

# EA hot filament CVD system을 이용하여 금형공구강에 증착한 Ti(B,N)박막의 합성과 특성에 관하여

## The Characteristic and Formation of Ti(B,N) Films on Steel by EA Hot Filament CVD

윤 중 현\* · 최 용\*\* · 최 진 일†  
 (Jung H. Yoon · Yong Choi · Jean I. Choe)

**Abstract** - The characteristics of interface layer and the effect of mole fraction of inlet gas mixture( $B_2H_6/H_2/N_2/TiCl_4$ ) on the microstructure of Ti(B,N) films were studied by microwave plasma hot filament CVD process. Ti(B,N) films were deposited on a substrate(STD-61) to develop a high performance of resistance wear coating tool. Ti(B,N) films were obtained at a gas pressure of 1 torr, bias voltage of 300 V and substrate temperature of 480°C in  $B_2H_6-H_2-N_2-TiCl_4$  gas system. It was found that TiN,  $TiB_2$ , TiB and hexagonal boron nitride(h-BN) phases exist in thin layer on the STD-61.

**Key Words** : (B,N)Films, Microwave plasma hot filament CVD, Resistance wear coating tool

### 1. 서 론

Ti은 Fe, Mg 다음으로 지각 중 풍부한 함유량을 갖고 있고 기계 구조적 특성과 내식성, 생체친화성이 우수하여 항공 우주, 해양조성 및 바이오 스포츠 등 활용분야가 광범위[1] 하며, Ti화합물을 피복시키는 PACVD 프로세스는 증착 시 높은 에너지로 인하여 큰 잔류응력을 남기는 PVD[2]와 고온을 필요로 하고 모재자체의 열 변형 및 상변태를 유발시키는 CVD[3]와 달리 반응가스의 처리 및 이온화 에너지를 낮추어 저온 증착이 수월하므로 plasma를 이용한 다상박막과 경사박막의 복합박막 층 형성이 주목[4]받고 있다. 그런데 다양한 성분의 복합박막 층 중 Ti(B,N)박막은 우수한 밀착력과 낮은 마찰계수를 주는  $TiB_2$ 와 내산성과 용융금속에 안정한TiN의 특성을 동시에 부여[5]하므로 내마모용 금형 및 공구산업 분야에서의 응용이 기대되고 있다.

본 실험에서 사용된  $TiCl_4-B_2H_6-N_2-H_2$  system에서 생성된 Ti(B,N) 복합박막 층 내에는  $TiB_2$ , TiB, TiN, BN 등의 화합물이 생성되는데  $TiB_2$ 는 경도는 높으나 육방정 구조가 갖는 취성으로 인해 절삭 시 내충격성이 떨어지고 BN은 압축응력이 잔류하여 모재와의 접착력에 문제가 있고 TiN은  $N_2/TiCl_4$  비율이 감소할수록 성장속도가 감소하는 특징[6]이 있다. 따라서 본 연구에서는 EA Hot filament CVD법으로 금형공구강에 Ti(B,N) 복합박막 층을 형성 시 핵생성 밀도를 높이기 위해 기판에 bias를 인가하고 막과 기판의 밀착성을 높일 뿐만 아니라 우수한 결정성을 가진 Ti(B,N)층을 얻기 위해 전처리로 질화층을 형성시키고 주입가스의 유량 및 박막의 계면분석을 통해 증착층의 특성을 조사하였다.

\* 비 회 원 : 단국대 공대 신소재공학과 석사  
 \*\* 정 회 원 : 단국대 공대 신소재공학과 교수  
 † 교신저자, 정회원 : 단국대 공대 신소재공학과 교수  
 E-mail : choe@dankook.ac.kr

접수일자 : 2011년 12월 26일  
 최종완료 : 2012년 3월 13일

### 2. 실험방법

본 연구에 사용한 Electro assisted HFCVD 장치의 개략도를 나타낸 것이 Fig. 1인데 장치는 크게 진공장치부, 유량 조정장치, 가스혼합기, 열분해 된 이온들을 시편표면에서 충돌시키기 위한 negative bias 인가장치들로 구분되며 반응기의 filament온도는 적외선온도계(KM-2000)로 측정 후 전압을 조정하고 온도는 열전대로 연결하여 제어하였다.

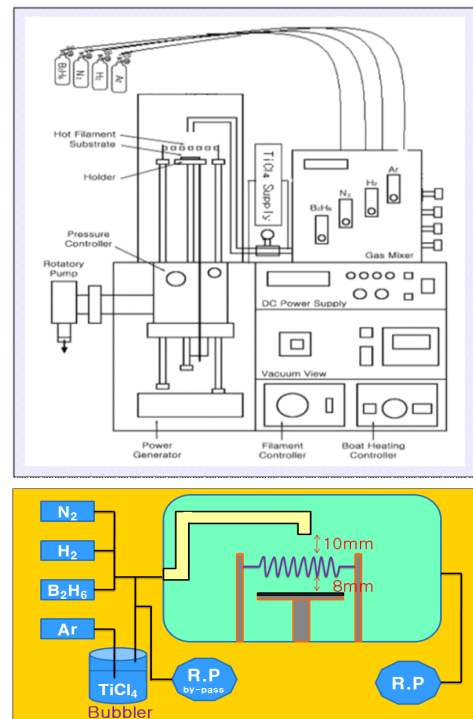


그림 1 열 필라멘트 화학증착장치 개략도  
 Fig. 1 Schematic diagram of EA Hot Filament CVD system

주입가스는 Ar과 N<sub>2</sub> 가스를 각각 1:1비율로 chamber 내에 유입하여 1torr의 압력에서 600V, 15mA로 플라즈마 질화처리하였고 반응기체는 TiCl<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>를 주입하였다. TiCl<sub>4</sub>는 Ar 가스를 carrier gas로 하여 기화기를 통해 반응기로 장입하였는데 기화기온도는 80℃로 유지하였으나 TiCl<sub>4</sub>가 이송도중 응축되는 것을 방지하기 위해 파이프에 테이프 형 열선을 감아 150℃를 유지하도록 하였다. 증착시 기판의 온도, 가스유량, 전압은 Table 1과 같으며 기판은 STD61강을 17×20×1mm로 하고 금형공구강의 기계적 성질을 부여하기위해 Fig. 2와 같은 열처리 후 장입하였다. Fig. 3은 Ti(B,N)복합박막 층 피복을 위한 실험공정을 나타낸 것이다. bias 전압은 300V의 음의 전압을 filament에 인가한 후 주사전자 현미경으로 핵생성밀도를 관찰하였으며 결정상을 조사하기 위해 XPS(VG,ESCA2000,Japan), XPMA(Shimadzu, EDMA1400, Japan)로 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 공정변수의 영향

Ti(B,N) 복합층의 결정성과 표면형상을 증착방법, 주입가스의 조성, 유량, 온도 및 압력에 의존하므로 본 실험에서는 total유량을 300sccm, 압력을 1Torr, 기판온도는 480℃로 하고 filament에 300V의 음의 전압을 인가한 후 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> gas의 변화에 따른 경도변화를 조사한 것이 Fig. 4-1, Fig. 4-2인데 TiCl<sub>4</sub> 1Vol%, N<sub>2</sub> gas 80sccm, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm에서 가장

표 1 Ti(B,N) 합성 및 증착조건

Table 1 Experimental conditions for Ti(B,N) deposition

Total gas pressure		0.5 ~ 1torr
Substrate temperature		480℃
Gas flow rate	TiCl <sub>4</sub>	3 sccm
	H <sub>2</sub>	100 sccm
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0 ~ 4 sccm
	N <sub>2</sub>	50 ~ 120 sccm
Filament temperature		1200℃
Deposition time		5 h
Substrate distance		8 mm
Self Bias (DC power)		300 V

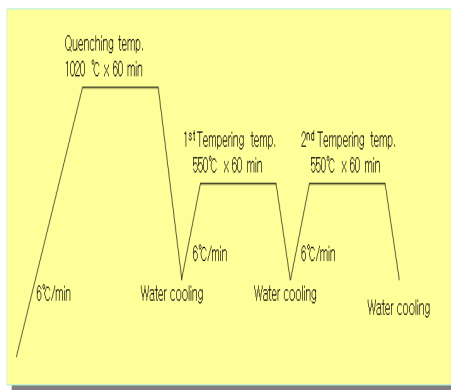


그림 2 열처리 조건

Fig. 2 Heat treatment curve of specimen

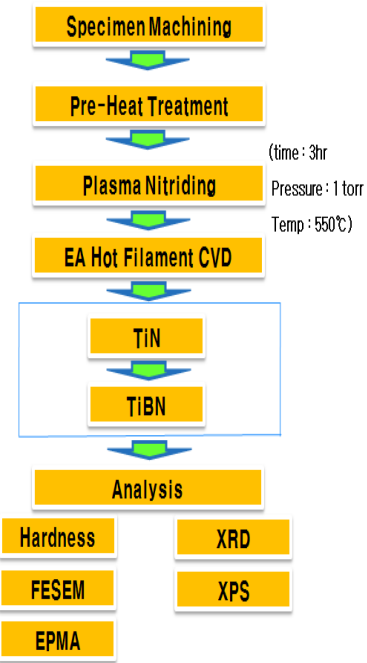


그림 3 실험 공정도

Fig. 3 Diagram of experimental Procedure

높은 경도를 보이고 있으며 TiN경도값은 Knoop Hardness 2000 부근이며 Ti(B,N) 경도는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> 가스분율에 따라 2500~4700(HV)으로 나타나므로 최적조건은 TiCl<sub>4</sub> 1%에 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gas 1sccm, N<sub>2</sub> gas 80 sccm 을 알 수 있다. 또 그림에서 초기에 경도값이 증가하는 것은 TiN에 B가 침입형으로 침입해서 박막내에 응력이 발생하고 전위의 이동이 제한되는 것에 기인[7]하며 1sccm 이상으로 유입되면 연질상의 h-BN 상의 생성증가와 박막내 기공의 증가에 기인하여 경도값이 감소하는 것으로 고려되며 특히 4sccm이상에서는 Ti(B,N)막 형성의 효과가 없었다.

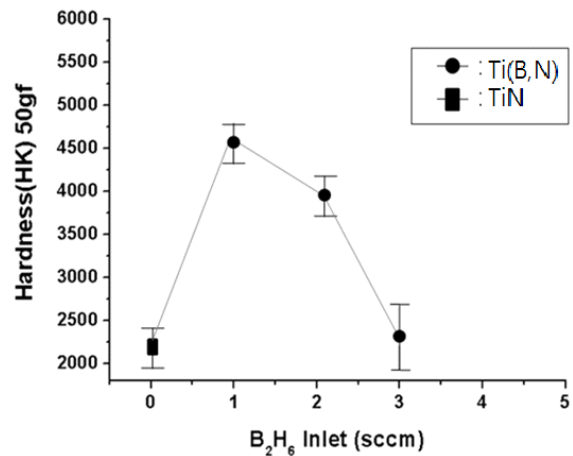


그림 4-1 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스주입에 따른 경도 변화

Fig. 4-1 Hardness change as a function of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> inlet with constant N<sub>2</sub> inlet of 80sccm

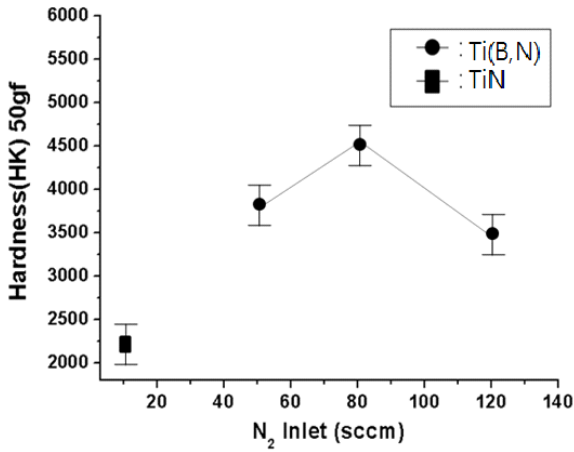


그림 4-2 질소 가스에 따른 경도변화  
 Fig. 4-2 Hardness change as a function of N<sub>2</sub> inlet with constant B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> inlet of 1sccm

TiCl<sub>4</sub> 유량은 기화기의 온도, 압력 및 이송기체로부터 다음과 같은 식에서 결정[8]하였다.

$$Q_{TiCl_4} = \frac{P_{TiCl_4}}{P_{vaporizer}} Q_{carrier.gas}$$

$P_{TiCl_4}$  : TiCl<sub>4</sub>의 증기압

$P_{vaporizer}$  : 기화기 내부 압력

$Q_{TiCl_4}$  : TiCl<sub>4</sub>의 유량

$Q_{carrier.gas}$  : 이송기체의 유량(Ar)

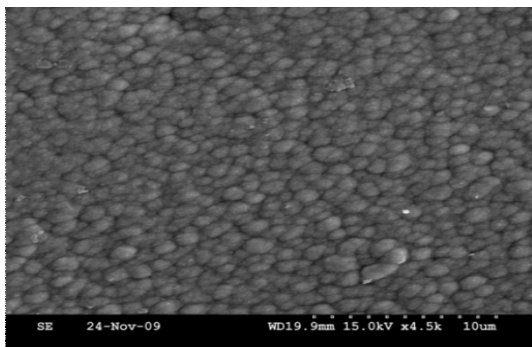


그림 5 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm에서의 전자현미경사진  
 Fig. 5 Plan-viewed SEM image of film deposited at B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm, N<sub>2</sub> 80sccm(X5,000)

Fig. 5, 6은 유입가스의 분율에 따른 표면조직을 SEM으로 나타낸 것인데 TiCl<sub>4</sub> 1Vol%, N<sub>2</sub> 80sccm; B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm에서 입자형상은 대체로 구형이고 비교적 미세하고 치밀한 조직을 보이나 Fig. 6과 같이 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 4sccm에서 입자는 조대해지고 많은 기공이 발생할 뿐 아니라 균일하게 도포되지 않은 막이 얻어진 것으로 보아 Fig. 4에서 얻어진 경도값분 석과 잘 일치한다는 것을 알 수 있다.

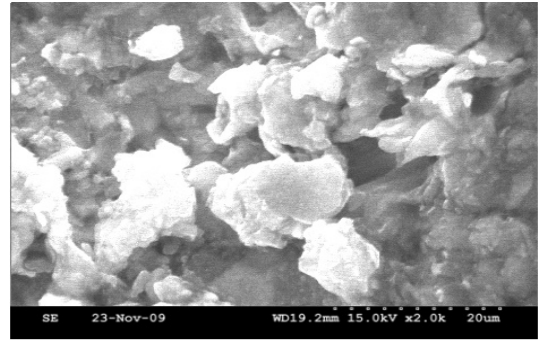


그림 6 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 4sccm에서의 전자현미경사진  
 Fig. 6 Plan-viewed SEM image of the film deposited at B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 4sccm, N<sub>2</sub> 80sccm(X2,000)

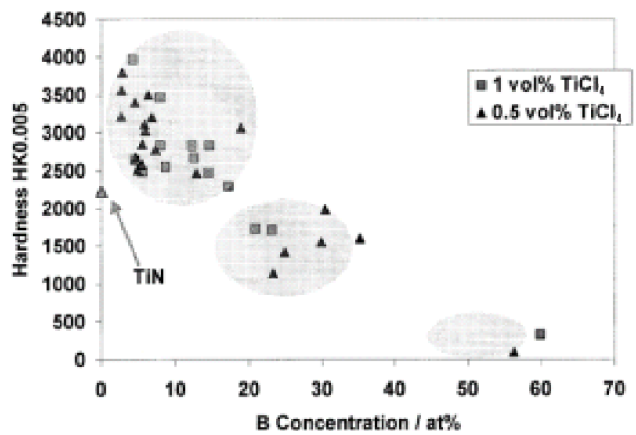


그림 7 증착층의 붕소함량에 따른 경도변화  
 Fig. 7 Layer Hardness in relation to B concentration

Fig. 7은 TiCl<sub>4</sub>를 0.5vol%와1vol%로 변화시킬 때의 표면 박막의 B함량에 따른 경도값을 나타낸 것인데 B함량이 증가할수록 경도값은 감소하고 있는데 이것은 낮은 Vol%의 TiCl<sub>4</sub>에서 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스가 증가 시 생성된 BN은 완전한 cubic상이 아닌 hexagonal BN상이며 증착된 막은 큰 압축응력이 잔류하여 모재와의 접착력이 나빠진 것으로 고려된다.

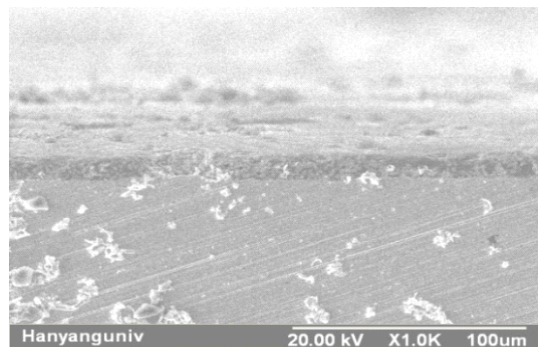


그림 8 증착층의 절단면에서의 전자현미경사진  
 Fig. 8 Cross section SEM image of the film deposited at B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm, N<sub>2</sub> 80sccm(X2,000)

Fig. 8은 480°C에서 증착한 Ti(B,N)박막의 전단 조직을 SEM으로 나타낸 것인데 모기지인 STD61 에 Ti(B,N)박막층을 보이고 있는데 그 조성은 TiB<sub>2</sub>, TiB, TiN, h-BN 상등이 형성된 것을 XRD와 XPS spectrum에서 확인 할 수 있었다.

**3.2 박막의 미세구조 및 특성에서의 상의 변화**

PACVD법에 의한 증착은 재료 내부에 많은 에너지를 가진 이온이 유입되어 주위원자에 에너지를 분배하면 주위원자들이 활발한 전자운동을 하여 주위압력이 높아져 막 내부에 압축응력이 발생하고 이온이 가지고 있는 모멘텀을 충돌한 기관원자에 전달함으로써 원자들의 변위[9]가 일어나 각상의 생성을 촉진하며 더 높은 에너지를 갖는 이온 충돌을 유발하면 응력유기변태[10]도 일어나므로 우수한 Ti(B,N) 복합박막을 얻기 위해서는 plasma, bias인가, 온도와 같은 에너지 유발장치가 중요하다는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 TiCl<sub>4</sub> 1vol%, N<sub>2</sub> 80sccm, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm, 기판온도 480°C, 압력 1torr로 증착한 막의 X선 분석인데 그림에 나타난바와 같이 TiBN단상은 존재하지 않고 (101)면이 발달한 TiB<sub>2</sub>, TiB, TiN, h-BN 등이 혼재한 것을 보이고 있다.

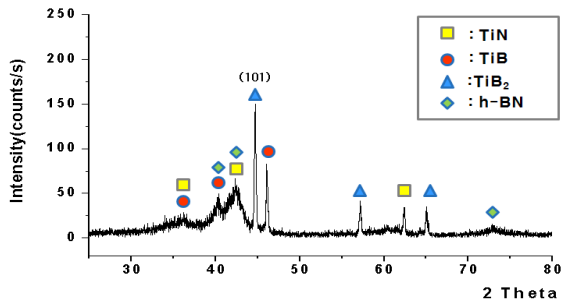


그림 9 증착층의 화합물에 대한 X선 분석  
Fig. 9 XRD Peak of the film deposited at N<sub>2</sub> 80sccm, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm

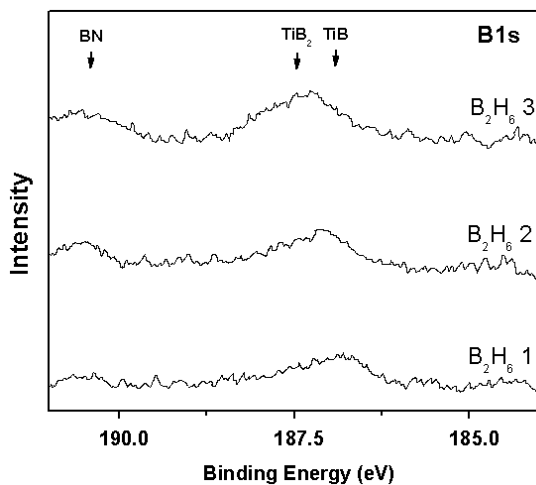


그림 10-1 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>유량에 따른 X선 광전자 분광분석  
Fig. 10-1 XPS spectra of B 1s with constant N<sub>2</sub> inlet of 80sccm

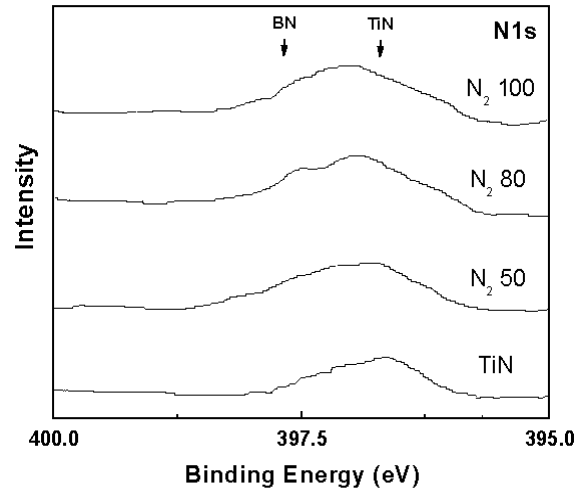


그림 10-2 질소가스 유량에 따른 X선 광전자 분광분석  
Fig. 10-2 XPS spectra of N 1s with constant B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> inlet of 1sccm

Ti(B,N)박막에 생성되는 상의 조성과 결합상태변화를 확인하기 위해 X선광전자분광분석을 행하였는데 Fig. 10-1은 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>유량을 변화시킬 때 피복층의 B1s 스펙트럼을 나타냈고 Fig. 10-2는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 1sccm으로 고정하고 N<sub>2</sub>유량을 50, 80, 120으로 변화시킬 때의 N 1s 스펙트럼으로 생성가능한 상들의 결합에너지는 N 1s 스펙트럼의 경우TiN : 396.2eV, BN : 398.5eV, B 경우 TiB : 186.8eV, TiB<sub>2</sub> : 187.5eV, BN : 190.5eV 인데 여기서 TiB<sub>2</sub>와 BN사이의 에너지 차이가 매우 커 피크분리가 수월하며 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 유량이 증가하면서 최대 185.8eV에서 187.2eV로 이동하는 것으로 보아 BN상이 증가하고 또 N 1s경우도 N<sub>2</sub>유량이 증가 시 소량이나마 BN상형성이 증가하는 것을 알 수 있다.

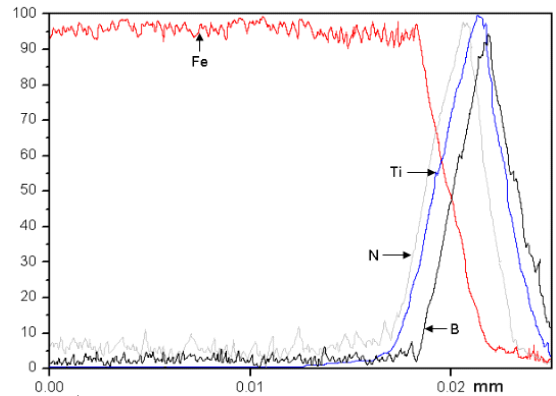


그림 11 계면층에서의 EPMA 분석  
Fig. 11 EPMA line profiles across coating layer (N<sub>2</sub> 80sccm, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1sccm)

Fig. 11은 계면분석을 위해 표면부의 피복층에서 중심부의 모재까지 EPMA line Profile한 것인데 그림에서 나타난 바와 같이 Ti, B, N 외의 불순성분은 검출되지 않았고 보론의 위치가 최외각표면으로 치우쳐 있음으로 보아 표면층부터 B, Ti, N 순으로 풍부함을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

TiCl<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas system으로 EAHFCVD법을 이용하여 금형공구강에 Ti(B,N)복합층박막을 증착 시 gas유량 및 계면층을 조사하였다.

본 실험조건하에서는 TiCl<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 300sccm의 유량, 증착압력 1torr, bias인가전압 300V, 기판온도 480℃에서 높은 이온에너지와 이온충돌 및 압축응력에 기인하여 생성된 TiB<sub>2</sub>, TiB, TiN, h-BN 등의 다양한 상과 높은 경도를 갖는 우수한 Ti(B,N)박막층이 나타났는데 소량의 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gas가 첨가될 경우 입자크기가 미세해지고 조밀하였으나 유입되는 보론의 양이 증가할수록 입자가 조대해지고 조직의 치밀함이 파괴되고 연결 상의 h-BN의 생성증가와 응력완화에 기인하여 경도값이 감소한 것으로 고려된다.

#### 감사의 글

Authors would like to thanks for usage of POSCO and HANARO for Korea Atomic Energy Research Institute.

#### 참 고 문 헌

- [1] H.Karner, J.Lamier, H.Stort ; surface coating.Tech, vol39/40 ; (1989)P.293~300
- [2] Dr-Ing, Steften Hoppe : Proceeding the 6th Int. Seminar of IFHT(1997) P.526
- [3] Y.sun, T.Bell ; Materials sience and Engineering A140(1991)
- [4] A.Soltani, P.Thevenin, A.Bath ; Diamond and Relat. Mater. 10(2001) P.1369
- [5] Q.Q.Yang, L.H. Zhao and L.S.wen ; surf. Coat. Technology 78(1996) P.27
- [6] G.Farges and D.Degout ; Thin solid films, 181(1989) P.365
- [7] H.O.Piersen ; Mater. Manufacture Processes vol 8(1993) P.519~534
- [8] K.T.Rie, A.Gebauer and J.whole ; surf. Coat. Tech 74(1995) P.362
- [9] C.Pfohl ; Wear resistance PACVD coating of the system Ti-B-N ; surface and coating Technology, (1999) P.116~119
- [10] Y.N.Xuard and W.Y.Ching; Phys, Rev B44(1991) P.7787

#### 저 자 소 개



#### 최진일 (崔鎭一)

1979 기계금속연구소 연구원, 1985 연세대학교 Ph.D, 1985 인천제철 부장대우, 1986 단국대학교 신소재공학과 교수, 1990 Post.Doc STANFORD



#### 최용 (崔湧)

1983 원자력연구소 연구원, 1988 Michigan tech Ph.D, 1992 Institute of materials senior Researcher, 1993 신문대학교교수, 2011 단국대학교교수



#### 윤중현 (尹中鉉)

2008 신소재공학과 학사과정 졸업, 2010 신소재공학과 석사과정 졸업, 현재 (주) 와이즈산전 입사