

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 20, No. 3, Sept. 1987

〈연구논문〉

TiN피막의 경도 및 구조적 특성에 미치는 화학증착 조건의 영향

申宗勳, 李性來, 白璧玆

고려대학교 금속공학과

Effects of Chemical Vapor Deposition Parameters on The Hardness and the Structural Characteristics of the TiN Film

Jong-Hoon Shin, Seong-Rae Lee, young-Hyun Park

Dept. of Metall. Eng. KOREA University, Seoul 132 Korea

ABSTRACT

The microhardness and the structural characteristics of the chemically vapor deposited TiN film on the 430 stainless steel substrate have been investigated with various deposition parameters such as the deposition time, the total flow rate, the flow rate ratio (H_2/N_2), and the deposition temperature.

The most important factor to affect the microhardness of the TiN film in this study was the denseness of the structure in connection with the degree of the lattice strain. The relationship between the lattice parameter changes and the grain size variation under all deposition conditions generally followed the grain boundary relaxation model. The (111) preferred orientation prevailed in the early stage of the deposition conditions, however, the (200) preferred orientation was developed in the later stage. The surface morphology at optimum conditions displayed a dense diamond shaped structure and the microhardness of the films was high (1700-2400Hv) regardless of the type of the substrates used.

1. 서 론

재료의 내마모성 및 내식성을 개선하기 위하여 금속재료에 보호막을 입히는 기술이 개발되어 왔다. 그 중에서도 화학증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD) 또는 물리증착법(Physical Vapor Deposition, PVD) 등의 방법으로 TiC, TiN 혹은 그들의 혼합물이나 다층막을 피복하는 기술이 근래에 와서 괄목할 만큼 발전되어 왔다.¹⁻⁵⁾

TiN은 내마모 및 내식성뿐만 아니라 우수한 전기

적 성질 및 열적 안정성 때문에 접촉제⁶⁻⁷⁾ 또는 반도체 기술에서 확산장벽⁸⁻¹⁰⁾ 등에 응용되어 있으며 지난 십여년 동안 방대한 연구가 이루어져 왔고 일반 공업적인 중요성도 증대되어 왔다. 그러나 아직도 박막의 물리적, 기계적 성질을 좌우하는 미세구조적, 화학적 박막 특성과 증착조건과의 상관 관계에 대한 이해가 부족하다. 화학증착법은 기판온도가 높아야 하므로 초경재료의 피복에 많이 응용되고 있으며 국내의 연구자들¹¹⁻¹⁶⁾과 생산업체에서 연구, 생산되고 있다.

피복 조건들 즉 기판온도, 반응가스의 유량, 비율 및 분압등에 의해 피복박막에 존재하는 상, 입자의 성장형태, 입자 크기, 결합구조 및 stoichiometry 등에 직접적인 영향을 미치며, 이에 따라 물리적, 기계적 성질도 크게 달라진다. 본 연구에서는 위에서 언급한 피복조건에 따르는 TiN 박막의 표면조직, 우선방위, 격자상수, 입자크기 및 증착량의 변화를 분석하고, 이들 구조적 특성이 경도에 미치는 효과를 규명하는데 그 근본 목적을 두었다.

2. 실험방법

2-1. 증착방법 및 조건

실험에 사용한 기판재료는 염소가스에 내식성이 양호한 430 stainless강이며 열적 응력에 의한 기판의 변형을 최소화하기 위해 15×15×1.0mm의 크기로 준비하였다. 증착전 알루미늄 연마제를 사용하여 연마한 후 아세톤으로 초음파 세척하였다. 본 실험에 사용한 증착장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 사용한 가스는 고순도의 것으로 청정단계를 거쳐 알루미늄 관상로 내로 주입하였으며 온도는 ±2℃내로 조절하였다. 반응 후 가스들은 트랩을 거쳐 청정시킨 후 배출하였다. 본 실험의 증착조건과 그 범위를 Table. 1. 에 나타내었다. 증착조건으로는 증착시간, 총유량, 몰비(H₂/N₂), 증착온도 및 TiCl₄ 분압을 변화시켰으며 반응관내의 압력은 대기압으로 유지하였다.

2-2. 증착막의 특성분석

증착된 TiN박막의 집합조직계수(Texture Coefficient, T.C.), 격자상수, 입자크기 및 면간격 등은

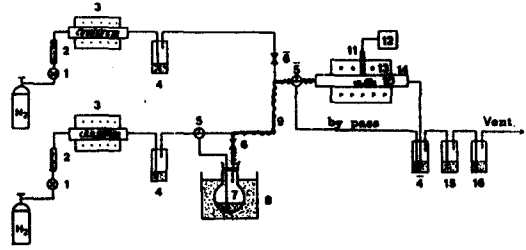


Fig. 1. Schematic diagram of the CVD system.

1. needle valve
2. flowmeter
3. copper turnings
4. H₂SO₄ trap
5. 3-way valve
6. ball valve
7. TiCl₄ vaporizer
8. water bath
9. heating coil
10. specimens
11. thermocouple
12. controller
13. furnace
14. reaction tube
15. alkali trap
16. distilled water

X-ray회절(Cu K- α , Ni filter, 35kV, 20mA, 주사속도=4°/min)을 이용하여 측정 및 계산하였다. X-ray 회절결과 (111), (200), 그리고 (220)의 특성면만을 선택하였고 다른 면들은 고려에서 제외하였다. 이들 각 peak에 대하여 전후 1°범위를 주사속도 및 chart 속도로 8배 확대시킨 후 근사법을 사용하여 peak의 위치를 소수점 이하 두자리까지 측정하여 격자상수를 구하였고 입자크기는 peak의 중간넓이(Half Width)로부터 Scherrer Formula⁽¹⁷⁾를 사용하여 계산하였다. 증착막의 우선방위 발달정도를 알기 위해 다음 관계식으로 부터 집합조직계수를 계산하였다.

$$T.C(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/n \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \dots\dots\dots (1)$$

식(1)에서 I는 시편의 (hkl)면에 대한 적분강도이

Table. 1. Deposition conditions for the TiN coatings.

Conditions	Time (hour)	Total flow rate(ml/min)	Flow rate ratio(H ₂ /N ₂)	Temp.(°C)	P _{TiCl₄} (atm.)
Time	1/4 - 4	600	1	1000	0.049
Total flow rate	1	400 - 1200	1	1000	0.049
Flow rate ratio	1	600	1 - 10	1000	0.049
Temp.	1	800	1	900 - 1200	0.049

며 1.은 표준분말시편의 적분강도로서 ASTM 수치를 사용하였다.

각 조건에서 피복된 TiN박막의 표면조직을 주사전자현미경을 사용하여 피복층의 성장구조를 분석하였고 증착막의 경도는 Vickers 미세경도계를 사용하여 하중 50gr, 시간 30초의 조건으로 한 시편당 10회 이상 측정하여 최대치와 최소치를 제외하고 평균값을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 혼합기체의 몰비(H₂/N₂) 및 온도의 영향

Fig. 2는 몰비 및 온도에 따르는 증착속도를 함께 나타내었다. 이때 혼합가스의 총유량은 항상 600ml/min가 되도록 하였다. 몰비를 변수로 한 경우, 온

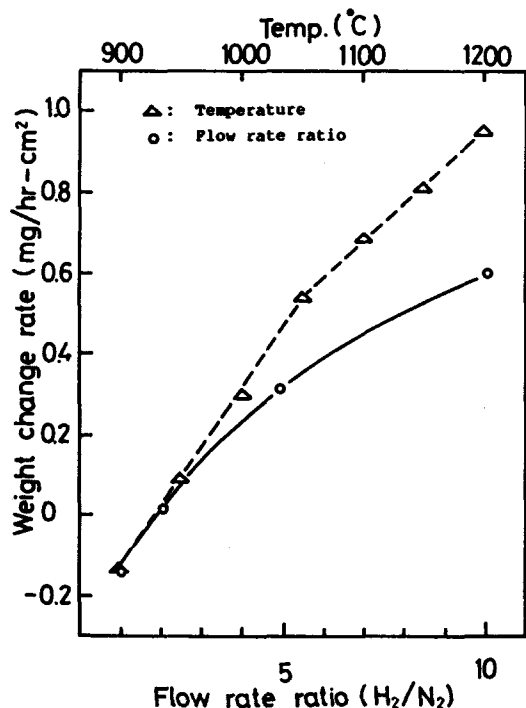


Fig. 2 Effect of the flow rate ratio (temp.=1000°C, P_{TiCl₄}=0.049atm, total flow rate=600ml/min, time=1hr) and the temperature (total flow rate =800ml/min) on the weight change rate.

도는 1000°C로 일정하게 하였으며 TiCl₄분압은 0.049atm, 증착시간 1시간으로 유지하고 몰비를 1에서 10까지 변화시켰다. 수소가스를 TiCl₄의 운반가스로 사용하였으므로 몰비가 증가함에 따라 다음 식(2)에서 보는 바와 같이 TiCl₄의 분해가 용이하게 되



어 증착속도가 증가하였으나 ε=Ti₂N상은 몰비가 10인 경우에서도 X-ray회절로 검출되지 않았다. 이는 화학증착법이 고온에서 평형반응에 의해 진행되므로 다른 PVD방법과는 달리 Ti₂N상을 포함하는 2상 박막의 제조가 어려운 것으로 사려된다.

온도에 따르는 증착속도는 1050°C 이상에서 증착속도의 증가율이 감소하고 있으며 이를 Arrhenius plot을 하여 활성화에너지를 구하면 1050°C 이상에서는 9.9kcal/mole, 그리고 그 이하의 온도에서는 79.5kcal/mole의 값을 가지며 (Fig. 3) 이는 김무성¹³⁾ 등이 발표한 값과 거의 일치하고 있다. 결국 1050°C 이상에서는 물질 전달과정이 율속을 하게 되고 그 이하의 온도에서는 표면반응이 율속하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 몰비에 따르는 경도와 우선방위 및 격자

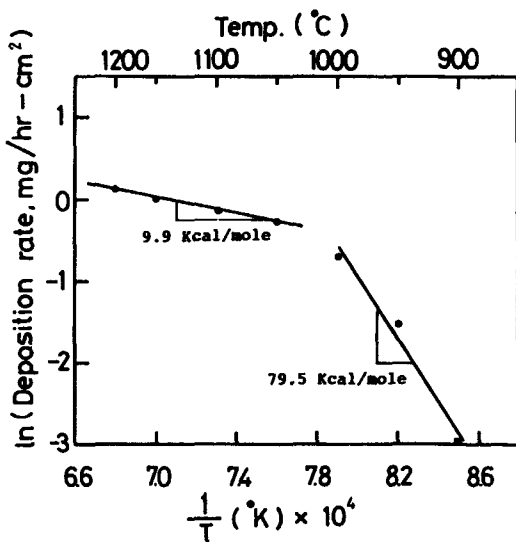


Fig. 3 Arrhenius plot of the deposition rate.

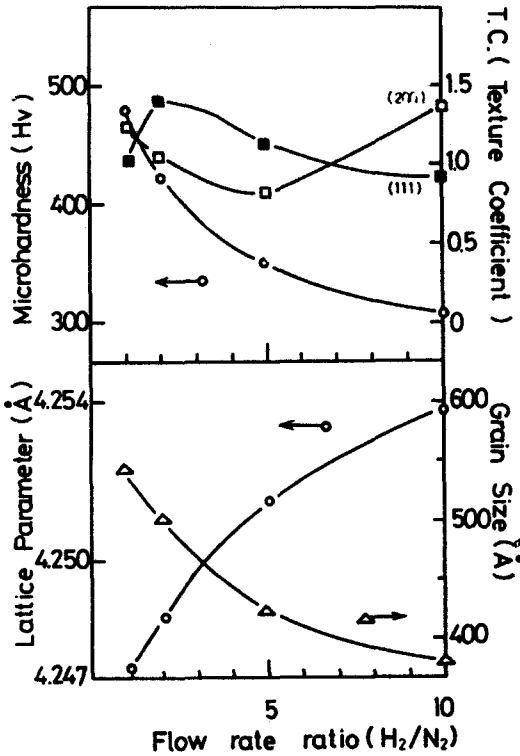


Fig. 4 Microhardness, T. C., lattice parameter, and grain size variation of the TiN films as a function of the flow rate ratio. (temp.=1000°C, P_{TiCl₄}=0.049atm, total flow rate=600ml/min, time=1hr)

상수와 입자크기의 관계를 보여준다. 우선 방위는 (220) 면의 경우에는 변화가 없으므로 제외하고 (200) 과 (111) 면만을 검토하였다. 전체적으로 우선방위에 있어서 큰 변화는 없으나 경도는 몰비가 증가함에 따라 감소하고 있다. 또한 이때 입자크기는 감소하나 격자상수는 증가하고 있다.

기판에 박막을 피복하면 일반적으로 상당한 응력이 존재하며 이 응력의 발생원은 여러가지가 있으나 크게 두가지로 나눌 수 있다. 열팽창계수 차이에 의한 열응력과 박막이 성장하면서 발생하는 성장응력으로 나눌 수 있다. TiN 피복시에도 상당한 인장응력이 존재한다. 이것은 X-ray회절 결과로부터 구한 TiN의 격자상수의 값을 표준분말시편의 것과 비교하여 보면 알 수 있다. 인장응력이 존재하

면 박막에 strain을 유발시키며 입자크기와 Strain과의 관계는 다음에 표시한 입계이완(Grain boundary relaxation) 모델로^(18,19) 설명할 수 있다.

$$\epsilon = \frac{1}{1-\nu} \frac{\Delta}{D} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 ϵ : Strain, ν : poisson's ratio

Δ : 입계이완거리 (~1Å)

D: 입자직경

식(3)에 의하면 박막에 존재하는 strain이 입자크기에 반비례하고 이 strain이 격자의 확장을 유발하게 된다. 만일 박막의 조직이 치밀하지 않거나 입자가 작아서 입계의 면적이 넓은 경우, 입계나 치밀하지 않은 부분으로 응력을 완화시키므로 strain

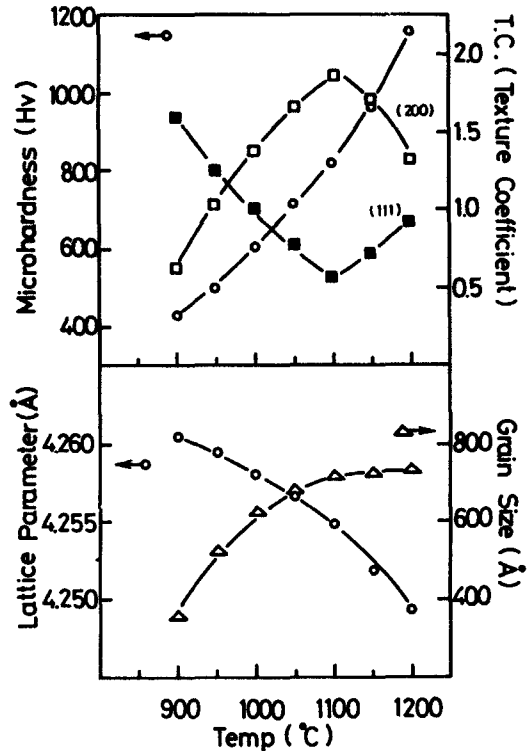


Fig. 5 Microhardness, T. C., lattice parameter, and grain size variation of the TiN films as a function of the temperature. (total flow rate=800ml/min, P_{TiCl₄}=0.049atm, P_{H₂}=0.4755atm, time=1hr)

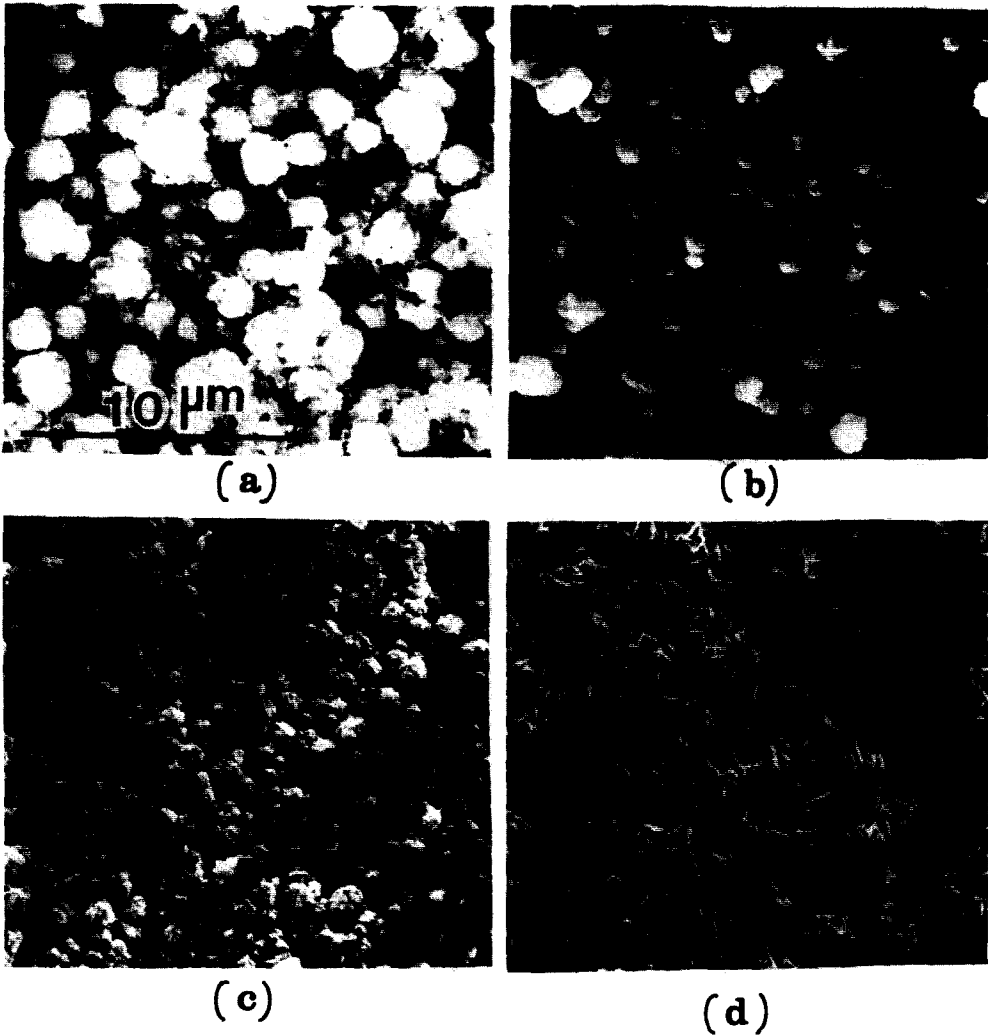


Photo. 1 Surface micrographs of the TiN films deposited at the various flow rate ratio (H_2/N_2).
a) 1, b) 2, c) 5, d) 10

양 및 격자상수의 증가를 가져오게 된다. 결과적으로 격자상수와 strain양은 입자크기와 반비례 관계를 갖는다.

Photo. 1은 몰비 증가에 따르는 표면조직의 변화를 보여준다. 몰비가 증가함에 따라 표면의 입자크기가 점차 감소하여 몰비 10에서는 침상의 조직을 나타낸다. 또한 이에 따라 strain양이 증가하고 조직의 치밀성이 감소하므로 경도가 감소하게 된다.

Fig. 5는 온도에 따르는 경도와 우선방위 및 격자상수와 입자크기의 변화를 보여준다. 온도증가에 따라 경도와 입자크기가 증가하고 있으며 이에 따라 격자상수는 감소하고 있다. 또한 우선방위는 950°C 이상 1100°C 까지 (200) 우선방위를 보이나 그 이상의 온도에서는 방향성이 감소함을 보여준다. Photo. 2.는 온도에 따르는 표면조직의 변화로서 900°C 에서 침상의 조직을 나타내고 있으며 점차 dome의 형태로 바뀌

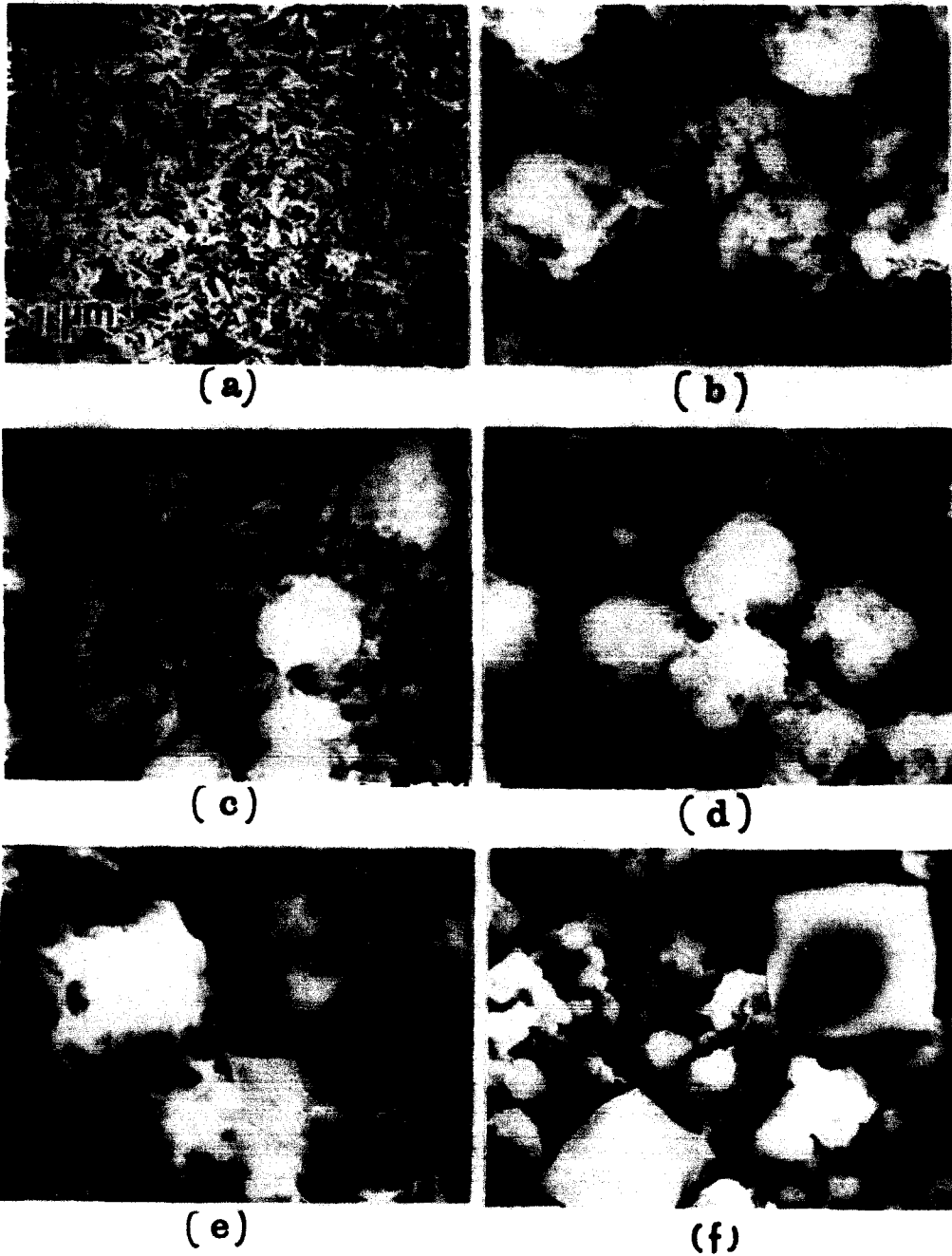


Photo. 2 Surface micrographs of the TiN films deposited at the various temperatures.
a) 900°C, b) 950°C, c) 1000°C, d) 1050°C, e) 1100°C, f) 1200°C

며 그 크기가 증가하여 1200°C에서는 일방 또는 다 이아몬드형태의 치밀한 결정들의 성장이 눈에 띄게 된다. 여기서 한가지 특이한 점은 몰비가 따르는 영향과 온도에 따르는 영향이 서로 반대의 경향으로 나타난다는 사실이다. 우선 Photo. 1과 Photo. 2 를 비교하여 보면 몰비가 증가함에 따라, 그리고 온도가 감소함에 따라 입자의 크기가 감소하여 얇은 침상의 조직이 발달하게 된다. 또한 Fig. 4와 Fig. 5를 비교하여 보면 경도, 격자상수, 입자크기, 우선방위

에 미치는 몰비 및 온도의 영향이 정확히 반대의 경향을 나타내고 있다. 즉 몰비가 클수록 경도와 입자크기는 감소하고 격자상수는 증가하며 (200) 우선방위가 발달하나 온도는 낮을수록 위의 경향을 띤다.

Photo. 3은 온도에 따라 침상조직으로부터 dome의 형태로 발달되어 가는 과정을 보여준다. 온도가 낮을 경우 표면에 흡착된 TiN분자들의 이동도가 비교적 느리게 되고 표면반응이 율속하므로 성장속도가 느리게 된다. 따라서 얇고 미세한 침상조직으로

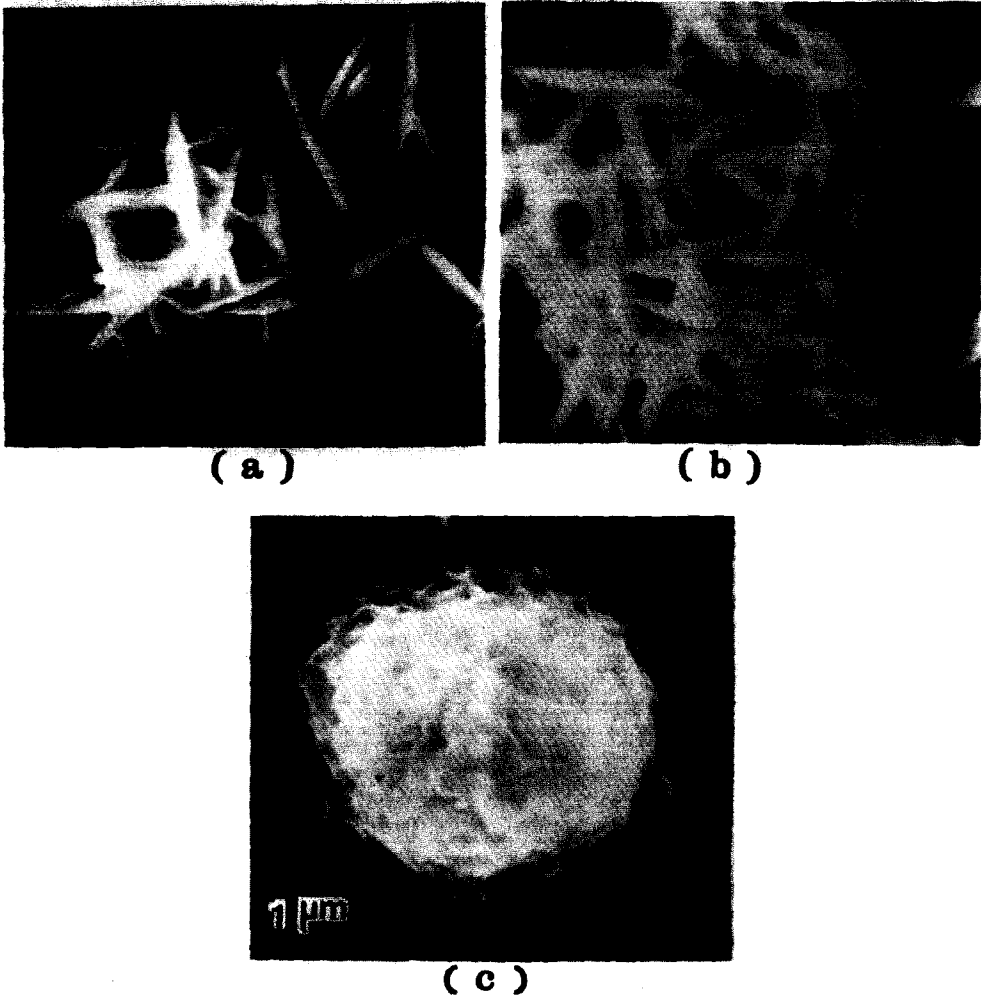


Photo. 3 Surface morphology development as a function of temperatures.

a) 950°C, b) 1000°C, c) 1050°C

발달하게 되며 온도가 상승하게 반대로 흡착된 TiN 분자들의 이동도가 증가하여 이들 침상의 결정들이 뭉쳐져서 점차 dome의 형태로 발달되게 된다. 물질 이동이 율속인 온도영역 (1050°C) 이상에서는 표면에서 TiN형성이 용이하게 되고, 한편 이동도가 매우 크게 되어 입방 또는 다이아몬드 형태의 치밀한 조직으로 발달된다. 표면반응이 율속인 1000°C의 일정한 온도에서 몰비의 증가는 TiCl₄의 분해가 상대적으로 용이하게 되므로 TiN의 핵생성 속도가 크게 되어 얇은 침상조직으로 발달되며(Photo. 1)입자크기는 감소하고 그에 따라 격자상수는 증가하여 격자변형이 커진것으로 사료된다. 몰비의 변화가 미치는 우선방위에 대한 영향은 현저하지 않아서 특정하게 발달된 우선방위의 정도는 적다. 한편 몰비는 성장조직과 격자변형의 정도에 영향을 미치며 따라서 경도를 좌우하는 것으로 나타났다. 즉 격자변형이 작고 치밀한 조직을 나타내는 작은 몰비에서 가장 큰 경도값을 보였다. 온도의 경우도 치밀한 조직과 격자변형이 작은 고온증착시 가장 큰 경도값을 나타내었다.

3 - 2. 증착시간 및 총유량의 영향

Fig. 6은 증착시간 및 총유량에 따르는 증착량의 변화를 보여주고 있다. TiCl₄ 및 H₂분압 그리고 온도(0.049, 0.0475atm, 및 1000°C)를 일정하게 유지하고 시간과 총유량만을 각각 변화시켰다. 증착시간이 증가함에 따라 증착량은 직선적으로 증가하였으며, 이는 위의 조건하에서 TiN의 증착은 표면반응이 율속단계임을 보여주고 있다. 이는 Fig. 2와 3에서 이미 보았던 바와 같이 1050°C 이하에서는 표면반응이 율속함을 입증하여 주고 있다. 총유량의 증가에 따라 증량 증가율이 처음에는 증가하다가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 낮은 유량에서는 기관의 부식에 의하여 증량감소가 일어나나 유량이 증가할수록 TiN의 증착이 이루어져 증량은 증가하게 된다. 그러나 높은 유량, 즉 1200ml/min 이상에서는 증량은 증가하나 증가율은 감소하고 있다. 이와 같은 현상은 기상에서 TiN의 생성속도에 비하여 증착속도가 낮게 되는 결과에 기인되는 것으로 해석된다.

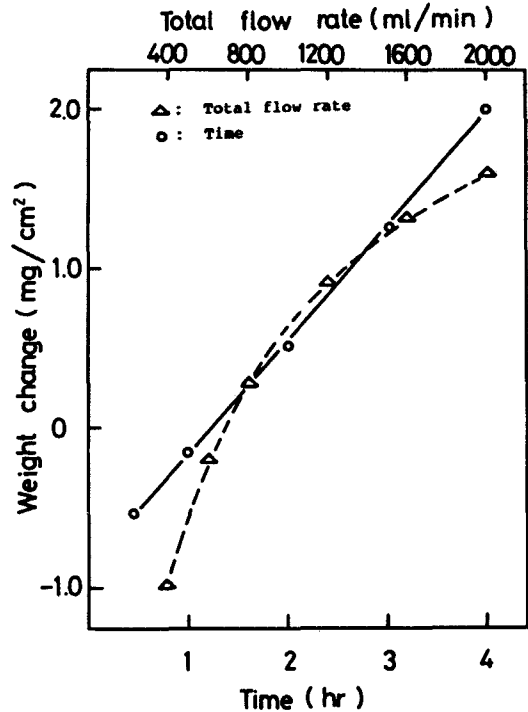


Fig. 6 Effect of the deposition time (temp.=1000°C, P_{TiCl₄}=0.049atm, P_{H₂}=0.475atm, total flow rate=600ml/min) and the total flow rate on the weight change.

Fig. 7은 증착시간에 따르는 경도, 우선방위, 격자상수 그리고 입자크기의 변화를 보여준다. 초기 2시간까지는 거의 우선방위를 보이지 않고 있으며 증착시간이 증가하면서 (200)면이 지배하는 우선방위를 나타내나 그 폭은 크지 않다. 증착시간이 증가함에 따라 격자상수는 감소하여 표준준말 시편의 격자상수(4.240Å)에 접근하고 있으며 이는 박막에 존재하는 strain양의 감소를 의미한다. 즉 시간이 길어짐에 따라 입자의 크기가 증가하여 격자 변형이 작아지고 조직이 치밀해지며 그에 따라 두께와 함께 경도가 증가한다. 격자상수가 표준준말 시편의 격자상수에 접근할수록 즉, 격자변형이 작을수록 높은 경도를 나타낸다고 보고⁹⁾된 바 있다.

총유량에 따르는 격자상수 및 입자크기 그리고 경도 및 우선방위의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 총유

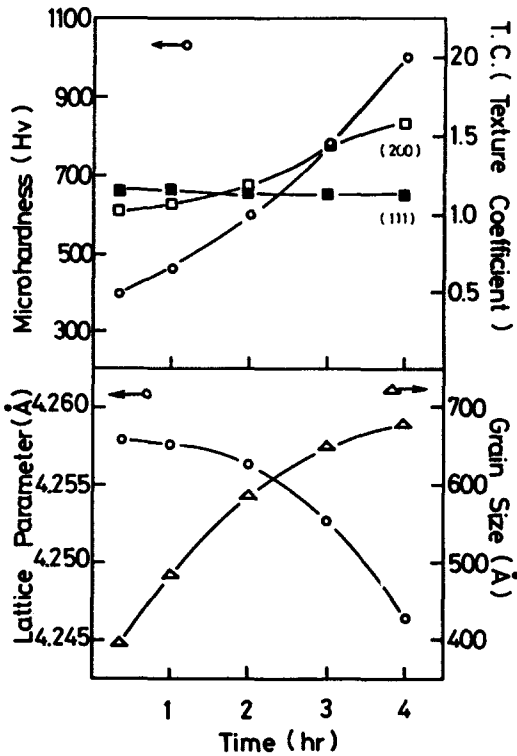


Fig. 7 Microhardness, T.C., lattice parameter, and grain size variation of the TiN films as a function of the deposition time. (temp.=1000°C, P_{TiCl₄} =0.049atm, P_{H₂} =0.4755atm, total flow rate = 600ml/min)

량이 400ml/min일때는 우선방위가 감지되지 않으나 유량이 증가함에 따라 (200) 우선방위로 증가하여 1200ml/min에서 최대의 (200) 우선방위를 나타냈으며, 그 이상에서는 다시 감소하고 있다. 이와 관련하여 격자상수 및 입자크기 그리고 경도도 1200ml/min을 중심으로 같은 변화를 보이고 있다. 즉 1200ml/min까지 총유량이 증가함에 따라 격자상수는 감소하여 경도와 입자크기가 증가한다. 그 이상의 유량에서는 격자상수가 증가하며 경도와 입자크기는 다시 감소한다. 경도, 격자상수 그리고 입자크기의 관계는 이미 언급한 입제이완 모델의 관계를 따르고 있다.

Fig. 9는 모든 증착조건들에 따르는 격자상수와 입자크기와의 실험치, 그리고 입제이완 모델의 계산치와의 관계를 보여준다. 모델 계산치는 입제이완 거리를 1Å으로 일정하게 가정하여 계산한 것이나

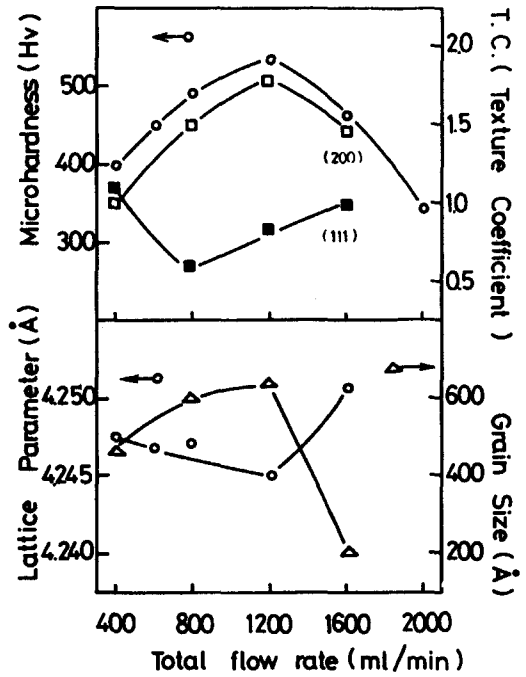


Fig. 8 Microhardness, T.C., lattice parameter, and grain size variation of the TiN films as a function of the total flow rate. (temp.=1000°C, P_{TiCl₄} =0.049atm, P_{H₂} =0.4755atm, time=1hr)

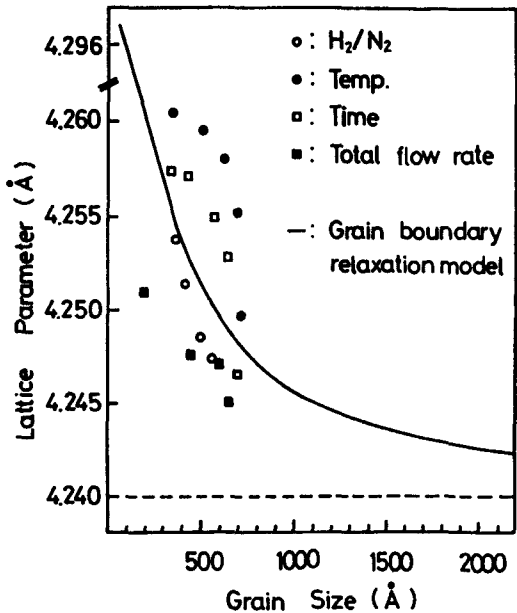


Fig. 9 Relationship between the lattice parameter and the grain size.

실제 각 조건별 증착된 구조에 따라 차이가 있을 것이므로 오차가 클 것으로 생각된다. 전반적으로 각 증착조건의 변화에 따르는 격자상수는 입계이완 모델의 경향을 따르고 있다. 반응 sputtering에 의해 제작된 TiN은 substoichiometry 및 hyperstoichiometry에서 4.240\AA 이하의 격자상수를 갖고 stoichiometry에서 4.250\AA 의 값을 갖는다고 보고된 바⁶⁾있으며 이는 분말시편에 비해 박막의 경우 더욱 경향이

커진다. Sundgren⁶⁾은 이를 입계나 전위밀도에 의한 내부응력에 의한 입계이완 모델로써 설명한 바 있다. 본 연구의 경우 고온 평형반응에 의한 증착이므로 TiN의 stoichiometry의 변화는 적을 것으로 사려되며 격자상수 변화의 주된 원인은 열응력 및 내부응력이 크게 작용한다고 보며 이 응력의 이완은 입계이완 모델의 관계를 따른다.

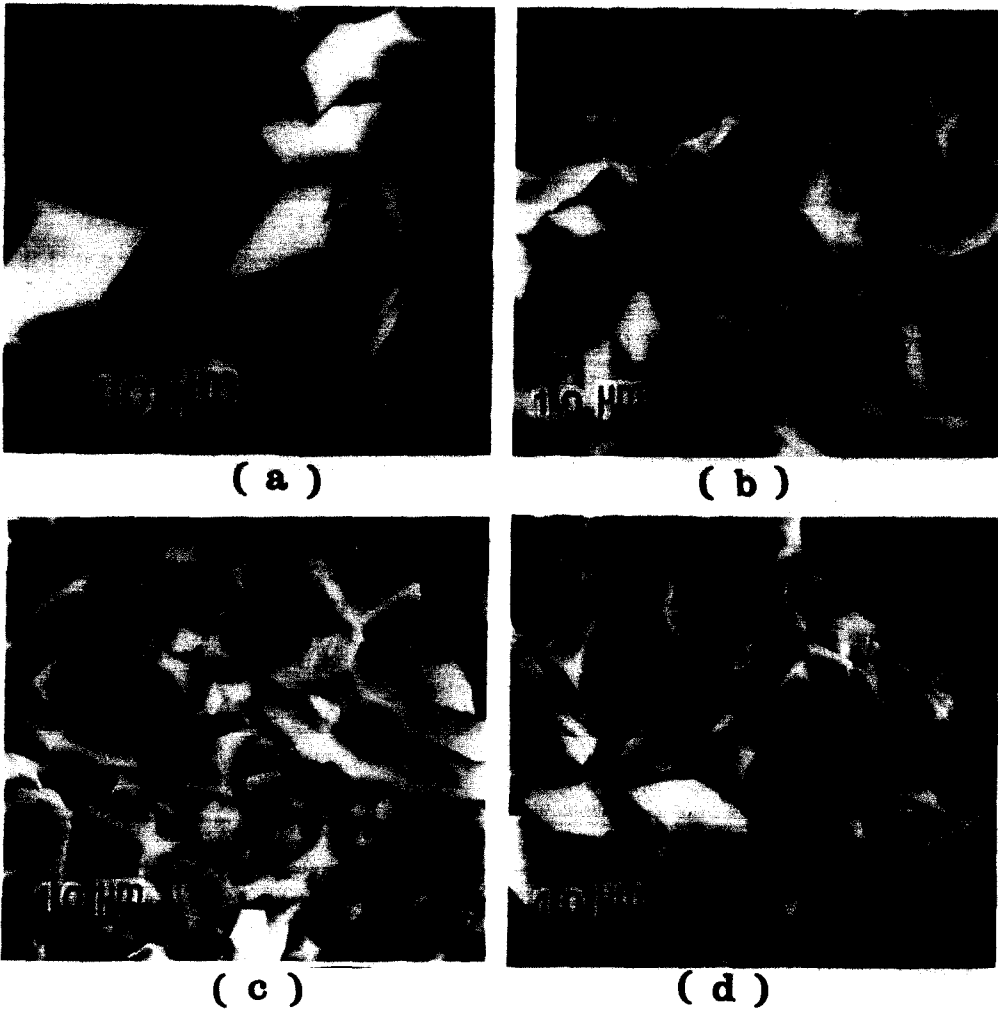


Photo. 4 Surface micrographs of the TiN films deposited on thg various substrates. (temp.= 1200°C , total flow rate= 1200ml/min , P_{TiCl_4} = 0.116atm , $\text{H}_2/\text{N}_2=1$, time= 2hrs)
a) electrolytic iron, b) 430, c) 304, d) 410 stainless steel

3-3. 최적 증착조건에서 기판재료의 영향

지금까지 언급한 증착조건들 중에서 최대의 경도값을 나타내는 조건들을 최적조건으로 선택하였다. 즉 온도는 1200°C, 총유량은 1200ml/min, 몰비(H₂/N₂)는 1, TiCl₄분압은 0.116atm, 그리고 증착시간은 2시간으로 하여 430, 304, 410 스테인리스강, 고순도 전해철 및 알루미늄을 기판재료로 선택하여 증착실험을 실시하였다. Table. 2에 증착을 전후하여 각 기판재료의 경도값과 중량의 변화를 나타내었다. 각 기판재료의 중량변화를 보면 알루미늄, 430, 304, 410 스테인리스강, 전해철의 순서로 감소하였다. 알루미늄은 염소가스에 거의 부식당하지 않기 때문에 중량의 증가는 순수하게 증착된 TiN양을 나타낸다. 염소가스에 대한 내식성은 430, 304, 410, 전해철의 순서로 양호하다는 것을 알 수 있다.

X-ray회절로부터 구한 우선 위는 모두 (200)면이 우세한(T.C=2.0) 방향성을 갖고 있고 격자상수는 4.244Å으로 표준분말의 격자상수(4.240Å)에 가깝게 나타나 격자변형이 적었으며 입자크기는 800Å으로 계산되었다. Photo. 4는 각 기판재료에 증착된 TiN의 표면조직을 나타내고 있다. 표면 조직은 기판재료에 크게 영향을 받지 않고 입방정 또는 다이아몬드 형태의 매우 치밀한 결정조직으로 성장하였다. 표면에 성장한 결정입자 크기가 다소 변화하였으며 경도는 1700~2400Hv값을 나타내었다. 비교적 높은 경도값을 나타내는 것은 격자변형이 작고 매우 치밀한 결정조직으로 성장하였기 때문으로 판단된다.

Table 2. Microhardness and weight change of the TiN films deposited on the various substrate at optimum conditions.

Substrate	Uncoated (Hv)	Coated (Hv)	Weight change (mg/cm ²)
Electrolytic Fe	140	1700	6.7
S. S. 430	160	1800	12.5
S. S. 304	240	2000	10.3
S. S. 410	320	2100	9.2
Alumina	1800	2400	15.2

4. 결 론

본 실험에서는 CVD법에 의한 TiN의 피복특성을 연구하였다. 피복조건 즉 온도, 반응가스의 유량및 혼합비율 그리고 기판의 종류등이 피막의 물리적, 기계적 성질에 미치는 영향을 분석, 검토하였다. 이로부터 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. 높은 온도와 낮은 H₂/N₂비에서 격자변형이 작고 치밀한 조직이 발달하여 높은 경도를 나타내었고 우선방위의 영향은 적었다. 표면반응이 지배적으로 율속하는 낮은 온도(950°C)와 높은 H₂/N₂비(>6)에서는 격자변형이 큰 침상조직이 발달되어 낮은 경도값을 나타내었다. 반응온도 1050°C를 경계로 그 이하에서는 표면반응 율속(79.5kcal/mole), 그 이상에서는 물질전달 율속(9.9kcal/mole)으로 증착기구가 바뀌었다.

2. 증착시간이 증가함에 따라, 또한 총유량 1200 ml/min까지는 두께가 증가하고 격자변형이 작은 치밀한 조직이 발달하여 경도가 증가하나 총유량 1200 ml/min이상에서는 다시 격자변형이 커지며 경도가 감소하였다. 모든 증착조건에 대하여 격자상수, 입자크기 및 조직의 치밀성에 대한 관계는 입제이완 모델로 설명할 수 있었다.

3. 기판의 온도 1100°C 이하, 높은 몰비 그리고 총유량 1200ml/min의 증착조건에서 (200) 우선방위의 발달이 지배적이다. 격자변형이 작은 치밀한 조직일때 (200)우선방위가 발달하였으며 (220)면은 모든 조건의 변화에 대해 거의 일정하였다.

5. 증착최적조건은 온도 1200°C, 총유량 1200ml/min, H₂/N₂몰비 1, TiCl₄분압 0.116atm 및 증착시간 2시간이었다. 최적조건에서 얻은 표면조직은 다이아몬드형의 매우 치밀한 조직으로 격자변형이 작고 높은 경도(1700~2400Hv) 값을 나타내었다. 기판재료의 경도는 피막의 경도에 큰 영향을 주지 않았다.

5. 참고문헌

1. T. Sadahiro : Trans. Jap. Inst. Metals 41 (1977) 542
2. A. Michalski and A. Sokolowska : Thin Solid Films, 129(1985) 249

3. W. D. Sproul : Thin Solid Films 126(1985) **257**
4. R. F. Bunshah, R. Nimmagadda, W. Dunford, B. A. Movchan, A. V. Demchishin, and N. A. Chursanov : Thin Solid Films, 54(1978) **85**
5. J. -E. Sundgren : Thin Solid Films, 128(1985) **21**
6. C. Ernsberger and J. Nickerson : J. Vac. Sci. Technol. A, 3(1985) **2303**
7. C. Ernsberger, J. Nickerson, T. Smith, A. E. Miller, and D. Banks : J. Vac. Sci. Technol. A 4(1986) **2784**
8. A. Armigliato and M. Finetti : J. Vac. Sci. Technol. A3(1985) **2237**
9. C. Y. Ting : J. Vac. Sci. Technol., 21(1982) **14**
10. S. Kanamori : Thin Solid Films, 136(1986) **195**
11. C. W. Lee, D. B. Lee, J. K. Kim, and J. S. Chun : J. Korean Inst. Metals , 18(1980) **389**
12. C. W. Lee, S. W. Nam, and J. S. Chun : J. Vac. Sci. Technol., 21(1982) **42**
13. M. S. Kim and J. S. Chun : Thin Solid Films, 107(1983) **129**
14. B. H. Hahn, Y. S. Song, and E. J. Yoon : J. Korean Inst. Metals, 22(1984) **515**
15. S. H. Chung, J. I. Choi, and H. Y. Yang : J. Korean Inst. Metals, 23(1985) **131**
16. B. H. Hahn and E. Y. Yoon : J. Korean Inst. Metals 23(1985) **443**
17. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Co., (1978) **102**
18. R. W. Hoffmann : Thin Solid Films, 34(1976) **185**
19. F. A. Doljack and R. W. Hoffmann : Thin Solid Films, 12(1972) **71**