



## 원자층 증착법에 의한 $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 및 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나노라미네이트 박막이 316L Stainless Steel의 부식특성에 미치는 영향

이우재<sup>a</sup>, 만지흠<sup>a</sup>, 김다영<sup>a</sup>, 장경수<sup>b</sup>, 최현진<sup>c</sup>, 최우창<sup>c</sup>, 권세훈<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>부산대학교, 재료공학부

<sup>b</sup>주서영, 나노융합사업팀

<sup>c</sup>부산테크노파크, 멤스나노부품생산센터

## Corrosion Properties of Atomic Layer Deposited $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanolaminated Film Coated 316L Stainless Steel

Woo-Jae Lee<sup>a</sup>, Zhixin Wan<sup>a</sup>, Da Young Kim<sup>a</sup>, Kyung Su Jang<sup>b</sup>, Hyun-Jin Choi<sup>c</sup>,  
Woo-Chang-Choi<sup>c</sup>, Se Hun Kwon<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, South Korea

<sup>b</sup>Nano Convergence Team, Seo Yeong Co. Ltd., Busan Korea

<sup>c</sup>MEMS/NANO Component Production Center, Busan Techno Park, Busan 609-735, South Korea

(Received January 31, 2017 ; revised February 12, 2017 ; accepted February 21, 2017)

### Abstract

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanolaminated films were grown by atomic layer deposition (ALD) on the 316L stainless steel (SS316L) substrates at a temperature of 150 °C. The growth kinetics of ALD- $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films were systematically investigated in order to precisely control the thickness of each layers in the  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanolaminated films using a high-resolution transmission electron microscopy. And, the exact deposition rates of ALD- $\text{TiO}_2$  on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface and ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  on  $\text{TiO}_2$  surface were revealed to be 0.0284 nm/cycle and 0.11 nm/cycle, respectively. At given growth conditions, the microstructures of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanolaminated films were amorphous. The potentiodynamic polarization test revealed that the  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanolaminated film coated SS316L had a best corrosion resistance, although all ALD-coated SS316L exhibited a clear improvement of the corrosion resistance compared with a bare SS316L.

*Keywords* : Atomic layer deposition, Corrosion resistance,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

## 1. 서 론

다양한 산업에서 금속을 부식으로부터 보호하기 위한 많은 노력이 이루어져 왔으며 [1, 2], 특히 금속 표면에 내부식성이 우수한 박막을 형성함으로써 금속의 내부식성을 향상시키기 위한 방법이 널리

연구되어져 왔다[3]. 현재까지  $\text{TiO}_2$  [2],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4],  $\text{SiO}_2$  [5],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [6], 및 이들간의 다성분계 박막 [7, 8] 등과 같은 다양한 세라믹 박막 물질들이 금속에 비하여 부식 뿐 아니라, 열 및 마모에 대한 내성 또한 우수하다고 알려져 있어, 이들을 활용하여 금속의 내부식성을 개선하기 위한 연구들이 이루어져 왔다. 세라믹 박막 증착을 통하여 금속을 부식으로부터 효과적으로 보호하기 위해서는, 금속의 부식을 일으키는 다양한 부식 매체(corrosive media)와 금속간의 접촉을 원천적으로 제거할 수 있도록 균일하고 pinhole과 같은 표면 결함이 없도록 형성

\*Corresponding Author: Se Hun Kwon

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University

Tel: +82-51-510-3775 ; Fax: +82-51-518-3360

E-mail: sehun@pusan.ac.kr

될 필요가 있다 [2, 4]. 이에 따라, 적절한 부식방지 효과를 얻기 위하여, 졸-겔(sol-gel) [9], 슬러리 코팅법 [10], 화학기상증착법(Chemical vapor deposition) [11], 및 물리기상증착법(Physical vapor deposition) [12, 13]과 같은 다양한 증착법들이 널리 연구되어져 왔으나, pinhole, 주상 조직(Columnar structure), 매크로 파티클(Macro particle)과 같은 표면결함 없이 박막을 형성하기 어렵기 때문에, 수  $\mu\text{m}$  ~ 수  $\text{mm}$ 에 이르는 두꺼운 두께의 형성이 필수적으로 요구된다는 단점을 가지고 있다.

이에 따라, 최근 금속유기전구체(Metal-organic precursor)와 반응물(reactant)간의 자기 제한적 표면 반응(Self-limiting surface reaction) 만을 이용하여 Bottom-up 방식으로 박막을 형성하는 원자층 증착법 (Atomic layer deposition; ALD)은 다양한 금속 및 세라믹 박막의 정밀한 두께 제어가 용이하고 [14, 15], 복잡한 표면 형상의 기판에 우수한 단차피복성 (Step coverage)의 구현이 용이하며, 특히 pinhole과 같은 표면 결함이 거의 없는 양질의 코팅층 제조가 가능한 장점 [16]과 함께, 단일 성분의 박막 뿐 아니라, 서로 다른 금속유기전구체를 활용하여 수  $\text{nm}$  두께의 서로 다른 물질들이 교대 증착된 나노라미네이트 구조의 박막 형성을 통해 추가적인 물성 개선이 가능한 점으로 인하여, 금속의 부식 방지를 위한 효과적인 코팅기술로서 많은 관심을 받고 있다. 그러나, ALD법은 느린 증착 속도로 인하여 주로 수백  $\text{nm}$  이하의 얇은 박막을 형성하는데 용이하므로, 이와 같은 얇은 두께에서 우수한 내부식 특성을 확보하기 위해서는 박막 물질의 선택이 매우 중요하다. 이러한 이유로 인하여, 최근까지  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 와 같이 화학적 안정성이 우수한 단일 박막을 ALD법으로 형성하고 이를 통해 금속의 내식성을 개선하기 위한 연구 [17] 등이 주로 이루어져 왔으며, 상대적으로 ALD를 이용한 나노라미네이션 구조 박막의 내부식성에 대한 연구는 충분하지 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 ALD법을 이용하여  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트드(nanolaminated) 박막을 SS316L 기판 표면에 형성하고, 이에 따른 SS316L 기판의 내부식성에 미치는 영향을 체계적으로 살펴보기 위한 실험을 진행하였다. 이를 위하여, 고분해능투과전자현미경(HRTEM)을 이용하여 이종 및 동종 표면에서의  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 초기 성장을 고찰함으로써, 동일한 두께를 가지는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트드(nanolaminated) 박막을 성공적으로 형성하였다. 다양한 부식 환경 중, 금속 부품들의 해상운송과 같이 고염분 분위기

의 부식 조건에서의 부식방지 성능을 평가하기 위하여 0.2 M NaCl 전해질 하에서 동전위분극시험(potentiodynamic polarization test)을 진행하였으며, 코팅 물질 및 코팅구조에 따른 내부식 특성을 체계적으로 평가하였다.

## 2. 실험방법

SS316L 기판에  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  박막을 형성하기 위하여 트래블링웨이브방식(Traveling wave type) 원자층 증착법(ALD; ISAC-E100, ISAC Research)을 이용하였으며, 증착을 위한 챔버의 온도 및 압력은 각각  $150^\circ\text{C}$  및 1 Torr로 일정하게 유지하였다.  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  증착을 위한 전구체(precursor)로 각각 TTIP( $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ )와 TMA( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )를 사용하였으며, 반응물(reactant)로는  $\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 충분한 증기압을 얻기 위하여, TTIP는  $60^\circ\text{C}$ 로 가열하여 사용하였다. 반면, TMA와  $\text{H}_2\text{O}$ 는 모두 높은 증기압을 가지므로,  $10^\circ\text{C}$ 로 냉각하여 사용하였다.  $\text{N}_2$  (99.999%) 가스는 전구체 및 반응물의 carrier gas 및 purge 가스로 사용되었으며, 50 sccm으로 주입하였다.  $\text{TiO}_2$ 를 증착하기 위한 ALD cycle은 TTIP 주입, 10초의  $\text{N}_2$  purge 가스 주입, 1초의  $\text{H}_2\text{O}$  주입, 10초의  $\text{N}_2$  purge 가스 주입으로 구성하였으며, 마찬가지로  $\text{Al}_2\text{O}_3$  증착을 위한 ALD cycle은 TMA 주입, 10초의  $\text{N}_2$  purge 가스 주입, 1초의  $\text{H}_2\text{O}$  주입, 10초의  $\text{N}_2$  purge 가스 주입으로 구성하였다. 또한,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  박막을 형성하기 위하여,  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  증착을 위한 두개의 subcycle로 구성된 supercycle을 구성하여 증착하였다 [18]. 이를 통해 얻어진,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  박막의 증착률을 각각 구한 후, 원하는 두께의 박막을 형성시키기 위하여, 각 박막에 해당되는 ALD cycle의 반복횟수를 조절하였다.

ALD로 증착한 박막의 두께는 632.5 nm 파장의 ellipsometer( $\alpha$ -SE, J. A. Woollam Co. Inc.)와 200 kV의 가속전압하에서 고분해능투과전자현미경(HRTEM; JEM 2100, JEOL)를 이용하여 측정하였으며, 박막의 미세구조는 변화는 X선 회절분석법(XRD; D8-Discovery Bruker, Cu- $K_\alpha$ , 40 kV, 40 mA)를 통하여 분석하였다. ALD 박막 증착 전/후의 내부식 특성은 전기화학 분석기(Electrochemical workstation; VersaSTAT 4, PRINCETON)를 이용하여 동전위분극시험(potentiodynamic polarization test)을 통해 관찰하였다. 이 때 전해질로는 0.2 M NaCl 용액을 활용하여 상온( $25^\circ\text{C}$ )에서 측정하였으며, 기준전극(reference electrode)으로는 표면 칼로멜 전극(Standard calomel electrode (SCE))를, 상대전극(working electrode)로는 platinum

mesh를 이용하여,  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  노출된 표면에 대하여 측정을 진행하였다. 이를 통해 얻어진 동전위 분극 곡선으로부터, Tafel 법을 이용하여 부식전위 (Corrosion potential,  $E_{\text{corr}}$ ) 및 부식전류(Corrosion current density,  $I_{\text{corr}}$ )를 계산하였다. 또한, 동전위분극시험 전 위의 표면형상의 변화는 전계방출형 주사 현미경(FESEM; S4800, HITACHI)을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 TTIP 및 TMA 전구체 주입시간의 변화에 따른 SS316L 기판에서의  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 증착률의 변화를 보여준다. 각각의 박막의 증착률은 주어진 전구체 주입시간에서, 반응물인  $\text{H}_2\text{O}$ 의 주입시간을 1초로 고정시키고, 약 50 nm의 충분한 두께를 가지도록 ALD cycle을 반복시킨 후, 각각의 두께를 반복한 ALD cycle의 수로 나누어 계산하였다. 이 경우, 형성한  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 두께가 각각의 단층두께(Monolayer thickness)에 비하여 매우 크게 되므로, 대부분의 ALD 박막 성장이 동종 표면(homogeneous surface)에서 일어났음을 의미하며, 이를 통해 얻어진 증착률은  $\text{TiO}_2$  표면에서의  $\text{TiO}_2$  박막의 증착률 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  표면에서의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 증착률의 의미를 가지게 된다. 그림 1 (a)에 나타낸 바와 같이,  $\text{TiO}_2$ 의 증착률은 TTIP의 주입시간이 1초 이상인 경우, 0.0295 nm/cycle의 일정한 증착률을 나타낼 수 있었는데, 이는  $\text{TiO}_2$ 의 표면에서 TTIP의 화학흡착(chemisorption)이 1초 이내에 포화(saturation)되었음을 의미한다. 반면  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 경우, 보다 짧은 0.5초 이상 TMA를

주입하였을 때, 0.12 nm/cycle의 일정한 증착률을 나타내었으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  표면에서의 TMA의 화학흡착이 0.5초 이내에 포화되었음을 의미한다. 본 실험에서 반응물인  $\text{H}_2\text{O}$ 의 주입시간은 1초로 고정하여 실험을 진행하였다. 이는  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  각각의 박막 증착률이  $\text{H}_2\text{O}$ 를 1초 이상 주입하더라도 일정하게 유지되었기 때문으로, 주어진 박막 증착조건하에서 1초간 주입된  $\text{H}_2\text{O}$ 가 표면에 포화 화학흡착된 TTIP 및 TMA 전구체와 화학반응을 완료하기에 충분하였음을 의미한다.

한편, ALD법을 통해 두 종류 이상의 서로 다른 박막층을 교대 증착하여 나노라미네이트 구조 박막을 형성하는 경우, 매우 얇은 수 nm 두께의 서로 다른 박막층이 교대로 성장되므로, 각각의 박막 성장시 이종 표면(heterogeneous surface)의 영향을 크게 받게 되며 [18], 앞서 동종표면에서 얻어진  $\text{TiO}_2$ (0.0295 nm/cycle) 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 증착률(0.12 nm/cycle)과 다른 증착률을 나타낼 수 있으므로, 나노라미네이트 구조를 구성한 층들의 정확한 두께 조절이 어렵게 된다. 따라서, 적층 구조의  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트 구조 박막을 원하는 두께로 정밀하게 형성하기 위해서는, 이종표면에서의  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  각각의 증착률을 보다 체계적으로 살펴볼 필요가 있다. 이를 위하여, 본 실험에서는 그림 2와 같이, 서로 다른 nm 두께의  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층의 증착을 위하여 ALD cycle을 순차적으로 변화시켜가며 교대로 증착하였으며, 고분해능투과전자현미경을 통하여 이를 관찰하였다. 우선 교대 증착에 앞서, 60 cycle의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층을 Si 표면에 형성하였으며, 이는 Si 표면을  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 완전히 덮어  $\text{TiO}_2$ 층의 성장에 Si 기판이 미치는 영향을 배제하기 위함이다. 고분해

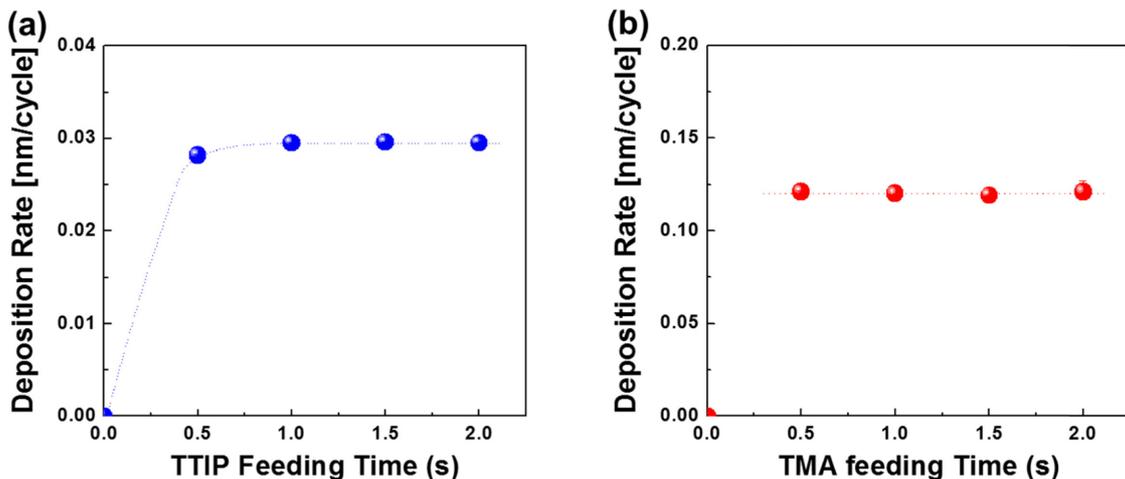


Fig. 1. Deposition rates of (a)  $\text{TiO}_2$  and (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films prepared on SS316L depending on the feeding time of TTIP and TMA, respectively.

능투과전자현미경 이미지에서 TiO<sub>2</sub> 층과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 원자량의 차이에 따른 명암의 차이를 통하여, 밝은 부분은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을, 어두운 부분은 TiO<sub>2</sub> 층으로 구별할 수 있었다. 이러한 실험을 통해, 이종표면에서 증착이 일어나는 ALD 초기 성장단계(initial growth stage)에서의 TiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 ALD cycle에 따른 두께의 변화를 그림 3 (a) 및 (b)에 각각 나타내었다. ALD cycle의 변화에 따른 박막 두께의 Linear Fitting의 기울기로부터, 이종기판 증착 초기의 증착률을 보다 정확히 구해낼 수 있었으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에서의 TiO<sub>2</sub> 증착률 및 TiO<sub>2</sub> 표면에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착률은 각각 0.0284 nm/cycle 및 0.11 nm/

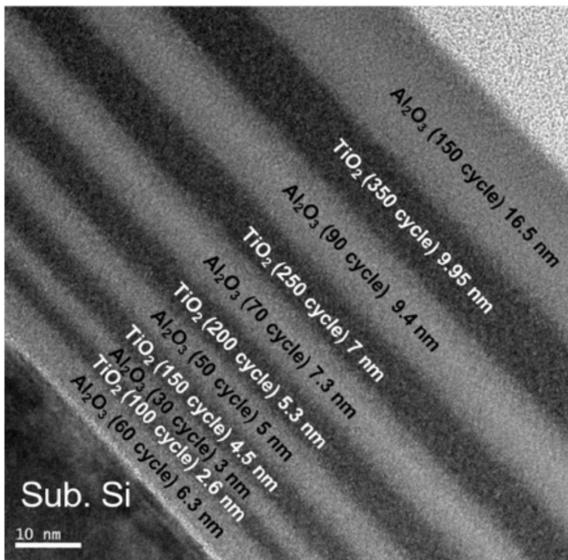


Fig. 2. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of a designed TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminated structure with different thicknesses of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

cycle로 얻어졌다. 만약, 주어진 전구체 주입시간동안 TiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에서의 TTIP 화학흡착량 또는 TMA의 화학흡착량이 기판에 관계없이 동일하다면, linear fitting graph는 원점을 지나야 한다. 그러나, 그림 3 (a) 및 (b)에서 볼 수 있듯이, linear fitting graph는 원점을 지나지 않으며, 아래쪽으로 shift 되어 있음을 알 수 있으며, 이는 TTIP 및 TMA 모두 이종표면에서의 화학흡착량이 동종표면에서의 화학흡착량보다 작음을 의미한다. 이와 같이, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에서의 TiO<sub>2</sub> 증착률 및 TiO<sub>2</sub> 표면에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착률을 정확히 구해냄으로서, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트 구조 박막에서의 각 층의 두께를 정밀하게 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로, 본 실험에서는 TiO<sub>2</sub> 300 cycle(8.3 nm)과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30cycle(3 nm)로 구성된 supercycle을 3회 반복하여 약 34 nm 두께를 가지는 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트 박막을 성공적으로 형성할 수 있었다.

그림 4는 증착된 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트 박막의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 동일한 조건에서의 물질에 따른 구조변화를 관찰하기 위하여, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트 박막과 같은 약 34 nm 두께의 TiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 형성하고 미세구조 변화를 관찰하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이, XRD 분석 결과, 기판 피크(peak)를 제외한 어떠한 결정립에 해당되는 피크가 나타나지 않았으므로 모든 박막이 비정질 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 200°C 이하의 온도에서 ALD법을 통해 TiO<sub>2</sub> 박막을 증착하는 경우 비정질 구조를 가진다고 알려져 있고 [2], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 결정화 온도가 매우 높아 ALD법을 통해 결정

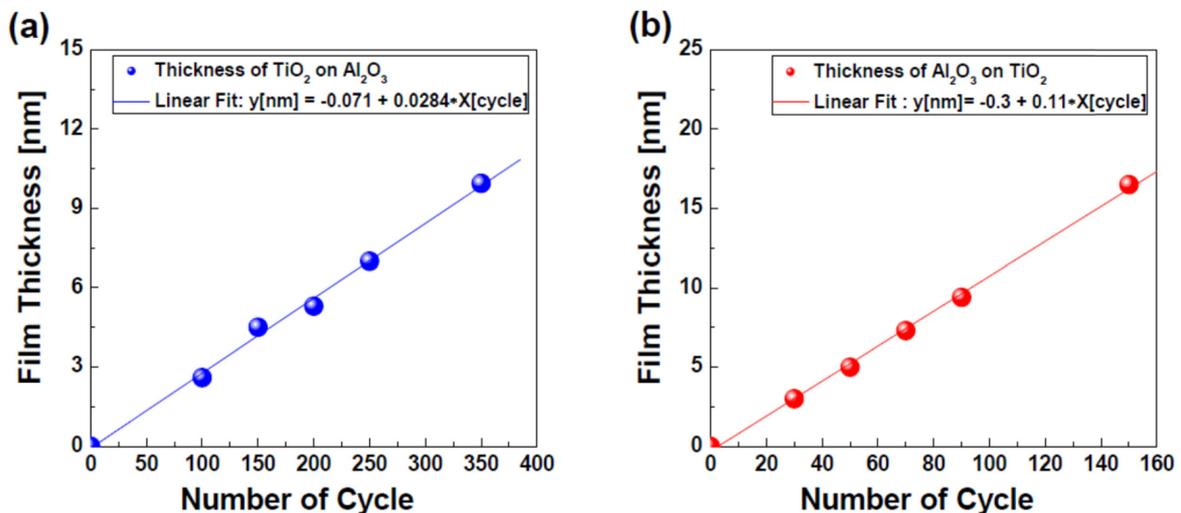


Fig. 3. Deposition rates of (a) TiO<sub>2</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> surfaces depending on the number of ALD cycles, respectively. The thicknesses for calculating the deposition rate was measured in Fig. 2.

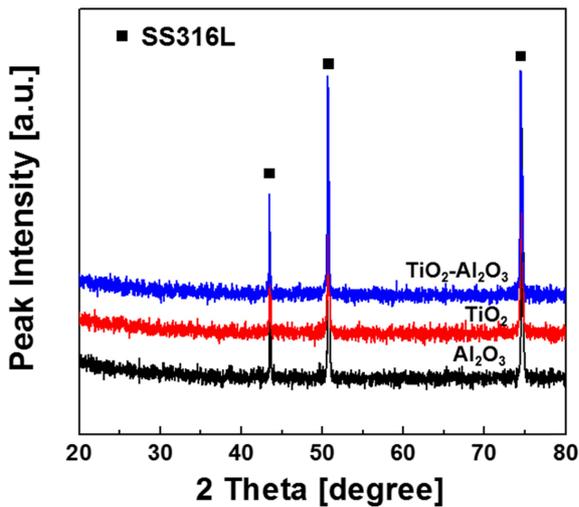


Fig. 4. XRD patterns of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminated films.

질 구조의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착이 보고된 바가 없음을 고려할 때, 기존 보고와 일치하는 것으로 판단된다. 일반적으로 비정질구조에서는 부식이 쉽게 일어나는 grain boundary가 존재하지 않으므로, 부식에 대한 내성 측면에서 유리한 구조로 알려져 있으므로 [8], SS316L 기판의 내부식 특성 개선 효과를 나타낼 것으로 기대되었다. 이와 같이, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트 박막 모두 동일한 두께와 동일한 비정질 결정구조를 가지고 있으므로, 향후 부식 특성 평가시, 박막의 두께 및 결정구조가 미치는 영향을 최소화할 수 있었다.

ALD로 증착한, 동일 두께의 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트 구조 박막이 SS316L의 부식 특성 개선에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 0.2 M NaCl 용액을 이용하여 동전위분극시험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 또한, Tafel plot을 통하여, E<sub>corr</sub>과 I<sub>corr</sub> 값을 계산하였으며 그 결과를 표 1에 요약하였다. 어떠한 ALD 박막도 표면에 형성되지 않은 bare SS316L 시편의 경우, 약 -263.1 mV의 E<sub>corr</sub>과 614 nA/cm<sup>2</sup>의 I<sub>corr</sub>을 나타내었다. 그러나, ALD 박막을 SS316L 시편에 코팅한 시편의 경우, ALD 박막 물질에 관계없이 E<sub>corr</sub>의 증가와 I<sub>corr</sub>의 감소를 나타내었다. ALD법에 의한 박막 물질별 내부식 특성은 TiO<sub>2</sub> 박막의 경우, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

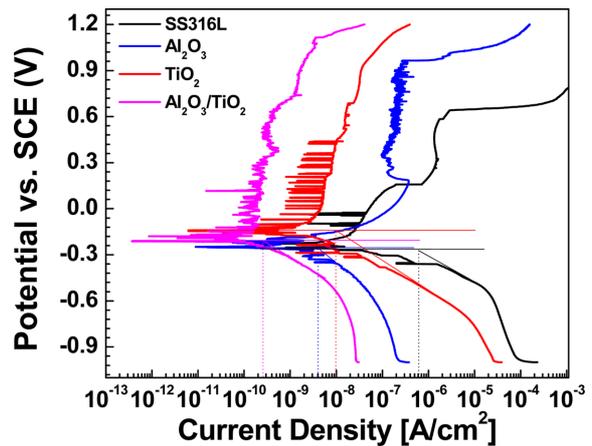


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of the SS316L, SS316L coated with TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminated films in 0.2 M NaCl solution, respectively.

박막이 증착된 SS316L 시편에 비하여, E<sub>corr</sub>은 보다 증가된 값을 나타내었으나, I<sub>corr</sub> 또한 증가된 수치를 나타내었다. 특히 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트 박막이 증착된 SS316L 시편이 0.257 nA/cm<sup>2</sup>의 가장 우수한 I<sub>corr</sub> 개선 효과를 나타내었으며, E<sub>corr</sub>은 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 사이에 해당되는 수치를 나타내었다. 본 실험에서 진행한 모든 박막 물질들에 대한 직접적인 비교는 어려우나, NaCl 용액을 활용하여 유사한 시험 조건에서 수행된 줄-겔법 [19] 및 스퍼터링법 [20]에 의한 수백 nm이상 두께의 TiO<sub>2</sub> 박막에 비하여, ALD법에 의한 TiO<sub>2</sub>가 더 얇은 두께에도 불구하고 더 우수한 내부식 특성을 나타내었음을 알 수 있으며, 이는 ALD 법의 pinhole과 같은 표면 결함이 거의 없는 우수한 표면 특성에 기인한 것으로 판단되었다.

동전위분극실험에서 동일한 비정질 구조 및 두께에서 평가를 진행하였으므로, ALD 박막 물질에 따른 내부식 특성의 차이점을 박막 물질의 고유한 특성으로부터 이유를 살펴볼 수 있었다. 즉, 물성측면에서 TiO<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비하여 화학적으로 보다 안정하여 내부식성 특성이 우수하다고 알려져 있으므로 [21], TiO<sub>2</sub>가 증착된 SS316L이 가장 높은 E<sub>corr</sub>을 나타낸 것으로 판단된다. 그러나, ALD로 증착한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 표면 결함밀도가 매우 낮아 우수한 절연성 방

**Table 1.** Electrochemical parameters of the the SS316L, SS316L coated with TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminated films obtained from potentiodynamic polarization curves in 0.2 M NaCl solution, respectively.

	Bare SS316L	ALD TiO <sub>2</sub> coated SS316L	ALD Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coated SS316L	ALD TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coated SS316L
E <sub>corr</sub> (mV)	-263.1	-141.4	-261.7	-206.9
I <sub>corr</sub> (nA/cm <sup>2</sup> )	614	9.68	4.03	0.257

지막(insulating barrier) 특성을 가져, 보다 우수한  $I_{\text{corr}}$  특성을 나타낼 수 있었던 것으로 판단된다 [15]. 따라서, ALD법에 의한  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트 박막이 증착된 SS316L 시편에서 가장 우수한  $I_{\text{corr}}$  개선 효과가 나타난 것은,  $\text{TiO}_2$ 의 우수한 화학적 안정성과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층이 가지는 낮은 표면 결함 밀도 및 절연성 특성간의 시너지 효과에 의한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SS316L 기관의 내부식성 향상을 위하여, ALD법을 통해  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트 구조 박막을 SS316L 기관에 형성하고, 미세구조의 변화와 내부식성 향상에 미치는 영향을 살펴보았다. 특히,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트 구조 박막의 정밀한 두께 제어를 위하여, 동종 및 이종표면에서의  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 증착거동을 상세히 살펴보았으며, 동종표면에서의 증착률과 이종표면에서의 증착률이 서로 다름을 확인할 수 있었다. 이러한 관찰을 바탕으로, 약 34 nm의 동일한 두께를 가지는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트 구조 박막을 ALD법을 통해 형성하였으며, XRD 분석결과 동일한 비정질 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 0.2 M NaCl 용액에서의 동전위분극시험을 통하여, 박막층들의 내부식성 개선효과를 살펴보았으며, ALD 박막 물질에 관계없이 SS316L의 부식전위 및 부식전류밀도가 크게 개선됨을 확인할 수 있었다. 특히,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트 구조 박막 중,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  나노라미네이트 구조 박막을 적용한 경우, SS316L의 부식전류밀도값이  $614 \text{ nA/cm}^2$  에서,  $0.257 \text{ nA/cm}^2$  로 가장 우수한 개선효과를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 ALD 증착법을 활용하는 경우, SS316L과 같은 금속의 내부식성을 매우 얇은 두께에서도 효과적으로 개선할 수 있음을 보여주는 것으로, 특히 단일막보다는 나노라미네이션 구조의 박막을 적용하는 경우 보다 효과적일 수 있음을 보여준다.

#### Acknowledgment

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] U.R.Evans, Electrochemical mechanism of atmospheric rusting, *Nature* 206 (1965) 980-982.
- [2] C.X.Shan, X.Hou, and K.L.Choy, Corrosion resistance of  $\text{TiO}_2$  films grown on stainless steel by atomic layer deposition, *Surf. Coat. Technol* 202 (2008) 2399-2402.
- [3] M.Atik, P.Delimaneto, M.A.Aegerter, and L.A.Avaca, Sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions, *J. Appl. Electrochem* 25 (1995) 142-148.
- [4] S.E.Potts, L.Schmalz, M.Fenker, B.Díaz, J.Światowska, V.Maurice, A.Seyeux, P.Marcus, G.Radnóczy, L.Tóth, and W.M.M.Kessel, Ultra-Thin aluminium oxide films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition for corrosion protection, *J. Electrochem. Soc* 158 (2011) C132-C138.
- [5] R.Hofman, J.G.F.Westheim, I.Pouwvel, T.Fransen, and P.J.Gellings, FTIR and XPS studies on corrosion-resistant  $\text{SiO}_2$  coatings as a function of the humidity during deposition, *Surf. Interface Anal* 24 (1996) 1-6.
- [6] R.Matero, M.Ritala, M.Leskela, T.Salo, J.Aromaa, and O.Fors'en, Atomic layer deposited thin films for corrosion protection, *J. Phys. IV France* 9 (1999) Pr8-493-Pr8-499.
- [7] E.Marin, L.Guzman, A.Lanzutti, W.Ensinger, and L.Fedrizzi, Multilayer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  Atomic layer deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel, *Thin Solid Films* 522 (2012) 283-288.
- [8] E.Härkönen, B.Díaz, J.Światowska, V.Maurice, A.Seyeux, M.Vehkamäki, T.Sajavaara, M.Fenker, P.Marcus, and M.Ritala, Corrosion protection of steel with oxide nanolaminates grown by atomic layer deposition, *J. Electrochem. Soc* 158 (2011) C369-C378.
- [9] S.K.Tiwari, R.K.Sahu, A.K.Pramanick, and R.Singh, Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating for enhancement of corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol* 205 (2011) 4960-4967.
- [10] Y.Muroya, A.Motoki, K.Shimano, T.Maeda, Y.Haruta, Y.Teraoka, and N.Yamazoe, Densification of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  based ceramic film coated on steel for high thermal stability and mechanical properties, *Surf. Coat. Technol* 201 (2006) 880-885.
- [11] D.Pech, P.Steyer, and J.P.Millet, Electrochemical behaviour enhancement of stainless steels by a  $\text{SiO}_2$  PACVD coating, *Corros. Sci* 50 (2008) 1492-1497.
- [12] S.H.Ahn, Y.S.Choi, J.G.Kim, and J.G.Han, A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method, *Surf. Coat. Technol* 150 (2002) 319-326.

- [13] Chenglong Liu, Guoqiang Lin, Dazhi Yang, and Min Qi, In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316L stainless steel, *Surf. Coat. Technol* 200 (2006) 4011-4016.
- [14] B.Díaz, J.Światowska, V.Maurice, A.Seyeux, B.Normand, E.Härkönen, M.Ritala, and P.Marcus, Electrochemical and time-of-flight secondary ion mass spectrometry analysis of ultra-thin metal oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) coatings deposited by atomic layer deposition on stainless steel, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10516-10523.
- [15] X.Huai, S.Zhao, and W.Li, Corrosion resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating on a steel substrate, *Ceramic Processing Research* 10 (2009) 618-620.
- [16] L.Bamoulid, M.-T.Maurette, D.De Caro, A.Guenbour, A.Ben Bachir, L.Aries, S.El Hajjaji, F.Benoît-Marquié, and F.Ansart, An efficient protection of stainless steel against corrosion: Combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, *Surf. Coat. Technol* 202 (2008) 5020-5026.
- [17] M.Marin, A.Lanzutti, L.Pausa, L.Guzman, and L.Fedrizzzi, Longterm performance of atomic layer deposition coatings for corrosion protection of stainless steel, *Mater. Corros* 66 (2015) 907-914.
- [18] J.H.Kim, J.Y.Kim and S.W.Kang, Film growth model of atomic layer deposition for multicomponent thin films, *J. Appl. Phys* 97 (2005) 093505-01-093505-5.
- [19] B.S.Boroujeny, Design and investigation of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  thin films on AISI 316L stainless steel for tribological properties and corrosion protection, *J. Adv. Mater. and Proc* 4 (2016) 3-14.
- [20] D.S.R.Krishna, Y.Sun, Z.Chen, Magnetron sputtered  $\text{TiO}_2$  films on a stainless steel substrate: Selective rutile phase formation and its tribological and anti-corrosion performance, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4860-4864.
- [21] W.M.Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95<sup>th</sup> Ed, CRC Press, Boca Raton, FL (2015)