

플라즈마 화학증착에 의한 강재위에 TiN의 저온증착

이정래 · 김광호 · 조성재*

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

*한국표준과학연구원 소재평가센터

(1993년 1월 7일 접수)

Low Temperature Deposition of TiN on the Steel Substrate by Plasma-Assisted CVD

J. R. Lee, K. H. Kim and S. J. Cho*

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

*Materials Evaluation Center

Korea Research Institute of Standards and Science

(Received January 7, 1993)

요 약

TiCl₄/N₂/H₂/Ar의 반응계를 사용하는 플라즈마 화학증착법을 이용하여 500°C 근처의 저온에서 일반강제인 고속도강(SKH9) 위에 TiN을 증착시켰다. 증착온도, R.F. power, TiCl₄ 농도가 TiN의 플라즈마 화학증착 및 TiN 코팅층의 미소경도에 미치는 영향을 조사하였다. 증착온도가 증가할수록 TiN 증착층의 결정성 및 미소경도가 향상되었으며 500°C 이상에서는 모재의 연화 또는 상변태가 일어났으므로 최적의 증착온도는 500°C로 판단되었다. R.F. power가 증가할수록 증착속도는 크게 증가하였고 강한 (200)우선배향 성장특성을 보였다. TiN 증착층내에는 상당량(10 at.%)의 잔류 Cl이 존재하였으며 이런 잔류 Cl 때문에 얻을 수 있었던 평균경도치는 1,500 Kgf/mm²으로 이론치의 정도값(~2,000 Kgf/mm²)보다 작았다.

ABSTRACT

TiN films were deposited onto high speed steel (SKH9) by plasma assisted chemical vapor deposition (PA-CVD) using a TiCl₄/N₂/H₂/Ar gas mixture at around 500°C. The effects of the deposition temperature, R.F. power and TiCl₄ concentration on the deposition of TiN and the microhardness of TiN films were investigated. The crystallinity and the microhardness of TiN films were improved with increase of the deposition temperature. Optimum deposition temperature in this study was 500°C, because a softening or phase transformation of the substrate occurred over 500°C. A large increase of the film growth rate with a strong (200) preferred orientation was obtained by increasing R.F. power. Much chlorine content of about 10 at.% was found in the deposited films and resulted in relatively low average microhardness of about 1,500 Kgf/mm² compared with the theoretical value (~2,000 Kgf/mm²).

1. 서 론

현대의 기계산업의 고도발달은 절삭가공기술의 고속도화, 고능률화 및 고정밀화를 요구하고 있으며 우수한 경도, 내마모성, 내구성 등을 갖는 절삭공구의 개발을 필요로 하고 있다. 절삭공구 뿐만 아니라 다양한 형태로 대량 사용되는 일반강재공구재에 TiN과 같은 세라믹을

코팅시켜 강재공구의 성능과 수명을 향상시키려는 연구가 최근 관심의 대상이 되고 있다. 일반강재공구강에 TiN을 코팅하기 위해서는 기존의 화학증착법과 같은 고온증착법^{1,2)}은 사용될 수 없고 500°C 이하의 증착공정으로 제조되어야 하는 문제점이 있다. 왜냐하면 일반강재공구는 상변태온도는 500°C 근처이므로 고온증착법으로는 모재의 상변태 또는 연화를 일으켜 기계적 성질을

저하시키며 최종공구의 칩수반화를 일으키기 때문이다.

따라서 모재의 상변태 등에 영향을 주지 않는 500°C 이하의 저온에서 TiN을 코팅할 수 있는 코팅기술의 개발 및 연구가 필요로 되고 있으며 다음과 같은 방법들이 연구되어져 왔다. 물리증착법(PVD)에는 Ion Plating³⁾, Reactive Sputtering⁴⁾ 등이 사용되어져 왔으며 물리증착법으로는 증착온도 500°C 이하에서 우수한 기계적 성질을 가지는 TiN 코팅을 얻을 수 있었으나 증착층의 step-coverage가 좋지 않아 복잡한 형상을 가진 공구에는 균일하게 TiN을 코팅하기가 어렵고 화학증착법(CVD)에 비해 대량생산이 어렵다는 단점이 있다. 저온에서도 분해가 쉬운 금속유기화합물을 사용하는 MOCVD법(metalorganic chemical vapor deposition)은 금속유기화합물이 고가이고 유독하며 다루기 힘들어 실제 응용에는 어려움이 있다. 반면에, 플라즈마 화학증착법(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)은 R.F. glow discharge, D.C. glow discharge, microwave glow discharge와 같은 플라즈마 에너지를 부에너지로 사용하여 반응물들을 활성화시키기 때문에 플라즈마 화학증착법은 500°C 이하의 저온에서도 TiN 증착을 가능케 한다⁵⁾. 또한 플라즈마 화학증착법으로 제조된 코팅층은 step-coverage가 우수하고 균일성이 우수하여 복잡한 형상을 갖는 강재공구에의 TiN 코팅방법을 위하여 적절한 방법으로 알려져 있다.

최근에 플라즈마 화학증착법에 의한 TiN 코팅연구는 $TiCl_4/N_2/H_2$ ⁶⁻⁸⁾, $TiCl_4/N_2/H_2/Ar$ ^{9-14,21)}, $TiCl_4/H_2/NH_3$ ¹⁵⁾, $TiCl_4/NH_3$ ¹⁶⁾ 등의 여러 반응제를 사용하여 활발히 연구되어져 있다. 그럼에도 불구하고 증착온도, R.F. power 등의 반응변수들이 TiN 코팅특성 및 코팅층의 기계적 성질에 관한 제반연구는 아직 충분치 않은 상태이다. 본 실험에서는 $TiCl_4/N_2/H_2/Ar$ 반응제를 사용하여 강재공구강인 고속도강(SKH9) 위에 500°C 근처의 저온에서 TiN을 코팅하고, 증착온도, R.F. power, $TiCl_4$ 농도변화가 TiN의 증착속도, Vickers 미소경도, 결정성 및 우선배향 성장 등에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

플라즈마 화학증착법을 이용하여 고속도강(SKH9) 위에 TiN을 코팅하기 위하여 사용된 증착장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 증착실험장치는 반응기체공급계, 반응로, 저압유지계 및 R.F. generator system의 4부분으로 구성되어 있다. 반응 기체공급계는 N_2 (99.999%), H_2 (99.999%), Ar (99.999%)의 유량을 조절하는 MFC(mass

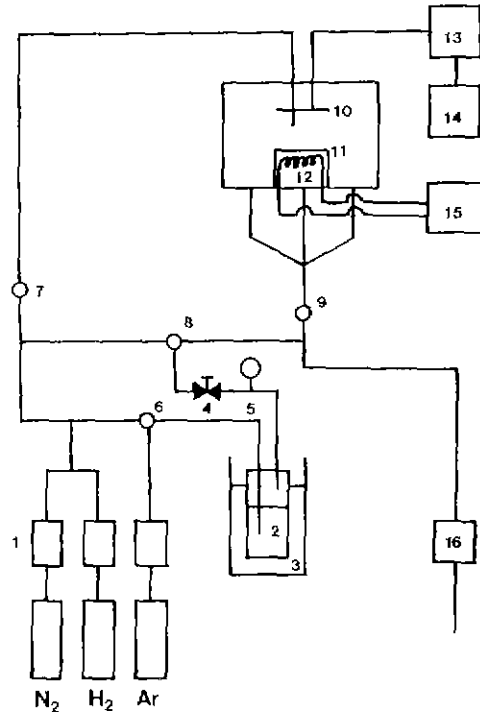


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for TiN PACVD.

- 1. mass flow controller, 2. $TiCl_4$ bubbler, 3. ice and water box, 4. fine metering valve, 5. pressure gauge, 6. three way valve, 7. choke valve, 8. three way valve, 9. throttle valve, 10. cathode, 11. anode, 12. heater, 13. matching network system, 14. R.F. generator, 15. temperature controller, 16. rotary pump.

flow controller)와 $TiCl_4$ bubbler로 구성되어 있다. $TiCl_4$ 기체는 Ar 기체를 수송가스로 사용하여 0°C로 일정하게 유지되는 bubbler내에 있는 $TiCl_4$ 용액에서 bubbling시켜 얻었다. $TiCl_4$ 입력량을 조절하기 위해서 bubbler 압력을 일정하게 하고 수송가스인 Ar의 유량을 변화시키는 방법을 사용할 수도 있지만, 이 경우 $TiCl_4$ 의 입력량이 변함과 동시에 Ar의 유량이 변화됨으로써 증착조건(총 유량, 플라즈마특성 등)이 달라지는 단점이 있다. 따라서 본 실험에서는 수송가스인 Ar의 유량을 일정하게 하고 bubbler 압력을 변화시켜 $TiCl_4$ 입력량을 조절하는 방법을 사용하였다. 반응로내로 입력되는 $TiCl_4$ 의 몰 분율 (mole fraction)은 다음과 같이 나타내어진다¹⁷⁾.

$$M_m = \frac{P_m}{\frac{F}{f}(P - P_m) + P}$$

- 여기서, M_m : $TiCl_4$ 의 mole fraction
- F : 총유량
- f : bubbler로 들어가는 유량
- P : bubbler 압력
- P_m : $TiCl_4$ 증기압(2.5 Torr at 0°C)

위 식으로부터 bubbler 압력 P가 낮아질수록 반응로 내의 $TiCl_4$ 의 입력분율은 증가하는 관계를 짐작할 수 있다. 반응로는 전기적으로 음극과 양극으로 구성되어 있는데, 양극은 증착될 시편이 놓이는 susceptor와 반응로벽으로 구성되어 있으며 음극 중앙부를 통해 반응기체들이 유입되게 설계되었다. 또한 반응로는 shower 방식으로서 반응기체가 위(음극)로부터 아래(susceptor)로 고루 분산되어 시편의 위치에 관계없이 균일한 TiN 코팅층을 얻을 수 있는 장점이 있다³⁾. Susceptor의 온도(증착온도로 설정)는 K-형 열전대를 사용하여 측정하였다. 저압유지계는 증착실함습 수 Torr 범위의 압력을 유지하기 위한 rotary 펌프와 throttle 밸브로 구성되어 있다. 플라즈마 발생을 위하여 R.F.(Radio Frequency) 전원을 사용하였으며 Matching Network System을 반응로와 R.F. 전원 사이에 설치하여 R.F. power의 소비효율을 높였다.

본 실험에서 반응기체의 총유량은 210 sccm, 반응로의 압력은 1 Torr, 전극간의 거리는 3.7 cm, 전극의 직경은 13.5 cm로 일정하게 유지시킨 채 증착온도(460~540°C), R.F. power(0~110 Watt), $TiCl_4$ bubbler 압력(65~122 Torr)을 변화시키면서 다음과 같이 TiN 증착실험을 행하였다. 반응로 내부에 흡착된 수분과 잔류하고 있는 외부기체를 없애기 위해 10^{-3} Torr의 진공상태에서 susceptor 온도를 200°C로 유지한 후 Ar, N_2 , H_2 로 760 Torr까지 채운 다음, acetone 용액에서 초음파 세척한 시편(SKH9, 지름 6.2 mm, 두께 1.15 mm)을 반응로에 장입하였다. 장입 후에는 Ar, N_2 , H_2 로써 약 3분간 400 Torr로 유지한 다음 10^{-3} Torr의 진공으로 만드는 과정을 3번 거친 후 Ar(50 sccm), N_2 (120 sccm), H_2 (40 sccm)를 흘려보내면서 증착온도까지 시편을 가열하였다. 증착온도에 도달하면 플라즈마를 발생시켜 약 10분간의 glow discharge cleaning을 한 후 $TiCl_4$ 를 반응로내로 유입시켜 각 실험에 대해 1시간 동안 증착을 행하였다. 증착을 마친 후 $TiCl_4$ 의 유입을 중단하고 잔여반응물들의 반응을 위해 플라즈마를 10분간 유지한 후 진공상태에서 susceptor 온도를 100°C 까지 서서히 냉각하였다.

이렇게 증착된 TiN 코팅층의 두께는 emery paper로 연마한 후 주사전자현미경(SEM)으로 측정하였으며, 얻어진 증착두께를 증착시간으로 나누어 증착속도($\mu\text{m}/$

min)를 계산했다. TiN이 증착된 시편의 경도를 측정하기 위하여 Vickers 미소경도계(Matsuzawa社製, 하중 50 gf, 하중유지시간 20초)로 각 시편당 10회 측정하여 평균값을 취하여 나타내었다. Vickers 미소경도식은 다음과 같다.

$$Hv(Kgf/mm^2) = \frac{\text{시험하중의 크기}}{\text{압흔자극의 표면적}} = \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2}$$

- 여기서 F : 하중
- θ : 압흔의 대면각
- d : 압흔의 대각선길이

TiN 증착층의 결정성(crystallinity) 및 우선방위성향(preferred orientation) 등을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 수행하였다. 본 실험에서 사용된 X-ray diffractometer(Rigaku社製)의 X-선은 40 kV, 20 mA의 graphite monochromator로 단색광화된 $CuK\alpha$ 선이었으며 주사속도(scanning speed)는 $8^\circ/\text{min}$ 이고 2θ 는 $10^\circ \sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였다. 그리고 증착층의 표면 및 단면형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며 증착층내의 잔류 Cl량을 조사하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 증착변수들이 TiN 증착특성 및 미소경도에 미치는 영향

3.1.1. 증착온도의 영향

먼저 모재의 상변태가 일어나지 않고 TiN을 코팅할 수 있는 최대 증착온도를 설정하기 위해 TiN 증착조건과 똑같은 증착압력, R.F. power, 총유량의 상태에서 온도 별로 1시간 열처리한 모재의 X-선 회절 패턴 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 열처리되지 않은 모재만의 회절 패턴이며 Fig. 2(b) 및 (c)는 각각 520°C, 540°C에서 열처리된 모재의 X-선 회절 패턴이다. 520°C에서 열처리된 모재의 X-선 회절 패턴은 열처리되지 않은 것과 대동소이하나 540°C의 패턴에서는 새로운 회절 피크가 나타나고 있으므로 모재가 540°C로 가열될 경우 상변태가 일어남을 알 수 있다. 그 결과 본 실험에서 사용되는 모재위에 TiN 코팅을 하기 위한 최대 증착온도는 520°C 이내로 제한되어져야 함을 판단할 수 있었다.

Fig. 3에 증착온도에 따른 TiN 증착속도를 나타내었다. Fig. 3에서 R.F. power 110 Watt일 경우, 증착온도가 460°C에서 480°C로 증가할 때 증착속도는 증가하다가 480°C

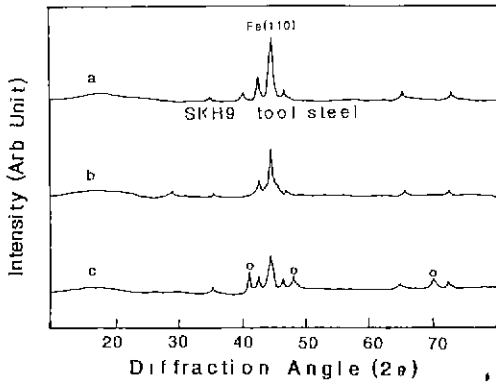


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of substrate with heat-treatment temperatures. (a) as-received (b) 520°C (c) 540°C

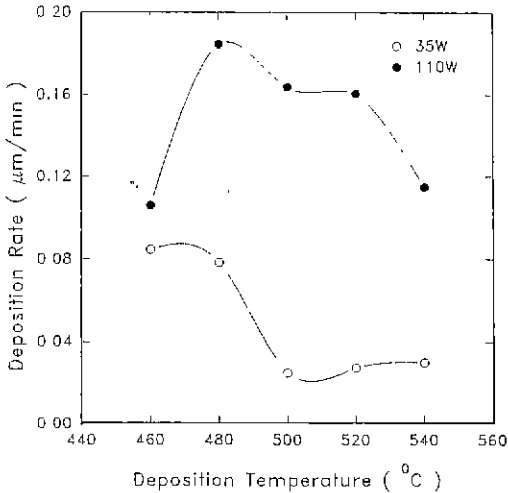


Fig. 3. Dependence of deposition rate on the deposition temperature (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; $N_2/H_2/Ar=120/40/50$; $TiCl_4$ bubbler pressure, 83.31 Torr).

이후에서는 계속 감소함을 보이고 있다. 이러한 경향은 플라즈마 화학증착법(PACVD)에서 종종 나타나는 현상이다¹⁰⁾, 증착온도가 480°C 이후로 계속 증가할 때 증착속도가 감소하는 현상은 반응물이 모재로 흡착되는 과정에서 고온일수록 흡착량이 작아지기 때문인 것으로 생각되며 한편으로는 온도가 증가할수록 반응물들이 기상에서 homogeneous reaction 또는 반응로벽에서의 증착으로 반응물들이 고갈(depletion)되어 시편에서의 heterogeneous reaction이 적어져서 증착속도가 감소하는 것으로 생각된다. 한편 R.F. power가 35 Watt인 경우

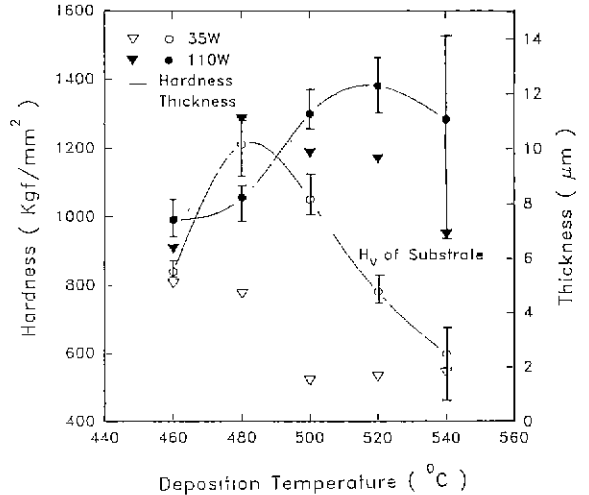


Fig. 4. Vickers micro-hardness and thickness of TiN films as a function of deposition temperature (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; $N_2/H_2/Ar=120/40/50$; $TiCl_4$ bubbler pressure, 83.31 Torr; R.F. power, 35 Watt and 110 Watt).

증착온도 520°C 이후에서 증착속도가 110 Watt의 경우와 경향에 있어서 다소 다르게 나타나고 있는데, 이는 추후 보충실험을 통하여 더욱 연구되어야 할 과제라고 생각된다.

Fig. 4에 증착온도에 따른 증착두께와 시편의 Vickers 미소경도를 나타내었다. R.F. power가 35 Watt일 때 증착온도가 증가함에 따라 경도값이 증가하다가 500°C 이상에서는 감소하고 있음을 보여준다. 증착온도가 520°C, 540°C일 경우 시편의 경도가 모재의 경도(~830 Kg/mm²)보다 작게 나타나고 있는데 이것은 Fig. 2에서 설명한 바와 같이 520°C 이상에서는 모재의 연화 또는 상변태가 일어나기 때문이다. 그리고 500°C에서의 경도가 480°C에 비해 작은 이유는 TiN의 두께가 작아 상대적으로 낮은 경도를 갖고 있는 모재의 영향을 받았기 때문이다. 이것은 R.F. power 110 Watt일 경우 즉, 코팅층의 두께가 충분히 두꺼울 경우 500°C에서 480°C보다 더 큰 경도를 나타내는 것으로부터 알 수 있다. 본 실험에서는 강재공구의 연화 및 상변태를 피하면서 TiN을 코팅하는 것이 목적이므로 최적 증착온도는 500°C로 판단되었다.

Fig. 5에 증착온도에 따른 TiN 코팅층의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. (a)는 460°C, (b)는 480°C, (c)는 500°C, (d)는 520°C, (e)는 540°C에서 각각 증착된 TiN의

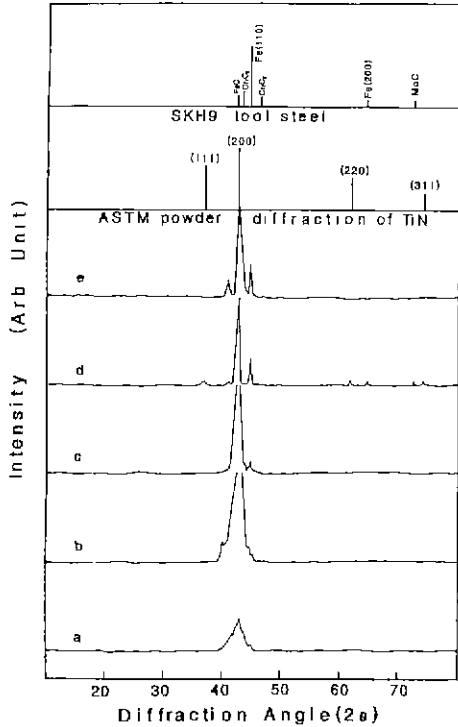


Fig. 5. X-ray diffraction patterns with various deposition temperatures (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; $N_2/H_2/Ar=120/40/50$; $TiCl_4$ bubbler pressure, 83.31 Torr; R.F. power, 35 Watt).
 (a) 460°C (b) 480°C (c) 500°C (d) 520°C (e) 540°C

회절 패턴들이다. Fig. 5에서 증착온도 460°C에서는 TiN의 (200)피크가 broad하게 나타나고 있으며 온도가 증가할수록 TiN (200)피크의 반가폭이 점차적으로 감소하고 있음을 보아 증착온도가 증가할수록 TiN 코팅층의 결정성이 향상되는 것을 알 수 있다. 또한 플라즈마 화학증착되는 TiN은 (200)우선방위를 가지면서 성장되어 있음을 알 수 있다. 즉 시편의 표면에 수직인 방향으로 TiN의 (200)결정방향이 일치되게 결정성장이 주로 일어남을 의미한다. Fig. 5에서 (c), (d), (e)의 X-선 회절 패턴들에서 보여지는 여러 작은 피크들은 모재의 피크에 해당되어진다. 이것은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 증착두께가 작아 TiN 코팅층의 회절피크와 모재의 회절 피크가 함께 나오기 때문이다.

3.1.2. R.F. power의 영향

Fig. 6에 증착온도 500°C에서 R.F. power 증가에 따른 TiN 증착속도를 나타내었다. Fig. 6으로부터 R.F. po-

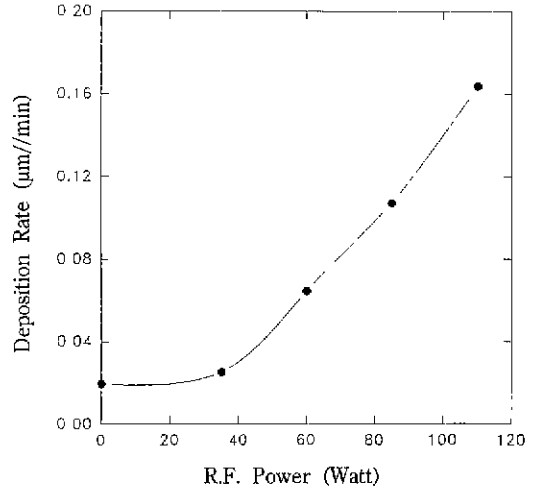


Fig. 6. Dependence of deposition rate on the R.F. power (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; $N_2/H_2/Ar=120/40/50$; $TiCl_4$ bubbler pressure, 83.31 Torr; deposition temperature, 500°C).

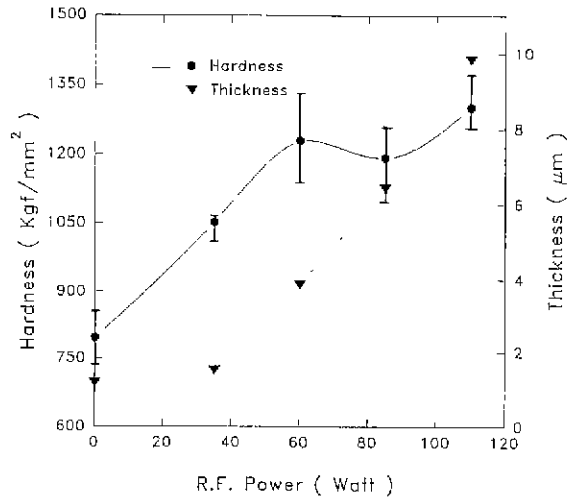


Fig. 7. Vickers micro-hardness and thickness of TiN films as a function of R.F. power (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; $N_2/H_2/Ar=120/40/50$; $TiCl_4$ bubbler pressure, 83.31 Torr; deposition temperature, 500°C).

wer가 증가함에 따라 증착속도는 크게 증가됨을 알 수 있다. R.F. power가 증가함에 따라 화학증착 반응속도가 증가하는 것은 일반적으로 나타나는 현상^{10,15)}으로서 R.F. power가 증가하면 플라즈마의 밀도(plasma power den-

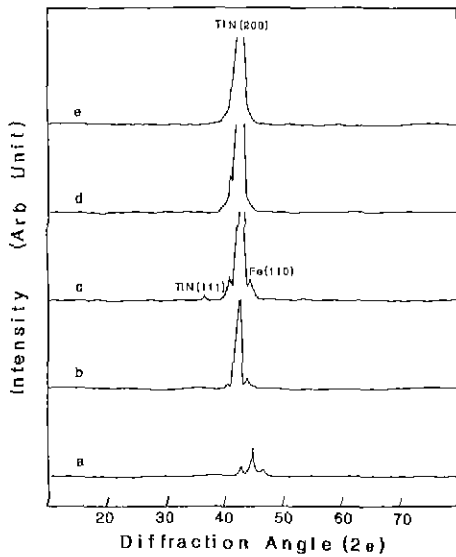


Fig. 8. X-ray diffraction patterns with various R.F. powers (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; $N_2/H_2/Ar=120/40/50$; $TiCl_4$ bubbler pressure, 83.31 Torr; deposition temperature, 500°C).

(a) 0 Watt (b) 35 Watt (c) 60 Watt (d) 85 Watt (e) 110 Watt

sity)가 증가하므로 반응에 참가하는 활성화된 radical들의 농도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7에 R.F. power 증가에 따른 증착두께와 시편의 미소경도를 나타내었다. R.F. power가 증가함에 따라 경도가 거의 직선적으로 증가하다가 R.F. power가 60 Watt 이상에서부터는 경도값이 큰 변화를 보이지 않고 있다. 이것은 R.F. power가 증가할수록 TiN 코팅층의 두께가 증가함에 따라 점차적으로 모재의 영향을 받지 않고 TiN 자체만의 경도가 나타나기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 박막의 미소경도측정에 있어서 박막의 두께가 어느 임계치 이상되어야 모재의 영향을 배제하고 실제 박막의 미소경도를 구할 수 있다는 연구보고^{1,18-20}로부터 설명될 수 있다. Fig. 7의 R.F. power 60 Watt에서 TiN 코팅층의 두께가 3~4 μm 이며 그 이상에서는 경도값이 크게 변화하지 않고 있음으로 보아, 본 실험에서 얻은 TiN 코팅층의 경도가 하중 50 gf에 대해 모재의 영향을 받지 않는 최소의 증착두께가 3~4 μm 임을 나타낸다고 생각된다.

Fig. 8에 R.F. power에 따른 TiN 코팅층의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. Fig. 8의 (a), (b), (c), (d), (e)는 각각 R.F. power가 0 Watt, 35 Watt, 60 Watt, 85 Watt, 110

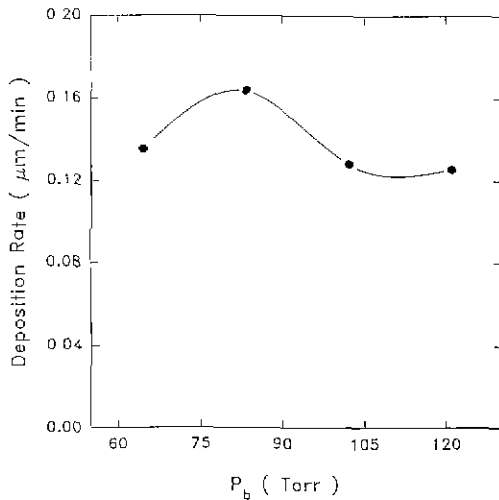


Fig. 9. Dependence of deposition rate on the $TiCl_4$ bubbler pressure (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; $N_2/H_2/Ar=120/40/50$; deposition temperature, 500°C; R.F. power, 110 Watt).

Watt일 경우의 X-선 회절 패턴들이다. R.F. power가 0 Watt일 경우, 모재의 X-선 회절 피크만이 나타나고 있으며 이것은 Fig. 7에서 증착두께가 무척 작은 것으로 보아 R.F. power가 없이는 500°C 이하의 저온에서 TiN 증착이 어려움을 나타낸다. Hilton의 보고¹⁰에서 $TiCl_4/NH_3$ 반응계를 사용할 경우 R.F. power가 0 Watt일 경우에도 TiN 증착이 가능하다고 보고하였다. 또한 그는 $TiCl_4/N_2/H_2/Ar$ 반응계⁵에 대해서는 500°C 이하의 저온에서 TiN 증착을 하려면 플라즈마 에너지가 반드시 필요함을 보고하고 있으며 본 실험에서도 같은 결론을 얻을 수 있었다. R.F. power가 증가함에 따라 TiN의 (200)피크가 점차적으로 강하게 나타나고 있는 것으로 보아 R.F. power 증가는 TiN (200)우선배향 성장을 크게 증가시키는 것으로 사료되며 R.F. power 증가에 따라 (200)피크의 반가폭 감소가 크지 않은 것으로 보아 R.F. power는 TiN의 결정성 향상에는 큰 영향을 주지않는 것으로 보인다. 즉 R.F. power의 증가는 결정성 향상보다는 증착 속도 및 (200)우선배향 성장에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

3.1.3. $TiCl_4$ 농도의 영향

Fig. 9에 증착온도 500°C, R.F. power 110 Watt에서 $TiCl_4$ 농도에 따른 TiN 증착속도를 나타내었다. 본 실험에서는 $TiCl_4$ bubbler 압력을 조절하여 $TiCl_4$ 농도를 변화시켰기 때문에 bubbler 압력이 낮을수록 반응로내로

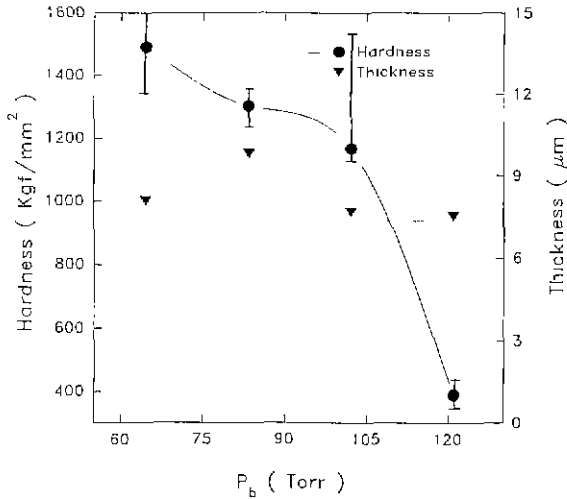


Fig. 10. Vickers micro-hardness and thickness of TiN films as a function of TiCl₄ bubbler pressure (system pressure, 1 Torr; total flow rate, 210 sccm; N₂/H₂/Ar=120/40/50; deposition temperature, 500°C; R.F. power, 110 Watt).

유입되는 TiCl₄ 농도는 증가하게 된다. TiCl₄ 농도가 증가함에 따라 증착속도는 증가하다 다시 감소하고 있다. TiCl₄ 농도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 것은 다른 연구자들의 결과와 일치하는 현상이나 증착속도가 다시 감소하는 것은 TiCl₄ 농도가 너무 클 때 기상에서의 homogeneous reaction이 발생하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 10에 TiCl₄ 입력농도에 따른 증착두께 및 시편의 미소경도를 나타내었다. bubbler 압력이 낮을수록 즉, TiCl₄ 농도가 증가함에 따라 미소경도는 증가하고 있다. Fig. 10의 TiCl₄ 농도증가에 따라 TiN 증착층의 두께가 8~10 μm 범위에서 큰 변화를 보이지 않고 있는 것으로 보아 미소경도에 대한 증착층두께의 영향은 없다고 생각된다. 반면에 TiCl₄ 농도가 증가함에 따라 TiN 코팅층의 경도가 증가하는 이유는 TiCl₄/N₂ 입력 비율의 증가에 따른 코팅층내의 Ti/N 양론비가 변화하기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 Ti/N ratio가 1.0으로 접근함에 따라 미소경도가 최대값을 나타내고 또한 Ti/N ratio가 1.0로부터 벗어날 경우 미소경도가 급격히 감소함을 보이는 J.E. Sundgren의 보고⁴⁾로부터 예측할 수 있다. 본 실험에서의 TiCl₄/N₂의 입력비율(0.0136~0.0071)은 다른 연구자들의 것^{10,12,13,15,21)}에 비해 매우 작다. 즉 상대적으로 반응에 참가하는 N₂의 양이 TiCl₄보다 많은 상태이다. 따라서 본 실험에서 TiCl₄/N₂의 입력비율이 증가함에

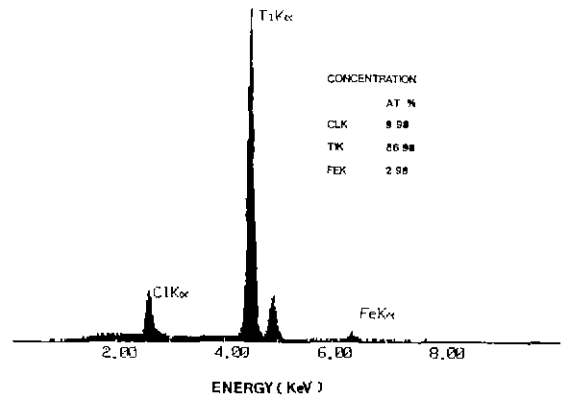


Fig. 11. Energy dispersive spectroscopy spectrum for TiN layer.

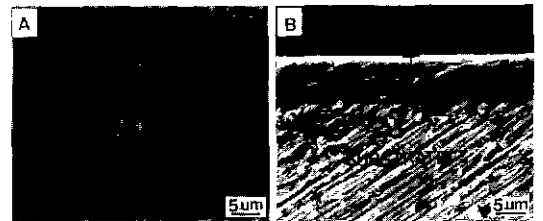


Fig. 12. Typical surface and cross-sectional morphology of TiN layer observed by scanning electron microscopy. (A) Surface morphology (B) Cross-sectional morphology

따라 TiN 코팅층내의 Ti/N ratio가 1.0으로 증가함으로써 미소경도가 증가하는 것으로 판단된다.

3.2. TiN 코팅층의 분석

Fig. 11에 본 실험에서 얻을 수 있었던 최대경도(Fig. 10의 $P_b=65$ Torr에서 평균 ~ 1500 Kgf/mm²)를 나타내는 TiN 코팅층에 대한 EDS 분석결과를 나타내었다. EDS 분석결과 TiN 코팅층내에 잔류 Cl이 약 10 at.% 정도 존재하고 있었다. 이것은 TiN 증착과정에서 미분해된 Cl이 잔류하였음을 의미하며 이러한 미분해된 잔류 Cl은 TiN 코팅층의 기계적 성질에 상당히 나쁜 영향을 미친다는 보고가 있다^{9,14)}. 본 실험에서 얻은 TiN 코팅층의 미소경도가 아주 우수하지 못했던 이유는 이러한 상당량(10 at.%)의 잔류 Cl의 존재 때문인 것으로 판단된다. Fig. 12에 TiN 코팅층의 표면형상과 단면형상을 나타내었는데 표면 및 단면형상은 무척 평탄하고 균일한 코팅층을 보여주고 있다. 이러한 증착특성은 고온공정을 사용하는

일반 화학증착법에서의 표면형상이 grain facet가 잘 나타나지는 거친 형상을 보이는 것^{1,2)}과 일반적으로 대조가 되고 있으며 플라즈마 화학증착특성이라고 여겨진다.

4. 결 론

플라즈마 화학증착법에 의해 일반공구강인 SKH9에 $TiCl_4/N_2/H_2/Ar$ 반응체를 사용하여 TiN을 코팅을 하였고, 증착온도, R.F. power, $TiCl_4$ 농도의 변화가 TiN의 증착특성 및 미소경도에 미치는 영향을 조사하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 증착온도가 증가할수록 TiN 코팅층의 결정성은 향상되었고 미소경도는 증가되었다. 그러나 500°C 이상에서는 모재의 상변태 및 연화 때문에 미소경도가 감소하였다. 본 실험에서 사용된 모재(SKH9)의 최적 증착온도는 500°C 이었다.

2) R.F. power가 증가할수록 증착속도는 크게 증가했으며 강한 (200)우선배향 성장특성을 보였다. 그러나 TiN의 결정성에 미치는 영향은 크지 않았다.

3) $TiCl_4$ 농도가 증가할수록 TiN 코팅층의 미소경도는 증가했는데 이는 TiN 코팅층내의 Ti/N의 양론적 변화와 연관된다고 판단되었다.

4) 플라즈마 화학증착된 TiN의 표면형상은 무척 평탄하고 균일한 특성을 보였다.

5) 본 연구에서 얻은 TiN 코팅층의 최대경도는 평균 1500 Kg/mm²으로서 만족스럽지 못했는데 이는 증착된 TiN 증착층내에 약 10 at.%의 잔류 Cl이 존재했기 때문인 것으로 판단되었다.

차후, TiN 코팅층의 미세조직과 잔류 Cl 함량을 제어함으로써 더욱 우수한 기계적 성질을 갖는 TiN 코팅층을 개발할 수 있다고 믿어진다.

REFERENCES

1. S.B. Kim, K.H. Kim and S.S. Chun, "Studies on Film Growth and Mechanical Properties of TiN by Chemical Vapor Deposition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**(1), 21-30 (1989).
2. Moo Sung Kim and John S. Chun, "Effects of the Experimental Conditions of Chemical Vapour Deposition on a TiC/TiN Double-Layer Coating," *Thin Solid Films*, **107**, 129-139 (1983).
3. R. Buhl, H.K. Pulker and E. Moll, "TiN Coatings on Steel," *Thin Solid Films*, **80**, 265-270 (1981).
4. J.E. Sundgren, B.-O. Johansson and H.T.G. Hentzell, "Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide II: Morphology and Structure," *Thin Solid Films*, **105**, 367-384 (1983).
5. N.J. Archer, "The Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of TiC, TiN and TiC_xM_{1-x} ," *Thin Solid Films*, **80**, 221-225 (1981).
6. M.R. Hilton, G.J. Vandentop, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "TiN Coatings on M₂ Steel Produced by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **154**, 377-386 (1987).
7. F.H.M. Sanders and G. Verspui, "Influence of Temperature on the Growth of TiN Films by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **161**, L87-L90 (1988).
8. N.J. Ianno, A.U. Ahmed, and D.E. Engebart, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of TiN from $TiCl_4/N_2/H_2$ Gas Mixtures," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1), 276-280 (1989).
9. N. Kikuchi and Y. Oosawa, in *Proceedings of the 9th International Conference on Chemical Vapour Deposition* (Electrochemical Society, New Jersey, p.728 (1984)).
10. Dong Hoon Jang and John S. Chun, "The Deposition Rate and Properties of the Deposit in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of TiN," *J. Vac. Technol.*, **A7**(1), 31-35 (1989).
11. Dong Hoon Jang and John S. Chun, "The Effects of Reactant Gas Composition on the Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition of TiN," *Thin Solid Films*, **169**, 57-68 (1989).
12. J. Laimer and H. Störi, "Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride in a Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharge," *J. Vac. Soc. Technol.*, **A7**(5), 2952-2959 (1989).
13. J. Laimer and H. Störi, "Titanium Nitride Deposited by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **191**, 77-89 (1990).
14. Si-Bum Kim, "The Study on the Deposition Characteristics and the TiN and TiC_xN_y Coatings by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition," *KAIST Ph.D. Thesis*, (1991).
15. Ryoji Makabe, Sadao Nakajima, Osamu Tabata, Masaki Aoki, "Dependence of the Hardness of Titanium Nitride Prepared by Plasma Chemical Vapour Deposition on the Gas Flow Rate and the R.F. Power," *Thin Solid Films*, **137**, L49-L50 (1986).
16. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan, S. Nakamura, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "Composition, Morphology and Mechanical Properties of Plasma-Assisted Chemically Vapor-Deposition TiN Films on M₂ Tool Steel," *Thin Solid Films*, **139**, 247-360 (1986).
17. I. Amron, "General Equations for Gas Phase Composition in Epitaxial Flow Systems," *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1026 (1971).

18. V. Valvoda, R. Černý and R. Kužel, JR, "Dependence of Microstructure of TiN Coatings on Their Thickness," *Thin Solid Films*, **158**, 225-232 (1988).
19. P.J. Burrett and D.S. Rickerby, "The Mechanical Properties of Wear-Resistant Coatings I: Modelling of Hardness Behaviour," *Thin Solid Films*, **148**, 41-50 (1987).
20. E. Hummer and A.J. Perry, "Adhesion and Hardness of Ion-Plated TiC and TiN Coatings," *Thin Solid Films*, **101**, 243-251 (1983).
21. K. Oguri, H. Fujita and T. Arai, "Effects of N₂-to-TiCl₄ Flow Rate Ratio on the Properties of TiN Coatings Formed by D.C. Discharge Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **195**, 77-88 (1991).