

화학증착에 의한 TiN 박막의 제조 및 기계적 성질에 관한 연구

김시범 · 김광호* · 천성순

한국과학기술원 재료공학과

*부산대학교 무기재료 공학과

(1988년 9월 2일 접수)

Studies on Film Growth and Mechanical Properties of TiN by Chemical Vapor Deposition

Si-Bum Kim, Kwang-Ho Kim* and Seong-Soon Chun

KAIST, Dept. of Mat. Sci. & Engr.

*Pusan National University, Dept. of Inorganic Materials Engr.

(Received September 2, 1988)

요 약

TiCl₄, N₂, H₂의 기체혼합물을 이용하여 TiN박막을 공구강(SKH 9)에 화학증착시켰다. 증착온도 및 가스 입력비에 따른 증착속도, 미세구조 및 경도와 마모특성의 변화 그리고 이들의 상호관계에 대하여 연구하였다.

본 연구의 증착반응은 열활성화 반응으로서 약 27 Kcal/mole의 겔보기 활성화에너지를 갖으면서 증착온도에 따라 증착속도는 증가하였다. H₂/N₂입력비가 증가할수록 증착속도가 증가하다 입력비가 1.5 일때 최대를 나타내며 이후에 다시 감소하였다.

TiN 증착층의 기계적 성질들은 그 미세조직과 긴밀한 관계를 갖었으며 전반적으로 random orientation의 equiaxed 조직일 때가 우수한 기계적성질을 나타내었다.

ABSTRACT

Titanium Nitride (TiN) was deposited onto the SKH 9 tool steels by chemical vapor deposition (CVD) using a gaseous mixture of TiCl₄, N₂, and H₂. The effects of the deposition temperature and input gas composition on the deposition rate, microstructure, preferred orientation, microhardness and wear resistance of TiN deposits were studied.

The experimental results showed that the TiN deposition is thermally activated process with an apparent activation energy of about 27 Kcal/mole in the temperature range between 1200°K and 1400°K. As H₂/N₂ gas input ratio increased, the deposition rate increased, showed maximum at H₂/N₂ gas input ratio of 1.5 and then decreased.

Mechanical properties such as microhardness and wear resistance have close relation with the microstructure

and preferred orientation of TiN deposits. It is suggested that the equiaxed structure with random orientation increases the microhardness and wear resistance of TiN deposits.

I. 서론

TiN 화합물은 열역학적으로 매우 안정하고 조직이 치밀한 화합물이며 고온 경도가 크고 내부식성이 우수하여 보호피막으로서 우수한 성질을 나타낸다고 알려져 있다.¹⁾ 따라서 각종 공구강에 TiN의 피막처리기술 및 피막의 성질을 개선하여 공구의 수명을 향상시키려는 연구가 계속되어 왔는데, 종전에는 전기도금이나 물리증착에 의해 연구가 수행되다가 근래에 화학증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의한 TiN 피막의 증착 및 이의 물성연구가 활발히 진행되고 있다.^{2),3)}

화학증착법을 사용하면 피막의 물성으로서 중요한 모재와 증착피막간의 접착력이 우수하고,⁴⁾ 반응물이 기체이므로 복잡한 형상의 공구에도 균일한 증착이 가능하며, 대량생산이 가능하다는 등의 여러 장점이 있다. 그러나 현재까지 공구강등의 강재에 TiN을 화학증착시키는 연구에 대하여, 특히 증착층의 미세구조 변화 및 이와 관련된 기계적성질에 관한 연구는 충분히 되어있지 못하다. TiN 증착층의 미세구조 변화 및 이에 따른 기계적 성질은 증착 온도, 반응기체의 입력비등의 증착변수에 의해 영향받을 것이므로,⁵⁾ 본 연구에서는 강재공구의 재질로서 가장 많이 사용되고 있는 고속도공구강인 SKH9의 모재표면에 $TiCl_4-N_2-H_2$ 의 반응기체를 사용하여 TiN 증착을 시도하였으며 특히 증착변수중 증착온도 및 반응기체의 입력비에 따른 미세구조변화 및 이에 관련한 증착층의 기계적 성질에 대하여 연구하였다.

II. TiN 화학증착에 관한 열역학적 고찰

$TiCl_4, N_2, H_2$ 의 가스들로부터 TiN 생성을 위한 화학반응은 $TiCl_4 + \frac{1}{2} N_2 + 2 H_2 \rightarrow TiN + 4 HCl$ 의 반응 이외에도, 다성분계에서 흔히 나타나는 중간생성화합물에 의한 일련의 화학반응들을 생각할 수 있다. 따라서 TiN 증착을 가능케하는 일련의 화학반응식들을 정리하고, 이들 반응의 표준자유에너지변화(ΔG°)를 계산하여 봄으로써 어떤 반응이 쉽게 일어날 수 있는지를 알아보려 하였다. Fig.1에는 이들 반응의 표준자유에너지 변화값을 열역학 Table⁶⁾로부터 정리하여 나타내었다. Fig.1로부터

$TiCl_4$ 에 의한 TiN 증착반응의 표준자유에너지변화(ΔG°)가 가장 작음을 알 수 있으며, 따라서 반응을 위한 열역학적 구동력이 가장 큼을 알 수 있다.

또한 TiN 화학증착반응에 있어서 증착온도 및 반응기체 분압비의 변화에 따른 화합물들의 평형농도를 계산하여 TiN의 열역학적 증착수율이 최대가 되는 반응조건을 규명함으로써 실제 TiN 증착에서의 증착조건을 설정하고자 하였다. 따라서 증착온도 및 반응기체 분압의 변화에 따른 각 화합물들의 열역학적 평형농도를 다음과 같이 계산하였다.

$TiCl_4-N_2-H_2$ 를 사용하는 증착반응에서 존재가능한 일련의 화합물들은, 열역학 Table⁶⁾로부터 $H_2, N_2, NH_3, NH_4, NH_4Cl, Cl_2, TiCl, TiCl_2, TiCl_3, TiCl_4, HCl$ 의 기체상과 Ti, TiN, TiH_2 의 응축상들을 찾을 수 있다. 주어진 온도와 압력하에서 각 화합물의 평형농도는 전체계의 자유에너지가 최소로 되는 조건이므로 각 화합물사이의 mass balance를 맞추면서 전체계의 자유에너지가

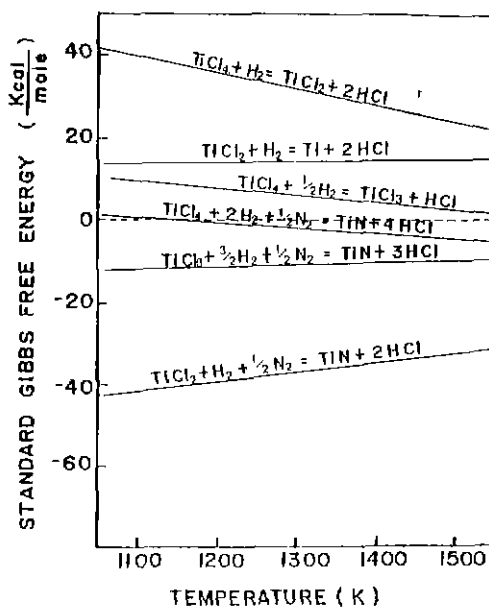


Fig.1. Variation of the standard gibbs free energy changes of the formation of titanium nitride as a function of temperature.

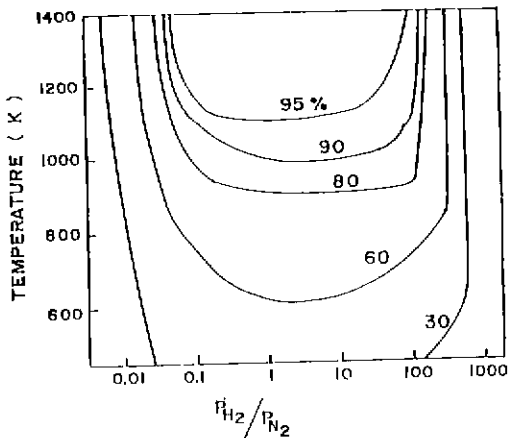


Fig. 2. Variation of the thermodynamic yield of TiN as a function of P_{H_2}/P_{N_2} and temperature in Ti-Cl-N-H system. (P_{TiCl_4} ; 5.33 torr, total pressure; 400 torr)

최소로 되는 조합을 computer⁷⁾로서 계산하였다. TiN 증착의 수율(yield)을 <생성되는 TiN mole 수/입력된 $TiCl_4$ 의 mole 수>로 정의 하였고 열역학 평형농도 계산 결과로부터 각 증착조건에서의 TiN 증착수율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 결과로부터 증착수율이 최대가 되는 증착조건의 영역은 대략 증착온도가 1200 K 이상이고 H_2/N_2 입력비는 0.5에서 10 사이임을 알 수 있었다.

III. 실험방법

III-1. 실험장치 및 증착방법

$TiCl_4$, N_2 , H_2 의 기체혼합물의 화학반응으로부터 TiN 증착을 하였다. Substrate로서 사용된 시편은 고속도강인 KS 규격 SKH 9 이었으며, 사용된 반응로는 ϕ 45 mm의 mullite tube로 만들어진 수평형 저항로이며 susceptor로서 graphite를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 증착장치의 모식도를 Fig. 3에 나타내었다.

실험에서 사용된 기체들은 고순도 H_2 (99.999%), 고순도 N_2 (99.99%)이며 $TiCl_4$ (특급시약)는 상온에서 액체이므로 52°C로 유지된 bubbler에서 H_2 가스로서 bubbling시켜 사용하였다.

본 연구에 있어서 $TiCl_4$ 분압은 5.33 Torr(20 cc/min), system pressure는 400 Torr로 고정하여 전체 증착 실험 범위를 줄였으며, 주로 증착온도(1243 K~1373 K)와 H_2/N_2

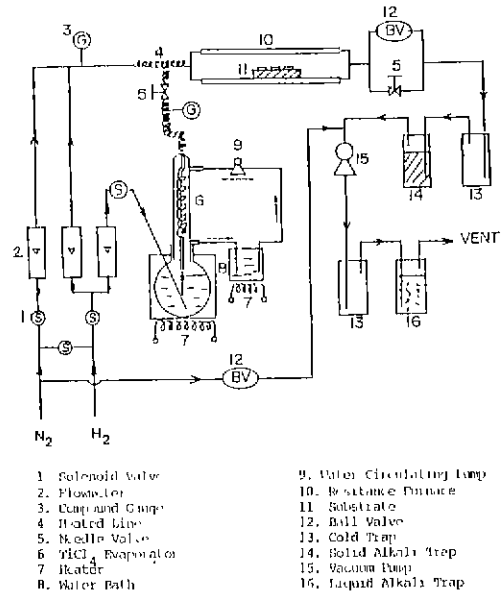


Fig. 3. Schematic diagram of TiN deposition system.

N_2 입력비 (0.5-4)를 변화시키면서 증착실험을 수행하였다.

증착방법은 시편을 반응관에 장입후 N_2 가스로 충분히 purging한 후 진공상태에서 800°C까지 가열하고 H_2 가스를 주입하여 환원성 분위기를 만들어 증착온도까지 가열하였다. $TiCl_4$ 유입과 함께 증착이 시작되며 증착이 끝나면 H_2 가스로 잔류기체들을 purging시킨 후 300°C까지 냉각하여 시편을 취출하였다.

III-2. 증착층의 두께 및 물성측정

TiN 증착층의 두께는 증착전후의 무게증가를 화학천칭(Mettler사, Model no. 154)으로 10^{-6} g까지 정확히 측정하여 substrate 표면적으로 나누어 구하였으며 주사전자현미경으로 관찰하여 두께를 비교보정하였다. 증착층의 표면형상과 파단면은 주사전자현미경(ETEC사, Autoscan 250)으로 관찰하였다.

TiN 증착층의 확인과 우선 성장방위를 조사하기 위해 X-ray diffractometer (Rigaku사, Cu target에 Ni filter 사용)로서 회절실험을 하였으며 아래의 Texture Coefficient 값⁸⁾을 계산하여 응용하였다.

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

(T.C.)_i ; i 번째 결정면의 texture coefficient
 n ; reflection number
 I₀ ; standard intensity (ASTM data)
 I ; observed intensity

증착층의 미소경도값 측정을 위해 Vickers 미소경도계 (Wilson 사)를 사용하였다. 이때 load는 25 g으로 하였고 시편당 6~10회 측정하여 평균값을 택하였다.

증착층의 내마모성의 정도를 측정하기 위해 Friction & Wear Testing Machine (Dow Corning 사, Model LFW-1)을 사용하였으며, test ring은 KS 규격 STB 4를 사용하였다. (기타 마모시험조건 : load, 90 lbf ; sliding speed, 1.22 cm/sec ; test time, 15 min.)

IV. 실험결과 및 고찰

IV-1. 증착시간이 TiN 화학증착 및 증착층의 기계적 성질에 미치는 영향

Fig. 4에 증착시간에 따른 TiN 증착층의 두께변화를 나

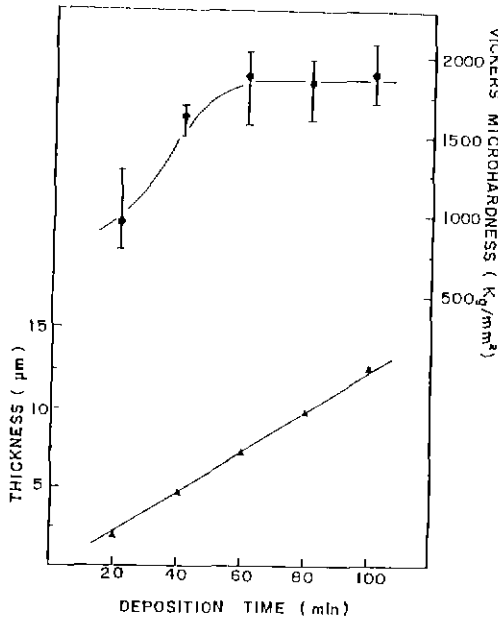


Fig. 4. Variation of TiN deposit thickness and vickers microhardness as a function of deposition time.

(deposition temperature ; 1273 K, total flow rate ; 1500 cc/min., P_{TiCl₄} ; 5.33 torr, H₂/N₂ input ratio ; 1.5, total pressure ; 400 torr)

타내었다. Fig. 4의 결과로부터 증착층의 두께는 증착시간의 증가에 따라 직선적으로 증가됨을 알 수 있다.

이런 결과는 TiN 화학증착의 속도가 일정하여, 증착이 정상상태에서 이루어짐을 알 수 있다. 또한 Fig. 4에 증착층의 두께변화와 함께 증착층의 미소경도값 변화를 나타내었다. 증착층의 두께가 증가함에 따라 미소경도값이 증가하다 약 7 μm의 두께이상에서는 거의 일정함을 볼 수 있다. 이것은 박막의 미소경도 측정에 있어서 박막의 두께가 어느 임계치 이상되어야 substrate의 효과가 배제되어 실제 박막의 미소경도를 구할 수 있다는 연구보고^{9),10)}로부터 설명될 수 있다. 따라서 이후의 미소경도 측정실험에 있어서 증착층의 두께가 약 7 μm 이상되도록 조절하여 경도측정을 하였다.

IV-2. 증착온도가 TiN 화학증착 및 증착층의 기계적 성질에 미치는 영향

IV-2-1. 증착온도가 TiN 증착속도에 미치는 영향

TiCl₄분압이 5.33 torr, H₂/N₂의 입력비가 1.5, 총유량

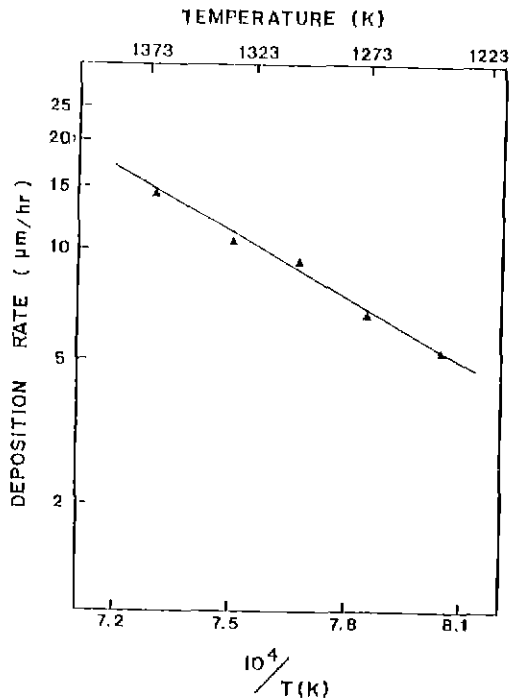


Fig. 5. Variation of the deposition rate as a function of deposition temperature.

(total flow rate ; 1500 cc/min., P_{TiCl₄} ; 5.33 torr, H₂/N₂ input ratio ; 1.5, total pressure ; 400 torr)

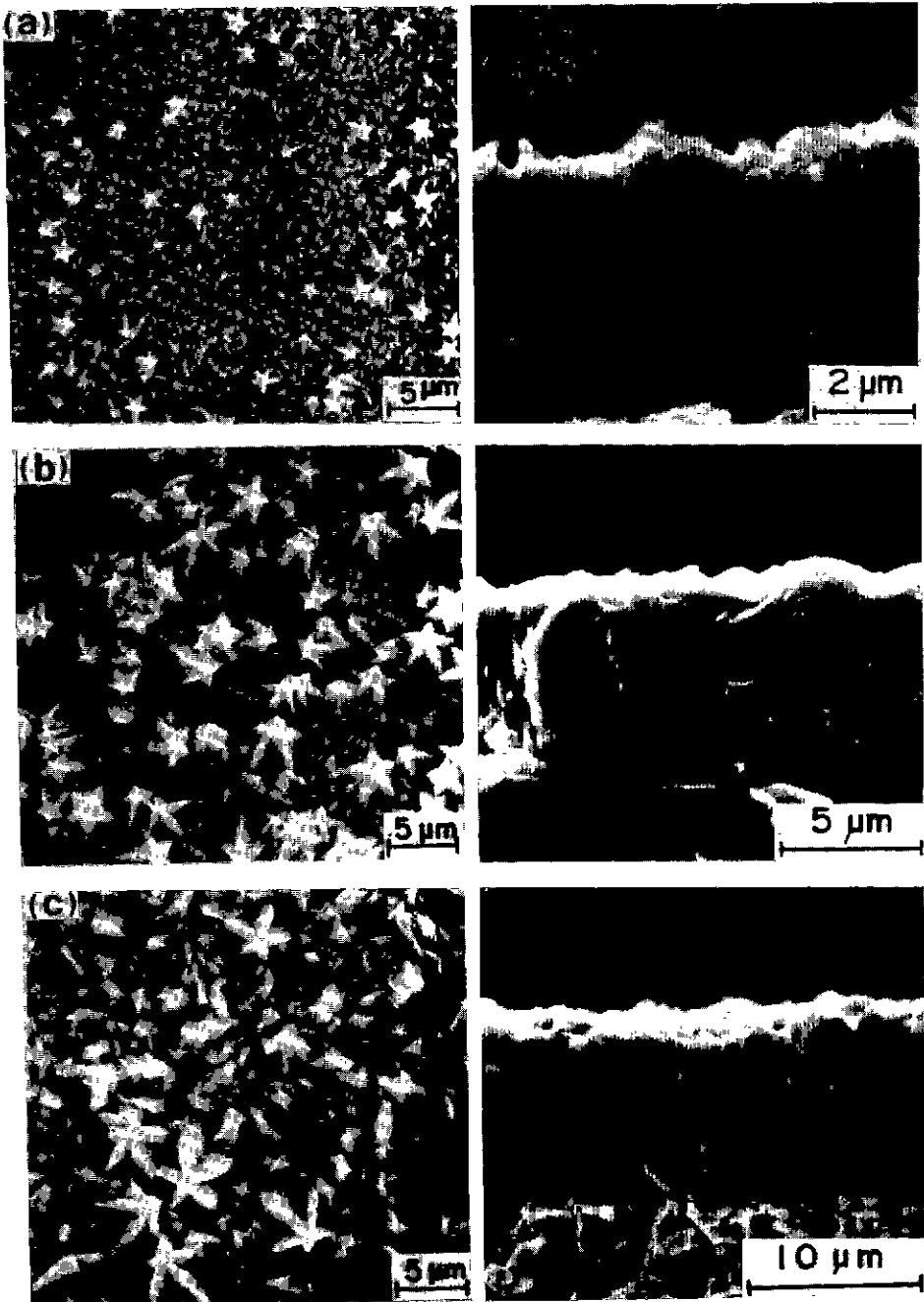


Fig. 6. Typical scanning electron micrographs of the surface morphologies and fractured surfaces of TiN at different deposition temperature.

(gas flow rate, 1500 cc/min ; system pressure, 400 torr ; P_{TiCl_4} = 5.33 torr, H_2/N_2 input ratio, 1.5 ; deposition temperature (a) 1243 K, (b) 1273 K, (c) 1333 K)

이 1500 cc/min의 상태에서 증착온도를 1243 K에서 1373 K까지 변화시켰을때 증착속도의 변화를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5에서 증착속도는 강한 증착온도 의존성을 나타내고 있으며, 증착온도에 대한 증착속도의 Arrhenius plot 으로부터 본 증착반응의 apparent activation energy는 약 27 Kcal/mole로 계산되었다. 이러한 증착속도의 온도 의존성에 대해서, 일반적으로 화학증착에서의 활성화에너지가 1~10 Kcal/mole 일 경우 증착반응이 물질전달에 의해 지배받고 10~50 Kcal/mole 일 경우는 표면반응에 의해 지배된다고 보고되므로¹³⁾ 본 연구의 TiN 증착반응은 표면반응에 의해 지배된다고 볼 수 있다.

IV-2-2. 증착온도가 증착층의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 영향

Fig.6 증착온도의 변화에 따른 TiN 증착층의 표면형상 및 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. Fig.6에서 증착온도가 증가할수록 결정립이 조대하여짐을 볼 수 있는데, 이는 증착온도가 증가할수록 표면에 흡착되는 반응기체의 표면확산속도가 증가하고 성장속도가 증가하기 때문이라고 생각된다. 또한 Fig.6에 제시된 증착층의 파단면 관찰로부터 증착온도가 1243 K에서는 증착층이 columnar 구조로 성장했음을 볼 수 있었고 1273 K에서는 equiaxed 구조, 1333 K에서는 초기성장에서는 equiaxed 구조이다가 점차 columnar 구조로 성장함

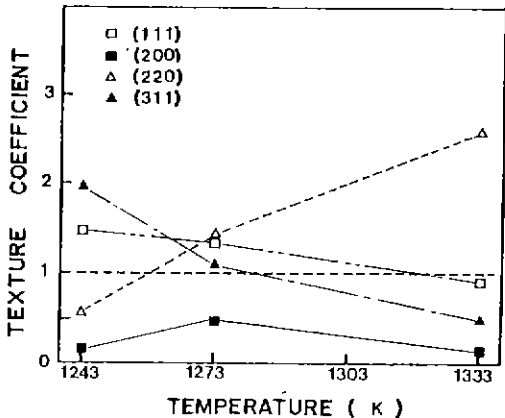


Fig.7. Variation of texture coefficients of (111), (200), (220), and (311) planes as a function of deposition temperature. (total flow rate ; 1500 cc/min, P_{TiCl_4} ; 5.33 torr, H_2/N_2 input ratio , 1.5, total pressure , 400 torr)

을 알 수 있었다. 한편 이러한 파단면 조직관찰과 관련하여, 증착층에 대한 X-선 회절실험을 하였으며 전술한 바 있는 Texture coefficient 값을 계산하여 Fig.7에 나타내었다. Fig.7에서부터 증착온도가 1243 K 일 경우 (311) 결정면의 약한 우선방위를 보이며 T.C. 값들이 1로부터의 편차가 크므로 columnar 조직과 유관하다고 생각되며, 증착온도가 1273 K 경우는 T.C. 값들이 1로부터의 편차가 작으므로 random orientation의 equiaxed 조직, 증착온도가 1333 K 일 경우는 T.C. 값들의 편차가 크므로 (220) 결정면의 우선방위를 갖는 columnar 조직이라고 판단된다.

Fig.8에는 증착온도에 따른 TiN 증착층의 미소경도 변화를 나타내었다. Fig.8로부터 TiN 증착층의 미소경도는 증착온도가 1243 K에서 1273 K로 높아질때 증가하여 약 1820 kg/mm²의 최대값을 나타내고, 증착온도가 계속 높아짐에 따라 미소경도는 감소함을 보인다. Fig.8 결과를 증착층의 미세조직과 관련하여 볼때 Fig.6 및 Fig.7의 결

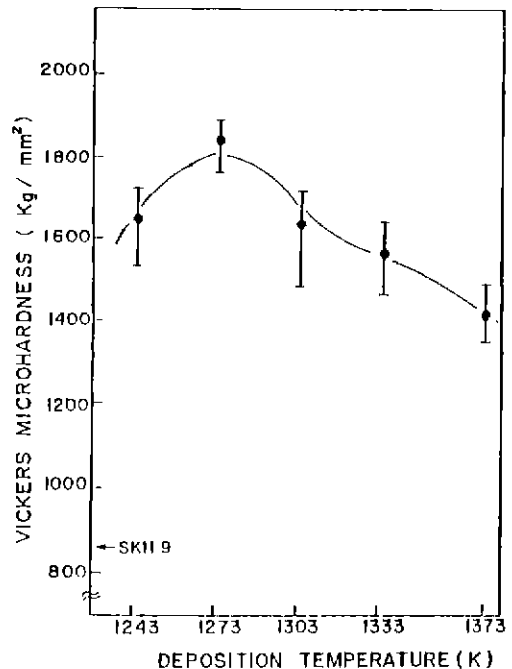


Fig.8. Variation of vickers microhardness of TiN as a function of deposition temperature. (total flow rate ; 1500 cc/min, P_{TiCl_4} ; 5.33 torr, H_2/N_2 input ratio ; 1.5, total pressure ; 400 torr)

과로부터 알 수 있었던, 증착온도가 증가함에 따라 TiN 증착층의 조직이 columnar에서 random orientation의 equiaxed 조직 그리고 다시 columnar 조직으로 변화되는 것과 관계가 있다고 사료된다.

한편 Fig. 9 에는 증착온도에 따른 TiN 증착층의 마모특성변화를 나타내었다. Fig. 9 에서 부터 증착온도가 1273 K 부근에서 마모량이 최소가 됨을 볼 수 있고 전체적인 마모특성결과는 Fig. 8 의 경도특성과 유관한 양상을 보여주고 있다. 이에 대한 설명도 전술한 미세조직과의 관계로부터 설명할 수 있다.

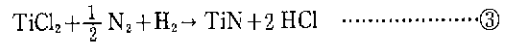
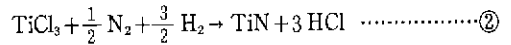
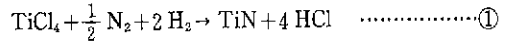
IV-3. H₂/N₂입력비가 TiN 화학증착 및 증착층의 기계적 성질에 미치는 영향

IV-3-1. H₂/N₂ 입력비가 TiN 증착속도에 미치는 영향

IV-2 절의 결과로부터 TiN 증착층의 기계적성질이 우수하였던 1273 K 의 증착온도에서, H₂/N₂입력비의 변화에 따른 TiN 증착속도변화를 Fig. 10 에 나타내었다. Fig. 10 에서부터 H₂/N₂입력비가 증가함에 따라 TiN 증착속도는 증가하다가 입력비가 1.5 근처에서 최대를 보인후 다시 감소하고 있다. 이러한 H₂/N₂입력비에 따른 증착속

도 변화의 경향은 T. Sadahiro⁽²⁾ 등의 연구결과와 일치하고 있으며, 다음과 같이 설명할 수 있다.

반응기체인 TiCl₄, N₂, H₂가 화학반응을 통하여 TiN 을 형성할때, TiCl₄가 직접 반응에 참가하는 경우 (식①) 와 TiCl₄가 먼저 H₂에 의해 환원되어 TiCl₃나 TiCl₂의 중간생성 화합물을 만든 후 이런 중간생성화합물이 반응에 참가하는 경우(식②, 식③)를 고려할 수 있다.



위 3 가지 반응식 중에서 식③이 TiN 증착을 위한 반응중 가장 구동력이 큰 반응임을 Fig. 1 의 열역학적 고찰로부터 알 수 있으며, 가장 간단한 Ti 화합물에 의한 반응이므로 속도론적으로도 빠른 반응임을 예측할 수 있다.

또한 T. Sadahiro 의 연구결과도 식③의 반응이 TiN 증착반응에 가장 크게 영향 미친다고 실험적으로 보고하였다. 따라서 식③이 TiN 증착의 지배적인 반응으로 본다면, H₂/N₂입력비가 증가할 때 수소분압이 증가하여 TiCl₂가 많이 생성되므로 증착속도가 증가하며, H₂/N₂입력비가 더욱 증가하면 TiCl₂의 생성량은 더욱 증가할지라도 TiN 형성에 필수적인 N₂의 분압이 상대적으로 감소하

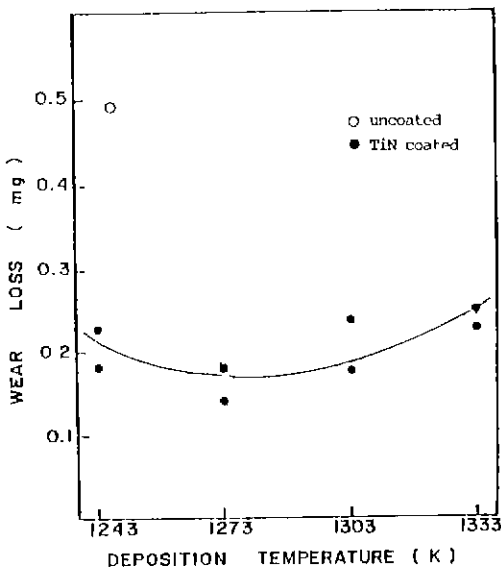


Fig. 9. Variation of wear loss as a function of deposition temperature.

(total flow rate ; 1500 cc/min, P_{TiCl₄} ; 5.33 torr, H₂/N₂ input ratio . 1.5, total pressure ; 400 torr)

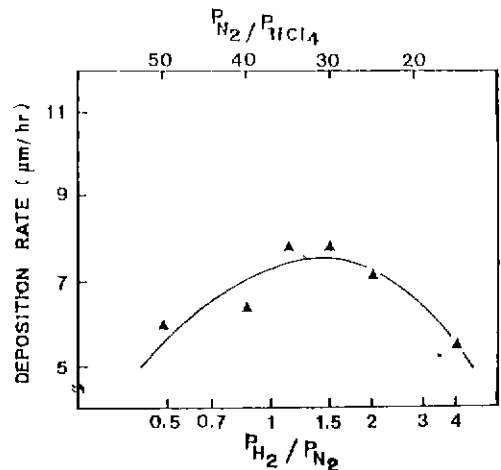


Fig. 10. Variation of TiN deposition rate as a function of H₂/N₂ input ratio.

(deposition temperature ; 1273 K, total flow rate ; 1500 cc/min., P_{TiCl₄} ; 5.33 torr, total pressure ; 400 torr)

므로 증착속도는 감소하게 된다고 설명할 수 있다.

IV-3-2. H_2/N_2 입력비가 증착층의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 영향

Fig. 11 에는 H_2/N_2 입력비에 따른 TiN 증착층의 표면형상을 나타내었다. Fig. 11로부터 H_2/N_2 입력비가 0.5에



Fig. 11. Typical scanning electron micrographs of the surface morphologies of TiN at different H_2/N_2 input ratio, (gas flow rate, 1500 cc/min ; system pressure, 400 Torr ; P_{TiCl_4} = 5.33 torr, deposition temperature, 1273 K ; H_2/N_2 input ratio (a) 0.5, (b) 1.5, (c) 4)

서 1.5로 증가함에 따라 증착층의 결정립크기가 다소 커지고 있으며 H_2/N_2 입력비가 4일때는 표면형상이 granular 형상으로 변화됨을 볼 수 있다. 한편 H_2/N_2 입력비에 따라 각 증착층에 대한 X-선회절실험을 하여 T.C. 값을 계산하였으며 이들의 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12로부터 H_2/N_2 의 입력비가 1.5에서 가장 random orientation의 증착층을 보이고 있다.

Fig. 13에 H_2/N_2 입력비의 변화에 따른 TiN 증착층의 미소경도값을 나타내었다. H_2/N_2 입력비가 증가함에 따라 미소경도는 증가하다 입력비가 1.5에서 최대치를 보인후 감소하고 있다.

한편 Fig. 14에는 H_2/N_2 입력비에 따른 증착층의 마모 특성변화를 나타내고 있다. 증착층의 마모량은 H_2/N_2 입력비가 1.5~2 근처에서 최소를 보이고 있다. Fig. 13 및 Fig. 14의 결과로부터 TiN 증착층에 대한 두 기계적 성질이 H_2/N_2 입력비가 1.5 근처에서 가장 우수하였는데 이 이유를 증착층의 미세조직과 관련하여 보면 Fig. 11 및 Fig. 12의 결과에서 H_2/N_2 입력비가 1.5일때 가장 random orientation의 equiaxed 조직을 보이기 때문이라고 사료된다. 그러나 TiN 증착층의 기계적성질을 설명하기 위한 또다른 설명으로서 H_2/N_2 입력비에 따른 TiN의

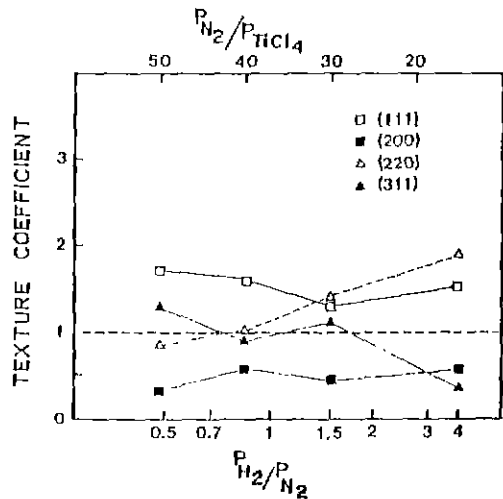


Fig. 12. Variation of texture coefficients of (111), (200), (220), and (311) planes as a function of H_2/N_2 input ratio. (total flow rate ; 1500 cc/min, P_{TiCl_4} ; 5.33 torr, total pressure ; 400 torr ; deposition temperature ; 1273 K)

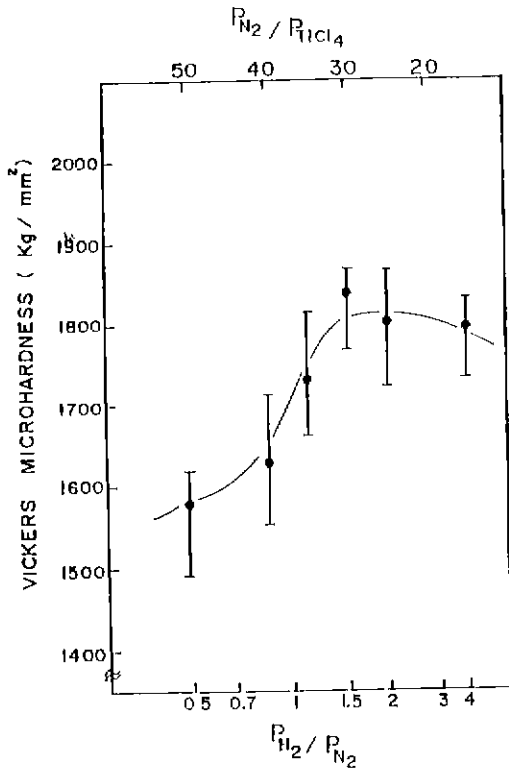


Fig. 13. Variation of vickers microhardness of TiN as a function of H_2/N_2 input ratio. (total flow rate ; 1500 cc/min, P_{TiCl_4} ; 5.33 torr, total pressure ; 400 torr ; deposition temperature ; 1273 K)

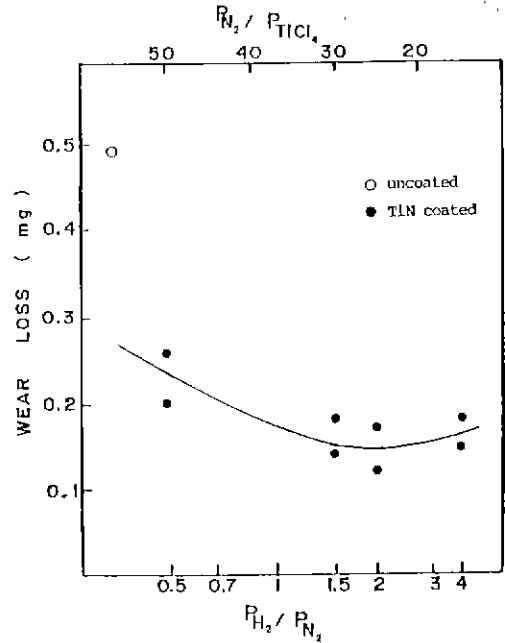


Fig. 14. Variation of wear loss as a function of H_2/N_2 input ratio. (total flow rate, 1500 cc/min, P_{TiCl_4} ; 5.33 torr, total pressure ; 400 torr ; deposition temperature ; 1273 K)

stoichiometry 를 고려해 볼 필요가 있다.

왜냐하면 TiN 화합물은 $TiN_{1.0}$ 의 stoichiometry에서 경도가 최대가 되며, TiN 조성의 변화에 따라 경도의 변화가 있기 때문이다.¹³⁾ 그런데 T. Sadahiro¹²⁾의 연구에 의하면 $N_2/TiCl_4$ 입력비가 30 근처에서 stoichiometric TiN 화합물을 이룬다고 하였다. 본 실험에서 H_2/N_2 입력비가 1.5 일때의 실험조건을 환산하여 보면 $N_2/TiCl_4$ 의 비가 30인 경우이다. 따라서 Fig. 13 및 Fig. 14에서의 기계적 성질들이 H_2/N_2 입력비가 1.5에서 가장 우수한 이유로서 TiN의 stoichiometry와도 관련이 있다고 사료된다. 그러나 본 연구에서는 TiN의 양론분석은 하지 못하였으므로 추후의 연구에서 이에 대한 분석이 요구된다.

V. 결론

$TiCl_4$, N_2 , H_2 기체혼합물로부터 TiN 박막을 공구강 (SKH 9)에 화학증착시켰으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 연구에서의 TiN 화학증착은 열활성화 반응이었으며, 증착속도는 증착온도의 증가에 따라 약 27 Kcal/mole의 결보기 활성화에너지를 가지면서 증가하였다.
2. 증착온도의 변화에 따라 증착층의 미세구조가 random orientation의 equiaxed 조직일때 우수한 기계적 성질을 보였으며, 우선 방위를 갖는 columnar 조직일때는 기계적 성질이 감소하였다. 본 연구에서는 1273 K의 온도에서 가장 우수한 기계적성질을 나타내었다.
3. 본 연구에서 H_2/N_2 입력비가 증가함에 따라 증착속도는 증가하다, H_2/N_2 입력비가 1.5 부근에서 최대증착속도를 보인 후 감소하였으며, H_2/N_2 입력비가 1.5 일때 기계적 성질이 가장 우수하였다.
4. 증착온도와 H_2/N_2 입력비에 따른 TiN 증착층의 미세조직 및 기계적 성질들의 관계를 종합해볼때 증착층의 미세조직이 random orientation을 보이는 equiaxed 조직

일때 기계적 성질들은 우수하였다.

REFERENCES

1. R. L. Hatschek, "Coatings : Revolution in HSS Tools", Am. Machinist, Special Rep. 752, March, 129-144, (1983).
2. S. R. Kurtz and R. G. Gordon, "Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride at Low Temperature", *Thin Solid Films*, **140**, 277-290 (1986).
3. M. R. Hilton, G. J. Vandentop, M. Salmeron and G. A. Somorjai, "TiN Coatings on M 2 Steel Produced by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition", *Thin Solid Films*, **154**, 377-386 (1987).
4. P. A. Steinmann and H. E. Hintermann, "Adhesion of TiC and Ti(C, N) Coatings on Steel, ", *J. Vac. Sci. & Technol.* **A3**(6), 2394-2400 (1985).
5. Moo Sung Kim and John S. Chun, "Effects of the experimental conditions of chemical Vapor Deposition of a TiC/TiN double layer coating", *Thin Solid Films*, **107**, 129-139 (1983).
6. D. R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Table", 2nd ed. NSRDS, U.S. (1971).
7. W. B. White, S. M. Johnson and G. B. Dantzig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures", *J. Chem. Phys.*, **28**(5), 751-755 (1958).
8. C. Barret and T. B. Massalski, "Structure of Metals", pp. 204, Pergamon Press, Oxford, (1980).
9. P. J. Burnett and D. S. Rickerby, "The Mechanical Properties of Wear-Resistant Coatings I : Modelling of Hardness Behaviour", *Thin Solid Films*, **148**, 41-50 (1987).
10. E. Hummer and A. J. Perry, "Adhesion and Hardness of ion-plated TiC and TiN coatings", *Thin Solid Films*, **101**, 243-251 (1983).
11. D. W. Shaw, "Crystal Growth", Chap.1, Plenum Press, London (1974).
12. T. Sadahiro, T. Cho and S. Yamaya, "Chemical Vapour Deposition of Titanium Nitride on Cemented Corbide ", 일본금속학회지, **41**, 542-545 (1977).
13. J.-E. Sundgren, B.-W. Johansson, S.-E. Karlsson 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).