

## PECVD법에 의한 TiN, TiCN 증착 시 gradient plasma power가 코팅층에 미치는 영향

김동진 · 신창현 · 허 정\* · 남태운\*

동우열처리공업(주) 기술연구소, \*한양대학교 금속재료공학과

### Effect of Gradient Plasma Power on TiN, TiCN Coating Deposited by PECVD Process

D.J. Kim, C.H. Shin, J. Hur\* and T.W. Nam\*

R&D Center, Dongwoo Heat Treating Co., LTD., Siheung, Korea

\*Dept. of Materials Sci. & Eng. Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

**Abstract** Effect of plasma power on PECVD process were investigated in this study. TiN and TiCN films were deposited on nitrided STD11 steel with 600W, 1,200W and 1,600W plasma power. As the plasma power was increased, the preferred orientation was reinforced from (200) to (111) and the hardness of films was improved. The low plasma power was, however, effective for improving of adhesion force of films. Regarding above properties, TiN and TiCN films were deposited by gradient plasma power. It was possible to get high hardness as well as adhesion force through gradient plasma power.

(Received 10 May 2004; accepted 12 July 2004)

**Key words:** PECVD, Gradient Plasma Power(GPP), TiN, TiCN, Adhesion force, Micro vickers hardness

## 1. 서 론

TiN, TiCN 코팅은 금형 및 공구 등의 물리적·화학적 특성을 향상시키기 위하여 사용되고 있으며, 대표적인 양산제조공정으로 AIP(Arc Ion Plating)법이 있다[1]. AIP법에 의한 코팅은 경도와 밀착력 등이 우수한 반면 droplet에 의해 표면조도가 나쁜 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 여러 코팅법이 제시되고 있는데 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법이 그 중 하나이다. PECVD법은 코팅의 표면조도가 우수할 뿐만 아니라, 기존의 열 CVD법에 비해 템퍼링 온도 이하에서 시행되어 제품의 변형이 거의 없고 line-of-sight 공정한 PVD법과 비교 시 제품의 회전 없이 필요 없는 등의 여러 장점을 가지고 있다[2,3]. 하지만 기계적 특성의 한계로 산업적 응용에 제약을 받고 있으며, 특히 경도와 밀착력 향상이 요구된다[4]. 최근 이러한 한계를 극복하기 위하여 duplex coating, multi-

layer coating과 계면고찰 등에 관한 연구가 수행되고 있다[2,5,6].

본 연구에서는 PECVD법에 의한 TiN, TiCN 코팅 시, Plasma Power(PP)의 변화가 코팅 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 이로써 얻어진 결과를 토대로, Gradient Plasma Power(GPP)를 이용하여 기계적 특성이 우수한 코팅을 제작하고 이를 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용된 PECVD 장치는  $\phi 600$  mm, H1,000 mm의 양산형 규모로 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. Power supply는 micro pulse power(120kw)를 사용하여 챔버와 substrate에 전압을 인가하였고, pulse는 square wave 형태를 취하였다. PP는 Voltage · Current · Pulse On time/(Pulse On+Off time) 식으로 계산하였다. 시편은 열처리와 이온질화된 STD11 강(15 mm×20 mm×12 mm)을 사용하였고, 코팅 전 T.C.E. 초음파 및 증기 세정 후

\*E-mail : hur@dwheat.co.kr

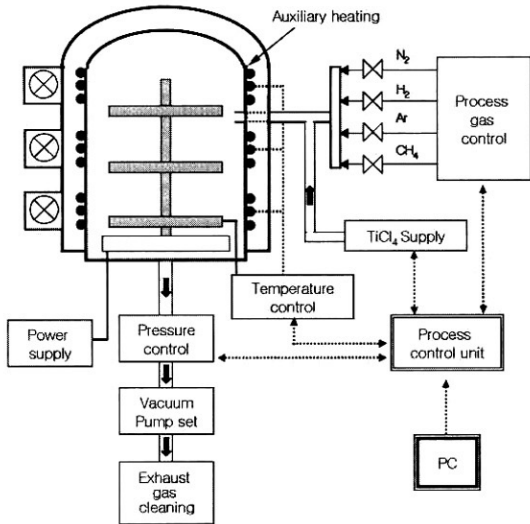


Fig. 1. Schematic diagram of PECVD system.

질소 blowing을 시행하였다. 시편은 히터와 plasma를 이용하여 동시에 가열하였고, 수소 이온에칭으로 시편의 표면을 세정하였다. TiN, TiCN막의 증착조건은 Table 1에서와 같이 PP를 제외한 모든 변수를 일정하게 유지하였다. 실험에 사용된 PP 변수는 Table 2에 나열하였다. TiN 증착 시에 PP를 600W, 1,200W, 1,600W인가하여 성막 후 막 특성을 평가하였고, TiCN 코팅을 시행하여 PP의 경향을 재확인하였다. 또한 600W~1,600W의 GPP를 사용하여 최적의 조건을 갖는 막을 합성하고 특성을 평가하였다. 각 코팅의 두께는 3.0~3.5µm로 일정하게 유지하였다. 막의 결정구조와 미세조직을 알아보기 위하여 XRD, SEM 분석을 시행하였고, 마이크로 비커스경도계와 스크래치테스터를 이용하여 막의 경도와 밀착력을 파악하였다. 또한 표면조도계로 코팅표면의 거칠기를 비교하였다.

Table 1. Deposition parameters

Films	TiN	TiCN	
Temperature	500°C		
Working pressure	1.5torr		
Deposition time	5~6hr		
Gas ratio	TiCl <sub>4</sub>	1	1
	N <sub>2</sub>	9	6
	H <sub>2</sub>	500	220
	Ar	8	3
	CH <sub>4</sub>	0	1.1

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Plasma Power의 변화에 따른 영향 고찰

PP가 증가함에 따라 TiN막의 결정구조가 어떻게 변화하였는지 알아보고자 Fig. 2와 같이 XRD 분석을 시행하였다. 가장 낮은 600W에서는 주성장면이 (200)면으로 성장하였고, 1,600W까지 높아질수록 (200)면은 감소하는 반면, (111)면이 강화 되었다. Sue와 Sungren등은 PVD법처럼 TiN 박막에 strain 에너지가 축적되면 이를 낮추기 위해 (111)면으로 우선성장하게 되고, PECVD법에서처럼 strain 에너지가 비교적 적을 때는 표면에너지가 낮은 (200)면으로 성장한다고 보고하였다[7,8]. 일반적으로 PECVD법으로 증착되는 경우에는 PVD법보다 긴 시간 동안 높은 온도에서 합성되면서 활발한 이동을 갖은 adatom이 표면에너지가 낮은 (200)면으로 성장되는 것으로 보인다. 하지만 PP가 높아지면 강한 ion bombardment와 빠른 증착속도로 strain 에너지가 증가하여 PVD법과 같이 (111)면이 나타나는 것으로 사려된다[9,10]. Fig. 3의 TiCN 막의 경우에도 TiN 막과 같이 PP가 증가함에 따라 (200) 막의 Intensity가 약화되고 (111)면이 나타나는 현상을 볼

Table 2. Experimental conditions of plasma power

Conditions	1	2	3	4	5	6	7	8
Films	TiN	TiCN	TiN	TiCN	TiN	TiCN	TiN	TiCN
Plasma Power	Output [W]	600	1,200		1,600		Gradient 600~1,600	
	Voltage [V]	430	450		470		var.	
	Pulse on/off time[µm]	135/(80~100)	145/(80~100)		150/(80~100)		var.	

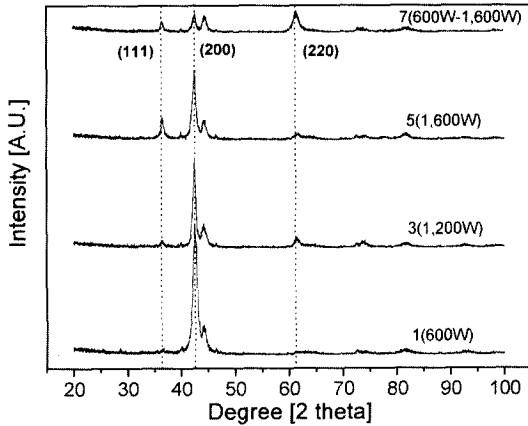


Fig. 2. XRD patterns of TiN film with changing plasma power.

수 있다.

SEM을 이용하여 Fig. 4와 같이 코팅막의 파단면을 관측하였다. TiCN막이 TiN 보다 다소 치밀한 형상을 보이나, PP의 증가에 따라 조직이 변화하는 경향은 유사하다. 낮은 PP에서는 columnar 구조로 성장을 하고, PP가 높아질수록 더욱 미세한 columnar 구조 또는 granular 구조로 막이 치밀해지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 XRD 분석에서 확인하였듯이 높은 PP에서 얻어진 strain 에너지가 보다 많은 핵생성에 기여하였고, ion bombardment로 치밀한 막이 형성된 것으로 추정된다.

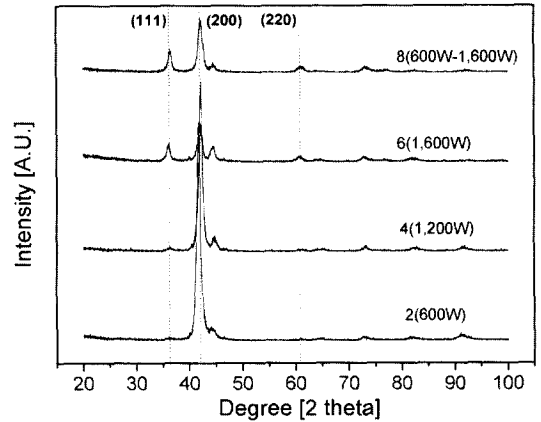


Fig. 3. XRD patterns of TiCN film with changing plasma power.

기계적 특성을 알아보기로 하자 막의 경도와 밀착력을 측정하였다. Fig. 5의 PP에 따른 막의 미세경도의 변화에서 알 수 있듯이 PP가 증가함에 따라 TiN막의 경도는 Hv 1,369~1,534로 증가하였고, TiCN막은 TiN 보다 높은 Hv 1,823~1,893으로 모두 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 막의 치밀도와 관련 있는 것으로 보인다. 하지만 막의 밀착력은 Fig. 6과 같이 PP가 증가함에 따라 TiN, TiCN 모두 1,200W 조건까지 임계하중이 각각 28N, 33N으로 증가하였고, 더욱 power가 높아질수록 오히려 밀착력이 저하되는 것을 볼 수 있다. 이

Fig. 4. SEM micrographs of cross sectioned TiN film with changing plasma power; (a)600W, (b)1,200W, (c)1,600W and (d)600W~1,600W.

Fig. 5. SEM micrographs of cross sectioned TiCN film with changing plasma power; (a)600W, (b)1,200W, (c)1,600W and (d)600W~1,600W.

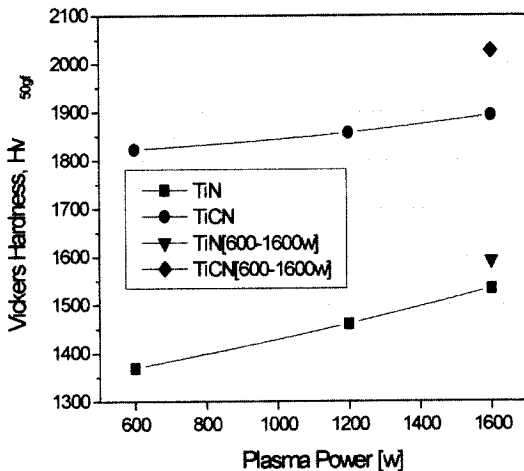


Fig. 6. Micro hardness with of TiN, TiCN films with changing plasma power.

것은 막의 경도가 증가함에 따라 오히려 brittle화 되어 밀착력이 저하되는 것으로 보인다. 따라서 내마모성 개선을 위해 막의 경도를 향상시킬 경우 어느 임계값부터는 오히려 밀착력이 감소되는 한계가 있음을 확인하였다. 즉, PP가 높으면 경도가 향상되고 낮으면 밀착력이 향상되는 경향이 있음을 알았다.

### 3.2 Gradient plasma power의 영향 고찰

여러 조건별 PP에서 고찰한 결과를 토대로 TiN,

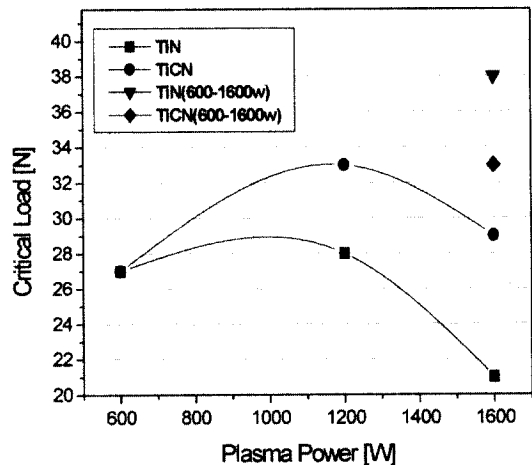


Fig. 7. Variation of adhesion critical load of TiN, TiCN films with changing plasma power.

TiCN 막의 경도와 밀착력을 동시에 향상시키고자 성막초기에 power를 낮게 인가하고, 이후 표면으로 갈수록 PP를 점점 높게 인가하는 GPP방식으로 막을 합성하였다. 그 결과 Fig. 1~4에서 보듯이 TiN, TiCN 막의 결정구조가 (200) 주성장면과 함께 (111)면이 형성되고, 조직은 초기 columnar 구조로 성장하다 이후 치밀구조로 성장하는 것이 관찰되었다. 기계적 특성 또한 예상된 바와 같이 밀착력과 경도가 단일 PP를 인가한 조건들 보다 더 우수한

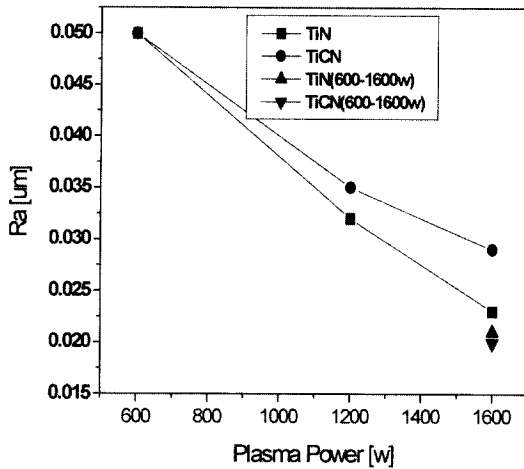


Fig. 8. Surface roughness of TiN, TiCN films with changing plasma power.

것을 Fig. 5, 6에서 확인할 수 있다. 또한 Fig. 7의 PP 증가에 따른 막의 표면조도를 측정할 그림에서 보듯이 높은 PP일수록 치밀한 막조직을 통해 표면조도가 우수해지며, GPP로 형성된 막 또한 표면이 높은 PP로 합성되어 우수한 표면조도를 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

PECVD법으로 TiN, TiCN 증착 시 Plasma Power(PP)에 의해 물성이 변화되었다. PP가 낮을 때 밀착력은 양호하나 경도가 낮고, 반대로 PP가 높을 때는 밀착력이 떨어지나 경도가 높았다. 이러한 현상은 낮은 PP에서 표면에너지가 적은 안정된 결정면으로 성장되어 밀착력 향상에 효과적이고, 높은 PP에서는 strain 에너지가 구동력이 되어 치밀하고

brittle한 막이 형성되면서 경도가 향상되는 것으로 보인다. 따라서 PECVD법으로 성막 시 초기에는 PP를 낮게, 후기에는 높게 인가하는 Gradient Plasma Power(GPP)를 이용하면 밀착력과 경도가 모두 우수한 코팅을 얻을 수 있다. 또한 합성 말기에 인가된 높은 PP로 인해 막의 표면조도가 우수해져 내마모성 향상에 유용한 공정법이 될 것으로 예상된다. 향후에는 GPP로 막의 잔류응력을 최적화시켜 두터운 막을 합성하고, 이로서 기계적 특성을 더욱 개선하고자 한다.

#### 참고문헌

1. F. Lang, Z. Yu: Surface and Coatings Technology, **145** (2001) 80-87.
2. S. Ma, Y. Li, K. Xu: Surface and Coatings Technology, **137** (2001) 116-121.
3. K. S. Mogensen, N.B. Thomsen, S.S. Eskildesen, C.Mathiasen, J. Bottiger: Surface and Coatings Technology, **99** (1998) 140-146
4. H. Ichimura, A. Rodrigo: Surface and Coatings Technology, **126** (2000) 152-158
5. H. J. Spies, B. Larish, K. Hoeck, E. Broszeit, H. J. Schroder: Surface and Coatings Technology, **74/75** (1995) 178.
6. C. Quaeysaegens, M. Van Stappen, L.M. Stals, F. Bodart, G. Terwagne, R. Vlaemink: Surface and Coatings Technology, **54/55** (1992) 279.
7. J. A. Sue, H. H. Trowse: Effect of crystallographic orientation on erosion characteristics of arc evaporation titanium nitride coating, Metallurgical coating, Elsevier applied science, London, **4** (1987) 169.
8. J. E. Sungren : Thin Solid Films, **128** (1985) 21.
9. H. Guo, M. Alam: Thin Solid Films, **212** (1992) 173
10. T. J. Vink, B.A.D. Vanzon: J. Vac. Sic. Technol., A9, **1** (1991) 124.