

기상반응법에 의한 질화티타늄 제조

김동현 · 안성권 · 원창환
금속응고신소재연구소, 충남대학교

Preparation of TiN by Chemical Vapor Deposition

Dong-Hyun Kim, Sung-Kwon An and Chang-Whan Won
Department of Metallurgical Engineering and Rapidly Solidified Materials Research Center,
Chungnam National University, Taedok Science Town, Taejeon, Korea

(1997년 9월 13일 받음, 1997년 10월 20일 최종수정본 받음)

초 록 TiN은 기상반응법으로 티타늄판과 질소가스의 질화반응에 의해 제조되었다. δ -TiN은 약 1100~1400°C의 온도 범위에서만 형성되는데 반해, 1100°C 이하의 온도에서는 ϵ -TiN 상도 관찰할 수 있었다. δ -TiN의 미소경도값은 $3000 \pm 300 \text{ kg/mm}^2$ 였고, 격자상수는 $0.4226 \mu\text{m}$ 였다. 가스의 유동속도가 0.7 l/min의 속도이하에서는 확산과정에 의해 지배됨을 알 수 있었다. 활성화 에너지가 1100°C 이하에서는 67.6 kcal/mol이었고 1100°C 이상에서는 13.9 kcal/mol이었던 것으로 보아 반응메커니즘이 1100°C를 기점으로 변한다는 것을 명백히 관찰할 수 있었다. 그리고 증착속도가 확산과정에 의해 지배되는 영역에서 TiN의 증착속도는 전체 유량의 제곱근에 비례하였다.

Abstract TiN was made on a titanium plate by chemical vapor deposition through blowing a mixture of argon and nitrogen gas. δ -TiN was only formed in the range of reaction temperature 1100~1400°C. But below 1100°C, ϵ -TiN phase was appeared. δ -TiN has a microhardness of $3000 \pm 300 \text{ kgmm}^{-2}$ and a lattice parameter of $0.4226 \mu\text{m}$.

The deposition rate was controlled by the surface reaction above the flow rate of 0.7 l/min., Whereas it was controlled by diffusional process below 0.7 l/min. It was apparent that the reaction mechanism was changed at 1100°C, that is, below 1100°C the activation energy was 67.6 kcal/mol whilst above 1100°C, activation energy was 13.9 kcal/mol. In the region of diffusion controlled process, the deposition rate of TiN was proportional to the square root of the total flow rate.

1. 서 론

질화물의 일반적인 특징은 용융점이 높아 내열성이 좋으며, 내식 및 내마모성 등 많은 장점을 가지고 있다. 미국, 일본, 서독 등의 선진국에서는 이를 응용하여 지난 수십년 전부터 각종 핵심부품, 초경공구의 서메트, 전자소재, 각종 기능재료로서 이용되고 있다¹⁾. 현재 국내에서는 대한중석, 한국코로이 등이 초경기본재(WC + 6~12%Co) 위에 내마모성등을 증진시키기 위하여 질화티타늄을 표면에 코팅하여 사용하거나, 금속등의 미려함을 이용하여 시계, 안경 등의 장식부품에 응용하거나 고속도강 및 스테인레스강 위에 표면처리한 후 공구재료 등으로 이용하고 있다.

질화티타늄 합성법을 출발원료에 따라 분류하면 금속과 질소가스와의 상호반응에 의해 제조하는 직접질화법, 산화티타늄에 탄소를 가해 환원시켜 질화처리하는 방법, 사염화티타늄과 질소 및 수소가스와의 반응에 의한 기상반응법 등으로 나눌 수 있다^{2~5)}. 직접질화법은 금속티타늄의 Scrap, 티타늄스폰지 그리고 분말 등의 값싼 원료를 대상으로 출발한다. 그러나 지금까지 금속질화법은 당량(50 at% N₂)의 질화티타늄 합성방법만 주로 연구되어 왔으며, 비당량의 질화티타늄(30~50 at% N₂)의 합성 및 특성에 대해서는 잘

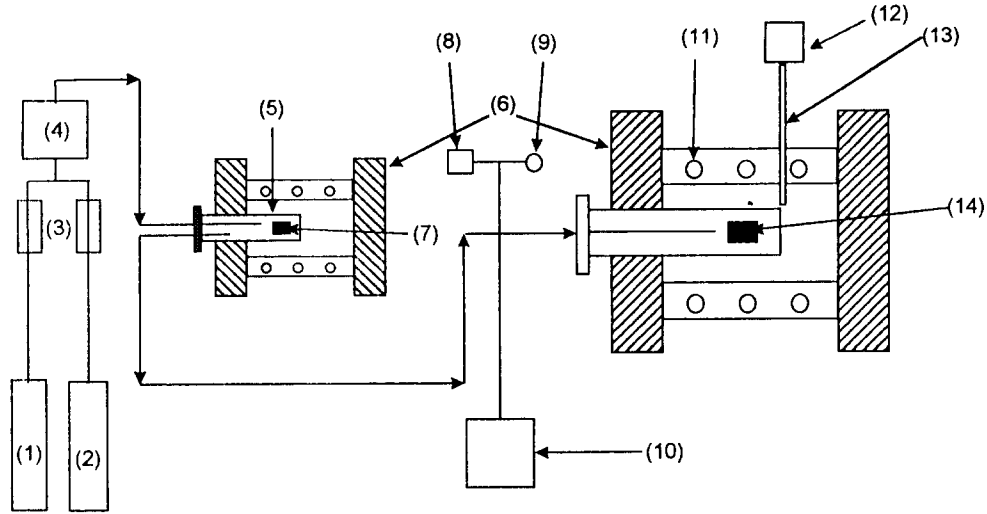
알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 3원계 서메트인 Ti-Al-N계 초경소재를 제조함에 앞서 먼저 금속티타늄과 질소가스를 반응시켜 2원계 비당량 질화티타늄을 제조할 때 제조변수에 따른 기초자료를 얻고자 한다. 또한 화학증착법에 의한 TiN 제조시 반응속도론적 고찰도 아울러 수행하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 신일본제철사에서 제작한 금속티타늄판(20×20×0.05mm³)을 절단하여 사용하였고, 이 시료의 화학분석 결과는 표 1과 같다. 또한 티타늄판은 시편 표면에 혼입된 산화피막의 제거와 화학적인 정마(불산 및 질산의 혼합용액)를 행한 후 아세톤 및 알코올용액으로 초음파세척 후 사용하였다. 본 실험에 사용된 실험장치는 그림 1에서와 같이 크게 3부분, 즉 가스정제장치는 약 99.9% 순도의 질소 및 알곤가스를 Silica Gel 및 염화칼슘을 거쳐 수분을 제거한 후 한쪽이 막힌 석영관에 가열(600°C)한 동분말 및 티타늄 스크랩위를 통과하여 정제시켜 반응관에 넣어 넣었다. 그리고 시편이 소정온도에 달하면 질소를 넣어 넣어 일정시간 반응시킨 후 반응관을 꺼내 공냉시켰다. 이때 회수한 생성물의 구조는 현미경 분석, EPMA분

Table 1. Chemical analysis of sample. (ppm)

Composition	N	C	H	Fe	O	Ti
Ti Plate	≤0.03	≤0.1	≤0.0125	≤0.2	0.18	bal



- (1) N₂ (2) Ar (3) Flowmeter (4) SiO₂ + CaCl₂
- (5) Quartz tube (6) Furnace (7) Copper scrap + Ti scrap
- (8) Gas out (9) Pressure gauge (10) Vacuum pump (11) Heating element
- (12) Temp controller (13) Thermocouple (14) Ti plate

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

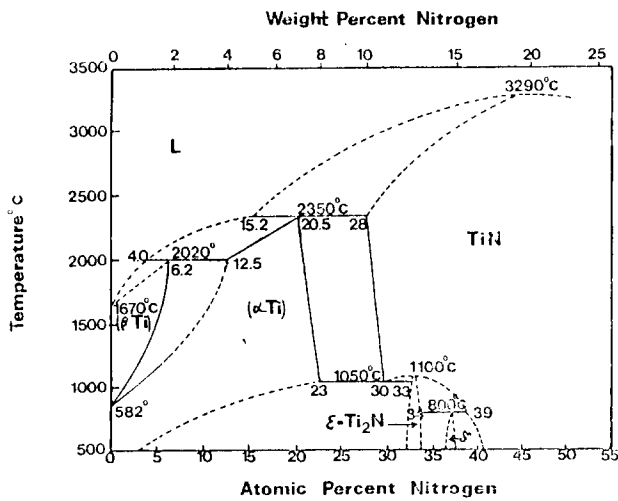


Fig. 2. Phase diagram of Ti-N⁷⁾.

석 및 X-선 회절분석기(Target : Cu K α)로 분석하였다. 또한 반응후의 질화티타늄의 무게는 반응전후의 무게를 측정하여 구하였다.

3. 실험 결과

지금까지 연구보고⁶⁾에 의하면 금속티타늄판과 질소가스와의 적정질화반응은 800~1500°C로 알려져 있으며, Wriedt⁷⁾가 제시한 티타늄과 질소의 2원계 상태도는 그림 2와 같다. 그림 3은 800~1000°C 온도범위에서 반응된 생성물에 대한 X-선 회절분석 결과로서 850°C보다 낮은 온도에서는 δ 상 외에 ϵ 상의 존재하고 있음을 알 수 있고, 이

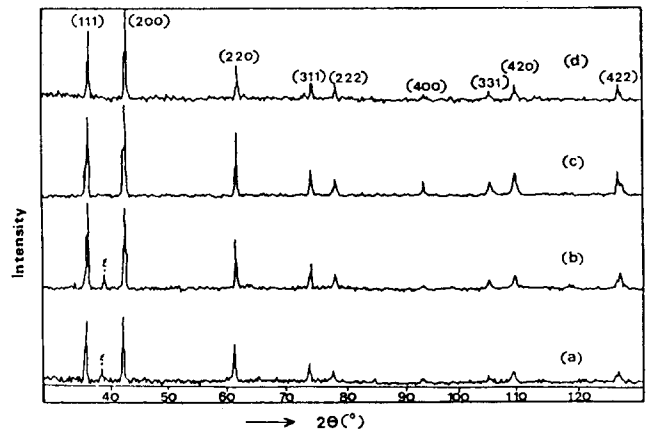


Fig 3. X-ray diffraction patterns of nitrated samples at different temperatures. (a) 800°C, 20hr. (b) 900°C, 20hr. (c) 1000°C, 20hr. (d) 1100°C, 20hr.

보다 높은 온도에서는 δ -TiN_x상만 존재함을 알 수 있었으나, 미반응층인 금속티타늄(α 및 β 상) 등은 확인할 수 없었다. 또한 반응물 중 금속티타늄이 존재하더라도 그 양은 극히 미량일 것이다. 한편 δ -TiN_x 상은 (111), (200), (311), (222), (400), (420), (422) 등 모든 피크가 잘 일치된다. 또한 동일시간(20시간)의 조건에서 반응온도가 증가함에 따라 ϵ 상이 감소하여 1000°C 이상에서는 δ 상만 존재함을 볼 수 있다. 900°C 이하의 낮은 온도에서 ϵ 상이 관찰되는 것은 그림 2의 상태도에서 알 수 있는 바와 같이 이 부근의 온도 및 질소함량(32~42 at.%N)에서는 δ 및 ϵ 상이 존재할 수 있고, 불균질한 질화티타늄이 형성되기 때문

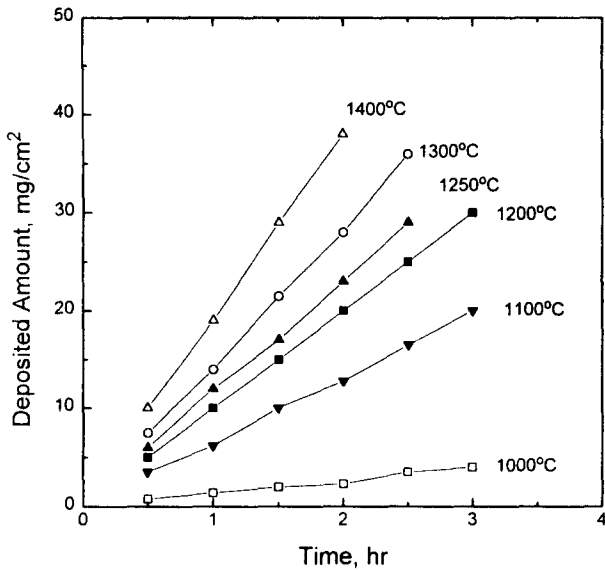


Fig. 4. Effect of reaction temperature on TiN deposition (Flow rate 0.5l/min)

이다. 이들 결과로부터 1000°C 이상의 온도에서는 δ-TiN_x 상만 존재하였으므로 이후 반응속도 실험은 그 이상의 온도에서 행하였다. 증착시간 및 반응온도에 따른 증착량의 변화를 그림 4에 나타내었다. 이때 가스유량은 0.5 l/min이었다. 증착량은 반응시간에 따라 직선적으로 증가하며, 반응온도가 높을수록 단위시간당 증착량은 증가하였다. 반응온도 1100°C에서 반응시간에 따라 증착시킨 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰했을 때 사진 1과 같으며, 반응시간이 증가함에 따라 생성물인 TiN의 두께는 증가하고 있음을 보이고 있다. 1050°C에서 질화처리한 생성물의 단면을 편광현미경으로 관찰한 결과 사진 2와 같이 δ-TiN_x상과 α-Ti 뿐만 아니라, 중간상인 ε-Ti₂N도 관찰되었다. 또한 1100°C에서 제조된 질화티타늄을 장시간 (100시간) 동안 균질화처리한 후 급냉시켜 얻은 시료의 미세경도값을 측정 한 결과는 표 2 및 사진 3과 같다. 이들 결과와 같이 미소경도값은 3000 ± 300kgmm⁻²이었고, 이 시료에 대한 격자상수 값은 a=0.4226μm이었다. 이러한 실험결과로 미루어 40at.%N 이상에서는 δ상만 존재하는 것을 알 수 있으며, TiN 상태와 비교하면 잘 일치됨을 알 수 있다. 사진 4는 균질화된 시료의 질소농도 Profile을 표시한 것이다. 여기서 실선은 분석부분을 나타내며, 실선 아래의 부분은 질소의 농도분포를 나타내고 있다. 질소농도 Profile이 표면층에서는 높게 나타나고 있으며 점점 안쪽으로 질소의 확산이 이루어져 농도가 감소되어 감을 알 수 있다. 그림 5는 반응온도 1100°C, 반응시간 1시간으로 고정했을 때 질소가스의 유속이 증착속도에 미치는 영향을 조사한 것으로서 기체의

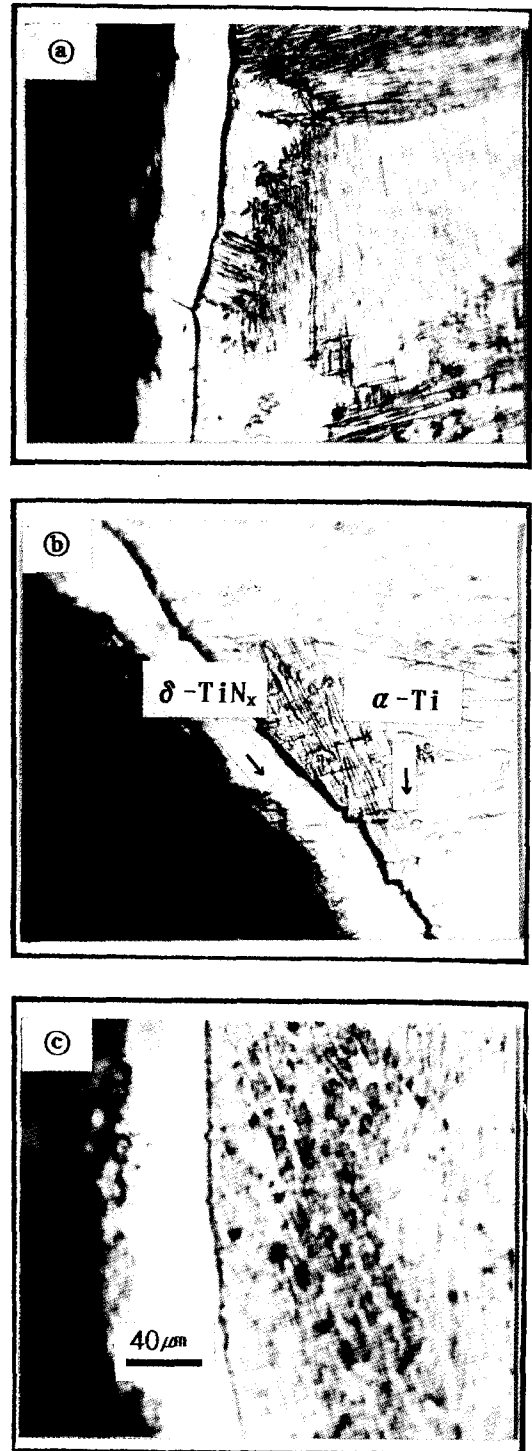


Photo 1. Optical micrographs of nitrided samples as a function of reaction time at 1100°C (a) 1hr. (b) 2hr. (c) 3hr.

유속이 증가하여 0.7 l/min까지는 증착속도가 유속의 1/2승에 비례하여 증가하다가 증착속도가 둔화되었다. 이 결과

Table 2. Vickers microhardness with various load

Load(g)	15	25	50	70	100	135
Hardness	3090	3784	3428	2979	3047	3384

Microhardness vickers(Kg mm⁻²) = 1854L/D²

(L: 무게, D: 압흔자국, μm)



Photo 2. Layer of nitride material formed from CVD. (a) δ -TiN_{1-x} (b) ϵ -Ti₂N (c) α -TiN

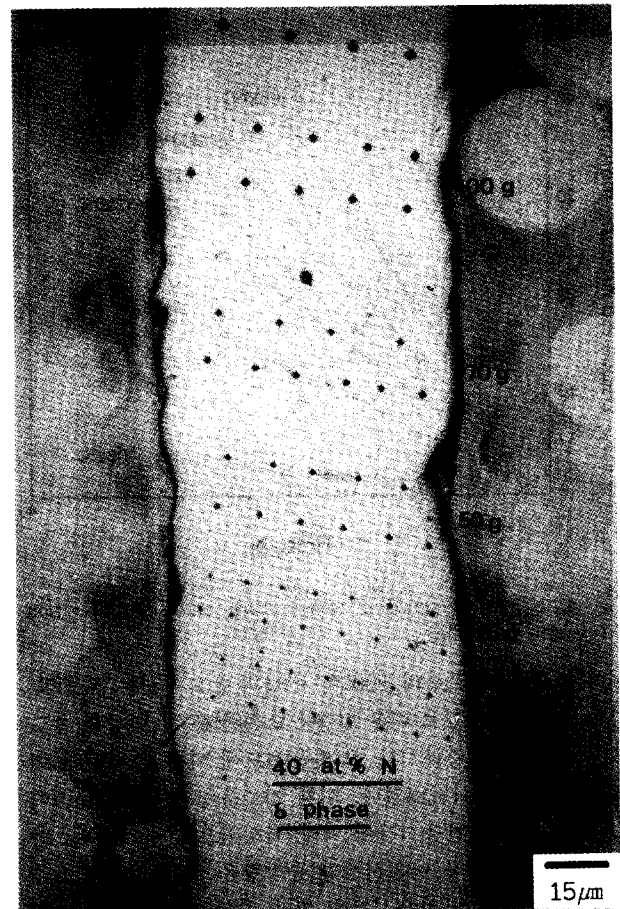


Photo 3. Microhardness with various load.(15g~135g)

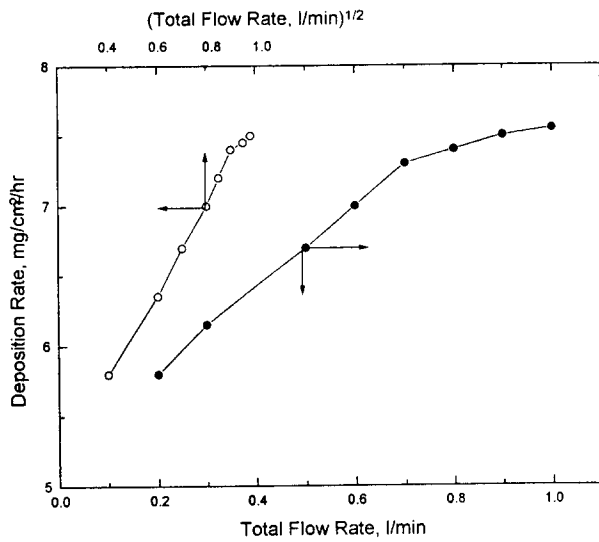


Fig. 5. Effect of total flow rate on the TiN deposition. (Reaction temperature : 1100°C, Reaction time : 1hr.)

로부터 총유량이 0.7 l/min가 될 때까지는 증착반응이 확산과정에 의해 지배되고, 그 이상일 때는 표면반응에 의해 지배됨을 의미한다. 먼저 수소유량이 0.7 l/min인 경우 물질전달은 반응기체의 확산에 의해 이루어진다고 가정하면 정상상태에서 물질전달에 의한 반응기체의 화학증착속도, W_d 는 다음과 같이 표시할 수 있다⁶⁾.

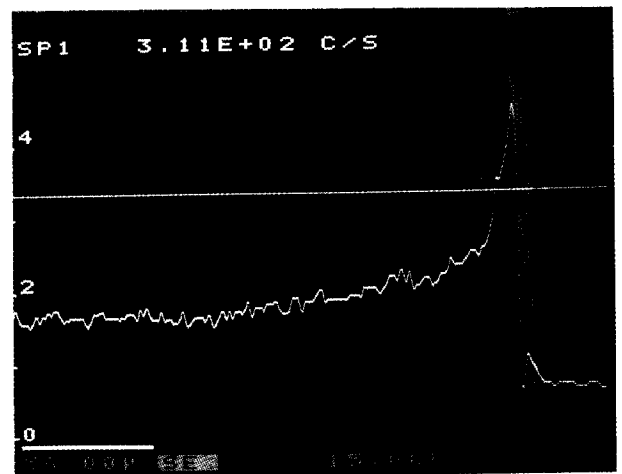


Photo 4. Qualitative analysis of nitrided samples by EPMA

$$W_d = m \cdot M_w \cdot A \cdot J_0 \tag{1}$$

여기서, m 은 증착가스의 증착된 mol수, M_w 는 증착금속의 분자량, A 는 증착면적, J_0 는 증착가스의 flux를 의미한다. CVD과정을 이론적으로 취급함에 있어 그림 6에서와 같이 경계층과 기판표면에서의 원료가스의 분압을 각각 P_b , P_s 경계층의 두께를 δ 라 하면, 경계층내에 존재하는 농도구배로 인한 원료가스의 기판표면에 수직인 방향으로 유입되

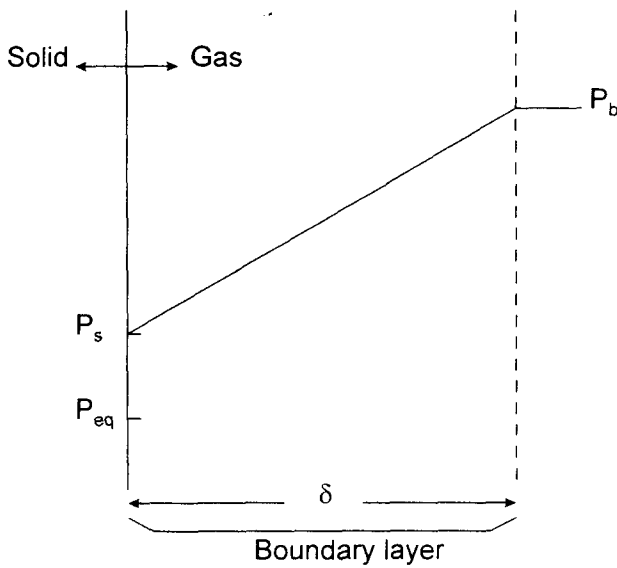


Fig. 6. Diffusion through Nernst's boundary layer

는 가스의 밀도 J_0 는

$$J_0 = D_i/\delta \cdot (P_s - P_b)/RT \quad (2)$$

로 주어진다. 여기서 경계층내에서는 등온이라 가정한다. D_i 는 원료가스의 경계층내에 혼합가스 분위기하에서의 확산계수로서 온도와 압력에 의존한다.

$$D_i = D_0(T/T_0)^n \cdot (P_0/P) \quad (3)$$

여기서 첨자 0는 표준상태(1기압)를 표시한다. 또 n 은 경험적으로 1.5로부터 2의 값으로 된다. 경계층 두께 δ 는 유체역학에 의하면 가스의 상류측으로부터 하류측을 향한 거리 x 에 의존하여

$$\delta = K(\eta x/V\rho)^{1/2} = K(\eta RT \cdot x/PV)^{1/2} \quad (4)$$

로 표시된다⁹⁾. 여기서 η 는 점성계수, V 는 기관에 평형하게 흐르는 가스의 유속, ρ 는 밀도, K 는 4.64에서 5.0의 상수 값을 갖는다. 여기서 식(2)와 (4)를 (1)식에 대입하면 다음식으로 된다.

$$\begin{aligned} Wd &= D_i \cdot 1/K \cdot (V\rho/\eta x)^{1/2} \cdot (P_s - P_b)/RT \\ &= K_0\sqrt{V} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 K_0 는 \sqrt{V} 이외의 값이다.

따라서 증착속도는 반응기체의 유량의 제곱근에 비례함을 알 수 있다⁸⁾. 한편 그림 4로부터 증착온도에 따른 증착속도를 Arrhenius plot하면 그림 7과 같다. 이때 반응온도 1100°C 이상의 온도에서는 활성화에너지가 13.9kcal/mol로서 반응기체의 물질전달에 의해 율속됨을 알 수 있다. 1100°C를 기준으로 하여 기울기가 변하고 있으며, 그 이하의 온도에서는 활성화에너지가 67.6kcal/mol로서 표면반응에 의해 지배됨을 알 수 있고, 그 기관표면에서의 반응량 J_s 는¹⁰⁾

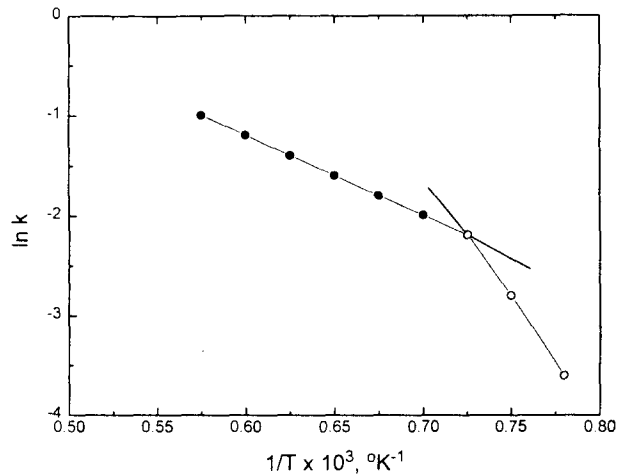


Fig. 7. Arrhenius plot of Fig 4.

$$J_s = K_d \cdot (P_s - P_{eq})/RT \quad (6)$$

이고, 여기서 K_d 는 기관표면에서의 원료가스의 화학반응속도 정수, 또 P_{eq} 는 기관표면에서의 평형분압이다. K_d 의 온도의존성은 Arrhenius의 식

$$K_d = A \cdot \exp(-\Delta H/RT) \quad (7)$$

으로 표시되며 ΔH 는 활성화에너지이다. 정상상태에서는 확산속도와 표면반응속도가 같으므로 accumulation이 없다. 그러므로 $-J_0 = J_s$; 석출속도 J 로 된다. 이때

$$J = 1/(\delta/D_i + 1/K_d) \cdot (P_b - P_{eq})/RT \quad (8)$$

$D_i/\delta \gg K_d$ 인 경우 (7)식은 (5)식으로 수렴하여 $P_b = P_s$ 로 된다. 즉, 경계층 중에서의 반응가스 확산이 충분히 빨라 석출속도는 기관표면에서의 반응과정에 의해 율속된다고 본다. 반면 $K_d \gg D_i/\delta$ 의 경우 (7)식은 (2)식으로 수렴하여 $P_s = P_{eq}$ 로 되어, 경계층 중의 원료가스의 확산과정이 석출속도를 율속한다¹⁰⁾.

4. 결 론

금속티타늄으로부터 질화반응 및 균질화처리시 제조조건에 따른 결과 및 반응속도론적 결과는 다음과 같다.

1) 금속티타늄과 질소가스와의 질화반응은 1100~1400°C의 온도범위에서 δ -TiN을 생성하였고, 1100°C 이하의 온도에서는 ϵ 상이 약하게 출현하였다. 이때 δ -TiN의 경도는 $3000 \pm 300 \text{ kg mm}^{-2}$ 이었고, 격자상수값은 $0.4226 \mu\text{m}$ 이었다.

2) 질화티타늄의 증착속도는 물질전달에 의해 지배받은 영역에서 전체유속의 1/2승에 비례하여 증가하였고, 이때 활성화에너지는 13.9kcal/mol이었으며, 표면반응에 의해 지배받은 영역에서는 67.6kcal/mol이었다. 이때 증착온도가 1100°C를 기준으로 증착기구가 변하였다.

참고 문헌

1. W.Lengauer : Ph.D.Thesis "System Ti-N, Mo-N,

- Ti-Mo-N" University of Vienna, 1-249 (1987)
2. 旭硝子編: "9887の化工产品", 化學 日報社刊, **183** (1987)
 3. M.Tabush: 日本 材料誌, **40**, 451 (1991) 367-373
 4. L.S.Richardson: J. of Metal, 69-70 (1954)
 5. N.R.Mcdonald: Oxid. Metal., **2**(3) (1970) 263-283
 6. J.P.Bars: Metall. Trans. A. 1537-1543 (1983)
 7. H.A.Wriedt: Bulletin of alloy phase diagrams, **8**, 4 (1987) 381
 8. R.A.Hilzl: Chemical Vapour Deposition Techniques, Interscience Publishers, New York, 1377 (1968)
 9. G.H.Geiger: "Transport Phenomena in Metallurgy", Addison-Weseley Publishing Company, Massachusetts, USA, **64** (1973)
 10. F.Habashi: "Extractive Metallurgy", Dept. of Mining & Metallurgy, Laval univ. Qubec, Canada, 140-141 (1972)