[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 7 (1999)

DC Reactive Magnetron Sputtering법에 의한 Ti-Al-V-N 박막의 성장거동

손용운 · 정인화 · 이영기*
한국자원연구소 활용연구부
*위덕대학교 반도체공학과

Growth behavior of Ti-Al-V-N Films Prepared by Dc Reactive Magnetron Sputtering

Yong-Un Sohn, In-wha Chung and Young-Ki Lee
Minerals & Materials processing Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials (KIGAM), Taejeon 305-350
**Department. of Semiconductor Engineering, Ui-Duk University, Kyongju 780-910*

(1999년 3월 2일 받음, 1999년 5월 25일 최종수정본 받음)

초 록 Ti-6Al-4V 합금을 타겟트로 사용하여 유리 기판위에 dc reactive magnetron sputtering법으로 $N_2/(Ar+N_2)$비, 기전력 및 시간등의 여러 가지 증착 조건에서 Ti-6Al-4V-N 필름을 증착하였고, 각각의 증착 조건에 따른 결정구조 및 우선방위 거동은 X-선 회절장치를 사용하여 조사하였다. Ti-6Al-4V-N 필름은 본질적으로 fcc 결정구조의 δ-TiN에 Al과 V이 결합으로서 고용된 변형된 형태의 δ-TiN구조이고, TiN의 격자상수(4.240Å)보다 작은 값을 나타내었는데, 이는 Ti(1.47Å)에 비하여 상대적으로 원자반경이 작은 Al(1.43Å)과 V(1.32Å)이 Ti의 격자위치에 치환된 결과이다. 그리고 Ti-6Al-4V-N 필름은 N_2 가스 분압이 감소됨에 따라 (111) 우선방위 성장거동을 하였을 뿐만 아니라 증착시간의 증가에 따라 뚜렷한 (111) 우선방위 성장거동을 나타 내었다. 그리고 증착속도 및 결정입도의 거동 또한 여러 가지 증착 조건에 크게 의존한다.

Abstract Ti-6Al-4V-N films have been grown onto glass substrates by dc reactive magnetron sputtering from a Ti-6Al-4V alloy target at different nitrogen partial pressure, input powers and sputtering times. The influence of various sputtering conditions on structural properties of Ti-6Al-4V-N films was investigated by measuring their X-ray diffraction. The quaternary Ti-6Al-4V-N film is crystallizing in a face centered cubic TiN structure, the lattice parameter is smaller than the TiN parameter as titanium atoms of the TiN lattice are replaced by aluminum and vanadium atoms. The films show the (111) preferred orientation and the (111) peak intensity decreases as the nitrogen partial pressure is increased, but the intensity increases as the sputtering time is increased. The deposition rate and the grain size are also related with the variation of various sputtering conditions.

1. 서 론

절삭공구나 금형 등의 수명향상을 위해서는 소재 표면만을 표면코팅시켜 내마모성, 내식성, 내열성 등의 고 기능성을 부여할 수 있는 코팅재의 선택이 무엇보다 중요하다. 이러한 표면코팅재의 내구성을 결정하는 특성으로는 경도, 밀착성, 내마모성 등의 기계적 성질뿐만 아니라 내식성 내산화성 등도 들 수 있다. 이러한 제 특성을 겸비한 물질중에서 질화티타늄(TiN)은 경도가 높고, 마찰계수가 작을 뿐만 아니라 황금색이므로 각종 금형, 공구, 기계부품 등의 내마모성, 내열성 코팅재로서 널리 이용되고 있으며 장식코팅재로서의 연구도 활발히 진행되고 있다.[1~4] 그러나 절삭공구나 금형 등의 코팅재부품의 손상은 경도, 밀착성, 내마모성 등의 기계적 성질뿐만 아니라 사용환경하에서의 산화에 의해서도 촉진되므로 표면피막의 내산화특성은 공구 금형 등의 내구성을 결정하는 중요한 인자중의 하나이다. 따라서 근래에는 TiN이외에 뛰어난 내식성 재료인 Ti-Al-N,[5~8] Ti-Zr-N,[9] Ti-Al-V-N[6,9~11] 등의 다성분계 질화물 피막이 활발히 연구되고 있으며, 특히 Al이 포함된 다성분계 질화물 피막은 고온에서 피막 중의 Al이 선택적으로 산화되어 피막표면에 Al 산화물이 우선적으로 생성됨으로써 피막 내부의 산화를 방지하는 내산화특성 뿐만 아니라 피막경도, 밀착성 등의 기계적 성질 또한 우수하여 공구 금형 등에서 TiN 코팅재를 훨씬 상회하는 코팅 물질이다. 그러므로 일본, 미국을 비롯한 여러 선진국에서는 이에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있으나, 국내의 경우 Ti-Al-N, Ti-Zr-N, Ti-Al-V-N 등의 다성분계 질화물 피막에 관한 체계적인 연구는 매우 미흡한 실정이다.

일반적으로 TiN뿐만 아니라 각종 질화물의 경우 진공도, 반응가스의 분압, 기전력 및 기판의 온도 등과 같은 스퍼터링 조건에 따라 표면코팅의 미세조직이 크게 변화됨으로써 기계적, 화학적 성질 또한 크게 달라지며, 이들 피막의 성질 향상을 위해서는 여러 가지 스퍼터링 조건에 따른 성장거동 및 미세조직의 제어가 선행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 가공중 공구 마모가 심하고 열 발생이 큰 고경도 재료를 가공하는데 유효 · 적절한 코팅재인 Ti-Al-V-N을 각종 공구에 적용하기에 앞서 Ti계 합금중 내열합금으로 널리 알려진 Ti-6Al-4V를 타겟트로 사용하여 직류 반

응성 마그네트론 스퍼터링(dc reactive magnetron sputtering)법으로 $N_2/(Ar+N_2)$ 비, 기전력, 증착시간 등의 여러 가지 증착 조건에 따른 Ti-6Al-4V-N 박막의 우선방위 성장거동 및 미세구조를 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편준비

본 연구에서 사용한 기판은 유리(Corning 7056, 48×28×1mm)를 사용하였으며, 시편의 불순물 등을 제거하기 위하여 아세톤 용액으로 초음파세척을 하였다. 또한 세척이 끝난 기판은 고압의 Ar 가스로 건조시킨 후 진공증착 장치 내에 시편을 장입하였다.

Ti-Al-V-N계 질화물을 코팅하기 위하여 dc 및 rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였다. 이 장치는 진공조, 방전용 가스를 주입하기 위한 MFC, 펌프시스템 및 가열부 등으로 구성되어 있다. 그리고 타겟트부는 1개의 rf 전원과 2개의 직류 전원을 연결시킬 수 있는 3개의 다단계의 타겟트로 구성되었고, Ti-Al-V-N계 질화물 코팅을 위한 타겟트 재료는 고강도 재료로 알려진 Ti-6%Al-4%V 합금을 사용하였다. 또한 시편은 타겟트－기판 사이의 거리를 임의로 조절 및 회전할 수 있고, 아울러 타겟트 세정이나 시편의 세정이 가능하도록 장치가 되어 있다. 그리고 이 장치의 펌프 시스템은 터보분자 펌프(Balzars사)와 로타리 펌프을 사용하여 진공조의 초기 진공도를 5×10^{-6}mbar 이하로 유지시킬 수 있다. 그리고 사용한 반응 가스는 99.999% 이상의 고순도 Ar, N_2 가스이었으며, N_2와 가스의 분압은 MFC와 리들 발브를 사용하여 제어한 후 주입하였다.

본 연구에서는 Table 1과 같은 조건하에서 Ti-6Al-4V를 타겟트로 사용하여 직류 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 $N_2/(Ar+N_2)$ 비, 기전력, 증착시간 등의 각각의 증착 조건에서 Ti-6Al-4V-N의 필름(film)을 증착하였다.

2-2. 분석

dc 및 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Ti-Al-V-N 필름의 두께측정은 α-step에 의해 측정하였으며, 표면과 단면의 형태는 광학현미경(OM)과 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 그리고 Ti-Al-V-N 필름의 여러 가지 증착 조건에 따른 결정구조 및 우선방위를 조사하기 위하여 일본 Rigaku(주)사의 X-선 회절장치를 사용하였다. 이때 사용한 X-선의 타겟트는 CuKα(λ=1.5406Å)이었고, 가속전압 40 kV, 가속전류 30 mA의 동일조건에서 X-선회절분석을 하였으며, 본 회절장치에 부착된 콤푸터를 이용하여 측정된 회절각도로부터 코팅층의 격자상수를 측정하였다. 또한 격자상수의 측정은 다음과 같은 식 (1)과 (2)에 XRD의 회절 패턴으로부터 얻어진 회절각(θ)을 이용하여 산출하였다.[12]

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a_o^2} \quad (2)$$

그리고 결정입도의 측정은 XRD의 회절 패턴으로부터 모든 회절면의 반치폭(B)을 측정한 후 식 (3)에 각각 적용하였다.

$$D=\frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 질소가스 분압의 영향

스퍼터링법에 의한 필름은 활성가스의 혼합비에 따라 서로 다른 물질이 형성될 수 있으며, 이는 대개 준평형상인 경우가 많은 것으로 알려져 있다.

Fig. 1은 유리 위에 직류전원 300W(500V-0.6A), 진공

Table 1. Deposition conditions of Ti-Al-V-N film.

PVD technique	dc magnetron sputtering
Residual pressure (mbar)	5×10^{-6}
Target material	Ti-6%Al-4%V alloy
Target diameter (mm)	75
Target-substrate distance (mm)	55
Sputtering atmosphere	N_2/Ar
$N_2/(Ar+N_2)$ ratio (%)	8～15
Substrate temperature (℃)	R.T
Power (W)	125, 250, 300, 400
Substrate potential	Grounded
Sputtering time (min)	20～240
Coating thickness (㎛)	0.5～5

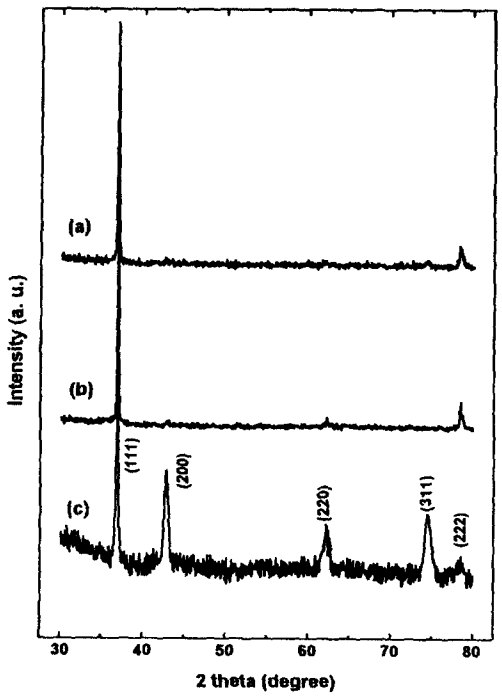

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ti-6Al-4V-N films prepared at different nitrogen partial pressures [$N_2/(Ar+N_2)$]. The total pressure and dc power are 6×10^{-3} mbar and 300W, respectively. (a) 8% (b) 10% (c) 12%

압력 6×10^{-3} mbar, 증착온도 상온의 동일조건에서 $N_2/(Ar+N_2)$가스비를 각기 달리하여 120분 동안 코팅한 시료들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 모든 질소 가스 분압하에서 δ-TiN의 해당되는 피크만이 관찰되었을 뿐 AlN, VN의 2원계 질화물이나 Ti_2AlN,[13,14] Ti_3AlN 및 $Ti_3Al_2N_2$[14] 등과 같은 3원계 질화물, 그리고 Ti-Al-V-N로 구성된 4원계 질화물피크는 관찰되지 않았다. 따라서 직류 마그네트론 스퍼터링법으로 코팅된 Ti-6Al-4V-N 필름은 단일상이라고 판단되며, 이러한 Ti-Al-V-N필름은 본질적으로 fcc 결정구조의 δ-TiN에 Al과 V이 일종의 결함으로서 고용된 변형된 형태의 TiN구조라고 생각된다.[11] 그리고 그림의 10%까지의 $N_2/(Ar+N_2)$ 가스비 에서는 δ-TiN의 (111)과 (222) 회절면에 해당되는 2개의 피크만이 관측됨으로써 Ti-6Al-4V-N 필름이 (111) 우선방위(preferred orientation) 성장거동을 하였음을 알 수 있다. 그러나 질소가스의 분압이 증가됨에 따라 (111)회절면의 강도가 점차 감소되며, 특히 12% 이상의 $N_2/(Ar+N_2)$ 가스비에서는 (111)회절면 이외에도 뚜렷한 (200), (220), (311) 등의 회절피크가 관찰되었다. 이는 과량의 질소분이 Ti-6Al-4V-N의 결정격자내에 혼입됨으로써 결정 성장 방위가 (111)에서 (111)과 (200)으로 변화됨을 의미한다. 또한 Ti-6Al-4V-N의 결정구조가 fcc 결정구조의 δ-TiN의 변형된 형태라면 Ti(1.47Å)에 비하여 상대적으로 원자반경이 작은 Al(1.43Å)과 V(1.32Å)이 Ti의 격자위치에 치환됨으로써 δ-TiN의 격자상수(a_o)는 Al이나 V의 농도에 의존하여 변화하게 될 것이다.

Fig. 2는 이와 같은 격자상수 변화를 관찰하기 위하여 Fig. 1로부터 (111)회절면만을 나타낸 것으로 그림에서와 같이 N_2 가스 분압이 감소됨에 따라 (111)면의 회절피크가 격자상수의 감소를 의미하는 고각도쪽으로 이동하였음을 알 수 있다.

Fig. 3은 질소가스의 분압에 따른 격자상수 및 결정입도와 α-step으로 측정된 막두께로부터 산출된 증착속도 변화를 각각 나타낸 것으로, 그림에서와 같이 모든 질소가스 분압하에서 δ-TiN의 격자상수(4.240Å)보다 작은 값을 나타내었는데, 이는 Ti(1.47Å)에 비하여 상대적으로 원자반경이 작은 Al(1.43Å)과 V(1.32Å)이 Ti의 격자위치에 치환된 결과라고 생각된다. 그리고 N_2 가스 분압이 감소함에 따라 격자상수가 더욱 감소하였는데, 이는 필자들의 AES에 의한 성분분석결과 질소가스의 분압에 따른 Ti-6Al-4V-N 필름들의 Al과 V의 조성은 타겟트의 조성과 거의 일치하였다는 점으로부터 δ-TiN의 격자내에 치환된 Al과 V의 농도변화에 의한 것이라기 보다는 질소의 고용량에 의한 것으로 생각된다.[15] 이와 같은 TiN 격자내의 질소 고용량에 의한 격자상수 변화는 rf 스퍼터링법으로 제작된 비당량의 TiN_{1-x} film[16]과 bulk[17] 재료에서도 보고되었다. 또한 그림의 질소가스 분압에 따른 증착속도는 질소가스 분압이 증가됨에 따라 거의 직선적으로 감소하였다. Massey 등[18]은 전자 충돌(electron impact)에 따른 N_2의

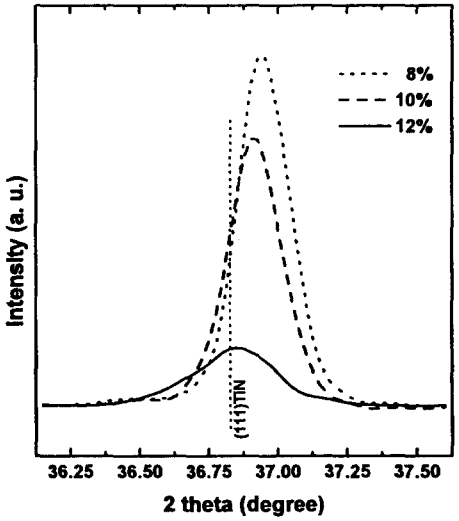

Fig. 2. Partial X-ray diffraction patterns of (111) peak of the Ti-6Al-4V-N films prepared at different nitrogen partial pressures [$N_2/(Ar+N_2)$]. The total pressure and dc power are 6×10^{-3} mbar and 300W, respectively.

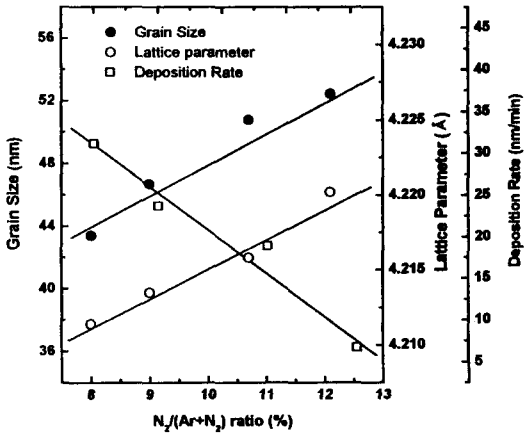

Fig. 3. Variation of the grain size, deposition rate and lattice parameter as a function of the nitrogen partial pressure. The total pressure and dc power are 6×10^{-3} mbar and 300W, respectively.

이온화율은 Ar의 이온화율에 비하여 거의 40% 이하를 나타내므로 N_2 농도가 증가함에 따라 플라스마내에서 전자와 이온의 상대적인 밀도는 감소된다고 하였다. 그리고 Lewis 등[18]에 의하면 TiN의 경우 질소가스 분압이 증가됨에 따라 스퍼터링 효율이 감소하여 결과적으로 증착속도가 감소된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 검토된 Ti-6Al-4V-N 필름의 증착거동 또한 TiN의 경우와 유사하게 질소가스의 분압이 증가됨에 따라 스퍼터링 율이 감소함으로써 증착속도가 감소되었다고 생각된다. 그리고 질소가스의 분압에 따른 결정입도는 XRD의 회절 패턴으로 부터 회절면의 반치폭(B)을 측정한 후 식 (3)에 각각 적용하여 그 평균값을 취하였는데, 그림에서와 같이 질소가스의 분압이 증가됨에 따라 격자상수의 거동과 유사하게 결정입도가 증가하였다.

3-2. 증착시간의 영향

일반적으로 PVD나 CVD에 의하여 증착된 필름의 경우 필름두께에 따라 필름의 미세조직이 크게 변화되며, 이는 필름의 기계적, 화학적 성질에 크게 영향을 미친다.

Fig. 4는 유리의 기판에 $N_2/(Ar+N_2)$ 비가 10%, dc 전원 300W (500V-0.6A), 증착온도 상온의 동일조건에서 증착시간을 각기 달리하여 코팅한 시료들의 α-step으로 측정된 필름두께로부터 산출된 증착속도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 직류 마그네트론 스퍼터링법으로 코팅된 Ti-6Al-4V-N 필름의 증착속도는 거의 직선적으로 증가하였다.

Fig. 5는 증착시간에 따른 각 시료들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로, 이때 20분간 증착된 시료(a)의 필름두께는 0.6㎛이었고, 60분 시료(b)는 1.6㎛, 90분 시료(c)는 2.1㎛ 그리고 180분 시료(c)는 3.5㎛이었다. 그림에서와 같이 20분간 증착된 시료(a)에서는 (111)회절피크이외에도 뚜렷한 (200)과 (311)의 피크가 관찰되었으나, 증착시간이 증가됨에 따라 (111)회절면 이외의 피크강도가 점차 감소되어 그림(c)에서 알 수 있는 바와 같이 90분 이상의 시간에서는 뚜렷한 (111) 우선방위의 성장거동을 보이기 시작하였다. 이상과 같은 증착시간에 따른 우선방위 거동은 스퍼터링중에 박막의 우선방위 형성에 어떠한 주요 구동력이 존재함을 의미하며, Pelleg 등[20]에 의하면 박막에 있어서 전체 에너지 W_{hkl}는 식(4)에서와 같이 표면에너지(surface energy) S_{hkl}와 고유의 변형에너지(intrinsic strain energy) U_{hkl}의 합으로 구성되고, 박막의 우선방위는 전체 에너지를 최소로 하는 면에 의해 결정된다고 하였다.

$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} \quad (4)$$

그리고 이와 같은 우선방위 형성의 구동력을 스퍼터링법으로 증착된 TiN 필름의 경우에 대하여 실험적으로 검토하여, 낮은 필름 두께 즉 표면에너지가 지배적일 때에는 TiN의 최소의 표면에너지의 면인 (200)면이 우선방위를 나타내고, 임계 두께 이상(대략 1.5㎛) 즉 변형에너지가 지배상태일때에는 TiN의 최소 변형에너지의 면으로 추정되는 (111) 우선방위의 성장거동을 나타낸다고 하였다. 그러므로 이러한 우선방위 거동은 필름의 두께가 증가됨에 따라 필름에는 변형에너지가 지배상태가 되어, 변형에너지를 최소화하려는 구동력이 필름에 작용하기 때문에 나타나는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 본 연구에서 증착시간에 따른 Ti-6Al-4V-N 필름의 (111)면으로의 우선방위 거동 또한 TiN의 성장거동과 유사하게 필름의 우선방위 형성에 대한 열역학적 구동력은 표면에너지와 변형에너지를 합한 전체 에너지를 최소로 하는 면에 의하여 결정된 결과라고 생각된다.

Fig. 6은 증착시간에 따른 격자상수 변화를 관찰하기 위하여 Fig. 5로부터 (111)회절면만을 나타낸 것으로 그림에서와 같이 증착시간이 증가됨에 따라 (111)면의 회절피

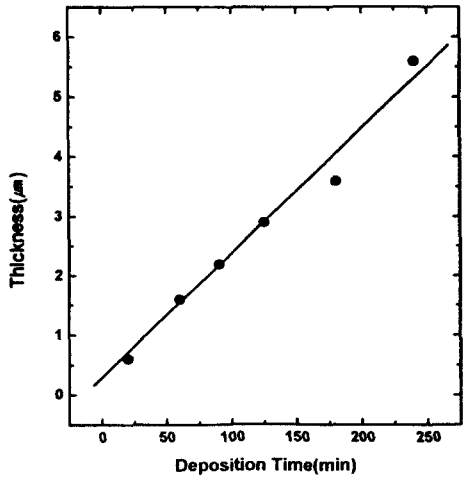

Fig. 4. Variation of the deposition rate as a function of the sputtering time. The nitrogen partial pressure and dc power are 10 % and 300W, respectively.

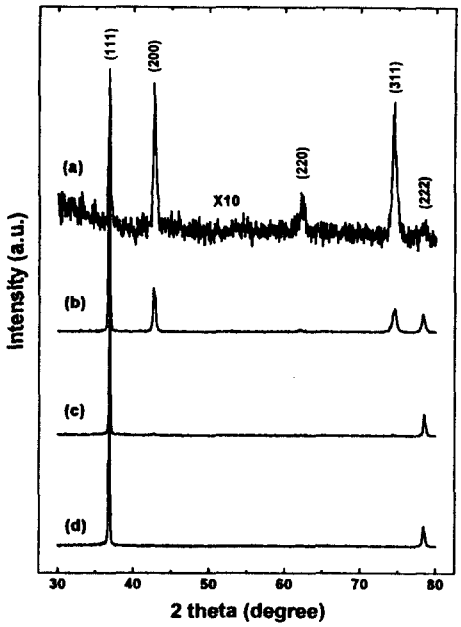

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Ti-6Al-4V-N films prepared at different sputtering times. The nitrogen partial pressure and dc power are 10% and 300W, respectively. (a) 20min (b) 60min (c) 90min (d) 180min

크가 격자상수의 감소를 의미하는 고각도쪽으로 이동하였음을 알 수 있다. Fig. 7은 이와 같은 (111)회절면의 피크의 이동으로부터 산출된 격자상수와 결정입도 변화를 나타낸 것으로 결정입도는 증착시간이 증가됨에 따라 점차 증가하였는데, 이는 증착시간의 증가에 따른 필름두께의 증가가 되면, 증착된 필름이 확산에 의해 재배열이 일어나 덩어리(cluster)들이 형성에 기인한 것으로 생각된다.[21] 그리고 Ti-6Al-4V-N 필름의 격자상수는 Ti에 비하여 상대적으로 원자반경이 작은 Al과 V이 Ti의 격자위치에 치환됨으로써 모든 시료에서 δ-TiN의 격자상수(4.240 Å)보다 작은 값을 나타내었고, 증착시간이 길어 지면 격자상수는 점

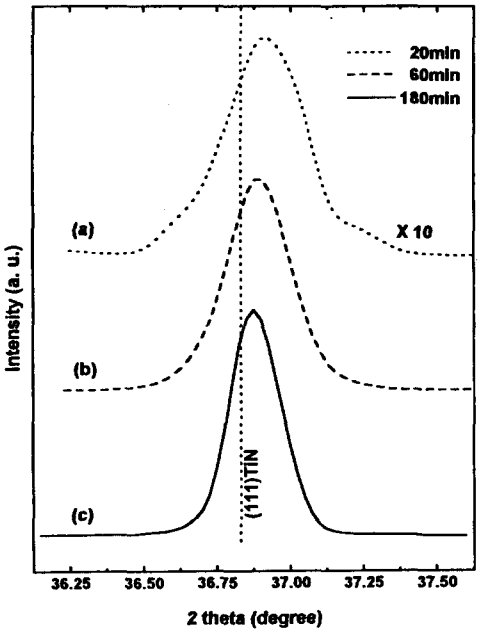

Fig. 6. Partial X-ray diffraction patterns of (111) peak of the Ti-6Al-4V-N films prepared at sputtering times. The nitrogen partial pressure and dc power are 10% and 300W, respectively.

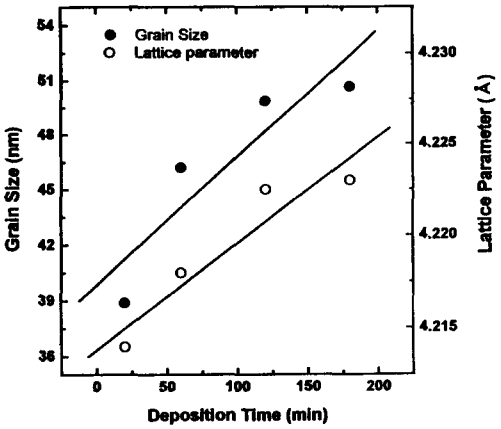

Fig. 7. Variation of the grain size and lattice parameter as a function of the sputtering time. The nitrogen partial pressure and dc power are 10% and 300W, respectively.

차 증가하였는데 이는 필름에 유기된 내부응력에 기인된 결과라고 생각된다.

3-3. 기전력의 영향

스퍼터링법으로 증착된 필름의 미세조직은 스퍼터 입자의 에너지에 영향을 미치는 음극의 전압과 전류와 기전력에 따라 크게 변화된다.

Fig. 8은 유리의 기판에 $N_2/(Ar+N_2)$ 비가 10%, 증착온도는 상온의 동일조건에서 직류의 전력을 각기 달리하여 120분 동안 코팅한 시료들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로, 이때 기전력의 전력은 음극의 전압은 500V로 일정하게 유지한 후, 전류만을 0.25A ~0.8A까지 변화시켜 조절하였다. 그림에서와 같이 직류 마그네트론 스퍼터링법

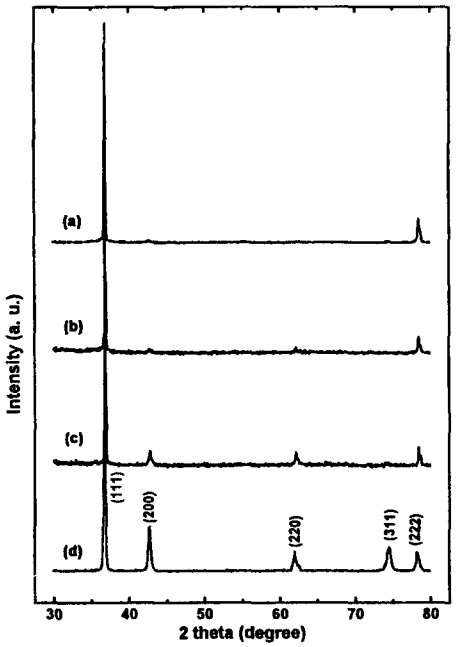

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Ti-6Al-4V-N films prepared at different dc powers. The nitrogen partial pressure and deposition time are 10% and 120min, respectively. (a) 125W (b) 250W (c) 300W (d) 400W

으로 코팅된 Ti-6Al-4V-N 필름은 0.25A에서는 뚜렷한 (111) 우선방위의 성장거동을 보였으나, 직류의 전력이 증가됨에 따라 점차 (200), (220), (311)의 회절피크가 관찰되었다. 이는 인가된 전력이 스퍼터 입자의 에너지에 영향을 미침으로써 식(4)에서와 같이 박막의 전체 에너지 W_{hkl}가 최소인 결정면으로 성장이 이루어진 결과라고 생각된다. Lee는 증착되는 입자의 농도 또는 용제(flux)에 따라 우선방위가 결정되며, 만일 입자의 용제가 적을 때엔 평형조건에 가까워 표면에너지가 낮은 최밀 충진면으로 증착되는 반면에 입자의 용제가 클 때는 입자의 증착속도가 근접된 원자(adatom)의 확산속도보다 빠르게 되어 최밀 충진면을 형성하지 못하고 보다 높은 에너지면으로 증착된다고 하였다.[22] 그리고 일반적으로 동일한 전력내에서 음극의 전압의 증가는 플라스마 전장의 전압(plasma sheath voltage)을 증가시켜 반응가스 이온(reactive gas ion)이 타겟트를 스퍼터링을 시키는 충돌에너지를 증가시키므로 필름의 단위부피당 변형에너지의 U_{hkl}가 증가되며, 또한 전류의 증가는 워킹가스(working gas)의 이온화를 증가시켜 활성화적인 원자(energetic atom)의 용제를 증가시키므로 결국 필름의 단위부피당 표면에너지의 S_{hkl} 증가를 유발한다. 따라서 Fig. 8(a)의 저 전류인 0.25A에서는 최소 전류인 경우에는 변형에너지의 면인 (111)면이 우선방위의 성장거동을 하나, 전류가 증가됨에 따라 박막의 단위부피당 표면에너지가 증가되어 박막의 에너지상태가 표면에너지가 지배상태로 변화됨으로써 최소의 표면에너지의 면인 (200)면이 성장된 것으로 생각된다.

Fig. 9는 직류의 전력에 따른 격자상수 변화를 관찰하기 위하여 Fig. 8로부터 (111)회절면만을 나타낸 것으로 그

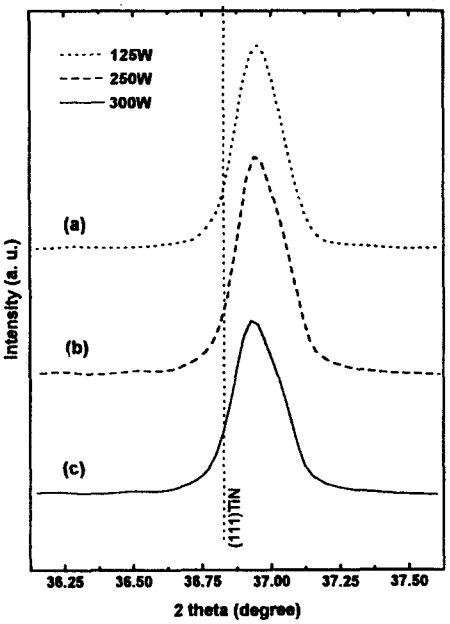

Fig. 9. Partial X-ray diffraction patterns of (111) peak of the Ti-6Al-4V-N films prepared at different dc powers. The nitrogen partial pressure and deposition time are 10% and 120min, respectively.

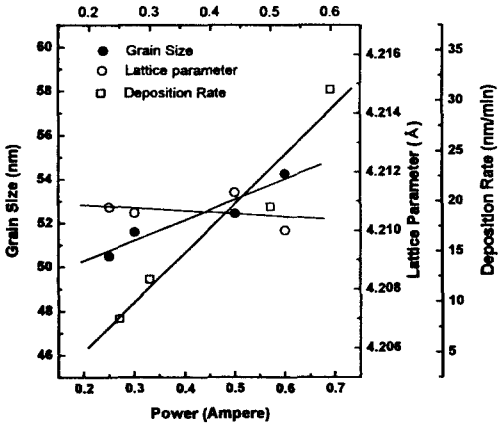

Fig. 10. Variation of the grain size, deposition rate and lattice parameter as a function of the dc power. The nitrogen partial pressure and deposition time are 10% and 120min, respectively.

림에서와 같이 직류의 전력에 무관하게 (111)면의 회절피크가 격자상수의 감소를 의미하는 고각도쪽으로 이동하였다. 그러나 피크 이동의 변화량은 거의 동일하였는데, 이는 직류의 전력의 변화가 Ti-6Al-4V-N 필름의 조성변화에 아무런 영향을 미치지 않은 결과라고 생각된다.

Fig. 10은 전류의 증가에 따른 격자상수 및 결정입도, 그리고 증착속도 변화를 각각 나타낸 것으로 그림에서와 같이 증착속도는 전류의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하였는데, 이는 전류의 증가에 따른 워킹가스의 이온화가 증가되어 활성화적인 원자의 용제가 증가됨으로써 스퍼터 율이 증가된 결과라고 생각된다. 그리고 결정입도는 필름의 두께의 증가에 기인하여 전류가 증가됨에 따라 거의 직선적으로 증가하였다.

4. 결 론

Ti계 합금중 내열합금으로 널리 알려진 Ti-6Al-4V를 타겟트로 사용하여 직류 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 $N_2/(Ar+N_2)$ 비, 기전력, 증착시간등의 각각의 증착조건에 따른 Ti-6Al-4V-N 필름의 성장거동 및 미세구조를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 직류 마그네트론 스퍼터링법으로 여러 가지 증착 조건에서 코팅된 Ti-6Al-4V-N 필름은 Ti의 격자위치에 Al과 V이 일종의 결함으로서 치환된 δ-TiN구조의 단일상이었다.

2) Ti-6Al-4V-N 필름의 성장거동은 질소가스의 분압에 크게 의존하며, 질소가스의 분압이 감소됨에 따라 (111) 우선방위 성장거동을 하였고 증착속도 또한 증가되었다.

3) 증착시간이 길어지면 Ti-6Al-4V-N 필름의 (111) 면으로의 우선방위 거동에 대한 열역학적 구동력은 TiN 필름과 유사하게 표면에너지와 변형에너지를 합한 전체 에너지를 최소로 하는 면에 의하여 결정된다.

4) 기전력에 따른 Ti-6Al-4V-N 필름은 저 전력에서는 최소 변형에너지의면인 (111)면이 우선방위의 성장거동을 하나, 전력이 증가됨에 따라 박막의 단위부피당 표면에너지가 증가되어 박막의 에너지상태가 표면에너지의 지배상태로 변화됨으로써 최소 표면에너지의 면인 (200)면으로 성장된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 공업기반 기술개발 사업 연구비로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. O. Knotek, H. Reimann and W. Bosch, Metall., **37** (1983) 233.
2. W. D. Münz, D. Hofmann and K. Hartig, Thin Solid Films, **96** (1982) 79.
3. W. D. Münz and D. Hofmann, Metalloberfläche, **37** (1983) 279.
4. O. Knotek and W. Bosch, Observations on Ti(C,N) coating by reactive sputtering, Met. Powder Rep., **39** (1984) 406.
5. G. B. Marchwicka, L. K. Stepniewska and W. Posadowski, Thin Solid Films, **82** (1981) 313.
6. O. Knotek, W. Bosch and T. Leyendecker, J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 2695.
7. W. D. Münz, J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 2717.
8. H. A. Jehn, S. Hofmann, V. E. Rückborn and W. D. Münz, J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 2701.
9. O. Knotek, W. D. Münz and T. Leyendecker, J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987) 2173.
10. O. Knotek, T. Leyendecker and F. Jungblut, Thin

Solid Films, **153** (1987) 83.
11. O. Knotek, R. Flsing, M. Atzor and H. G. Prengel, Wear, **133** (1989) 189.
12. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd Edn., Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
13. W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, Monatsh. Chem., **94** (1963) 1198.
14. J. C. Schuster and J. Bauer, J. Solid State Chem., 53 (1984) 260.
15. Y. U. Sohn, et al, To be publicated, (!999)
16. J. E. Sundgren, J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 2295.
17. Y. K. Lee, Y. U. Sohn, Y. S. Cho, Y. S. Kim and S. Y. Kim, J. of the Korean Society for Heat Treatment, Vol. **8** (1995) 137.
18. H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford, London, (1969), Vol. **1**. p. 126, Vol. **2**. p. 972.
19. M. A. Lewis, D. A. Glocker and J. Jorne, J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 1019.
20. J. Pelleg, L. Z. Zerin and S. Lungo, Thin Solid Films, **197** (1991) 117.
21. D. A Glocker. "Handbook of thin film process technology" IOP. (1995) A3012
22. D. N. Lee, J. Mater. Sci., **24** (1989) 4375.