



## PECVD법에 의해 증착된 Ti-B-C 코팅막 내의 보론함량과 증착온도에 따른 미세구조 및 기계적 물성의 변화

옥정태, 송풍근, 김광호\*

부산대학교 재료공학부

### The Effect of Boron Content and Deposition Temperature on the Microstructure and Mechanical Property of Ti-B-C Coating Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition

Jung Tae Ok, Pung Keun Song, Kwang Ho Kim\*

School of Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received 6 June 2005 ; accepted 27 June 2005)

#### Abstract

Ternary Ti-B-C coatings were synthesized on WC-Co and Si wafers substrates by a PECVD technique using a gaseous mixture of  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , Ar, and  $\text{H}_2$ . The effects of deposition variables such as substrate temperature, gas ratio,  $R_x = [\text{BCl}_3 / (\text{CH}_4 + \text{BCl}_3)]$  on the microstructure and mechanical properties of Ti-B-C coatings were investigated. From our instrumental analyses, the synthesized Ti-B-C coatings was confirmed to be composites consisting of nanocrystallites TiC, quasi-amorphous  $\text{TiB}_2$ , and amorphous carbon at low boron content, on the contrary, nanocrystallites  $\text{TiB}_2$ , quasi-amorphous TiC, and amorphous carbon at relatively high boron content. The microhardness of the Ti-B-C coatings increased from ~23 GPa of TiC to ~38 GPa of  $\text{Ti}_{0.33}\text{B}_{0.55}\text{C}_{0.11}$  coatings with increasing the boron content. The  $\text{Ti}_{0.33}\text{B}_{0.55}\text{C}_{0.11}$  coatings showed lower average friction coefficient of 0.45, in addition, it showed relatively better wear behavior compared to other binary coatings of  $\text{TiB}_2$  and TiC. The microstructure and microhardness value of Ti-B-C coatings were largely depend on the deposition temperature.

*Keywords* : PECVD, Ti-B-C coatings, Nanocomposite, Microstructure, Deposition temperature

## 1. 서 론

최근, TiC나 TiN과 같은 2성분계 코팅막에 Al, B, Si, Cr 등의 성분을 첨가하여 기존의 2성분계 코팅막의 미세구조를 변화 시키고 또한 기계적 물성을 향상시키는 연구가 활발히 이루어 지고 있다<sup>1-5)</sup>. 예를 들어, TiN에 B(보론)을 첨가하여 육방정계의  $\text{TiB}_2$ 를 형성함으로써 TiN의 미세구조를 변화 시키고 미세경도를 상당히 향상시킨다는 연구결과가 보고 되었다<sup>6-8)</sup>. 이와 더불어 다성분계 코팅막의 합성에 있어서 나노복합체 이론은 그에 따른 우수한 기계적

특성으로 인해 많은 연구가 이루어 지고 있다. 특히 nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 이루어진 Ti-Si-N 코팅막은 높은 경도 값뿐만 아니라 매우 향상된 마찰특성을 보여 주었다<sup>9-11)</sup>. 3성분계 Ti-B-N 코팅막에서도 이러한 나노복합체 이론이 적용되었는데 나노 크기의 TiN 결정과 비정질의 BN의 형성으로 40 GPa 이상의 superhardness를 얻어 냈다<sup>12)</sup>. 하지만 우수한 기계적 특성이 예상 되는 3성분계 Ti-B-C 코팅막에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

플라즈마 화학 기상 증착법(PECVD)은 CVD 공정의 장점인 우수한 모소리 도포성(step coverage) 뿐만 아니라 플라즈마 에너지로 인한 높은 이온화로 일반적인 CVD 공정에 비하여 낮은 증착온도의

\*Corresponding author. E-mail : kwhokim@pusan.ac.kr

장점을 갖고 있는 공정이다. 이로 인해 형상이 복잡한 기계 부품소재의 수명 향상을 위한 코팅막 증착에 많은 활용이 이루어 지고 있다.

본 연구에서는 PECVD법을 통해  $TiCl_4$ ,  $BCl_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , Ar의 반응계에서 WC-Co과 Si wafer 위에 3성분계 Ti-B-C 코팅막을 증착하였다. 증착된 코팅막은 보론의 함량과 증착온도등의 반응변수에 따라 다양한 분석장비를 통하여 미세구조와 기계적 특성을 평가 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Coating deposition

Ti-B-C 코팅막은 PECVD법에 의해  $TiCl_4$ ,  $BCl_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , Ar의 반응계에서 WC-Co과 실리콘 기판 위에 증착 되었다. 본 실험에서 사용한 증착 장치에 대한 개략도는 그림 1에 나타내었다. 증착 장치는 크게 반응기체 공급계, 반응로, 저압 유지계 및 플라즈마 전원공급장치로 구성되어 있다. 증착 장치의 챔버는 직경 55 mm, 길이 500 mm의 석영관으로 이루어져 있으며 시편이 놓여지는 susceptor는 유도가열방식으로 가열 되었다. 시편의 온도는 K형 열전대를 사용하여 측정하였다. 저압유지계는 실험 중 1 Torr의 저압을 유지시켜주기 위한 rotary펌프로 구성되어 있다. 전원 공급 장치는 플라즈마 발생을 위하여 13.56 MHz의 플라즈마 효율을 최대로 하기 위한 matching network system을 반응로와 플라즈마 발생기 사이에 설치하여 사용하였다.

반응기체 공급계는 유량을 조절하는 MFC(Mass Flow Controller) 및  $TiCl_4$  bubbler로 구성되어 있다. Ti-Si-C 증착을 위한 반응기체로서  $BCl_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , Ar 가스와 액체상태의  $TiCl_4$ 를 사용 하였다.  $TiCl_4$  기체는 0로 일정하게 유지된 bubbler 내에서 Ar에 의해 bubbling되어 기체상태로 반응로에 유입

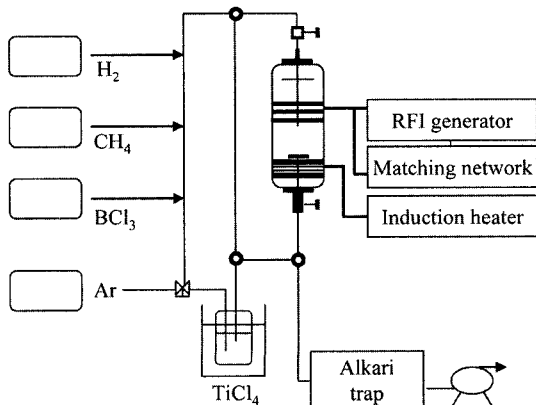


Fig. 1. Schematic diagram of the PECVD experimental apparatus.

Table 1. Typical deposition conditions for Ti-B-C coatings by PECVD

Total flow rate	65 sccm
Working gas ratio [ $TiCl_4$ (Ar) / $H_2$ ]	0.303(30) / 25 sccm
Deposition pressure	133.3 Pa
Deposition time	1 hr
R.F. power	180 Watt
Deposition temperature	370~670°C
$R_x = [BCl_3 / (BCl_3 + CH_4)]$	0~100%

되었다. Ti-Si-C 코팅막을 증착시키기 위한 일반적인 증착 조건을 표 1에 나타내었다.

### 2.2 Coating characterization

증착된 코팅막의 두께는 코팅막의 단면을 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-4200)으로 관찰하여 코팅막의 정확한 두께를 측정하였으며, 코팅막의 조성은 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, Shimadzu, EPMA-1600)로 분석하였다. 또한 Cu-K $\alpha$ 선(25 kV, 10 mA)을 이용한 X선 회절 분석(X-ray Diffractometer, Philips Co., X'pert)을 통하여 코팅막의 상 및 우선 성장 방향을 확인 하였다. 코팅막의 화학적 결합 상태에 관한 정보는 X선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scientifics, ESCALAB 250)를 이용하여 분석 하였다. 코팅막내의 결정립 크기는 200 kV의 전계 방출형 투과 전자현미경(Field Emission-transmission Electron Micro-scope, JEOL, JEM-2010F)으로 직접 관찰하였고, 코팅막의 다른 구조적인 정보는 제한 시야 회절 패턴(Selected Area Diffraction Pattern: SADP)과 고분해능 투과 전자 현미경법(High-resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM)을 이용해 분석하였다.

코팅막의 미세경도는 Nanoindenter(MTS, Nano-indentation XP<sub>II</sub>)를 사용하여 얻은 loading-unloading curve로부터 구하였다. 압자로는 Berkovich 다이아몬드 압자를 사용하였다. 평균마찰계수는 Ball-on-disc 마모시험기(R&B, Triboss PD-102)를 사용하여 평가하였다. 마모실험 시 실험조건으로는 온도 25°C, 습도 25~30%의 조건에서 시행되었으며, 상대재 (Counterpart material)로는 평균강도가 700 Hv 0.2인 steel ball을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 보론 함량의 영향

그림 2는 B(보론) 함량에 따른 Ti-B-C 코팅막의

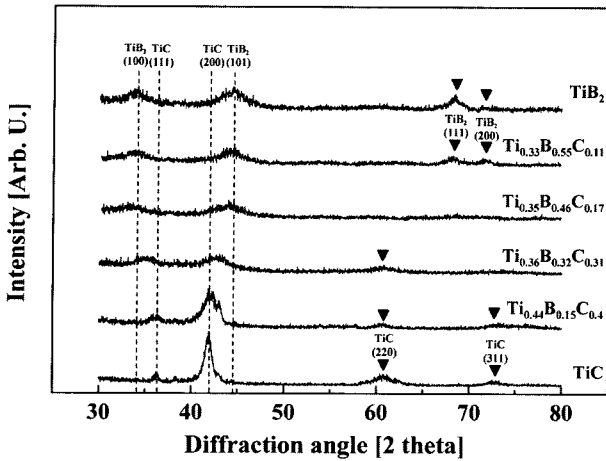


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ti-B-C coatings with various boron contents.

X-선 회절 패턴을 나타낸다. 증착온도는 570°C로 하였으며 가스 분율( $R_x = \text{BCl}_3 / [\text{CH}_4 + \text{BCl}_3] \times 100$ )에 따라 B 함량을 조절 하였다. 본 연구에서 합성된 TiC 코팅막은 (200) 방향으로 우선 성장 하였으며 그 밖에도 (111), (220), (311) 방향으로의 성장을 나타냈다. Ti-B-C 코팅막 내의 B 함량이 15 at.%까지 증가 하였을 때는 우선 성장 방향인 (200) 피크는 줄어들었으며 고각으로 약간 이동하였고 (111) 방향의 경우 저각으로 이동하였다. B 함량이 32 at.% 일 때는 TiC에서 TiB<sub>2</sub>로의 전이 과정의 회절 패턴을 나타내었다. Ti-B-C 코팅막 내의 B 함량이 55 at.%까지 증가 하였을 때는 TiC의 회절 패턴은 사라졌으며 (100), (101), (111), (200) 방향의 다 배향성 TiB<sub>2</sub> 회절 패턴을 나타내었으며 전체적으로 큰 반각폭을 보였다. 그러나 결정 면간 거리(d-space)는 순수한 TiB<sub>2</sub> 보다 높은 값을 나타냈다. 탄소가 전혀 함유되지 않은 코팅막은 (100), (101), (111), (200) 방향의 TiB<sub>2</sub> 회절 패턴을 보여준다. X선 회절 패턴에서 나타난 피크 퍼짐 현상(peak broadening phenomena)과 피크 이동 현상은 다음의 두 가지 이유로 해석 된다. 첫째로 피크 이동 현상은 코팅막 내에 주 결정립과 quasi-amorphous의 존재로 설명 된다. 즉, B 함량이 작은 코팅막에서는 TiC가 주 결정립으로 성장하고 TiB<sub>2</sub>는 quasi-amorphous로 존재 하며, 반대로 B 함량이 많은 경우는 주 결정립은 TiB<sub>2</sub>로 성장하고 TiC는 quasi-amorphous로 존재 하게 되는 것이다. 따라서 두 상들의 공존으로 인해 회절패턴은 순수한 TiC 혹은 TiB<sub>2</sub>의 회절패턴과 정확히 일치하지는 않는 것이다. 이러한 결과는 TiB<sub>2</sub>와 TiN으로 이루어진 quasi-binary system인 Ti-B-N계에서도 설명 되었다<sup>13)</sup>. 다음으로 피크 퍼짐 현상은 결정립의 미세화로 인한 것으로 코팅막 내의 보

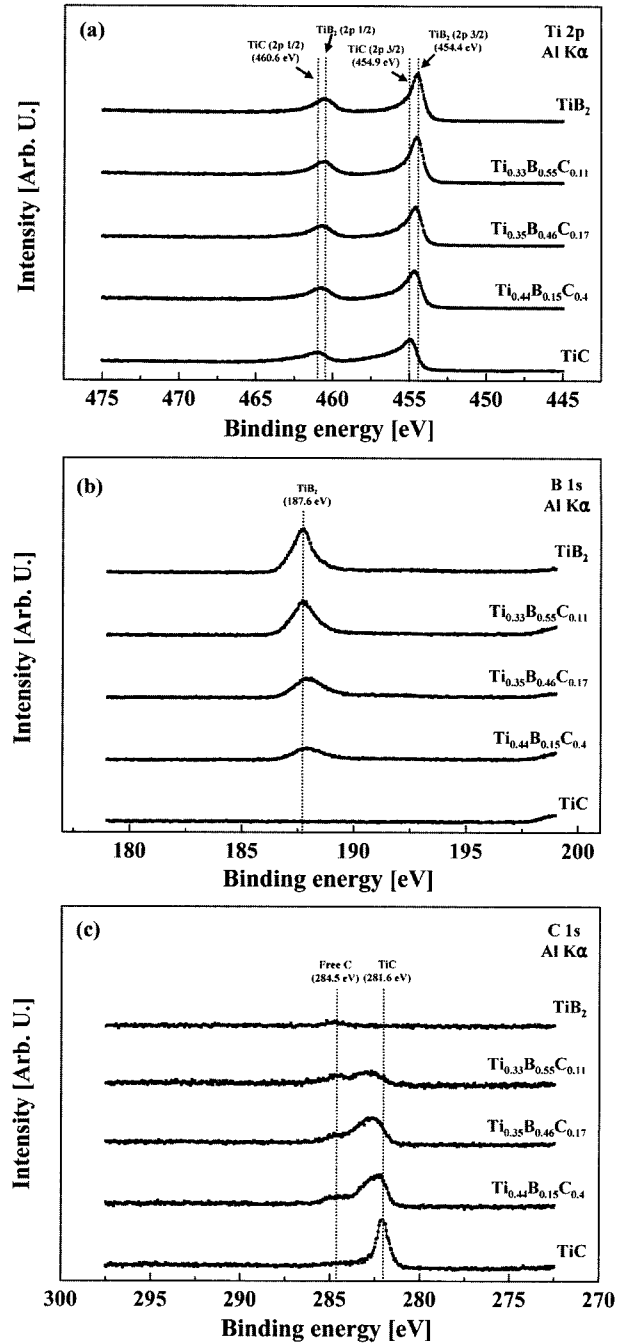


Fig. 3. XPS spectra near the binding energies of (a) Ti 2p, (b) B 1s, and (c) C 1s for Ti-B-C coatings having various boron contents.

론 함량이 증가 함에 따라 결정립 크기의 변화가 일어나는 것으로 보여 진다.

Ti-B-C 코팅막내의 Ti, B, C의 결합상태를 확인 하기 위하여 X-선 광전자 분광기(x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시 하였다. 그림 3은 Ti 2p(a), B 1s (b), C 1s(c)에서의 XPS 분석결과이다. TiC 코팅막의 경우 Ti 2p3/2와 Ti 2p1/2 피크는 각각 454.9 eV와 460.6 eV에서 정확히 일치 하였으며 이러한 결과는 화학양론적으로 결합한 TiC의 결

합에너지와 일치 한다<sup>14)</sup>. Ti-B-C 코팅막 내의 B 함량이 증가 하면서 Ti 2p 결합에너지 값은 TiB<sub>2</sub>의 결합에너지 값으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. B 1s 피크의 경우도 코팅막내의 B 함량이 증가하면서 TiB<sub>2</sub>의 결합(187.6 eV)이 증가 하였다. 하지만 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(193.1 eV)나 TiB(186.2 eV)와 같은 TiB<sub>2</sub> 이외의 결합상태는 나타나지 않았다<sup>15)</sup>. C 1s 피크에서는 B 양이 증가하면서 TiC의 결합이 현저히 감소하는 것을 알 수 있으며 상대적으로 자유 탄소(free carbon)가 증가 하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 자유 탄소의 증가 원인은 Ti 2p와 B 1s에서의 TiB<sub>2</sub> 결합의 증가에서 찾을 수 있다. 코팅막내의 보론 함량이 증가 하면서 B은 TiB<sub>2</sub>를 형성하기 위하여 티타늄과 결합하게 되고 티타늄과 결합하지 못한 탄소는 자유 탄소로 존재 하게 된다. 이러한 자유 탄소는 비정질상으로 존재할 것으로 예측된다. XPS 결과를 통하여 증착된 Ti-B-C 코팅막은 TiB<sub>2</sub>, TiC와 비정질 탄소(amorphous carbon)로 구성된 것을 확인할 수 있다.

그림 4는 증착된 Ti<sub>0.44</sub>B<sub>0.15</sub>C<sub>0.4</sub>(a)와 Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub>(b) 코팅막의 SADP(Selected Area Diffraction Patterns)

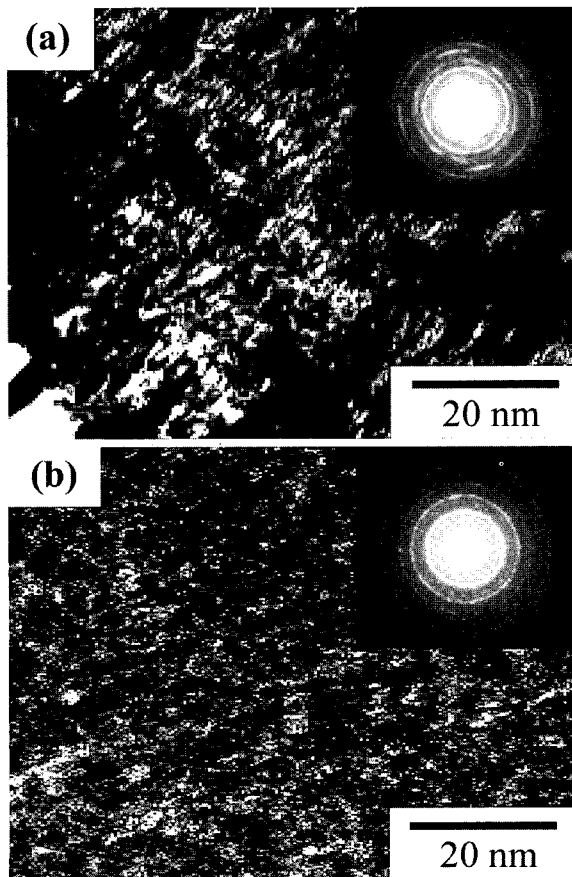


Fig. 4. Selected area diffraction patterns (SADP), and dark-field TEM images for (a) Ti<sub>0.44</sub>B<sub>0.15</sub>C<sub>0.4</sub> coatings and (b) Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub> coatings.

과 Dark-field TEM 이미지를 보여준다. SADP로부터 Ti<sub>0.44</sub>B<sub>0.15</sub>C<sub>0.4</sub> 코팅막의 경우 fcc TiC 결정이 주 결정을 이루고 있으며 Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub> 코팅막은 육방정계 TiB<sub>2</sub>가 주 결정을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 그 이외의 상들은 비정질 혹은 quasi-amorphous로 존재하는 것으로 판단된다. 각각의 시편에서 TiC와 TiB<sub>2</sub>는 이러한 비정질상들에 묻혀 있으며 수십 혹은 수 nm의 결정 크기를 가지고 있다. 특히 Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub> 코팅막의 경우 입자 크기가 약 9 nm 정도로 상대적으로 보론 함량이 적은 Ti<sub>0.44</sub>B<sub>0.15</sub>C<sub>0.4</sub> 코팅막에 비해 매우 작은 결정 크기를 보여준다. TEM 분석 결과로부터 증착된 Ti-B-C 코팅막은 매우 작은 결정립과 비정질 혹은 quasi-amorphous로 이루어진 나노복합체의 미세구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

X-선 회절 패턴, X-선 광전자 분광기, 투과전자현미경 분석을 종합해 보면 PECVD 법으로 증착된 Ti-B-C 코팅막은 B의 함량이 적을 때는 TiC 결정과 quasi-amorphous TiB<sub>2</sub>, 비정질 탄소로 이루어진 나노복합체이며, 상대적으로 많은 B함량에서는 TiB<sub>2</sub> 결정과 quasi-amorphous TiC, 비정질 탄소로 이루어진 나노복합체로 결론 내려진다.

그림 5은 Ti-B-C 코팅막내의 B함량과 가스 분율(R<sub>x</sub>)에 따른 미세경도값을 나타낸 것이다. 본 연구에서 합성된 TiC 코팅막의 미세경도값은 약 23 GPa 이었으며 코팅막 내의 B함량이 증가하면서 미세경도값은 뚜렷한 증가를 보였는데 Ti-B-C 코팅막내에 B함량이 55 at.%(R<sub>x</sub>=78%)까지 증가 하였을 때는 최고값인 38 GPa을 나타냈다. 이러한 2성분계 TiC 코팅막 보다 향상된 Ti-B-C 코팅막의 미세경도값은 TiC 코팅막에 비해 보다 작은 결정립 크기를 가지

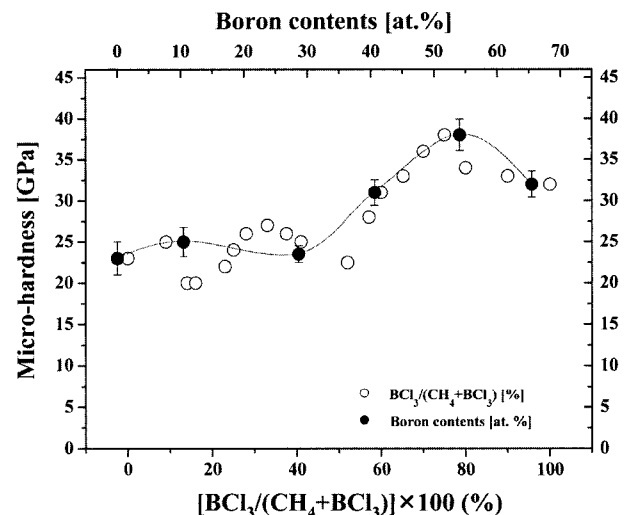


Fig. 5. Microhardness values of the Ti-B-C coatings with various boron contents.

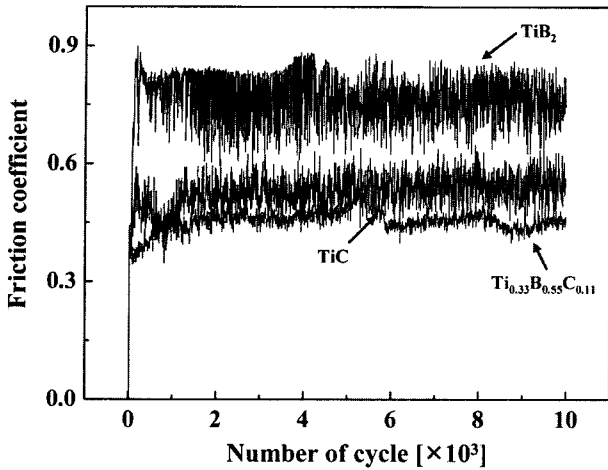


Fig. 6. Friction coefficients of TiC, Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub>, and TiB<sub>2</sub> coatings.

는 미세구조적 변화에서 기인한 것으로 보인다. Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub> 코팅막은 다 배향성의 TiB<sub>2</sub>의 결정립들이 미세구조적 유연성을 가지는 quasi-amorphous TiC와 비정질 탄소에 의해 강한 결합에너지(cohesive energy)를 가지게 되며 또한 결정질 TiB<sub>2</sub> 사이로 quasi-amorphous TiC와 비정질 탄소의 침투에 의한 결정립 크기의 미세화에 따른 Hall-Petch relation 등으로 인해 생기는 결정입계 강화로 향상된 미세경도값을 보이게 된다<sup>16,17</sup>.

그림 6은 상대재로 사용된 steel ball에 대한 TiC, Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub>, TiB<sub>2</sub> 코팅막의 평균마찰계수를 나타낸다. Ti<sub>0.33</sub>B<sub>0.55</sub>C<sub>0.11</sub> 코팅막은 2성분계 코팅막인 TiC(0.5), TiB<sub>2</sub>(0.75)에 비하여 낮은 평균마찰계수값(0.45)을 보여 준다. 이는 XPS 결과에서 확인된 비정질 탄소의 존재로 설명 되는데 비정질 탄소는 코팅막 표면과 steel ball 사이의 직접적인 마찰을 줄여주는 고체 윤활막(solid lubricant) 역할을 하는 것으로 보고 되고 있다<sup>18</sup>.

3.1 증착 온도의 영향

그림 7는 가스 분율(R<sub>x</sub>)을 78%(B함량 55 at.%)로 고정한 상태에서 증착 온도에 따른 Ti-B-C 코팅막의 X선 회절 패턴을 보여준다. 최초 370°C에서의 Ti-B-C 코팅막은 특별한 결정성상을 보여주지 못하고 비정질에 가까운 회절 패턴을 보여 주고 있다. 이는 낮은 증착 온도로 인해 반응가스에 충분한 에너지가 공급되지 못해 반응가스의 분해가 제대로 이루어지지 못하고 따라서 결정으로 성장하지 못한 것으로 보여진다. 증착 온도가 370°C 이상으로 증가함에 따라 Ti-B-C 코팅막은 TiB<sub>2</sub>의 (100), (101), (111), (200) 방향으로 결정성이 뚜렷하게 증가 하였으며 670°C에서는 다른 증착 온도에 비해 매우

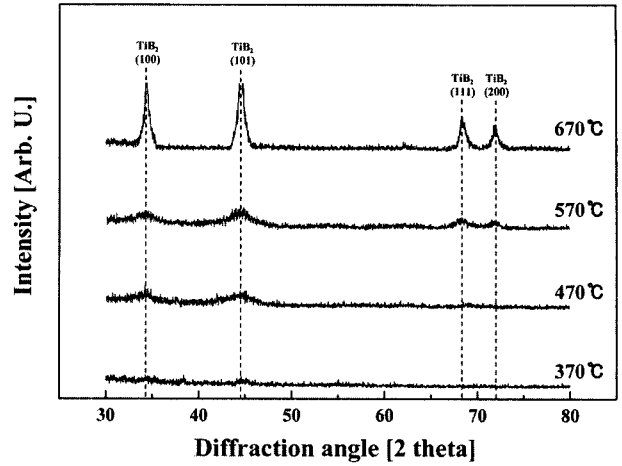


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Ti-B-C coatings deposited at various deposition temperatures.

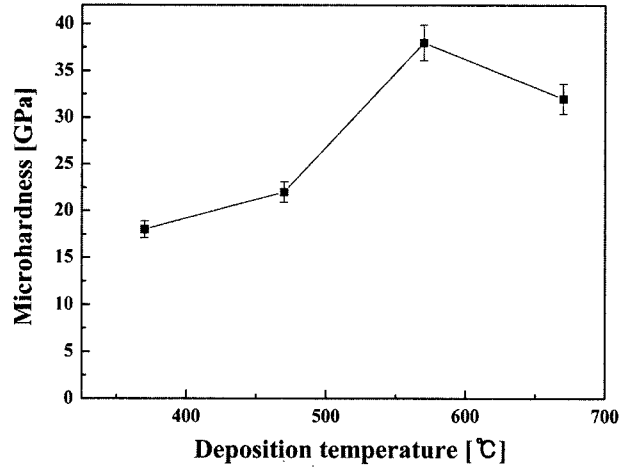


Fig. 8. Microhardness values of the Ti-B-C coatings deposited various deposition temperatures.

작은 반각폭을 보여 준다. 따라서 본 실험에서의 증착 온도는 반응가스의 분해에 필요한 에너지 공급 원으로서 코팅막내의 결정성에 기여 하며 높은 증착 온도에서는 결정성은 좋으나 상대적으로 조대한 결정립의 원인으로 보여진다.

그림 8은 Ti-B-C 코팅막의 증착 온도에 따른 미세경도값을 나타낸다. 370°C에서 증착된 Ti-B-C 코팅막의 미세경도는 18 GPa로써 이는 570°C에서 증착된 2성분계 코팅막인 TiC보다 낮은 수치이다. 증착온도가 증가함에 따라 미세경도값은 상당히 증가 하였는데 570°C에서 최고값인 38 GPa를 얻을 수 있었다. 하지만 그 이상의 증착 온도(670°C)에서는 오히려 미세경도값이 감소 하였다. 증착 온도에 따른 미세경도값의 변화는 증착된 코팅막내의 결정성과 결정립 크기에 기인한 것으로 앞에서 언급하였던 XRD 결과(그림 7)에서 확인 하였듯이 저온에서 증착된 코팅막은 반응가스로의 에너지 공급부족으로

로 인해 결정성이 좋지 않고 고온에서 증착된 경우에는 결정립 크기가 조대하기 때문에 오히려 미세 경도의 감소를 가져오게 된다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 PECVD법을 통하여  $TiCl_4$ ,  $BCl_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , Ar 등의 반응가스를 이용하여 WC-Co와 실리콘 기판에 Ti-B-C 코팅막을 증착하였다. XRD, XPS, TEM 의 분석결과를 통하여 증착된 Ti-B-C 코팅막은 B함량이 적을 때는 TiC 결정립과 quasi-amorphous  $TiB_2$ 와 비정질 탄소으로 이루어진 나노 복합체였으며 반대로 B함량이 상대적으로 많을 때는  $TiB_2$  결정립과 quasi-amorphous TiC와 비정질 탄소를 이루어진 나노복합체 코팅막으로 확인 되었다. B함량이 55 at.%일 때 본 연구의 최고 경도값인 38 GPa를 얻을 수 있었으며 이는 2성분계 코팅막인 TiC에 비하여 상당히 향상된 수치이다. 또한 평균마찰계수도 TiC,  $TiB_2$  코팅막에 비하여 낮은 값(0.45)을 얻을 수 있었다. 증착온도는 Ti-B-C 코팅막의 결정성과 결정립 크기에 많은 영향을 주었는데 고온에서 합성된 Ti-B-C 코팅막의 경우 결정성은 좋았으나 결정립의 조대화로 인해 미세경도값이 오히려 감소하는 경향을 보였다.

### 후 기

본 연구는 과학기술부(과제번호: M60302000030-03A0100-10800)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. H. Watanabe, Y. Sato, C. Nie, A. Ando, S. Ohtani, N. Iwamoto, Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 452-455.
2. Q. G. Zhou, X. D. Bai, X. Y. Xue, X. W. Chen, J. Xu, D. R. Wang, Surf. Coat. Technol., 191 (2005)

- 212-215.
3. D.-S. Han, P. K. Song, K.-M. Cho, Y. H. Park, K. H. Kim; Surf. Coat. Technol., 188-189 (2004) 446-451.
4. J. Vetter, E. Lugscheider, S. S. Guerreiro, Surf. Coat. Technol., 98 (1998) 1233-1239.
5. J. H. Park, W. S. Chung, Y.-R. Cho, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., 188-189 (2004) 425-430.
6. M. J. Son, S. S. Kang, E. A. Lee, K. H. Kim, J. Mater. Process. Technol., 130-131 (2002) 145.
7. R. Kullmer, C. Lugmair, A. Figueras, J. Bassas, M. Stoiber, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol., 174-175 (2003) 1229-1233.
8. T. P. Mollart, M. Baker, J. Haupt, A. Steiner, P. Hammer, W. Gissler, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995) 491-496.
9. S. Vepřek, S. Reiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64-71.
10. I.-W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C. G. Park, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 443-448.
11. J. B. Choi, K. Cho, M.-H. Lee, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 365-370.
12. P. Karvankova, M. G. J. Vepret-Heijman, O. Zindulka, A. Bergmaier, S. Vepřek, Surf. Coat. Technol., 163-164 (2003) 149-156.
13. C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P. N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlček, Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 405-411.
14. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc, Minnesota, (1995) 216-240.
15. Y. H. Lu, Z. F. Zhou, P. Sit, Y. G. Shen, K. Y. Li, H. Chen, Surf. Coat. Technol., 187 (2004) 98-105.
16. S. Vepřek, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 17 (1999) 2401.
17. A. Lasalmonie, J. L. Strudel, J. Mater. Sci. 21 (1986) 1837.
18. J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, Surf. Coat. Technol., 188-189 (2004) 519-524.