

증착온도와 RF Power 가 TiCN 박막의 플라즈마 화학증착에 미치는 영향

김시범 · 김광호 · 김상호 · 천성준

한국과학기술원 재료공학과

*부산대학교 무기재료공학과

(1989년 3월 13일 접수)

The Effects of Deposition Temperature and RF Power on the Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition of TiCN Films

Si Bum Kim, Kwang Ho Kim*, Sang Ho Kim and Seong Soon Chun

Dept. of Mat. Sci. & Eng., KAIST

*Dept. of Inorganic Mat. Eng., Pusan National Univ.

(Received March 13, 1989)

요 약

TiCl₄, CH₄, N₂, H₂와 Ar 기체를 사용하여 SKH 9 공구강과 WC-Co 위에 TiCN 을 플라즈마 화학증착하였다. 증착온도와 RF power 가 TiCN 의 증착 속도, 증착층 내의 Cl 함량과 증착층의 결정성 변화에 미치는 영향을 연구하였다. 증착온도 470°C 이상에서 안정하고 adherent 한 TiCN 증착층을 얻을 수 있었으며, 485°C의 증착온도에서 최대 증착속도를 나타내었다. RF power 는 증착속도에 큰 영향을 미치며, 40 W 일 때 최대 증착속도를 보였다. 증착온도와 RF power 가 증가함에 따라 증착층의 결정성은 향상되었으며 증착층 내의 Cl 함량은 감소하였다. 증착온도 520°C, RF power 40 W 의 증착조건에서 증착된 TiCN 플라즈마 화학증착층의 표면은 매우 균일하며 500Å 정도의 미세한 grain 으로 이루어져 있으며, 미소경도는 2,300 Kg/mm²이었다.

ABSTRACT

Wear resistance titanium carbonitride (TiCN) films were deposited on the SKH 9 tool steels and WC-Co cutting tools by plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) using a gaseous mixture of TiCl₄, CH₄, N₂, H₂ and Ar. The effects of the deposition temperature and RF (Radio Frequency) power on the deposition rate, chlorine content and crystallinity of the deposited layer were studied.

The experimental results showed that the stable and adherent films could be obtained above the deposition temperature of 470°C and maximum deposition rate was obtained at 485°C. The deposition rate was much affected by RF power and maximum at 40 W. The crystallinity of the deposited layer was improved with increasing the deposition temperature and RF power. The TiCN films deposited by PACVD contained much

chlorine. The chlorine content in the TiCN films was affected by deposition conditions and decreased with improving the crystallinity of the deposited layer. The deposited TiCN films deposited at the deposition temperature of 520°C and RF power of 40 W had an uniform surface with very fine grains of about 500 Å size. The microhardness of the deposited layer was 2,300 Kg/mm².

1. 서 론

화학증착법(chemical vapor deposition)은 고온 분위기의 반응 구역으로 기체상태의 반응물을 보내어 열적 활성화시킨 후 화학반응을 일으켜서 기판위에 고체상태의 증착층을 형성시키는 기술이다.¹⁾ 이와 같은 화학증착법은 다양한 ceramic 피막을 고순도 및 이론치에 가까운 밀도 값과 우수한 접착력(adhesion)을 가지면서 증착시킬 수 있는 장점을 갖지만, 대부분 물질의 화학증착 온도는 800-1,000°C 범위의 고온이며, 이러한 높은 기판온도 때문에 증착층이 열충격, 열응력등을 받게 되고, 기판자체의 물성이 변화하게 되는 문제점이 있게 된다. 특히 공구강에의 TiN 등의 보호피막 증착시에는 1,000°C 이상의 고온의 반응온도가 필요하기 때문에 소재의 열처리 조적이 변화하여 강도와 경도가 저하되고 치수가 변화하는 문제점이 발생한다. 따라서 화학증착법의 증착온도를 낮추기 위한 여러가지 방법들²⁻⁵⁾이 제시되었으며, 이들중 플라즈마 에너지를 부에너지로 사용하는 플라즈마 화학증착법은 열에너지 대신 플라즈마에 의해 에너지를 가진 전자가 반응물을 활성화(ionization, excitation 등)시켜 증착온도를 낮추는 기술⁶⁾로 최근에 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 공구강에의 TiN 등의 보호피막 증착시에는 이러한 플라즈마 화학증착 기술의 적용이 필수적이다.

현재 공구강에의 플라즈마 화학증착은 TiN에 대하여 어느 정도 연구가 성공적으로 되어있는 실정이다.⁷⁻⁹⁾ 그러나 화학적으로 안정하고 보호피막의 물성으로 중요한 정도값이 TiN에 비하여 우수한 TiCN에 대해서는 국내 의적으로 연구가 미흡한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 TiCN의 플라즈마 화학증착을 시도하고자 하였으며, 실험적으로 가장 중요한 증착변수인 증착온도와 RF(Radio Frequency) power의 변화에 따른 증착속도의 변화를 연구하였으며, 증착층의 결정성과 증착반응의 부산물인 Cl(Chlorine) 함량의 변화가 플라즈마 화학증착 변수의 변화와 어떠한 관계가 있는지를 조사하였다. 또한 증착층의 표면 형상과 미세조직을 관찰하였으며, 기계적 성질로써 미소경도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. PACVD-TiCN 증착장치 및 증착방법

Fig 1에는 본 실험에서 사용된 TiCN의 플라즈마 화학 장치의 개요도를 나타내었으며, 가스 공급계, 증착로, 진공 Pump와 RF generator로 구성되어져 있다. 사용된 반응기체는 H₂, N₂, CH₄와 Ar이며, Ti source로써 TiCl₄를 사용하였다. 각 기체의 유량은 mass flow controller를 사용하여 조절하였으며, TiCl₄는 상온에서 액체이므로 TiCl₄기체는 Ar기체를 carrier gas로 사용하여 bubbling하여 얻었으며, 이때 TiCl₄용액의 온도는 0°C로 유지하고 Ar기체의 유량을 조절하여 유입되는 TiCl₄기체의 양을 조절하였다. 증착반응로는 planar capacitive type이며 시편은 ground electrode에 위치하며 전극간의 resistance heater를 통해 550°C까지 가열할 수 있도록 제작되었다. 증착압력은 pirani gauge로 측정하였으며 side

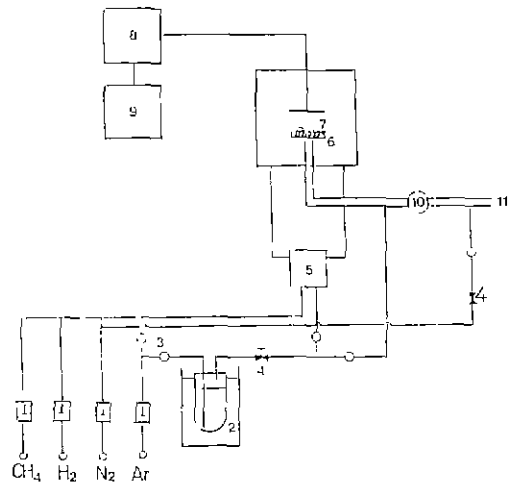


Fig.1. Schematic diagram of the experimental apparatus for PACVD of TiCN :

- 1. mass flow controller
- 2. TiCl₄ bubbler
- 3. air operated bellows valve
- 4. fine metering valve
- 5. gas mixing box
- 6. heater
- 7. specimen
- 8. automatic matching network
- 9. RF generator
- 10. plug valve
- 11. vacuum system.

line 으로 유입되는 N₂기체의 유량을 조절하여 증착반응로의 압력을 조절하였다. plasma 의 발생을 위하여는 13.56 MHz 의 RF generator 를 사용하였으며, RF power 의 dissipation efficiency 를 높이기 위해 증착반응로와 RF generator 사이에 matching network system 을 설치하였다.

기판으로 사용된 시편은 강제 공구의 재질로 가장 많이 사용되고 있는 고속도 공구강 KS 규격 SKH 9 과 초경 공구재인 P 20 grade 의 cemented carbide 이었다.

증착방법은 cleaning 처리를 거친 시편을 증착반응로에 장입한 후 Ar 기체로 충분히 Purging 하여 반응관내의 외부 기체의 잔류를 없애고 진공(10⁻³ torr)으로하여 반응관내를 청결히 한 후 반응기체를 흘려주면서 증착반응온도까지 시편을 서서히 가열하였다. 증착온도에 도달하면 RF generator 를 작동시켜 Plasma 를 발생시키고 안정화된 후 TiCl₄를 유입시켜 증착실험을 시작하였다. 증착을 마친 후 TiCl₄를 by pass line 으로 돌려 증착반응을 종료시키고 잔류반응물을 완전히 반응시키기 위하여 5분간 plasma 상태에 두어 post treatment 를 한 후 RF power 의 공급을 중단시킨 후 반응로내를 진공으로 하여 서서히 냉각하였다.

2.2. 증착층의 특성조사

증착층의 두께는 화학전칭을 사용하여 증착전후의 무게 증가를 0.01 mg 까지 정확히 측정하여 substrate 의 표면적으로 나누어 구하였으며 주사전자현미경으로 파단면을 관찰하여 두께를 비교 보정하였다. TiCN 증착층의 확인과 증착변수에 따른 증착층의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray diffraction 실험을 하였으며 Cu target 과 monochromater 를 사용하였다. TiCN 증착층의 결정성 변화는 TiCN (111), (200), (220) peak 의 peak height 와 width 의 변화로부터 비교 조사하였다. TiCN 플라즈마 화학증착시 TiCN 증착층에 반응 생성물로 잔류하게 되는 Chlorine 은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 를 사용하여 분석하였으며, Cl_{Kα}/Ti_{Kα} 의 비로써 Cl 함량의 변화를 비교 분석하였다. 증착층의 미세조직을 관찰하기 위하여 투과전자현미경을 사용하였으며, 이때 가속전압은 100 KV, beam size 는 1μm 이었으며, 시편은 substrate 면으로부터 연마하여 40 μm 정도의 두께로 한 후 ion beam thinning 하여 얻었다. 이때 ion beam thinning 조건은 tube voltage 는 5 kV, ion current 는 1.2 mA 이며, incident angle 은 30°로 하였다. 증착층의

경도값 측정을 위해 Vickers 미소경도계를 사용하였으며, load 는 25 g 으로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 화학증착 변수가 증착속도에 미치는 영향

플라즈마 상태에서의 화학증착 반응은 일반적인 화학증착반응과는 상당히 다른 증착특성을 보이므로, 증착온도, RF power 등의 중요한 증착변수에 따라서 주요 증착속도가 어떻게 변화하는지를 우선적으로 연구하였다.

3.1.1. 증착온도의 영향

증착온도에 따른 TiCN 증착속도의 변화를 Fig.2 에 나타내었다. 증착온도가 470°C 이하인 경우에는 증착층은 flakable 하였으며 공기중에서 쉽게 산화가 되는 불안정한 증착층이 얻어졌으며, 증착온도 470°C 이상에서 adherent 하고 안정한 증착층을 얻을 수 있었다. 증착온도가 470°C 에서 485°C 까지 증가함에 따라 증착속도는 증가하여 최대치를 갖다가 530°C 까지 더욱 증가하면 증착속도는 감소하였다. 증착온도가 485°C 까지 증가할 때 증착속도가 증가하는 현상은 일반적인 화학증착 반응에서와 같이 반응물

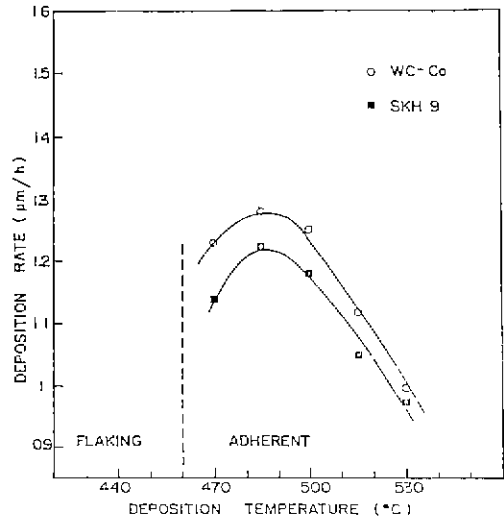


Fig.2. Variation of TiCN deposition rate as a function of deposition temperature(system pressure, 3 torr ; total flow rate, 200 sccm , TiCl₄ inlet fraction, 0.015 , RF power, 25 W ; N₂/CH₄=4) .

의 에너지와 mobility가 증착온도 증가에 따라 증가하여 TiCN의 화학증착 반응이 속도론적으로 증가하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 그러나 그 이상의 증착온도에서 증착속도가 감소하는 현상은, F.H.M.Sanders 등이¹¹⁾ TiN의 플라즈마 화학증착에서 고려하였던, 플라즈마 상태에서 활성화된 Cl 또는 Cl의 chemical complex에 의한 etching reaction이 온도증가에 따라 증가하여 결과적으로 증착속도가 감소하게 되며, 또한 활성화된 반응물의 흡착단계를 표면 반응속도의 rate controlling 단계로 가정한다면, 일반적으로 고체 표면의 기체의 흡착속도가 온도의 증가에 따라 감소하게 되는 것¹⁰⁾도 증착온도의 증가에 따른 증착속도 감소의 원인으로 생각된다.

3.1.2. RF Power의 영향

증착온도 500°C, 증착압력 3 torr, 총유량 200 sccm, TiCl₄, 입력분율(TiCl₄ 유량/총유량) 0.015, N₂/CH₄ 입력비 4, 전극간 거리 5 cm의 증착조건에서 RF power의 변화에 따른 TiCN 증착속도의 변화를 Fig.3에 나타내었다. Fig.3으로 부터 RF power가 증가함에 따라 증착속도는 증가하다가 40 W에서의 최대값을 보인 후 다시 감소함을 알 수 있다. RF power가 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 현상은 Hilton 등의 TiN 플라즈마 화학증

착에 관한 연구¹²⁾ 및 Jang의 연구결과¹³⁾에서도 찾아볼 수 있다. RF power가 증가함에 따라 반응물들의 excitation, dissociation 등이 활발해지며, 반응계의 에너지가 전반적으로 증가하기 때문에 플라즈마 화학증착반응이 증대된다고 설명되고 있다. 그러나 RF power가 40 W 이상으로 계속 증가하게 될 때 플라즈마 화학증착속도가 감소하는 현상에 대해 다음과 같은 가능성으로 고찰할 수 있다. RF power가 증가할 때 플라즈마 특성이 plasma etching 현상¹⁴⁾으로 변화될 수 있으며, 플라즈마 상태에서의 반응기체들이 기상에서도 쉽게 반응할 수 있도록 충분한 에너지를 갖는 activated complex를 형성시키는 조건이 된다면 기상에서 homogeneous nucleation이 발생하고, 이는 반응기체의 농도를 감소시켜 결국 substrate에서의 증착속도는 감소하게 될 것이라고 생각된다. RF power가 어느 임계점 이상으로 증가할 때 증착속도가 오히려 감소하는 현상은 본 연구에서 뿐만 아니라 TiN의 플라즈마 화학증착에 관하여 연구한 Jang의 연구¹³⁾에서도 보고된 바 있으며, 이 원인에 대한 명확한 설명은 없는 상태이다.

3.2. 플라즈마 화학증착 조건이 TiCN 증착층의 결정성 및 Cl 함량에 미치는 영향

낮은 증착온도의 장점을 가진 플라즈마 화학증착에서의 중요한 관심사는 증착층의 결정성 및 박막내의 불순물 함입량이다. Ti source로서 TiCl₄를 사용하여 TiCN을 증착시키는 본 연구에서는 증착온도, RF power 등의 주요 변수를 변화시켰을 때 TiCN 증착박막의 결정성 및 Cl 함량에 대하여 조사하였다.

3.2.1. 증착온도의 영향

Fig.4에는 500°C 및 540°C의 증착온도에서 증착된 TiCN 증착층의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. Fig.4 (a)는 증착온도가 500°C인 경우로 substrate의 Fe peak 외에 TiCN peak은 거의 나타나지 않고 있으며, 따라서 증착된 TiCN이 결정성을 거의 가지 못하는 비정질 상태를 알 수 있다. 그러나 증착온도가 540°C로 증가할 때는 Fig.4 (b)에서와 같이 (111), (200) 및 (220) peak이 나타났으며 이런 결과로부터 증착온도가 높아짐에 따라 증착층의 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

Fig.5에는 각 온도에서 증착된 TiCN 증착층의 Cl 함량을 조사하기 위한 EDS 분석 결과를 나타내었다. EDS는 원자번호 11번 이상의 원소들만이 분석되므로 TiCN 증착층내의 C, N은 분석되지 않았으며, Ti 및 불순물로 혼입된 Cl이 검출되었다. 플라즈마 화학증착된 TiCN 증착

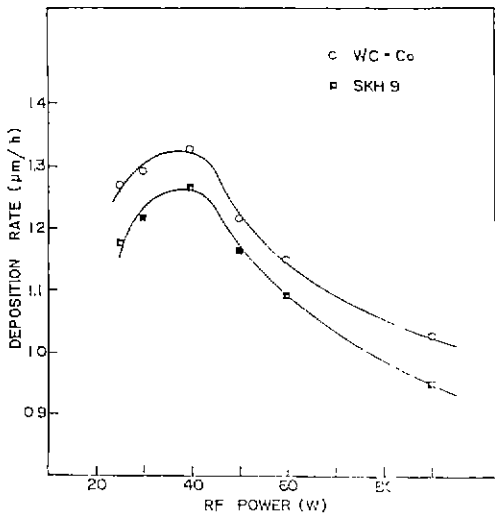


Fig.3. Variation of TiCN deposition rate as a function of RF power(system pressure, 3 torr, total flow rate, 200 sccm; TiCl₄ inlet fraction, 0.015; deposition temperature, 500°C, N₂/CH₄=4).

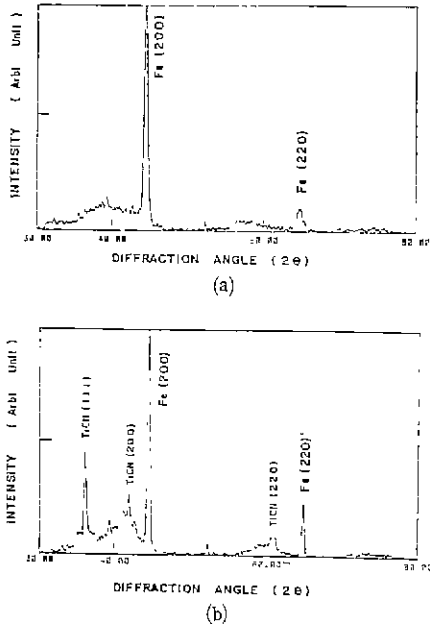


Fig. 4. X-ray diffraction results of TiCN deposited at different deposition temperature : (a) 500°C, (b) 540°C.

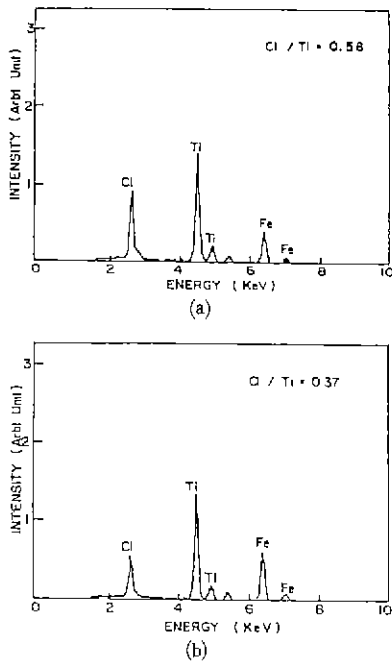


Fig. 5. EDS spectrum of TiCN deposited at different deposition temperature : (a) 500°C, (b) 540°C.

층이 불순물로 Cl을 함유하는 것은, $TiCl_4$ 를 반응물로 사용하는 플라즈마 화학증착에서 일반적으로 나타나는 현상으로, ^{12,13)} 플라즈마 화학증착 반응이 저온에서 진행되므로 Cl의 탈착이 완전하게 이루어지지 못하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 5(a), (b)로부터 증착온도가 500°C에서 540°C로 증가함에 따라 Cl의 $K\alpha$ peak (2.62 KeV)가 Ti의 $K\alpha$ peak (4.51 KeV)에 비해 상대적으로 감소함을 알 수 있다. 이런 결과로부터 증착온도가 높아짐에 따라 증착층 내의 Cl 함량이 감소됨을 알 수 있다.

3.2.2. RF power의 영향

Fig. 6에는 증착온도를 500°C로 하고 RF power를 25 W 및 60 W의 조건으로 하였을 때 TiCN 증착층의 X선 분석결과를 나타내었다. Fig. 6의 결과에서 RF power가 25 W인 증착조건에서 증착층은 결정성을 갖지 못하나 같은 증착온도에서 RF power가 60 W인 증착조건에서 증착된 증착층은 TiCN의 (111), (200) 및 (220) peak가 강하게 나타나고 있다. 이러한 결과로부터 RF power가 증

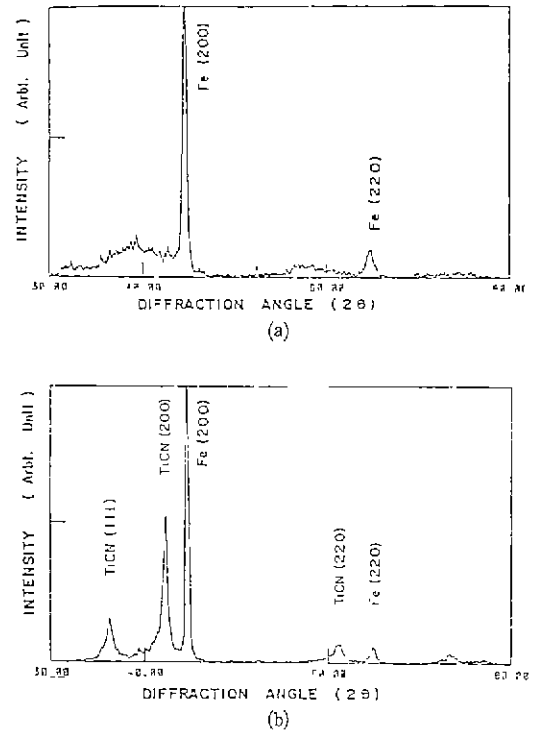


Fig. 6. X-ray diffraction results of TiCN deposited at different RF power : (a) 25 W, (b) 60 W

가하는 조건에서는 TiCN 증착층의 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

Fig.7에는 증착온도 500°C, RF power 가 25 W 및 60 W의 증착조건에서 플라즈마 화학증착된 TiCN 증착층의 EDS 분석결과를 나타내었다. Fig.7(a),(b)에서 Cl 및 Ti의 peak intensity를 상대적으로 비교하여 볼 때, RF power가 증가함에 따라 증착층내의 Cl 함량이 감소됨을 알 수 있다. 증착온도 및 RF power가 플라즈마 화학증착된 TiCN 증착층의 결정성 및 Cl 함량에 관한 실험결과를 종합하여 보면, 증착온도 및 RF power가 증가할수록 증착층 내의 Cl 함량이 감소하고, 증착층의 결정성이 향상되었으며, 이러한 실험결과로부터 불순물로 함유되는 Cl은 TiCN 내에 lattice defects를 유발하기 때문에 증착층의 결정성 변화와 긴밀한 관계가 있는 것으로 사료된다.

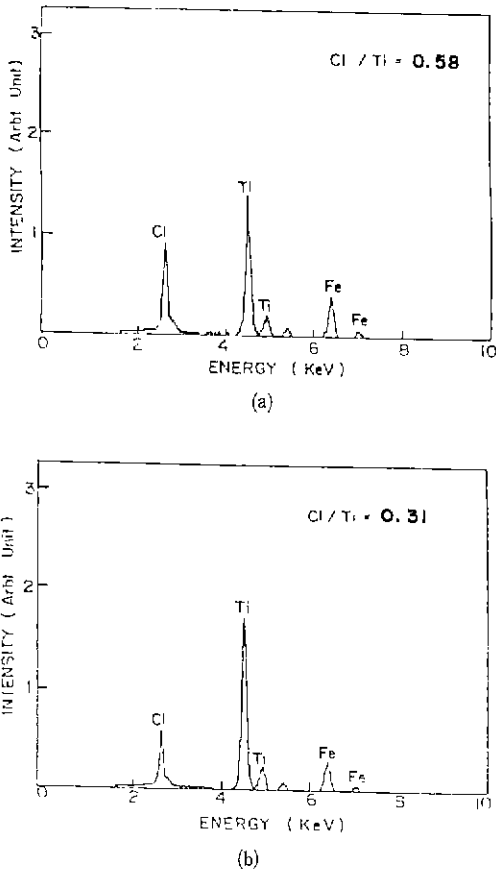


Fig.7. EDS spectrum of TiCN deposited at different RF power : (a) 25 W (b) 60 W.

4. 플라즈마 화학증착된 TiCN 증착층의 미세조직 및 미소경도

Fig.8에는 본 연구에서의 플라즈마 화학증착된 대표적인 TiCN 증착층의 표면 및 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 증착조건은 증착온도 520°C, RF power 40 W 이었다.

일반적인 화학증착법으로 증착된 증착층의 표면은 매우 rough하며, 증착조건에 따라 columnar 또는 equiaxed 조직이 되나¹⁴⁾ Fig.8의 단면 사진을 보면 TiCN 플라즈마 화학증착층은 표면이 매우 균일함을 볼 수 있으며 전체적으로 fibrous 조직에 가까움을 알 수 있다. Fig.8의 TiCN 증착층의 표면형상 관찰결과에 needle type cluster는 일반적인 화학증착법으로 TiCN을 증착시킨 Dien Jen

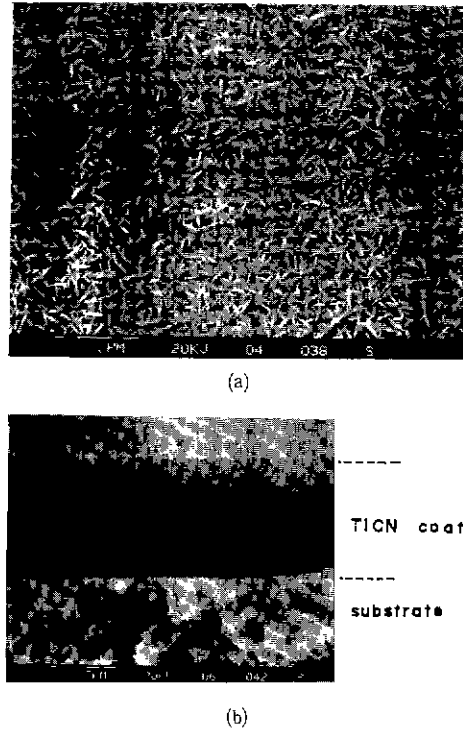


Fig.8. Typical scanning electron micrographs of surface morphology and fractured cross section of TiCN by PACVD (deposition temperature, 520°C ; system pressure, 3 torr ; N₂/CH₄=4 ; TiCl₄ inlet fraction, 0.015 ; RF power, 40 W).

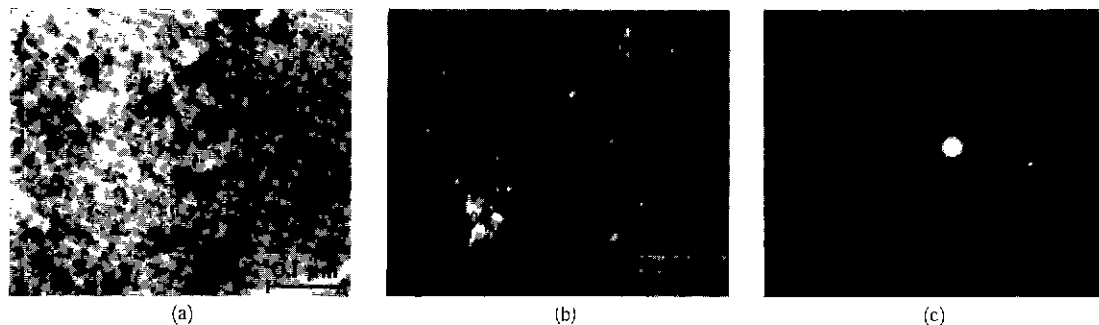


Fig.9. Typical transmission electron micrographs and diffraction pattern of TiCN by PACVD (deposition conditions as for Fig.8) : (a) bright field image, (b) (200) dark field image, (c) diffraction pattern.

Chen¹⁴⁾의 실험결과에서도 찾아볼 수 있으며, 본 연구에서의 TiCN 증착층의 표면형상은 1,000°C 이상의 증착온도에서 증착된 일반적인 화학증착법에서의 TiCN 증착층의 표면형상에 비해 매우 미세하였다.

Fig.9에는 TiCN 플라즈마 화학증착층을 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. Fig.9(a)는 bright field image이며, Fig.9(b)는 (200) diffraction ring 으로부터 얻은 dark field image이며, Fig.9(c)는 SADP (Selected Area Deffraction Pattern)로 grain size 가 매우 미세하여 ring pattern 으로 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig.9의 관찰결과로부터 TiCN 플라즈마 화학증착은 500Å 미만의 매우 미세한 grain 으로 구성되어 있으며, 이로 부터 Fig.8의 표면형상에서 needle type cluster 는 이러한 미세한 grain 으로 이루어져 있음을 예측할 수 있다.

공구의 보호피막으로 사용되는 hard coating에서 coating 층의 미소경도는 중요한 기계적 성질이다. 본 연구에서의 TiCN 플라즈마 화학증착층은 증착온도 520°C, RF power 40 W의 증착조건일 때 $Hv_{0.025}$ 가 2,300 Kg/mm²으로써 bulk 상태의 TiN의 경도치 1,800 Kg/mm²¹⁵⁾과 TiC의 경도치 2,800 Kg/mm²¹⁵⁾의 중간값을 나타내었다.

5. 결 론

TiCl₄, CH₄, N₂, H₂와 Ar의 기체 혼합물로 부터 TiCN 박막을 SKH9과 WC-Co에 플라즈마 화학증착하였으며 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 플라즈마 화학증착법을 이용하면 470°C 이상의 증착

온도에서 TiCN을 증착시킬 수 있었다.

2. 증착온도는 485°C, RF power는 40 W일 때 최대 증착속도를 보였다

3. TiCN 증착층의 결정성과 불순물로 혼입되는 Cl 함량은 증착조건에 따라 변화하며, 증착온도와 RF power가 증가할수록 결정성이 향상되고 Cl 함량이 감소하였다.

4. 플라즈마 화학증착된 TiCN 증착층은 매우 균일하며 500Å 미만의 미세한 grain으로 구성된다.

5. 증착온도 520°C, RF power 40 W의 증착조건에서 TiCN 플라즈마 화학증착층의 미소경도값은 2,300 Kg/mm²이었다.

REFERENCE

1. J.M.Blocher, Jr., "Deposition Technologies for Films and Coatings", R.F.Bunshah(ed), Noyes Pub., Park Ridge, (1982), p.335.
2. S.Yoshioka and S.Takayanagi, "Deposition of Silicon Nitride Films by the Silane-Hydrazine Process", *J.Electrochem.Soc.*, **116** (1967), 962.
3. K.Sugiyama, et al., "Low Temperature Deposition of Metal Nitride by Thermal Decomposition of Organometallic Compounds", *ibid.*, **122** (1975), 1545.
4. B Armas, et al., "Chemical Vapor Deposition of NbB₂ and TaB₂ through Heating by Concentration of Solar Radiation", *ibid.*, **123** (1976), 308.
5. S.R.Kurtz and R.G.Gordon, "Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride at Low Deposition

- Temperature", *Thin Solid Films*, **140** (1986), 277.
6. T.D. Bonifield, "Deposition Technologies for Films and Coatings", R.F. Bunshah(ed.), Noyes Pub., Park Ridge, (1982), p.365.
 7. M.R. Hilton, et al., "TiN Coatings on M2 Steel Produced by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition", *Thin Solid Films*, **184** (1987), 377.
 8. M.R. Hilton, et al., *ibid.*, "Composition, Morphology and Mechanical Properties of Plasma-Assisted Chemically Vapor Deposited TiN Films on M2 Tool Steels", *ibid.*, **139** (1986), 247.
 9. F.H.M. Sanders and G. Verspui, "Plasma Assisted CVD of TiN-Like Coating", *ibid.*, **161** (1988), L87.
 10. G.A. Somorjai, "Principles of Surface Chemistry", Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., NJ, (1972), Chap.5.
 11. Dong Hoon Jang, "TiC 화학증착과 TiN 플라즈마 화학증착의 증착기구 및 증착층의 특성에 관한 연구", Ph. D. Thesis, KAIST, (1988).
 12. N.J. Archer, "The Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of TiC, TiN and TiCxNy", *Thin Solid Films*, **80** (1981), 221.
 13. N. Kikuchi, Y. Oosawa and A. Nishiyama, "Titanium Nitride Coating by Plasma CVD", Proc. 9th Int. Conf on CVD, Electrochem. Soc., Princeton, NJ, (1984), p.728.
 14. Dien-Jen Cheng, et al., "The Morphology and Structure of Chemically Vapor Deposited Ti(C, N) Coatings", *Thin Solid Films*, **146** (1987), 45.
 15. L.E. Toth, "Transition Metal Carbide and Nitride", Academic Press, New York and London, (1971).