

복합표면처리된 CrZrN 박막의 밀착력에 미치는 스퍼터링 효과에 관한 연구

김명근, 김은영, 이상율*

플라즈마 응용 표면기술연구센터, 한국항공대학교 재료공학과

Study on the Effect of Sputtering Process on the Adhesion Strength of CrZrN Films Synthesized by a Duplex Surface Treatment Process

M.K. Kim, E.Y. Kim, S.Y. Lee*

Center for Advanced Plasma Surface Technology
Department of Materials Engineering, HanKuk Aviation University, Koyang, 412-791, Korea

(Received October 27 2006 ; accepted December 18 2006)

Abstract

In this study, effect of sputtering on the plasma-nitriding substrate and before PVD coating on the microstructure, microhardness, surface roughness and the adhesion strength of CrZrN thin films were investigated. Experimental results showed that this sputtering process not only removed surface compound layer which formed during a plasma nitriding process but also induced an alteration of the surface of plasma nitrided substrate in terms of microhardness distribution, surface roughness. This in turn affected the adhesion strength of PVD coatings. After sputtering, microhardness distribution showed general decrease and the surface roughness became increased slightly. The critical shear stress measured from the scratch test on the CrZrN coatings showed an approximately 1.4 times increase in the adhesion strength through the sputtering prior to the coating and this could be attributed to a complete removal of compound layer from the plasma nitrided surface and to an increase in the surface roughness after sputtering.

Keywords: Duplex surface treatment, Plasma nitriding, PVD coating, Adhesion strength, CrZrN thin film

1. 서 론

최근 산업 현장에서 사용되는 공구강, 금형 뿐만 아니라 우리 생활에 밀접한 자동차, 비행기 등에 사용되는 기계 부품은 외력에 의한 큰 응력을 견디거나 마모가 발생하는 등 극심한 환경에 노출된다. 이러한 기계 부품의 재료에 높은 경도를 부여하여 마모나 손상을 견디도록 하며 동시에 강한 충격에 파괴되지 않도록 적당한 인성을 필요로 한다¹⁾. 또한 부품의 사용 용도에 따라 고경도, 내식성, 내마모성, 고온 내산화성 등의 다양한 특성이 부가적으로 요구된다. 이렇듯 모재의 표면은 경하게 하고 내부는

연하면서 인성을 가지도록 하면서 동시에 부품의 복잡한 요구 특성을 부여하는 방법이 복합표면처리 기술(Duplex surface treatment)이다.

복합표면처리기술(Duplex surface treatment)은 1차 공정인 플라즈마 질화처리와 2차 공정인 PVD 코팅으로 이루어지는데 1차 공정인 플라즈마 질화 처리를 통해 모재의 경도 증가와 적절한 인성 부여 및 모재와 박막 간의 밀착력 증대라는 효과를 얻을 수 있다. 2차 공정인 PVD 코팅과정은 원하는 코팅물질을 진공챔버 내부에서 증발 혹은 스퍼터링 등을 통해 재료를 원자 혹은 분자상태로 비산시켜 모재에 피막을 입히는 방법으로 증착물질과 증착방법의 선정에 따라 고경도, 내마모, 내산화성 등 부품이 요구하는 특성을 얻을 수 있는 것으로

*Corresponding author. E-mail : sy1101@hanmail.net

보고되고 있다^{2,3)}.

복합표면처리기술시 1차 공정인 플라즈마 질화처리 과정에서 모재 내부에 확산층(diffusion layer)과 모재 표면에 화합물층(compound layer)이 형성되는 데⁴⁾ 확산층의 경우 모재의 피로강도를 향상시키는 역할을 하는 반면 화합물층의 경우 $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N} + \gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 등의 질화물이 복합층을 형성하여 모재의 자체 응력 발생으로 인한 균열을 야기하며 박막의 밀착력(adhesion)을 저해하는 요인으로 작용한다. 일반적으로 이러한 문제를 해결하기 위해서 플라즈마 질화처리를 마친 후에 화합물층을 연삭(grinding)과 같은 기계적인 방법으로 제거한 후 PVD 코팅 공정을 실시하고 있다⁵⁾. 그러나 이러한 기계적 제거법은 공정 중간의 시편 표면의 온도 상승 및 산화 분위기를 조성하는 불필요한 과정을 발생 시킬 뿐만 아니라 연삭을 실시하는 경우마다 코팅의 밀착력과 연관 있는 조도의 차이가 존재할 수 있다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 표면에 형성된 화합물층을 제거하는 방법으로 플라즈마 질화처리 후에 다양한 조건으로 추가적인 스퍼터링 공정을 실시한 후 PVD 법으로 박막을 제작하여 추가 스퍼터링 공정이 박막의 밀착력 향상에 미치는 영향에 관한 연구를 실시하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편의 재질은 열간 금형 재료로 널리 사용되고 있는 조질처리된 AISI H13강이며 시편의 형상은 지름 20 mm, 두께 5 mm의 Disc 형태로 가공하여 사용하였고 질화처리 하기 전에 그림 1과 같이 열처리를 실시하였다.

1차 표면 처리법은 플라즈마 질화법으로 실험 전

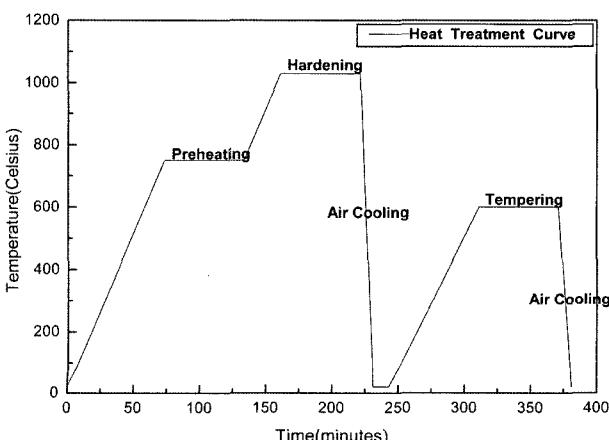


Fig. 1. Heat treatment cycle.

SiC 연마재로 연마한 후 시편 표면의 청정을 위하여 아세톤과 에탄올에 각각 10분씩 초음파 세척을 하여 사용하였다. 청정 과정을 마친 시편을 질화장비 내에 장착시킨 다음 챔버 내의 온도 250°C에서 진공도 4×10^{-2} 까지 배기한 후 챔버 내에 혼합된 수소가스와 아르곤가스를 유입시켜 스퍼터링을 1시간 동안 실시하였다. 스퍼터링을 마친 후 챔버 내 전체압이 1 torr가 되도록 수소가스와 질소가스를 각각 N₂:H₂=3:7(시편(A)), N₂:H₂=5:5(시편(B)), N₂:H₂=7:3(시편(C))의 비율로 유입하고 700 V의 전압을 가하여 10시간 동안 질화처리를 하였다. 질화처리 과정 중 시편의 온도는 410°C로 유지되며 질화처리를 마친 시편에 추가 스퍼터링을 초기 스퍼터링과 동일조건으로 1~5시간 동안 실시하였다.

질화처리된 시편의 단면을 채취하여 Nital 10% 용액으로 부식시킨 후 광학현미경을 통하여 미세조직을 관찰하였으며 마이크로 비커스 경도계(Matsuzawa MXT-Knoop)를 이용하여 Knoop indenter로 0.5N의 조건으로 10회 측정하여 최소, 최대값을 제외한 나머지 값들의 산술 평균치를 이용하여 경도를 측정하였다. 또한 Cu-K α 선을 이용한 X-ray Diffractometer에 전압 40 KV, 전류 300 mA를 가하고 주사속도 8 deg/min의 조건으로 생성된 질화물을 분석하였다.

2차 표면처리법인 PVD 코팅은 각각 시편에 밀착력을 향상시키기 위한 중간층으로 Cr 층을 0.6 μm 증착한 후, CrZrN 박막을 증착하였다. 박막의 제작에 사용된 장비는 직경 100 mm, 두께 10 mm의 디스크 형태의 Cr, Zr 타겟을 장착한 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였다. 코팅 전 초기진 공도를 2×10^{-5} torr까지 배기한 후, 아르곤가스와 질소가스를 주입하여 작업 진공도는 항상 3×10^{-3} torr를 유지하였으며 타겟과 모재와의 거리(d)는 90 mm로 고정하고 Cr과 Zr 타겟에 각각 3.0A(DC), 2.4A(Pulsed DC) power를 인가하여 코팅을 실시하였다. 코팅층의 밀착력과 플라즈마 밀도를 향상시키기 위하여 모재에 바이어스 전압(V_b)을 -100 V로 인가하

Table 1. Deposition conditions

Coating	CrZrN
Cr Target Power (A)	3.0 (DC)
Zr Target Power (A)	2.4 (Pulsed DC)
Base pressure (Torr)	2.0×10^{-5}
Work pressure (Torr)	3.0×10^{-3}
Substrate bias voltage (V)	-100
Target-to-Substrate distance (mm)	90
Deposition temperature (°C)	150
Film thickness (μm)	3.5

였고 코팅공정 시 분위기 온도는 박막의 잔류응력을 감소시켜 박막과 모재의 밀착력을 향상시키기 위해 200°C를 유지하였으며, 코팅의 공정조건은 표 1에 나타내었다. 복합표면처리된 시편의 밀착력을 분석하기 위해서 scratch test와 indentation를 실시하였다. Scratch test는 Rockwell-C diamond stylus를 시편의 표면에 접촉시켜 일정한 속도로 이동하면서 연속적으로 하중을 증가시켜, 박막이 최초로 파괴될 때의 최소 하중을 임계하중(critical load, L_c)으로 정의하고 박막과 모재의 밀착 강도의 척도로 사용하였다. Indentation test는 Rockwell C indentation 150 kg·f를 사용하여 박막에 생성된 암호자의 형상을 통해 박막의 밀착력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 질화처리시 질소분압에 따른 시편의 미세조직과 미소경도

일반적으로 플라즈마 질화는 진공중의 표면처리를 실시하므로 표면조도가 양호할 뿐만 아니라 공정 조건에 따라서 표면 조직을 선택적으로 얻을 수 있으므로 제품에 적용시 요구되는 특성에 적합한 상 조절이 용이하다는 장점이 있다. ϵ -Fe₂₃N 단상, γ' -Fe₄N 단상 혹은 혼합상($\epsilon+\gamma'$)의 생성은 처리시간, 처리온도 및 gas 비율조성에 의하여 조절할 수 있다. 본 실험에서는 낮은 온도에서 질화처리 시간을 일정하게 10시간으로 유지하여 경화층의 깊이를 깊게 하였으며 질소분압을 달리하여 플라즈마 질화처리를 실시하였다.

플라즈마 질화처리시 수소가스와 질소가스 비율을 각각 N₂:H₂=3:7(시편(A)), N₂:H₂=5:5(시편(B)),

Table 2. Thickness of the plasma nitrided layer

Gas ratio	N ₂ :H ₂ =3:7	N ₂ :H ₂ =5:5	N ₂ :H ₂ =7:3
Thickness (μm)	120	130	235

N₂:H₂=7:3(시편(C))으로 조절하여 표면처리를 실시한 후 시편의 단면 조직 사진을 광학현미경으로 관찰하였다. 표 2는 질화층 두께를 측정한 결과이며, 그림 2는 광학현미경으로 관찰한 단면사진을 나타내었다. 질화에 사용된 가스의 질소분압이 상대적으로 높은 시편(B)와 시편(C)는 문헌에 보고된 바와 같이 질소분압이 증가할수록 질화층의 두께가 두껍게 형성되는 것을 관찰할 수 있었는데 이 결과는 질소분압이 증가할수록 화합물층의 형성이 크게 증가하기 때문이다. 상대적으로 질소분압이 낮은 시편(A)의 조직사진으로는 화합물층의 생성 확인이 어려웠다.

그림 3은 X-ray 회절 분석을 통하여 화합물층의 형성을 확인한 결과로 ϵ -Fe₂₃N 피크와 γ' -Fe₄N 피크가 확인되어 광학현미경으로는 확인되지는 않았지만 최외각 표면에 화합물층이 형성되었음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 문헌상에서 질화에 사용되는 가스 중에 질소의 비율이 30% 이상이 되면 ϵ -Fe₂₃N상과 γ' -Fe₄N상으로 구성된 혼합층이 쉽게 생성된다는 보고와 일치하였다⁶⁾.

그림 4는 플라즈마 질화처리된 시편의 단면경도

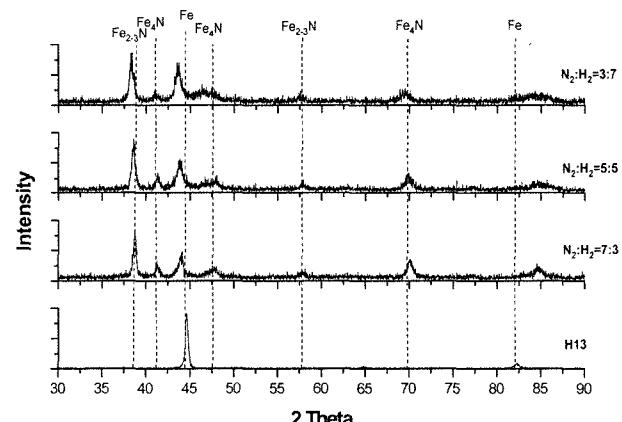


Fig. 3. Results from the X-ray diffraction analysis of plasma nitrided specimens at various gas ratios.

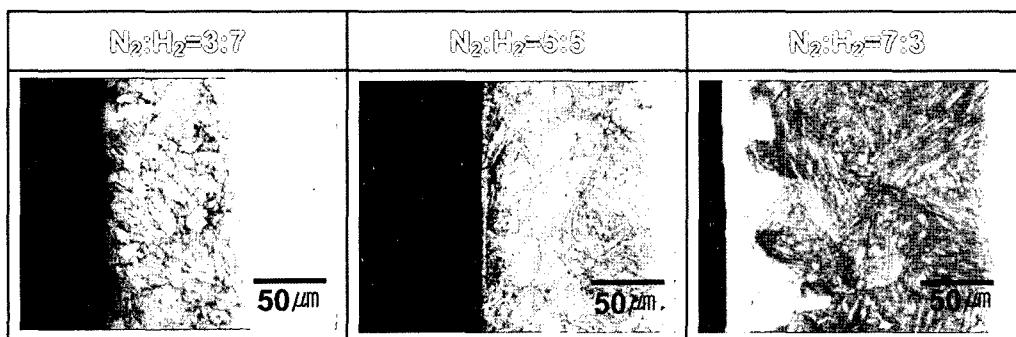


Fig. 2. Cross-sectional optical micrographs of plasma nitrided specimens at various gas ratios.

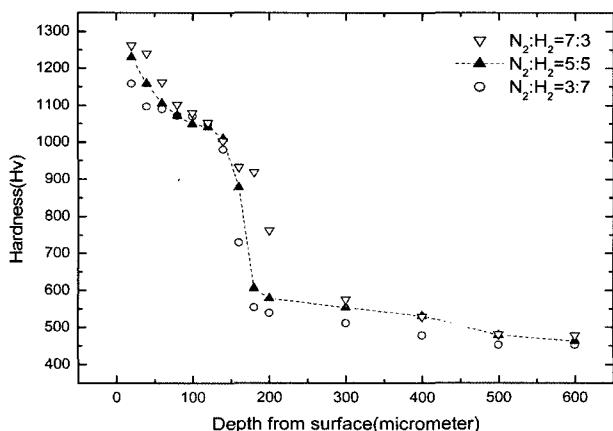


Fig. 4. Surface hardness as a function of depth from the surface at various gas ratios.

분포를 나타낸 것으로 질소분압이 높은 시편(C)의 단면경도가 $1240\text{ Hv}_{0.5}$ 로 질소분압이 낮은 시편(A)의 단면경도 $1097\text{ Hv}_{0.5}$ 보다 약 1.2배 향상했음을 확인하였다. 이러한 결과는 질소량에 따른 질화물의 생성에 기인한 것으로 질소분압이 증가할수록 화합물층에 고용된 질소의 양이 증가하며 그에 따라 높은 경도를 나타내는 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 상의 생성이 증가하기 때문인 것으로 분석된다. 그러나 이렇게 높은 경도를 나타내는 질화물이 다량으로 형성된 시편은 약한 하중에도 균열의 발생이 용이하기 때문에 복합표면처리공정의 2단계인 PVD 코팅공정에서 형성된 박막의 밀착력에 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 사료된다.

3.2 추가 스퍼터링 효과에 따른 미세조직과 미소경도 변화

비교적 화합물층의 생성이 적은 시편(A)에 대해 질화처리를 실시한 후 동일온도에서 수소 가스와 아르곤 가스를 유입하여 추가 스퍼터링을 각각 1~5시간 동안 실시하였다.

그림 5는 시편(A)에 추가 스퍼터링을 실시한 단면조직사진으로 스퍼터링 처리 시간이 길어질수록 질화층의 두께가 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 추가 스퍼터링 과정에서 아르곤 이온이 시편의 표면에 충돌하는 과정에서 발생되는 표면가열현상으로 인하여 질화과정시 형성된 질소확산층이 모재의 내부로 확산되는 현상에 의한 것으로 판단된다.

그림 6은 추가 스퍼터링한 시편에 대한 X-ray 회절 분석결과로 추가 스퍼터링 처리 시간이 길어질수록 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 피크와 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 피크의 강도가 감소되었으며, 특히 질소분압을 30%로 플라즈마 질화처리한 시편에서는 추가 스퍼터링을 4시간 이상 실시한 경우에 X-ray 회절 분석결과가 모재인 AISI H13강과 유사한 패턴을 나타내었다. 이러한 결과는 질소분압이 30%인 경우에 플라즈마 질화처리한 경우 표면에 형성된 화합물이 추가 스퍼터링 4시간 만에 완전히 제거된 것을 의미하며 이러한 결과는 후에 언급할 고경도 박막의 밀착력에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

그림 7에 스퍼터링 효과에 따른 단면경도의 변화

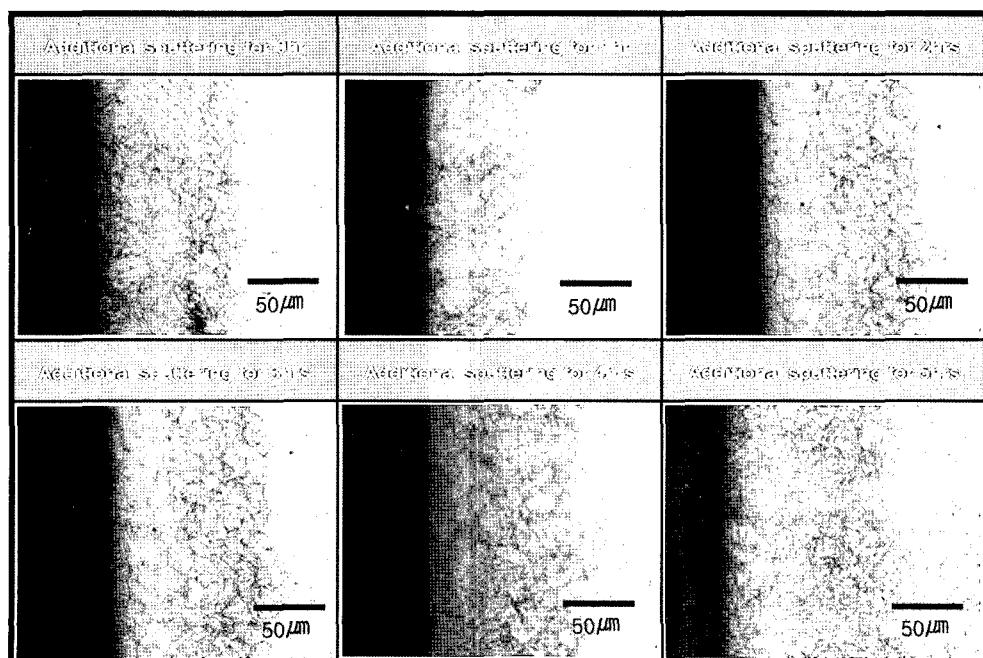


Fig. 5. Cross-sectional optical micrographs of $N_2:H_2=3:7$ specimens after sputtering for various hours.

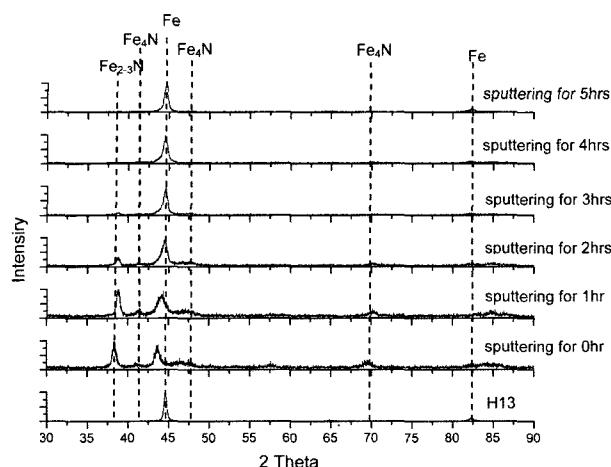


Fig. 6. Results from X-ray diffraction of $N_2:H_2=3:7$ specimens after additional sputtering.

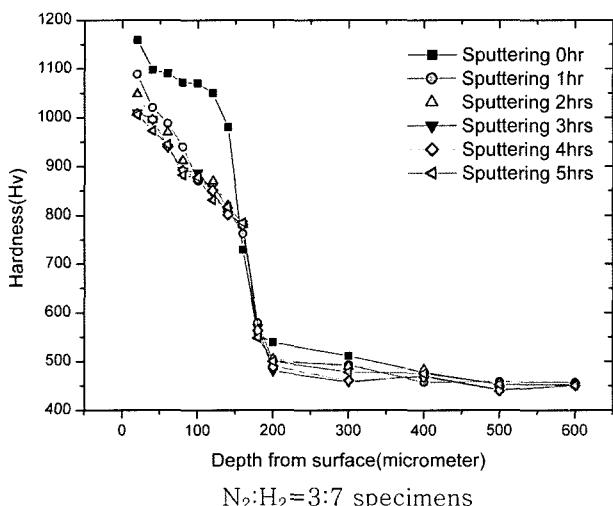


Fig. 7. Surface hardness as a function of additional sputtering conditions.

를 나타내었다. 단면경도는 추가 스퍼터링을 4시간 실시한 경우 표면의 화합물층 제거로 인해 표면 경도가 1158HV에서 1008HV로 크게 감소되는 것을 알 수 있었고 경도분포 곡선은 추가 스퍼터링을 실시하지 않은 시편보다 상당히 완만하게 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 그림 5에서 확인한 바와 같이 추가 스퍼터링 과정에서 발생하는 가열 효과에 의해 질소의 내부 확산으로 설명할 수 있으며, 이러한 완만한 경도분포는 추후에 박막이 형성된 후에 외부 하중이 코팅 후에 부가되는 경우 하중의 부드러운 전이현상을 도모하여 박막의 결합력 향상에 크게 도움이 될 것으로 기대된다.

3.3 추가 스퍼터링 효과에 따른 표면 조도 변화와 Scratch Test

PVD 코팅으로 박막을 제작할 때 박막의 밀착력

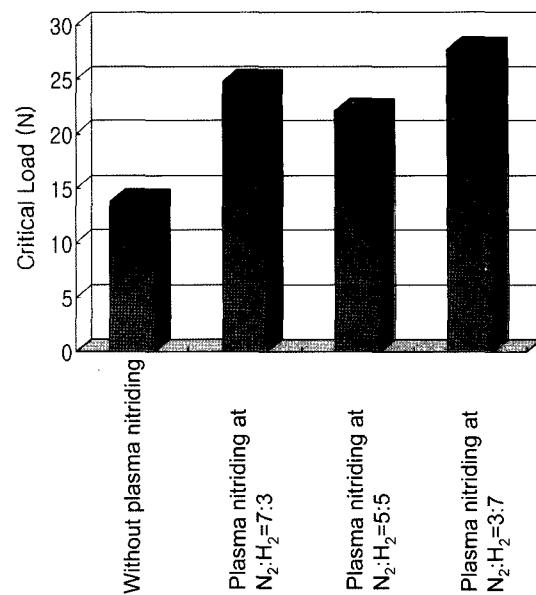


Fig. 8. Critical load for adhesion strength of CrZrN films on plasma nitrided specimens with various gas ratios.

은 박막의 내마모성 및 내식성에 큰 영향을 주는데, 이와 관련된 인자로는 모재의 전처리 상태, 증착조건, 잔류응력, 표면조도, 경도 등 여러가지가 있으며, 밀착력을 측정하기 위한 시험방법의 종류도 다양하다.

모재의 전처리가 PVD 박막의 밀착력에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 전처리 개념으로 플라즈마 질화처리를 실시하였다. 유입 가스의 질소가스와 수소가스의 분압을 각각 3:7, 5:5, 7:3으로 조절하여 플라즈마 질화를 실시하고, 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장비를 사용하여 CrZrN 박막을 형성하는 복합표면처리를 실시한 후, scratch test를 이용하여 밀착력 시험을 실시한 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 사용한 가스의 질소분압과 무관하게, 즉 질화처리된 시편의 표면에 형성된 상의 종류와 그 양에 관계없이 플라즈마 질화로 전처리를 수행한 시편의 밀착력이 전처리를 실시하지 않은 시편에 비해서 약 1.8배 정도의 밀착력 향상을 나타내었다.

이러한 결과는 플라즈마 질화층이 약 30 GPa 정도의 높은 경도를 나타내는 경질박막과 상대적으로 연한 모재 사이에 존재하여 scratch test 과정에서 부과되는 응력을 효율적으로 분산할 수 있었기 때문인 것으로 분석되며, 이러한 중간층의 효과는 다른 연구 결과에서도 확인된 바 있다⁷⁾.

본 연구에서는 복합표면처리 과정에서 전처리로 써의 플라즈마 질화처리에 의해 형성되는 표면층의 효과에 대해 분석하였다. 우선 플라즈마 질화처리

Table 3. Surface roughness of plasma-nitrided substrate after additional sputtering

	0 hr	1 hr	3 hrs	4 hrs	5 hrs
Roughness Ra (μm)	0.2581	0.2697	0.3011	0.3102	0.3619

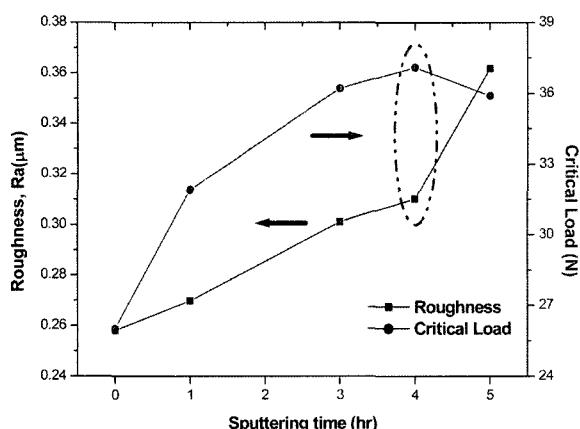


Fig. 9. Surface roughness and adhesion strength of CrZrN films on plasma nitrided specimens after additional sputtering.

후 질소 분압이 30%인 조건에서 추가 스퍼터링 시간에 따른 모재 표면의 조도 $\text{Ra}(\mu\text{m})$ 값이 CrZrN 박막의 밀착력에 미치는 영향을 분석하기 위해서 추가 스퍼터링 시간에 따른 표면 조도 측정하여 그 결과를 표 3에 나타내었다. 추가 스퍼터링 시간이 길어질수록 표면조도값이 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 특히 추가 스퍼터링을 5시간 실시한 경우 조도가 매우 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 장시간의 추가 스퍼터링으로 표면조도가 증가한 것은 스퍼터링 실시로 인해 표면에 다수의 결함이 발생된 결과로 사료된다.

이러한 표면조도의 변화가 2차 PVD 코팅 처리를

실시한 후 박막의 밀착력에 미치는 영향을 알아보기 위해서 플라즈마 질화처리를 실시한 시편에 CrZrN 박막을 제작, 즉 복합표면처리를 실시한 후에 scratch test의 결과를 그림 9에 나타내었다.

그림 9에서 보여주는 바와 같이 추가 스퍼터링을 처리를 하지 않은 시편에 비해 추가 스퍼터링을 처리한 시편의 임계하중 값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었고 추가 스퍼터링을 4시간 실시한 시편에서 가장 높은 임계하중이 관찰되었다.

이것은 그림 6의 X-ray 회절 분석 결과에서도 추가 스퍼터링을 3시간 이상 실시한 시편부터 화합물 층의 피크가 거의 관찰되지 않는 것으로 보아 임계 하중은 표면에 화합물층의 존재여부와 깊은 연관이 있는 것으로 사료된다. 그러나 스퍼터링 5시간 처리한 시편에서는 오히려 임계하중이 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 장시간 스퍼터링으로 인한 표면 조도의 급격한 증가로 인하여 박막의 결합력이 감소된 것으로 분석된다.

이와 같이 밀착력을 나타내는 임계하중의 변화는 그림 8과 그림 9에서와 같이 표면조도와 플라즈마 질화처리에서 생성되는 화합물층의 존재가 영향을 미치는 것으로 사료되며, 추가 스퍼터링을 실시함에 따라 표면의 화합물 제거로 인해 CrZrN 박막의 밀착력이 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 화합물층이 제거된 이후의 추가 스퍼터링은 표면의 조도를 지나치게 증가시켜 오히려 밀착력을 저하시키는 요인으로 작용하였다.

추가 스퍼터링을 1시간과 4시간 동안 실시한 시편의 scratch track 형상을 표면조도와 함께 그림 10에 나타내었다. M.T. Laugier에 의하면 시편에 가해지는 하중의 증가는 내부의 에너지 불균형을 유발하는데 이 에너지 불균형은 임계하중에서 박막의 박리, 또는 균열 발생 등을 통하여 해소된다고 설

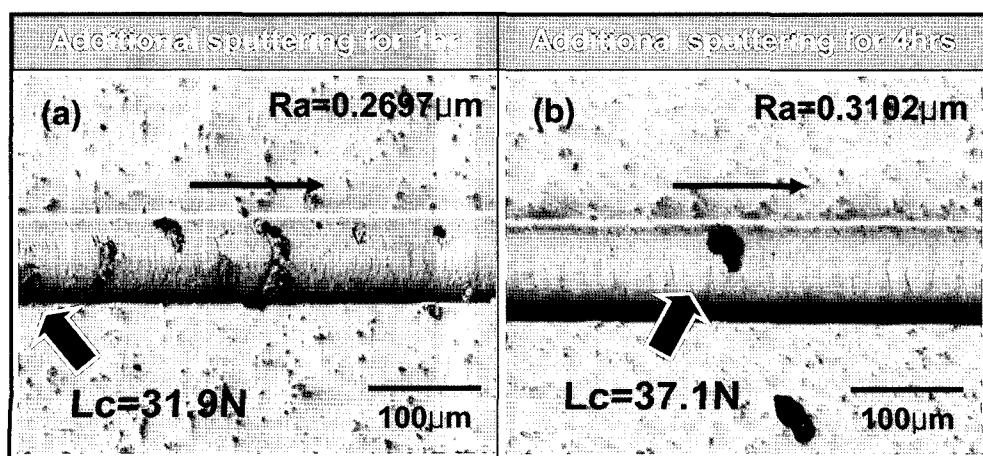


Fig. 10. Optical micrographs of scratch channel in CrZrN film after additional sputtering.

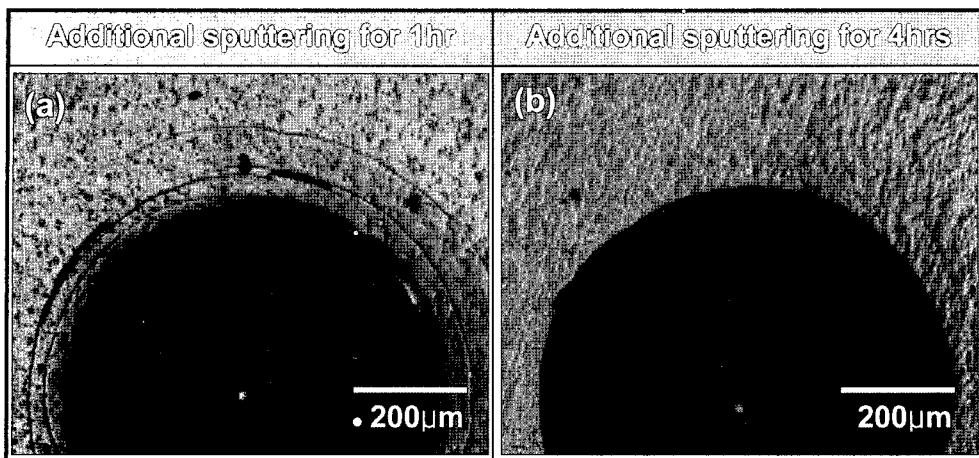


Fig. 11. Optical micrographs of Rockwell indentation in CrZrN film after additional sputtering.

명하였다⁸⁾. 그림 10(a)의 경우 scratch track 형상은 정형적인 spallation 형태를 관찰되었는데 spallation은 밀착력이 나쁘거나 박막의 두께가 두꺼울 때 형성되는 것으로 보고된 바 있다^{9,10)}. 또한 표면이 거칠기 때문에 침자의 이동에 의하여 생기는 응력을 박리 등에 의한 adhesive 파괴에 의하여 해소되었다고 분석할 수 있다.

3.4 Indentation test

Indentation test에서는 압입자를 통해 하중이 표면에 가해지면 박막과 모재와의 계면을 따라 전파하는데, 이 때 계면을 통한 균열 전파에 대한 저항이 밀착력의 척도로 사용된다.

추가 스퍼터링을 1시간과 4시간 동안 실시한 시편의 indentation test 결과를 그림 11에 나타내었다. 추가 스퍼터링을 1시간 실시한 시편의 경우 압입자 주위에 균열의 형상을 관찰한 결과 밀착력 저하로 인한 모재와 박막이 분리된 것을 관찰할 수 있었다. 그에 비해 추가 스퍼터링을 4시간 실시한 시편의 경우에는 균열이 거의 관찰되지 않았다. 이는 scratch test 결과와 마찬가지로 추가 스퍼터링을 실시함에 따른 화합물층 제거로 인해 박막과 모재 사이의 밀착력이 향상되었다는 것으로 판단된다.

4. 결 론

복합표면 처리시 플라즈마 질화처리 후에 실시하는 스퍼터링 처리가 PVD 코팅 박막의 밀착력에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질소분압을 30%로 하여 플라즈마 질화처리한 시편에 추가 스퍼터링을 4시간 실시한 경우, 표면에 형성된 질화물을 완전히 제거할 수 있었으며, 그 결과 모재 표면에서의 경도는 다소 감소하지만 경

도분포는 완만한 곡선의 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

2) 추가 스퍼터링을 실시한 결과 플라즈마 질화 처리된 모재 표면의 조도 변화가 관찰되었으며 처리 시간이 길어질수록 표면조도의 값은 증가하였다. 그러나 추가 스퍼터링을 통한 표면 조도 변화는 scratch test 결과 밀착력에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 나타났으나, 과도한 추가 스퍼터링 실시한 경우에는 표면 조도의 급격한 증가가 밀착력의 저하를 유발시킴이 확인되었다.

3) 플라즈마 질화처리 후에 실시하는 추가 스퍼터링에 의하여 CrZrN 박막의 밀착력이 최대 1.4배 정도 향상된 결과를 얻을 수 있었으며, Indentation test 결과도 scratch test 결과와 동일 하에 추가 스퍼터링 실시로 인해 CrZrN 박막의 밀착력이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2006년도 한국항공대학교 교비지원 연구비에 의하여 지원된 연구의 결과임.

참고문헌

1. S. J. Won, B. S. Lim, J. Y. Ha, K. S. Nam, KASE, (2000).
2. K.-T. Rie, E. Broszeit, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 425-436.
3. S. Ma, Y. Li, K. Xu, Surf. Coat. Technol., 137 (2001) 116-121.
4. B. Edenhofer, Heat. Treat. Met., 2 (1974) 59-67.
5. Y. Sun, T. Bell, Trans. Inst. Met. Finish., 70(1) (1992) 38-44.
6. 배규호, Plasma/Ion Nitride treatment, Dangoon

- (1996) 92.
- 7. S. Y. Lee, S. D. Kim, Y. S. Hong, *Surf. Coat. Technol.*, 193 (2005) 266-271.
 - 8. M. T. Laugier, *This Solid Films*, 117 (1984) 243-249.
 - 9. S. J. Bull, Failure Modes in Scratch Adhesion Testing, *Surf. Coat. Technol.*, 50 (1991) 25-32.
 - 10. T. Arai, H. Fujita, M. Watanabe, *Thin Solid Films*, 154 (1987) 387-401.