

플라즈마 화학증착법, 이온 플레이팅법 및 반응성 스퍼터링법에 의해 증착된 TiN 박막의 특성 비교 연구

인처범 · 정병진* · 이원종 · 천성순
한국과학기술원 전자재료공학과
*한국종합기계주식회사 부설연구소
(1994년 3월 10일 접수)

A Comparative Study on the Characteristics of TiN Films Deposited by Plasma-Assisted CVD, Ion Plating and Reactive Sputtering

Chi-Bum In, Byung-Jin Jung*, Won-Jong Lee and Soung-Soon Chun

Department of Electronic Materials Engineering, KAIST

*R&D Center, Korea Machinery Company

(Received March 10, 1994)

요 약

고속도 공구강 위에 플라즈마 화학증착법, 이온 플레이팅 그리고 반응성 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 TiN 박막을 증착시켰다. 이들 세 가지 증착법에 의해 증착된 TiN 박막의 특성을 비교하였다. PACVD-TiN의 우선방위면은 (200)이었고, CAIP-TiN과 RMS-TiN에서는 (111)이었다. PACVD-TiN은 dome 표면과 미세결정립을 가진 미세구조를 보였다. CAIP-TiN은 치밀한 미세구조와 ill-defined 계면으로 가장 우수한 미소경도와 접착력을 가졌다. 그러나 arc에 의해 생성된 Ti droplet로 인해 가장 큰 표면거칠기를 보였다. RMS-TiN은 큰 기공을 가진 미세구조로 가장 나쁜 미소경도와 접착력을 가졌다.

ABSTRACT

TiN films were deposited on high speed steels by plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD), cathode arc ion plating (CAIP) and reactive magnetron sputtering (RMS). The properties of the films deposited by the three different methods were compared. The preferred oriented plane of PACVD-TiN is (200) and those of CAIP-TiN and RMS-TiN are (111). PACVD-TiN shows a dome surface and a microstructure having small grains. CAIP-TiN shows the highest microhardness and the best adhesion strength of the three because it has a dense microstructure and an ill-defined interface. But it shows the greatest surface roughness due to the Ti droplet created by the arc. RMS-TiN shows a microstructure having large voids so that its properties in microhardness and adhesion are the worst of the three.

1. 서 론

최근 TiN이 코팅된 공구들이 상업적으로 많이 생산되고 있다. 이온 플레이팅¹⁻³⁾, 반응성 스퍼터링⁴⁻⁶⁾과 같은 물리증착법(physical vapor deposition, PVD)은 복잡한 형상의 모재에 균일하게 박막을 증착시키기 어려운 단점이 있긴하나 저온에서 좋은 내마모성과 내부식성을

갖는 박막을 얻을 수 있으므로 지금까지도 꾸준히 연구 개발이 이루어지고 있다. 또한 1980년대부터 glow discharge를 이용하여 저온 증착이 가능하도록 한 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD)인 플라즈마 화학증착법(plasma assisted chemical vapor deposition, PACVD)이 크게 각광을 받아 오고 있는데, 특히 TiCl₄/N₂/H₂^{7,8)}, TiCl₄/N₂/H₂/Ar^{9,10)}, TiCl₄/NH₃/H₂¹¹⁾ 그리고 TiCl₄

$/\text{NH}_3^{12)}$ 의 입력 기체제를 이용하여 공구강 위의 TiN 박막이 많이 연구되었다. 공구강 모재에 TiN 박막을 증착시킬 경우, 증착온도가 모재의 연화온도(약 600°C)보다 낮아야 하므로 이에 적합한 증착방법은 PVD법과 PACVD법이다. 지금까지 PVD-TiN간의 비교연구 및 PVD-TiN과 thermal CVD-TiN의 비교연구는 소수의 연구자¹³⁻¹⁵⁾들에 의해 보고되었으나, PVD-TiN과 PACVD-TiN의 비교연구는 보고된 바 없다.

본 연구는 cathode arc ion plating(CAIP) 및 reactive magnetron sputtering(RMS)의 PVD법들과 PACVD법에 의해 증착된 TiN 박막의 증착 특성을 비교 연구하였다. PACVD-TiN은 본 실험실에서 얻은 적정 증착조건에서 얻었고, CAIP-TiN은 범진(주)에서 실제로 제품에 적용하고 있는 적정 증착조건에서 얻었으며, 또한 RMS-TiN은 기계연구소(KIMM)에서 사용하고 있는 조건에서 얻었다.

2. 실험방법

TiN 증착을 위한 모재로서는 Rockwell 경도값이 63 ± 1 HRC인 $12 \times 18 \times 3 \text{ mm}^3$ 의 관형 SKH 9(AISI M2) 고속도 공구강을 사용하였다. 모재는 $1 \mu\text{m}$ diamond paste까지 연마하고, 아세톤과 에틸알코올에서 초음파 세척 후 증착로에 장입하였다. 이때 roughness tester(Talysurf-6 model)로 측정된 모재의 표면거칠기 R_a 는 $0.012 \mu\text{m}$ 이었다. PACVD는 TiCl_4 (운반기체는 Ar)/ $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 의 기체제를 이용했으며, 증착온도는 550°C 로 증착압력은 3 torr로 하였다. 자세한 플라즈마 화학증착의 과정은 다른 논문에서 상세히 설명되어 있다^{10,16,17)}. CAIP의 증착온도는 450°C , 증착압력은 5.4×10^{-3} torr 그리고 모재의 bias는 -250 V 이었다. RMS는 증착온도는 80°C , 증착압력은 6×10^{-3}

torr 그리고 모재에는 bias를 걸지 않았다. PVD-TiN을 증착시키기에 앞서 Ar 분위기에서 10분간 플라즈마 전처리를 하였다. Table 1에 이들 세 가지 증착방법의 증착조건을 나타내었다.

박막의 증착 속도는 반응에 참여하는 원자의 수, 증착하고자 하는 부위의 온도, 활성화 에너지의 공급정도에 따라 영향을 받으므로 증착 방법에 따라 큰 차이를 갖게 된다. 증착속도는 TiN 박막이 증착된 시편을 액체 질소 중에서 절단하여 단면을 SEM을 이용하여 측정하였다. 증착속도는 PACVD-TiN의 경우 15 nm/min, CAIP-TiN의 경우 26 nm/min 그리고 RMS -TiN의 경우 88 nm/min이었다. 증착층의 표면 및 단면형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 증착층의 미세구조는 200 kV에서 작동되는 투과전자 현미경(TEM, JEOL JEM-2000 EX)을 이용하여 분석하였다. TEM 시편준비는 $50 \mu\text{m}$ 두께까지 연마한 후 직경 3 mm의 disc로 편칭하였다. 그리고 이온 milling을 하였다. 이때 아르곤 빔을 5 kV, 0.2 mA로 시편의 모재쪽으로 30° 의 각도로 쪼여주었다. 이온 milling 끝부분에 전자 투과면적을 넓히기 위해 thinning angle을 10° 로 줄여 주었다.

증착층의 상분석 및 우선방위를 알아보기 위해 X-ray 회절분석기를 이용하였다. 이때 tube voltage와 tube current는 각각 30 kV와 40 mA로 고정하였다. 얻어진 영역 2θ 는 $30 \sim 80^\circ$ 로 TiN의 (111), (200), (220), (311) 및 (222) peak를 관찰하였는데, 주사속도는 $4^\circ/\text{min}$ 이었다. 증착층의 우선방위는 다음의 texture coefficient(TC)식을 이용하여 구하였다.

$$TC = \frac{I_{hkl}/I_{0,hkl}}{\left(\frac{1}{n}\right)\sum I_{hkl}/I_{0,hkl}}$$

Table 1. Deposition Conditions of TiN Films by Different Deposition Methods

	PACVD	CAIP	RMS
Deposition Temperature ($^\circ\text{C}$)	550	450	80
System Pressure (torr)	3	5.4×10^{-3}	6×10^{-3}
Gas Input Fraction	$\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$: 0.75/15/35/50	N_2/Ar : 1/2	N_2/Ar : 1/2
Interelectrode or Source/ Substrate Distance (cm)	5	25	5
Substrate Bias (V)	-	-250	-
Interlayer	-	Ti 0.1 μm	Ti 0.1 μm
Plasma Type	RF	DC	DC
Other Condition	RF Power : 45 W	Arc Current : 100 A	Sputtering Current : 130 mA/cm ²

여기에서 n 은 고려된 peak의 수, I_0 는 powder diffraction file¹⁸⁾로부터 얻어진 intensity, 그리고 I 는 측정된 intensity이다. 이와같이 정의된 TC값은 증착층이 random orientation일 때 1을 나타내고 우선배향될 경우 1로부터 편차를 보인다.

증착층내의 성분분석은 AES(Auger electron microscopy)를 이용하였다. 전자선의 전압은 5 kV, 전류는 0.8 μ A, 전자선의 입사각은 30° 그리고 변조전압은 4 V로 하였다. Depth profile시의 아르곤 이온 스퍼터링은 4 kV의 전압과 400 μ A/cm²의 전류밀도에서 행하였다.

시편 표면의 표면거칠기(surface roughness)는 Taly-surf surface roughness tester로 측정하였다. 표면거칠기 R_a 는 다음과 같이 정의된다.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y(X)| dX$$

여기에서 L 은 측정된 길이를, $|Y(X)|$ 은 기준선으로부터의 Y 축 편차의 절대값을 나타낸다. 증착층의 미소경도는 Vickers 경도계를 이용하였고 하중은 25 g이었다. 측정값은 10회 측정의 평균값을 취하였다. 모재와 증착층의 접착력 측정은 CSEM Revetest SAT(scratch adhesion tester)를 이용하였다. 측정조건은 다음과 같다: stylus = Rockwell C hardness tester tip; R (tip의 반경)=0.2 mm; 하중속도=100 N/min; scratching 속도=10 mm/min. 임계하중값 L_c 는 광학현미경을 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석 및 결정성장방위

Fig. 1에는 세 가지 증착방법에 의해 얻어진 박막의 X-ray 회절 결과를 나타내었다. 세 증착막 모두 TiN상이 존재하지 않는 δ TiN 단상만이 존재함이 관찰되었다. Table 2에는 우선방위의 정도를 나타내었다. 이것을 보면 PVD-TiN에서는 (111) 우선방위가 매우 강하게 나타나고 있으며, PACVD-TiN에서는 (200) 우선방위가 강하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 진공증착된 박막들은 대부분 강한 우선방위(preferred orientation)를 갖고 있으며, 우선방위는 핵 생성, 성장단계와 밀접한 관계를 가지고 있다. 우선방위는 기판재료, 표면층의 구조 및 조성 외에도 박막의 증착온도, 증착속도, 불순물의 혼입량, 이온 충돌의 여부 등에 의하여 결정되어진다. Garbriel 등¹⁹⁾은 물리증착된 TiN의 (111) 우선방위는 낮은 전류밀도에서 나타난다고 하였다. 또한 증착속도가 빠를 때에는 (111)

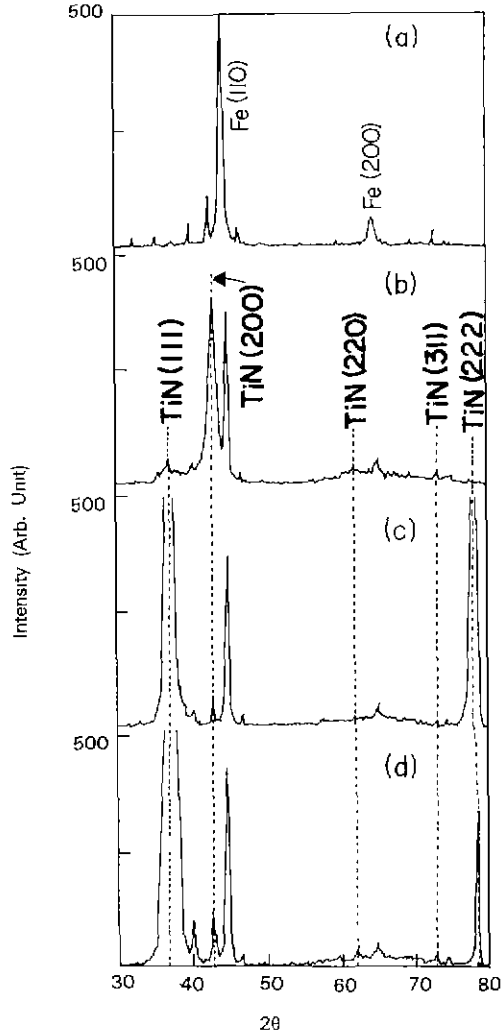


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) M2 substrate, (b) PACVD-TiN, (c) CAIP-TiN and (d) RMS-TiN.

Table 2. Texture Coefficients of TiN Films by Different Deposition Methods

(hkl)	I_0 (JCPDS)	TC _(hkl)		
		PACVD	CAIP	RMS
(111)	72	0.4	2.0	3.0
(200)	100	2.2	0.01	0.1
(220)	45	0.5	—	0.05
(311)	19	0.9	—	0.1
(222)	12	—	1.0	1.8

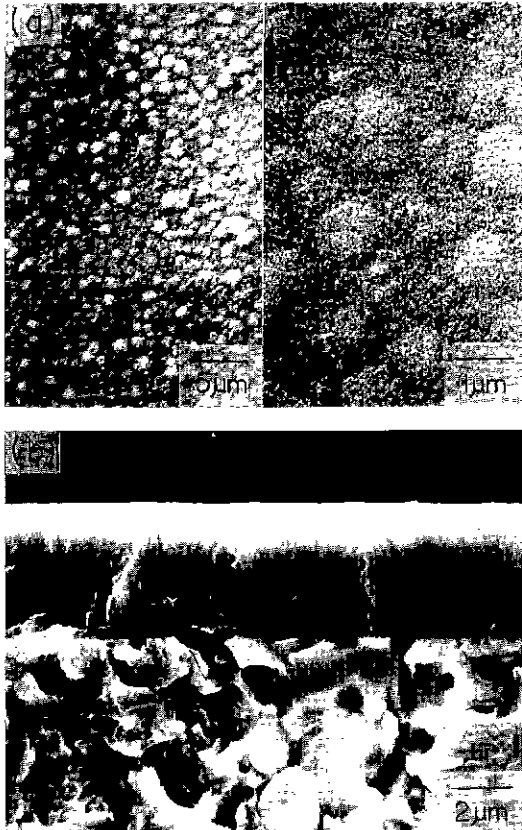


Fig. 2. SEM photographs of PACVD-TiN: (a) surface, (b) cross-section.

우선방위가 강하게 나타나고, 증착속도가 느릴 때에는 (200) 우선방위가 나타난다고 보고하고 있다. 플라즈마 화학증착시는 $TiN^{11,20}$ 과 $Ti(CN)^{17}$ 에 대해 모두 증착변수에 관계없이 (200) 우선방위가 얻어지고 있다. Hultman 등²¹⁾은 TiN은 B1-NaCl 구조를 가지고 있으므로 (100)의 최밀면을 가지고 있어서 표면에너지 관계는 $\gamma^{100} < \gamma^{110} < \gamma^{111}$ 로 나타난다고 하였다. 따라서 PACVD-TiN에서는 표면에너지가 가장 작은 (200) 우선방위가 나타나고 있다고 생각된다. 반면 PVD-TiN의 경우는 증착속도가 빠르고 strain energy가 크므로 최소 변형에너지 결정면인 (111)로 성장한다고 생각된다.

3.2. 미세구조

세 가지 증착방법에 의해 공구강 위에 증착된 TiN 박막의 표면 및 단면 SEM 사진은 Fig. 2~4에 나타내었고, TEM을 이용한 미세구조적 사진은 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯 PACVD-TiN은 dome 형태의 조

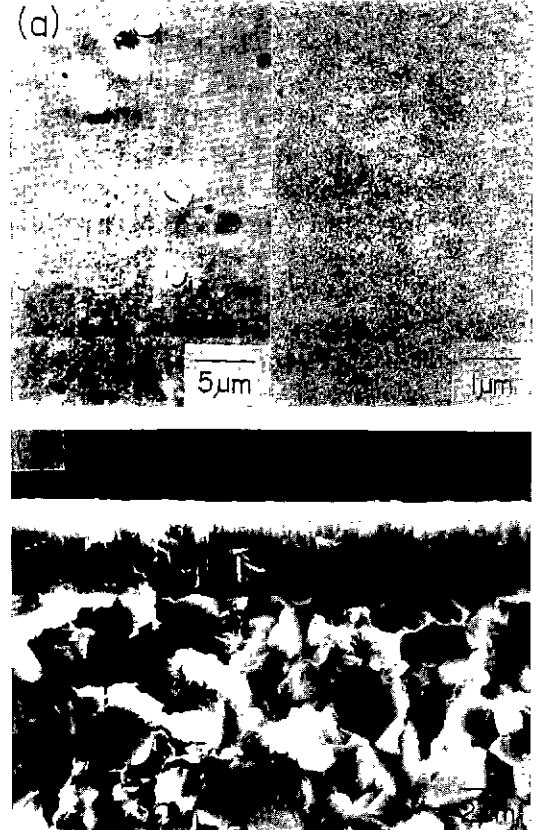


Fig. 3. SEM photographs of CAIP-TiN: (a) surface, (b) cross-section.

직으로 매우 균일하며, columnar로 성장하고 있음을 알 수 있다. Fig. 5(a)의 TEM 사진을 보면 PACVD-TiN은 매우 작은 결정립을 가지고 있으며 기공이 없는 치밀한 미세구조를 가짐을 관찰할 수 있었다. CAIP-TiN의 경우 (Fig. 3)에는 수천 Å에서 수 µm에 이르는 Ti droplet들이 존재하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이것이 없는 미세 표면은 매우 매끈함을 알 수 있었다. 증착단면은 columnar 구조를 가졌다. Fig. 5(b)의 TEM 사진 관찰시 CAIP-TiN은 기공이 없는 치밀한 구조를 가지고 있었다. RMS-TiN(Fig. 4)에서도 증착층의 단면은 columnar 구조를 가지고 있었으며, 박막 표면은 cone-like 구조이었으며, TEM 사진(Fig. 5(c))으로 porous한 구조임을 확인할 수 있었다. 이때 각각의 결정립들은 일체의 기공에 의해 불연속적인 구조(discontinuous structure)를 나타내었다.

PACVD-TiN에서는 비교적 증착온도가 높으므로 모재 표면에서 흡착된 원자의 이동이 용이하여 모재 표면의 shadow region을 채우면서 columnar 구조를 갖는 dome

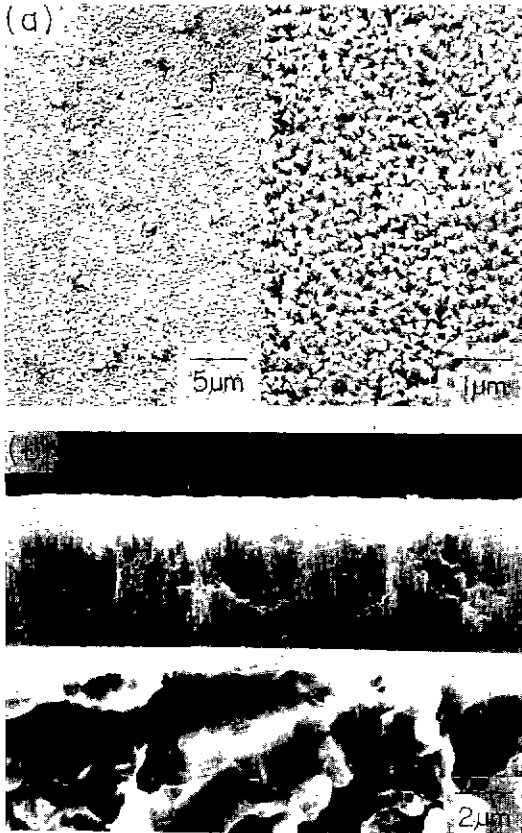


Fig. 4. SEM photographs of RMS-TiN: (a) surface, (b) cross-section.

형태로 성장하는 것으로 생각된다. CAIP-TiN에서는 큰 bias 전압을 가해 주어 ion bombardment에 의한 효과로 기공이 없는 치밀한 구조를 가짐을 알 수 있다. 그러나 RMS-TiN에서는 저온에서 모재에 bias 전압을 가하지 않고 증착을 하였기 때문에 흡착된 원자들이 충분한

이동도를 갖지 못하여 shadow region을 완전히 채우지 못한 까닭에 cone-like 구조를 가진 porous 구조가 나타난다고 생각된다.

3.3. 성분분석

증착층의 화학양론비 및 불순물의 함유량, 계면에서의 성분분포는 기계적, 화학적 성질에 큰 영향을 준다. Fig. 6에는 여러 증착방법에 의한 TiN 박막의 AES depth profile을 나타내었다. PACVD-TiN은 화학양론비(N/Ti)가 1보다 작은 $TiN_{0.97}$ 의 substoichiometry임을 알 수 있었다. 박막내에는 불순물인 oxygen과 chlorine의 양이 각각 7 at%와 5 at%가 존재하였다. 계면으로 갈수록 TiN의 stoichiometry가 더욱 substoichiometry가 됨을 알 수 있었고, oxygen이 계면으로 갈수록 증가하다 계면에서 최대를 이루는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 공극장 표면에 형성된 산화막 때문인 것으로 생각된다. CAIP-TiN의 경우 화학양론비(N/Ti)는 박막내에서 일정하며, $TiN_{1.16}$ 으로 N이 rich한 overstoichiometry를 나타내었다. 주목할 현상은 Ti 중간층에 TiN의 N이 상당량 확산되어 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 큰 모재 bias에 의한 계면혼합효과(interface mixing effect)로 생각된다. 이로써 좋은 계면특성 및 접착력을 얻을 수 있을 것이다. RMS-TiN의 경우(Fig. 6(c))로부터 Ti와 N의 stoichiometry는 $TiN_{1.1}$ 로 overstoichiometry를 나타내었다. RMS-TiN의 depth profile은 CAIP-TiN과는 달리 Ti 중간층에 TiN의 N 확산은 두드러지지 않음을 알 수 있다. PVD-TiN에서 플라즈마 전처리를 했어도 Ti는 작은 양의 oxygen이 존재하여도 산화반응을 하므로 TiN/Ti 계면에서 oxygen이 많이 존재하는 것으로 생각된다.

3.4. 표면거칠기

마찰과 마모는 표면거칠기에 큰 영향을 받는다¹⁰⁾. 단

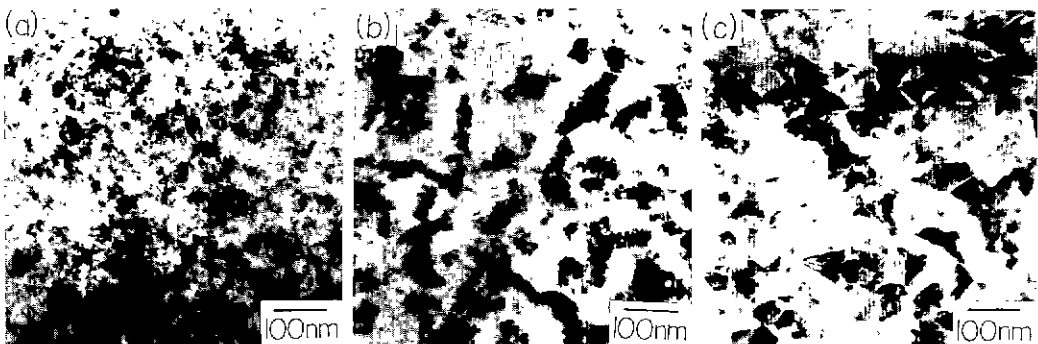


Fig. 5. TEM photographs of (a) PACVD-TiN, (b) CAIP-TiN and (c) RMS-TiN.

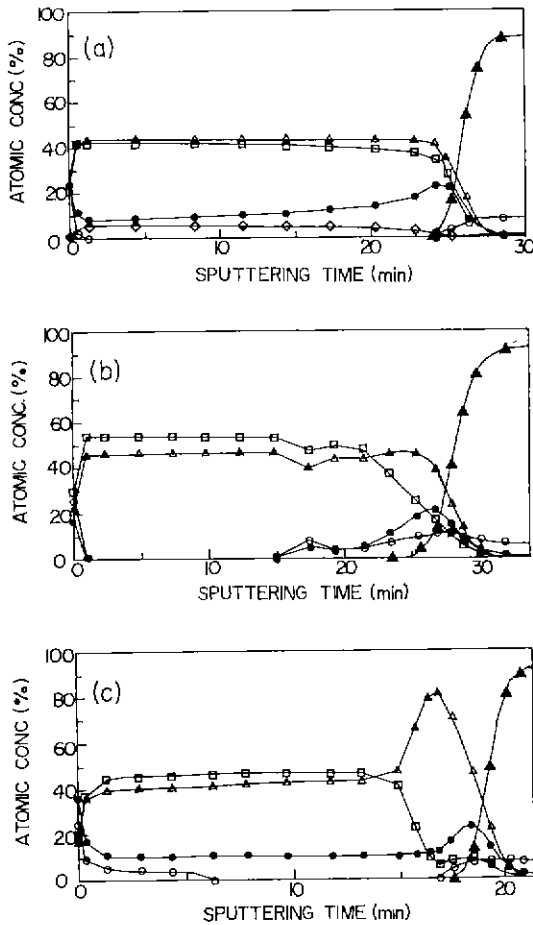


Fig. 6. AES depth-profiles of (a) PACVD-TiN, (b) CAIP-TiN and (c) RMS-TiN: Δ Ti, \square N, \bullet O, \circ C, \diamond Cl, \blacktriangle Fe.

단하고 거칠 표면의 코팅은 상대적으로 부드러운 피삭체 (softer counterbody)에 abrasive wear를 유발하게 된다. 그러므로 박막의 증착 후 표면거칠기의 변화는 마모 관점에서 매우 중요하다. 모재의 표면을 1 μm diamond paste로 연마할 경우 모재의 표면거칠기 R_a 는 0.012 μm 를 나타내었으며, TiN을 증착한 다음에는 Fig. 7과 같이 증착방법 및 증착두께에 따라서 변화하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 7에 의하면, PACVD-TiN와 RMS-TiN에서는 증착두께가 커짐에 따라 표면거칠기가 약간 증가하는 경향을 보이고 있었으나, CAIP-TiN에서는 매우 심하게 증가하고 있음을 알 수 있다.

증착층의 표면거칠기는 핵생성과 성장 및 흡착원자의 표면이동도에 따라 결정되어진다. PACVD-TiN시에는 흡착원자들이 모재의 표면에서 이동하기가 쉬우며 확산

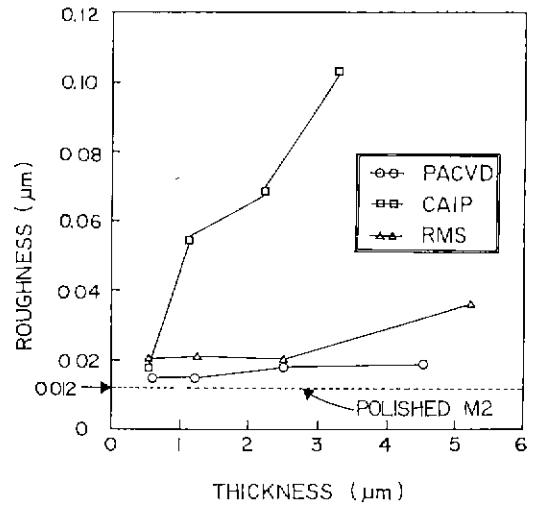


Fig. 7. Variation of surface roughness with the film thickness.

이 용이하여, 증착두께가 두꺼워짐에도 불구하고 거칠기의 정도가 비교적 작게 증가하고 있다고 생각된다. CAIP-TiN에서는 순간적인 arc에 의하여 발생된 고상의 Ti droplet들이 증착층에 쌓이기 때문에 거칠기의 증가가 크게 나타나고 있다고 생각된다. RMS-TiN에서는 모재의 온도가 낮기 때문에 증착두께가 두꺼워짐에 따라 용이한 핵생성 구역이 사라져, Ti 원자의 에너지가 수 eV의 값을 가지더라도 흡착원자의 이동도가 작아 거칠기가 비교적 빠르게 증가하는 것으로 생각된다.

3.5. 미소경도 및 접착력

Bulk 상태의 TiN의 미소경도는 1800~2000 kg/mm^2 정도이나, TiN 증착층의 미소경도는 증착공정에 따라 400~3000 kg/mm^2 으로 넓은 범위를 가진다. 이러한 차이는 증착조건 등의 차이에 따른 미세조직의 변화 및 화학성분에 기인한다고 볼 수 있다. 일반적으로 조직이 치밀하고 결정립이 미세할수록 경도가 증가하는데, 우선방위, 잔류응력, 결정결함 및 불순물의 혼입 등에 의해 증착막의 경도가 영향을 받는다.

Vickers 미소경도값은 PACVD-TiN에서는 1941 kg/mm^2 , CAIP-TiN에서는 1995 kg/mm^2 , 또한 RMS-TiN에서는 1275 kg/mm^2 이었다. 이때의 하중은 25g이었고, 10 회 측정의 평균값을 취하였다. RMS-TiN이 낮은 미소경도 값을 나타낸 것은 모재에 bias 전압을 가하지 않고 낮은 온도에서 증착했기 때문에 조직이 치밀하지 않기 때문이라고 생각된다.

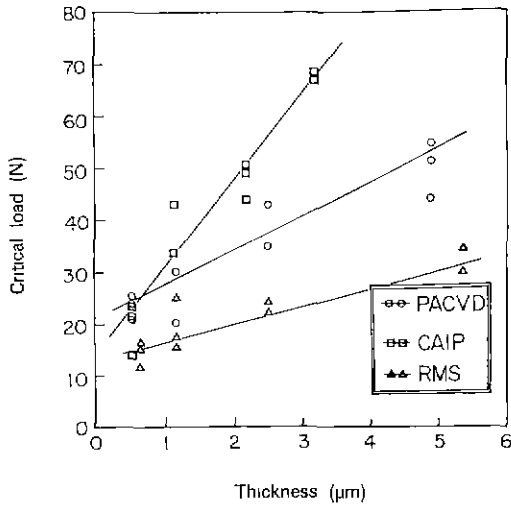


Fig. 8. Variation of critical load with the film thickness.

모재와 증착층의 접착력 측정은 SAT(scratch adhesion tester)를 이용하였다. 공구강 위의 TiN 박막의 증착은 상대적으로 연질인 모재에 고경도의 피막을 입힘으로써, 모재를 보호하여 수명을 향상시키고자 하는 일종의 표면처리라고 볼 수 있다. 따라서 증착층 자체의 특성뿐 아니라 모재와 증착층간의 계면특성이 접착력의 크기를 나타내는 임계하중값에 영향을 미친다. 계면의 특성에 영향을 미치는 인자로는 증착조건 외에도 모재의 표면 거칠기, 세척정도 및 증착반응 전에 반응로내에 존재하는 산소와의 반응에 기인하는 모재표면의 산화층 등을 들 수 있다. 임계하중은 acoustic signal과 광학현미경 관찰을 통하여 파괴지점을 찾아 구하였으며, 일반적으로 acoustic signal과 광학현미경 관찰이 일치하지만, 그렇지 않을 경우에는 광학현미경 값을 선택하였다.

Fig. 8에는 증착두께에 따른 여러 증착방법에 의한 TiN 박막의 임계하중(Lc)값의 변화를 나타내었다. 세 가지 박막 모두 증착두께가 증가함에 따라 임계하중이 증가함을 나타내었다. 이는 다른 연구자들의 결과^{20,22)}와도 일치한다. 한편 Sanders²²⁾는 PACVD-TiN의 경우 2 μm 이하의 두께에 대해서는 임계하중이 증착두께에 대해 직선적 비례관계를 가지지 못한다고 하였으나, 본 연구 결과에서는 0.5 μm까지도 직선적 비례관계를 가졌다. CAIP-TiN의 경우 가장 큰 접착력을 내었으며, 두께증가에 따른 접착력의 증가 또한 다른 증착법에 비해 더욱 큰 값을 보여주었다. 이는 고에너지 이온충돌에 의한 계면혼합효과(interface mixing effect) 및 치밀한 미세구조에 의한 영향으로 생각되어진다. RMS-TiN은 po-

rous한 구조와 낮은 계면 접착력으로 낮은 Lc값을 보였다.

4. 결 론

고속도 공구강 위에 플라즈마 화학증착법과 이온 플레이팅, 반응성 마그네트론 스퍼터링의 물리증착법을 이용하여 TiN 박막을 증착시켜 증착특성을 비교하였다. 얻어진 TiN 박막은 모두 δTiN의 단상만이 존재하였고, PVD-TiN은 (111), PACVD-TiN은 (200) 우선방위를 가졌다. PACVD-TiN은 미세 결정립의 치밀한 미세구조를 가졌다. CAIP-TiN은 기공이 없는 치밀한 미세구조와 계면혼합효과 때문에 큰 미세경도 값과 접착력을 보였다. 반면 RMS-TiN은 porous한 미세구조를 가지고 있었으며, 가장 낮은 미세경도와 접착력을 보였다. 표면거칠기는 증착두께에 따라 증가했으며, PACVD-TiN이 가장 작게 나타났다. 접착력은 세 가지 증착방법 모두 두께증가에 따라 거의 직선적으로 증가하였고, CAIP-TiN이 가장 높은 증가율을 나타내었다. 이는 고에너지 이온충돌에 의한 ill-defined interface 및 치밀한 미세구조에 의한 영향때문이다.

감사의 글

본 연구는 포항종합제철주식회사의 1992년도 철강분야 대학연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. Buhl, H.K. Pulker and E. Moll, "TiN Coatings on Steel," *Thin Solid Films*, **80**, 265-270 (1981).
2. E. Hummer and A.J. Perry, "Adhesion and Hardness of Ion-Plated TiC and TiN Coatings," *Thin Solid Films*, **101**, 243-251 (1983).
3. M.J. Park, A. Leyland and A. Matthews, "Corrosion Performance of Layered Coatings Produced by Physical Vapour Deposition," *Surface and Coatings Technology*, **43/44**, 481-492 (1990).
4. W.D. Munz, D. Hofmann and K. Hartig, "A High Rate Sputtering Process for the Formation of Hard Friction-Reducing TiN Coatings," *Thin Solid Films*, **96**, 79-86 (1982).
5. M.K. Hibbs, B.O. Johansson, J.-E. Sundgren and U. Helmerson, "Effects of Substrate Material on the Substrate of Reactively Sputtered TiN Films," *Thin Solid*

- Films*, **122**, 115-129 (1984).
6. G. Lemperière and J.M. Poitevin, "Influence of the Nitrogen Partial Pressure on the Properties of D.C.-Sputtered Titanium and Titanium Nitride Films," *Thin Solid Films*, **111**, 339-149 (1984).
 7. Li Shizhi, Huang Wu, Yang Hongshun and Wang Zhongshu, "Plasma Chemical Vapor Deposition of TiN," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **4**(1), 147-161 (1984).
 8. 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).
 9. T. Arai, H. Fujita and K. Oguri, "Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of TiN and TiC on Steel: Properties of Coatings," *Thin Solid Films*, **165**, 139-148 (1988).
 10. Dong Hoon Jang and John S. Chun, "The Deposition Rate and Properties of the Deposit in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of TiN," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1), 31-35 (1989).
 11. Ryoji Makabe, Sadao Nakajima, Osamu Tabaka, and Masaki Aoki, "Dependence of the Hardness of Titanium Nitride Prepared by Plasma Chemical Vapour Deposition on the Gas Flow Rate and the RF Power," *Thin Solid Films*, **137**, L49-L50 (1986).
 12. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan, S. Nakamura, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "Composition, Morphology and Mechanical Properties of Plasma-Assisted Chemical Vapor-Deposited TiN Films on M2 Tool Steel," *Thin Solid Films*, **139**, 247-260 (1986).
 13. H. Randhawa, "TiN-Coated High-Speed Steel Cutting Tools," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2755-2758 (1986).
 14. K.-H. Habig, "Chemical Vapor Deposition and Physical Vapor Deposition Coatings: Properties, Tribological Behavior, and Applications," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2832-2843 (1986).
 15. Dennis T. Qunto, "Mechanical Property and Structure Relationships in Hard Coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(3), 2149-2157 (1988).
 16. Dong Hoon Jang and John S. Chun and Jae Gon Kim, "The Effect of Reactant Gas Composition on the Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition of TiN," *Thin Solid Films*, **169**, 57-68 (1989).
 17. Si Bum Kim, Si Kyung Choi, Soung Soon Chun and Kwang Ho 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), 2174-2179 (1990).
 18. Joint Committee on Powder Standards, "Powder Diffraction File", International Center for Diffraction Data, Card 38-1420, Swarthmore, PA, 1988.
 19. H.M. Gabriel and K.H. Kloos, "Morphology and Structure of Ion-Plated TiN, TiC and Ti(C,N) Coatings," *Thin Solid Films*, **118**, 243-254 (1984).
 20. F.H.M. Sanders, "On the Adhesion of Plasma-Deposited TiN on M2 Steel," *Materials Science and Engineering*, **A139**, 85-90 (1991).
 21. L. Hultman, J.-E. Sundgren, L.C. Markert and J.E. Greene, "Ar and Excess N Incorporation in Epitaxial TiN Films Grown by Reactive Bias Sputtering in Mixed Ar/N₂ and pure N₂ Discharges," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(3), 1187-1193 (1989).
 22. A.J. Perry, J. Valli and P.A. Steinmann, "Adhesion Scratch Testing: Round-Robin Experiment," *Surface Coatings and Technology*, **36**, 559-575 (1988).