

## 이온플레이팅시 공정조건이 Ti 및 Ni 중간층을 갖는 TiN 박막의 내식성에 미치는 영향에 관한 연구

하회성, 이종민, 이인행, 이정중

서울대학교 공과대학 재료공학부

A study on the effect of process parameters on the corrosion resistance of ion plated TiN films with Ti and Ni interlayers.

H. S. Ha, J. M. Lee, I. H. Lee and J. J. Lee.

Dept. of Material Science and Engineering, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

### Abstract

The effects of process parameters such as substrate current and substrate temperature on the corrosion resistance of ion plated TiN films were investigated. TiN films were deposited on high speed steels on which Ti or Ni had been previously evaporated. Dense TiN films could be obtained under higher substrate current(1A) and substrate temperature(500°C), whereas TiN films deposited with lower substrate current(0.5A) and substrate temperature (300°C) showed porous structure. The corrosion resistances of high speed steel was considerably increased when dense TiN films had been formed on it. The effect of Ti and Ni interlayer on the increase of the corrosion resistance was also significant with dense TiN films, while there was little effect of interlayer on the corrosion resistance when TiN films were porous. The effect of interlayer on the corrosion resistance was more outstanding with Ti than with Ni, because Ti reacts more easily with oxygen to form an oxide layer, and it also shows higher resistance against chlorine containing corrosion media.

### 1. 서 론

TiN은 내마모성이 뛰어나고 미려한 색상으로 각종 공구류의 내마모용이나 장식용 박막재료로 널리 쓰이고 있으며 화학적으로도 매우 안정하므로 재료의 내식성을 향상시키는 재료로도 각광을 받고 있다. 특히 공구강으로 널리 쓰이는 고속도

강(High Speed Steel)의 경우 전기화학적으로 매우 비(卑)하여 부식환경에 노출되면 쉽게 산화되는 단점을 가지고 있으므로 TiN을 코팅함으로써 내마모성뿐만 아니라 내식성의 향상도 도모할 수 있는 잇점이 있다. 일반적으로 증착막의 내부식성은 막내에 존재하는 결함들(주상정조직, 핀홀, 미소기공, 미소균열)에 의해 큰 영향을 받는다. 따라

서 TiN 박막의 내부식성을 향상시킬 수 있는 방법은 첫째, 박막내부에 잔류하는 결합의 발생을 억제하기 위해 TiN의 조직을 제어하는 것이고<sup>1)</sup> 둘째, 내식성이 좋은 금속의 중간층을 이용하는 방법이다. 금속 중간층으로 Ti을 쓰는 경우 TiN의 밀착성과 내식성을 크게 향상시키는 것으로 보고되고 있는데<sup>2-9)</sup> TiN에 비해 상대적으로 연성이 뛰어난 Ti 중간층이 기판과 박막간의 응력을 완화시켜주는 완충작용의 역할을 하며<sup>3-5)</sup> TiN 층으로부터 N의 확산이 기판과 중간층의 밀착성을 향상시켜줄 뿐만 아니라 O의 확산에 의해 Ti 중간층이 TiO<sub>2</sub>를 형성하여 치밀하지 못한 TiN 층의 결합 부위를 통한 부식을 막아 내식성도 크게 향상시킨다고 보고되고 있다.<sup>6-8)</sup> 한편 각종 철계재료의 내식코팅용으로 쓰이는 Ni의 경우도 중간층으로 사용되는 경우 작업시 가열온도에 의해 Ni<sub>3</sub>P상이 석출되어 경도와 밀착성이 증가하며<sup>10, 11)</sup> 열처리(320-340°C)를 통해 Ni-P비정질상을 Ni와 Ni<sub>3</sub>P로 결정화시켜 TiN 층의 pit corrosion을 막아 내식성의 향상을 가져오고<sup>12)</sup> wear에 의한 손실도 감소시킨다고 보고되고 있다<sup>13)</sup>. 그러나 현재까지 Ni은 주로 무전해도금으로 코팅되며 진공증착에 의해 중간층으로 제조된 것은 보고된 바 없다. 따라서 본 실험에서는 단순증발법으로 중간층 Ti와 Ni을 각각 두께를 변화시키면서 증착한 후 TiN 막을 이온플레이팅법으로 입혀 공정조건에 따른 TiN 막의 특성 및 내식성에 대한 Ti 및 Ni 중간층의 효과를 비교, 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 증착장비 및 박막의 증착

본 연구에서 사용한 증착장치는 아넬바사의 VD-43 이고 그의 개략도는 Fig. 1와 같다. 증착장치는 진공배기장치, 증발장치, 가스도입장치, 방전장

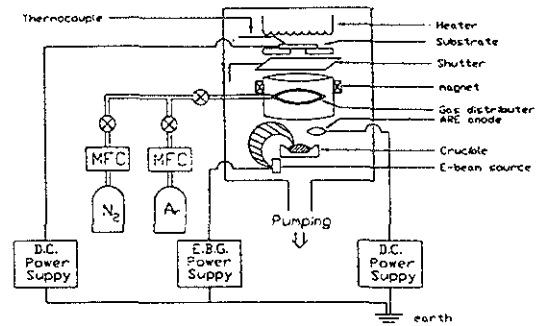


Fig. 1 Schematic diagram of the deposition apparatus.

치, 기판전압공급장치, 기판가열장치 및 영구자석을 장착한 실린더로 구성되어 있다. 진공배기장치는 회전펌프(R.P.:250 l/min)와 액체질소 트랩(trap)을 이용한 유확산펌프(D.P.:600 l/min)를 사용하였다. 증발장치는 텅스텐 필라멘트에서 방출된 열전자를 -3.5kV의 전압으로 가속하고 영구자석에 의해 220° 회전시켜서 수냉식 동로에 장입된 증발원에 집속하여 가열, 용융, 증발시키는 장치이다. 가스도입은 자동유량 조절장치(MFC)로 알콘과 질소가스가 진공용기 내부로 들어가는 양을 조절하였다. 기판의 전압은 주 전원인 AC 220V를 증폭, 정류하여 기판에 직류전압을 인가하였고, 기판의 온도는 500W 용량의 할로겐 램프와 열전대 및 자동온도 조절장치로 조절하였다. 방전장치는 직류전압 발생장치와 보조전극으로 구성되어 있다. 보조전극은 직경 1mm인 텅스텐 와이어를 원형으로 만들었으며, 증발원 직상에 설치한 후 전자빔 작동시 보조전극에 수십 V의 직류전압을 걸어주어 용융풀(pool) 직상에 생기는 플라즈마 sheath의 2차 전자를 끌어당겨서 증발원자 및 반응가스입자와의 충돌에 의한 이온화를 유도하였다. 또한 증착 중 이온화율을 높이기 위해서 영구자석을 장착한 실린더를 Fig. 2과 같이 증착조 내부에 설치하였다<sup>14)</sup>. 박막은 아래와 같은 방법으로 증착되었다. 즉, 회전펌프와

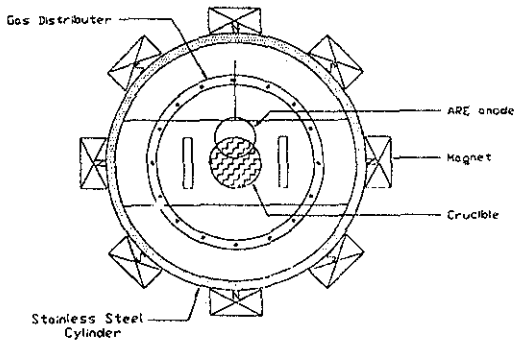


Fig. 2 Arrangement of magnets around a stainless steel cylinder.

유확산펌프를 이용하여 내부압력을  $6 \times 10^{-5}$  torr 까지 낮추고 기판을 가열한 후 단순증발법으로 Ti, Ni을 증착하였다. 보조가스 Ar 2 sccm, 반응가스  $N_2$  5 sccm를 MFC를 써서 용기내에 도입하고 전자빔을 작동시킨 후 방전장치를 작동시켜 글로(glow) 방전을 시켰다. 전자빔과 방전이 안정하면 셔터를 열어 TiN을 증착하였다. 본 실험에서는 Ti과 Ni의 중간층은 단순증발법에 의해 각각 500-5000Å의 두께로 제작되었으며 TiN은 방전조건에 따른 영향을 알아보기 위해 방전을 위한 보조전극에 흐른 전류( $i_a$ )와 기판온도( $T_s$ )가 각각 0.5A, 300°C인 조건(이하 A조건)과 1A, 500°C인 조건(이하 B조건)에서 증착을 수행하였다(Table 1).

Table 1. The deposition conditions of films

Condition	Ti interlayer	Ni interlayer
(A) $i_a=0.5A$ $T_s=300^\circ C$ $V_s=-900V$	TiN	
	Ti(500A)TiN	Ni(500A)TiN
	Ti(1000A)TiN	Ni(1000A)TiN
	Ti(1500A)TiN	Ni(1500A)TiN
	Ti(2000A)TiN	Ni(2000A)TiN
(A) $i_a=1A$ $T_s=500^\circ C$ $V_s=-900V$	TiN	
	Ti(500A)TiN	Ni(500A)TiN
	Ti(1000A)TiN	Ni(1000A)TiN
	Ti(1500A)TiN	Ni(1500A)TiN
	Ti(2000A)TiN	Ni(2000A)TiN
	Ti(5000A)TiN	Ni(5000A)TiN

## 2. 2 시편의 제작 및 전처리과정

본 연구에서 기판으로 사용한 재료는 판재인 고속도강(High Speed Steel)이며 그 조성은 Table 2와 같다. 시편은  $2cm \times 3cm \times 0.1cm$ 로 절단한 후 사포와  $0.3\mu m$  알루미나 분말로 연마하여 시편의 표면상태를 매끈하게 하여 표면거칠기에 따른 영향을 최소화 하였다. 준비된 시편은 진공용기내에 장입하기 전에 아세톤과 에탄올에서 각각 10분간 초음파세척을 하여 불순물을 제거하였다.

Table 2. The composition of SKH-9

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V
rem		0.80 -0.9	<0.35	<0.40	<0.025	<0.01	3.80 -4.50	4.50 -5.80	5.50 -6.70	1.80 -2.30

## 2. 3 증착막의 분석 및 평가방법

증착막의 표면형상과 단면조직은 주사전자현미경(Phillips-XL20)으로 관찰하였고 부식테스트 후의 표면상태는 광학현미경을 이용하였다. 한편 X-선 회절기를 이용하여 박막의 상(phase)을 분석하였으며 TiN 박막의 조성은 AES를 이용하여 분석하였다. 증착된 막의 미소경도는 10gf 하중의 누프미소경도계(Knoop microhardness)를 사용하여 측정하였으며 이때 막의 두께는 3-4 $\mu m$ 였다.

내식성실험은 동전위 분극실험을 하였는데 이때 셀(Cell)은 음극에 백금, 기준전극에 포화칼로멜 전극(SCE : saturated calomel electrode)의 삼극형 셀을 사용하였다. 부식액은 25°C의 0.5 M NaCl용액, 노출면적은 1cm<sup>2</sup>로 하였으며 -800 mV (vs SCE)에서 1000 mV(vs SCE)까지 2mV/sec의 전압상승속도로 실험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 증착속도와 증착막의 조성

Ti, Ni 및 TiN의 두께는 같은 조건에서 실리콘

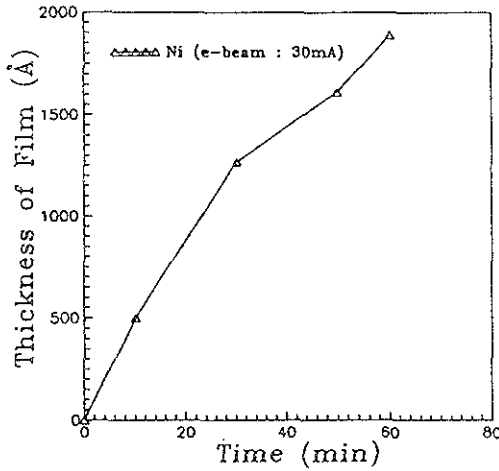


Fig. 3 The deposition rate of Ni interlayer.

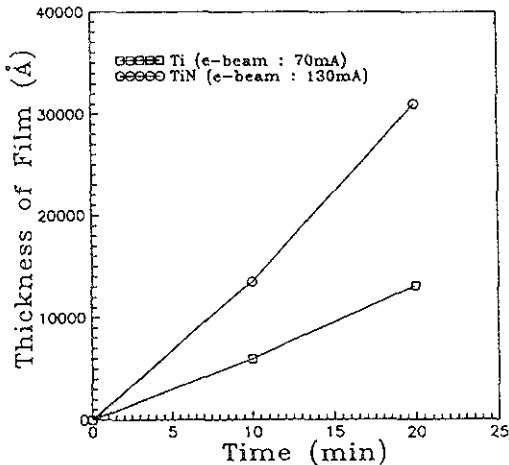


Fig. 4 The deposition rate of Ti interlayer and TiN film.

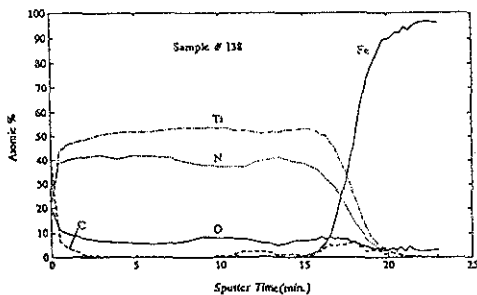


Fig. 5 The deposition rate of Ni interlayer.

웨이퍼 위에 증착한 후  $\alpha$ -step을 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 Fig.3 과 Fig.4에 나타나 있다.

Ni의 경우 전자빔의 전류가 30mA이상이면 용융풀(pool)로부터 비산되는 양상<sup>15)</sup>을 보여서 작은 전류에서 증착하였다. Fig. 5는 TiN 박막의 화학적 조성 및 불순물 함량상태 등을 조사하기 위해 AES 분석한 결과이다. 박막의 두께에 따라서 Ti 과 N이 거의 균일한 조성으로 분포되어 있음을 볼 수가 있다. 또, 불순물로는 산소와 탄소가 검출되었다. O의 경우는 두께전체에 걸쳐 10%미만의 비율로 존재하는데 이는 남아 있던 잔류가스라 증착 용기 내벽에 흡착되어 있던 산소가 증착 중 glow (glow) 방전시에 반응에 참여한 것으로 추측된다. 한편, C는 박막내부에서는 거의 존재하지 않으며 기판과의 경계부분에서 약간 검출된 것으로 보아 기판으로부터 확산되어 나온 것으로 생각된다.

### 3. 2 증착막의 표면형상 및 우선방위

Fig. 6 과 Fig. 7 은 각각 (A)조건 과 (B)조건에서 증착된 TiN의 표면형상을 나타내는 SEM사진이다. (A)조건 하에서는 주상정조각이 크게 발달하고 표면이 매우 거친 것에 비해 (B)조건인 경우는 막이 아주 미세한 조각으로 이루어졌으며 표면도 매우 매끈한 것을 볼 수가 있다. 이는 (A)조건에 비해 (B)조건 하에서 이온화율과 기판의 온도가 더 높아지기 때문으로 설명할 수 있다. 즉 이온플레이팅의 경우 박막의 표면조각 및 특성은 증착조건에 따라 크게 달라지며 특히 플라즈마 내부의 이온화율에 따른 이온충돌효과의 차이와 기판의 온도에 의해 크게 영향을 받는다. 이온 충돌 효과가 크면 표면에 입사된 침원자들의 유동도가 높을 뿐아니라 박막성장 중에 입사원자의 충돌로 더 많은 핵생성자리가 지속적으로 제공되는 한편 돌출부에 더 많은 전압이 집중되어 표면이 매끄러워지고 결정립의 크기도 작아져 박막의 조각이 치밀해진다<sup>16)</sup>. 또 기판의 온도가 높은 경우는 기판

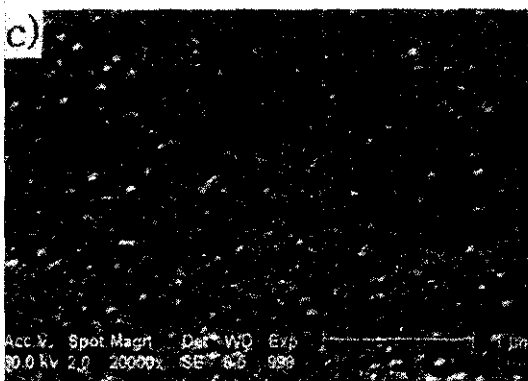
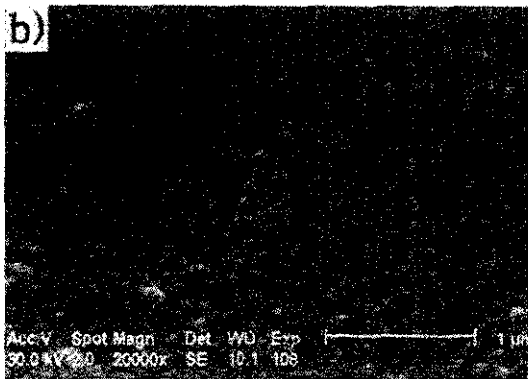
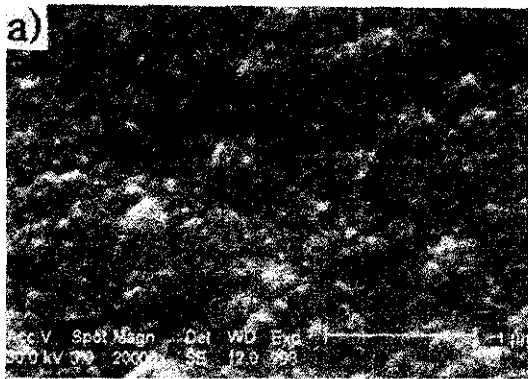


Fig. 6 SEM micrographs of the surface morphology of TiN(  $i_a = 0.5$  A,  $T_{\text{substrate}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$  )  
 (a) HSS-TiN (b) HSS-Ni(2000Å)-TiN  
 (c) HSS-Ti(2000Å)-TiN

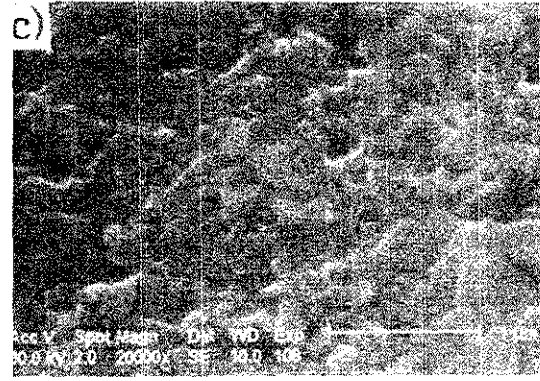
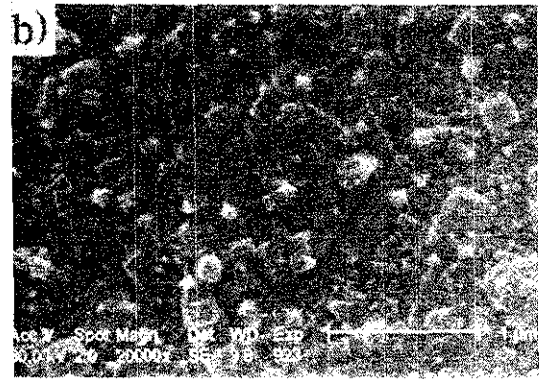
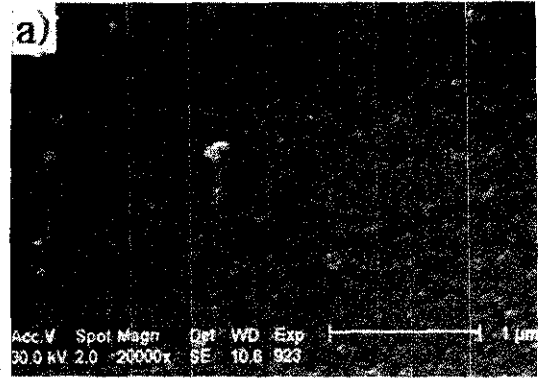


Fig. 7 SEM micrographs of the surface morphology of TiN(  $i_a = 1$  A,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$  )  
 (a) SS-TiN (b) HSS-Ni(2000Å)-TiN  
 (c) HSS-Ti(2000Å)-TiN

표면의 침원자의 유동도가 커서 표면확산이 활발히 이루어지므로 그림자효과(shadowing effect)를 극복하고 에너지적으로 불안정한 위치인 결합 부위를 채우게 되어 박막조직이 더욱 치밀하게 된다<sup>17)</sup>. 따라서 이온화율과 기판의 온도가 높은 (B) 조건이 상대적으로 이온화율과 기판의 온도가 낮은 (A)조건에 비해 더 치밀한 조직을 형성시켰다고 볼 수 있다. 일반적으로 이온플레이팅법으로 증착된 TiN의 우선방위는 기판에 걸리는 바이어스가 커짐에 따라 (111)에서 (200)으로 바뀐다고 보고되고 있다<sup>14, 18)</sup>. Fig. 8은 (A), (B) 경우의 XRD결과인데 (A)에 비해서 (B)는 (111)은 감소하고 (200)이 우세해졌다. 이는 이온화율과 기판온도를 높임으로써 기판바이어스를 증가시켰을 경우와 같은 효과 즉, 기판의 이온충돌효과와 침원자의 유동도의 상승효과를 가져왔으며 그 결과 (111)에서 (200)으로 천이되는 경향을 볼 수 있다.

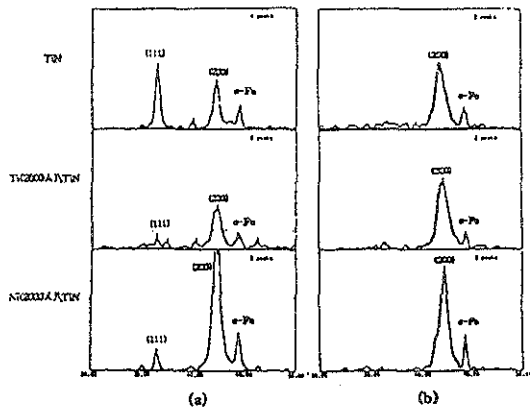


Fig. 8 X-ray patterns of TiN films (a)  $i_a = 0.5A$ ,  $T_{\text{substrate}} = 300^\circ C$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900V$  b)  $i_a = 1A$ ,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ C$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900V$

### 3. 3 TiN 박막의 미세경도

TiN의 경우 덩어리(bulk) 상태일때의 경도값은 2000kg/mm<sup>2</sup> 정도이지만 진공 증착한 박막의 경우는 경도값이 400 kg/mm<sup>2</sup>에서 5000kg/mm<sup>2</sup> 이상까지 넓은 범위에 걸쳐 형성된다. 이는 증착방법과

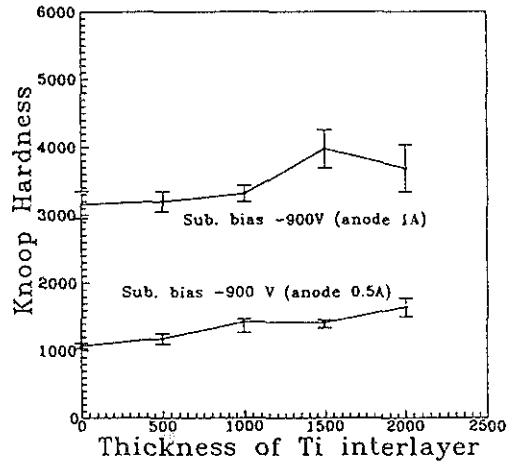


Fig. 9 Dependence of TiN hardness on the thickness of Ti interlayer and the deposition conditions

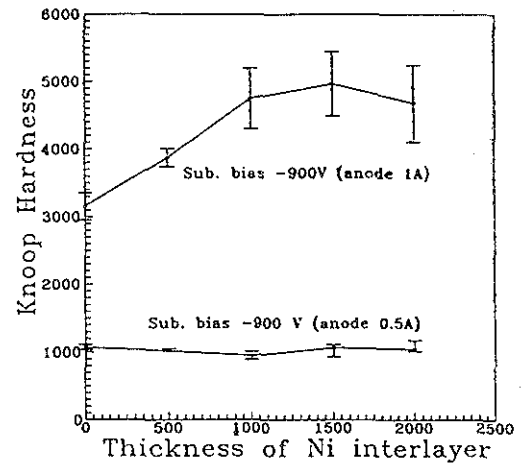


Fig. 10 Dependence of TiN hardness on the thickness of Ni interlayer and the deposition conditions

증착조건에 따라 증착막의 미세조직이 달라지는데 기인한다. 보통 경도값은 결정립의 크기, 우선방위, 잔류응력, 박막의 치밀도에 의해 영향을 받는다. Fig. 9와 Fig. 10은 각각 Ti과 Ni 중간층 두께에 따른 TiN의 경도값을 보여주는데 (A)조건에서는 중간층의 종류에 관계없이 경도값이 1000-

1500kg/mm<sup>2</sup>인데 비해 (B)조건외의 경도값은 3000-5000kg/mm<sup>2</sup>으로 현저한 차이가 나타난다. 이는 (B)조건에서 형성된 TiN이 훨씬 결정립의 크기도 작고 치밀한 박막임을 다시 한번 증명하고 있다. 한편, 경도와 우선방위와의 관계에서 (200)이 발달할수록 경도값이 크게 나타나는 것으로 알려져 있는데<sup>14, 18)</sup> 이는 본 실험의 결과와도 일치한다.

### 3. 4 내부식성 실험 결과

Fig. 11과 Fig. 12는 (A)조건과 (B)조건외의 시편들을 동전위 분극실험한 후 표면에 생긴 기공(pit)의 사진이다. (B)조건외의 박막은 미세한 결정립으로 성장하여 치밀한 조직을 형성하므로 (A)조건외의 박막에 비해 기공의 크기도 작을 뿐 아니라 수도 적어 좋은 내식성을 나타내고 있다. Fig. 13과 Fig. 14는 Ti와 Ni 중간층의 두께에 따른 (A)조건외 시편들의 동전위분극곡선이다. 고속도강에 비해 전류밀도는 1/100배 이하로 크게 감소하였으나, 다량으로 존재하는 기공들을 통해 부식이 진행되어 부식전위는 별 변화가 없음을 알 수가 있다. 또, 중간층 두께에 따른 내식성의 변화도 미미하였다. Fig. 15과 Fig. 16은 Ti와 Ni 중간층의 두께에 따른 (B)조건외 시편들의 동전위분극곡선이다. 고속도강에 비해 전류밀도 뿐 아니라 부식전위도 크게 변화하고 있고, 중간층의 두께가 증가하면서 내식성이 크게 좋아지는 것을 볼 수가 있다. 특히, 그 중에서도 Ti 중간층의 시편이 Ni 중간층의 시편보다 더 나은 결과를 보이고 있다. 위의 결과로부터 TiN막 자체가 치밀하지 못하여 기공들을 통한 부식을 억제하지 못하면 내식성향상에 대한 중간층의 효과를 기대하기 어렵고, TiN막이 치밀한 경우 중간층의 역할이 두드러지게 되는 것을 알 수가 있다. 한편, Fig. 17와 Fig. 18에서는 (B)의 시편 중 1000Å와 2000Å 두께의 Ti 중간층과 Ni 중간층을 입힌 시편의 분극곡선만을 그려 각각 비교하였다. 중간층의 도입으로 내식성이

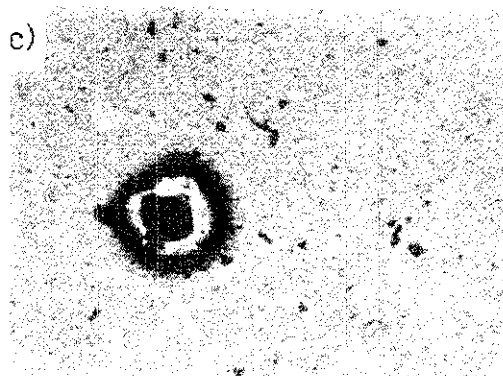
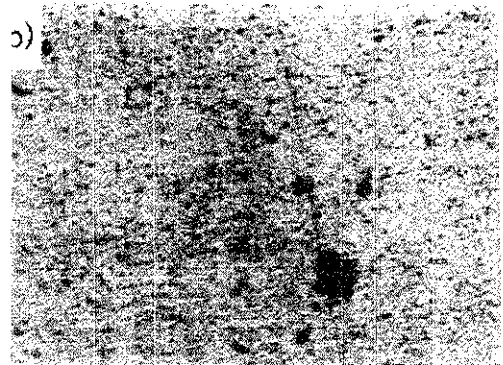
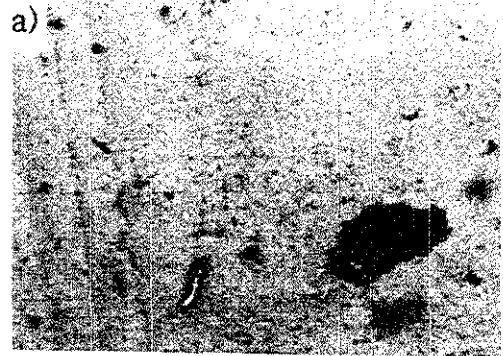


Fig. 11 Optical micrographs of TiN after potentiodynamic polarization test ( $\times 100$ ) ( $i_a = 0.5$  A,  $T_{\text{substrate}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$ )  
 (a) HSS-TiN (b) HSS-Ni (2000 Å)-TiN  
 (c) HSS-Ti (2000 Å)-TiN

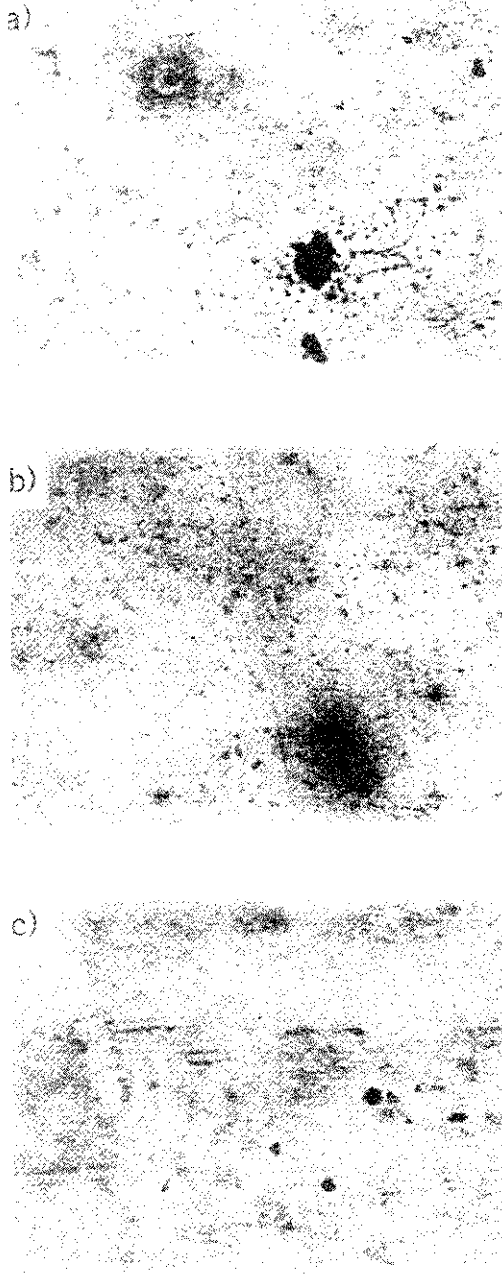


Fig. 12 Optical micrographs of TiN after potentiodynamic polarization test ( $\times 100$ ) ( $i_a = 1A$ ,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ C$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900V$ )  
 (a) HSS-TiN (b) HSS-Ni (2000 Å)-TiN  
 (c) HSS-Ti (2000 Å)-TiN

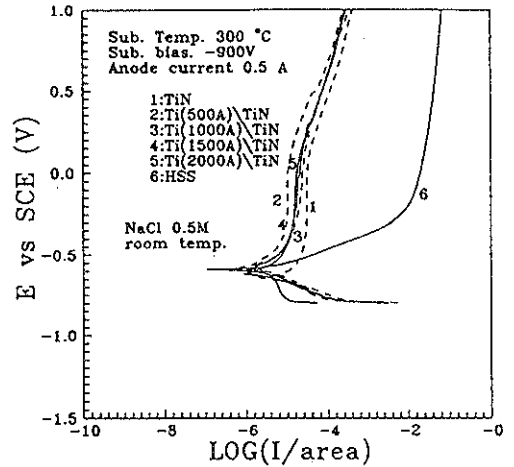


Fig. 13 Potentiodynamic polarization curves of Ti-TiN coated HSS with Ti interlayer thickness ( $i_a = 0.5 A$ ,  $T_{\text{substrate}} = 300^\circ C$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900V$ )

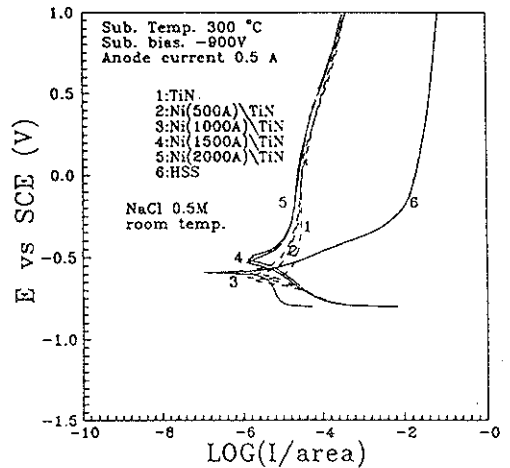


Fig. 14 Potentiodynamic polarization curves of Ti-TiN coated HSS with Ni interlayer thickness ( $i_a = 0.5 A$ ,  $T_{\text{substrate}} = 300^\circ C$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900V$ )

향상되고 Ti-TiN일때가 Ni-TiN 경우보다 더 좋은 결과를 확연히 알 수가 있다. Fig. 19는 중간층의 두께에 따른 부식전위의 변화 추이를 나타내고 있다. 고속도강의 경우는 부식전위가  $-590mV$ 이었으나 TiN 박막이 증착된 후  $-200mV$ 정도까지 상승하였으며 중간층이 두꺼워지면서 부식전위가 양의 값



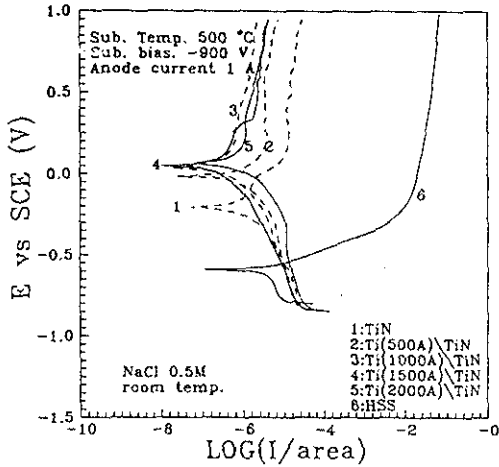


Fig. 15 Potentiodynamic polarization curves of Ti-TiN coated HSS with Ti interlayer thickness ( $i_a = 1 \text{ A}$ ,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$ )

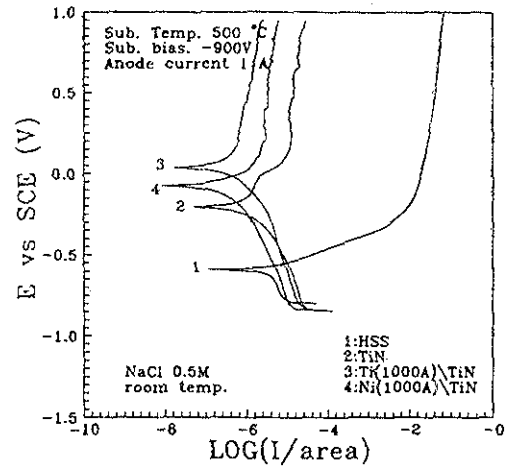


Fig. 17 Potentiodynamic polarization curves of Ti (1000 Å)-TiN and Ni(1000 Å)-TiN coated HSS. ( $i_a = 1 \text{ A}$ ,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$ )

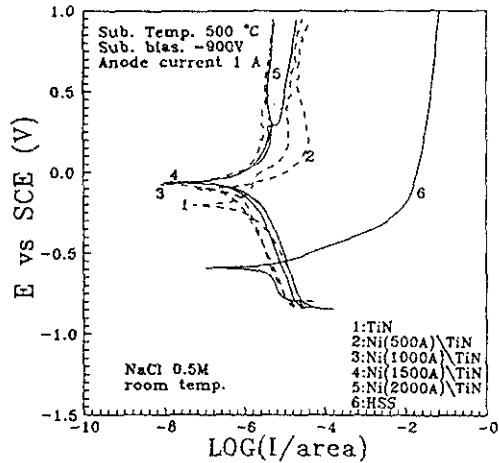


Fig. 16 Potentiodynamic polarization curves of Ti-TiN coated HSS with Ni interlayer thickness ( $i_a = 1 \text{ A}$ ,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$ )

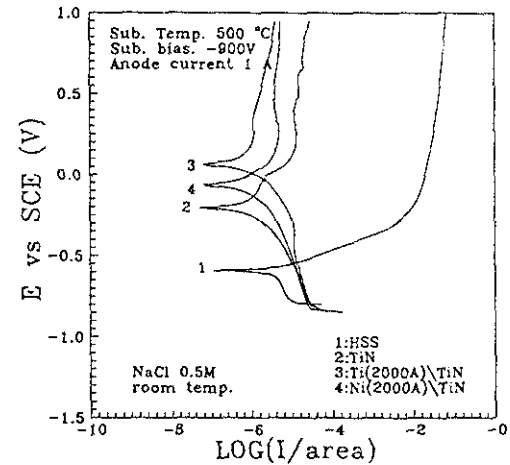


Fig. 18 Potentiodynamic polarization curves of Ti (2000 Å)-TiN and Ni(2000 Å)-TiN coated HSS. ( $i_a = 1 \text{ A}$ ,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$ )

으로 더욱 더 상승하고 있다. Ti-TiN이 Ni-TiN 보다 더 큰 상승폭을 유지하고 있으며 가장 좋은 경우는 부식전위가 +90mV에 이르고 있다. 표준환원전위로 볼 때 Ni ( $E^0 = -0.23\text{V}$ )에 비해 Ti ( $E^0 = -1.63\text{V}$ )이 비(卑)한데도 불구하고 중간층으로서 더 큰 내식성 향상의 효과를 나타내는 이유

는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 Ti은 Ni에 비해 산화물을 형성하려는 경향이 매우 강한데 시편 준비과정에서 기판표면에 흡착된 산소 또는 분극실 현중 용액 내의 산소와 쉽게 결합하여  $\text{TiO}_2$ 가 형성 되면 산화물에 의한 내식증대효과가 있을 뿐더러

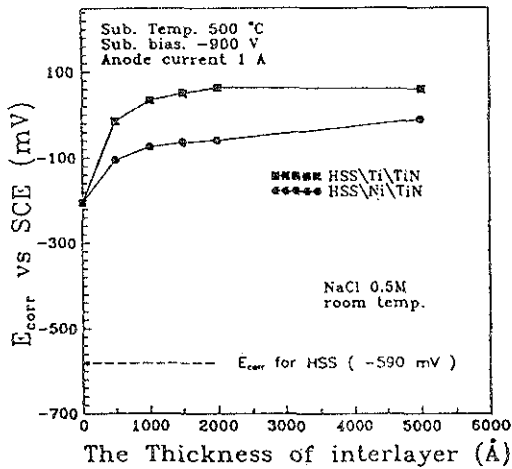


Fig. 19 The relationship between interlayer thickness and corrosion potential of TiN. ( $i_a = 1$  A,  $T_{\text{substrate}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{substrate}} = -900\text{V}$ )

Ti가  $\text{TiO}_2$ 로 산화될 때 생기는 부피팽창으로 박막 내의 결합부위를 막게 되어 내식성의 향상을 가져 오게 된다<sup>6, 8)</sup>. 또한 본 실험에서 용액으로 사용한 NaCl 속의  $\text{Cl}^-$ 이온은 산화시 금속표면의 부동태막을 파괴하여 부식에 치명적인데 Ti의 경우는  $\text{Cl}^-$ 이온에 특히 강한 것으로 알려져 있다. 이러한 점들이 Ti-TiN이 Ni-TiN보다 더 우수한 내식성을 나타내는 이유로 사료된다.

#### 4. 결 론

Ti 및 Ni 중간층을 입힌 고속도강 위에 이온플레이팅으로 TiN 박막을 형성시킬 때 공정조건이 막의 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 높은 전류밀도(1A)와 기판온도(500°C) 하에서 증착시킨 TiN 박막의 내식성이 전류밀도와 기판온도가 낮은 경우(0.5A 및 300°C)에 비해 크게 향상되었으며, 그것은 TiN 막의 조직이 치밀하여 부식환경이 박막의 기공을 통해 기판과 접촉하는 것을 효과적으로 방지하기 때문으로 판단된다.

2) TiN 막이 치밀한 경우 내식성 향상에 대한 Ti 및 Ni 중간층의 역할이 두드러지게 나타나는 반면, 기공이 많이 존재하는 TiN 막의 경우에는 중간층의 효과가 거의 나타나지 않는다.

3) 내식성의 향상에 대한 중간층의 역할은 Ni 보다는 Ti이 더욱 크게 나타났으며, 그것은 산소와의 친화력이 높은 Ti 증착시 잔류하는 산소와 결합하여  $\text{TiO}_2$ 를 형성하고 이 산화물이 내식효과를 높이는 것으로 판단된다.

4) 내식성은 중간층의 두께가 1000Å될때까지는 급격히 향상하다가, 그 이상의 두께에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

5) 전류밀도와 기판온도가 높아 치밀한 조직의 TiN 박막이 형성되는 경우, 막의 우선방위는 주로 (200)인 반면, 낮은 전류밀도와 기판온도에서 형성시킨 기공이 많은(porous) TiN 박막에서는 (111)과 (200)의 우선방위가 공존하였다.

#### 후 기

본 연구는 1994년 한국전력공사의 연구지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. U. K. Wiala, I. M. Penttinen, A. S. Korhonen, J. Aromaa and E. Ristolainen : Surf. Coat. Technol., 41 (1990) 191
2. C. C. Cheng, A. Erdemir and G R. Fenske : Surf. Coat. Technol., 39/40 (1989) 365
3. D. S. Rickerby, J. Bull, T. Robertson and A Hendry : Surf. Coat. Technol., 41 (1990) 63
4. Y. Massiani, A. Medjahed, J. P. Crousier, P. Gravier and I. Revatel : Surf. Coat. Technol 45 (1991) 115

5. C. Quaeyhaegens, L. M. Stals, L. De Schepp-er, M. Van stappen and B. Mallie : Surf. Coat. Technol., 45 (1991) 193
6. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier and J. P. Crousier : Thin Solid Films, 217 (1992) 31
7. S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayres and D. S. Rickerby : Mater. Sci. Technol., A 139 (1991) 71
8. R. Hubler, A. Schrober, W. Ensinger, G. Wolf, F. C. Stedile, W. H. Schreiner and I. J. Rbaumvol. : J. Vac. Sci. Technol., A11 (2) (1993) 451
9. M. van Stappen, B. Malliet, L. De Schrepper L. M. Stals, J. P. Celis and J. R. Roos : Surf. Eng., 4 (1987) 305
10. Y. I. Chen and J. G. Duh : Surf. Coat. Technol., 48 (1991) 163
11. J. G. Duh and J. G. Doong : Surf. Coat. Technol., 56 (1993) 257
12. M. Han and E. Bergmann : Surf. Coat. Technol., 62 (1993) 626
13. O. Auciello and R. Kell : "Ion Bombardment Modification of Surface", Elsevier, Amsterdam, (1984) 13
14. 이종민 : 서울대학교 박사학위 논문 (1994)
15. E. B. Graper : J. Vac. Sci. Technol., A5 (4) (1987) 2718
16. H. K. Pulker : "Coatings on Glass", Elsevier Amsterdam, (1984) 252
17. J. A. Thornton : Ann. Rev. Sci, 7 (1977) 239
18. 전 중환 : 서울대학교 박사학위 논문 (1988)