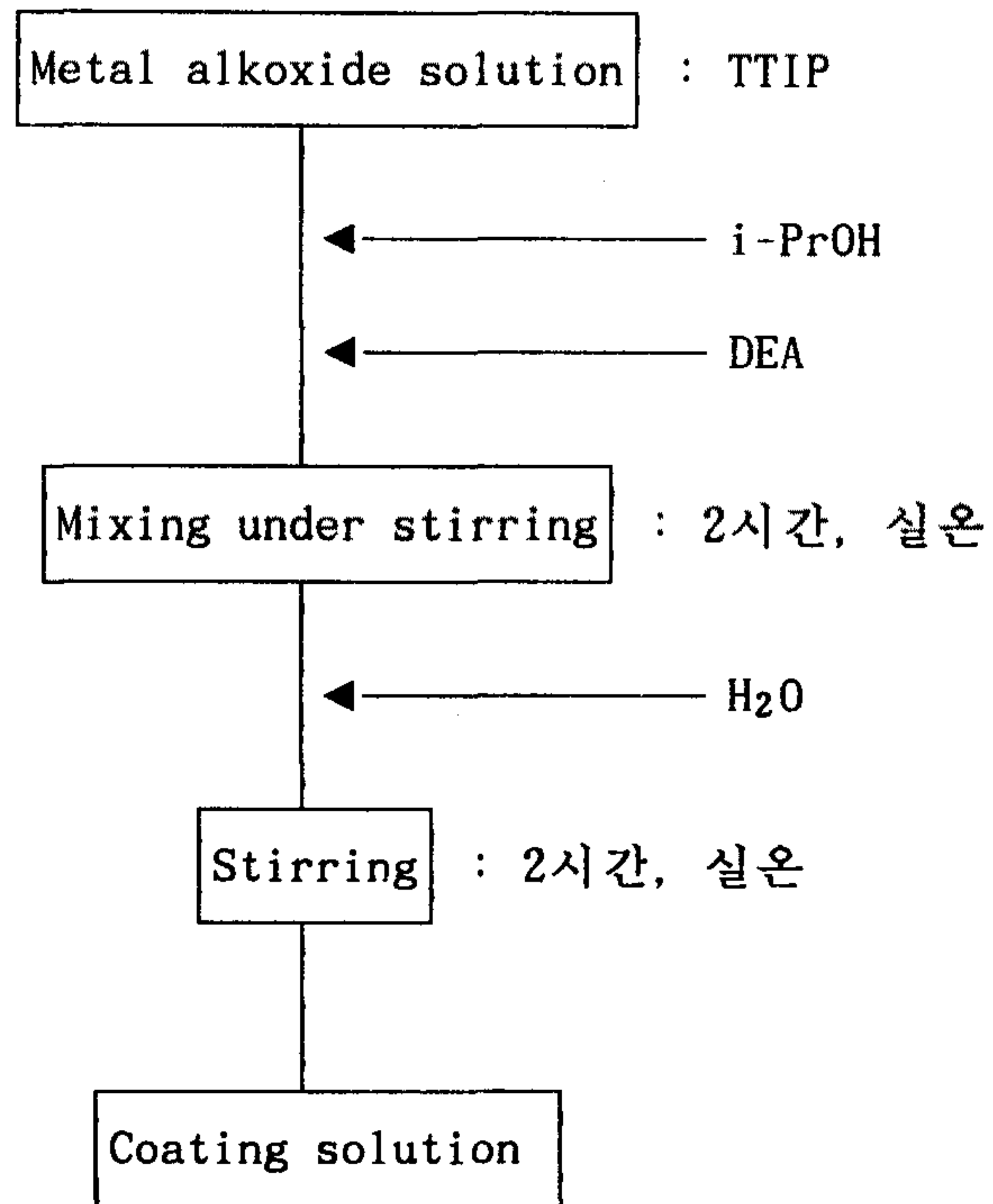


Fig. 10. Experimental procedures of coating solution

## 1- 2 TiN 박막의 합성

### 1 - 2 - 1 Multicoating

Coating용 기판은 Si(100) wafer를 사용하였다. 먼저 기판을 TCE(Trichloroethylene), Acetone, Ethanol, DI Water의 순으로 각각의 용액에 3분 동안 담그고 초음파 세척기로 세척한 후 질소를 불어서 건조 시켰다. 제조된 Titania 졸 용액에 자체 제작한 dip coater를 사용하여 기판을 담고 30초간 방치하였다. 이때 Titania 졸 용액은 온도와 습도에 민감하게 영향을 받기 때문에 전 실험 공정 중 온도와 습도를 25°C, 50%가 되도록 제어 하였다. 그 후 0.125cm/sec의 속도로 수직 인상하여 실온에서 4분간 건조시킨 후 100°C oven에서 건조시킨 다음 500°C, 공기 중에서 30분간 열처리 하였다. 위의 과정을 1~5회 반복하여 비정질 titania 코팅 막을 얻었다.

### 1 - 2 - 2 TiN 박막의 합성

코팅과 건조, 열처리가 완료된 막을 Fig.11의 tube furnace에서 NH<sub>3</sub> gas와 반응시켜 TiN 박막을 합성하였다. TiN 박막의 열처리 조건은 Fig.12과 같다. 이때 승온속도는 5°C/min 이었다. 500°C에서 1 시간 유지시킨 것은 코팅 막에 존재하고 있는 유기물이 빠른 온도 상승으로 인하여 급격하게 제거되면 막에 기공이나 균열과 같은 결함이 존재하여 TiN 박막에 결함을 야기시킬 염려가 있기 때문이다. NH<sub>3</sub> gas는 120ml/min으로 흘려 주었다. 반응 온도와 시간은 1100°C, 5시간으로 하였다.

### 1 - 3 물성 측정

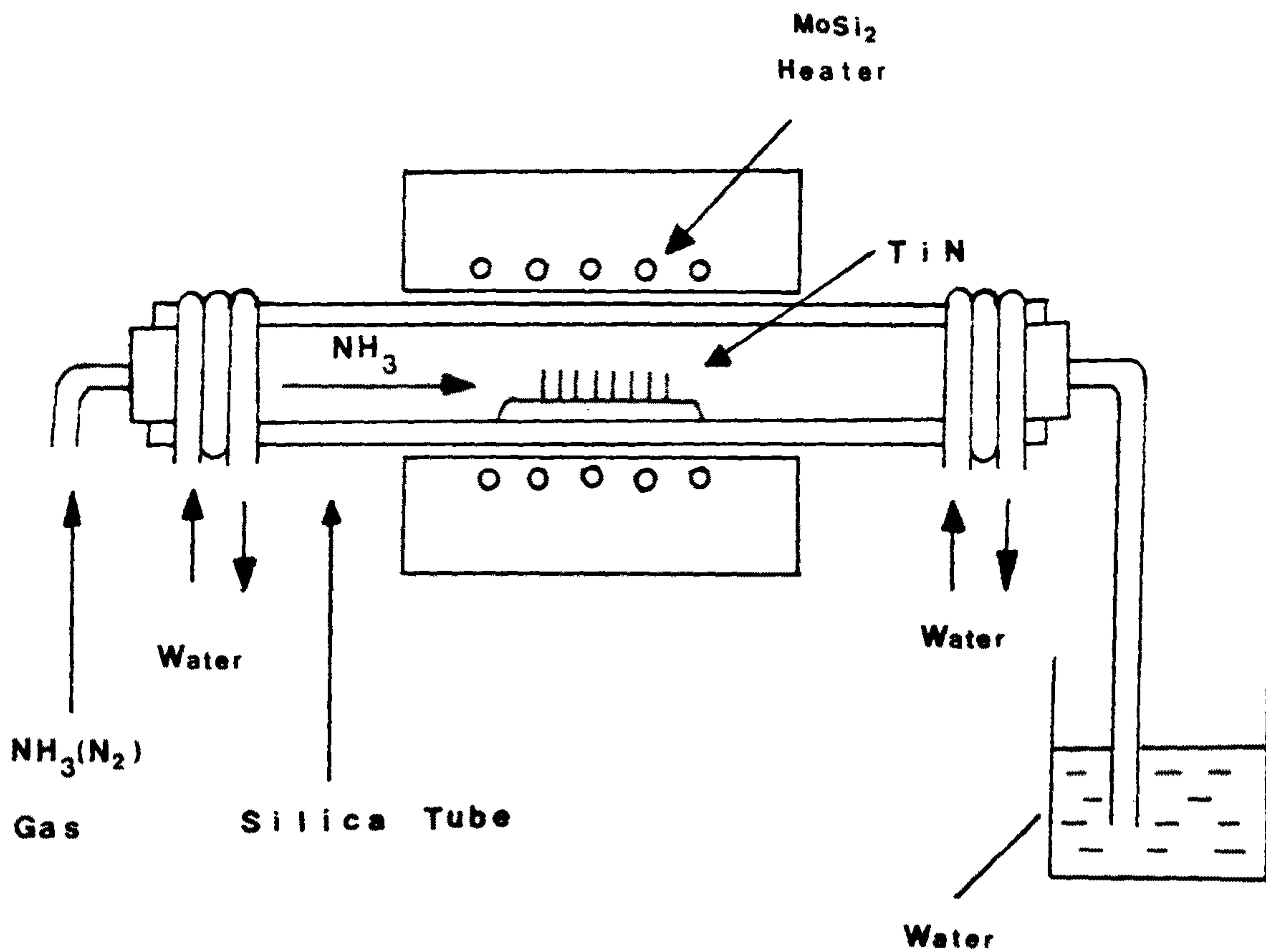


Fig. 11. Schematic diagram of experimental apparatus.

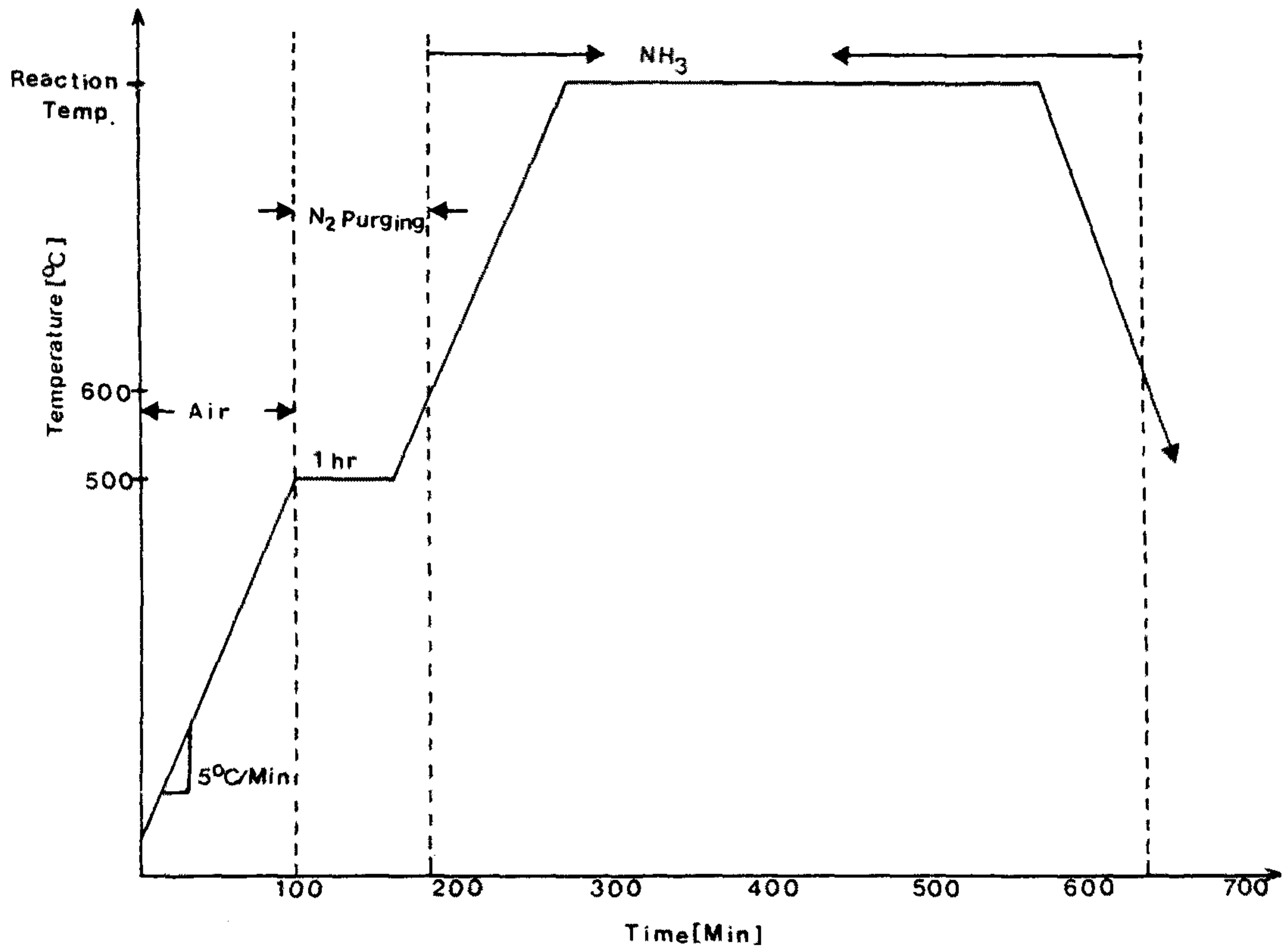


Fig. 12. Experimental reaction schedule.



### 1 - 3 - 1 Multicoating한 막의 두께(thickness) 측정

Multicoating한 박막의 두께 변화를 관찰하기 위해 Ellipsometer를 사용하여 두께를 측정하였다.

### 1 - 3 - 2 X-ray diffraction(XRD) 분석

Multicoating한 박막의 상 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석을 행하였다. 사용한 X선 회절 분석기는 Philips사의 APD1700이다.

### 1 - 3 - 3 박막의 미세구조 관찰 (SEM)

Multicoating한 박막의 미세구조는 Jeol사의 840A을 사용하여 관찰하였다.

## 제 2 절 TiAlON composites 의 합성

### 2 - 1 TiAlON 소결체의 제조

TiAlON의 물성은 구성상의 비율에 의해 크게 영향을 받는다. 본 실험에서는 TiAlON계가 SiAlON계와 비슷한 system 이라는 점에 착안하여 Fig.13에 있는 square diagram을 사용하여 조성을 결정하였다. 각 원료를 평량한 후 EtOH 용매중에서 PP jar와 ZrO<sub>3</sub> ball을 사용하여 24시간 혼합한 후 oven에서 충분히 건조시킨 후 데시케이터에 보관하였다. 혼합 분말을 직경 20mm의 disk형태로 성형하였다. 성형체를 질소 분위기에서 1800°C, 170Kg의 온도와 압력을 가하면서 2시간 hot pressing하였다.

### 2 - 2 물성 측정

#### 2 - 2 - 1 밀도 측정

소결체의 밀도는 Archimedes법에 의한 KSL3114의 측정 방법에 의해 구하였다.

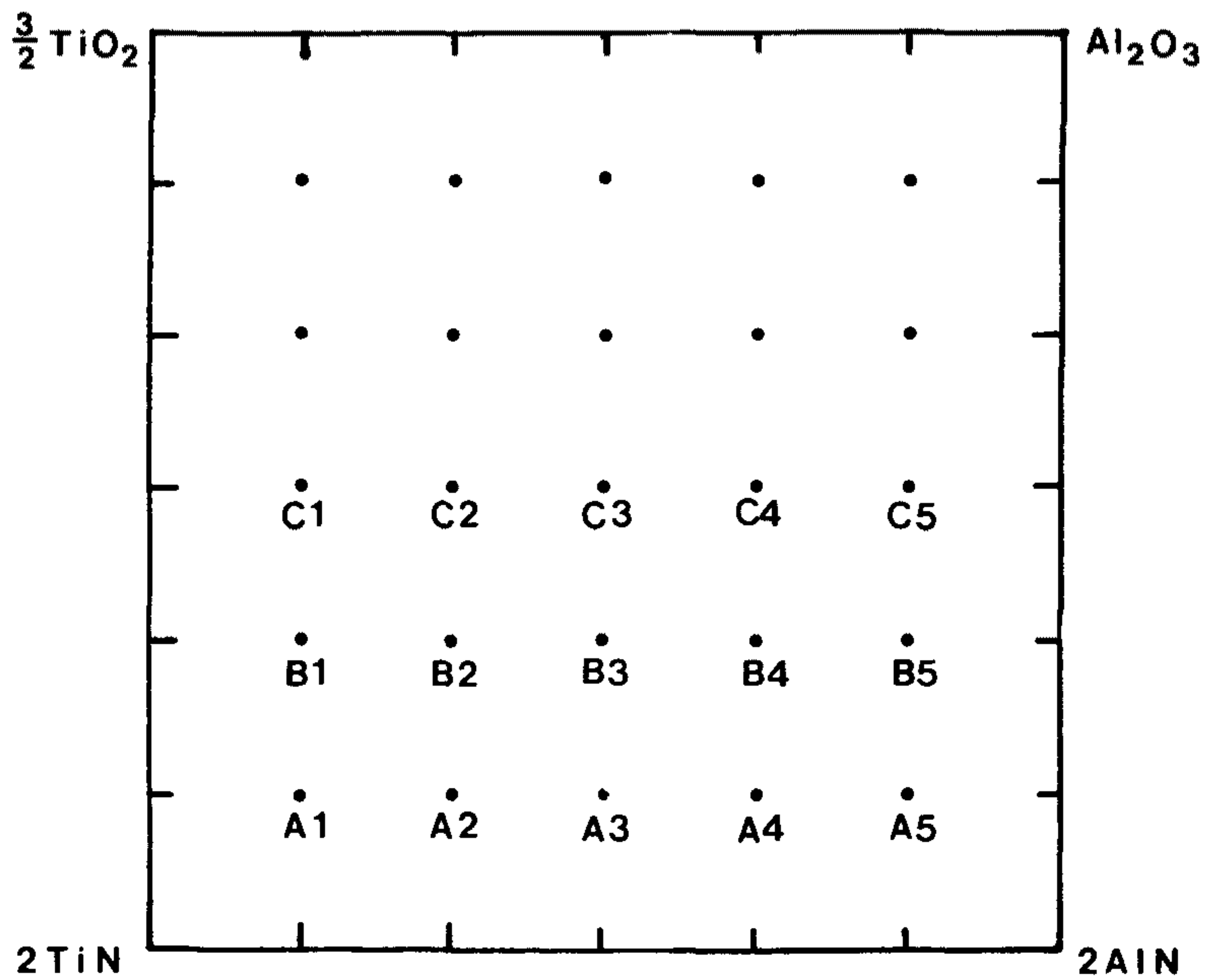


Fig. 13. The square representation of the Ti-Al-O-N system using equivalent concentrations.

Equivalent % Al      Equivalent % O

#### 2 - 2 - 2 경도(Hardness) 측정

Vicker's indentation을 행하여 균열이 생기지 않는 최대 하중인 1Kg을 가하여 생긴 압흔의 반경을 광학 현미경을 사용하여 측정하고 Seec과 Brun의 식인  $H = 0.47 \times P / a^2$  (P:가한 가중, a:압흔 길이)에 의해 경도를 계산하였다.

#### 2 - 2 - 3 파괴 인성 (Fracture Toughness) 측정

파괴 인성 측정은 Vickers indenter를 사용하여 Indentation법으로 하였다. 시편은 diamond polishing disk 및 SiC 연마지로 미세연마 하였다. 5Kg의 하중을 가하여 균열길이를 측정하고 A.G.Evans & E.A.Charles 식에 의해  $K_{Ic}$ 를 측정하였다.

#### 2 - 2 - 4 X-ray 분석

TiAlON의 생성을 확인하기 위해 X선 회절 분석을 실시하였다. 사용된 X선 회절 분석기는 Philips APD1700 이다. 측정 조건은 Cu를 target으로 하고  $2\theta$ 가  $20 \sim 80^\circ$ 인 범위에서 측정하였다.

#### 2 - 2 - 5 미세구조의 관찰 (SEM)

소결체를 잘 연마한 후 이온 교환수를 사용하여 초음파 세척기로 잘 세척한다. 세척된 소결체를 dil.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 5분 동안 담가서 chemical etching한 다음 미세구조 관찰을 위해 주사 광학 현미경 (SEM: Scanning Electron Microscope) (Jeol 840A)을 이용하였다.

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 TiN 박막의 분석

Fig. 14는 multicoating한 TiN 박막의 두께와 multicoating회수와의 관계를 나타낸 것으로서 5회 coating 하여 박막의 두께를 5000Å까지 증가시킬 수 있었으며 표면에서 crack은 관찰되지 않았다.

Fig. 15는 3회 coating한 박막의 두께와 표면방향의 SEM 사진으로서 Ellipsometer의 측정치와 잘 일치하고 있으며 표면의 상태에서도 알 수 있듯이 50 nm정도의 균일한 grain으로 이루어진 것을 알 수 있다. 이전의 보고서에서도 밝힌 바 있지만 박막의 두께가 얇을수록 박막의 구조는 기판의 구조와 밀접한 관계를 갖지만 막의 두께가 증가될 수록 박막 물질만의 고유한 구조를 가지려고 하는 경향이 강해진다.

Fig.16은 1회 coating하여 1100°C/5h 열처리한 경우의 XRD 분석으로서 TiN(111) peak가 TiN(200) peak보다 크게 나타나는 경향을 보였으나 같은 열처리 조건에서 coating의 횟수가 증가하여 두께가 증가된 Fig. 17의 경우 TiN(200) peak가 증가되는 경향을 보이는 것은 이 때문이다. 두께가 비교적 얇은 경우에도 열처리 온도가 높을 경우 두께가 증가된 경우와 마찬가지로 박막물질 고유의 구조를 가지려는 경향이 강해진다. Fig.18은 열처리 조건이 1200°C/5h인 경우로서 이와 같은 경향을 보여주고 있다.

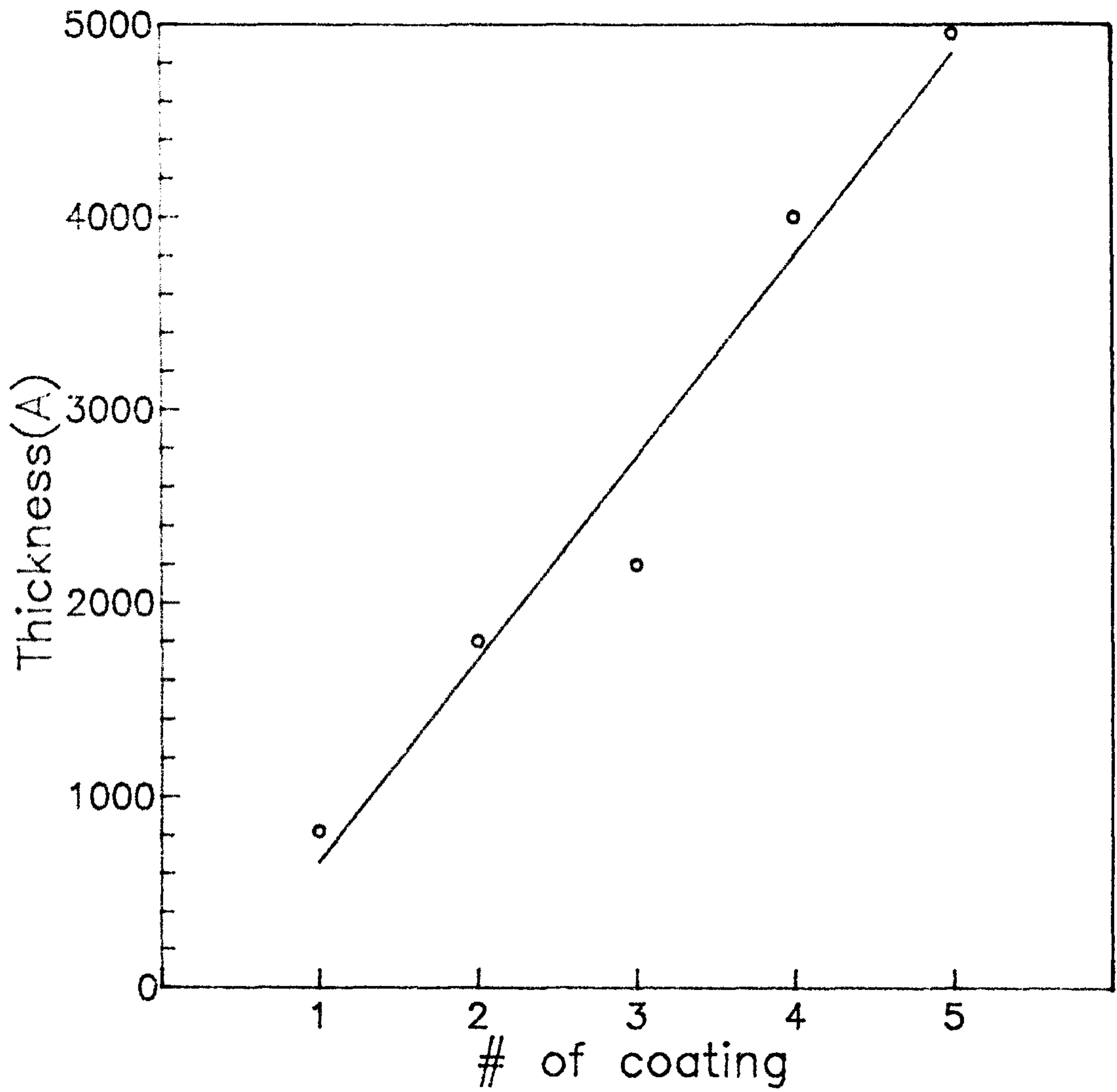
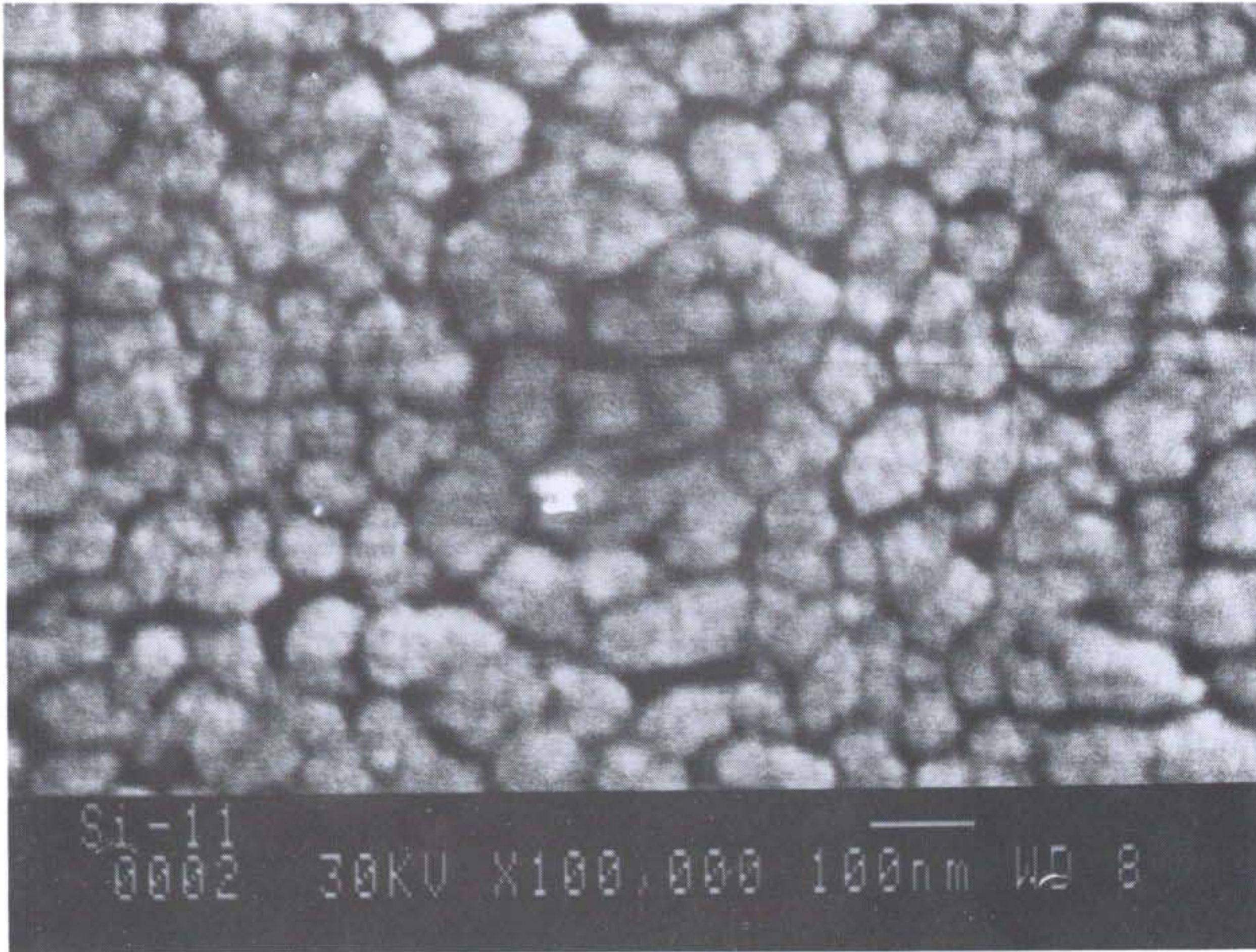


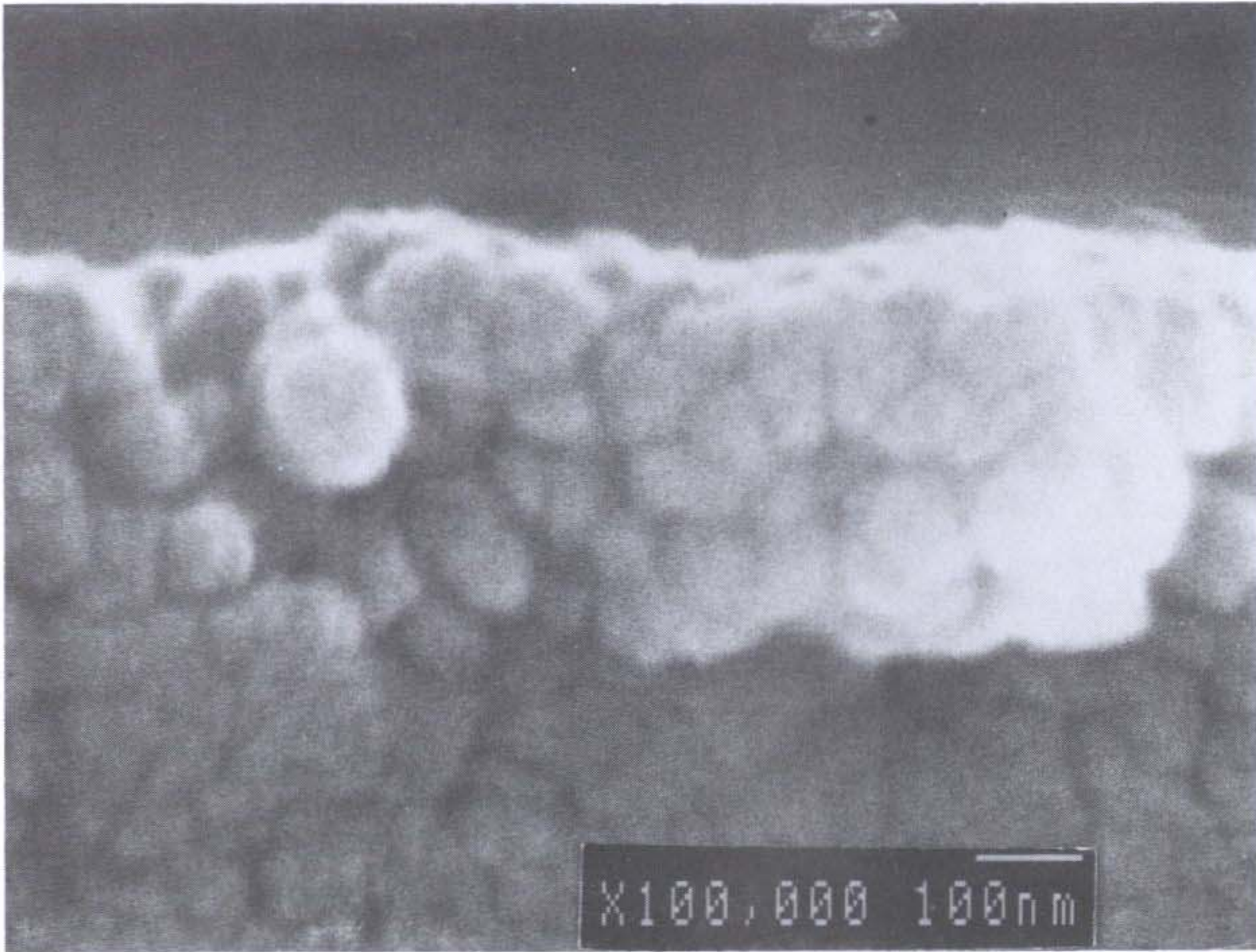
Fig. 14. Relationship between the thickness of TiN film and the number of coating.





(a) surface





(b) side view

Fig. 15. SEM photographs of TiN film.

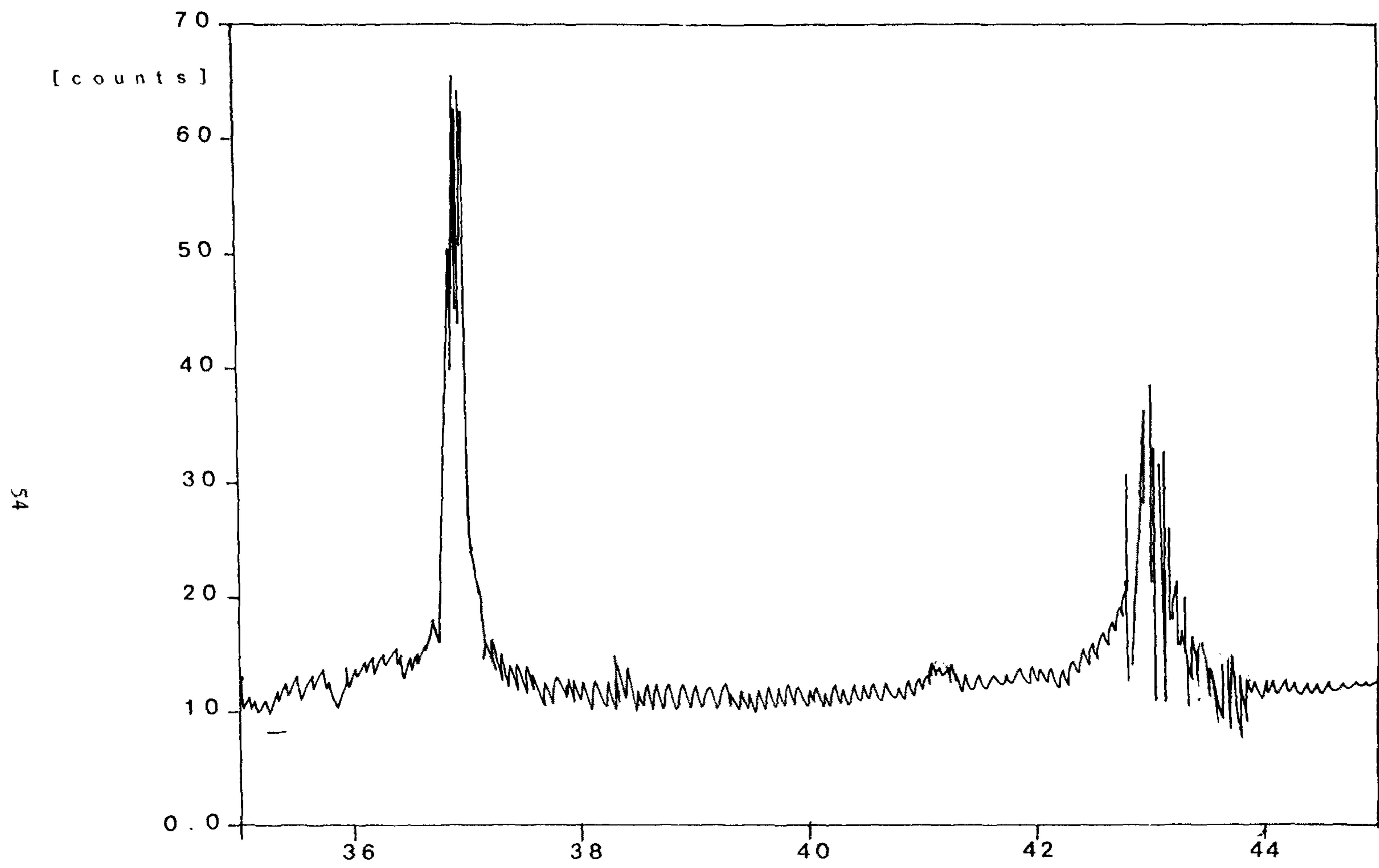


Fig. 16. XRD pattern of TiN film produced at 1100°C, 5h by single coating.

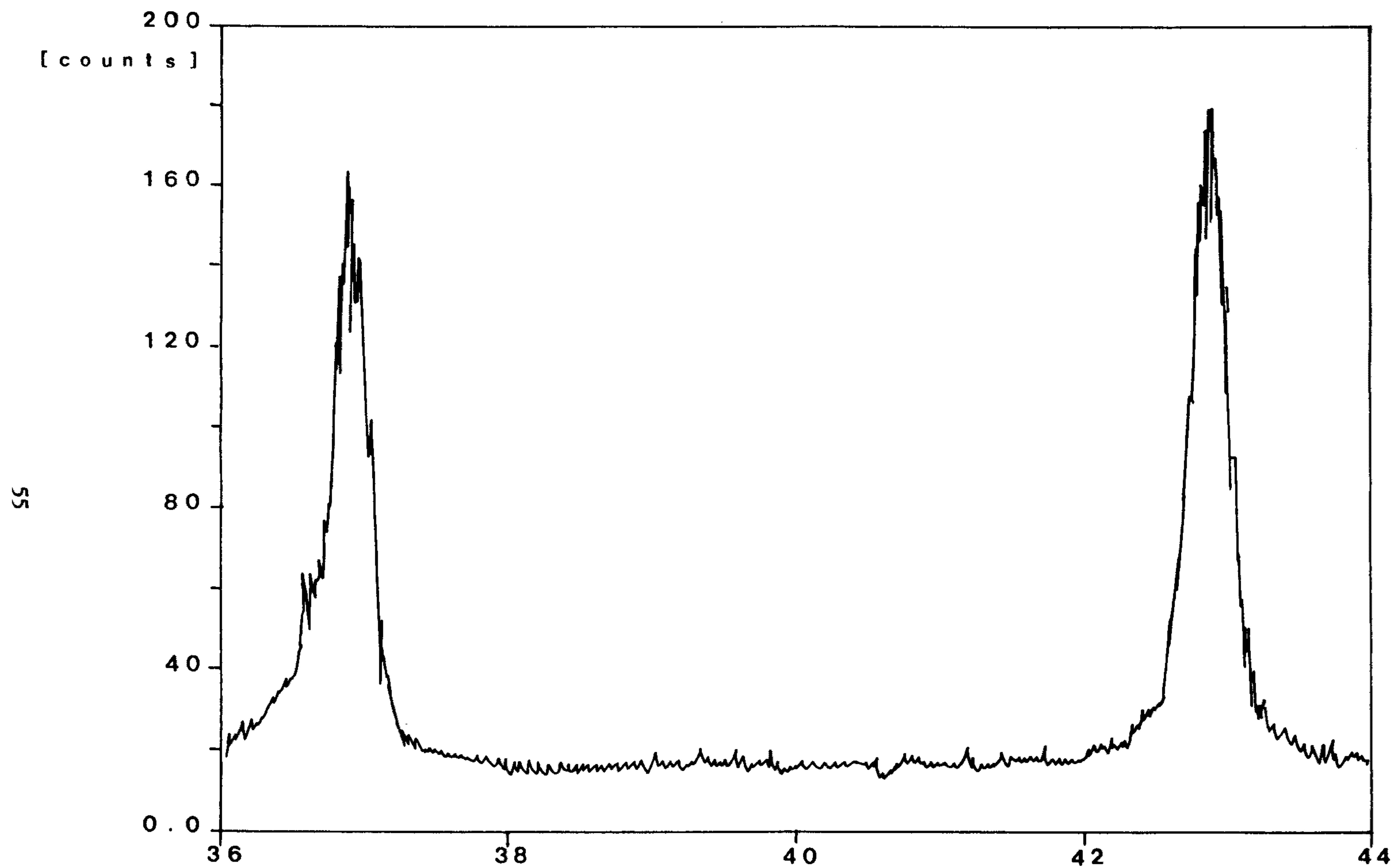


Fig. 17. XRD pattern of TiN film produced at 1100°C, 5h by multi coating(5 coating).

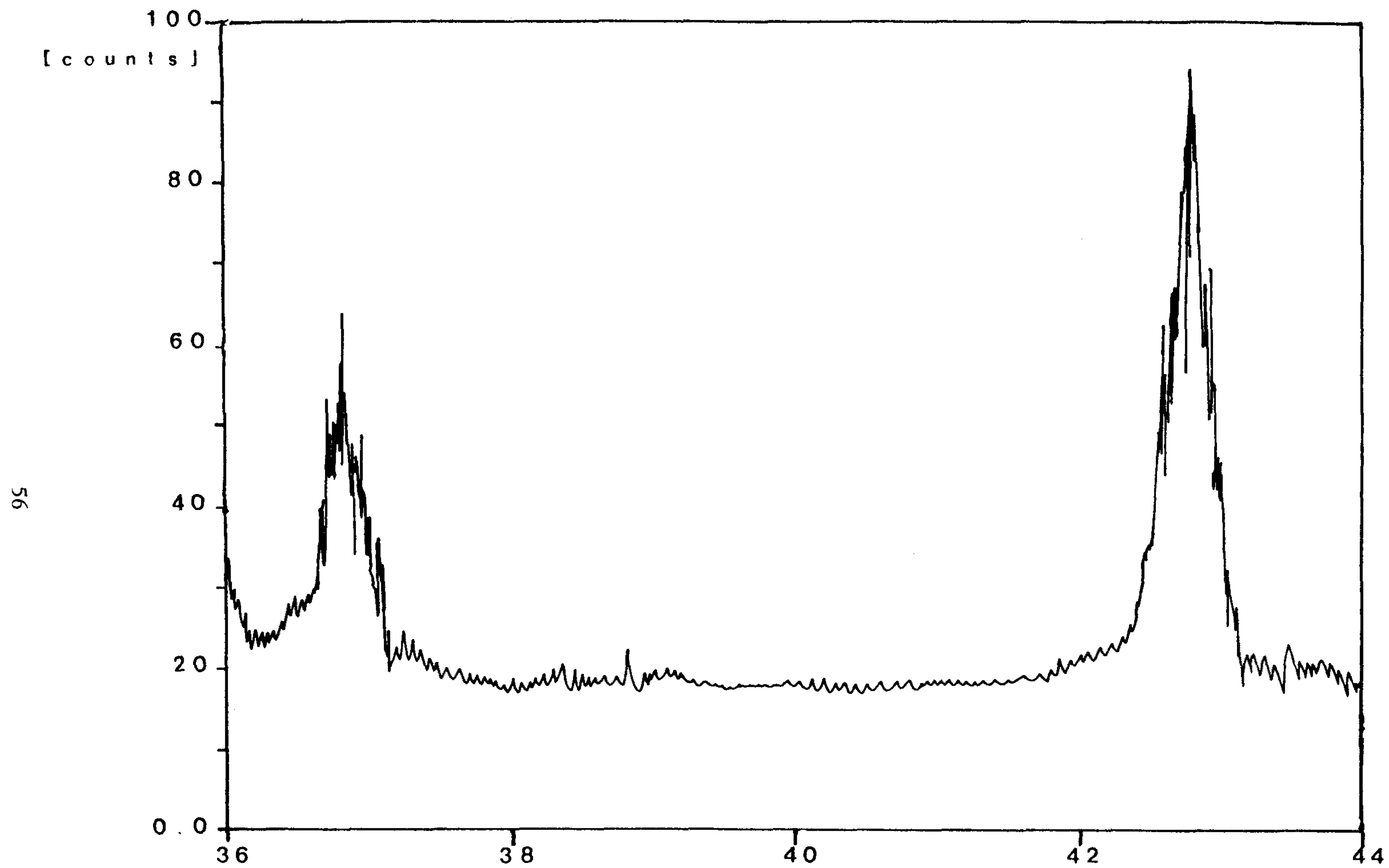


Fig. 18. XRD pattern of TiN film produced at 1200°C, 5h by double coating.



## 제 2 절 Tialon의 분석

### 2-1. XRD 분석

Fig. 19는 A series의 XRD 분석 결과이다. A-1의 경우 TiN과 미반응  $Al_2O_3$ 상이 나타나지만 Al의 치환량이 증가함에 따라 A-2에서 부터 AlON상이 형성되고 A-3에서부터 미반응 AlN상이 나타났다.

Fig. 20은 B series의 경우인데 A series와 마찬가지로 Al의 치환량이 증가함에 따라 AlON과 AlN상이 나타나지만 A series와는 달리 B-2의 경우 B-1보다 오히려  $Al_2O_3$  상의 peak가 증가하였다가 B-3에서 소멸되고 AlON상이 형성되는 경향을 보인다. 이것은 첨가된  $TiO_2$ 가 AlN과 반응하여 TiN과  $Al_2O_3$ 로 변화되기 때문이라고 생각된다. AlN의 양이 더욱 증가된 B-3부터는 이렇게 생성된  $Al_2O_3$ 가 AlN과 반응하여 AlON상을 형성하며 더욱 AlN의 양이 증가된 B-4에서는 AlON의 고용한계를 넘어서기 때문에 미반응의 AlN상이 존재하는 것이라고 생각된다.

Fig. 21의 C series의 경우에도 B-series와 같은 경향을 보이지만 B series에 비하여  $TiO_2$ 의 양이 많기 때문에 이와 같은 현상이 더욱 두드러지는 경향을 보인다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 TiN- $TiO_2$ -AlN- $Al_2O_3$  4성분계에서 aluminum titanate계의 산화물은 형성되지 않고 AlN과  $Al_2O_3$ 의 비화학양론적 고용체인 AlON과 TiN의 composite가 형성됨을 알 수 있다. 첨가된  $TiO_2$ 는 AlN과 반응하여 TiN과  $Al_2O_3$  상을 형성시키고 이 때 형성된  $Al_2O_3$ 는 다시 AlN과 반응하여 AlON의 생성량을 증가시키는 것으로 판단된다.

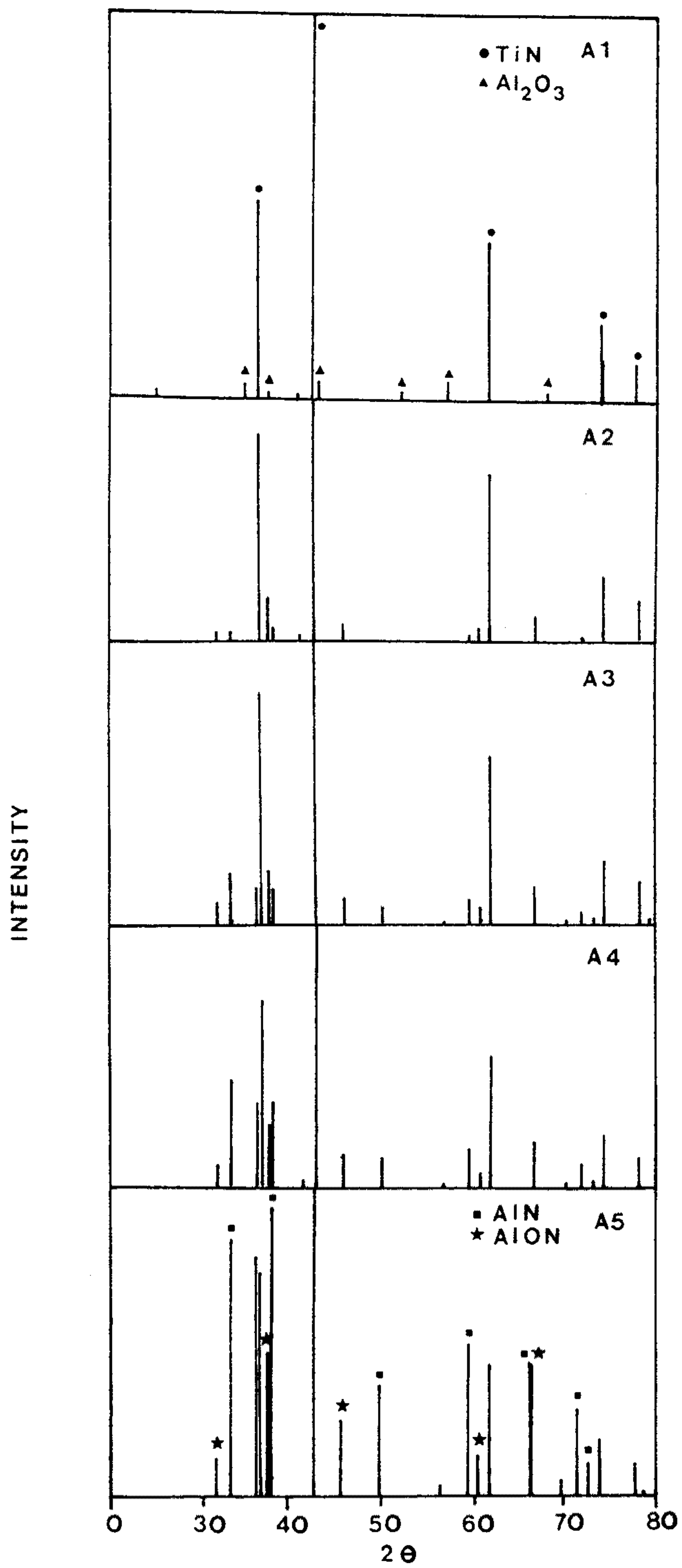


Fig. 19. XRD patterns of TiAlON composites in A series

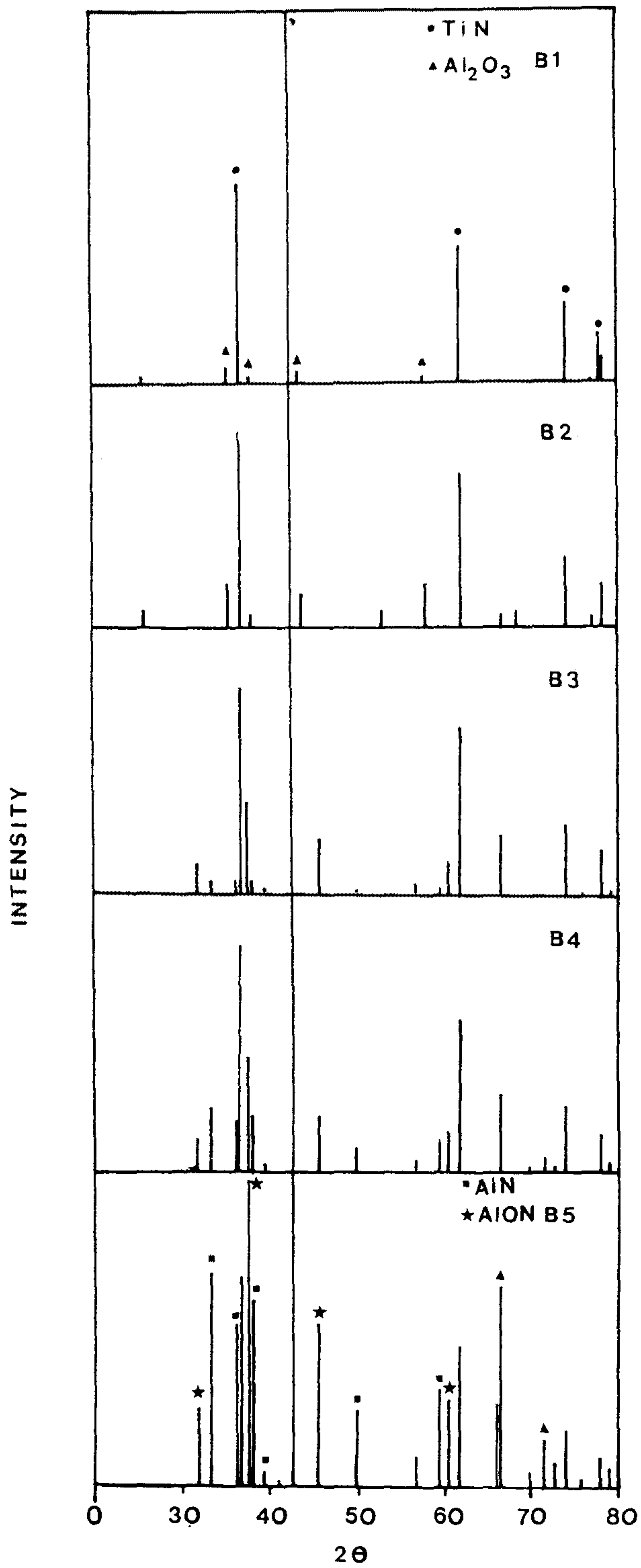


Fig. 20. XRD patterns of TiAlON composites in B series



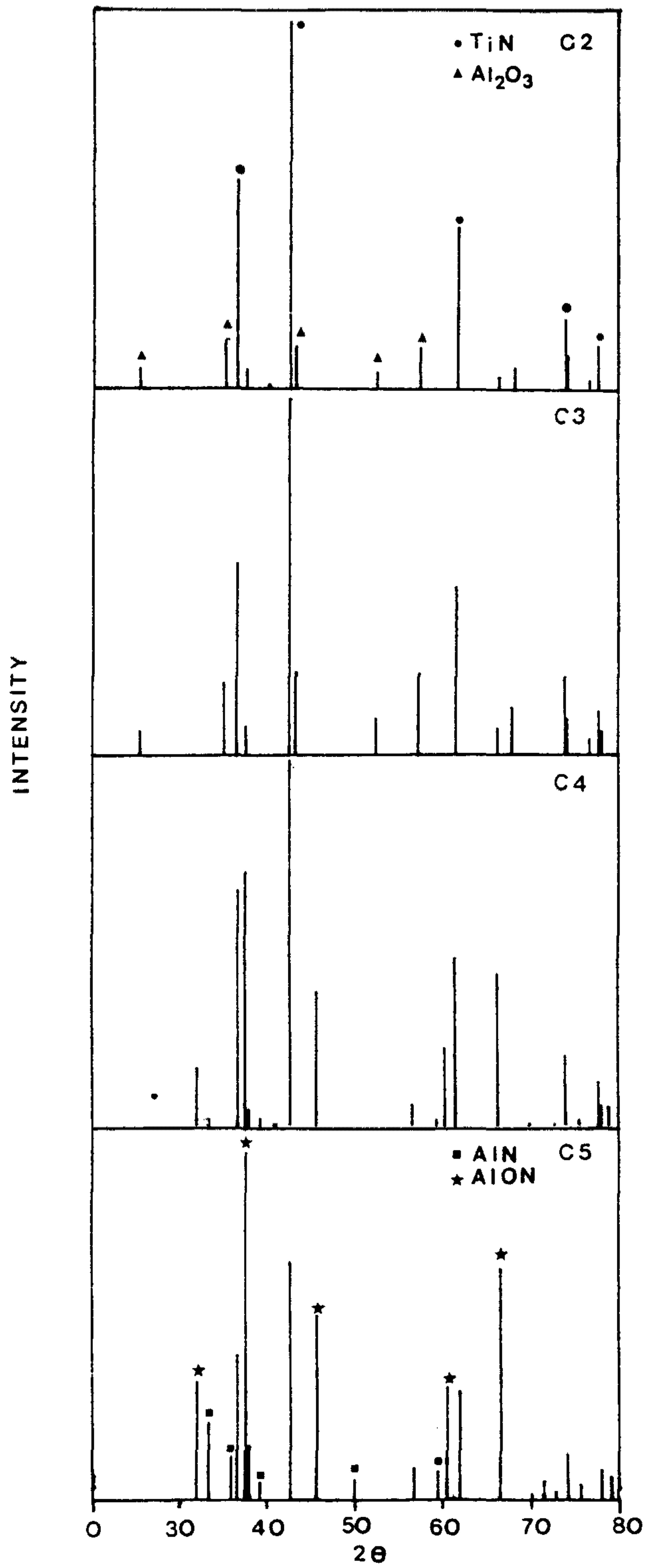


Fig. 21. XRD patterns of TiAlON composites in C series  
60

## 2-2. SEM 분석

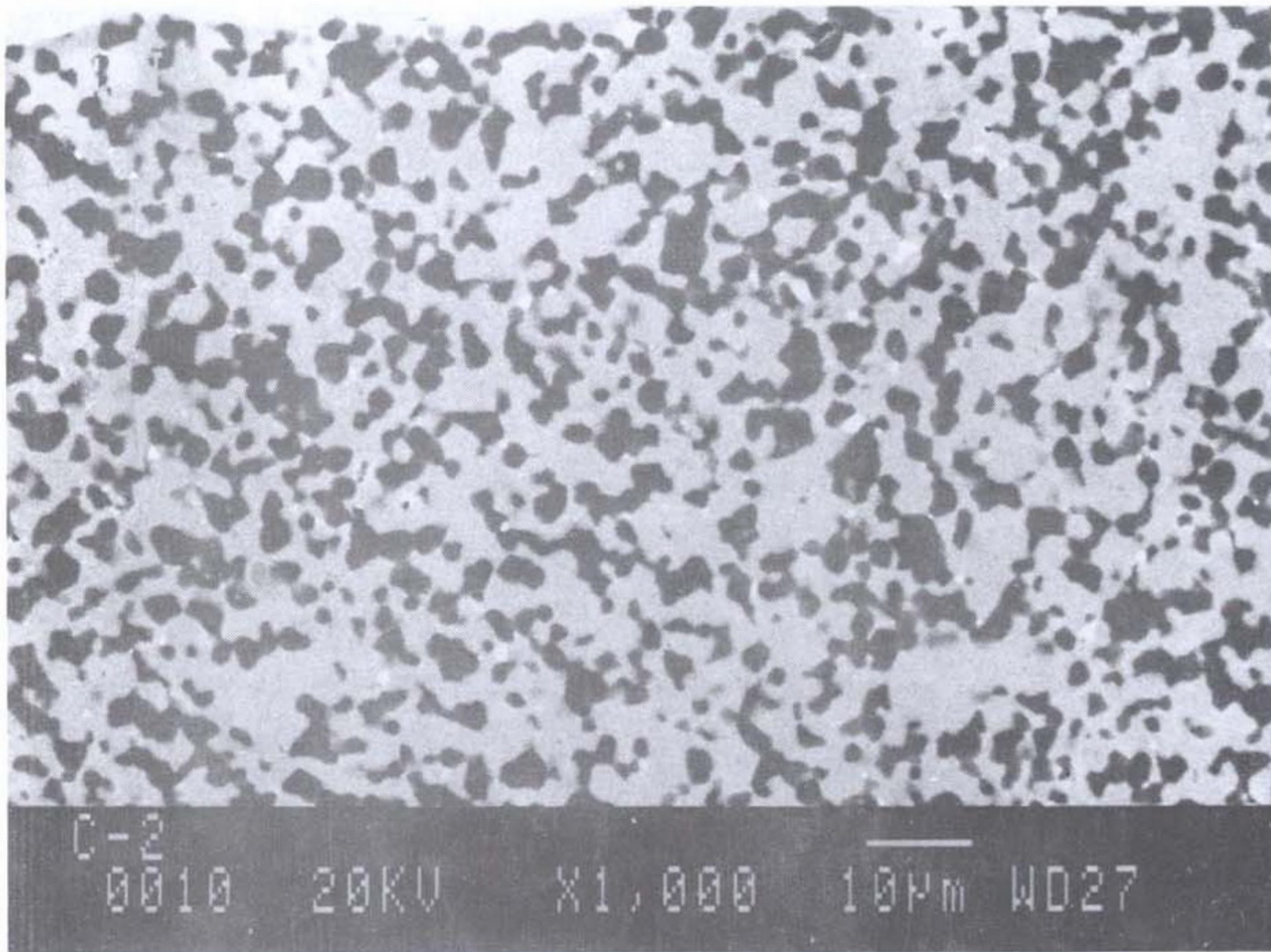
Fig. 22는 각각 C-2, C-3, C-4 조성의 소결시편을 연마한 후 back scattering image를 촬영한 것이다. 함께 실시한 EDX분석에 의하면 사진에서 백색으로 나타나는 부분은 Ti 원소가 존재하고 있는 부분이고 검은색으로 나타나는 부분은 Al 원소가 존재하는 부분이다. 전술한 바와 같이 첨가된  $TiO_2$ 는 AlN과 반응하여 TiN으로 변화되기 때문에 백색부분의 상은 TiN 이고 검은색 부분의 상은 AlN과 AlON상이라고 판단된다.

C series의 번호가 증가할 수록 즉, Al의 치환량이 증가할 수록 AlN이나 AlON 상의 양이 증가하고 있음을 볼 수 있다. C-2 조성에서는 TiN이나 AlON, AlN 상이 각각 연결되어 균일하게 분포되어 있는 형태를 나타내지만 C-5조성이 되면 AlON matrix에 아주 작은 TiN 상이 분리되어 균일하게 분포되어 있는 형태를 나타낸다.

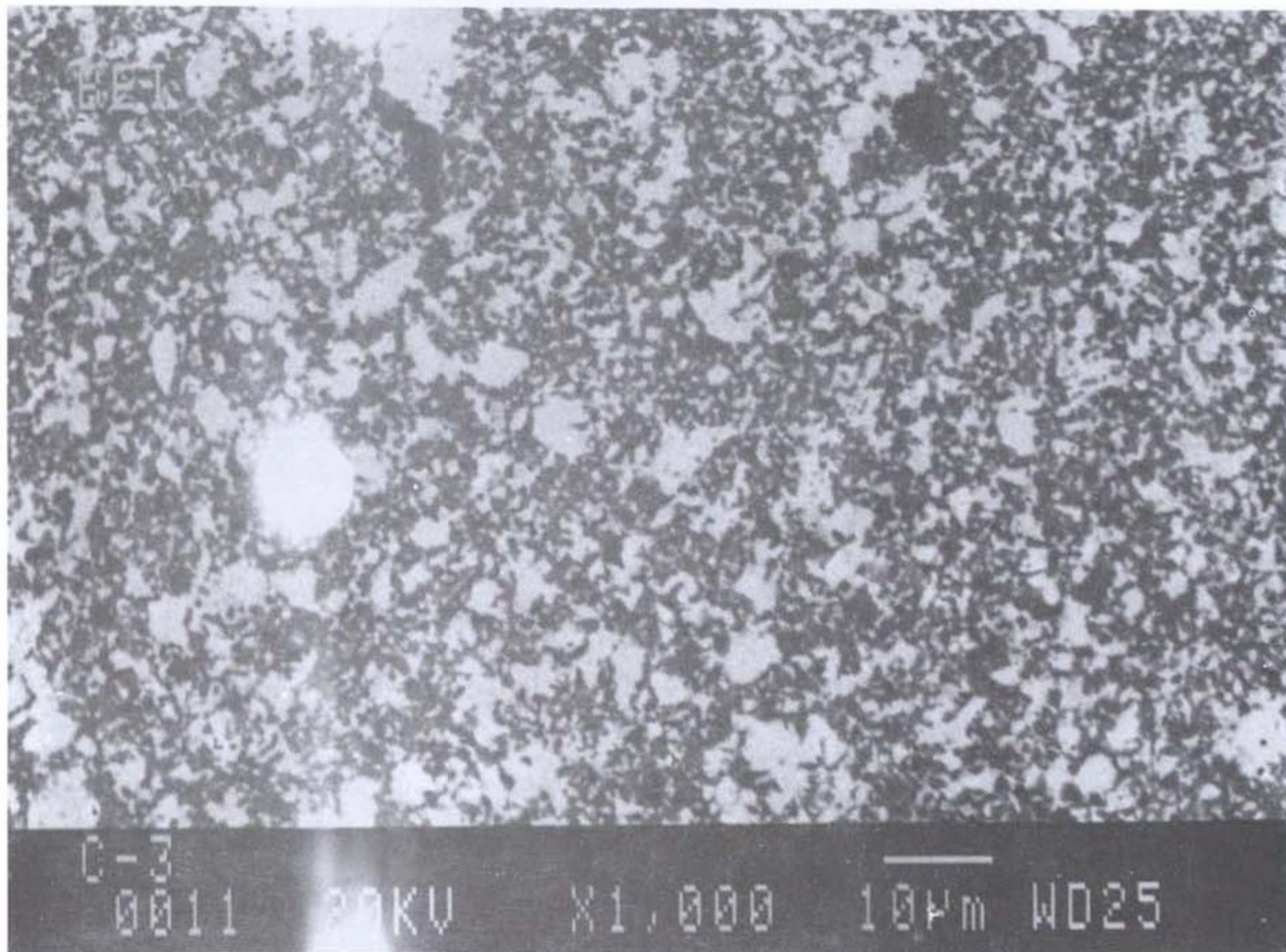
## 2-3. 물성 측정

Fig. 23, 24와 25는 각각 반응표면분석법(Response surface analysis)으로 통계처리한 Tialon 소결체의 파괴인성(Fracture toughness), 경도(Hardness) 및 밀도(Density)를 나타낸 것이다. 파괴인성의 경우 A, B, C series 모두 Al의 치환량이 증가하면서 감소하는 경향을 보이며 Ti와 Al의 비가 일정한 경우 0의 치환량에는 큰 영향을 받지 않는다. 경도의 경우에는 본 실험의 범위인 square diagram상의 중심부분에서 안부점(saddle point) 형태의 경향을 보이고 C4나 C5 조성의 경우 가장 큰 경도값을 나타낸다. A series의 경우 Al의 치환량이 증가할 수록 경도가 감소하는 현상



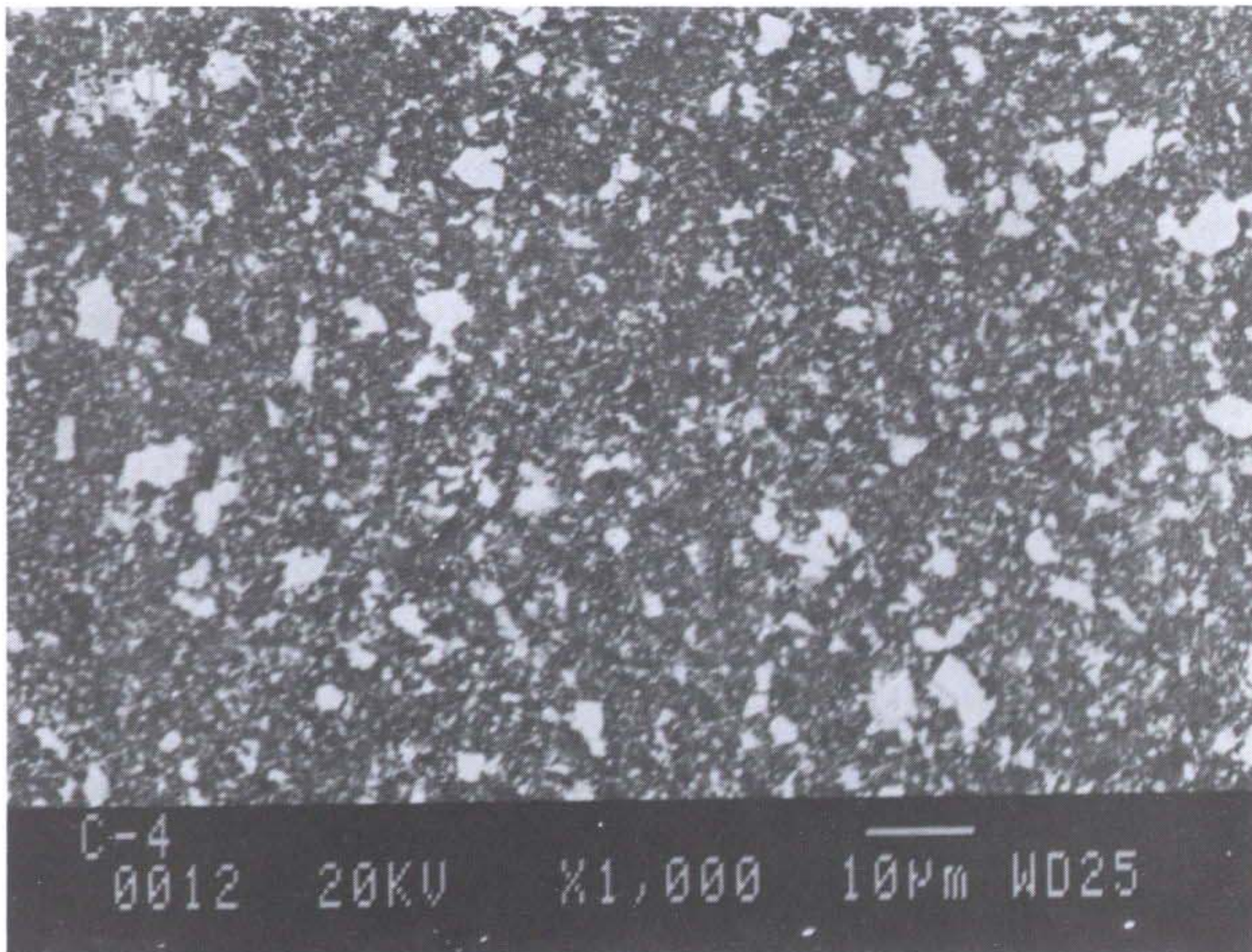


(a) C-2



(b) C-3





(c) C-4

Fig. 22. Back scattering images of polished TiAlON composites in C series.



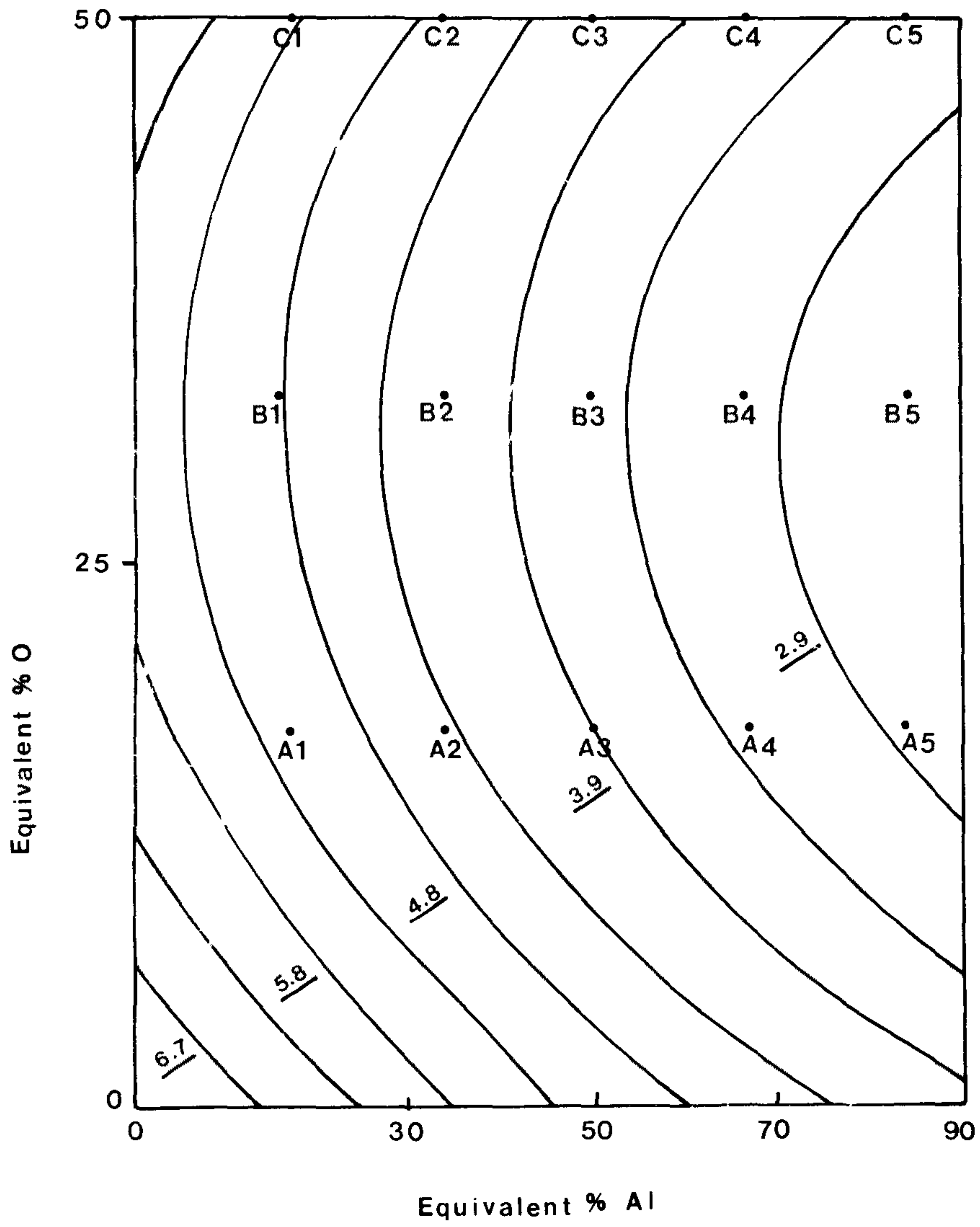


Fig. 23. Contour of  $K_{1c}$  values (  $\text{MPam}^{1/2}$  ) of TiAlON composites

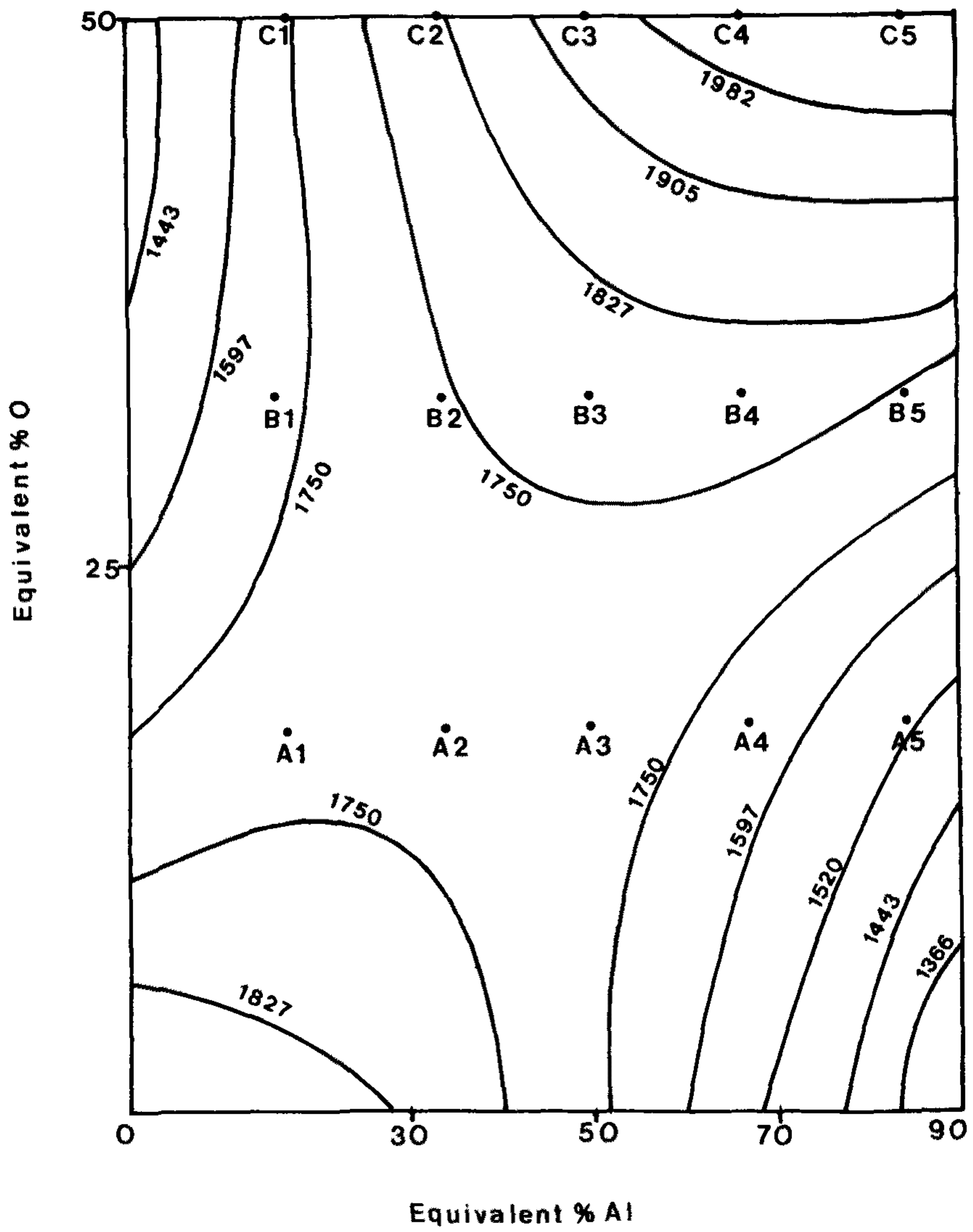


Fig. 24. Contour of Hardness(kg/mm<sup>2</sup>) of TiAlON composites

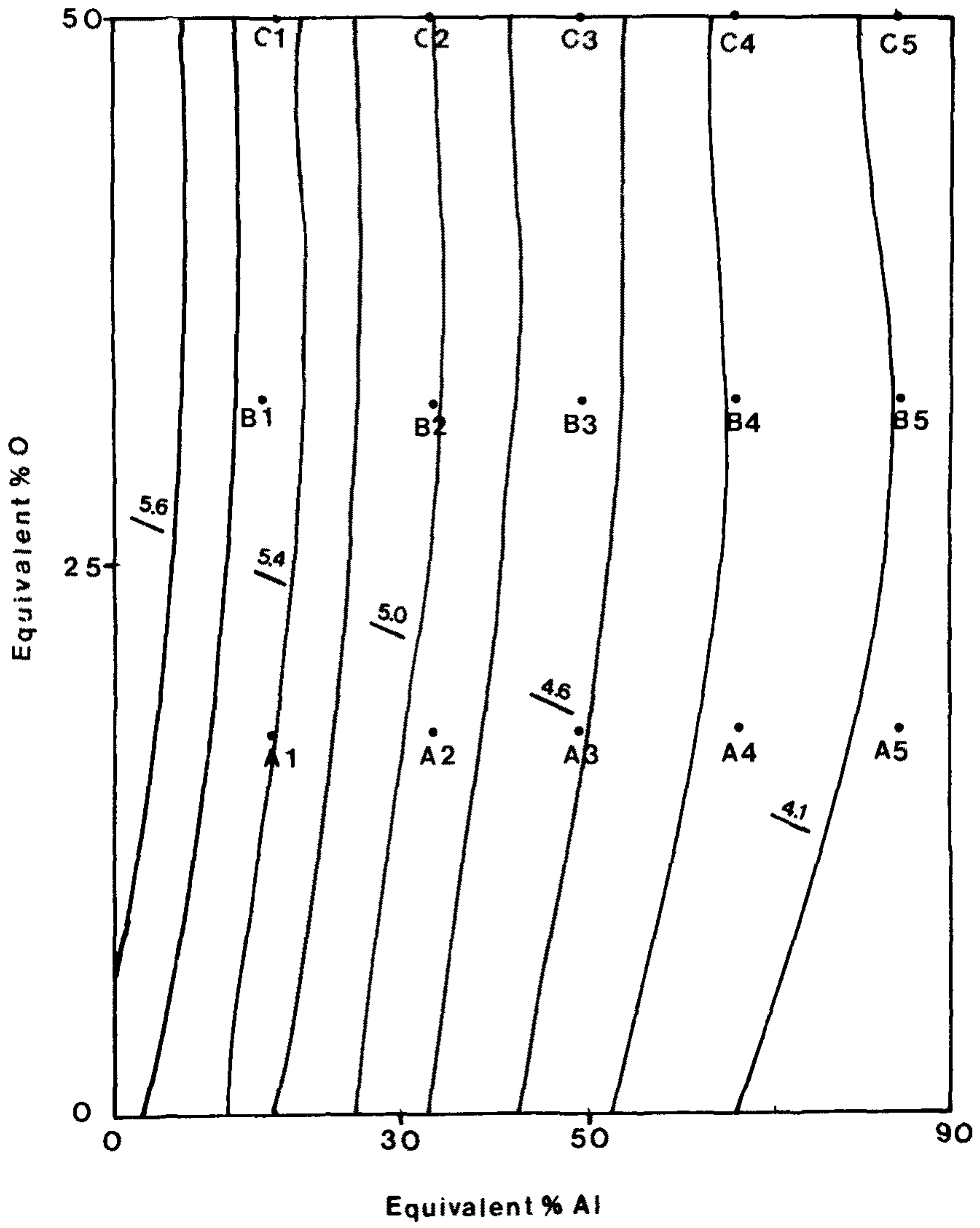


Fig. 25. Contour of density( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) of TiAlON composites



은 AlN이 본래 낮은 값을 갖기 때문이라고 생각된다. A1, B1, C1 의 순으로 경도가 감소하는 것도 TiO<sub>2</sub> 상이 갖고 있는 낮은 경도값 때문이라고 생각된다. B 와 C series 중에서 Al의 치환량이 증가할 수록 경도가 증가하는 것은 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlN, TiO<sub>2</sub> 가 반응하여 높은 경도를 갖는 AlON상을 형성하기 때문이라고 생각된다. 밀도의 경우 출발물질인 TiN, TiO<sub>2</sub>, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 밀도가 각각 5.24, 4.17, 3.26, 3.97 g/cm<sup>3</sup> 이기 때문에 A, B, C series 모두 Al의 치환량이 증가하면서 밀도가 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 해석에 의하면 O의 치환량이 증가하면서도 밀도가 감소하는 같은 경향을 보여야 함에도 불구하고 밀도의 변화가 거의 없는 것은 산화물간의 액상형성에 의하여 소결이 증진되었기 때문이라고 판단된다.

## 제 5 장 결 론

Sol-gel dip coating법에 의한 TiN 박막 합성과 TiAlON 복합체 개발의 연구 결과는 다음과 같다.

### 1. TiN 박막 합성

- 1) 0.7 몰농도의 sol 용액(TTIP/H<sub>2</sub>O=1/2)을 사용하여 5회까지 multi-coating을 실시한 결과 TiN 박막의 두께를 약 5000Å 까지 증가시킬 수 있었으며 이 때 표면에 crack이 없는 균일한 박막을 얻을 수 있었다.
- 2) 박막의 표면을 SEM으로 관찰한 결과 박막은 약 50 nm 크기의 균일한 grain으로 구성되어 있음을 알았다.
- 3) 형성된 박막은 두께가 증가할 수록 그리고 반응온도가 증가할 수록 TiN의 본래 구조를 유지하려는 경향을 보였다.

### 2. TiAlON 복합체의 제조

- 1) TiN-TiO<sub>2</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4성분계에서 Al의 치환량이 증가함에 따라 AlON 상이 형성되었다. 첨가된 TiO<sub>2</sub>는 AlN과 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiN으로 변화하며 이 때 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 남아있는 AlN과 반응하여 AlON 상을 형성한다. 따라서 본 실험의 모든 조성에서 TiN과 AlON으로 구성되어 있는 복합체가 제조되었음을 알았다.
- 2) 파괴인성과 밀도는 Al의 치환량이 증가함에 따라 감소하였으나 Ti와 Al의 비가 일정한 경우 O의 치환에 따른 영향은 적었다.
- 3) 경도의 경우는 안부점 형태의 변화 경향을 나타내었으며 Al과 O의 치환량이 많은 C series에서 가장 좋은 값을 나타내었다. 이것은 형성된 AlON상에 의한 소결촉진과 AlON상 자체의 우수한 기계적 성질에 기인한 것이라고 판단된다.

## 참고문헌

1. S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, K. El-Assal, J. Appl. Phys., 54, 6601 (1983)
2. H. Adachi, T. Mitsugu et al., Appl. Phys. Lett., 60(2), 736(1983)
3. E. Beauprez, S. Harel et al., Euro Ceram., 2, 125~130(1989)
4. H. Itoh, K. Kato and K. Sugiyama, J. Mater. Sci., 21, 751(1986)
5. B. Rauschenbach, ibid, 21, 395(1986)
6. K. Budd et al., Brit. Ceram. Proc., 107~121(1985)
7. K. Kamiya, K. Tanimoto, T. Yoko, J. Mater. Sci. Lett., 5, 402~404(1986)
8. K. Kamiya, T. Yoko and S. Sakka, Yogyo-Kyokaiishi, 92, 242(1984)
9. C. Jeffrey Brinker and G. W. Scherer, SOL-GEL SCIENCE: the physics and chemistry of sol-gel processing, p. 840(1990)
10. K. Kamiya, T. Nishijima, J. Am. Ceram. Soc., 73(9), 2750~2752(1990)
11. B. E. Yoldas Applied Optics, Vol. 21, No. 16, 2960-4(1982)
12. Y. Takahashi, Y. Matsuoka, J. Mater. Sci., 23, 2259~2266(1988)
13. C. J. Brinker, A. J. Hurd et al, J. Ceram. Soc. Jpn., 99(10), 862~877(1991)
14. K. Kamiya, T. Yoko, J. Mater. Sci., 931(1987)
15. K. kamiya, T. Nishigima, K. Tanka, J. Mater. Soc., 73(9), 2750~2752(1990)
16. Lyubimov, V. D., Shveikin, G. P., Shestakova, T. V. and Alyamovskii, S. I., Inorg. Mater., 14, 489~93(1978)
17. Lyubinov, V. D., Shestakova, T. V., Sheikin, G. P. and Alyamovskii, S. I., Russ. J. Inorg. Chem., 22, 1620~2(1977)

18. Shuster, J. C. and Bauer, J. J., *Solid State Chem.*, 53, 260~5(1984)
19. Lejus, A. M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2123~6(1962)
20. Lejus, A. M., *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 1, 53~95(1964)
21. Roebuck, P. H. A., Ph. D Thesis, University of Newcastle upon Tyne, England, (1978)
22. Sakai, T., *Yogyo Kyokai Shi*, 86, 125~30(1978)
23. Goldberg, D., *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 5, 181~94(1968)
24. A. Mocellin and G. Bayer, *J. Mater. Sci*, 20, 3697~3704(1985)
25. J. Mukerji and S. K. Biswas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1)142~45(1990)
26. Neshpor, V. S., Barashkov, G. A. and Nikityuk, A. F., *Poroshk. Metall*, 4(280), 23~6(1986)
27. W. C. Jone and A. L. Ruoff, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57(12), 1123~25 (1978)
28. E. D. Mnatsakanyan, Yu. N. Vil'k, Yu. N. Paputskii, L. V. Kozlovskii, and S. S. Ordan'yan, *Poroshk. Metall.*, 11(275), 32~38(1985)
29. Heystek, H., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67, 1345~8(1988)
30. R. A. Andrivskii, *Poroshk. Metall.*, 6(222), 75(1981)
31. J. S. Song, M. S. Thesis, KAIST, (1981)
32. V. Ern and A. C. Switendick, *Phys. Rev.* 137, A 1927(1965).
33. P. Boch, J. C. Glandus, J. Jarricte, J. P. Lecompte and J. Mexman
34. Y. Kurokawa, K. Utsumi and H. Takamizawa, *Ceram. Soc. of Japan*, Sendai-City, Japan, 147(1986)
35. G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 321(1973)

36. N. Iwase, A. Tsuge and Y. Sugiura, Proceedings of the 3rd International Microelectronics Conference. International Society for hybrid Microelectronics, Japan chapter, Tokyo, Japan, 180(1984)
37. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu ronbunshi 96(12) 1210~13(1988)