

플라즈마 화학증착된 TiN 박막의 마모특성

인 치 범 · 천 성 순

한국과학기술원 전자재료공학과

Wear Behavior of TiN Coatings Deposited by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

Chi-Bum In and Soung-Soon Chun

Dept. of Electronic Materials Engineering, KAIST

초 록 베어링강(AISI S2100) 위에 $TiCl_4$, N_2 , H_2 , 그리고 Ar의 기체혼합계를 이용하여 플라즈마 화학증착법으로 내마모 TiN 증착층을 얻었다. 증착된 TiN층 내의 잔류 Cl에 의한 결정성, 미소경도, 집착력, 그리고 마모특성에 대해 연구하였다. TiN 증착층은 좋은 내마모성을 가지고 있었으며, TiN의 기계적 특성은 잔류 Cl함량이 증가할 때 나빠졌다. 마모측정결과 마모면의 trailing edge에 인장응력이 걸려 많은 crack이 관찰되었다.

Abstract Wear resistant titanium nitride(TiN) coatings were deposited onto bearing steel(AISI 52100) by plasma assisted chemical vapor deposition using the gaseous mixture of $TiCl_4$, N_2 , H_2 and Ar. The influences of the chlorine on the crystallinity, microhardness, adhesion, wear property of coatings were studied. It was found that the TiN coatings had an outstanding resistance to wear but the mechanical properties of the coatings deteriorated with the increase in the chlorine content. From wear test, many cracks in the trailing edge which was under tensile stress was investigated.

1. 서 론

산업화가 고도화 됨에 따라 보다 높은 부가 가치를 위한 신소재 개발 및 기존재료의 특성을 보다 효과적으로 이용하기 위한 박막증착이 첨단기술분야로 주목받고 있다. 산업에 이용되는 공구나 기기등의 마모와 부식으로 인한 수명단축이나 효율감소를 막는 것은 경제적으로 중요하다. 질화물과 탄화물 증착층은 고강도, 피삭재와의 낮은 마찰율 및 화학적 안정성을 나타내 보임으로 내마모, 내부식 보호피막으로 많이 사용되고 있다.^{1,2} 이중 가장 많이 연구되어 온 증착재료로는 TiN으로서는 여러 공구재료 위에 증착하기 위해 주로 물리증착법^{3,4}이나 열화학증착법^{5,6}으로 증착하는 연구가 진행되어 왔으나, 최근에는 이들 증착법의 장점을(저온증착, 복잡한 모양에의 증착 및 모재와의 좋은 집착력)을 동시에 가진 플라즈마 화학증착법이 활발히 연구되어 왔다.⁷⁻¹¹ Li Shizhi등¹²은 TiN 및 Ti(CN)을 대량생산 할 수 있는 대형장비를 제작했다고

보고하였다. Ti 원료로 $TiCl_4$ 를 이용한 플라즈마 화학증착법으로 TiN 및 Ti(CN)을 증착할 경우에는 불순물로 잔류하는 Cl에 의해 기계적인 특성의 저하를 가져오게 된다.^{10, 12-14} 내마모 피막재료의 성분 및 미세구조는 경도, 모재와의 집착력 및 마모특성에 큰 영향을 준다. 마모에 대한 연구는 꾸준히 진행되어 오고 있으며,¹⁵⁻¹⁸ Protopopv¹⁵는 마모 측정시의 여러 경우에 대한 표준화에 대해 보고하였고, 막막 재료의 마모에 대한 여러 기구는 Arnell¹⁶에 의해 상세히 연구되었다.

본 연구에서는 베어링강 위에 플라즈마 화학증착된 TiN의 잔류 Cl 함량에 따른 정도, 모재와의 집착력, 그리고 마모양상을 고찰하는데 목적을 두고 있다.

2. 실험 방법

2-1. 증착실험

본 실험에 사용된 모재는 볼베어링, 롤러베어링, 및 레이스(race)으로 많이 이용되는 AISI 52100(KISCO BR15)¹⁹ 베어링강(C : 0.

95~1.10, Mn : 0.5, P : 0.025, Si : 0.15~0.35, S : 0.025, Cr : 1.30~1.60, Fe : balance)이며, TiN 증착방법으로는 $TiCl_4-N_2-H_2-Ar$ 기체혼합계를 이용한 플라즈마 화학증착법이 이용되었다. TiN 플라즈마 화학증착장치는 크게 4부분으로 구성되어 있는데 이는 기체공급계(gas delivery system), 증착반응로(reaction chamber), 진공계(vacuum system) 및 rf 전원공급계(rf power supply system)이다. 개략적인 실험장치도를 Fig. 1에 나타내었다.

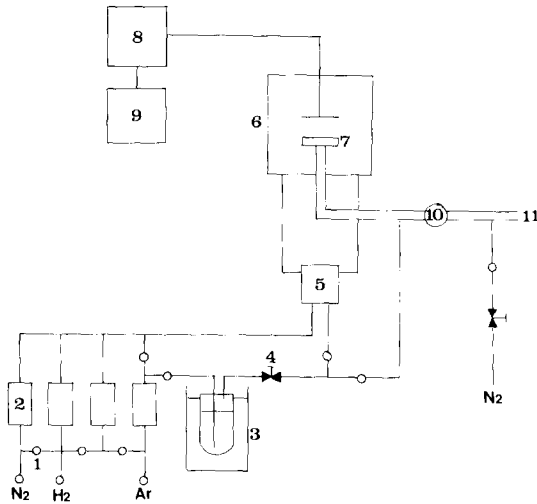


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for PACVD of TiN : 1, air operated bellows valve; 2, mass flow controller; 3, $TiCl_4$ bubbler; 4, fine metering valve; 5, gas mixing box; 6, reaction chamber; 7, heater; 8, automatic matching network; 9, rf generator; 10, plug valve; 11, vacuum system.

모재는 $1\mu m$ 알루미늄 파우더로 연마한 후 아세톤 용액에 넣어 초음파세척기로 3번 세척한 다음 질소건조로 순간건조 후 반응로에 장입하였다. 모재가 장입된 반응로를 N_2 기체로 충분히 purging하고 10^{-3} torr order까지 진공을 만들어 준 다음에 Ar기체와 H_2 기체의 환원성 분위기에서 온도조절기를 이용하여 $10^\circ C/min$ 속도로 모재를 가열하였다. 증착온도에 도달되면 N_2 기체를 흘려준 후 rf 전원공급계를 작동시켜 시편의 표면처리(surface cleaning) 및 확산을 유도하고 metering valve로 증착압력을 조절하였다. 5분간 플라

즈마 전처리(plasma pretreatment)를 한 후 Ar기체로 비플링하여 안정화시킨 $TiCl_4$ 를 반응로로 공급하면서 증착실험을 시작하였다. 실험변수는 증착온도인데, 다른 조건은 고정시킨 채 증착온도를 $450^\circ C$ 와 $530^\circ C$ 로 변화시키면서 증착실험을 수행하였다(Table 1).

Table 1. The deposition condition of TiN by PACVD.

Deposition Temperature($^\circ C$)	450, 530	
System Pressure(Torr)	2	
Total Gas Flow Rate(sccm)	200	
Gas Inlet Fraction (%)	$TiCl_4$	1
	N_2	20
	H_2	35
	Ar	Balance
RF Power(W)	30	
Inter-electrode Distance(cm)	5	

2-2. 분석 및 측정

증착층의 두께는 증착된 시편을 액체질소 온도에서 취성파괴를 시킨 후 단면을 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)으로 측정하여 구하였다. 증착층의 결정구조 분석은 Cu-K α 의 X선 회절분석기(XRD, x-ray diffractometer, Rigaku Inc.)를 이용하였는데, 이때 사용된 tube voltage와 tube current는 각각 30kV와 40mA이고, scanning speed는 $4^\circ/min$ 이었다. 플라즈마 화학증착된 TiN의 Ti 대 N의 화학양론비와 불순물의 양은 AES(Auger electron spectroscopy, Perkin-Elmer model PHI 4300)을 이용하여 구하였다. 측정조건은 전자선의 가속전압은 5kV, 전류는 250nA이고, 변조전압(modulation voltage)은 4V이었다. 또한 에너지분해구경(energy resolution aperture)는 0.6%로 하였다. 증착층의 표면은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

증착층과 모재와의 접착력(adhesion)은 hard coatings의 연구에서 접착력을 정량화 하는데 가장 일반적으로 이용되는 scratch adhesion tester(SAT, Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique Inc., REVETEST)로 측정하였다. 접착력은 diamond tip(radius : 0.2mm)을 증착층의 표면위에 놓고 하중을 점점 증가시키면서 쟁기질

(dragging)하여 증착층이 모재로부터 박리될 때의 하중(임계하중)을 측정함으로써 그 값을 집착력으로 하였다(loading rate : 100N/min, scratching rate : 10mm/min). 증착층의 미소경도는 시편당 10회씩 Vickers hardness tester (Tukon Inc.)를 사용하여 측정하였다. 이때 하중은 25g으로 하였고 모재에 의한 영향을 없애기 위한 증착층의 두께는 4 μ m 이상으로 하였다. 플라즈마 화학증착된 TiN의 마모특성을 조사하기 위하여 pin-on disc type의 마모 측정기(Cygnus-2 tribotester)를 이용하였는데 시편 holder를 개조하여 TiN 증착을 시킨 롤러(roller, AISI 52100, 지름 : 6.5mm, 높이 : 6.5mm)가 디스크(disc, AISI 52100, 지름 : 110mm)에 선접촉(line contact)이 되도록 하였다. 증착층의 마모조건에서의 마모에 관한 시험을 하기 위하여 부윤활접촉(dry contact)의 조건을 선택하였으며, 변수로는 하중과 선속도(linear velocity or rpm)를 선택하였다. 증착층의 마모정도는 disc와 접촉하여 마모된 roller의 마모폭(wear scar width)으로 결정하였다. 마모측정시 마찰계수도 동시에 측정하였다. 마모시험시의 파괴기구(failure mechanism)는 광학현미경을 이용하여 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 증착층의 성분 및 미소경도

플라즈마 화학증착시 증착층의 증착속도는 반응에 참여하는 원자와 활성화된 기, 증착온도, 활성화에너지 정도와 모재의 종류 및 상태에 따라 영향을 받는다. 그러므로 시간에 따른 증착속도 변화는 주어진 개가 시간에 일정한 반응을 진행하는지의 여부를 나타내는 중요한 인자이다. 본 TiN 증착반응은 증착시간에 따라 반응이 일정한 정상상태(steady state) 반응이므로 증착시간의 변화로 증착층의 두께를 조절하였다. 두 증착온도에서 증착된 증착층의 XRD결과를 Fig. 2에 나타내었는데, 증착온도가 높을때(530 $^{\circ}$ C)가 결정성이 좋을 수 있다. 두 온도조건에서의 표면형상을 Fig. 3에 나타내었는데, 이는 증착온도가 높을때가 표면형상이 미세함을 관찰할 수 있었고, 이로인해 기계적성질 또한 향상을 기대할 수 있다.

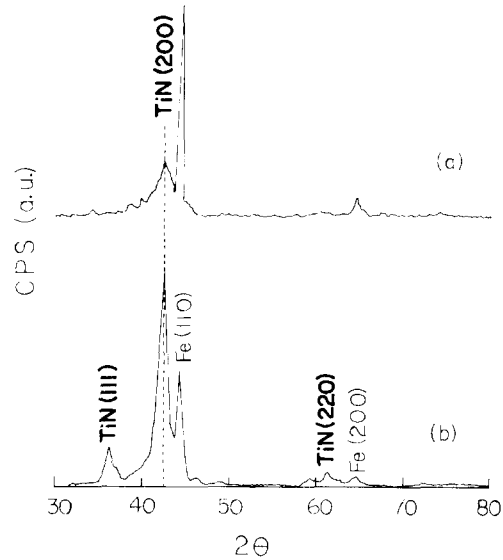


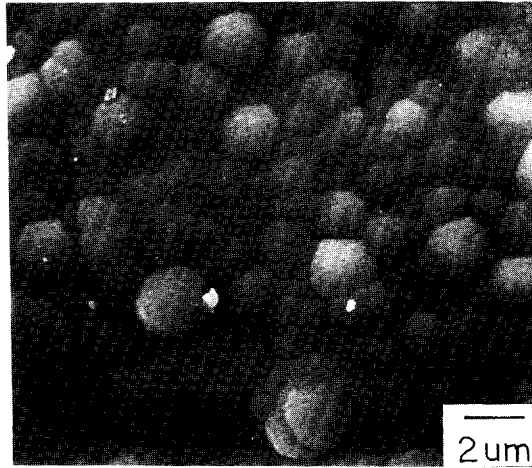
Fig. 2. Typical x-ray diffraction patterns of TiN films at different deposition temperatures. (a) 450 $^{\circ}$ C, (b) 530 $^{\circ}$ C.

Fig. 4에는 450 $^{\circ}$ C와 530 $^{\circ}$ C에서 증착된 TiN의 AES spectra이다. Ti와 N의 화학양론비와 불순물 Cl, O의 정량분석은 TiN(1 : 1) 표준시편의 relative sensitivity facotr를 이용하여 구하였다. AES 결과 383eV 부근의 peak은 N의 $KL_{23}L_{23}$ 전이에 의한 peak(379eV)와 Ti의 $LM_{23}M_{23}$ 전이에 의한 peak(383eV)이 합성된 (Ti + N) peak이므로 (Ti + N) peak에서 Ti에 의한 영향을 제거하여 N peak의 강도(intensity)를 구해야 한다. 이에 대하여는 여러 연구자들에 의해 보고^{29~31)}된 바 있으며, 본 연구에서는 Hofmann²⁹⁾이 제안한 다음식을 이용하였다.

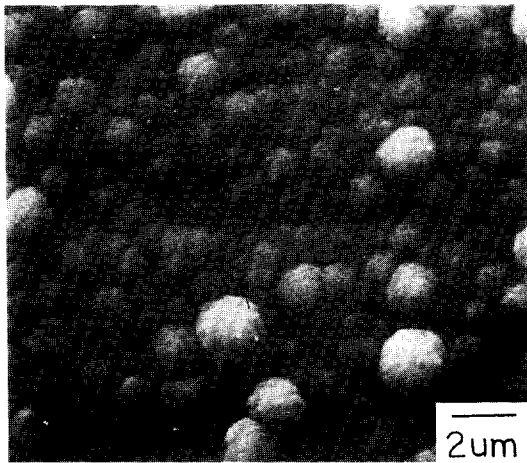
$$I_N = I(383) - I(418) \left(\frac{I(383)}{I(418)} \right)_{Ti}$$

$$\frac{X_N}{X_{Ti}} = k_N \left(\frac{I_N}{I(418)} \right) = k_N \left[\frac{I(383)}{I(418)} - \left(\frac{I(383)}{I(418)} \right)_{Ti} \right]$$

여기서 $\left(\frac{I(383)}{I(418)} \right)_{Ti}$ 는 pure Ti에서의 값이고, I_N 은 N에 대한 peak intensity, k_N 는 TiN 표준시편에서 얻어진 N과 Ti의 relative sensitivity factor이다. 성분분석의 결과는 Table 2



(a)



(b)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of TiN films at different deposition temperatures. (a) 450°C, (b) 530°C

Table 2. AES data of TiN films at different deposition temperatures.

Deposition Temperature(°C)	Atomic percent		
	N/Ti	Cl	O
450	0.95	16.5	2.9
530	1.01	5.0	3.0

에 나타내었다. 여기에서 보면 450°C에서 증착된 TiN은 $TiN_{0.95}$ 로 substoichiometry를 나타내며 Cl의 양이 16.5a/o로 많은 양이 존재하였고, 530°C에서 증착된 TiN은 $TiN_{1.01}$ 로 stoichiometry에 거의 근접하며, Cl의 양은 5a/o

로 비교적 적은 양이 존재함이 관찰되었다. 이로써 450°C에서 증착된 TiN의 경우에는 Cl에 의해 결정성 및 기계적 특성에 크게 영향을 받는다.¹⁰ 따라서 표면 모두 약간의 산소(약 3a/o)를 포함하는 것으로 관찰되었다. 온도가 높을 때 증착층내에 Cl의 양이 적은 것은 표면에 증착된 중간반응물들의 이동도가 증가할 뿐 아니라, Cl을 포함하는 반응생성물의 탈착이 활발히 일어나기 때문이며, 이는 Fig. 2에 나타난 XRD 결과에서 보듯 결정성에도 큰 영향을 미친다.

증착층의 비소성도는 증착온도가 530°C일 때는 bulk TiN의 값과 유사한 20.5GPa을 나타내는 반면, 450°C일 때는 12.5GPa의 낮은 값을 나타내었는데, 이는 온도가 낮아 Cl 반응물들이 충분히 탈착되지 못하여 Cl이 적자 내에 존재하게 되므로 증착층이 치밀하지 못한 것에 기인한다. Hilton등¹¹에 의하면 증착 온도가 낮을 때는 Cl 함량이 많아져서 결정구조를 형성하지 못하고 TiN-Cl complex의 비정질의 구조를 형성한다고 보고되었는데, 이는 본 실험결과와 잘 일치한다. 또한 Fig. 3에서 보듯 증착온도가 높을 때가 미세한 조직을 가져 경도가 증가하였다.

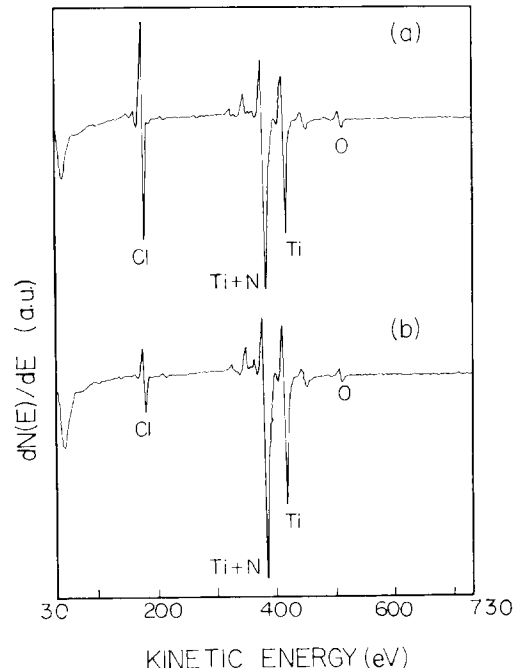


Fig. 4. AES spectra of TiN films at different deposition temperatures. (a) 450°C, (b) 530°C.

3-2. 증착층의 접착력 및 마모특성

플라즈마 화학증착의 증착특성 및 증착층과 모재와의 접착력은 증착조건에 따라 크게 영향을 받으며, 증착층과 모재와의 계면특성 및 증착층 자체의 특성은 SAT(scratch adhesion test)에서 이들간의 접착력의 크기를 나타내는 임계하중 값에 영향을 미친다.²⁴⁾ 이때 증착층 자체의 특성으로는 증착층의 밀도, 경도 및 불순물의 양 등이 있고, 계면의 특성으로는 증착층 성분의 확산에 의한 계면 성분과 모재표면의 산화에 의한 산화층 계면형성²⁴⁾ 등이 있다. 일반적으로 steel 표면 위에 화학증착 방법으로 증착을 할 때에는 고온이 요구되므로 모재표면의 산화층에 따라서 접착력이 크게 영향을 받는다. 본 실험장치에 있어서도 반응로 내의 잔류산소에 의해 어느 정도는 산화층이 생성된다고 생각된다. Fig. 5에는 두 증착온도에 따른 하중과 acoustic emission signal 간의 관계를 나타내었다. 두 경우 모두 파괴양상(failure mode)은 adhesive mode를 나타내었으며, 임계하중(critical load, L_c)은 증착온도가 450°C와 530°C일때 각각 10N과 40N을 나타내었다. 이때 C1양이 감소할수록 scratch test에서의 임계하중이 증가하는 경향을 나타내는 것으로부터 임계하중은 증착층과 모재의 계면 특성 뿐만 아니라 증착층 자체의 특성에도 영향을 받고 있음을 확인할 수 있다.

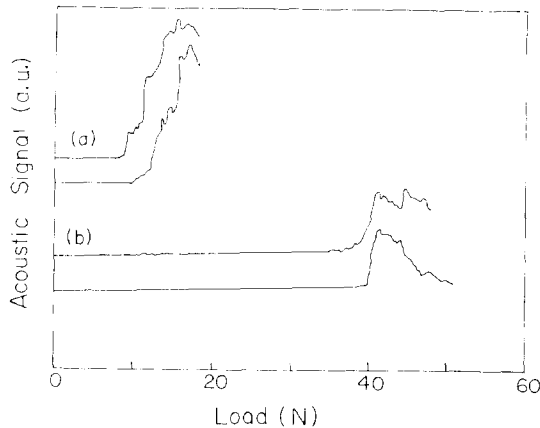


Fig. 5. Scratch adhesion test results of TiN films at different deposition temperatures. (a) 450°C, (b) 530°C.

증착층과 모재와의 접착력은 마모특성에도 큰 영향을 준다.²⁴⁾ 공구의 마모현상은 여러가지의 마모기구를 포함하는 아주 복잡한 양상을 띠며, 모재에 대한 증착층의 접착력은 공구의 수명(lifetime)에 영향을 주는 중요한 요소이다. 플라즈마 화학증착된 TiN의 마모특성을 조사하기 위하여 pin-on-disk 마모시험기를 사용하여 마모실험을 하였다. 이때 TiN 증착층의 두께는 1 μ m로 고정하였다. 마모정도는 선접촉에 의한 마모폭(wear scar width)으로 측정하였으며, 마모실험후 마모 입자들이 물리에 남아 있으므로 이를 제거하기 위해 10%의 HCl 용액으로 세척후 마모폭을 결정하였다. Fig. 6에는 미끄럼속도(sliding velocity)가 0.2m/sec(100rpm), 미끄럼시간(sliding velocity)이 2분인 부유했조건(dry condition)의 마모실험조건에서 하중변화에 따른 마모량의 변화를 나타내었다. 실험시편에 관계없이 모두 하중증가에 따라 마모폭이 증가하는 것으로 나타났으며, 잔류 C1양이 적고 미세한 구조를 가진 TiN 증착 시편(증착온도 : 530°C)에서 마모가 적게 나타났다. 530°C에서 증착된 TiN을 가진 시편이 TiN이 증착되지 않은 시편에 비해 마모량이 1/4~1/5배 정도로 작음을 알 수 있었으며, 450°C에서 증착된 TiN을 가진 시편에 비해서도 마모량이 1/2배 임을 관찰할 수 있었다. 따라서 증착층 TiN이 마모를 줄여 주는 역할을 한다고 할 수 있는데, 증착온도가 낮은 경우가 마모가 잘되는 것은 앞에서 언급했듯이 많은 양의 잔류 C1이 존재하고, 미세조각이 조대해 TiN층의 결정성, 미소경도 및 모재와의 접착력을 떨어뜨리기 때문이다. 마모측정시 물리와 디스크간의 마찰계수도 동시에 측정하였다. 증착층이 없는 물리의 경우 디스크와의 마찰계수는 0.4이고, 물리위에 TiN이 증착된 경우에는 증착온도가 450°C와 530°C일때 디스크와의 마찰계수는 각각 0.33과 0.24이었다. 미끄럼시간 동안의 마찰계수는 일정하였다. 이로써 TiN 증착층을 가진 경우가 마모시 피삭물과의 마찰력을 줄여주는 역할을 함을 알 수 있다. 앞에서도 언급하였듯이 적은 C1양과 미세한 조각을 가진 530°C에서 증착된 TiN은 계면결합이 우수하므로 작은 마찰력을 가짐을 알 수 있다. Fig. 7에는 530°C에서 증착된 TiN을 가

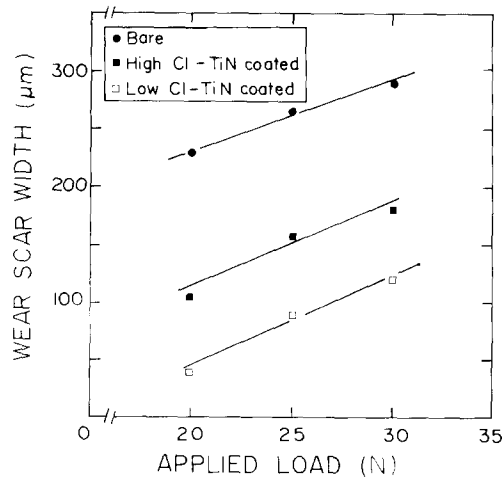


Fig. 6. The variation of wear scar width as a function of applied load. (● ; bare specimen, ■ ; TiN films deposited at 450°C, □ ; TiN films deposited at 530°C.)

진 시편에 대해서 하중을 20N, 25N 및 30N으로 하여 실험하였을 때에 나타나는 wear scar의 광학현미경 사진을 나타내었다.

마모실험 후 응력상태를 알아보았는데, 굴곡을 가진 접촉물들 사이에서 발생하는 응력의 분포와 변형사이의 관계는 Johnson²⁶⁾과 Hamilton²⁷⁾에 의해 연구되었다. Hamilton²⁷⁾은 접촉 표면에 작용하는 전단력의 크기는 마찰계수에 비례하며 disc가 미끄럼운동을 하게 되면 Fig. 8에 나타낸 것과 같은 응력분포를 가진다고 하였다. 이때의 응력은 다음과 같이 나타낸다.

$$P(x) = P_0 \left[1 - \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$Q(x) = Q_0 \left[1 - \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$Q_0 = \mu P_0$$

여기서 P_0 는 최대수직응력, Q_0 는 최대수평응력, 그리고 μ 는 마찰계수를 나타낸다. 이식으로부터 위치에 따른 응력분포는 Fig. 9에 나타낸 것과 같은 양상을 나타내며, 따라서 trailing edge 부분에는 인장응력이 걸리고, leading edge 부분에는 압축응력이 걸리게 된다. 또한 trailing edge 부분의 인장응력이 마찰력이 없는 경우에 비해 $\mu=0.25$ 일때는 5배, $\mu=0.5$ 일때는 10배의 큰 값을 가지므로 결국

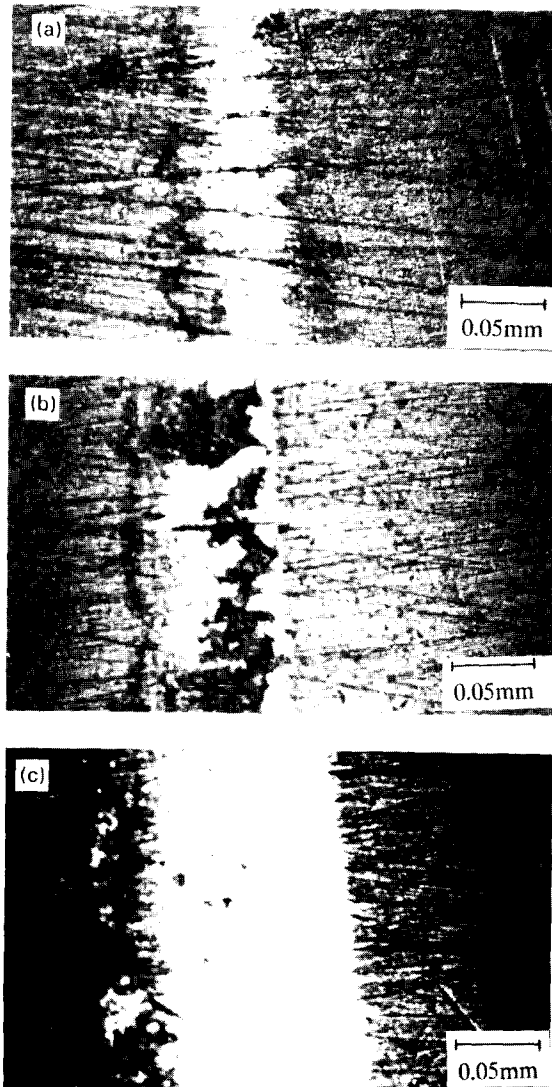


Fig. 7. Optical micrographs of wear scar as a function of applied load after pin-on-disc wear test of specimen with TiN films deposited at 530°C. (a) 20N, (b) 25N, (c) 30N.

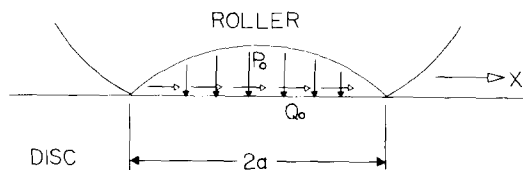


Fig. 8. The pressure distribution for the contact of roller on sliding disc.

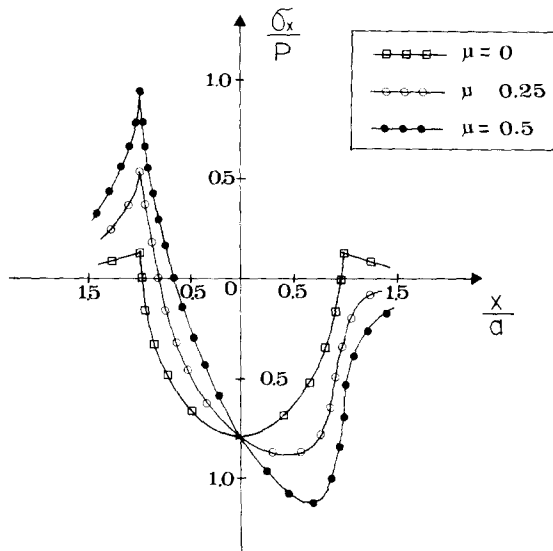
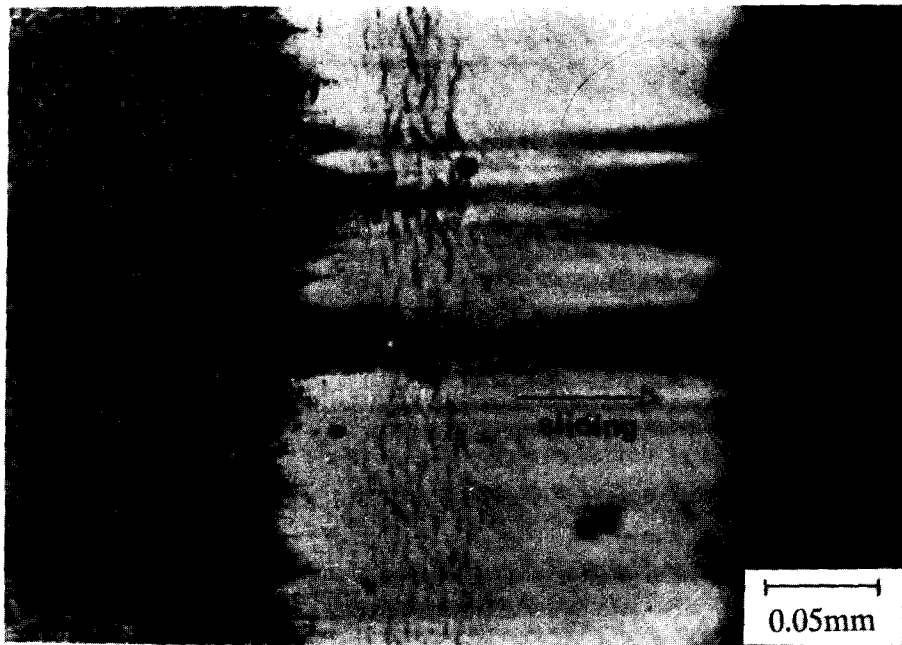


Fig. 9. The stress distribution in an elastic half-space loaded against a spherical indenter. (After Hamilton²⁷).

trailing edge 부분이 leading edge 부분에 비해 항복(yield)과 장력(tension)으로 인해 더 파괴가 쉬운 지역임을 알 수 있다.¹⁾ 세라믹 재료는 압축응력에는 매우 강하나 인장응력에는 매우 약하므로 trailing edge부분에서만 집중적으로 균열이 발생하고, 이와 동시에 피로에 의한 균열의 생성 및 disc와 증착층간의 마찰에 의한 strain의 증가 등이 복합적으로 작용해 표면층의 구조적 취약화를 유도함으로써 결과적으로 증착층의 파괴를 유발한다. 마모 실험 후의 상태를 나타내는 Fig. 10을 통해서 crack의 분포는 trailing edge에 집중되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 베어링강 모재에 $TiCl_4-N_2-H_2-Ar$ 기체 혼합계와 rf 플라즈마를 이용하여



Trailing edge Leading edge

Fig. 10. Typical optical micrograph of crack initiation after pin-on-disc wear test.

TiN을 증착했으며, 증착온도에 따른 미소경도, 모재와의 접착력 및 마모양상에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착반응은 정상상태반응이고, 잔류 C1이 함유한 TiN이 증착층을 얻었다.
2. 증착온도가 530°C일때가 450°C일때에 비해 증착층 내에 잔류 C1 함량이 적었고, 미세한 조직을 가져 미소경도, 모재와의 접착력, 및 내마모성이 향상되었다.
3. 마모측정 결과 하중증가에 따라 마모량은 증가하였고, 증착온도가 잔류 C1이 적은 530°C일때 마찰계수가 0.24로 가장 작았다.
4. TiN 증착시편의 마모부분 중 trailing edge에 인장응력이 걸리기 때문에 crack이 집중적으로 모여 파괴가 발생하였다.

후 기

본 연구는 포항종합제철주식회사의 91년도 철강분야 대학연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Dawson, *Wear*, **103**, 109 (1985).
2. K. -H. Habig, *J. Vac. Sci. Technol*, **A4**, 2832(1986).
3. J. A. Sue and H. H. Troue, *Surf. Coat. Technol.*, **43/44**, 709(1990).
4. R. Buhl, H. K. Palker and E. Moll, *Thin Solid Films*, **80**, 265(1981).
5. W. D. Sproul and R. Rothstein, *Thin Solid Films*, **126**, 257(1985).
6. H. Brandolf, P. Flood and P. Walsh, *Cutting Tool Eng.*, **34**, 4 (1982).
7. K. K. Yee, *Int. Metall. Rev.*, **1**, 19(1978).
8. W. Schintlmeister and O. Pacher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 743 (1975)
9. M. R. Hilton, *Thin Solid Films*, **139**, 247 (1986).
10. F. H. M. Sanders, *Proc. 1th Jukur. Conf. on Plasma Surf. Eng.*, **1**, 163 (1988).
11. Li Shizhi, Zhao Cheng, Xu Xiang, Shi Yulong Yang, Hongshun, Xie Yan and Huang Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **43/44**, 107(1990).
12. T. Arai, H. Fujita and K. Oguri, *Thin Solid Films*, **165**, 139(1988).
13. Si Bum Kim, Si Kyung Choi, Soung Soon Chun and Kwang Ho Kim, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9(4)**, 2174 (1991).
14. R. F. Hochman, A. Erdemir, F. J. Dolan and R. L. Thom, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3(6)**, 2348 (1985).
15. P. Hedenquist, M. Olsson and S. Soderberg, *Surf. Eng.*, **5(2)**, 141(1987).
16. P. Wallen and S. Hogmark, *Wear*, **130**, 123 (1989).
17. B. V. Protopopov, *Surf. Coat. Technol.*, **43**, **44**, 898(1990).
18. R. D. Arnell, *Surf. Coat. Technol.*, **43/44**, 674(1990).
19. 엄 빈, 특수강, pp. 117, 한국 종합 특수강 주식회사, (1978).
20. S. Hofmann, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4(6)**, 2789 (1986).
21. B. J. Burrow, A. E. Morgan and R. C. Ellwanger, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4(6)**, 2463(1986).
22. P. T. Dawson and K. K. Tzatzov, *Surface Science*, **149**, 105(1985).
23. J. -E. Sundgren, B. -O. Johansson and S. -E. Karlsson, *Surface Science*, **128**, 269 (1983).
24. J. E. Greene, J. Woodhons and M. Pestes, *Rev. Sci. Instrum.*, **45(6)**, 747(1974)
25. Kazuhisa Miyoshi, *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 487(1988).
26. K. L. Johnson, *Contact mechanics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, (1985).
27. G. M. Hamilton, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **197C**, 53(1983).