

RF Plasma법으로 증착된 TiCN박막의 구조 및 기계적 거동에 관한 연구

백창현 · 박상렬 · 홍주화 · 위명용 · 강희재 *

충북대학교 공과대학 재료공학과

자연과학대학 물리학과 *

Structure & Mechanical Behavior of TiCN Thin Films by rf Plasma Deposition

C. H. Baeg, S. Y. Park, J. W. Hong, M. Y. Wey, H. J. Kang*

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Korea 361-763

Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, Korea 361-763

Abstract The structure and mechanical properties of TiN and TiCN thin films deposited on STD61 steel substrates by the RF-sputtering methods has been studied by using XPS, XRD, micro-hardness tester, scratch tester, and wear-resistance tester. XPS results showed that the TiCN thin film formed with chemical bonding state. The TiN thin films grew with (111) orientation having the lowest strain energy by compressive stress, whereas the TiCN thin films grew with both (111) and (200) orientation, but (200) orientation having the lowest surface energy becomes dominant as carbon contents increase. The pre-etching treatment of substrate did not affect on the preferred orientation of thin films, but it played an important role in improving mechanical properties of thin films such as the hardness, adhesion and wear-resistance. Especially, the TiCN thin films showed the superior wear resistances due to high hardness and low friction coefficient compared with TiN thin films

(Received December 14, 1999)

Key words: TiCN, pre-etching, preferred orientation, cleaning effect, RF plasma, adhesion

1. 서 론

산업사회의 고도화됨에 따라 높은 기능특성을 갖추고 수명이 향상된 재료의 개발은 날이 절실하게 요구되어지고 있다. 특히, 공구재의 경우 높은 정밀도와 난삭에 따른 고 기능성을 갖춘 재료가 요구되어지며, 이러한 요구의 충족을 위하여 경질의 내마모성, 풍부한 인성, 높은 밀착성 및 내식성을 갖춘 박막 코팅재료의 요구와 개발이 증대되어지고 있다.

각종 공구에 이용되는 이들 경질 박막코팅은 기존재료보다 매우 우수한 기계적성질 뿐만아니라 양호한 내식성을 갖는 까닭에 각종 공구의 수명향상을 위한 피복재로서 널리 이용되어지고 있다.[1, 2, 3]

특히, 근래에는 TiN, TiCN, TiAlN, CrN등 다양한 형태의 박막재료가 개발되어 용도에 따라서 폭넓게 사용되는데, 제조방법으로는 크게 화학적증착 방법인

CVD와 물리적 증착방법인 PVD 방법으로 나뉘어진다. 그런데, CVD방법은 열에 의한 모재의 연화현상을 초래하며, 모재와 박막간 계면의 구조적변화 및 조성의 변화까지도 야기 시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며 [4], 반면에 PVD는 CVD 보다도 훨씬 낮은 온도에서 박막증착을 할 수 있어, 열에 의한 모재의 변형과 구조적 변화를 회피 할 수 있을 뿐만 아니라 모재의 선택에 훨씬 덜 제한적이라고 알려져 있다.[4]

본 연구에서는 CVD방법에 비하여 모재에의 영향이 적은 것으로 알려진 PVD방법중 RF 스퍼터링을 이용하여, 내마모성이 특히 우수하다고 알려져 있는 TiCN 박막과 비교재로서 TiN박막을 제조하였으며, 각각의 박막은 XPS를 이용한 화학분석과 더불어 박막의 기계적·물리적성질의 향상에 대한 연구뿐만 아니라, 제 특성에 미치는 계면구조에 대한 연구를 목적으로 수행하였다. 특히, 모재와 박막간의 밀착성에 중점을

두어 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 기판제작

본 실험에 사용한 모재는 열간금형 공구강으로 널리 이용되고 있는 STD61강으로서 화학조성은 Table 1과 같다.

STD61 시편은 1015°C에서 1시간 동안 균질화처리 후 공냉시켰으며, 540°C에서 2시간동안 템퍼링 처리하여 모재의 경도를 Hv 580 (HRC 54)으로 하여 본 실험에 이용하였다. 열처리를 마친 시편의 표면은 다이아몬드 연마제 1 μ m까지 표면을 연마한 후, 시편 표면상의 불순물 제거를 위하여 알콜과 아세톤용액에서 약 10분간 초음파 세정후 증착하였다.

본 실험에 이용한 시험편의 형상은 두가지 형태로서 밀착력 시험을 위하여 직경 20 mm 디스크형태와 내마모시험용으로서 직경 5 mm 디스크형태로 나누어 준비하였다.

2.2. 박막증착

본 실험에서는 TiCN 및 TiN박막의 제조를 위하여 RF-sputter 장치를 이용하였다. 박막제조에 사용한 RF sputter장치는 챔버와 가스공급장치, RF 전원공급장치, 진공시스템으로 이루어져 있으며, 이 때, 진공시스템은 박막 증착시 불순물의 혼입억제를 위하여 터보펌프를 사용하였다.

본 실험에서는 박막제조시 중요한 변수중의 하나로 알려진 기판 사전처리가 박막의 밀착력과 우선성장방위, 형상에 미치는 영향을 알아보기 위해서 박막 증착전에 200W의 전력으로 10분간 pre-etching을 실시한 후 증착하였다. 또한, 시편 일부는 비교를 위하여 기판전처리를 하지 않고 증착하였다.

박막 증착전의 초기 진공도는 5×10^{-6} torr 였으며, 증착시 진공도는 $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-3}$ torr를 유지하였다. 증착시간은 약 2시간동안 수행하였고, 타겟(99.99% Ti, 2in.)과 시편과의 거리는 80 mm, 기판의 온도는

380°C로 고정하였다. 증착시 이용한 반응가스는 99.999%의 Ar 가스와 N₂가스, 그리고 99.95%의 CH₄ 가스를 사용하였다.

2.3. 구조분석

박막 표면의 구성원자의 화학적 결합상태에 관한 정보를 얻기 위하여 XPS (X-Ray Photo-electron Spectroscopy; VG-ESCALab 210)를 이용하였다.

박막의 우선성장방위에 대한 조사는 GXR (Scin Tag DMS-200)를 이용하였으며, 측정시 2 θ 는 20°~110°범위였으며, 전압 및 전류는 50KV, 150mA로 고정하였다. 이때, 주사속도는 5°/min로 하여 회절분석하였다.

박막의 성장단면 형상은 시료를 액체질소중에서 파단 후, 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

2.4. 기계적성질

(1) 경도

박막의 경도는 Matsuzawa사의 MXT-70을 이용하여 압입하중 25gf, 부하시간 15초의 조건하에서 실시하였다. 측정은 5회를 실시하여 최고·최하값은 제외시켜 나머지 값을 평균값으로 나타내었다.

(2) 밀착력

박막층의 밀착력 측정은 scratch tester (Revetest, CSEM)를 이용하였다. 이 장치는 Rockwell "C" type의 stylus를 10mm/min의 속도로 이동시키면서 0~100N까지 하중을 연속적으로 증가시키면서 박막의 마찰계수와 박막 균열시 발생하는 음향신호를 측정하게 된다. 박막이 최초로 파괴되는 지점을 임계하중(Lc)이라 하며, 박막과 모재의 밀착강도의 척도로 이용하게 된다. 코팅층은 가해진 하중이 어느 임계점에 이르면 파손이 시작되는데 이때 음향신호를 방출하고, 이러한 신호를 감지하여 임계 하중값을 구하게 된다.

본 실험에서는 최초 코팅층의 파괴가 일어날 때의 정확한 임계하중(Lc)과 스크래치 흔적주변의 박막의 파단양상을 광학현미경을 이용하여 조사하였다.

(3) 내마모시험

내마모시험은 ball-on-three flat disk type의 시험기를 이용하였으며, ball의 회전속도는 100rpm, 하중은 500N의 조건하에서 실시하였다. 마모량은 마모시험에 의해 형성된 시료 표면의 마모흔적(wear scar)의 크기 변화를 현미경으로 측정하여 정량화하고, 3개의 시편에

Table 1. Composition of STD61 Steels

Elem.	C	Cr	Si	Mo	V	Fe
wt%	0.4	5.25	1.0	1.25	1.05	Bal.

형성된 마모흔적의 평균값을 구하여 도식화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막 구조

Fig. 1의 (a)와 (b)는 TiCN 박막표면에 대하여 XPS 분석한 것으로서 Ti와 C의 스펙트럼을 나타낸 것이다.

Fig. 1 (a)는 TiCN박막으로부터 얻은 Ti_2P 의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 본 실험에서 측정된 값은 460.75eV와 454.85eV 이었으며, 이 값들은 각각 Ti $2P_{1/2}$ 과 $2P_{3/2}$ 의 피크에 해당된다. Ti $2P_{3/2}$ 값은 문헌[5] 상에 나타난 Ti(454.1eV)와 비교하여 보면, 높은 결합 에너지 쪽으로 변화된 것을 볼 수 있다. 이는 Ti가 C첨가로 인하여 C 또는 N과 화학적 결합에 의해 Ti 피크가 이동된 것이라고 판단된다.

Fig. 1 (b)는 TiCN 박막에서의 C1s의 스펙트럼을 나타낸 것으로서 285eV의 값을 나타내는 첫 번째 C1s 피크는 시료표면의 오염물질로부터 나타난 것으로 판단되며, 약 282eV의 두 번째 피크는 TiC와 같은 화합물로부터의 C1s로 나타난 결과이다. 이러한 측정결과는 본 실험에서 박막 제조를 위해 첨가한 C가 N 및 Ti와 결합을 이루어 TiCN 박막을 형성하고 있음을 나타내는 것이라 판단된다.

Fig. 1 (c)는 TiCN박막에서의 N1s의 스펙트럼을 나타낸 것으로서 본 실험에서 측정된 값은 397.5eV이었으며, 이 값은 문헌상의 N(398eV) 값과 비교하여 볼 때, 결합에너지가 낮은 쪽으로 변화된 것을 알 수 있다. 이것은 N가 Ti 및 C와의 화학적 결합에 의해 N의 피크가 이동된 것이라고 판단된다.

TiCN 및 TiN 박막의 우선성장방위의 변화여부를 알아보기 위해 XRD를 이용하여 측정하였다.

Fig. 2는 TiN 및 TiCN 박막의 XRD 피크이다.

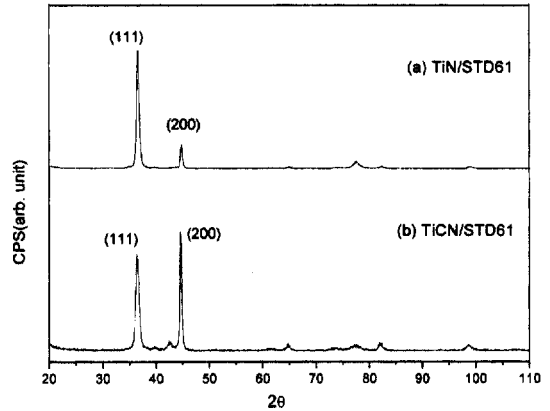


Fig. 2. XRD patterns of sputter-deposited TiN & TiCN thin films on STD61 steels.

그림에서 보면, TiN의 경우는 (111) 피크가 크게 나타나고 (200) 피크는 아주 작게 나타나고 있는 반면에 TiCN의 경우는 TiN과는 달리 (200)피크가 매우 크게 나타나고 (111) 피크가 상대적으로 감소되어 나타나 있다.

일반적으로 스퍼터링 제조한 TiN 박막에서 우선성장 방위는 (111)방위, CVD로 제조한 경우는 (200)방위가 우선성장 방위로 알려져있다[6, 7]. 이러한 차이는 우선성장방위가 표면에너지와 변형에너지로 이루어진 박막의 전체에너지를 최소화하는 면에 의해 결정되기 때문이라고 보고되어 있다[8]. 본 실험에서 스퍼터 증착시킨 TiN박막은 낮은 증착온도와 Ar 입자의 충돌효과에 의해 압축응력을 받는 조건이다. 따라서, 박막의 압축응력은 박막의 전체 에너지중 변형에너지를 높여주어 표면에너지 보다 막의 성장을 율속하는 인자로서 작용하게 한다. 그로 인해 변형에너지가 최소인 (111) 방향으로 우선성장 방위가 강하게 나타난

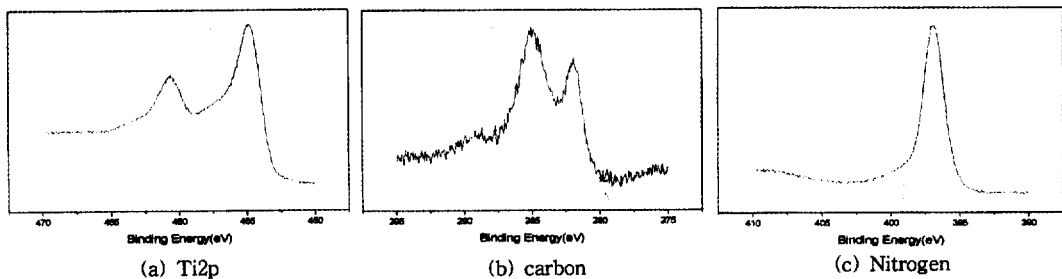


Fig. 1. XPS spectrum of TiCN thin films on STD61

다고 판단된다. 이에 반해서 (b)에 나타난 TiCN 박막의 peak는 (111)과 (200) 피크가 거의 같은 크기로 나타났으며, 그중에서도 (a)의 경우와는 반대로 (200)피크가 오히려 더 강하게 나타나있다. 이러한 경향에 대하여 J. M. Schneider 등 [9]은 TiCN 박막의 우선성장방위는 탄소농도가 증가함에 따라 결정격자가 TiN 구조에서 TiC 구조로 점차 변화해가며, 그에 따라 (200) 방향의 XRD 피크가 점차 우세하게 나타나며, 이는 인접원자의 이동도 감소도 기여를 하는 것으로 보고하였다. 그 외 Eizenberg 등[10]은 TiCN 박막의 압축응력은 TiN박막의 경우보다도 매우 낮은 것으로 보고하였다.

본 연구결과, TiCN박막은 탄소의 첨가에 의하여 격자상수가 증가하고, 그로 인하여 압축응력의 이완과 더불어 상대적으로 인장응력의 증가에 따른 표면에너지의 증가가 발생하게 되며, 표면에너지를 감소시키는 (200)방향으로의 성장이 나타나는 것이라 사료된다.

Fig. 3은 TiN에 대한 사전 기판 처리여부에 따른 XRD 피크로서, 기판전처리를 한 것과 하지 않은 것의 XRD 피크이다.

그림으로부터 알 수 있듯이, 사전기판처리여부에 관계없이 같은 XRD 피크를 나타낸 것으로 보아 증착전사전기판 전처리는 박막의 우선성장방위에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단할 수 있으며, 이와 같은 결과는 TiCN박막의 경우도 유사한 경향을 나타내었다.

3.2. 박막형상

Fig. 4와 5는 TiN 박막의 단면 조직으로 사전기판

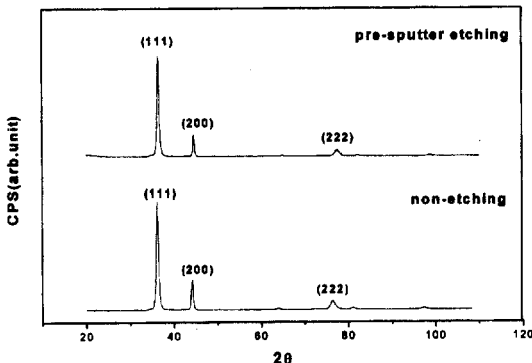


Fig. 3. XRD patterns of sputter-deposited TiN on STD61

Fig. 4. SEM image of TiN/STD61 by sputtering(no pre-etched)

Fig. 5. SEM image of TiN/STD61 by sputtering(pre-etched)

Fig. 6. SEM image of TiN/SKD61 by Sputtering(pre-etched)

처리를 한 것과 전처리를 하지 않은 것의 단면 SEM 사진이며, Fig. 6은 전처리를 한 TiCN박막의 단면 SEM 사진이다.

Fig. 4는 사전기판 처리를 하지 않은 시편의 파단면 사진으로서, 결정립의 형상이 조밀하지 않은 다공질의 형태를 나타내고 있는데, 이러한 형태는 Thornton의 model[11]에 따르면 zone 1의 형태를 나타내고 있다. 반면에, Fig. 5는 사전처리를 한 TiN시편의 파단면 SEM사진으로 Zone 1→T로 변해가는 초기의 천이형 구조를 보여주고 있다. 또한, Fig. 6에 나타난 TiCN 박막은 명확하고 평활한 형태의 주상정구조로서 박막성장의 초기부위는 T형구조를 보여주지만, 치츄 성장해 가면서 zone T→2로 변화해가는 천이구조를 나타낸다. 이러한 박막의 성장거동에 대해서 Takadoun 등[12]과 Schneider[9] 등은 탄소함량의 증가에 따라 점차로 변화해 나간다고 하였다.

3.3. 경도

일반적으로 박막의 경도는 압입하중, 박막의 두께, 모재의 경도 등에 의존하는 것으로 알려져있다[13].

본 실험에서 제조한 TiN 및 TiCN박막의 경도값을 측정된 결과를 Table 2에 정리하였다. 이 표를 보아서 알 수 있듯이 박막의 종류 즉, TiN과 TiCN사이의 경도값에는 큰 차이를 나타내었으나, 같은 종류의 박막에서, 기판의 사전처리여부는 박막의 경도값에 거의 영향을 나타내지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 밀착력

박막의 밀착력은 스크래치시험기를 이용하여 TiCN 박막시편에 대하여 시험하였다.

Fig. 7은 TiCN에 대한 스크래치 시험결과로서 기판의 전처리여부에 따른 박막의 밀착력에 대한 실험결과이다.

(a)는 기판 사전처리를 하지 않은 박막 시편의 스크래치 시험결과로서 박막의 파단이 시작되는 임계하중(Lc)이 약 32N정도였으며, 파단시의 AE(acoustic emission)는 매우 큰 peak를 나타내었는데, 이때의 현미경 관찰결과 Fig. 8 (a)의 스크래치 흔적(track)

Table 2. Micro-hardness of various thin films produced by sputtering

Thin films	Hardness (Hv)
TiN (Non-etched)	1551
TiN (Pre-etched)	1573
TiCN (Non-etched)	2241
TiCN (Pre-etched)	2533

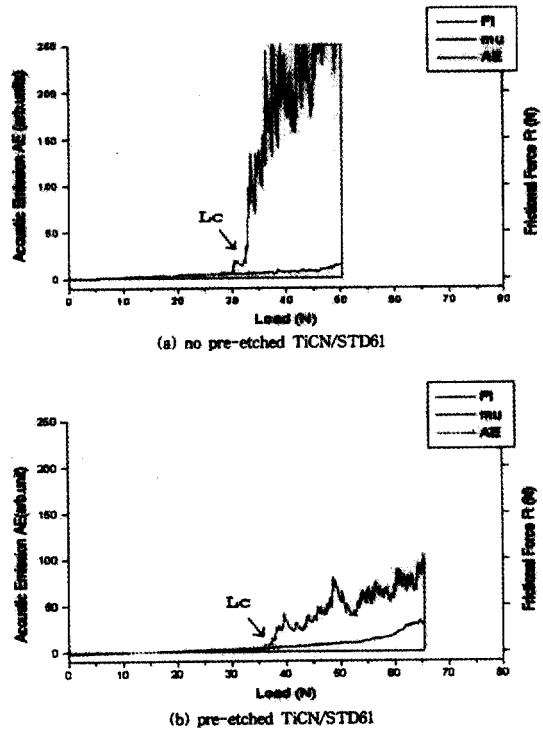


Fig. 7. Scratch test result of TiCN/STD61

Fig. 8. O.M of the scratch tracks

에서 보여지듯이 흔적주변에 박막의 박리현상이 크게 발생하였다.

Fig. 7의 (b)는 사전기판 처리를 실시한 박막 시편의 스크래치 시험결과로서 임계하중이 약 37N정도로 (a)에 비하여 약 5N정도 증가하였으며, 특히 파단시의 AE는 (a)에 비하여 매우 작게 나타났음을 볼 수 있다. 또한, 이 때의 현미경 관찰결과는 Fig. 8 (b)로서 이 스크래치 흔적사진에서는 (a)에서와 같은 박막의 박리는 거의 나타나지 않았고, smooth한 스크래치 흔적의 모습을 보여준다. Fig. 8의 (b)와 같은 형태를 “cohesive 파괴

형태"라 하는데, 이것은 밀착력이 우수한 코팅층에서 나타나는 현상으로서 이러한 파괴거동의 차이는 기관전 처리에 의하여 박막의 접착강도가 향상되었음을 나타내는 것으로 판단된다. 이러한 파괴형태에 대하여 Dubach *et al.*[14]은 박막의 경도가 증가함에 따라서 내마모성과 파괴인성이 향상되고, 파괴인성은 코팅층 내부에서 발생하는 미소균열의 전파를 제한하는 재료의 능력때문이라고 보고하였다.

일반적으로 임계하중에 영향을 주는 인자로는 박막의 밀착력, 모재의 경도, 표면세척, 박막 두께등을 꼽는다. 그러나, 본 실험에서는 박막의 두께는 약 $2.5\ \mu\text{m}$ 의 두께로서 큰 변화가 없으므로 두께의 영향은 크지 않다고 판단되기 때문에, 사전기관 처리에 따라 임계하중이 증가하는 이유는 스퍼터 에칭에 의하여 수반되는 효과로서 시료표면의 잔류오염물질의 효과적인 제거 즉, 표면청정효과에 기인한다고 사료되며, 그 외에 스퍼터 에칭시 이온충돌효과에 기인한 기관 표면의 미소거칠기효과가 박막과의 밀착력 향상에 기여하였을 것이라고 판단된다.

이러한 밀착력 시험결과는 실제 박막의 사용시 자주 발생하는 마모거동에도 큰 영향을 미칠 것이라고 사료되어진다.

3.5. 내마모성

기관의 사전처리의 효과에 따른 내마모거동을 알아보기 위하여 박막의 내마모시험을 실시하였다. Fig. 9는 사전기관 처리후 증착시킨 TiN박막과 처리하지 않은 상태로 증착시킨 TiN박막에 대한 내마모시험 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

그림에서 보여지듯이 사전처리한 시편은 사전처리를 하지 않은 시편보다 모든 sliding time 구간에서 마모가 훨씬 늦게 시작되는 것을 알 수 있다. 이때, 코팅한 시편에서 마모데이터를 나타내는 직선의 기울기가 임의의 미끄럼 시간 후에 변화하는 것을 마모천이[15]라 한다. 이와 같은 직선의 기울기가 달라지는 마모천이의 발생시기도 사전처리를 하지 않은 것의 경우는 약 35분에서 시작되었으나, 사전처리를 한 시편의 경우는 약 45분에서 시작되었다. 이처럼 마모천이의 시기가 다르게 나타나는 것은 전처리에 의하여 박막과 모재와의 접촉면적이 증대하게 됨으로써 밀착력이 증가되었기 때문이라고 판단된다.

Fig. 10은 TiN과 TiCN의 박막을 코팅한 시편의

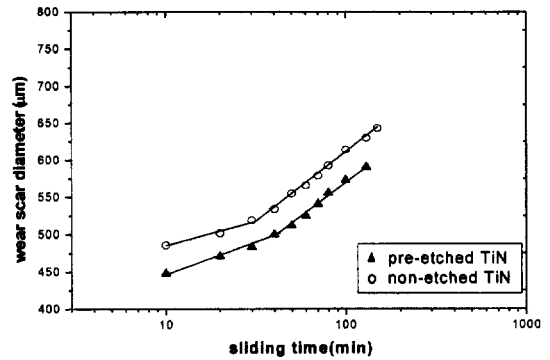


Fig. 9. Change of wear scar diameter of specimen as a function of sliding time(non etched vs pre-etched specimen).

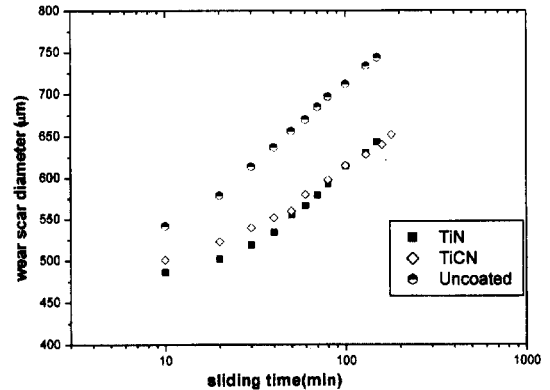


Fig. 10. Change of wear scar diameter of specimen as a function of sliding time(pre-etched specimen).

미끄럼 시간에 대한 마모흔적의 변화를 나타낸 것으로 비교를 위하여 코팅하지 않은 시편의 마모데이터도 함께 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 코팅하지 않은 시편의 경우 거의 일직선에 가까운 기울기를 나타내지만, TiCN 및 TiN의 경우는 마모데이터의 기울기가 임의의 미끄럼 시간이 경과된 후에 변화됨을 알 수 있다.

TiCN과 TiN 코팅한 시편에서는 마모천이가 발생하는 시기가 TiN의 경우는 약 45분에서 발생하지만, TiCN의 경우는 그보다 늦게 발생하고 있다. 또한, TiCN의 곡선은 TiN에 비하여 초기 마모량은 다소 크지만, 마모천이가 늦게 발생할 뿐만 아니라 마모천이 발생후 곡선의 기울기가 매우 완만하게 나타나고 있다. 이는 스크래치 시험결과에서도 확인할 수 있었듯이

TiN박막의 경우는 스크래치 track 주변에 chip들이 흩어져 존재하였지만, TiCN의 경우는 거의 chip들을 찾아볼 수 없었다.

이것은 TiCN박막이 보다 우수한 파괴인성 및 마찰계수를 갖고 있다는 여러 문헌[9, 16, 17]의 보고내용과 관련이 있을 것으로 판단된다.

이러한 TiCN의 높은 마모저항성에 대하여 여러 연구자들[16, 17]은 TiCN중에 존재하는 탄소가 마찰·마모를 감소시켜주는 윤활작용을 하기 때문이라고 하였으며, Takadom[12] 등은 TiCN의 낮은 마찰계수에 기인한다고 하였다.

본 실험에서 제조한 TiCN 박막은 상기의 연구결과와 유사한 거동을 나타내고 있으며, 이것은 TiCN 박막이 TiN 박막에 비하여 낮은 마찰계수 및 높은 경도가 마모기구에 크게 영향을 미치기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 TiN 및 TiCN 박막을 스퍼터링 증착법을 이용하여 STD61 열간금형강 표면위에 증착하여 XRD를 이용한 박막의 우선방위측정과 경도, 스크래치시험, 내마모시험등의 시험법을 이용하여 기계적특성에 대해서 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 박막의 성장은 TiN의 경우, 압축응력에 의한 변형 에너지 감소 경향을 갖는 (111) 방위로 성장이 두드러진다. 그러나, TiCN의 경우 C 함량이 증가함에 따른 격자상수의 증가로 인하여 (111) 방위와 (200) 방위가 혼재된 형태로 나타났다.

2) 기관 사전처리하는 박막의 우선성장방위에 영향을 주지 않는다.

3) 기관의 사전처리하는 박막의 경도에는 큰 영향을 주지 않으나, 밀착력과 내마모성중대에는 큰 영향을 미치는 중요한 변수로서 작용하였으며, 이것은 사전 기관 처리에 의한 기관 표면의 불순물 세정에 따른 박막의 밀착력 증대효과에 기인한다.

4) TiCN박막은 TiN박막에 비하여 우수한 마모저항성을 나타내었으며, 이는 높은 경도와 낮은 마찰계수에

기인한다.

후 기

본 연구는 학술진흥재단의 “1996년도 대학부설 연구소 지원사업”의 지원을 받아 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Sundgren and H.T.G.Hentzell: Journal of Vac. Sci. Tech., A4(5), (Sep/Oct) (1986), pp. 2259 ~2273.
2. M. Wittmer and H.Melchior: 'Thin Solid Films', 93 (1982), pp. 59-63
3. 이인우, 남옥현, 김문일: 한국열처리공학회지 Vol. 6, No. 4, (1993), pp. 223-229
4. Hans K. Pulker *et al.*: "Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD", Expert verlag, 1989.
5. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P.E.Sobol, K. D. Bomben; "Handbook of XPS", Physical Elec. Inc., 1995
6. J. E. Sungren; Thin Solid Films 128 (1985), pp21-44.
7. D. H. Chang, J. S. Chun, J. G. Kim; Thin Solid Films, 169 (1989), 57
8. J. Pelleg, L. Z. Zerín and S.Lungo; Thin Solid Films, 197 (1991), p.117
9. J. M. Schneider, A.Voevodin, C.Reholz, A.Matthews, J. H. C. Hogg, D.B.Lewis; Surf. Coat. Tech., 74-75, (1995), pp.312-319.
10. M. Eizenberg, K. Litteu, S. Ghanayem, M. Liao, R. Moseley, and A.K.Sinha; J. Vac. Sci. Tech., A 13(3), May/June (1995), pp.590-595
11. J. A. Thorton; Thin Solid Films, 171 (1989), p.5
12. J. Takadom, H. Houmid Bennani, M. Allouard; Surf. Coat. Tech., 88(1996), pp.232-238
13. C. Feldman, F. Ordway and J. Bernstein; J. Vac. Sci. Tech., A8(1), (1990), pp.117-122.
14. R. Dubach, H. Curtins, H. Rechberger; Surf. coat. Tech., 94-95, (1997), pp.622-626.
15. S. J. Cho, H. Moon, B. J. Hockey and S. M Hsu; Acta Metall., Vol. 40, (1992), p.185
16. E. Vancoille, J. P. Celis and J. R. Roos; Wear, 39(1993), p.165
17. E. Bergmann, H. Kaufmann, R. Schmid, and J. Vogel; Surf. Coat. Tech., 42(1990), p.237