

TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ 반응계를 사용하는 플라즈마화학증착법에 의한 Ti_{1-x}Al_xN 박막의 구조분석 및 물성

김광호 · 이성호

부산대학교 무기재료공학과

(1995년 4월 27일 접수)

Structural Analyses and Properties of Ti_{1-x}Al_xN Films Deposited by PACVD Using a TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ Gas Mixture

Kwang Ho Kim and Seong Ho Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

(Received April 27, 1995)

요 약

TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ 가스반응계를 사용하는 플라즈마화학증착법에 의하여 공구강 및 실리콘웨이퍼위에 Ti_{1-x}Al_xN 막을 성공적으로 증착시켰다. 질소가스에 의한 AlCl₃의 질화는 열역학적으로는 불가능하지만 플라즈마상태에서 가능하였고, XPS 분석으로써 코팅층내의 Al-N 및 Ti-N 결합을 확인하였다. 코팅된 Ti_{1-x}Al_xN 막의 구조는 다결정질, B1-NaCl 구조인 TiN의 단상구조를 가졌으며, (200)결정면의 면간거리, d₂₀₀은 Al의 첨가에 따라 계속 감소하였다. TiN에 Al을 첨가함으로써 입계크기가 감소하였고, TiN의 강한 (200)우선배향성장이 다소 random 한 배향으로 변화하였다. Al 첨가에 따른 이러한 미세구조의 변화들은 Ti_{1-x}Al_xN 막의 미소경도를 크게 증가시켰다. TiN 박막의 미소경도가 1400 Kg/mm² 임에 반하여 같은 방법에 의해 증착된 Ti_{1-x}Al_xN 박막은 2800 Kg/mm²까지 증가하였다.

ABSTRACT

Ti_{1-x}Al_xN films were successfully deposited on high speed steel and silicon wafer by plasma-assisted chemical vapor deposition using a TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ gas mixture. Plasma process enabled N₂ gas to nitride AlCl₃, which is not possible in sense of thermodynamics. XPS analyses revealed that the deposited layer contained Al-N bond as well as Ti-N bond. Ti_{1-x}Al_xN films were polycrystalline and had single phase, B1-NaCl structure of TiN. Interplanar distance, d₂₀₀, of (200) crystal plane of Ti_{1-x}Al_xN was, however, decreased with Al content, x. Al incorporation into TiN caused the grain size to be finer and changed strong (200) preferred orientation of TiN to random oriented microstructure. Those microstructural changes with Al addition resulted in the increase of micro-hardness of Ti_{1-x}Al_xN film up to 2800 Kg/mm² compared with 1400 Kg/mm² of TiN.

Key words: Ti_{1-x}Al_xN films, PACVD, TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ gas mixture, Microstructure, Micro-hardness

1. 서 론

우수한 경도, 내마모특성을 갖는 경질박막의 개발^{1,2)} 및 코팅공정은 현대 산업사회에 있어서 중요한 핵심기술로 자리잡고 있다. 특히 기계공업의 급격한 팽창 및 고급화 추세에 따라 핵심 기계부품, 정밀금형 및 절삭공구등에 이러한 경질박막을 코팅시켜 수명증대, 기계가공의 고속도화, 고정밀화 및 고능률화를 꾀하고 있다. TiN 막은 우수한 경도 및 내마모특성, 그리고 마찰계수가 작다는 장점이 있기 때문에 절삭공구용 보호피막등으로

널리 사용되어져 왔다. 산업적으로 대량 사용되는 각종 강재에 TiN 막을 코팅하기 위해, 일반강재의 상변태 온도인 550°C 이하의 저온에서 코팅공정이 가능한 여러 가지 물리증착법(Physical Vapor Deposition : PVD)^{3,4)} 또는 플라즈마 화학증착법(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition : PACVD)⁵⁻⁸⁾이 사용되어져 왔다.

최근에는 코팅재료 자체의 개선을 위한 활발한 연구가 진행되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 새로운 코팅재료의 하나인 Ti_{1-x}Al_xN은 기존의 TiN 코팅막과 비교하여 더욱 향상된 고온내산화성과 이에 따른 공구수명의 현격한 증가를 나

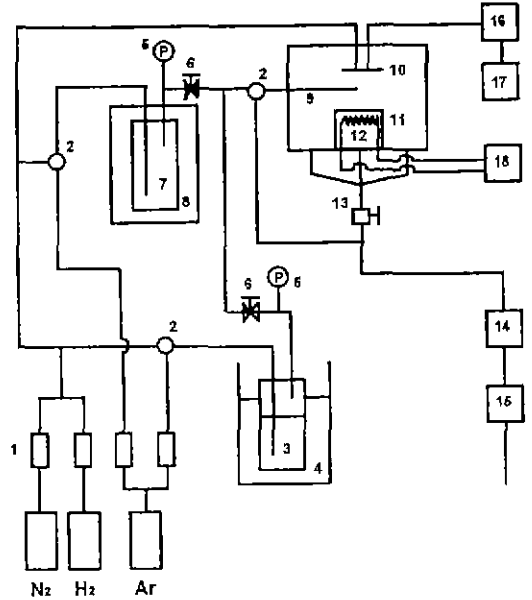
타입으로¹²⁾ 인해 많은 관심을 끌고 있다. $Ti_{1-x}Al_xN$ 막의 이러한 특성은 기계가공시 발생하는 고열에 의해 코팅막이 산화될 때 막의 표면에 치밀한 산화알루미늄층을 형성하여 더 이상의 산화를 억제하기 때문인 것으로 알려져 있다¹³⁾. 새로운 코팅재료인 $Ti_{1-x}Al_xN$ 코팅을 위한 공정으로서 스퍼터링, 이온플레이팅과 같은 몇가지 PVD 방법이 도입되었으며¹⁴⁻¹⁶⁾ 이런 코팅 방법에 의한 $Ti_{1-x}Al_xN$ 막의 특성이 부분적으로 연구되어졌다. 그러나 PVD와 같이 저온공정이 가능하고 대량생산의 이점이 있으며, step-coverage 특성이 우수하여 복잡한 형상의 공구에도 적용 가능해서 산업적으로 중요한 PACVD 법에 의한 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막의 코팅연구는 이루어지지 않았다.

아주 최근에 PACVD 법에 의한 $Ti_{1-x}Al_xN$ 의 코팅공정에 관한 연구가 시도되어졌는데¹⁷⁾, 그 연구에서는 기존의 PACVD-TiN 코팅공정에 많이 사용되어진 반응계의 하나인 $TiCl_4/NH_3/Ar/H_2$ 계에 같은 chloride source인 $AlCl_3$ 를 혼합하여 $Ti_{1-x}Al_xN$ 막을 코팅시켰다. NH_3 는 $AlCl_3$ 를 질화시킬 수 있는 열역학적으로 가능한 질화 가스이지만, NH_4Cl , $TiCl_3 \cdot nNH_3$, $AlCl_3 \cdot nNH_3$ 등과 같은 화합물 powder가 생성되어 공정 line을 막히게 하거나 증착층에 혼입되어 박막의 성질을 저하시키는 등의 문제점을 야기시킨다. 이에 반해 질화 가스로서 NH_3 대신 N_2 가스를 사용하는 $TiCl_4/AlCl_3/N_2/Ar/H_2$ 반응계의 경우 전술된 powder가 생성되지 않는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 $TiCl_4/AlCl_3/N_2/Ar/H_2$ 반응계를 사용하는 플라즈마 화학증착법을 사용하여 $Ti_{1-x}Al_xN$ 을 코팅하는 공정을 연구하였고 코팅된 $Ti_{1-x}Al_xN$ 막의 구조 및 물성을 연구하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막의 증착을 위한 플라즈마 화학증착장치의 모식도를 나타내었다. 증착 장치는 반응 기체 공급계, 반응로, 저압 유지계 및 전원 공급 장치로 구성되어 있다. $TiCl_4$ 기체는 0°C로 일정하게 유지된 bubbler 내에서, 그리고 $AlCl_3$ 기체는 band heater로 가열되는 evaporator에서 증발되어 반응로로 유입되었다. $AlCl_3$ 기체가 반응로에 유입될때, line에 응축되는 것을 방지하기 위해 line에 열선을 감아서 충분히 가열하였다. 반응로는 R.F. 전원과 Capacitively Coupled Planar Type 전극이 내장된 Stainless Steel로 구성되어 있다. 증착될 시편이 놓여질 Susceptor의 가열은 니크롬 열선을 열판에 감아 제작된 Heater를 사용하였으며, K형 열전대를



1. mass flow controller, 2. three way valve
3. $TiCl_4$ bubbler, 4. ice and water box
5. pressure gauge, 6. fine metering valve
7. $AlCl_3$ evaporator, 8. band heater, 9. mixing gas inlet, 10. cathode, 11. anode, 12. heater
13. throttle valve, 14. alkali trap, 15. rotary pump, 16. matching network, 17. R.F. generator
18. temperature controller

Fig. 1. Schematic diagram of PACVD apparatus for $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings

사용하여 시편의 온도를 측정하였다. N_2 , H_2 , 및 Ar 가스는 상부전극으로부터 미세한 구멍을 통하여 샤워방식으로 공급되었고, $TiCl_4$, $AlCl_3$, carrier Ar의 혼합가스는 양 전극의 중간에 위치한 작은 ring의 미세한 구멍으로부터 샤워방식으로 공급되었다. 저압 유지계는 실험 중 1 torr 정도의 압력을 유지시켜 주기 위한 Rotary 펌프로 구성되어 있다. 전원 공급 장치는 플라즈마 발생을 위하여 13.56 MHz의 R.F. 발생기(Radio Frequency generator)와 반응로내의 반사전력을 최소화하여 R.F. Power의 효율을 최대로 하기 위해 Matching Network System을 반응로와 R.F. 발생기 사이에 설치하였다. 본 실험에서 사용된 기판은 공구 및 금형 재료로 많이 사용되는 고속도 공구강(HSS) SKH9과 Silicon Wafer를 사용하였다. 고속도 공구강은 지름 6.2 mm, 두께 1.15 mm의 시편크기로 가공한 후 연마하여 표면 거칠기를 최소화하였으며 반응로에 장입하기 전에 아세톤으로 충분히 초음파 세척을 하여 불순물을 제거하였다.

$Ti_{1-x}Al_xN$ 박막층의 결정성과 우선배향을 확인하기

위에 X-선 회절 분석을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 X-ray Diffractometer는 Rigaku社제로서 40 KV, 20 mA의 Graphite Monochromator로 단색광화된 CuKα 선의 X-ray를 이용했으며, Scanning Speed는 4°/min이고 2θ는 20°~80° 범위에서 측정하였다. Ti_{1-x}Al_xN 박막의 성분 분석을 위해 EDS(Energy Dispersive Spectrometry)를 이용하였다. EDS 분석은 증착층내의 Al, Ti, Cl의 함량을 준정량 분석하는데 사용되었다. 성분 원소에 따라 각 원소의 Absorption(A), Fluorescence(F), Atomic number(Z)가 다르므로, EDS 피크 강도값은 컴퓨터에 내장되어 있는 ZAF 보정프로그램에 의해 보정되었다. Ti_{1-x}Al_xN 박막의 원자결합구조 분석을 위해 XPS(X-ray Photoelectron Spectrometer)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 XPS는 KRATOS XSAM 800PCI model로서 15 KV, 20 mA의 조건에서 Mg Kα X-ray 파장을 갖는 target을 사용하여 측정하였으며, pass energy는 80 eV이었다. 미소경도 측정은 모제의 영향을 최대한 피할 수 있도록 Knoop indentor를 사용하여 측정하였으며 25 g의 하중을 이용하여 하중 시간 20 sec, 각 시편에 대해 10회 반복 측정하여 측정오차를 줄이면서 Knoop 미소경도값을 측정하였다. 증착층의 미세조직관찰은 투과전자 현미경(TEM)으로서 관찰하였다. TEM은 JEOL, 1200EX model을 사용했으며, 이때 가속 전압은 120 KV였고, Ring pattern 분석을 위해 camera length를 50 cm으로 하였으며 aperture를 동일하게 하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Ti_{1-x}Al_xN의 플라즈마화학증착 조건

TiCl₄ source를 사용하여 TiN을 증착시킬 때 질화가스로서 NH₃나 N₂ 가스 모두 사용되어지고 있으나, AlCl₃ source로부터 AlN을 형성하기 위한 질화가스로는 NH₃만이 사용되어지고 있다¹⁰⁾. 본 연구는 TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ 반응계를 사용하여 Ti_{1-x}Al_xN 코팅을 하는 것이므로 N₂ 가스를 사용하여 AlCl₃를 질화시킬 수 있는지를 열역학적으로 우선 검토할 필요가 있다. Fig. 2에 AlN을 형성시키기 위한 열역학 data를 계산하여 plot 하였다. AlCl₃ 증기를 NH₃ 가스 및 N₂ 가스로서 반응시켜 AlN 고체를 생성시키기 위한 반응의 자유에너지 변화를 반응온도에 따라 나타내었다. Fig. 2에서 NH₃ 가스를 질화가스로 선택하였을 때 ΔG는 감소하여 열역학적으로 AlCl₃의 질화가 가능함을 보이는데 반해, N₂ 가스를 사용할 경우 ΔG는 증가하여 열역학적으로 AlCl₃의 질화가 불가능함을 보이고 있다. 이러한 경향은 반응온도가 증

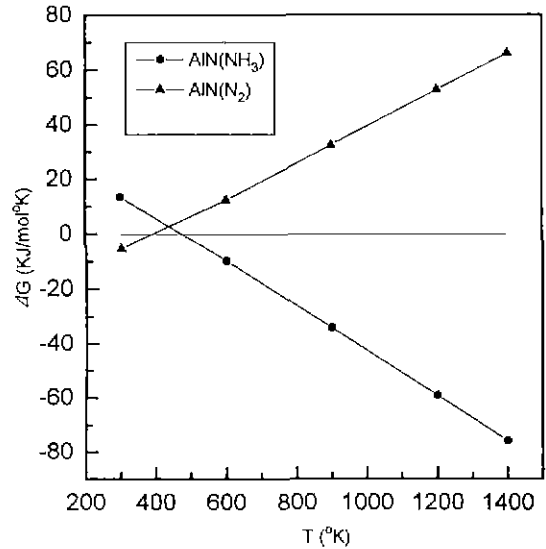


Fig. 2. Gibbs free energy changes of two different reactions as a function of temperature:
 $2AlCl_3(g) + N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2AlN(s) + 6HCl(g)$
 $AlCl_3(g) + NH_3(g) \rightarrow AlN(s) + 3HCl(g)$

가함에 따라 더욱 커짐을 볼 수 있다. Fig. 2의 결과로부터 일반적인 열화학 공정을 사용할 때 TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ 반응계로부터 Ti_{1-x}Al_xN을 증착시키는 것은 무척 어려운 것으로 예상된다. 그러나 본 연구에서와 같이 플라즈마 공정을 사용할 경우, N₂ 가스를 사용하여 Ti_{1-x}Al_xN의 증착이 가능할 수 있다. 그 이유는 플라즈마 화학증착이 glow discharge를 이용하여 반응기체들을 반응성이 큰 이온이나 기(radical)로 활성화시켜 주기 때문이다.

본 연구에서 TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ 반응계를 사용하여 Ti_{1-x}Al_xN 코팅을 시키기 위한 플라즈마화학증착의 적정조건을 찾아냈으며 그 대표적 증착 조건을 Table 1에 나타내었다.

3.2. Ti_{1-x}Al_xN 코팅층의 미소 경도 및 미세 조직

플라즈마 화학증착된 Ti_{1-x}Al_xN 코팅층의 미소경도를 첨가된 Al 함량, x에 따라 plot을 하여 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 TiN 코팅층의 미소 경도는 약 1400 Kg/mm²를 나타내었으며, Al 함량이 증가함에 따라 급격히 증가하여 Al이 12 at%에서 2800 Kg/mm²의 최대경도를 나타낸 후 Al이 더욱 첨가될 때 경도는 다시 감소하였다.

Fig. 4에 Al 함량 변화에 따른 플라즈마 화학증착된 Ti_{1-x}Al_xN 코팅층의 XRD 패턴 결과를 나타내었다. Pure TiN 코팅층의 경우 강한 (200) 우선 방위로 성장된 것을

Table 1. Deposition Conditions of $Ti_{1-x}Al_xN$ Films by PACVD.

Deposition Temperature	500°C
R.F. Power	45 watt
Deposition Pressure	1 torr
Total Flow Rate	100 sccm
$AlCl_3/TiCl_4$ input ratio	0~80
Gas input amounts	$N_2/H_2/Ar$ 10(~40)/40(~10)/50 sccm
Deposition Time	90 min.

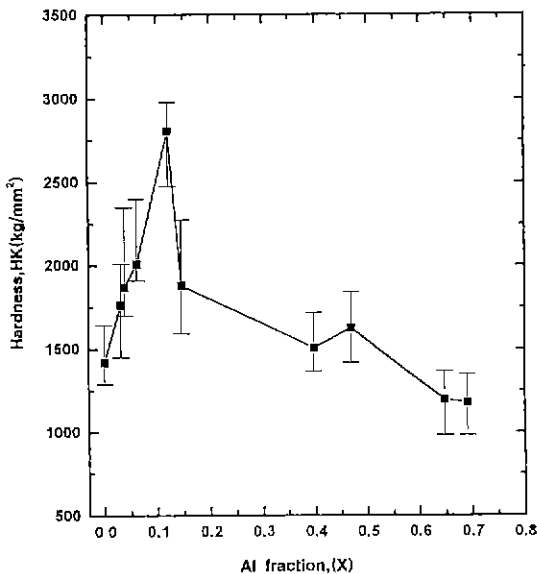


Fig. 3. Knoop micro-hardness of $Ti_{1-x}Al_xN$ films as a function of Al fraction, x

알 수 있었다. $Ti_{1-x}Al_xN$ 코팅층의 경우 Al 함량이 증가함에 따라 (200) 우선 방위가 high angle로 shift 되는 현상이 나타났으며 Al을 첨가함으로써 TiN의 (200) 피크 이외에 (111) 피크가 출현했다. Fig. 4의 결과로부터 Pure TiN 증착층의 경우 강한 (200) 우선 배향을 갖는 columnar 조직에서 Al이 첨가될 경우, (200) 피크 외에 (111)이 섞인 다소 random 한 결정 구조를 갖는 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막으로 변화되었다고 생각된다. 본 연구에서는 Al 함량이 증가할 때, PVD 공정에서 보고된 second phase로서의 AlN의 피크는¹⁹⁾ 나타나지 않았다. Fig. 5에 Fig. 4에서 나타난 (200) 피크의 high angle로 shift 되는 현상을 (200)면의 면간거리, d_{200} 의 변화로 나타내었다. Fig. 5에서

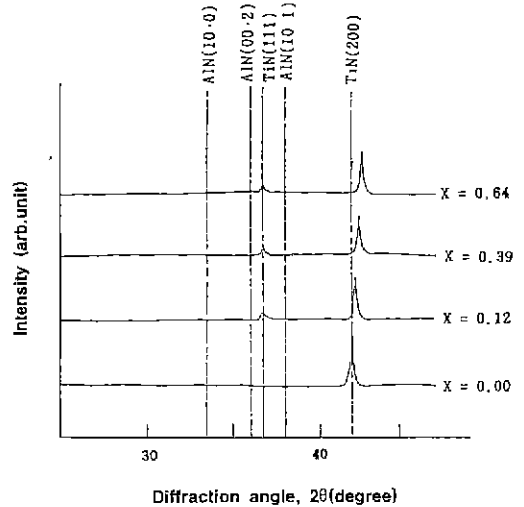


Fig. 4. XRD patterns of $Ti_{1-x}Al_xN$ films with increase of Al fraction, x

처음 Al 함량이 증가함에 따라 d_{200} 값은 급격히 감소하다가 Al 함량이 더욱 증가할 때 점진적으로 감소하였다. PVD 공정에 의해 증착된 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막에서도 Al 첨가에 따라 본 연구에서와 같은 (200) 피크의 이동 현상이 보고된 바 있다¹⁹⁾. $Ti_{1-x}Al_xN$ 의 결정구조는 TiN의 B-1 NaCl(FCC) 구조를 유지하며 Ti 대신에 Al이 치환고용되는 준안정한 단일상이라고 알려져 있다^{9,19)}. $Ti(r_{Ti^{-4}}=0.68 \text{ \AA})$ 및 $Al(r_{Al^{+3}}=0.5 \text{ \AA})$ 의 이온크기를 비교하여 볼 때 Al의 이온크기가 상대적으로 작으므로 Al이 Ti 자리로 치환될수록 격자상수가 감소하게 되며 따라서 본 연구의 플라즈마 화학증착된 $Ti_{1-x}Al_xN$ 박막은 TiN의 Ti 자리에 Al이 치환된 ($Ti_{1-x}Al_x$)N 형태의 고용체를 이루고 있는 것으로 여겨진다.

Fig. 6에 Fig. 3의 플라즈마 화학증착조건에서 얻어진 TiN과 최대경도를 나타내었던 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막의 TEM 사진을 나타내었다. Fig. 6에서 플라즈마 화학증착된 TiN과 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막의 미세조직을 상호 비교하여 볼 때 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막의 경우 더욱 미세한 입계를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 플라즈마 화학증착된 TiN 박막의 경우 Fig. 6b의 전자회절 패턴으로부터 강한 (200) 우선 배향을 확인할 수 있었는데 반하여 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막의 경우(Fig. 6d) (200) 회절 ring 이외에도 (111), (311) 회절 ring들을 확인할 수 있었다. TEM 분석 결과에서도 XRD 분석결과와 유사하게 Al이 첨가되어질 때 증착층의 미세조직은 강한 (200) 우선배향에서 보다 random한 구조로 바뀔 수 있다.

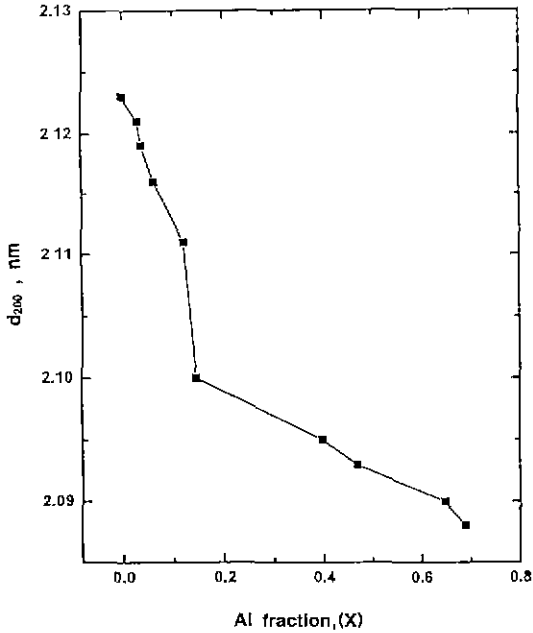


Fig. 5. Interplanar distance d_{200} of $Ti_{1-x}Al_xN$ films as a function of Al fraction, x

Fig. 3에서 TiN에 Al 첨가되어 질 때 미소경도가 크게 증가한 이유는 전술된 미세조직의 변화, 즉 미세한 입계, 보다 random한 결정배향의 조직에 의해 영향 받았기 때문으로 생각된다. 이외에도 Al 첨가에 의한 격자변형으로 인해 코팅막내부의 잔류응력 형성도 미소경도의 증가에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 한편 Al의 첨가가 더욱 증가할 때 미소경도가 다시 감소하는 현상은 코팅막내의 잔류 Cl 농도가 크게 증가하기 때문인 것으로 설명된다²⁰⁾. 본 연구에서 Al 첨가량이 증가함에 따라 $Ti_{1-x}Al_xN$ 코팅막내에 잔류되는 Cl 양이 크게 증가함이 밝혀졌다²¹⁾.

3.3. TiN 및 $Ti_{1-x}Al_xN$ 코팅층의 결합 상태 비교

플라즈마 화학증착된 $Ti_{1-x}Al_xN$ 코팅층의 Ti-N 및 Al-N 결합을 확인하기 위하여 XPS 분석을 행하였다. Fig. 7 및 Fig. 8에 TiN과 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 박막에 대한 XPS 분석결과를 나타내었다. Fig. 7a에서 N 1s 전자와 관계되는 피크는 393.3 eV 및 397.8 eV의 두개로 나타내고 있다. 이 값들은 표준 C 1s 피크로부터 charging effect를 보정하여 나타낸 값들이다. TiN 박막의 N 1s spectrum이 두개의 spectrum으로 분리되어 나오는 이유는 TiN 박막의 조성이 비양론적이기 때문이며, XPS의 정량 분석 결과, Ti는 34.89 at%, N은 65.11 at%의 값으로서 나타

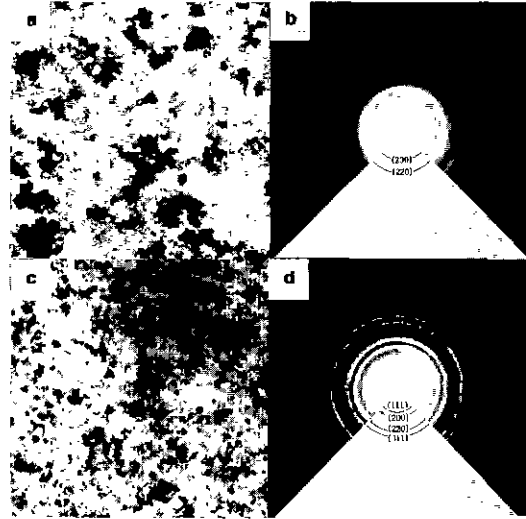


Fig. 6. Transmission electron microscope micrographs and electron diffraction patterns of TiN film (a, b) and $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ film (c, d): a, c) bright field images and b, d) electron diffraction patterns

났다. 즉 증착된 TiN 막은 Ti vacancy에 기인한 Ti 부족의 비양론 조성을 갖음을 알 수 있었다. Fig. 7a에서 393.3 eV에서 나타나는 큰 피크는 정상적인 Ti-N 결합을 하고 있는 N 1s 전자의 결합 에너지를 나타낸다. 반면에 397.8 eV의 더 높은 에너지의 작은 피크는 Ti vacancy로 인해 Ti-N bond가 완전히 형성되지 않은 N 1s 전자 결합 에너지라고 볼 수 있는데 그 이유는 N 주위에 Ti vacancy의 존재로 인하여 Ti로부터 N에 제공되는 전자 농도가 부족하기 때문에 N 1s 전자를 떼어내기 위하여 더 높은 에너지를 필요로 하기 때문이다. Fig. 7b는 Al 2p의 전자 결합에너지 분석 결과이며 순수한 TiN 박막이므로 Al 피크가 검출되지 않았다. Fig. 7c는 Ti 2p의 binding energy에 대한 spectrum 결과이다. Fig. 7a와 마찬가지로 457.1 eV, 454.7 eV의 binding energy 값을 가지는 두개의 분리된 spectrum이 발견되었는데, 457.1 eV의 피크는 정상적인 TiN 결합을 하고 있는 Ti로부터 나온 것이고, 454.7 eV의 낮은 에너지값을 가지는 spectrum은 Ti vacancy로 인해 형성된 것으로 볼 수 있다. 결합에 참여하는 Ti보다 상대적으로 N이 과잉된 상태이기 때문에 공유결합을 못하고 있는 질소가 존재하게 되고, 결국 Ti는 이런 질소로부터 전자 공급이 많아지므로 Ti 2p 궤도의 전자가 이탈하기에 쉽다는 것을 나타낸다. Fig. 7a와 7c를 비교해 보면, 분리된 두 spectrum의 에너지 위치가 반대로 되어 있다는 것을 확인할 수 있다. Fig.

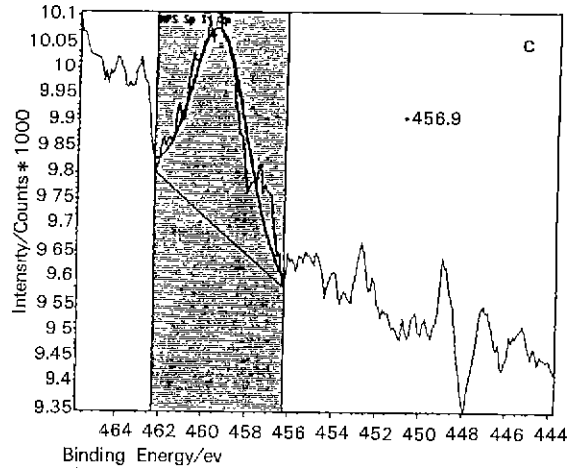
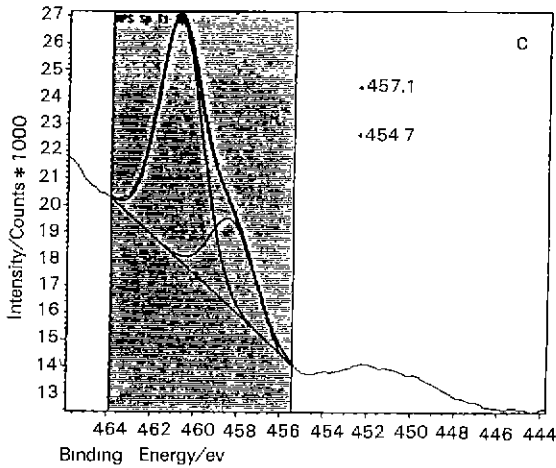
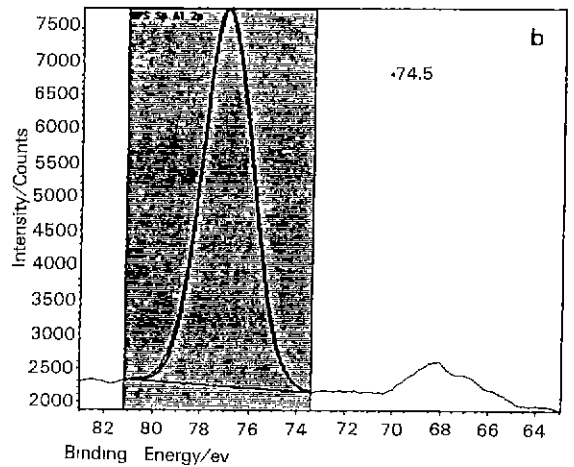
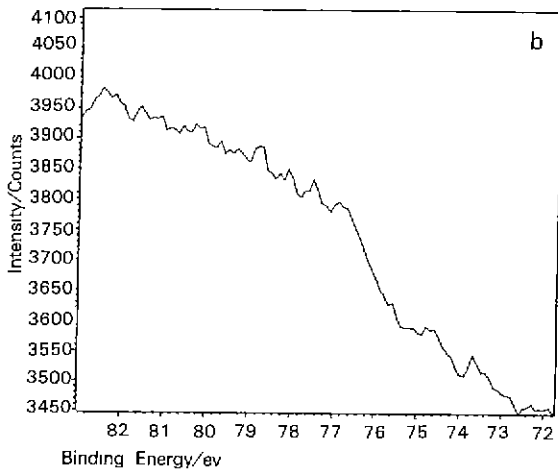
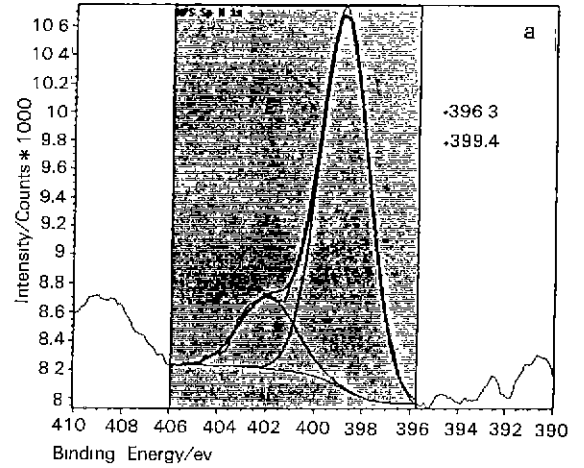
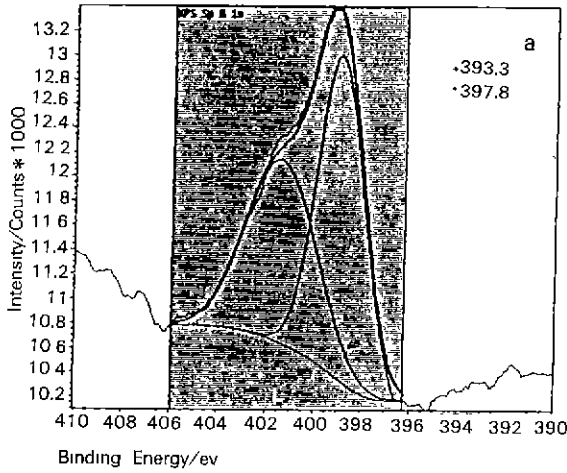


Fig. 7. XPS spectra of PACVD-TiN film:
a) N 1s peak, b) Al 2p peak and c) Ti 2p peak

Fig. 8. XPS spectra of PACVD-Ti_{0.98}Al_{0.12}N film:
a) N 1s peak, b) Al 2p peak and c) Ti 2p peak

8a는 Ti_{0.88}Al_{0.12}N 박막의 XPS 분석 결과로서 N 1s 전자의 결합 에너지를 나타낸다. Fig. 8a의 분리된 두 spectrum의 binding energy 값들은 charging effect를 고려하여 396.3 eV, 399.4 eV의 binding energy 값을 나타낸다. 396.3 eV의 binding energy 값에 해당하는 spectrum은 Ti-N 결합에 의한 피크이며, 399.6 eV의 spectrum은 Al-N 결합에 의한 피크로 보여진다. N이 Ti와 결합될 경우보다 Al과 결합되어질 때 공급받는 전자의 농도가 감소하므로 N 1s의 전자를 떼어내기 위해서 더 높은 에너지를 필요로 하기 때문이다. Fig. 8b에 Al 2p 전자의 binding energy에 해당되는 spectrum으로부터 Al이 함유된 Ti_{1-x}Al_xN 박막임을 알 수 있다. Fig. 8c는 Ti 2p 전자의 binding energy를 나타내는 spectrum 결과이다. Fig. 7c의 XPS 결과와는 달리 하나의 spectrum만이 나오는 이유는 Al의 존재가 Ti의 vacancy를 소멸시켰고, 결합이 파괴된 질소의 존재가 거의 없기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

PACVD 법에 의해 열역학적인 관점에서는 불가능한 TiCl₄/AlCl₃/N₂/H₂/Ar 반응계를 사용하여 Ti_{1-x}Al_xN 박막을 증착할 수 있었고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 플라즈마 화학증착된 Ti_{1-x}Al_xN 코팅층의 XPS 분석으로부터 Ti-N 및 Al-N 결합을 확인할 수 있었다.

2. Ti_{1-x}Al_xN 코팅층의 결정구조는 TiN의 NaCl(FCC) 구조를 가졌으며, Al이 첨가됨에 따라 d₂₀₀ 값이 감소하였다. Ti_{1-x}Al_xN 막은 Ti 자리에 Al이 치환고용된 단일 상임을 알 수 있었다.

3. Al이 첨가된 Ti_{1-x}Al_xN 코팅층은 순수한 TiN 막의 강한 (200)우선 배향에서 (111)등이 섞인 random한 결정배향성을 보였으며, Pure TiN에 비해 grain size가 감소하는 경향을 보였다.

4. Pure TiN 박막의 미소경도가 1400 Kg/mm² 정도를 보이는데 반하여, Al 함량이 12% 정도 치환된 Ti_{1-x}Al_xN 박막의 미소경도는 2800 Kg/mm²까지 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1994년 한국과학재단의 연구비지원(핵심전문연구, 과제번호: 941-0800-025-1)에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. W. Schintmeister, W. Wallgram and J. Kanz, "Properties, application and manufacture of wear-resistant hard material coatings for tools," *Thin Solid Films*, **107**, 117-27 (1983).
2. H. Holleck, "Material selection for hard coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2661-9 (1986).
3. R. Brown, M.N. Alias and R. Fontana, "Effect of composition and thickness on corrosion behavior of Tin and ZrN thin films," *Surface and Coatings Technol.*, **62**, 467-473 (1993).
4. H. Ichmura and A. Kawana, "High-temperature oxidation of ion-plated Tin and TiAlN films." *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1093-1100 (1993).
5. 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).
6. 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).
7. J. Lamer and H. Störi, "Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride in a Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharge," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(5), 2952-2959 (1989).
8. J. Lamer and H. Störi, "Titanium Nitride Deposited by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **191**, 77-89 (1990).
9. O. Knotek, W.D. Munz and T. Leyendecker, "Industrial deposition of binary, ternary and quaternary nitrides of titanium, zirconium and aluminum," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(4), 2173-9 (1987).
10. H. Randhawa, P.C. Johnson and R. Cunningham, "Deposition and characterization of ternary nitrides." *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(3), 2136-9 (1988).
11. I. Penttinen, J.M. Molarius and A.S. Korhonen, "Structure and composition of ZrN and (Ti, Al)N coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(4), 2158-61 (1988).
12. W.D. Munz, "Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2717-25 (1986).
13. D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J.E. Sundgren and W.D. Munz, "Oxidation of metastable single-phase polycrystalline TiAlN films," *J. Appl. Phys.*, **67**(3), 1542-53 (1990).
14. M. Zlatanovic, T. Gredic, A. Kunosic and N. Backovic, "Substrate-induced changes of TiN and (Ti, Al)N coatings due to plasma nitriding," *Surface and Coatings Technol.*, **63**, 35-41 (1994).

15. B.F. Coll, P. Sathrum, R. Fontana, J.P. Peyre, D. Duchateau and M. Benmalek, "Optimization of arc evaporated (Ti, Al)N film composition for cutting tool applications," *Surface and Coatings Technol.*, **52**, 57-64 (1992).
16. T. Ikeda and H. Satoh, "Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method," *Thin Solid Films*, **195**, 99-110 (1991).
17. S.H. Lee, H.J. Ryoo and J.J. Lee, "(Ti_{1-x}Al_x)N coatings by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**(4), 1602-1607 (1994).
18. K.G. Nickel, R. Riedel and G. Petzow, "Thermodynamic and experimental study of high-purity aluminum nitride formation from aluminum chloride by chemical vapor deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1804-10 (1989).
19. U. Wahlstrom, L. Hultman and J.E. Green, "Crystal growth and microstructure of polycrystalline Ti_{1-x}Al_xN alloy films deposited by ultra-high vacuum dual-target magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, **235**, 62-70 (1993).
20. S.B. Kim, S. Choi, S.S. Chun and K.H. Kim, "The effects of chlorine content on the properties of titanium carbonitride thin film deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(4), 2174-9 (1991).
21. K.H. Kim and S.H. Lee, "Comparative studies of TiN and Ti_{1-x}Al_xN by plasma-assisted chemical vapor deposition using a TiCl₄/AlCl₃/N₂/Ar/H₂ gas mixture," *Thin Solid Films*, submitted (1995).