

酸化物被覆鋼材의 密着性과 耐蝕性에 관한 研究(Ⅱ)

林 祐 助 · 李 鍾 樂

釜慶大學校

(1996년 5월 20일 접수)

Study on the Adhesivity and Corrosion Resistance Oxide Coated Materials(Ⅱ)

Uh - Joh LIM and Jong - Rark LEE

Pukyong National University

(Received May 20, 1996)

Abstract

To improve the corrosion resistance of stainless steel and Fe, the adherence between film and substrate and the corrosion resistance to ceramic film (TiO_2 and ZrO_2), coated by RF magnetron sputtering, were studied. The adherence index (χ) was determined by the measure of micro-hardness test. Also, the corrosion resistance on oxide coatings was studied using electrochemical measurement.

The main results obtained are as the following :

- 1) In the micro-hardness test, with $1\mu m$ thickness film, it has only one the value of χ . Above $2\mu m$ thickness film, however, get another value of χ as the cracks in film.
- 2) The adhesivity of titania (TiO_2) coated film is superior to that of zirconia (ZrO_2) coated film.
- 3) All oxide film used adhere well on the mild materials such as pure steel than high intensity materials like stainless steel.
- 4) The corrosion resistance of zirconia coated materials was improved compared to titania coated materials.

1. 序論

최근 금속재료의 물리적, 화학적 특성을 향상시키기 위하여, 내열성, 내식성 및 내마모성에 우수한 세라믹으로 표면을 괴복시켜 내식성재료로 개질시키는 표면개질법이 주목받고 있다¹⁾. 특히, 여러 가지 재료표면 괴복처리법 중 CVD(Chemical Vapour Deposition) 혹은 PVD(Physical Vapour

Deposition)등과 같은 박막형성기술을 이용한 세라믹코팅이 연구되고 있다^{2~4)}. PVD법중 RF마그네트론 스팍터링(RF Magnetron Sputtering)법은 내식성이 큰 세라믹피막을 비교적 저온에서 제작할 수 있으며, 고속이면서 대면적의 성막이 가능하다⁵⁾. 그러나 매우 고성능인 세라믹일지라도, 피막과 모재와의 밀착성이 좋지 않아剝離한다고 하면, 내식성을 증가시키기보다는 오히려 부식을 가속

시킬 수 있다. 그러므로, 세라믹재료의 특성을 발휘시키기 위해서는, 피막과 모재와의 밀착성을 높이는 것이 중요한 인자로 된다. 또한, 모재와 피막 재와의 밀착성은 모재의 영향이외에도 증착방법, 성막조건에 의해 변하는 것으로 알려져 있으며, 이 원인으로서는 피막과 모재계면의 평활성, 피막의 윤활성, 피막의 내부응력, 결정의 우선배향성, 결정립경, 피막의 구조, 부착물 및 pinhole 등의 결함 등이 거론된다.

피막재과 모재와의 밀착성평가법⁶⁾으로서는 스크래치법(Scratch Test), 인장법(Pull Test), 박리법(Peel Test), 마찰법(Abrastion Test), 초음파법(Ultrasonic Test), 원심력법(Centrifugal Test) 및 미소경도법(Micro-hardness Test)등이 일반적으로 이용되어지고 있다. 이를 밀착성평가법중에서 미소경도시험법⁷⁾은, ① 특수한 측정장치를 필요로 하지 않고, ② 접착제등의 개재물을 필요로 하지 않으며, ③ 탄성적 이론에 의한 해석이 용이하다, 등의 특징을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 RF마그네트론 스파터링 법을 이용하여, 순철과 스텐레스강위에 여러 가지 산화물을 피복시켜, 피복한 세라믹피막의 구조관찰, 미소경도시험을 행하여 피막재과 모재사이의 밀착성을 평가함과 더불어, 전기화학적 방법에 의한 피복강재의 내식특성을 구명하였다.

2. 실험방법

2-1 피복강재의 제작

전원주파수 13.56 MHz의 3元RF마그네트론스파터링장치(日本眞空技術(株), BC2227)에 의해 Table 1에 나타낸 成膜時의 증착조건으로 피복하였다. 증착조건은 분위기가스는 Ar이며, 가스압력은 0.4 Pa이다. 타겟트로는 TiO₂ 및 ZrO₂(일본 ULVAC社製)등을 이용하였으며, 피막의 두께는 1~3μm이다. 모재는 순철(순도 99.99%)과 SUS410(화학조성 : C : 0.006, Si : 0.51, Mn : 0.82, P : 0.021, S : 0.003, Cr : 21.03, N : 0.045, Fe : bal. [mass%])를 사용하였다. 모재는 샌더페이퍼 #2000까지 연마한 후, 연마용 알루미나懸濁液(평

Table 1. Deposition conditions of RF magnetron sputtering used on oxides.

Target	TiO ₂ , ZrO ₂	
Substrate	SUS410, Pure Fe	
Deposition conditions	Atmosphere	Ar
	Temperature	Ambient
	RF power	150W
	Pressure	0.3 × 10 ⁻¹ Pa
	Pre - sputtering	5min
	Film thickness	1~3μm
	Base pressure	< 1.33 × 10 ⁻³ Pa
	Distance to substrate from target	60mm

균입경 0.3μm)을 사용하여 buffer연마한 후 아세톤으로 탈지하여 스파터링에 이용하였다. 그리고, 막두께의 제어는 각 타겟트에 따라서 스파터링 시간을 조정하는 것으로 하였으며, 피막의 두께의 측정은 觸針式皮膜두께測定裝置를 이용하였다. 그리고, 성막중의 기반온도제어는 행하지 않았다.

2-2 피복강재의 결정구조관찰

산화물피복강재에 대하여, X선회절(X-Ray diffraction : XRD)을 행하여 산화물피막의 相의 구조를 관찰하였다. 측정장치는 Rota-Flux(RU-200, 日本理學電氣製)이다. 측정조건으로는, 管球로는 Co(Kα)을 이용하였으며, X선발생의 가속전압 및 전류는 각각 40kV, 60mA이다

2-3 경도측정 및 밀착성 평가

박막을 피복한 재료의 경도는, 超微小硬度測定裝置(島製社, DUH-200)로 측정하였다. 시험하중을 2g이하로 하고, 동일하중에서의 계측을 10회 실시했을 때의 평균치를 그 하중에서의 경도로 하였다. 본 장치에서는 통상의 압흔의 대각선 길이를 계측하는 방법이 아니라, 압자의 침입깊이와 하중을 Real-Time으로 계측하여, 경도를 산출하는 방법을 채용하고 있다. 그리고, 최소인가하중은 10mg이다.

또한 피막재와 모재사이에 대한 밀착성 평가는, 밀착성지수를 나타내는 파라메타 χ 를 도입한 다음

식^{8~15)}을 이용하였다.

$$H = \frac{2\chi^3 b_s^3 - 3\chi^3 b_s^2 t + t^3}{2\chi^3 b_s^3} H_s + \frac{3\chi^3 b_s^2 t - t^3}{2\chi^3 b_s^3} H_f$$

여기서, H 는 모재와 피막의 복합경도(kg/mm^2),
 H_s 는 모재의 경도(kg/mm^2),
 H_f 는 피막의 경도(kg/mm^2),
 b_s 는 압자의 소성변형의 반경(μm),
 t 는 피막의 두께(μm)

2-4 피복강에 대한 내식성평가

세라믹피복강의 내식성은, $0.5\text{kmol/m}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액중에서 전위제어양극분극을 행하여, 그때의 부동태영역에서 최소로 되는 전류밀도, 즉 부동태유지전류밀도(I_p)를 구하는 것에 의해 평가하였다. 시료는 스포트용접으로 리-드선을 만들고, 면적을 1cm^2 를 남기고, 에폭시수지로 고정한 후 실리콘으로 절연피복하여 전극으로서 사용하였다. 또한, 대극으로서는 Pt를, 참조전극으로는 포화Ag/AgCl(포화KCl)전극을 이용하였다. 분극측정은 시료를 전해액에 침지한 후, 30분간 유지하여, 그때의 자연전극전위에서卑방향으로 -5mV/s 의 전위속도로 -800mV 까지掃引한 후, -800mV 에서 $+1000\text{mV}$ 까지貴방향으로 $+5\text{mV/s}$ 의 掃引속도로 측정하였다. 분극측정은 전부 대기개방하에서 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 세라믹피막의 결정구조

XRD에 의해 측정한 산화물피막의 구조를 관찰한 결과를 Fig. 1~Fig. 3에 나타내었다. Fig. 1은 SUS410위에 피막두께를 $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ 및 $3\mu\text{m}$ 로 피복한 TiO_2 피막의 X선회절결과를, Fig. 2는 SUS410위에 피막두께를 $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ 및 $3\mu\text{m}$ 로 피복한 ZrO_2 피막의 X선회절결과를, Fig. 3은 순철위에 피막두께를 $1\mu\text{m}$ 로 피복한 TiO_2 피막 및 ZrO_2 피막의 X선회절결과를 나타낸 것이다.

이들 결과로 부터, TiO_2 피막은 $2\mu\text{m}$ 의 피막두께까지는 기반의 유무에 관계없이 (110)면이 우선

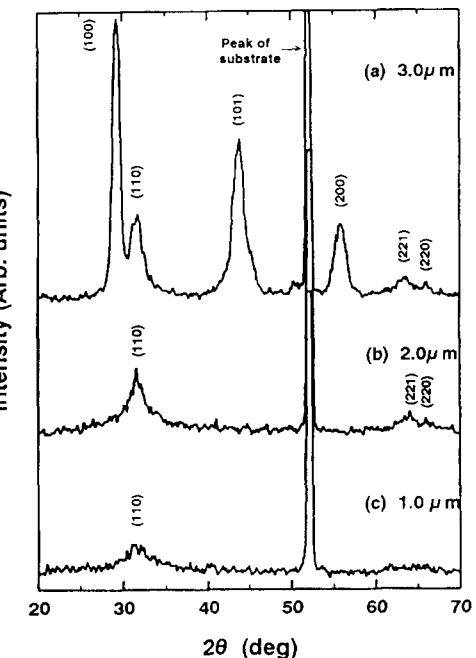


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of various thickness TiO_2 sputtered-coated film on SUS410.

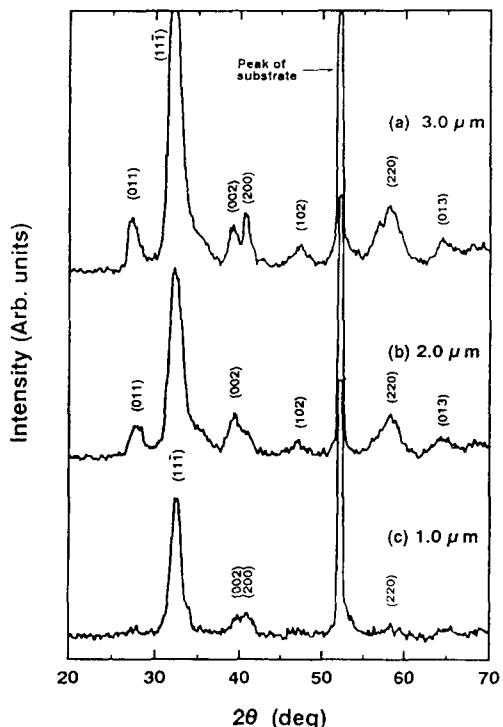


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of various thickness ZrO_2 sputtered-coated film on SUS410.

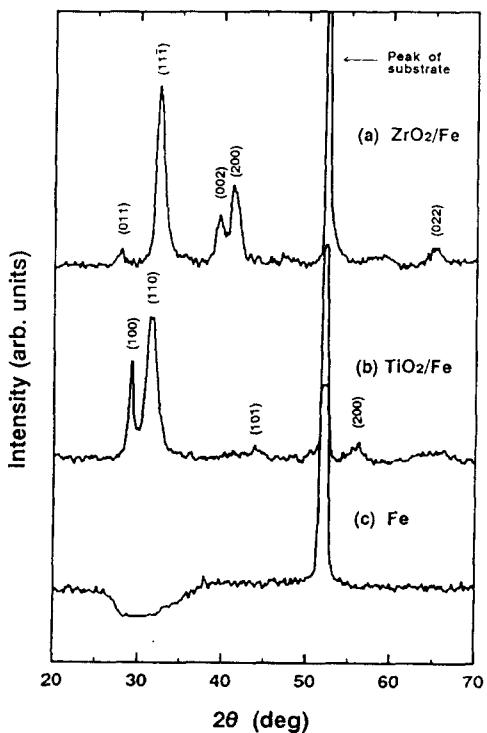


Fig. 3 X - ray diffraction patterns of various oxide (TiO_2 and ZrO_2) sputtered - coated film on pure Fe.(film thickness = $1\mu m$)

배향하며, $3\mu m$ 의 피막두께에서는 (110)면에서 (100)면으로 우선방향이 변하고(Fig. 1(a)) 있으며, 이들면 이외에도 (101), (200)면이 관찰되었으며, 완전한 Rutile형 구조를 취하고 있음을 보여준다. 그리고 ZrO_2 피막은 피막의 두께에 관계없이 (111)면이 우선배향하고 있으며, (200), (220), (011), (022)면이 관찰되었다. 그리고 모든 X선회절결과의 52° 부근에 공통적으로 나타나는 피-크는 모재의 피-크이다.

3 - 2 피막두께의 변화에 따른 밀착성평가

Fig. 4는 SUS410위에 피막의 두께를 $1\mu m$, $2\mu m$ 및 $3\mu m$ 로 피복한 TiO_2 피막에 대한 미소경도와 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 그림중의 파선은 모재와 사용한 세라믹의 이론적인 경도를, 실선은 실측치의 경도를 나타낸다. 모재의 경도직선은, 피복을 하지 않은 기반의 경도에서 결정한 것이다. 피막의 두께가 $1\mu m$ 인 경우(그림의 (a))는

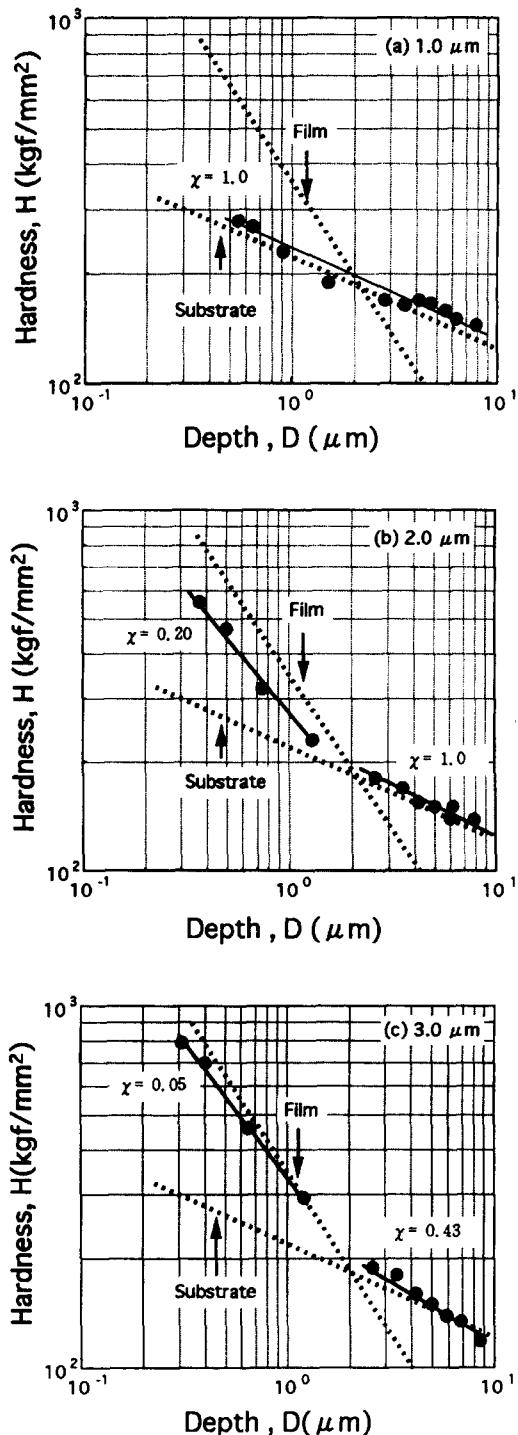


Fig. 4 Relation between hardness and indentation depth for various film thickness of coated film (TiO_2) on SUS410.

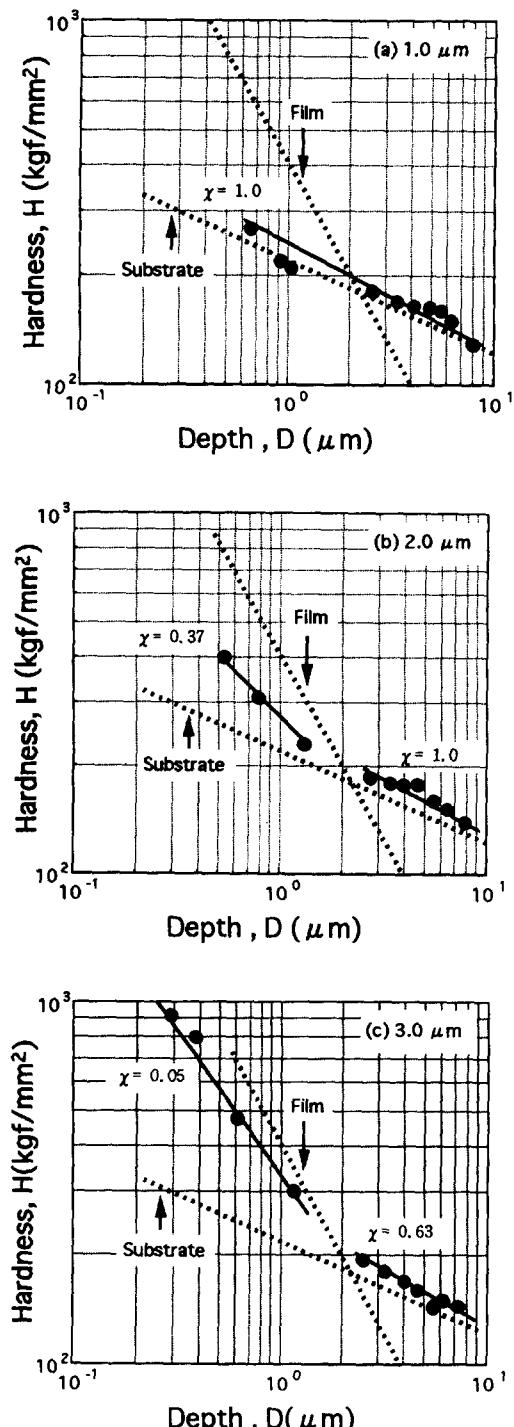


Fig. 5 Relation between hardness and indentation depth for various film thickness of coated film(ZrO_2) on SUS410.

피막의 두께가 1 μm 임에도 불구하고, 압자의 침입깊이가 10 μm 부근까지는 $\chi=1.0$ 값을 보이고 있다. 그러나, 피막의 두께를 2 μm (그림의 (b)) 및 3 μm (그림의 (c))로 피복한 경우에는, 저하중영역에서는 피막의 경도직선에 일치하고 있지만, 압자의 앞입깊이가 1 μm 을 기준으로 불연속으로 되고 있음을 보이고 있다. 즉, 피막의 두께가 2 μm 경우는 파라메트 χ 의 값은 각각 0.20, 1.0이며, 피막의 두께가 3 μm 인 경우에는 각각 0.05 및 0.43이다. 압자의 앞입깊이가 1 μm 을 기준으로 불연속으로 되고 있는 것은 앞입하중에 의해 피막내에 균열이 생겼기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 SUS410위에 피막을 1 μm , 2 μm 및 3 μm 의 두께로 피복한 ZrO_2 피막에 대한 미소경도와 압입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우에도 TiO_2 피막의 결과와 같이, 압자의 앞입깊이가 2 μm 이상의 영역에서는 불연속인 기울기로 되고, 이론경도곡선까지는 회복불가능함을 알 수 있다. 피막의 두께가 2 μm 경우는 파라메트 χ 의 값은 각각 0.37, 1.0이며, 피막의 두께가 3 μm 인 경우에는 각각 0.05 및 0.63이다.

Fig. 4 및 Fig. 5의 결과에서, 1 μm 의 피막의 두께에서는 균열이 생기지 않았지만, 2 μm 이상의 피막두께에서는 압자의 앞입깊이가 1 μm 전후의 영역에서 균열이 생기는 것을 알 수 있다. 増田⁷⁾에 의하면, 이론경도와 측정한 복합경도와의 사이에 큰 오차가 생기는 경우에 하중을 증가시켰을 때, 피막에 모재와의 박리 혹은 균열이 생긴다고 하였으며, 이 경우에는 측정전역에서 한 개의 χ 치로 평가하는 것뿐만 아니라, 박리 혹은 균열이 생기는 전후의 영역에서 별도의 χ 값을 이용하여 최적치를 검토하여야 한다고 보고하였다. 이 χ 값이 변화하는 현상은 피막이 박리 또는 균열이 생기는 한계의 하중을 결정하는 것으로 되며, 밀착성뿐만 아니라 피막의 피복재로서 뻣여도 평가할 수 있다고 보고하고 있다.

또한, 앞자깊이 1 μm 이내의 저하중영역에서 파라메트 χ 의 값을 비교하면, 피막의 두께가 두꺼울수록, χ 의 값이 적어지는 것으로 나타나고 있지만, 이는 막의 두께가 얇을수록 피막의 강도보다 기반의 강도의 값에 영향을 많이 받기 때문이라고 생각

된다. 그리고, 증착시의 온도상승으로 인한 내부결합의 완화, 혹은 피막성장에 의한 결합의 보수에 의해 밀착성이 증가한 것으로 사료된다. 또한, 피막의 박리가 생기면, 피막에 의한 구속이 없어지기 때문에 복합경도는 모재의 경도에 급속히 접근하며, 의 값은 거의 1로 된다(Fig. 4(a), Fig. 5(a) 참조). 따라서, 피막에 균열이 생겼을 뿐인지, 박리까지 생겼는지가에 대해서는 이 χ 의 값으로 평가할 수 있다.

3-3 기반의 차이에 의한 밀착성의 평가

Fig. 6은 순철위에 1 μm 의 두께로 피복한 TiO_2 피막에 대하여, 미소경도와 압자의 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 그림중의 파선은 모재와 사용한 세라믹의 이론적인 경도를, 실선은 실측의 경도를 나타낸다. 이 그림과 SUS410강위에 1 μm 의 두께로 피복한 TiO_2 피막에 대한 결과(Fig. 4(a))를 비교하여 보면, 밀착성을 평가하는 파라메타의 값은, 순철위에 피복한 경우($\chi=0.33$)가 스텐레스강위에 피복한 경우($\chi=1.0$)보다 적게 나타나고 있다.

Fig. 7은 순철위에 1 μm 의 두께로 피복한 ZrO_2 피막에 대하여, 미소경도와 압자의 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우에도 Fig. 6의 결과와 마찬가지로, 순철위에 피복한 경우($\chi=0.48$)가 스템레스강위에 피복한 경우($\chi=1.0$)보다 적게 나

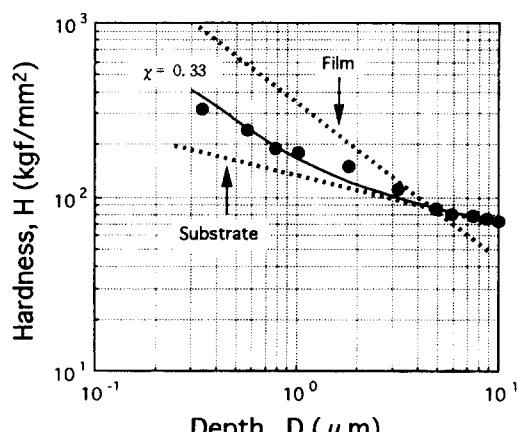


Fig. 6 Relation between hardness and indentation depth.
(TiO_2 on pure Fe, film thickness = 1.0 μm)

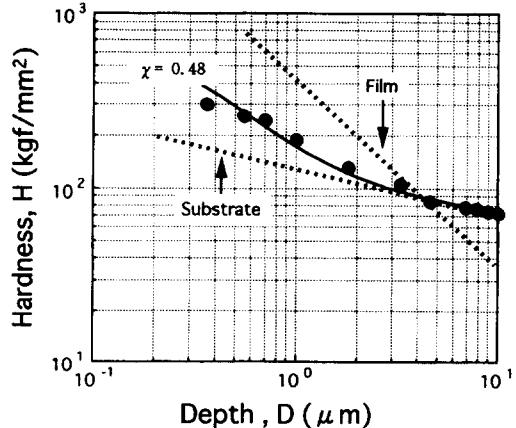


Fig. 7 Relation between hardness and indentation depth.
(ZrO_2 on pure Fe, film thickness = 1.0 μm)

타나고 있다.

Fig. 6과 Fig. 7의 결과로 부터, 산화물피막은 스템레스와 같은 고강도재질의 기반보다도 순철과 같은 연한 재질일 수록 잘 밀착하는 것으로 생각된다. 그리고 이들 복합경도의 χ 값은, 이론적으로 피막의 경도치와 모재의 경도치 사이에 존재할 것으로 생각되지만¹⁶⁾, 순철위에 피복한 경우에는 앞입깊이 1 μm 이상의 데이터는 모재의 경도값보다 적은 값을 보이고 있다. 이는 피막피복에 의한 표면 윤활의 겉보기 경도의 저하에 의한 영향으로 생각된다.

3-4 세라믹피복강의 내식성평가

Fig. 8과 Fig. 9는 피복하지 않은 모재 SUS410과 SUS410강위에 각각 TiO_2 및 ZrO_2 로 1~3 μm 의 피막두께로 피복한 시료를 0.5kmol/m³ H_2SO_4 용액 중에서 전위조사분극한 양극 및 음극의 분극곡선을 나타낸 것이다. 이들 분극곡선으로 부터, 피복한 모든 시료는 피복하지 않은 모재의 전류밀도보다 적게 흐르며, 산화물피복에 의하여 내식성을 향상되었음을 알 수 있다. 또한, -450mV이전의 전류밀도는 음극분극시의 전류밀도이며, 전위가 증가할수록 자연전극전위의 위치로 증가한다. 그리고, 피복한 모든 시료는 -450mV 근처에서 활성 용해의 개시전위가 관찰되며, 약 -350mV부근에서 최대로 되며, 이 이후부터는 부동태화가 일어나

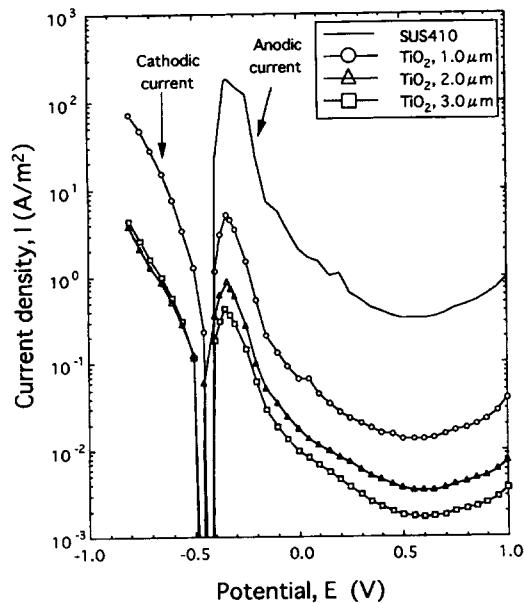


Fig. 8 Anodic polarization curves for noncoated SUS410 and various film thickness of TiO_2 coated film on SUS410 measured in the solution of $0.5\text{kmol}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$.

는 있음을 보이고 있다. 피막의 두께가 두꺼워 질수록, 활성 용해피크 전류밀도와 부동태유지전류밀도는 감소하고 있으며, 내식성은 증가하고 있다. 또한 피막두께가 두꺼워 질수록 부동태 영역의 범위가 증가하고 있으며, 내식성이 보다 향상되고 있음을 보여 주고 있다.

세라믹으로 피복한 시료의 분극곡선의 형태는 모재인 SUS410의 분극곡선과 거의 유사한 형태를 보여주고 있는 것으로 보아, 산화물피막내에 존재하고 있는 결합으로부터 스텐레스의 성분이 용액으로 용해하고 있다고 생각된다. 李^[14]등은 스텐레스강위에 여러가지 산화물로 피복한 강재를 분극한 용액을 ICP질량분석을 행한 결과, 용액중의 이온종으로서, Fe, Cr, Ni등의 스텐레스중의 성분만 검출되었다고 보고하였다. 또한, ZrO_2 로 피복한 시료의 경우가, 활성태피-크전류밀도와 부동태전류밀도가 적게 나타나고 있는 것으로 보아, TiO_2 로 피복한 강재보다도 내식성이 좋으며, 피복효과가 뛰어나는 것으로 사료된다.

또한 이들의 결과와 Fig. 3~Fig. 9의 결과를 비

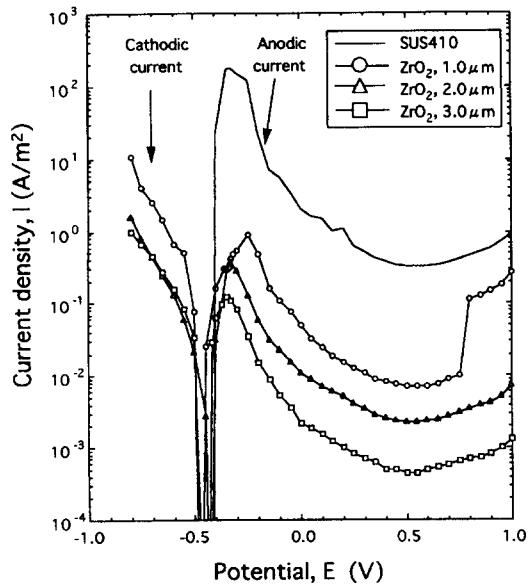


Fig. 9 Anodic polarization curves for noncoated SUS410 and various film thickness of ZrO_2 coated film on SUS410 measured in the solution of $0.5\text{kmol}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$.

교한 결과, 산화물피복강의 내식성에는 모재와 피막과의 밀착성이 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나, 피복강재에 있어서, 산화물피막의 내식성에는 증착방법, 증착조건^[17~20]뿐만 아니라, 피막내의 결합등에 의존하고 있으며, 모재와 피막과의 밀착성도 영향을 어느정도 미칠 것으로 사료된다. 밀착성이 나쁜 피막은 사용중에 어떤 힘 등의 요인에 의하여 피막이 박리하여, 그 부분에서 극간부식이 진행할 것으로 생각된다.

4. 결 론

순철과 스텐레스강위에 TiO_2 와 ZrO_2 의 산화물을 RF마그네트론 스팍터링법으로 피복시켜, 미소경도시험계를 이용하여 경도시험을 행하여, 피막과 모재와의 밀착성을 평가함과 더불어, 피복강에 대한 전기화학적 내식특성에 대하여 고찰을 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미소경도시험의 결과, $1\mu\text{m}$ 의 피막두께의 경우는, 피막의 경도직선에 일치하는 1개의 χ 값을

가지지만, $2\mu\text{m}$ 이상의 피막두께인 경우에는 압자의 앞입깊이가 $1\mu\text{m}$ 를 기준으로 피막내의 균열로 인하여 불연속인 2개의 χ 값을 취한다.

2) TiO_2 로 피복한 강재가 ZrO_2 로 피복한 시료의 경우보다, 밀착성지수 χ 값이 적으며, 밀착성이 우수하다.

3) 산화물피막은 고강도재질인 스텐레스보다도 순철과 같은 연한 재질일 수록 잘 밀착한다

4) TiO_2 로 피복한 강재보다도 ZrO_2 로 피복한 시료의 경우가, 부동태유지전류밀도가 적게 나타나고 있으며, 내식성이 좋으며, 피복효과가 뛰어나다.

参考文献

- 1) 日本鐵鋼協會 (1995) : 気相コートイングによる鐵鋼の表面高機能化, 3 - 5.
- 2) Y. Hara and H. Kanno (1994) : Improvement of Corrosion Resistance by Surface Treatment. Zairyo-to-Kankyo, 43(2), 93 - 101.
- 3) Y. Hyashi, M. Masuda, J. Lee and M. Kojima (1995) : Study on Corrosion Properties of Sputter Coating of Oxides on Stainless steels. Materials Science and Engineering A, 198(1/2), 71 - 74.
- 4) 表面技術協會 (1995) : PVD・CVD皮膜の基礎と應用. 噴書店, 40 - 102.
- 5) 李鍾樂, 小島道明, 増田正孝, 林安德(1996) : スパッタリングによる酸化物被覆ステンレス鋼の耐蝕性. 材料と環境, 45(1), 388 - 393.
- 6) 日本技術情報協會(1991) : 薄膜の材料測定・評價. 技術情報社, p. 53 - 62.
- 7) 増田 正孝 (1995) : 第105回腐蝕防蝕シンポジウム資料. 日本腐蝕防蝕協會, 29 - 36.
- 8) P. Burnett, T. Page(1984) : Surface Softening in Silicon by Ion Implantation. J. of Material Science, Vol. 19, 845 - 860.
- 9) P. Sargent(1985) : Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering. ASTM Spec. Tech. Pub.
- 10) B. Lawn, A. Evansand and D. Marshall (1980) : Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics : The Median/Radical Crack system. Vol. 63, 575 - 581.
- 11) 村上 敬宣, 絲數 真哉, 田中 紘一(1993) : 有限要素法による三角すい壓子の彈性壓入解析, 日本機械學會論文集(A), 59(597), 835 - 845.
- 12) 絲數 真哉, 村上 敬宣 (1993) : 三角すい壓子の彈塑性壓入解析, 日本機械學會論文集(A), 59(567), 2560 - 2568.
- 13) 柳井 秀敏, 絲數 真哉, 村上 敬宣, 岸根 延辛(1994) : 薄膜の三角すい壓入弾性解析, 日本機械學會論文集(A), 60(580), 2731 - 2736.
- 14) P. Burnett and D. Rickerby(1987) : The Mechanical Properties of Wear-Resistant Coatings I : Modelling of Hardness behavior. Thin Solid Films, Vol.148, 41 - 50.
- 15) 日本鐵鋼協會(1995) : 気相コートイングによる鐵鋼の表面高機能化, 30 - 35.
- 16) 李鍾樂, 林祐助 (1996) : 酸化物被覆鋼材의 밀착성과 내식성에 관한 연구(I), 韓國漁業技術學會誌, 32(1), 157 - 163.
- 17) 李鍾樂, 小島道明, 増田正孝, 林安德 (1994) : 日本鐵鋼協會, CAMP-ISIJ, 7, 536.
- 18) K. J. A. Mawella and J. A. Sheward (1990) : Sputtered Alloy Coatings by Codeposition : Effects of Bias Voltage, Vol.193/194, 27 - 33.
- 19) 西田 典秀, 橫山 文雄 (1985) : RFイオンプレーティングによるTiN膜の形成に及ぼすRF電力, バイアスの影響, 表面技術, 36(8), 330 - 334.
- 20) 福島 誠, 龍澤貴久男, 山下 翳人 (1995) : スパッタリング法による薄膜の諸特性に及ぼす成膜條件の影響, 表面技術, 46(8), 720 - 723.