



論文

플라즈마 화학증착법(PACVD)에 의한 TiN증착시 증착변수가 미치는 영향(II)

—TiCl₄, N₂의 입력분율을 중심으로—

李炳昊·慎榮植·金文一

연세대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Deposition Parameters on TiN Film by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition(II)

—Influence of TiCl₄, N₂ inlet Fraction on the TiN Deposition—

B.H. Rhee, Y.S. Shin, M.I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University 120-749

ABSTRACT

To investigate the influence of TiCl₄, N₂ inlet fraction on the TiN layer, TiN film was deposited onto the STC 3 and STD 11 steel from gas mixtures of TiCl₄/N₂/H₂ by the radio frequency plasma assisted chemical vapor deposition.

The films were deposited at various TiCl₄, N₂ inlet fractions. The results showed that the film thickness was increased with TiCl₄ inlet fraction. However, while the thickness was increased with N₂ inlet fraction under 0.4 the thickness was decreased with increasing N₂ inlet fraction over 0.4.

The density of deposited films was varied as TiCl₄, N₂ inlet fraction and its maximum value was about 5.6 g/cm³.

The contents of chlorine were increased with increasing TiCl₄ inlet fraction and nearly constant with increasing N₂ inlet fraction.

1. 서 론

특이한 결합특성을 갖는 TiN은 강한 공유결합을 하고 있는 재료와 유사한 성질(우수한 열역학적 안정성, 고경도, 고용점)을 갖는다¹⁾. 이와 같은 TiN을 공구강 위에 증착시킴으로써 공구강의 내마모성, 내식성 등을 향상시킬 수 있다^{2,3)}.

일반적으로 TiN은 PVD(physical vapor deposition)⁴⁾, CVD(chemical vapor deposition)⁵⁾,

PACVD(plasma assisted chemical vapor deposition)⁶⁾ 등의 방법으로 증착시킬 수 있다. 화학증착법은 고온 분위기에서 기체상태의 반응가스가 반응구역으로 전달되고 모재표면에서의 확산반응을 통해 고체상태의 증착층을 얻는 방법으로 물리적증착법에 비해 조적이 치밀하고 복잡한 형상의 제품에도 증착이 가능하며 대량생산이 용이하고, 고순도의 증착층을 얻을 수 있다^{7,8)}. 그러나 CVD에 의한 증착은 열역학적으로 고온에서 가능하므로 모재 선택에 많은 제한을 받고 있다. 증착변수 중

에서 가장 중요한 것은 온도이며 이것은 화학증착법에서 특히 문제가 된다. 이러한 제약 때문에 화학증착을 도를 낮추기 위한 많은 연구가 최근에 진행되어 왔다. 그중의 하나가 플라즈마를 보조 에너지원으로 하는 화학증착법이다^{9,10)}.

J.E. Sundgren¹¹⁾ 등은 반응성 스퍼터링을 이용하여 TiN을 증착할 때 증착층내의 Ti와 N의 조성에 따라서 증착층내의 밀도변화를 보고하였으며 증착층의 경도는 이 밀도와 밀접한 관계를 갖는다고 보고하였다. 밀도는 물리적, 기계적 성질 등에 있어서 중요한 변수로 작용한다. 그러나 플라즈마 화학증착법에 의한 TiN 증착층의 밀도에 관한 유용한 정보는 거의 찾아볼 수 없다. 또한 T. Arai, N. Kikuchi^{12,13)} 등은 DC플라즈마 화학증착법을 이용하여 TiN 증착시 증착층내에 존재하는 염소함량의 증가에 따라 TiN 증착층의 미소경도는 급격히 저하한다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 화학증착법에 의한 TiN 증착시 TiN의 공급원이 되는 TiCl₄와 N₂의 입력분율에 따라서 증착층의 두께변화, 결정성 및 밀도변화와 경도변화를 조사하였다. 또한 TiCl₄, N₂의 입력분율에 따라서 증착층내의 염소함량을 조사하였으며 이 염소의 존재상태를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

본 연구에서 사용된 TiN 피복 소지는 KS규격으로 STC 3 공구강과 합금공구강인 STD 11 강이다.

시편의 제작은 장방형의 두께 6 mm, 10 mm × 10 mm 로 기계가공한 후, 시편의 온도를 측정하기 위해 시편 표면에서 부터 약 1 mm 떨어진 위치에 직경이 4 mm, 깊이 5 mm인 구멍을 드릴작업을 통하여 제작하였다.

시편의 열처리는 내부응력에 의한 박막의 박리를 막기 위해서 STC 3 강과 STD 11 강에 대해 각각 790°C, 900°C에서 1 시간동안 어닐링하였다.

시편을 사포지 100, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200 #까지 연마한 후 알루미나 분말로 정마하였으며, 아세톤으로 세척하고 10 분간 초음파 세척기로 불순물과 유지분을 제거하였다.

실리콘 웨이퍼는 사방 10 mm × 10 mm로 잘라 아세톤으로 세척한 후 초음파 세척을 하였다.

2.2. 실험조건

증착실험은 증착온도 500°C, 증착압력 2 torr, 총 유량 200 sccm, r.f. power 70 w, 전극간 거리 3 cm, 증착시간 3 시간의 조건하에서 Table 1 과 같이 TiCl₄ 입력분율을 0.0025에서 0.0175 까지, N₂ 입력분율을 0.1에서 0.55 까지 변화시키면서 행하였다.

2.3. 증착층의 두께 및 밀도측정

증착층의 두께는 SEM (Scanning electron microscopy; JEOL, JSM-840 A) 으로 관찰 측정하였다.

증착층의 밀도는 Micro-balance로부터 단위면적당 무게증가량을 측정한 다음 SEM으로 측정된 두께로부터 계산하였다.

2.4. 증착층의 X-선 회절분석

플라즈마 화학증착시 증착층의 상 및 결정성을 조사하기 위해서 X선 회절분석을 하였다. 회절분석은 Philips사의 PW 1700 Automated Powder Diffractometer System 1 을 이용하였으며 monochrometer [단결정 graphite (002)]를 이용하여 Cu-k β 선을 제거하고 표준시편으로써 Si분말을 이용하여 각도보정을 한 다음 Cu-ka선으로 40 kV, 20 mA의 조건하에서 scanning speed 0.02 deg./sec으로 X선 회절분석을 행하였다.

2.5. 증착층의 조성 및 화합물상태분석

r.f. 플라즈마 화학증착된 증착층의 조성은 EPMA (Electron probe micro-analyzer; JEOL, super probe 733)를 이용하여 정성적으로 분석하였다.

증착층표면의 화합물상태는 ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis; Perkin Elmer, phi 5400 ESCA)로 분석하였다.

2.6. 증착층의 경도측정

증착층의 경도는 디지털 마이크로 경도계인 Matsuzawa Dmh-1 (Ryokosha Hrr-242)를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Gas inlet fraction for TiN deposition.

| Gas inlet fraction | | | | Gas inlet fraction | | | |
|--------------------|----------------|----------------|------|--------------------|----------------|----------------|------|
| TiCl ₄ | N ₂ | H ₂ | Ar | TiCl ₄ | N ₂ | H ₂ | Ar |
| 0.0025 | 0.25 | 0.25 | bal. | 0.01 | 0.1 | 0.25 | bal. |
| 0.01 | 0.25 | 0.25 | " | 0.01 | 0.25 | 0.25 | " |
| 0.0175 | 0.25 | 0.25 | " | 0.01 | 0.4 | 0.25 | " |
| | | | | 0.01 | 0.55 | 0.25 | " |

3. 실험결과 및 고찰

3.1. $TiCl_4$, N_2 의 입력분율에 따른 증착층 두께의 영향
플라즈마 화학증착법에 의한 TiN증착시 $TiCl_4$ 의 입력분율에 따른 증착층의 두께변화를 Fig.1에 나타내었다. Fig.1의 결과로부터 $TiCl_4$ 입력분율의 증가에 따라 증착층의 두께가 직선적으로 증가함을 알 수 있다. Shizhi¹⁴⁾등은 $TiCl_4$, N_2 , H_2 반응기체를 사용하여 DC 플라즈마 화학증착법으로 TiN을 증착시킬 때 TiN의 증착층의 두께는 $TiCl_4$ 의 입력분율에 비례하여 증가하며, $TiCl_4$ 입력분율이 작은 증착조건에서는 증착속도의 기울기가 원점과 일치하지 않는 것으로 보고하고 있다. 본 실험에서도 Fig.1의 결과와 같이 증착은 일정한 $TiCl_4$ 입력분율 이상에서 반응이 진행함을 보여주고 있으며 이는 Shizhi의 결과와 잘 일치하고 있다.

이와 같은 이유는 $TiCl_4$ 공급량이 너무 작을 경우에 $TiCl_4$ 가 두 전극사이의 시편주위까지 전달되기 전에 전극의 가장자리나 반응로 기벽에서 고갈되어 $TiCl_4$ 의 농도가 증착반응에 미흡하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig.2는 N_2 의 입력분율에 따른 TiN플라즈마화학증착두께를 보여주고 있다. Fig.2의 결과와 같이 N_2 의

입력분율이 증가함에 따라서 증착층의 두께가 증가하다가 다시 감소하게 되며 N_2 의 입력분율 0.4에서 최대의 값을 가짐을 알 수 있다. 이와 같이 어느 입력분율 이상에서 증착층의 두께가 감소하는 원인은 Yasuda¹⁵⁾가 제한한 CAP기구(competitive ablation and polymerization)에 의해 설명될 수 있으며 그에 의하면 증착층의 성장은 침식(erosion)과 증착의 경쟁에 의해서 제한된다. 따라서 본 실험에서 N_2 의 유량이 어느 이상에서는 TiN생성반응에 참여하지 않은 N 또는 N^+ 들의 침식 역할에 의해 증착두께가 감소한다고 생각된다.

Photo.1은 SEM에 의한 증착층의 단면조직을 보여주고 있다. 일반적으로 플라즈마 화학증착법에 의한 TiN 증착층은 주상조직을 형성하고 있다.

3.2. $TiCl_4$, N_2 의 입력분율에 따른 증착층의 밀도

Fig.3은 $TiCl_4$ 의 입력분율에 따른 증착층의 밀도 변화를 나타내었으며 입력분율범위내에서 약 $1.5 g/cm^3$ 정도의 차이를 보였다.

Sundgren¹¹⁾등은 반응성 스퍼터링 방법에 의한 TiN증착시 증착층의 밀도는 N/Ti비가 약 1일 때 최대의 값을 갖는다고 보고하였다. 그는 N/Ti=1을 기준으로

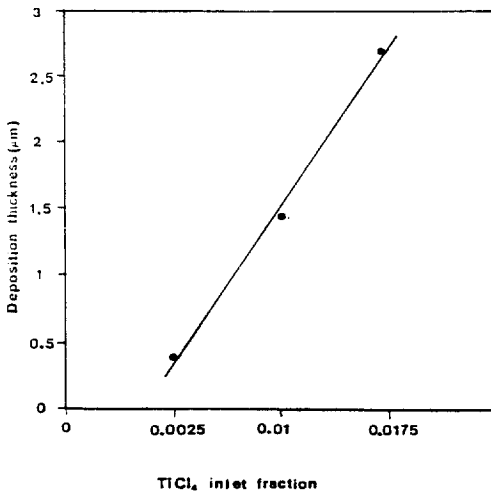


Fig. 1. Dependence of deposition thickness on the $TiCl_4$ inlet fraction. (Temp., 500 C; deposition pressure, 2 torr; total flow rate, 200 sccm; r.f power, 70 W; electrode distance, 3 cm; gas inlet fraction, $N_2/H_2/Ar=0.25/0.25/0.5$)

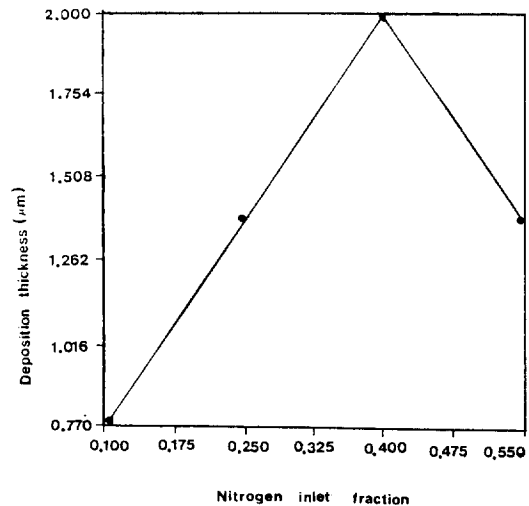


Fig. 2. Dependence of deposition thickness on the N_2 inlet fraction. (Temp., 500 C; deposition pressure, 2 torr; total flow rate, 200 sccm; r.f power, 70 W; electrode distance, 3 cm; gas inlet fraction, $TiCl_4/H_2=0.01/0.25$)

14/플라즈마화학증착법(PACVD)에 의한 TiN증착시 증착변수가 미치는 영향(II) (TiCl₄, N₂의 입력분율을 중심으로)

해서 각각 과화학양론적 조성(hyperstoichiometric)일 때는 Ti가, 또한 아화학양론적 조성(substoichiometric)에서는 N이 빠짐으로써 공공상태를 형성한다고 가정하여 그런 이론적인 곡선(Fig.4)과 그의 실험결과를 비교하여 볼 때 N/Ti의 값이 1 부근에서 잘 일치한다고 보고하였다. 또한 Brunner등은¹⁰⁾ 양전자소멸을 이용하여 다음과 같이 TiN증착층에서의 밀도감소 현상을 정성적으로 설명하였다. IVB족 금속의 탄화물, 질화물 박막층은 침입형원자, 공공과 같은 결함을 다량 함유하고 있다. 특히 delta-TiN은 많은 양의 공공을 함유할 수 있으며 아화학양론적 조성에서 N의 아격자(sublattice)가 결합격자인 반면에 과화학양론적 조성에서는 Ti의 아격자가 결합격자이다. 양전자의 수명은 격자의 완전성 정도에 의존하며 공공, 전위에 매우 민감하며 양이온의 결핍이 있을 때 그 곳은 양이온을 끌어 당기는 장소로써 작용을 한다. 따라서 양전자는 그와같은 결함에서 트랩이 된다. 그의 실험결과 N/Ti=1을 기준으로 하여 아화학양론적 조성과 과화학양론적 조성에서는 N/Ti=1일 때의 밀도 보다 감소한다고 하였다.

이것으로부터 본 실험의 결과에서 최대의 밀도값을 갖는 분율 부근에서 증착층내의 N/Ti값이 거의 1이 될 것을 예측할 수 있다. 이 부근을 TiCl₄입력분율이 0.01일 때의 조건으로써 이 부근을 기준으로 하여 TiCl₄의 입력분율이 감소하거나 증가하는 조건에서는 밀도가 급

격히 감소하였다.

또한 본 실험에서 Ti의 공급원으로써 TiCl₄를 사용하기 때문에 TiN증착층내에 염소가 존재하게 되어 격자결함을 유발시킬 수 있다. 이와 같은 격자결함으로써

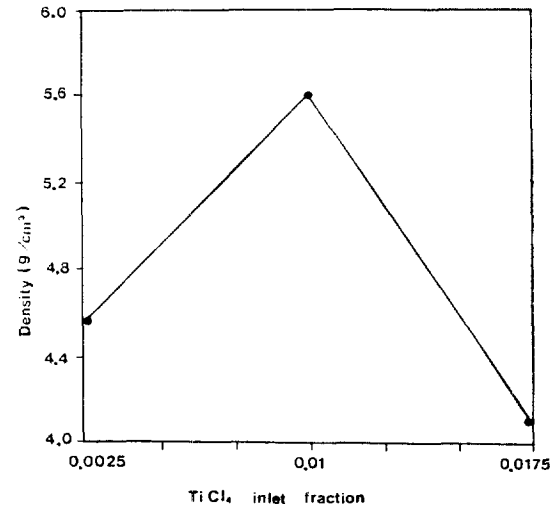


Fig. 3. Dependence of density of deposition layer on the TiCl₄ inlet fraction. (Temp., 500 C; deposition pressure, 2 torr; total flow rate, 200 sccm; r.f. power, 70 W; electrode distance, 3 cm; gas inlet fraction, N₂/H₂/Ar= 0.25/0.25/0.5)



Photo. 1. Scanning electron micrograph of cross section of the TiN deposited on Si-wafer by PACVD; (Temp., 500 C; deposition pressure, 2 torr; total flow rate, 200 sccm; r.f. power, 70 W; electrode distance, 3 cm; gas inlet fraction, TiCl₄/N₂/H₂/Ar=0.01/0.4/0.25/0.34)

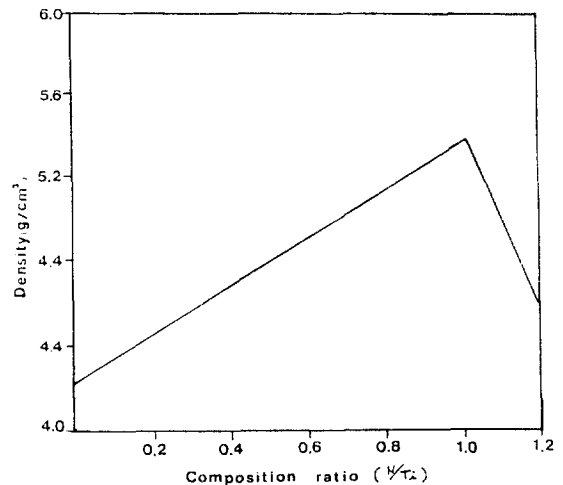


Fig. 4. The theoretical density of TiN if lack of nitrogen or titanium respectively¹¹⁾.

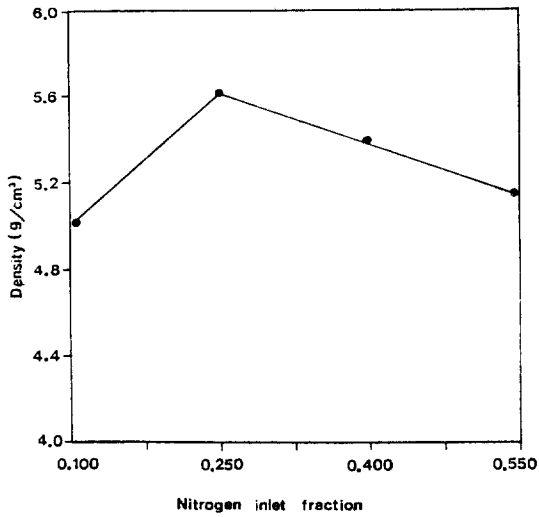


Fig. 5. Dependence of density of deposition layer on the N_2 inlet fraction. (Temp., 500 C ; deposition pressure, 2 torr ; total flow rate, 200 sccm ; r.f power, 70 W ; electrode distance, 3 cm ; gas inlet fraction, $TiCl_4/H_2 = 0.01/0.25$)

증착층의 밀도에 또한 영향을 줄 수 있다.

N_2 입력분율에 따른 TiN증착층의 밀도 변화를 Fig. 5에 나타내었으며 N_2 입력분율 0.25를 기준으로 하여 입력분율이 증가하거나 감소함에 따라서 증착층의 밀도는 감소하였다.

3.3. $TiCl_4$, N_2 의 입력분율에 XRD분석 및 성분분석

$TiCl_4$ 의 입력분율이 변화함에 따라서 플라즈마화학증착된 TiN을 X-선 회절분석 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 결과에 의하면 $TiCl_4$ 입력분율이 0.0025에서 0.01까지 증가했을 때 TiN(200)회절 피크의 상대강도가 증가하였지만 $TiCl_4$ 의 입력분율이 0.0175일 때는 TiN회절 피크가 검출되지 않았고 NH_4Cl 화합물이 검출되었다. N. Kikuchi¹³⁾에 의하면 TiN증착시 증착층내에 존재하는 염소는 TiN의 격자결함을 유발시켜 부분적으로 결정성을 저하시킨다고 보고하였다. 또한 증착층내의 염소는 증착온도의 저하 뿐만 아니라 $TiCl_4$ 입력분율의 증가에 따라 직선적으로 증가한다고 하였다. 따라서 본 실험에서 $TiCl_4$ 입력분율이 0.0175일 때 TiN회절 피크가 검출되지 않은 이유는 증착층내에 존재하는 염소에 의한 결정성 저하 때문이라

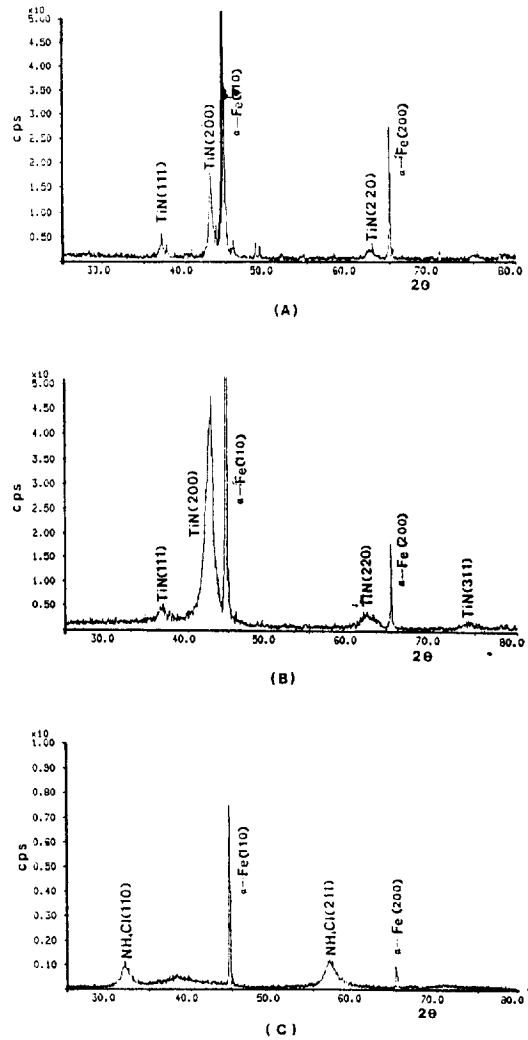


Fig. 6. X-ray diffraction results of the TiN deposited for different $TiCl_4$ inlet fraction ; (A) : $TiCl_4$ inlet fraction, 0.0025, (B) : $TiCl_4$ inlet fraction, 0.01, (C) ; $TiCl_4$ inlet fraction, 0.0175. (Temp., 500 C ; deposition pressure, 2 torr ; total flow rate, 200 sccm ; r.f power, 70 W ; electrode distance, 3 cm ; gas inlet fraction, $N_2/H_2/Ar = 0.25/0.25/0.5$)

사료된다. 그러나 $TiCl_4$ 의 입력분율이 0.0025일 때 TiN(200)면의 상대강도가 입력분율 0.01일 때보다 저하된 이유는 입력분율 0.0025일 때의 증착층 두께가 얇기 때문이라 생각된다. Fig. 7은 N_2 의 입력분율에 따라 X선 회절분석의 결과이며 N_2 입력분율이 증가할 때

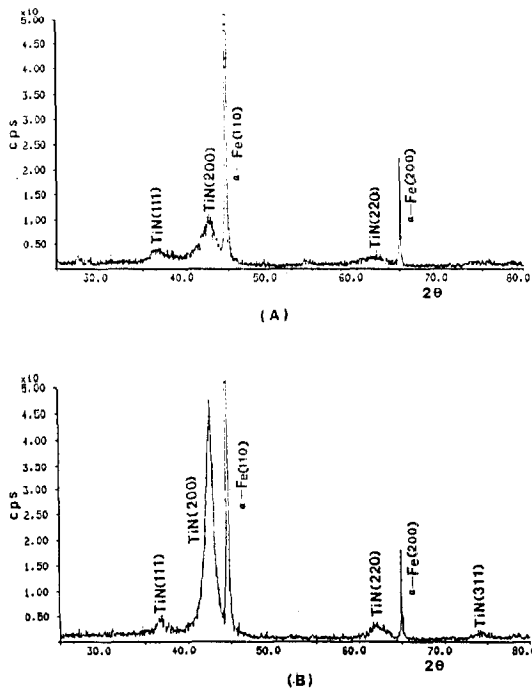


Fig. 7. X-ray diffraction results of the TiN deposited for different N₂ inlet fraction ; (A) : N₂ inlet fraction, 0.1, (B) : N₂ inlet fraction, 0.25. (Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; total flow rate, 200 sccm ; r.f power, 70 W ; electrode distance, 3 cm ; gas inlet fraction, TiCl₄/H₂=0.01/0.2)

TiN(200)면의 상대강도가 증가하였다. 이는 N₂의 입력분율이 감소할 때 상대적으로 TiCl₄가 증가하게 되므로 앞의 설명과 일치한다.

Table 2는 EPMA로부터 TiCl₄, N₂의 입력분율 변화에 따른 TiN증착층내의 성분분석결과이며 정성적으로 Ti와 Cl의 상대적인 강도비로 나타내었다. 이 결과로부터 TiCl₄의 입력분율이 증가함에 따라서 TiN증착층 내에는 염소의 양이 증가함을 알 수 있다. TiCl₄는 Ti의 공급원이 될 뿐만 아니라 분해산물인 Cl의 공급원이 되기 때문에 TiCl₄의 입력분율이 증가할 때 증착층내에 염소의 양이 증가한다고 사료되며 이는 N. Kikuchi의 실험결과와 잘 일치하고 있다. N₂의 입력분율에 따라서는 Ti와 Cl의 상대강도비의 변화가 미소하였으며 특히 N₂의 입력분율 0.25 이상에서는 상대강도의 비가 거의 일정함을 보여주고 있다.

Table 2. Result of electron probe microanalysis (EPMA).

| N ₂ inlet fraction | l(Cl)/l(Ti) × 10 ⁻³ | TiCl ₄ inlet fraction | l(Cl)/l(Ti) × 10 ⁻³ |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 0.1 | 18.2 | 0.0025 | 1.6 |
| 0.25 | 14.0 | 0.01 | 14.0 |
| 0.4 | 14.7 | 0.0175 | 34.3 |
| 0.55 | 13.8 | | |

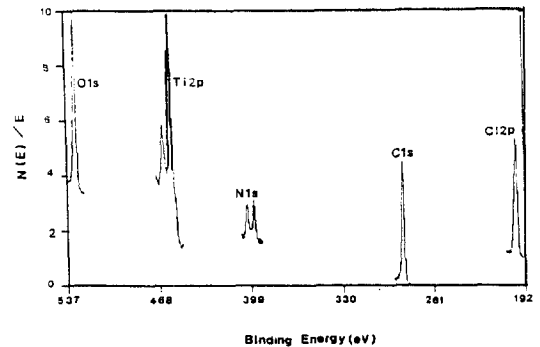


Fig. 8. Electron spectroscopy for chemical analysis from a TiN film. (Temp., 500°C ; deposition pressure, 2 torr ; total flow rate, 200 sccm ; r.f power, 70 W ; electrode distance, 3 cm ; gas inlet fraction, TiCl₄/N₂/H₂/Ar=0.0175/0.4/0.25/0.5)

본 실험에서 플라즈마 화학증착에 의한 TiN증착시 증착층내의 염소 존재상태를 조사하기 위해 TiCl₄의 입력분율 0.0175의 조건에서 ESCA분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 8과 같이 나타내었다.

분석결과 N은 TiN과 NH₄Cl의 두 화합물 상태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서 증착층내의 염소는 NH₄Cl의 화합물 상태로 존재한다. 이는 TiCl₄입력분율이 0.0175일 때 XRD분석결과와 상호 일치한다.

3.4. TiCl₄, N₂입력분율에 따른 TiN증착층의 미소경도

Fig. 9는 모재 STD 11, STC 3 위에 TiCl₄의 입력분율의 변화에 따른 TiN증착층의 미소경도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 9에 따르면 TiCl₄의 입력분율 0.01일 때 경도는 최대값을 갖는다. 또한 모재가 STD 11인 것이 STC 3에 비해 미소경도값이 높음을 알 수 있다.

이와 같이 TiCl₄의 입력분율에 따라서 경도의 값이 변화하는 원인은 TiN증착층의 밀도, 증착층의 두께와 염소의 함량에 기인한다. 따라서 이는 앞에서 설명한 TiCl₄의 입력분율에 따른 TiN증착층의 밀도와 같은 변화형태를 갖는다. 특히 TiCl₄의 입력분율이 높은 경우 (>0.01)에서는 증착층의 두께가 증가함에도 불구하고 경도의 값이 급격히 감소하는 것은 증착층이 상당히 다공질이며 염소함량이 높기 때문이다. N. Kikuchi¹³⁾등의 보고에 의하면 증착층 내에 염소의 함량이 증가함에 따라서 경도값이 감소한다고 하였다. 또한 T. Arai¹²⁾등은 DC글로우 방전을 이용하여 TiN을 증착할 때 미소경도와 염소함량간의 관계에 대하여 보고하였으며 염소의 함량이 증가함에 따라서 미소경도의 값은 급격히 감소한다고 보고하고 있다.

N₂의 입력분율에 따른 미소경도값의 변화는 Fig.10에 나타내었으며 입력분율증가에 따라서 경도의 값은 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 특히 N₂의 입력분율이 0.1인 경우에 낮은 경도값을 갖게되는데 이와 같은 원인은 증착층의 두께가 얇고 밀도가 작기 때문이라 생각된다.

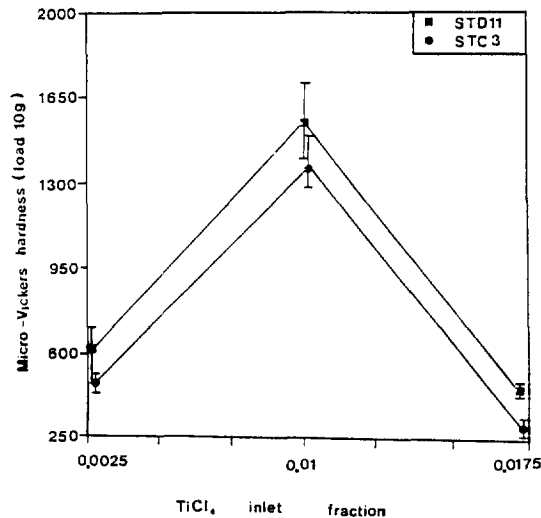


Fig.9. Micro-Vickers hardness for TiN films as a function of TiCl₄ inlet fraction. (Temp., 500 C; deposition pressure, 2 torr; electrode distance, 3 cm; gas inlet fraction, N₂/H₂/Ar=0.25/0.25/0.5)

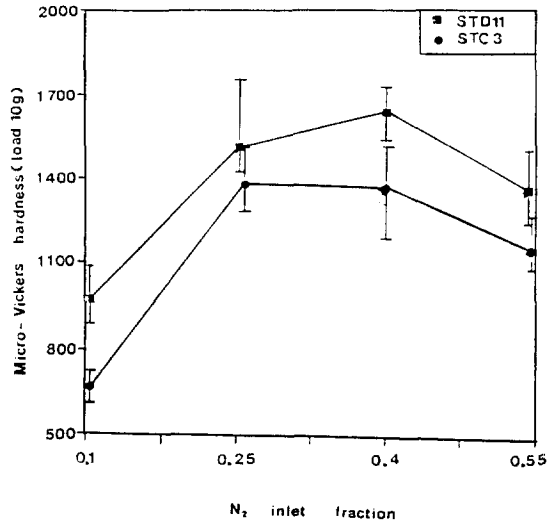


Fig.10. Micro-Vickers hardness for TiN films as a function of TiCl₄ inlet fraction. (Temp., 500 C; deposition pressure, 2 torr; total flow rate, 200 sccm; r.f power, 70 W; electrode distance, 3 cm; gas inlet fraction, TiCl₄/H₂=0.01/0.2)

모재가 STD11인 것이 STC보다 경도가 높은 이유는 다음과 같다.

미소경도 측정시 경도값은 다음 식에 의해서 구한다.

$$Hv = 2w/d^2 \cos 22^\circ \dots\dots\dots (1)$$

여기서 w는 하중, d는 압흔의 대각선 길이이다. A.J. Perry¹⁷⁾에 의하면 TiN증착층의 경우 증착층에 대한 정확한 경도측정을 하기위한 증착층의 두께는 다음과 같은 관계가 있다고 하였다.

$$t = d \dots\dots\dots (2)$$

본 측정에서 가해진 하중은 10g이었으며 TiCl₄의 입력분율이 0.01일 때의 TiN증착층의 두께는 1.4um이다. 또한 이 때의 경도값은 약 1600 Hv이다. 이때 1600 Hv 정도의 값이 증착층에 대하여 정확한 값이기 위해서는 식(1), (2)로부터 증착층의 두께가 약 3.4um 정도 이어야 한다. 따라서 본 실험에서의 경도측정은 모재에 영향을 받을 수 있으며 이 결과 모재경도가 높은 STD11(427 Hv)이 STC3(218 Hv)보다 높은 경도값을 갖는다.

4. 결 론

R.F. power를 이용한 플라즈마 화학증착법에서 STC 3, STD 11 강에 TiN증착시 TiCl₄, N₂의 입력분율이 증착층에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiCl₄의 입력분율이 증가함에 따라서 증착층의 두께는 직선적으로 증가하였으며 N₂의 입력분율의 증가에 따라 증착층의 두께는 입력분율 0.4 까지 직선적으로 증가하다가 다시 감소하였다.
2. TiCl₄, N₂ 입력분율의 변화에 따라서 증착층의 밀도는 변화하였으며 TiCl₄, N₂의 입력분율이 각각 0.01, 0.25일 때 최대값으로 약 5.6 g/cm³ 정도를 나타내었다.
3. TiCl₄의 입력분율이 증가함에 따라서 TiN증착층의 결정성은 저하하였으며 N₂입력분율의 증가에 따라서는 결정성이 향상되었다.
4. TiCl₄ 입력분율의 증가에 따라 TiN증착층내의 염소의 양은 급격히 증가하였으며 N₂ 입력분율의 증가에 따라서는 입력분율 0.25 까지 약간 감소하다가 그 이상에서는 거의 일정하였다. 또한 증착층내의 염소는 NH₄Cl의 화합물상태로 존재한다.
5. TiCl₄, N₂의 입력분율의 변화에 따라서 TiN증착층의 미소경도값은 증착층의 밀도변화와 유사한 경향을 나타내었으며 최대경도는 약 1600 Hv 정도였다.

5. 후 기

본 연구는 (주) 통일의 연구비 지원으로 수행중인 과제의 일부분이며, 연구가 진행되도록 협조하여 주신 문성균 사장님을 비롯한 관계 임직원 여러분께 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. C. Ernsberger, J. Nickersosn, and T. Smith, J. Vac. Sci. Technol. A 4(6), Nov/Dec 1986,

- pp. 2784-2788.
2. S.R. Kurtz and R.G. Gordon, Thin solid films, 140(1986), pp. 277-290.
3. T.A. Mantyla, P.J. Helevirta, T.T. Lepisto and P.T. Shtonen, Thin solid films, 126(1985), pp. 275-281.
4. H. Randhawa, J. Vac. Sci. Technol., A 4(6), Nov/Dec, 1986, pp. 2755-2758.
5. H. Itoh, K. Kato, K. Sugiyama, Journal of materials science, 21(1986), pp. 751-756.
6. M.A. Mahowald and N.J. Ianno, Thin solid films, 170(1989), pp. 91-97.
7. J.L. Vossen and W. Kern, "Thin Film Processes", Academic Press, New York, 1978, pp. 258-320.
8. P.A. Steinmann and H.E. Hintermann, J. Vac. Sci. Technol. A 3(6), Nov/Dec, 1985, pp. 2394-2400.
9. P. Mayr and H.R. Stock, J. Vac. Sci. Technol. A 4(6) Nov/Dec 1986, pp. 2726-2730.
10. J.L. Vossen and W. Kern, "Thin Film Processes", Academic Press, New York, 1978, pp. 335-360.
11. J.E. Sundgren et al, Thin solid films, 105(1983), pp. 367-384.
12. T. Arai, Thin solid films, 165(1988), pp. 139-148.
13. N. Kikuchi and Oosawa, proc, 9th Int. conf. on CVD, Electrochem. soc., princeton, NJ, (1984), pp. 728.
14. Li shizhi et al, Plasma chemistry and processing, Vol. 4, No. 3, 1984, pp. 147-161.
15. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, INC. 1985, pp. 178-195.
16. J. Brunner, Metallurgical coatings, Vol. I, 1987, pp. 103-113.
17. E. Hummer and A.J. Perry, Thin solid films, 101(1983), pp. 243-251.