

DC Magnetron Sputtering법으로 제작한 Ti_xN 박막의 밀착력에 미치는 첨가원소(C, H, O)의 영향

김 학 동, 조 성 석*

동양물산(주) 중앙기술연구소,
 *충남대학교 공과대학 금속공학과

The Effects of Additional Gases(C,H,O) on Adhesive strength of Ti_xN Films Prepared by the DC Magnetron Sputtering Method

H. D. Kim, S. S. Cho*

R & D Institute, Tong Yang Moolsan Co., Maeng Ri 378-1,
 Wonsam Myeon, Yongin Si, Kyeonggi Do, 449-870, Korea
 *Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering, Chungnam
 National University, Gung Dong 220, Yusong Gu, Taejon 305-764, Korea

Abstract

Stainless steel is being used widely for various purposes due to its good corrosion resistance. There has been much research to produce colored stainless steel by several methods such as anodizing and ion plating. In this experiment, we coated $TiN(C,O,H)$ films on the SUS304 substrate with the DC magnetron sputtering system made by Leybold Heraeus and studied the interlayer structure and adhesive strength of the films as a function of additional gases, acetylene, hydrogen and oxygen. When the acetylene gas was added into the chamber, the specimen with the interlayer phase had good adhesion due to the toughness of the $\gamma'-Fe_4N$ phase induced from a solid solution of carbon atoms, while low adhesion appeared on the specimen of the non interlayer phase. The formation of the interlayer phase ($\gamma'-Fe_4N$) was accelerated by the additional gases of oxygen and hydrogen. Low adhesive strength appeared due to hydrogen embrittlement and internal stress induced by $\gamma'-Fe_4N$ formation in the interlayer. We could find the interlayer phase ($\gamma'-Fe_4N$) at the interface between the film and the substrate of the TEM image when $\gamma'-Fe_4N$ was detected by the x-ray diffraction method.

1. 서 론

최근, 청정한 진공상태에서 소재의 표면에 세라믹을 코팅하는 건식도금법이 첨단기술로 주목을

받고 있으며, 특히 천이금속의 질화물에 속하는 TiN 은 골드(gold)와 같은 색상을 띠고 있기 때문에 장식용 재료로 많이 적용되고 있다.¹⁾ 따라서 좀 더 미려하고 골드에 가까운 색상을

얻기 위하여 산소와 수소 및 아세틸렌의 첨가에 따른 TiN색상의 변화에 대한 많은 연구가 있었다. 그러나 이러한 첨가원소가 미치는 밀착력에 대한 연구와 코팅층과 기판의 계면에서 형성되는 중간상(γ -Fe₃N)에 관한 연구는 전혀 없었다. 코팅층에 있어서의 밀착력은 코팅의 기본이 되는 연구분야로 코팅층과 기판의 특성 및 계면조직에 따라서 큰 영향을 받는다. L. De Schepper와 M. Van Stappen은²⁾ Ti의 중간층이 없을 경우, SUS304과 기판의 계면에서 코팅조건에 따라 γ -Fe₃N의 중간층이 형성될 수 있으며, 이러한 질화물층은 높은 내부응력이 발생하여 밀착력의 감소가 일어난다고 보고하고 있다.

따라서 C. Quaeyhagens는³⁾ 코팅 프로세스가 밀착력에 아주 중요한 변수이며, 코팅시 γ -Fe₃N 상의 형성을 방지하기 위하여 평형상태의 Ti-N₂-Ar분위기에 처음부터 노출시키는 것이 밀착력의 향상에 중요함을 지적하였다. 그러나 M. Millic 등은⁴⁾ 이온질화된 탄소강과 스테인레스강에서 계면에 형성된 γ -Fe₃N층은 TiN코팅층에서 우수한 밀착력을 나타낸다고 보고하고 있다. J. Valli 등도⁵⁾ 고속도 공구강(BCC)에서 동일한 내용을 확인하였다.

이는 TiN과 고속도공구강에서 결정구조의 차이에서 생기는 응력을 FCC구조인 γ -Fe₃N의 형성으로 완화시키기 때문이라고 설명하였다. 또한 Yang 등은⁶⁾ 이러한 밀착력의 증가는 활성화된 질소분위기 중에서 기판표면에 유사화산막인 γ -Fe₃N(FCC structure)의 Fe-N-Ti의 전이층이 형성되어 TiN(FCC)과 기판과의 결합을 더 강하게 형성시켜 준다고 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 색상연구의 변수로 사용되는 첨가원소(산소, 수소, 아세틸렌)를 중심으로 Scratch의 파손모드의 분석과 계면조직의 분석을 통하여 TiN코팅층의 밀착력에 미치는 첨가원소의 영향을 종합적으로 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 코팅용 기판은 SUS 304이었으며, 15×15×1.5mm크기의 정사각형 형태로 준비하였다. 기판의 표면에 형성된 표면산화물층을 제거하기 위하여 sand paper로 #200에서 #1200까지 연마한 후, 0.1 μ m의 diamond paste를 사용하여 polishing하였다.

코팅을 위하여 챔버(ϕ 400mm×h200mm)에 장입하기 전에 시편표면의 유기 및 무기물을 제거하기 위해서, acetone과 methyl alcohol의 용액 중에서 각각 10분간 초음파 세척을 실시한 후 건조하였다. 건조된 시편을 Fig. 1에 나타낸 코팅장비의 시편지지대 위에 위치시키고, 코팅챔버(ϕ 400mm×h200mm)의 덮개를 닫아 기밀을 유지시킨 다음, 불순기체에 의한 TiN피막층의 내부에 불순물이 형성되는 것을 방지하기 위하여, 코팅챔버의 최초 압력을 rotary vane pump와 turbo-molecular pump를 동시에 가동하여, 약 2×10^{-5} torr까지 배기한다.

이 때 진공배기에 소요되는 시간은 약 60~80분이다. Ar과 N₂기체는 MFC를 통하여 목적하는 만큼 주입하여 4×10^{-3} torr(질소분압= 4.7×10^{-4} torr, Ar60sccm-N₂8sccm)의 작업압력으로 하였

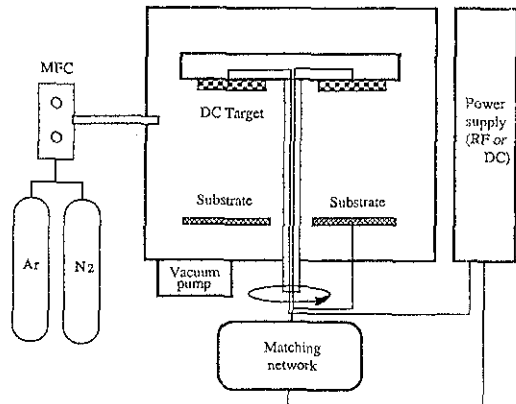


Fig. 1 Schematic diagram of sputtering system.

다. DC power의 공급장치로부터 타겟($\phi 3$ inch)을 양극, 시편을 음극으로 연결한 후, 밀착력의 향상을 위하여 코팅 전에 이온 에칭을 1.5kV에서 10분간 행하였다. Ion etching된 시편에, 공급되는 전원의 극성을 전환하여 430W ($9.4\text{W}/\text{cm}^2$)에서, 5분 동안 TiN박막을 코팅하였다.

이때, 계면조직과 밀착력에 미치는 첨가원소의 영향을 보기 위하여 산소, 수소 아세틸렌 가스를 첨가하였다. 본 실험에서는 필름의 밀착력을 측정하기 위하여 스위스의 시계연구소에서 제작한 REVEST 기종(CSEM; Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique SA)의 scratch adhesion tester를 사용하였다. 피막층이 모재로부터 flaking되는 failure mode와 정확한 파괴하중을 얻기 위하여, scratch channel을 전자현미경(JEOL 35CF)과 광학현미경을 이용하여 관찰한 후 밀착력으로 하였다.

코팅층의 조직을 분석하기 위하여 Rigaku사의 고효율 X-ray diffractometer를 사용하여 θ - 2θ 및 2θ mode로 실험하였고, 광전자 분석기(Kratos, XSAM 800)를 이용하여 TiN박막에서 Ti, N, O원자의 농도분포를 측정하였다. 이때 입사 X선은 Al-K α , 깊이 분해능은 약 50Å이었으며, 3keV의 Ar이온으로 박막표면을 2~5분동안 스퍼터링하여, 10~50Å정도 에칭한 후에 광전자 스펙트럼을 얻었다. TiN(C, O, H)코팅층의 미세구조를 조사하기 위하여 투과전자현미경 분석을 행하였다. 먼저 코팅층의 모재를 기계적 연마를 실시하여 약 100 μm 의 두께로 만든 후에 Slurry disk cutter를 이용하여 직경 3mm로 만들었다. 박막의 뒷면을 Dimple연마하여 약 10~20 μm 로 두께를 줄였다.

이 시편을 Ar이온 밀링머신을 사용하여 박막의 두께를 수백 Å 정도로 가공한 후에 투과전자현미경으로 관찰하였다. 전자현미경은 JEOL, JEM-200CX모델을 사용하여 가속전압 200kV에서 Image와 Spot pattern을 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 계면조직 및 상분석

Fig. 2는 TiN의 결정구조의 변화와 계면조직의 형성에 미치는 C_2H_2 의 영향을 관찰하기 위해 측정된 X-ray회절피크를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 모두 TiN과 같은 위치에서 회절피크가 얻어졌고, 0.5와 4sccm의 아세틸렌이 첨가되었을 때, γ -Fe $_3$ N상이 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 3에서 (200)면의 Peak강도가 C_2H_2 의 첨가에 따라 증가하고 (111)면의 강도는 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 산소의 첨가에 따른 회절상의 변화로 산소가 첨가된 모든 시편에서 γ -Fe $_3$ N의 중간층이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 6은

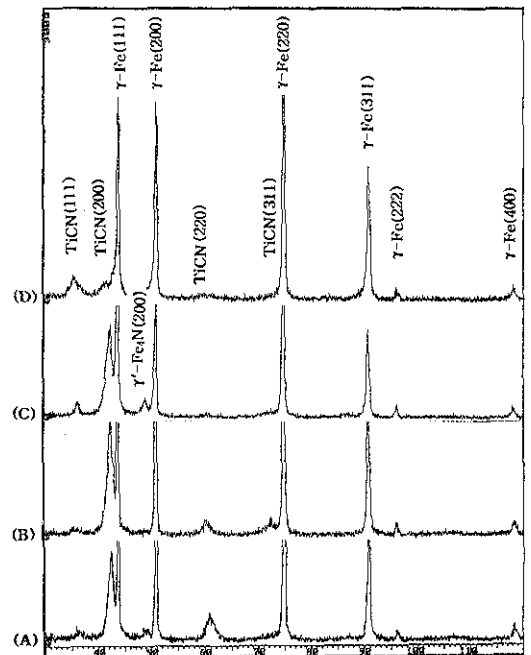


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ti(C,N) films deposited at working pressure: 4×10^{-4} torr ($P_{\text{N}_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density: $9.4\text{W}/\text{cm}^2$, bias: -300, pre-etching: $1.5\text{kV} \times 10\text{min}$ as a function of C_2H_2 flow.

- (A) C_2H_2 0.5 (B) C_2H_2 3
(C) C_2H_2 4 (D) C_2H_2 8

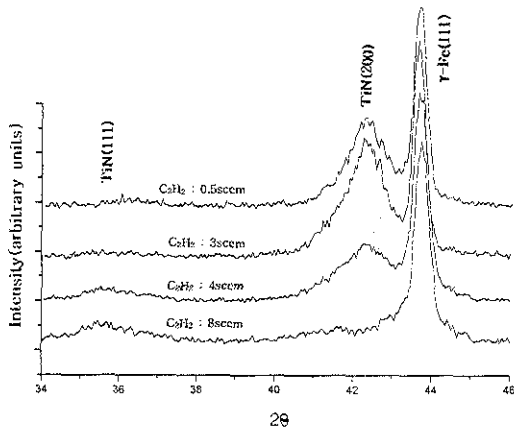


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the TiO_xN_y films as a function of additional acetylene.

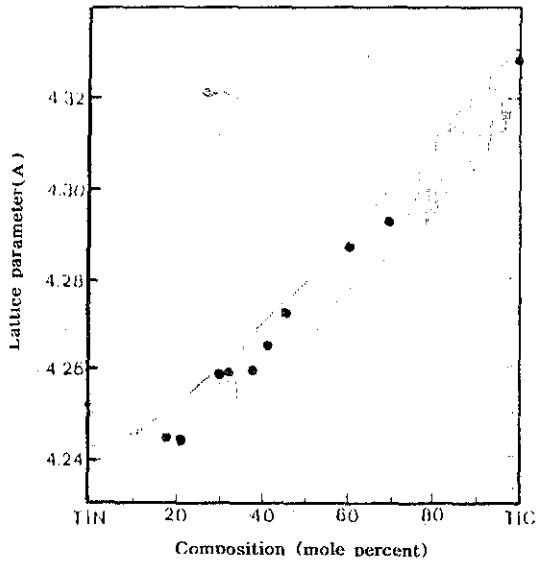


Fig. 4 Lattice parameter for TiO_xN_y films as a function of composition.

수소의 첨가에 따른 Ti_xN 박막의 결정구조의 변화를 나타내고 있다. 수소가 1sccm 첨가되었을 때에는 계면에서의 중간층이 관찰되지 않았으나 3sccm 이상에서는 γ -Fe₄N의 중간층이 뚜렷하게 나타나고 있다. 이는 수소의 환원분위기와 열전달매체로서의 역할에 의해 γ -Fe₄N의 중간층이 잘 형성됨을 밝혀주고 있다. 따라서 산소와 수소, 아세틸렌은

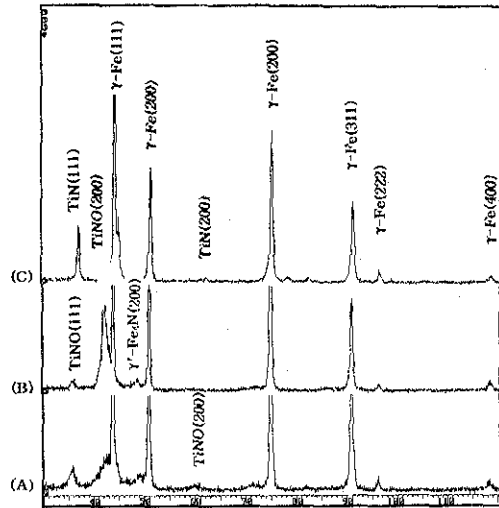


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $Ti(NO)$ films deposited at working pressure: 4×10^{-4} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr, power density: $9.4 W/cm^2$, bias: -300, pre-etching: $1.5 kV \times 10 min$) as a function of O_2 flow. (A) O_2 25sccm (B) O_2 5sccm (C) O_2 0sccm

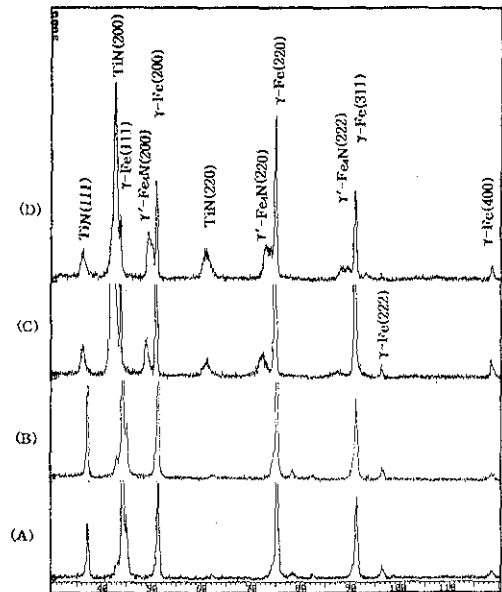


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $Ti(NH)$ films deposited at working pressure: 4×10^{-4} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr, power density: $9.4 W/cm^2$, bias: -300, pre-etching: $2 kV \times 10 min$) as a function of H_2 flow. (A) H_2 0sccm (B) H_2 1sccm (C) H_2 3sccm (D) H_2 5sccm

γ -Fe₄N의 중간층의 형성을 도모하며 특히 수소는 매우 강한 γ -Fe₄N의 중간층 형성에 대한 활성을 나타내고 있고, 특히 H₂의 첨가는 높은 열용량과 열전도특성에 의한 반응의 활성화에 중요한 역할을 한다고 분석된다.

3. 2. 첨가원소(C, H, O)에 따른 밀착력

Fig. 7은 아세틸렌의 첨가에 따른 Gas ratio Ar60-N₂8, Power 430W, Bias -300V, Etching 1.5kV, 10min.시편의 밀착력을 나타내었다. 3sccm의 아세틸렌이 첨가된 경우는 3N의 밀착력을 나타내어 가장 낮은 밀착력이 얻어졌다.

특히 주목할 것은 3sccm으로 앞에서 나타낸 x-선 회절실험 결과와 대조하여 검토하면, γ -Fe₄N이 형성된 시편에서는 우수한 밀착력이 관찰되고 γ -Fe₄N상이 계면에 형성되지 않은 3sccm의 아세틸렌이 첨가된 시편에서는 밀착력이 다른 시편들에 비하여 매우 낮게 나타나고 있다. 이러한 결과는 탄소를 중심으로한 고찰을 통하여 다음과 같은 해석이 가능하다. 일반적인 질화처리에 있어서 탄소원소가 혼입되면 Fe-N-C계의 화합물층이 생기고, 이러한 화합물층에서는 질소의 포텐셜이 낮아 γ -Fe₄N와 같은 저급질화물이 생성되고 여기에 탄소가 고용되어 인성이 큰 화합물층이 형성된

다고 알려져 있다.⁷⁾ 따라서 탄소농도가 높은 탄소강과 공구강에서 형성된 γ -Fe₄N의 중간상은 기지층의 탄소를 고용하게 되고, 높은 인성을 갖게 되기 때문에 기판과 코팅층의 밀착력을 강화하는 것으로 분석된다. Fig. 8은 아세틸렌이 3sccm첨가된 시편의 XPS스펙트럼이다. 그림에서 보듯이 계면에 질소원자의 넓은 확산층을 형성하고 있음을 알 수 있다. 특히 질소의 농도가 계면에서 티타늄보다 높게 나타나서 계면에 철질화물의 형성을 나타내고 있다. Fig. 9는 산소의 첨가에 따른 Ti_xN

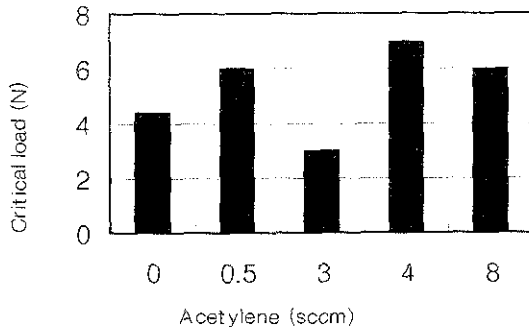


Fig. 7 Effect of acetylene on the critical load in films deposited at working pressure: 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density: $9.4W/cm^2$, bias -300V, etching 1.5kV, 10min.

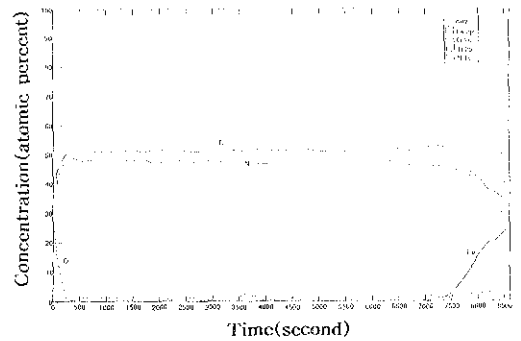


Fig. 8 XPS depth profile of Ti(N,C) film deposited at working pressure: 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density: $9.4W/cm^2$, bias -300V, etching 1.5kV, 10min., C_2H_2 : 3sccm.

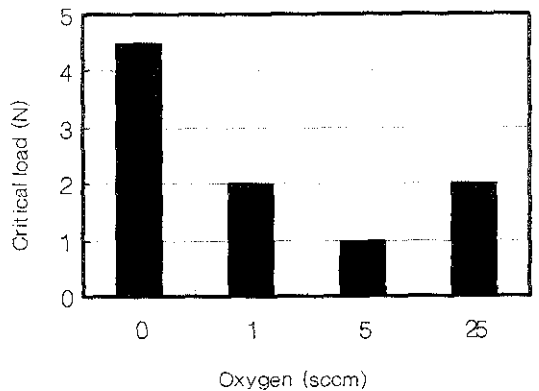


Fig. 9 Effect of oxygen on the critical load in de- posited at working pressure: 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density: $9.4W/cm^2$, bias -300V, etching 1.5kV, 10min.

코팅층의 밀착력에 미치는 영향을 본 것으로 모두 산소가 첨가되지 않은 코팅층(4.5N)에 비교하여 낮은 밀착력을 나타내고 있다.

이러한 결과는 TiC를 강(steel) 위에 코팅할 때, 적당량(1mole%)의 산소를 첨가하면 TiC_xO_{1-x} 의 형성으로 밀착력이 증가한다는 보고⁹⁾와 상반된 결과이다. 이는 산소의 첨가로 γ -Fe₄N의 중간층이 형성된 XRD결과와 400°C보다 낮은 온도에서 steel은 Fe₂O₃, Fe₃O₄의 산화물층으로 덮여있어 밀착력이 감소한다는 이론⁹⁾에 기인한 것으로 보인다. TiN의 경우 Steel모재위에 얇은 FeO층이 존재한다면, 높은 밀착력을 얻을 수 있다. FeO는 작은 격자 불일치도로 TiN과 거의 같은 구조를 가지고 있다.

Fig. 10은 수소의 첨가에 따른 밀착력의 변화를 나타내고 있다. 수소가 1sccm 첨가되었을 때에는 밀착력이 6N으로 첨가되지 않은 시편보다 우수한 밀착력이 얻어졌다.

그러나 3sccm을 첨가하였을 때에는, 2N으로 매우 낮은 밀착력을 나타내었다. 이러한 결과는 미량이 수소는 환원성 분위기와 열매체로서의 작용에 의하여 밀착력이 증가하지만, 3sccm이상에서는 재료가 수소를 흡수 또는 반응에 의해서 취화

하는 수소취성이 발생하는 것으로 판단된다. V. G. Teplenko의 연구에 의하면, TiH₂의 생성은 400~500°C의 수소분위기에서 형성되며 TiN은 800°C의 온도에서 형성된다고 보고하였다.¹⁰⁾ XRD결과에서 밝혀진 바와 같이 챔버내의 열용량의 증가에 의해 기판과 코팅층의 계면에 γ -Fe₄N중간층의 형성에 의한 내부응력의 증가 때문이라고 생각된다. Plasma중의 수소는 환원제로서의 역할뿐만 아니라, Plasma상태에서 높은 열용량과 열전도특성을 갖기 때문에 열전달 매체로서 아주 유용하다.

따라서 본 연구에서 3sccm 이상의 수소를 첨가하는 경우, TiN코팅층과 계면사이에서 γ -Fe₄N층이 많이 나타나는 것은 Plasma내의 열용량의 증가로부터 설명될 수 있다.¹¹⁾

일반적으로 오스텐나이트계 스테인레스강의 질화처리는 아주 어렵고, 페라이트계인 강의 질화물에 비하여 매우 얇은 질화물층이 형성된다. 이러한 것은 FCC구조인 오스텐나이트의 질소확산 활성화 에너지가 BCC구조인 페라이트(18.3kcal/mole)보다 높은 값(47.3kcal/mole)을 갖기 때문이다.

특히 304스테인레스강의 질화물층은 내부와의 뚜렷한 계면이 존재한다. 이것은 5wt%Cr을 함유한 강의 질화물층의 깊이는 얇고, Cr의 함량에 반비례한다고 보고되었다. 이러한 현상은 Cr의 질소에 대한 친화력 때문에 질화물층의 안쪽으로 질소 원자의 침입형 확산구역의 형성을 방해하기 때문이다.¹²⁾⁻¹⁵⁾

이러한 결과는 계면에 형성된 γ -Fe₄N의 중간층이 밀착력에 악영향을 주는 원인을 효과적으로 설명할 수 있다. 즉 계면에 국부적으로 γ -Fe₄N 질화물의 중간층이 형성되어 계면에서의 높은 내부응력을 유발하여 Fig. 10에서 처럼 밀착력이 낮아지게 된다.

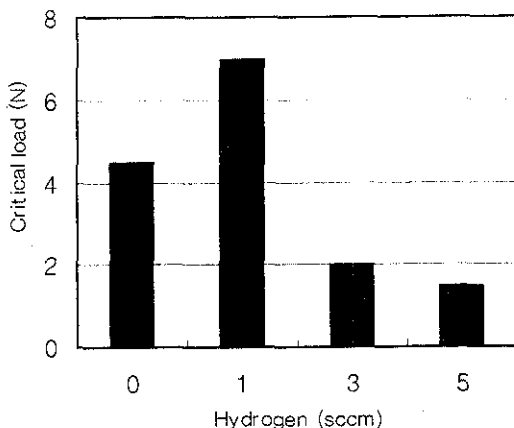


Fig. 10 Effect of hydrogen on the critical load in deposited at working pressure: 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density: 9.4W/cm², bias -300V, etching 1.5kV, 10min.

3. 3. Scratch test된 파면관찰

첨가원소에 따른 Scratch channel의 변화를 Photo. 1과 Photo. 2에 나타내었다. 산소 5sccm

과 아세틸렌 3sccm이 첨가된 경우, 모두 spalling과 chipping이 각각 나타나고 있으며, 수소가 1sccm 첨가된 경우는 conformal failure가 발생하고 있다. Fig. 11은 Scratch하중의 증가에 따른 파손의 형태를 나타내는 그림으로 파손이 Tensile failure → Conformal failure → Buckling failure → Chipping failure → Spalling failure의 5단계의 진행과정을 거쳐서 일어나며, 밀착력의 측정시 Scratch channel의 파손이 초기단계인 인장형 파손에서 코팅층의 파손이 종료되면 우수한 밀착력을 나타내고 처음부터 최종단계인 Spalling 파손형태에서 파손이 일어나면 밀착력은 매우 불량하게 된다.

따라서 Photo. 1과 Photo. 2에서 5sccm의 산소를

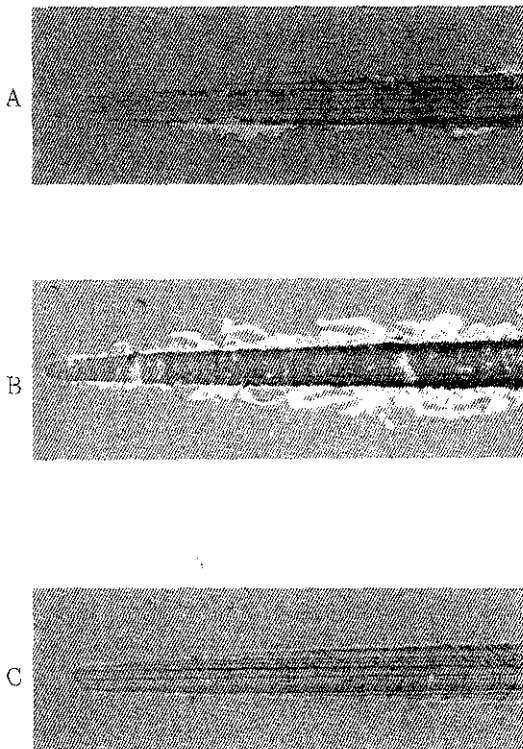


Photo. 1 Micrographs of beginning scratch tracks under progressive loading up to $F_n = 50N$ of TiN(C,O,H) films deposited at working pressure: 6×10^{-3} torr, power density: $9.4W/cm^2$, coating time: 5min. (A) Ar60-N₂8-C₂H₃ (B) Ar60-N₂8-O₂5 (C) Ar60-N₂8-H₂1

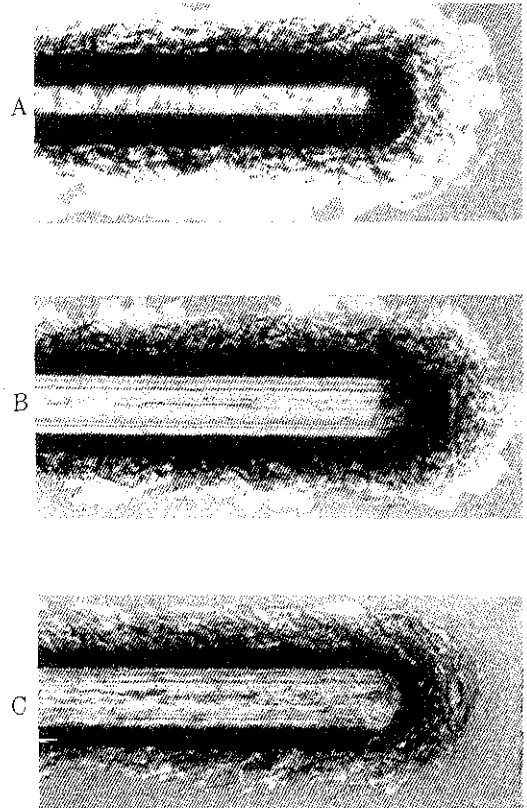


Photo. 2 Micrographs of terminal scratch tracks under progressive loading up to $F_n = 50N$ of TiN(C,O,H) films deposited at working pressure: 6×10^{-3} torr, power density: $9.4W/cm^2$, coating time: 5min. (A) Ar60-N₂8-C₂H₃ (B) Ar60-N₂8-O₂5 (C) Ar60-N₂8-H₂1

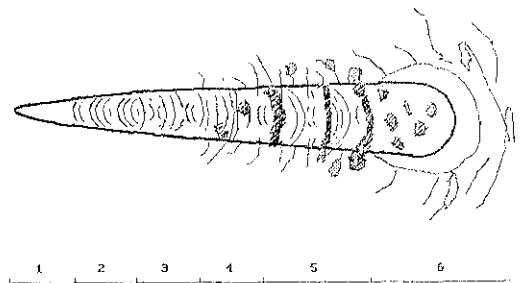


Fig. 11 Schematic representation of coating failure modes in the scratch test with increased load.

첨가한 시편에서는 Scratch channel의 초기부터 chipping과 spalling의 파손이 발생하여 밀착력이 매우 불량하였다. (1N) 또한 3sccm의 아세틸렌이 첨가된 시편에서는 Scratch channel의 3N지점부터 chipping이 발생하였다. 수소가 1sccm 첨가된 시편에서는 chipping이 거의 발생하지 않았고 conformal파손이 발생하여 우수한 밀착력 (6N)을 나타내고 있다.

3. 4. TEM을 통한 계면조직 분석

Photo. 3은 Working pressure; 4×10^{-4} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), Power density; 9.4 W/cm^2 , Bias -300V, Etching 1.5kV, 10min, Coating time: 5min.의 조건에서 코팅된 TiN필름의 image와 spot pattern을 나타내고 있다. 계면에는 확산층이 형성되지는 않았으며 표면의 결함이 없는 부분은 좋은 밀착상태를 보이고 있다. 사진에서 보듯이 TiN박막은 주상정 조직으로 성장하였고 매우 치밀한 조직이 관찰되었다. spot pattern들이 scatter되어 결정들이 우선방위를 갖고 성장하였음을 알 수 있다.

Photo. 4는 TEM으로 관찰한 SUS304와 TiN층의 계면조직을 나타내고 있다. 산소가 5sccm첨가된 시편에서는 계면에 100nm정도의 두꺼운 중간층이 형성되었다.

XRD결과와 비교하면 미세하고 비정질에 가까운 γ -Fe₄N의 층이 형성된 것으로 분석된다. 그러나 1sccm의 수소가 첨가된 경우, γ -Fe₄N의 계면조직은 관찰되지 않아 X-ray 회절실험과 동일한 결과가 얻어졌다.

4. 결 론

스테인레스강은 우수한 내식성을 갖고 있기 때문에 많은 용도로 사용되고 있다. 특히, 최근에는 장식용재료로의 사용량이 증가되는 추세에 있으며, 스테인레스강의 장식용으로 적당한 색상을 부여하기 위한 연구가 여러 방법으로 시도되고 있다. 따

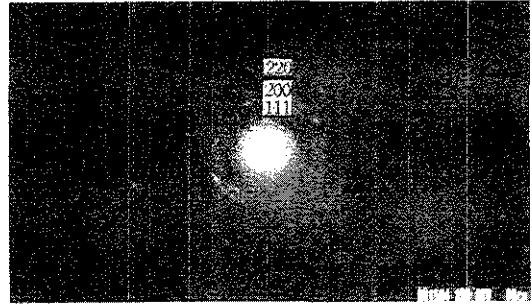


Photo. 3 Transmission electron micrographs and diffraction pattern of TiN films deposited on Aluminium substrate at: working pressure: 4×10^{-4} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density: 9.4 W/cm^2 , bias -200V, etching 1.5kV, 10min, coating time: 5min.

라서 본 연구에서는 SUS304시편을 연마한 후, DC Magnetron Sputtering System을 이용하여 색상연구의 대상인 산소, 수소, 아세틸렌 가스의 첨가에 따른 TiN박막의 계면조직과 밀착력에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산소, 수소의 첨가는 기판과 코팅층의 계면에서 γ -Fe₄N의 형성을 촉진하는 것으로 밝혀졌으며 이때, 계면에 형성된 γ -Fe₄N의 중간층은 코팅층과 기판간의 밀착력을 저하시킨다. 이러한 결과는 수소의 혼입에 의한 수소취성과 박막의 계면에 형성된 γ -Fe₄N에 의한 내부응력에 기인한다고 판단된다.

2) 아세틸렌의 첨가는 γ -Fe₄N이 형성된 시편

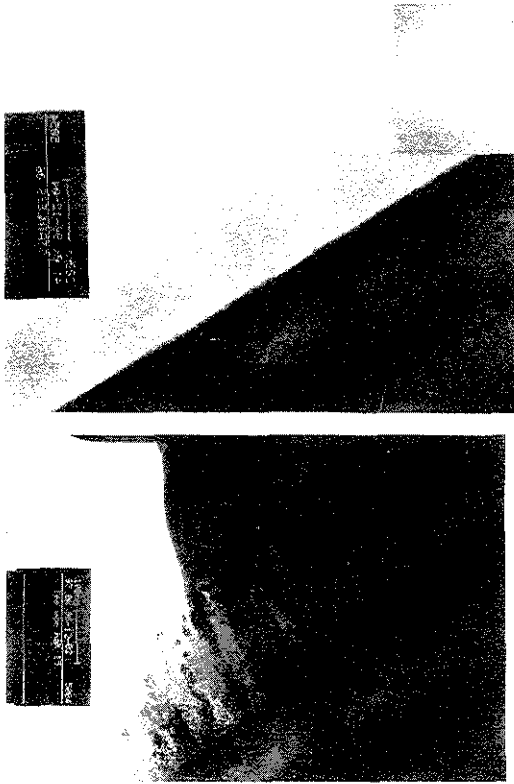


Photo. 4 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of TiN film interface deposited at working pressure: 1×10^{-5} torr ($P_{\text{Ar}} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density: 9.4 W/cm^2 , bias: -300 V , etching: 1.5 kV , 10min, coating time: 5min
(A) Oxygen: 5sccm (B) Hydrogen: 1sccm

에서는 우수한 밀착력이 관찰되고 γ -Fe₄N상이 계면에 형성되지 않은 3sccm에서는 밀착력이 낮게 나타나고 있다. 이러한 결과는 탄소원자가 고용되어서 기판에 Fe-N-C계의 확산층이 생기고 질소의 포텐셜이 낮아 γ -Fe₄N와 같은 지급침화물이 생성되고 고용된 탄소는 인성이 풍부한 계면 화합물층을 형성하기 때문이다.

3) TEM으로 계면조직을 관찰한 결과, 1sccm의 수소를 첨가한 시편의 계면에서는 γ -Fe₄N의 중간층이 관찰되지 않았으며, 산소를 5sccm첨가한

경우는 계면에서 100nm정도의 두꺼운 중간층이 형성되었다.

4. 참고문헌

1. B. Karlsson ; Physica Scripta, Vol.25 (1982) 775-779
2. L. De Schepper and M Van Stappen ; Thin Solid Films, 173 (1989) 199-208
3. C. Quaeysaegens ; Surface and coatings technology, 45 (1991) 193-200
4. M. Millic ; Thin Solid Films, 163 (1988) 309-316
5. J. Valli, U. makela and A. Madews ; J. Vac. Sci. Technol. A, 3 (6) (1985) 2411-2414
6. Yang ; Proc. Conf. on Heat Treatment and Surface Engineering, ASM, Chicago, IL, (1988) 43
7. 産業研究院 ; 最新 熱處理技術 (1990) 208
8. 金原榮 ; SPUTTERING 現象 (1989) 188
9. U. Helmersson, B. O. Johansson, and J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell, P. Billgren ; J. Vac. Sci. Technol. A 3(2), Mar/Apr (1985) 308
10. B. A. Borok ; Researches in Powder Metallurgy Vol.1 (1966) 35
11. V. Dembovsky ; Plasma Metallurgy, (1985) 144
12. K. Ozbaysal and O. T. Inal, J. Mat. Sci., 21 (1986) 4318-4326
13. P. Grieveson and E. T. Turkdogan, TMS-AIME Journal, 230 (1964) 1604
14. K. Schwerdfeger, P. Grieveson and E. T. Turkdogan, TMSAIME Journal, 245 (1969) 1604
15. A. Brokman, F. Dothan and F. Tuler, Mat. Sci Eng., 40 (1979) 261-263