

PACVD 방법으로 TiN 코팅시 공정변수가 작은 동공 내부의 코팅층 형성에 미치는 영향

김덕재 · 조영래* · 백종문 · 곽종구**

고등기술연구원 재료공정연구실

*한국전자통신연구원 회로소자기술연구소

**한국원자력연구소

Effects of Process Parameters on Formation of TiN Coating Layer in Small Holes by PACVD

Duk-Jae Kim, Young-Rae Cho*, Jong-Moon Baek and Jong-Gu Kwak**

Materials Processing Lab., IAE, Yongin P. O. Box 25, Kyonggi-Do, 449-020

*Microelectronics Tech Lab., ETRI, 161 Kajong-Dong, Yusong-Gu, Taejeon, 305-350

**Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-Dong, Yusong-Gu, Taejeon, 305-353

(2001년 2월 13일 받음, 2001년 4월 24일 최종수정본 받음)

초 록 PACVD 방법으로 다이캐스팅용 금형에 적용할 수 있는 TiN 코팅막을 형성시키는 연구를 하였다. 직류 펄스전원을 사용하여 지름이 4 mm인 작은 동공내부에 최고 20 mm 깊이까지 균일한 TiN 코팅층을 형성할 수 있었다. 코팅공정시 발광분광분석기를 사용해 Ti와 N_2^+ 및 Ar^+ 의 분광선을 측정함으로써 TiN 코팅막의 형성기구에 대하여 고찰하였다. 듀티비율이 50% 이상인 경우는 Ti, N_2^+ 및 Ar^+ 의 분광선이 나타났으나, 듀티비율이 28.6% 이하인 경우 분광선이 전혀 나타나지 않았으며 TiN 코팅층의 형성도 불안정하였다. 펄스전원으로 Bipolar로 사용한 경우 Unipolar를 사용한 경우보다 지름이 4 mm인 구멍에서 2배 깊게 코팅되었다.

Abstract A study on the TiN coating layer in small holes on the purpose of die-casting dies application has been performed with a PACVD process. For the hole having diameter of 4 mm, the uniform TiN coating layer in the hole to the depth of 20 mm was achieved using DC pulsed power source. To understand the forming mechanism of TiN coating layer, plasma diagnosis on Ti, N_2^+ and Ar^+ emissions was carried out during plasma coating process by optical emission spectroscopy. When the duty ratio was equal or over 50%, the peaks of Ti, N_2^+ and Ar^+ emission were obviously observed. While duty ratio was equal or under 28.6%, no peaks for Ti, N_2^+ and Ar^+ were observed and the formation of TiN coating layer was rarely observed. For the coating in 4 mm hole diameter, the coating layer with bipolar process was two times deeper than that with unipolar process.

Key words: TiN, PACVD, OES, dies, hole, plasma diagnosis, duty ratio

1. 서 론

금형(die)이나 절삭공구(cutting tool)의 수명과 성능을 향상시키기 위한 목적으로 TiN, TiCN, CrN, TiAlN 등의 초경도 박막을 코팅하는 기술은 상업적으로 중요하기 때문에 최근에도 활발히 연구되고 있다.¹⁻⁶⁾ 초경도코팅 기술은 드릴이나 엔드밀과 같은 절삭공구에는 이미 현장 적용되고 있는데, 이유는 TiN, TiCN, TiAlN 등으로 초경도 박막 코팅한 공구는 코팅하지 않은 공구에 비해서 공구의 수명이 훨씬 향상되기 때문이다. 그러나 초경도 코팅막을 형상이 복잡한 금형이나 요철이 심한 기계부품 등에 적용한 사례는 거의 없는 실정이다. 특히 자동차용 변속기박스 제작시 널리 사용되고 있는 알루미늄 다이캐스팅용 금형은 형상이 매우 복잡하고, 지름이 10 mm 이내로 작으면서 깊이가 수 mm에서 수십 mm인 공동(구멍, hole)들을 다수개 갖고 있기 때문에 금형의 표면과 작은 공동부에 균일하게 코팅막

을 형성시키는 데는 고도의 기술이 필요하다. 이런 이유로 코팅관련 기술이 우수한 선진국에서도 알루미늄 다이캐스팅용 금형에 초경도 코팅막을 적용한 사례는 거의 없으며, 형상이 단순한 코어핀(core pin)에 초경도 코팅막을 적용한 실험결과만 발표되고 있을 뿐이다.⁷⁾ 최근에는 작은 공동을 갖는 부품에 균일하게 코팅 또는 질화하는 방법에 대한 연구결과가 다수 발표되고 있다.^{8,9)} S.J. Dowey 등은 PACVD(plasma assisted chemical vapor deposition) 방법으로 작은 공동을 갖는 부품에 DLC 코팅을 할 때 생기는 현상에 관한 연구결과를 발표하였으며¹⁰⁾, 그들이 사용한 시편은 동공의 양단이 관통된 경우에 대한 것으로, 현장에서 실제로 사용되는 금형의 경우 공동부가 관통되지 않고 한쪽 면은 막혀 있다는 점에서 앞서의 연구결과를 적용하는 데는 어려움이 있다. 또한 Y. Uchikawa 등은 마그네트론 스파터링을 이용하여 동공의 초경도코팅에 관한 연구결과를 발표하였다.¹¹⁾ 그러나 현재까지 발표된 대부분의 연구는 단

순한 형상을 갖는 코어핀 및 압출금형 등에 관한 것으로, 형상이 복잡한 다이캐스팅용 금형 등에 초경도코팅 기술을 적용한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 대용량의 균일한 코팅이 가능한 PACVD 방법을 이용하여 형상이 복잡한 다이캐스팅용 금형에 적용할 수 있는 초경도 코팅막을 형성하는 기술을 개발하고자 수행되었다. 현장에서 사용되는 알루미늄 다이캐스팅용 금형에는 지름이 4 mm에서 10 mm 정도로 작은 다수개의 동공들이 존재하기 때문에 본 연구에서 사용한 시편도 동공의 지름이 4 mm에서 10 mm 까지 크기를 갖도록 시편을 가공하여 초경도 코팅용 기판 (substrate)으로 사용하였다. 실험에 사용된 시편은 동공의 깊이를 30 mm로 일정하게 가공한 것으로 반대편까지 동공이 관통되지 않도록 해서 가능한 현장에서 사용되는 알루미늄 다이캐스팅용 금형들이 갖는 공동과 비슷하게 제작하였다. 직류 펄스전압 (DC pulsed voltage)이 PACVD용 전원으로 사용되었다. 주요 공정 변수로는 듀티비율 (duty ratio)의 변화와 펄스전원의 극성 (polarity) 변화가 사용되었다. 초경도 코팅층 형성 시 발광분광분석기 (OES: optical emission spectroscopy)를 사용해서 플라즈마 진단을 하였으며, 주사전자현미경 (SEM) 관찰을 통하여 공정변수가 동공의 지름과 깊이 변화에 따른 코팅막의 두께변화에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비 및 초경도코팅 장치

그림 1은 본 실험에 사용된 시편의 형상을 도식적으로 나타낸 것이다. 시편이 갖는 동공(구멍)의 지름은 4 mm에서 순차적으로 1 mm씩 증가시켜 10 mm까지 7개의 서로 다른 크기를 가지며, 동공의 깊이는 30 mm로 일정하게 가공하였다. 동공 제작시 시편에 묻은 유기물을 제거하기 위하여 알칼리 세척액을 사용하여 면봉으로 세척하였으며, 다시 수세후 120℃의 오븐에서 30분 동안 건조하였다. 이어 동공 속에 잔존할 수 있는 이물질들을 제거하기 위하여 알콜을 용매로 하여 초음파세척을 하였다. 그림 2는 본 연구의 TiN초경도 코팅시 사용된 독일의 PlaTeG사에서 제작한 PACVD 장치의 주요 부분을 나타낸 개략도이다. 플라즈마용 전원은 펄스의 인가시간 (pulse time)과 저지시간 (pause time)을 5 μs에서 1000 μs까지 조절을 함으로써 듀티비율의 변화가 가능한 Bipolar Pulsed DC를 이용하였다. 펄스형 전압을 플라즈마 형성을 전원으로 사용할 때 펄스의 1주기는 펄스의 인가시간과 저지시간으로 구성되는데, 여기서 듀티비율은 펄스형 전원을 사용해서 플라즈마를 형성할 때 펄스의 1주기당 전체시간 (인가시간+저지시간)에 대한 펄스의 인가시간 비율을 나타낸다. 본 연구에서는 펄스의 1 주기를 1000 μs로 고정하였으며, 인가시간이 500 μs일 경우 저지시간도 500 μs가 되며 이 경우 듀티비율은 50%가 된다. 시편의 온도는 챔버의 벽에 전기 저항체가 내장된 핫월 (hot wall) 방식으로 조절하였다. TiN초경도 코팅막을 형성하기 위해서는 Ar, H₂, N₂와

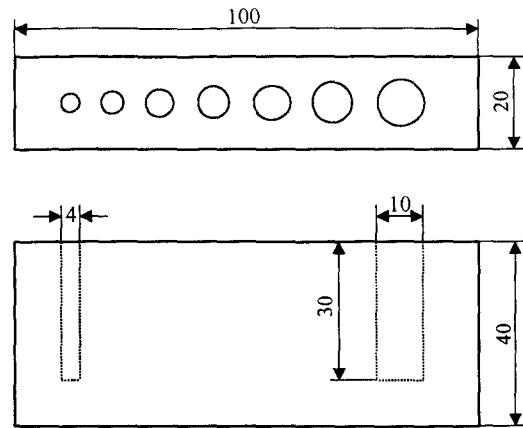


Fig. 1. Schematic drawings of specimen for TiN coating, (a) top view, (b) cross-sectional view.

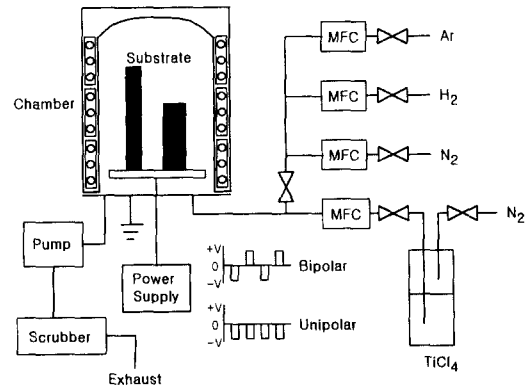


Fig. 2. Schematic drawing of the PACVD system.

TiCl₄가 필요한데, Ar와 H₂ 및 N₂는 99.99% 이상의 순도를 갖는 가스를 MFC를 통하여 챔버내부로 주입하였다. 그런데 TiCl₄는 원액이 액체상태로 되어 있기 때문에 99.99% 이상의 순도를 갖는 N₂를 매개가스 (carrier gas)로 사용하여 챔버내부로 주입하였다.

Table 1. Experimental conditions for the deposition of TiN thin films.

| Deposition parameters | Processing values |
|---|-------------------|
| Base pressure(Pa) | 10 |
| Temperature(℃) | 500 |
| Voltage(V) | ±550 |
| Deposition time(min.) | 120 |
| Ar : N ₂ : H ₂ (sccm) | 210 : 90 : 450 |
| Process pressure(Pa) | 200~600 |

2.2 코팅공정 및 플라즈마진단

TiN초경도 코팅층 형성을 위한 가스로는 TiCl₄, N₂, H₂, Ar가 사용되었으며, 코팅공정 이전에 H₂와 Ar를 사용하여 60분 동안 시편표면을 스파터 클리닝을 하였다. 코팅시 유입되는 전체가스의 양을 고정시키고, 인가되는 전원의 형태를 공정변수로 하여 TiN초경도 코팅을 수행하였다. 표 1은 TiN초경도 코팅시 공정조건을 요약해 나타낸 것이다. 전압

(voltage)에서 ±550V의 의미는 전원을 Bipolar로 사용할 때를 의미하며, 이 경우는 펄스의 1주기는 +550V의 펄스시간, 0V의 저지시간, -550V의 펄스시간 및 0V의 저지시간으로 구성된다. 반면 플라즈마 코팅시 전원을 Unipolar로 사용할 경우는, -550V의 펄스시간과 0V의 저지시간으로 1주기의 펄스가 구성된다. Bipolar와 Unipolar의 차이는 전원 펄스의 1주기에서 보듯이 Bipolar 전원에서는 펄스의 1주기에 전압의 절대값은 동일하면서 극성이 서로 반대인 펄스전압이 펄스시간 동안에 교대로 인가되는 반면, Unipolar 전원에서는 양의 전압은 없이 음의 전압만 펄스시간에 인가된다. 전원의 극성이 Bipolar 혹은 Unipolar에 무관하게 듀티비율은 펄스의 1주기에 소요되는 시간에 대한 펄스시간의 비율로 정의된다. TiN초경도 코팅막 형성에는 TiCl₄가 많이 사용되며, N₂를 매개가스로 사용하여 TiCl₄가 시간당 7g 챔버내부로 유입되도록 하였다. TiN 초경도 코팅시 사용한 공정조건 변화에 따른 방전특성을 발광분광분석기(모델명: JOBIN-YVON TRIX 550)와 CCD카메라를 이용하여 조사하였다. 각각의 코팅조건에서 듀티비율의 변화에 따른 Ti와 N₂⁺ 및 Ar⁺의 방출선의 세기를 측정하였으며, 발광분광분석기 측정된 파장범위는 425nm ~ 465nm로 고정하였다.

2.3 코팅층의 두께측정

서로 다른 코팅층 형성조건에서 처리된 각각의 시편에 대하여 동공 내부에 형성된 TiN초경도 코팅층의 두께를 측정하였다. 정확한 두께측정을 위하여 코팅된 시편의 동공부분을 절단하여 연마한 후 5% 나이탈을 사용해서 에칭한 후 SEM 관찰을 하였다. 특히, 지름의 크기가 4 mm로 작은 동공을 갖는 시편에 대해서는 듀티비율과 인가전압의 형태가 안정적으로 코팅층이 형성되는 깊이에 미치는 영향을 알아보기 위하여 동공의 깊이에 따른 코팅층의 두께를 10000배로 확대시킨 SEM사진을 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 분광선 강도에 미치는 인가전원의 영향

Ti분광선의 파장은 454.9 nm이고¹³⁾ N₂⁺분광선의 파장은 427.8 nm이며, Ar⁺분광선의 파장은 454.5 nm로 알려져 있다.^{12,14)} 그림 3은 인가전원 형태를 Bipolar로 사용한 경우 듀티비율의 변화에 따른 Ti와 N₂⁺ 및 Ar⁺ 분광선의 강도변화를 측정된 것이다. 듀티비율이 28%에서는 Ti와 N₂⁺ 및 Ar⁺의 분광선에 해당하는 피크는 관찰되지 않았으나, 듀티비율이 그 이상으로 증가함에 따라 피크가 관찰되었다. 코팅시 듀티비율을 50% 이상으로 한 경우 427.8 nm에서 나타나는 N₂⁺ 분광선 피크와 454.9 nm에서 나타나는 Ti분광선 피크 및 454.5 nm에서 나타나는 Ar⁺ 분광선 피크의 강도는 급격히 증가되었다. 그러나 듀티비율을 66%로 높였을 때 분광선의 피크는 50%와 60%에 비해서 거의 차이가 없음을 확인할 수 있다. 그림 4는 전원을 Bipolar와 Unipolar로 서로 다르게 인가했을 때에 분광선의 강도변화를 측정된 것이다. 듀티비율을 일정하게 50%로 고정시켜서 분광선을 측정했을 때, Ti와 N₂⁺ 및 Ar⁺ 분광

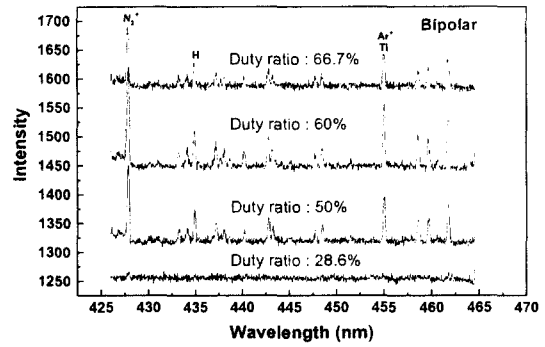


Fig. 3. Changes of OES spectra dependence on duty ratio for bipolar power source.

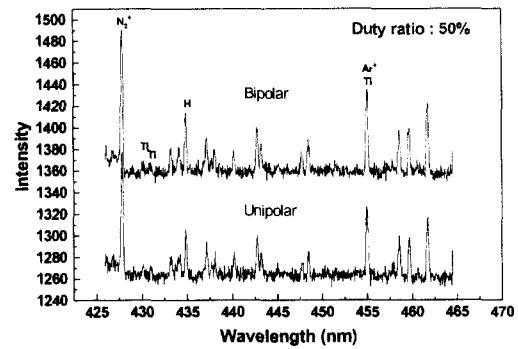


Fig. 4. Changes of OES spectra dependence on power source types at duty ratio of 50%.

Table 2. Changes of coating depth dependence on process pressure for hole diameter of 4mm at duty ratio of 50%.

| Process pressure(Pa) | Coating depth(mm) |
|----------------------|-------------------|
| 600 | 7 |
| 500 | 20 |
| 300 | 5 |
| 200 | 5 |

선의 강도는 Bipolar일 때 조금 높게 나타나지만 큰 차이가 없었다.

3.2 코팅층 형성에 미치는 공정압력의 영향

듀티비율을 50%로 고정된 상태에서 공정압력을 변화시키면서 지름이 4 mm인 동공에 코팅시켜 코팅층이 형성되는 깊이를 측정하였다. 모든 시편에서 코팅층의 두께는 표면에서 동공의 내부로 깊이 들어갈수록 얇아졌으며, 동공의 깊이가 더욱 깊은 곳에서는 TiN초경도 코팅층이 형성되지 않았다. 표 2는 듀티비율을 50%로 고정된 상태에서 공정압력을 각각 200Pa, 300Pa, 500Pa, 600Pa로 변화시켰을 때 지름의 크기가 4 mm인 동공 내부에 형성되는 코팅층의 깊이를 요약해서 나타낸 것이다. 공정압력이 500Pa인 경우는 표면에서 약 20 mm 깊이까지 가지 TiN초경도 코팅층이 형성되었다. 반면 200Pa와 300Pa로 공정압력을 낮추어서 코팅한 경우는 표면에서 약 5 mm까지만 코팅층이 관찰되었다. 공정압력이 높은 600Pa인 경우에는 200Pa와 300Pa에서 코팅한 경우보다 조금 많은 7 mm 깊이까지만

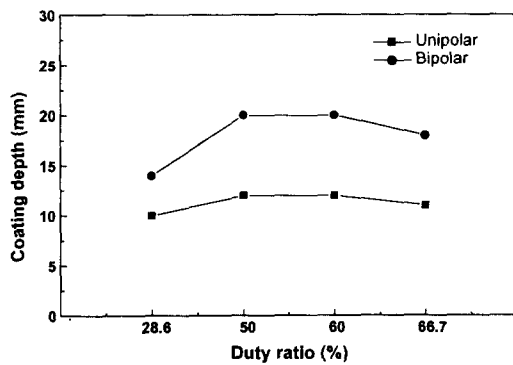


Fig. 5. Changes of TiN coating depth dependence on duty ratio for hole diameter of 4 mm at 500 Pa.

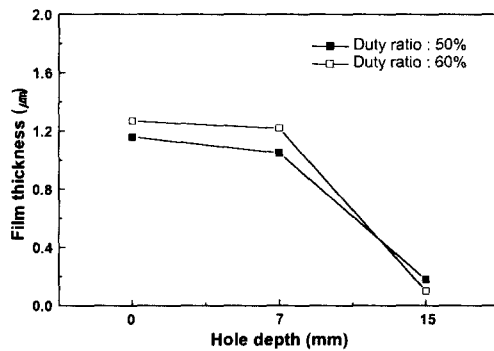


Fig. 6. Changes of TiN film thickness in the hole diameter of 4 mm dependence on duty ratio.

TiN초경도 코팅층이 형성되었다.

3.3 전원의 듀티비율과 극성의 영향

그림 5는 지름이 4 mm인 공동을 가진 시편에 듀티비율과 인가전원의 형태를 변수로 하여 TiN초경도 코팅을 하였을 때 코팅층이 형성된 깊이를 나타낸 것이다. 이때 사용한 공정압력은 표 2에서 지름이 4 mm인 공동에 보듯이 코팅층이 가장 깊이까지 형성된 조건인 500Pa로 고정시켰으며, 듀티비율을 28%, 50%, 60%, 66%로 변화시켜 실험하였다. 공동에 형성된 코팅층은 Unipolar전압을 인가한 때보다 Bipolar전압을 인가한 경우가 2배 이상 더 깊게 형성됨을 알 수 있으며, 듀티비율이 50%와 60%일 경우 공동 내부의 20 mm 깊이까지 코팅층이 형성되었다.

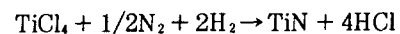
그림 6은 Bipolar전압을 인가하여 지름이 4 mm인 공동을 갖는 시편에 TiN초경도 코팅을 하였을 때, 듀티비율의 변화가 시편의 표면에서부터 7 mm 깊이 및 15 mm 깊이에 형성된 코팅층의 두께를 나타낸 것이다. 코팅층의 두께는 표면에서 공동의 내부로 깊이 들어갈수록 작아지는 것을 볼 수 있다. 듀티비율이 60%인 경우 표면과 7 mm 깊이에서 코팅층의 두께는 각각 1.27 μm와 1.22 μm로 나타났으며, 듀티비율이 50%인 경우는 각각 1.15 μm와 1.05 μm로 듀티비율이 60%인 경우보다 조금 작게 나타났다. 공동의 깊이가 7 mm 이상으로 더욱 깊어지면 코팅층의 두께는 현저하게 작아지며 15 mm에서는 듀티비율의 변화에 상관없이 코팅층의 두께가 0.1~0.2 μm로 작아졌다.

3.4 코팅층 형성에 미치는 동공 크기의 영향

그림 7은 듀티비율이 50%인 조건에서 Bipolar 전원을 사용하여 동공의 지름이 서로 다른 시편에 TiN 초경도 코팅층을 형성시켰을 때 동공의 깊이가 15 mm인 지점에서 코팅층의 두께를 보여주는 SEM 사진이다. 그림에서 보듯이 동공의 깊이가 15 mm인 지점에서 코팅층의 두께는 동공의 지름이 커질수록 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 8은 듀티비율이 50%와 60%인 조건에서 Bipolar 전원을 사용해서 지름이 서로 다른 공동을 갖는 시편에 TiN 초경도 코팅막을 형성시켰을 때 깊이가 7 mm인 지점과 15 mm인 지점에서 측정된 박막의 두께를 나타낸 것이다. 앞서의 그림 7에서 본 바와 같이 깊이가 15 mm인 공동에서 측정된 코팅층은 동공의 지름이 커질수록 증가하며, 반면에 깊이가 7 mm인 지점에서 형성된 TiN 코팅층은 동공의 지름이 커질수록 감소하고 있다. 즉, 듀티비율이 50%인 조건에서 형성한 시편에서 깊이가 7 mm인 지점에서 형성된 코팅층의 두께는 지름이 4 mm인 공동에서는 1.05 μm로 나타났으며, 지름이 10 mm인 공동에서는 약 0.7 μm로 박막의 두께가 얇아졌다. 듀티비율이 60%인 경우에서도 비슷한 경향을 나타내고 있다.

4. 고 찰

CVD방법에 의한 TiN초경도 코팅층의 형성 및 성장에 관한 최근 연구에 의하면 TiN초경도 코팅막의 형성과 성장에는 $TiCl_4$ 가 중요한 역할을 한다고 보고하고 있다.^{14~16} Peter 등은 PACVD방법으로 TiN초경도 코팅시, 발광분광분석을 함으로써 반응성 물질들(reactive species)의 상태를 직접 관찰할 수 있기 때문에 TiN초경도 코팅층의 형성과 성장과정을 보다 설득력 있게 설명할 수 있다고 보고하고 있다.¹⁴ TiN 초경도 코팅층 형성시 측정된 발광분광분석 결과를 보여주는 그림 3에서 Ti 와 N_2^+ 및 Ar^+ 의 분광선의 강도는 듀티비율이 50%와 60%에서 높게 나타나는 데 비해서, 듀티비율이 그 보다 작은 28.6%인 경우 Ti 와 N_2^+ 및 Ar^+ 에 해당하는 분광선 피크가 나타나지 않았다. 듀티비율이 28.6% 보다 작은 공정조건에서 TiN 초경도 코팅층이 형성되지 않은 이유를 설명하기 위해서는 TiN 코팅층 형성시 일어나는 열역학적 현상을 파악해야 할 것으로 생각된다. 즉, 반응가스로 사용된 $TiCl_4$ 와 N_2 의 활성화와 이온화는 TiN박막의 형성에 있어서 필수적이며, TiN 코팅층 형성시 일어나는 기본적인 반응은 아래와 같이 표시된다.¹⁶⁾



또한, TiN 코팅층이 형성되기 위해서는 $TiCl_4$ 의 분해(dissociation)가 일어나야 하며, $TiCl_4$ 의 분해에 필요한 활성화에너지(activation energy)는 공정조건에 따라 변할 수 있다. 열적화학증착(thermal CVD)방법으로 상기 TiN초경도 코팅층이 형성된다면, 반응에 필요한 활성화 에너지는 오직 열에너지(thermal energy)로만 공급되어야

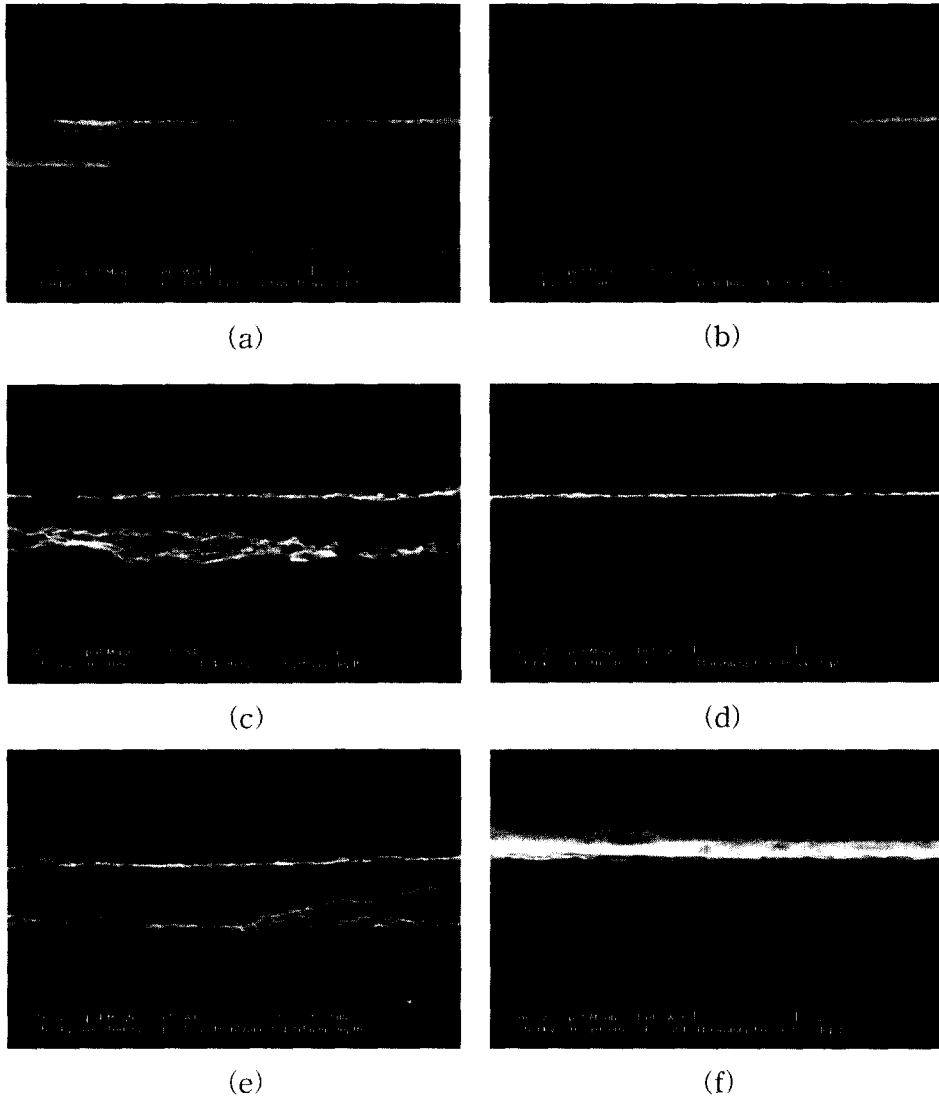


Fig. 7. Cross-sectional SEM images for different hole diameter after TiN coating process when the duty ratio was 50% and power type was bipolar at 500 Pa: (a) 3 mm, (b) 4 mm, (c) 5 mm, (d) 6 mm, (e) 7 mm, (f) 8 mm.

하기 때문에 고온에서만 상기 반응이 진행될 것이다. 반면에, PACVD방법으로 상기 TiN초경도 코팅층을 형성한다면 상기 반응이 플라즈마에 의해서 상당량 만큼 활성화되기 때문에 비교적 저온에서도 TiN초경도 코팅층을 형성할 수 있다.¹⁶⁾ 즉, TiN 초경도 코팅층 형성 공정이 열적화확증착 (thermal CVD)인 경우 ΔE 에 해당하는 활성화에너지가 필요한 반면, PACVD 공정으로 TiN코팅층을 형성할 경우는 플라즈마에 의해서 반응물이 활성화되거나 이온화되는데 필요한 에너지를 일부 공급받기 때문에 ΔE 보다 작은 활성화에너지인 ΔE^* 만 극복하면 TiN 코팅층이 형성될 수 있다. 본 연구에서 듀티비율의 변화는 방전가스의 에너지상태를 변화시키는데, 즉 듀티비율이 100%에 근접할수록 방전가스의 에너지 상태는 높아진다. 이런 이유로 듀티비율이 28.6%로 작은 경우는 펄스시간도 20 μs 로 짧았기 때문에 플라즈마에 의한 반응물의 활성화정도가 작아서 발광분광분석시 (그림. 3) Ti분광선과 N_2^+ 분광선 및 Ar^+ 에 해당하는 피크가 나타나지 않는 것으로 해석된다. 또한 듀티비

율이 50%인 경우 Unipolar와 Bipolar를 비교한 결과에서 (그림. 4) 피크의 강도는 Bipolar에서 약간 크게 나타났다. 지름이 4 mm인 공동에 코팅할 때 공동 내부에 코팅되는 깊이는 Unipolar에서 보다 Bipolar에서 50%정도 크게 나타났다는데 (그림. 5), 이 현상을 발광분광분석기를 이용한 방전특성 분석결과 (그림. 4)로 설명하기는 어려워 보인다. 이유는 본 연구의 경우 시편표면의 플라즈마에 대해서 발광분광분석을 하였기 때문이며, 정확한 플라즈마진단을 위해서는 지름이 작은 공동 내부의 플라즈마에 대한 진단이 필요하다고 생각된다.

표 2에서 보듯이 본 연구에서 사용한 장비로는 공정압력을 500Pa고정시켜 TiN초경도 코팅층을 형성하는 것이 적당하다고 판단되어 이후의 공정에서는 공정압력을 500Pa로 고정한 상태에서 듀티비율을 50%와 60%로 변화시켜 실험하였다. 공정압력을 600Pa로 고정시켜 코팅한 경우 TiN 코팅층의 성장속도가 느린 이유는 본 연구에 사용된 PACVD 코팅장비의 특성으로 판단되며, 장비의 규격상

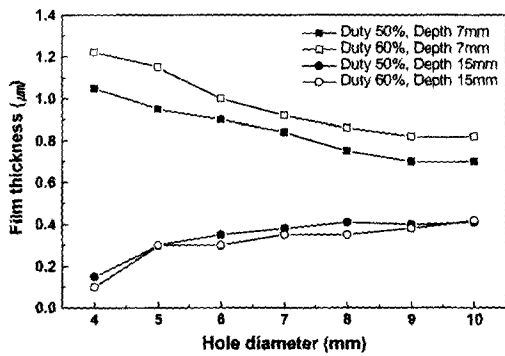


Fig. 8. Changes of TiN film thickness dependence on duty ratio for hole diameter.

20A 이상의 방전전류가 흐르게 되면 아크(arc)의 발생을 억제시키기 위한 장치가 자동으로 작동되어 플라즈마가 안정적으로 형성되지 않았기 때문에 생긴 현상이다. 공정압력이 200Pa와 300Pa로 낮은 경우 동공내부에 형성되는 코팅층의 깊이가 작은 이유는 공정압력이 낮아지면 플라즈마 속에 존재하는 Ti와 N_2^+ 및 Ar^+ 등의 밀도도 낮아지며, 동공의 내부로 이들이 확산되어 가는 과정에서 동공의 얇은 곳부터 TiN형성시 계속적으로 소모되어 동공의 깊은 곳까지 확산되어 들어가기 어렵기 때문으로 해석된다.

그림 8에서 동공의 지름이 서로 다른 경우 공동 내부의 박막두께를 측정된 결과에서 깊이가 7 mm인 지점에서 형성된 박막의 두께는 깊이가 15 mm인 지점에서 형성된 두께와 서로 상반되는 결과를 보이고 있다. 이러한 현상은 hallow cathode효과를 살펴봄으로써 설명할 수 있을 것으로 사료된다.^{13,17)} 즉, 깊이가 15 mm인 지점에서 hallow cathode효과는 공동의 지름이 작아질수록 강하게 나타나며, hallow cathode효과에 의해 발생된 열은 국부적인 온도상승을 유발한다. 따라서 지름이 작아질수록 박막의 두께가 증가된 현상은 지름이 작아질수록 hallow cathode효과로 인해 생긴 온도상승의 효과가 크기 때문에 코팅층의 성장속도가 빨라진 것으로 해석된다. 반면 깊이가 7 mm인 지점에서 지름이 커질수록 박막의 두께가 작아지는 이유는 특정한 지름을 갖는 공동으로 들어오는 반응성 기체의 양은 일정한 반면, hallow cathode효과에 의해서 고온영역인 15 mm지점에서 많은 양의 반응성 기체가 소모되었기 때문에 상대적으로 깊이가 7 mm인 지점에서 형성되는 TiN코팅층의 두께가 작아지는 것으로 추정된다.

5. 결 론

다이캐스팅용 금형에 존재하는 동공들과 비슷한 형상을 갖는 동공의 지름이 4 mm에서 10 mm까지이고 깊이가 30 mm인 다수개의 동공을 갖는 시편을 제작한 후 500°C에서 $TiCl_4$, N_2 , H_2 및 Ar 를 반응가스로 사용하여 PACVD 방법으로 TiN초경도 코팅층을 형성시키고 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공정압력을 500Pa로 고정시키고 듀티비율을 변화시키면서 플라즈마 방전시 측정된 발광분광분석 결과에서 듀

티비율이 28.6%인 경우는 파장이 427.8 nm, 454.5 nm 및 454.9 nm에서 N_2^+ 와 Ar^+ 및 Ti 분광선에 해당하는 피크가 나타나지 않았다. 반면 듀티비율이 좀더 큰 50%와 60%인 경우는 확실한 N_2^+ 분광선과 Ar^+ 및 Ti분광선에 해당하는 피크가 관찰되었다. 플라즈마 방전용 전원을 Unipolar와 Bipolar의 2종류를 별도로 사용하였을 때 나타나는 발광분광분석시 분광선의 피크는 현격하게 차이를 보이는 않았으나, Bipolar를 사용한 경우 분광선의 피크가 강하게 나타났다.

2) 공정압력을 500Pa로 고정시키고, -550 Volt의 DC pulsed 전원을 시편에 인가할 때 듀티비율이 50%와 60%인 조건에서 지름이 4 mm인 동공내부에 코팅층을 형성한 경우 Bipolar 전원을 사용한 경우가 Unipolar 전원을 사용한 경우보다 2배 깊은 곳까지 코팅층이 형성되었다. 동공의 지름이 4 mm인 시편에 Bipolar 전원을 사용하여 50%내지 60%인 듀티비율로 코팅한 경우 최고 20 mm까지 깊이까지 TiN코팅층이 형성됨을 확인하였다.

3) 동일한 크기의 지름을 갖는 동공에 TiN 코팅층을 형성할 때 코팅층의 두께는 표면에서 가장 두꺼웠으며, 동공이 깊어질수록 코팅층의 두께는 작아졌다. 서로 다른 동공 지름을 갖는 시편에 TiN 코팅층을 형성한 경우 7 mm인 지점의 깊이에서 형성된 코팅층의 두께는 지름이 작을수록 감소하였으며, 반면에 15 mm인 지점에서 형성된 코팅층의 두께는 지름이 커질수록 증가하였다.

참 고 문 헌

1. M. Sarwar, Surf. & Coat. Technol., 108-109, 612 (1998).
2. M. Tamura and T. Tokunaga, Surf. & Coat. Technol., 108-109, 551 (1998).
3. J.H. Hsieh, C. Liang, C.H. Yu and W. Wu, Surf. & Coat. Technol., 108-109, 132 (1998).
4. C. Pfohl, K.-T. Rie and M.K. Hirschfeld, J.W. Schultze, Surf. & Coat. Technol., 112, 114 (1999).
5. E. Lugscheider, O. Knotek, C. Barimani, T. Leyendecker, O. Lemmer and R. Wenke, Surf. & Coat. Technol., 112, 146 (1999).
6. I. Milosev, J.M. Abels, H.-H. Strehlow, B. Navinsek and M. Metikos-Hukovic, J. Vac. Sci. Technol. A14 (4), 2527 (1996).
7. C. Pfohl, A. Gebauer-Teichmann and K.-T. Rie, Surf. & Coat. Technol., 112, 347 (1999).
8. A. Kawana, H. Ichimura, Y. Iwata and S. Ono, Surf. & Coat. Technol., 86-87, 212 (1996).
9. M. Benda, J. Vitek, V. Cibulka and J. Musil, Surf. & Coat. Technol., J. Vac. Sci. Technol. A15 (5), 2636 (1997).
10. S.J. Dowey, K.M. Read, K.S. Fancey and A. Matthews, Surf. & Coat. Technol., 74-75, 710 (1995).

11. Y. Uchikawa, S. Sugimoto, K. Kuwahara, H. Fujiyama and H. Kuwahara, *Surf. & Coat. Technol.*, **112**, 185 (1999).
12. A. Raveh, M. Weiss and R. Shneck, *Surf. & Coat. Technol.*, **111**, 263 (1999).
13. M.H. Kazemeini, A.A. Berezin, N. Fukuhara, *Thin Solid Films*, **372**, 70 (2000).
14. S. Peter, F. Richter, R. Tabersky and U. Koenig, *Thin Solid Films*, **377-378**, 430 (2000).
15. D.H. Kuo and K. W. Huang, *Surf. & Coat. Technol.*, **135**, 150 (2001).
16. H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Chap. 2, Noyes Publications, New Jersey, USA (1992).
17. C. Logofatu, I. Dinculescu and C. E. A. Grigorescu, *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 1051 (2000).