

TFT(Two-Facing-Targets) 스퍼터장치에 의해 증착된 (TiAl)N 박막의 상변태에 관한 연구

韓昌錫[†]

호서대학교 산학협력육성사업단

A Study on the Phase Transformations of (TiAl)N Films Deposited by TFT Sputtering System

Chang-Suk HAN[†]

Fostering Project Corps of Industrial-Academic Cooperation, Hoseo University
San 21-1 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, KOREA

Abstract Titanium aluminium nitride ((TiAl)N) film is anticipated as an advanced coating film with wear resistance used for drills, bites etc. and with corrosion resistance at a high temperature. In this study, (TiAl)N thin films were deposited both at room temperature and at elevated substrate temperatures of 573 to 773 K by using a two-facing-targets type DC sputtering system in a mixture Ar and N₂ gases. Atomic compositions of the binary Ti-Al alloy target is Al-rich (25Ti-75Al (atm%)). Process parameters such as precursor volume %, substrate temperature and Ar/N₂ gas ratio were optimized. The crystallization processes and phase transformations of (TiAl)N thin films were investigated by X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy. The microhardness of (TiAl)N thin films were measured by a dynamic hardness tester. The films obtained with Ar/N₂ gas ratio of 1 : 3 and at 673 K substrate temperature showed the highest microhardness of H_v 810. The crystallized and phase transformations of (TiAl)N thin films were Ti₂AlN + AlN → TiN + AlN for Ar/N₂ gas ratio of 1 : 3, Ti₂AlN + AlN → TiN+AlN → Ti₂AlN + TiN+AlN for Ar/N₂ gas ratio of 1 : 1 and TiN + AlN → Ti₂AlN + TiN + AlN → Ti₂AlN + AlN → Ti₂AlN + TiN + AlN for Ar/N₂ gas ratio of 3 : 1. The above results are discussed in terms of crystallized phases and microhardness.

(Received August 11, 2005; accepted September 27, 2005)

Key words: (TiAl)N film, Two-facing-targets type DC sputtering system, Phase transformations.

1. 서 론

최근, 각종 공구용 재료나 각종 기계 및 자동차 부품 재료 등의 내마모성이나 내부식성 등을 향상시키려는 목적으로 표면에 화합물 피막을 형성시켜 기존 습식 도금제의 대체와 더불어 환경오염의 최소화를 위하여 우수한 기계적, 열적, 화학적 성질을 지닌 새로운 경질 코팅재료의 개발이 활발히 진행되고 있다 [1-3].

현재까지 내마모성 및 내부식성을 향상시키고자 TiN 박막이 널리 사용되었으나, TiN[4]의 경우, 산화시작온도인 약 500°C 이상의 온도에서는 급격한 산화로 인하여 그 기능성이 저하하고, 가공속도 및

내열재료로서의 한계를 지니고 있기 때문에 이러한 단점을 극복하기 위하여 여러 연구자들이(TiAl)N[5-10], (TiZr)N[8][11], (TiCr)N[12], (TiAlB)N[13] 등의 여러 가지 3원계 화합물 박막에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 이 중에서 고온에서도 고경도 및 내산화성이 우수한(TiAl)N 박막이나(TiC)N계 다층박막 등 새로운 코팅이 활발히 개발되어 실용되고 있다[14-15]. (TiAl)N 박막은 TiN의 Ti 격자자리 일부를 Al원자가 치환하여(TiAl)N을 형성하여, 여러 가지 기계적 특성이 우수하며, 온도증가에 따른 산화에 의해 질량증가가 시작되는 온도가 TiN에 비해 약 200°C 정도 높으며, 산화시 표면에 발생하는 Al₂O₃가 더 이상 산화되는 것을 억제하여 산화층의

[†]E-mail : hancs@office.hoseo.ac.kr

깊이가 TiN의 1/20 정도로 고온산화성이 매우 우수한 것으로 보고 되고 있다[16-17].

그러나, (TiAl)N 박막에 대한 기계적 성질에 관한 연구[18-20]는 활발히 이루어지고 있지만, 열처리 및 가스분압비에 의한 상변태 과정에 대한 연구는 체계적으로 이루어지지 않은 실정이며, 열처리 및 가스분압비에 의한 상변태 과정을 명백히 해야 할 필요가 있다.

따라서, 본 연구는 고온구조재료로서의 특성을 가지고 있는 2원계 Ti-Al 금속간화합물의 Al-rich인 25Ti-75Al(atm%)이하 atm% 생략)의 합금화 타겟과 Two-Facing- Targets(TFT) 스퍼터장치[21]를 사용하여 실온과 기판가열 및 가스분압비에 의해 증착한 (TiAl)N 합금박막의 형성 및 상변태 과정을 조사하여 상제어에 의한 코팅재료로서의 (TiAl)N 박막특성을 X선 회절장치, 전계방출주사전자현미경 및 DHT미소경도기를 이용하여 명백히 하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 장치는 TFT 스퍼터 장치[21]이다. Fig. 1에 장치의 개략도를 나타내었다. TFT 스퍼터 장치는 일반적인 스퍼터 장치의 타겟과 기판의 배치가 다르다. 일반적인 스퍼터 장치는 기판과 타겟이 서로 마주보게 배치되어 있지만, Fig. 1에 나타난 것과 같이 이 장치는 2개의 타겟이 한쌍으로 서로 마주보게 배치되어 있다. 이 장치의 특징은 다음과 같다. 1) 타겟의 뒷면에 영구자석을 장착하여 타겟에 수직하게 자장을 인가할 수 있다. 2) 인가자장이 타겟에 수직하기 때문에 자성체 타겟을 사용하는 경우에도 고속스퍼터링이 가능하다. 3) 기판이 플라즈마 영역의 외부에 위치하기 때문에 높은 에너지를 갖는 γ 전자나 산소의 (-)이온에 의한 박막표면의 충격이 거의 없는 증착이 가능하다. 4) 저온스퍼터가 가능하다.

타겟 재료로서는 직경 100 mm, 두께 3 mm의 Al-rich인 25Ti-75Al 합금화 타겟(순도 99.9%)이며, 기판은 코닝글래스를 사용하였다. 기판의 청정도를 높이기 위하여 에탄올 및 아세톤에 각각 30분씩 초음파 세척을 하였다. Table 1에 본 실험의 증착조건

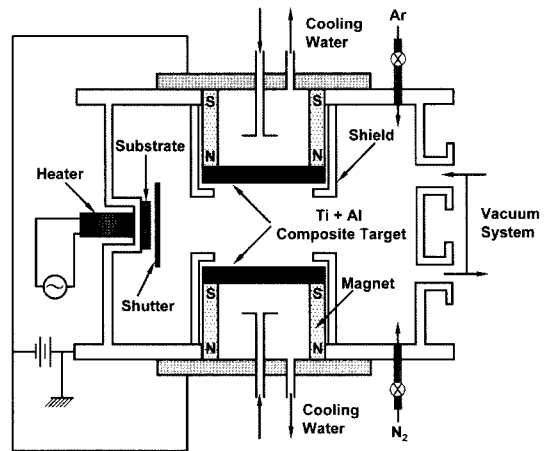


Fig. 1. Schematic drawing of a Two-Facing-Target-Type DC sputtering apparatus.

Table 1. Conditions for TFT DC sputtering system

Composite Target	25 atm% Ti + 75 atm % Al (Purity 99.9%)
Substrate	Corning glass
Substrate Temperature	R.T. & 573 - 773 K / 100 K
Target Voltage	D.C. 700 V
Sputtering Current	120 mA
Initial Pressure	Lower than 8.0×10^{-5} Pa
Gas ratio	Ar/N ₂ = 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1
Total gas Pressure	0.2 Pa

을 나타내었다. 스퍼터링 시 반응가스로는 고순도 Ar가스(순도 99.9999%)를 사용하였으며, Ar가스와 N가스의 분압을 1:3, 1:1 및 3:1의 비로 하여 증착하였다. 증착온도는 실온 및 기판홀더에 장착한 히터를 가열하여 기판을 573~773 K까지 100 K 간격으로 승온시켜 성막 하였으며, 기판가열 및 가스분압비에 의한 결정화 및 상변태 과정을 조사하였다. 증착된 박막의 결정구조해석은 XRD(X-Ray Diffraction, JEOL, JDX-35HS), 미세조직관찰에는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-890S)을 사용하여 관찰하였다. 실온 및 기판가열에 의해 증착된 시료의 미소경도변화를 DHT미소경도기(Dynamic Ultra Hardness Tester; Shimadzu, DUH-201)를 이용하여 측정하였으며, 압입자는 Berkovich라는 모서리 각도가 115°인 삼각추 압입자를 사용하였다. 경도측정 시 증착된

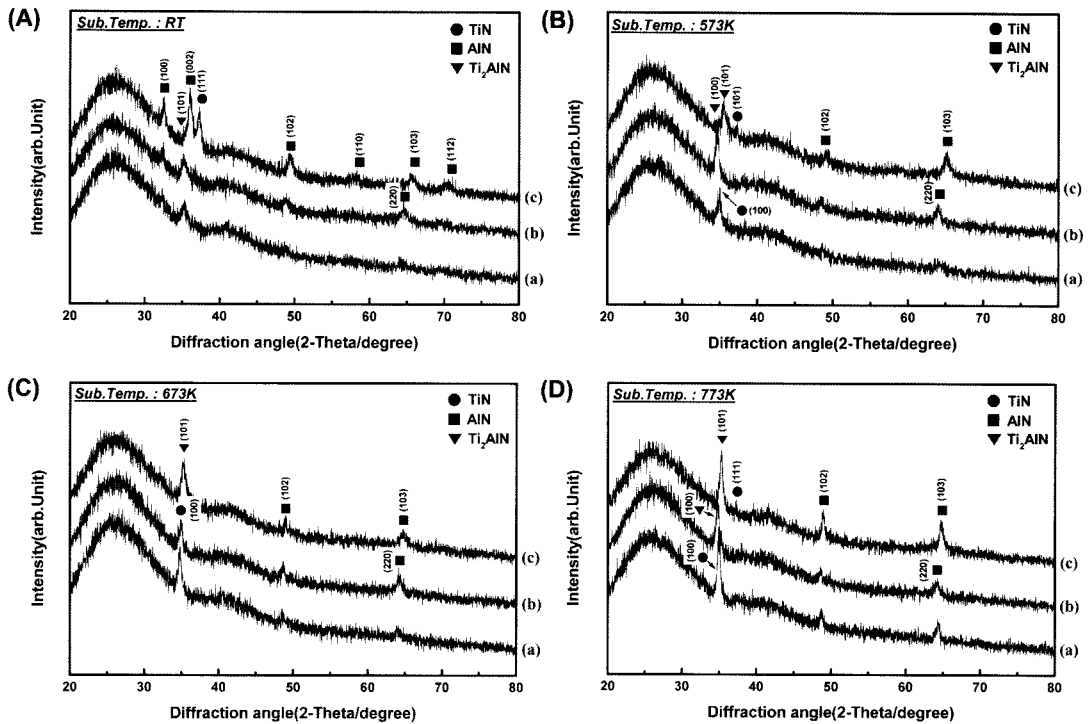


Fig. 2. XRD profiles of 25Ti75Al-N films deposited at (A) room temperature, (B) 573K substrate temperature, (C) 673K substrate temperature and (D) 773K substrate temperature ; (a) $Ar/N_2 = 1:3$, (b) $Ar/N_2 = 1:1$ and (c) $Ar/N_2 = 3:1$, respectively.

막의 두께와 압흔 깊이의 비[22]를 고려하여 시험하중 0.1 mN, 부하속도 0.1422(mN/sec), 유지시간 5 sec의 조건으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 (TiAl)N 합금박막의 상분석

3.1.1 기판온도에 따른 상변태

Fig. 2에 25Ti-75Al 합금화 타겟을 사용하여 실온 및 기판온도 573 K, 673 K 및 773 K에서 코닝글래스 기판상에 증착한 (TiAl)N 박막의 as-depo. 상태의 가스분압비(Ar/N_2)에 따른 시료의 X선 회절분석결과를 나타내었다. 실온에서 증착한 (TiAl)N 박막의 가스분압비 $Ar/N_2 = 1:3$ 및 $1:1$ (Fig. 2(A)의 (a), (b))의 경우는 Ti_2AlN 상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있으며, 가스분압비 $Ar/N_2 = 3:1$ (Fig. 2(A)의 (c))의 경우는 Ti_2AlN 상은 사라지고, TiN상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있다.

기판온도 573 K에서 증착한 시료의 가스분압비

$Ar/N_2 = 1:3$ (Fig. 2(B)의 (a))의 경우는 TiN상과 AlN상이 형성되며, 가스분압비 $Ar/N_2 = 1:1$ (Fig. 2(B)의 (b))의 경우는 Ti_2AlN 상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있으며, 가스분압비 $Ar/N_2 = 3:1$ (Fig. 2(B)의 (c))의 경우는 Ti_2AlN 상, TiN상 및 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있다.

그리고, 기판온도 673 K에서 증착한 시료는, 기판온도 573 K에서 증착한 시료와 마찬가지로 가스분압비 $Ar/N_2 = 1:3$ 및 $1:1$ (Fig. 2(C)의 (a), (b))의 경우는 TiN상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있으며, 가스분압비 $Ar/N_2 = 3:1$ (Fig. 2(C)의 (c))의 경우는 TiN상은 사라지고, Ti_2AlN 상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있다.

또한, 기판온도 773 K에서 증착한 시료는, 기판온도 573 K 및 673 K에서 증착한 시료와 같이 가스분압비 $Ar/N_2 = 1:3$ (Fig. 2(D)의 (a))의 경우는 TiN상과 AlN상이 형성되며, 가스분압비 $Ar/N_2 = 1:1$ 및 $3:1$ (Fig. 2(D)의 (b), (c))의 경우는 Ti_2AlN 상, TiN상 및 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있다.

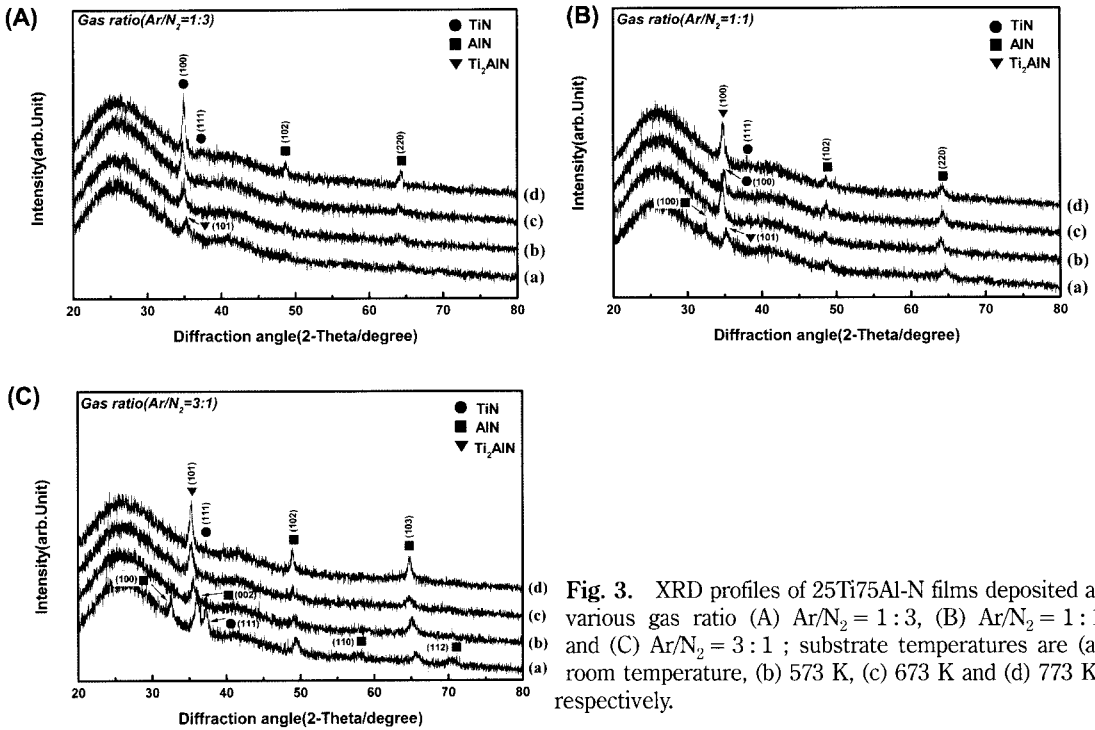


Fig. 3. XRD profiles of 25Ti75Al-N films deposited at various gas ratio (A) Ar/N₂ = 1 : 3, (B) Ar/N₂ = 1 : 1 and (C) Ar/N₂ = 3 : 1 ; substrate temperatures are (a) room temperature, (b) 573 K, (c) 673 K and (d) 773 K, respectively.

여기에서 주목하여야 할 것은, Al-rich인 25Ti-75Al 합금화 타겟을 사용하여 실온 및 기판가열에 의하여 증착한 (TiAl)N 박막에서 Ti₂AlN상과 같은 Ti-rich인 상의 출현은 기대할 수 없다. 이와 같이, 타겟의 조성 및 증착온도를 고려해 볼 때 기대할 수 없는 상의 출현은 스퍼터와 같은 진공증착법을 이용하여 성막 하였기 때문이라고 생각한다. 스퍼터와 같은 진공증착법은 운동량변화에 의한 비열평형증발 및 비열평형응축에 의하여 박막이 형성되기 때문에 상태도에는 존재하지 않는 물질 또는 열평형상태에서는 고온·고압상태에서 밖에 형성되지 않는 물질의 상이 형성될 수 있는 가능성을 가지고 있기 때문에, 예측할 수 없는 상이 결정화되었다고 생각된다.

Hexagonal 구조를 갖는 Ti₂AlN상은 H-phase라고 불리우며, Jeitschko et al.[23]에 의하여 격자정수가 a = 0.29912, c = 1.3621 nm 이라고 보고 되었다.

3.1.2 가스분압비에 따른 상변태

Fig. 3에 가스분압비별로 각각의 기판온도에 따른 (TiAl)N 박막의 X선 회절분석결과를 나타내었다.

가스분압비 Ar/N₂ = 1 : 3의 분위기에서 증착한

(TiAl)N 박막의 실온증착(Fig. 3(A)의 (a))의 경우는, Ti₂AlN상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있으며, 기판을 가열(573 K~773 K)한 경우(Fig. 3(A)의 (b), (c), (d))에는 TiN상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있다.

그리고, 가스분압비 Ar/N₂ = 1 : 1의 분위기에서의 실온증착 및 기판온도 573 K(Fig. 3(B)의 (a), (b))의 경우에는, Ar/N₂ = 1 : 3 분위기의 실온증착과 같이 Ti₂AlN상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있으며, 기판온도 673 K(Fig. 3(B)의 (c))의 경우는 TiN상과 AlN상이 형성되며, 기판온도 773 K(Fig. 3(B)의 (d))의 경우에는 Ti₂AlN상, TiN상 및 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있다.

또한, 가스분압비 Ar/N₂ = 3 : 1의 실온증착(Fig. 3(C)의 (a))의 경우는 TiN상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있으며, 기판온도 573 K(Fig. 3(C)의 (b))의 경우에는 Ti₂AlN상, TiN상 및 AlN상이 형성되고, 기판온도 673 K(Fig. 3(C)의 (c))의 경우에는 Ti₂AlN상과 AlN상이 형성되는 것을 알 수 있으며, 기판온도 773 K(Fig. 3(C)의 (d))의 경우는, 기판온도 573 K과 동일한 Ti₂AlN상, TiN상 및 AlN상이

Table 2. Phase transformation of 25Ti75Al-N films as a function of deposition substrate temperatures and gas ratio

Gas ratio (Ar / N ₂)	Deposition Substrate Temperature			
	R. T.	573 K	673 K	773 K
1 : 3	Ti ₂ AlN + AlN	TiN + AlN	TiN + AlN	TiN + AlN
1 : 1	Ti ₂ AlN + AlN	Ti ₂ AlN + AlN	TiN + AlN	Ti ₂ AlN + TiN + AlN
3 : 1	TiN + AlN	Ti ₂ AlN + TiN + AlN	Ti ₂ AlN + AlN	Ti ₂ AlN + TiN + AlN

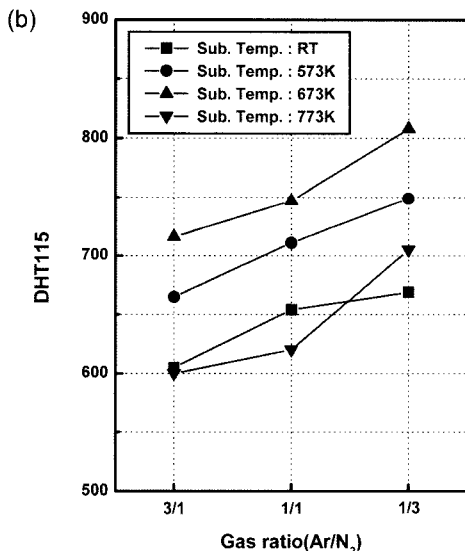
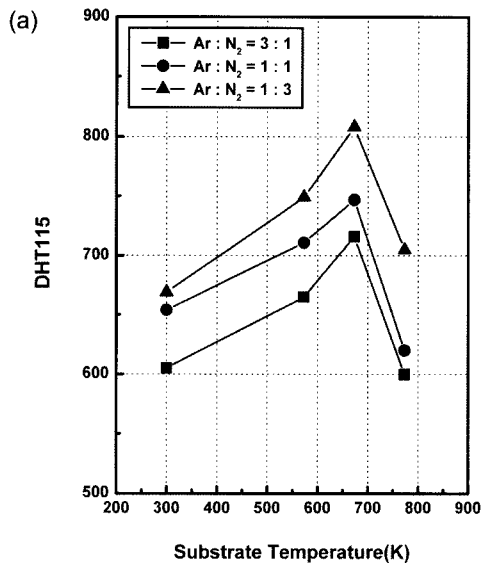


Fig. 4. Dynamic hardness changes of 25Ti75Al-N films as a function of deposition (a) temperatures, (b) gas ratios.

형성되는 것을 알 수 있다.

Table 2에 본 실험에 사용한 (TiAl)N 박막의 증

착온도 및 가스분압비에 의한 결정상의 변화를 나타내었다.

3.2 미소경도

일반적인 금속재료의 미소경도측정에는 하중을 부가하여 제거한 후 압흔의 대각선길이를 측정하여 경도값을 구하는 방식의 비커스경도계 및 누프경도계 등이 이용되지만, 본 실험에서는 다이내믹 초미소경도계를 사용하여 측정하였다. 다이내믹 초미소경도계는 압입자가 시료에 침입한 깊이[22]를 측정하여 경도값을 구하는 방식이다. 다이내믹 초미소경도값 $DHT115 = (\alpha \times P_{max}) / h_{max}^2$ 으로 구해진다. 여기에서, $\alpha = 3.8584$ (압입자의 형상에 의한 정수), P_{max}/mN 은 최대하중, $h_{max}/\mu m$ 은 압흔깊이이다.

Fig. 4(a) 및 (b)에 Al-rich인 25Ti-75Al 합금화 타겟을 이용하여 제작한 (TiAl)N 박막의 증착온도에 따른 가스분압비별 미소경도변화를 나타내었다. 실온에서부터 기관가열에 의해 증착온도가 상승함에 따라 가스분압에 관계없이 미소경도값이 증가하지만, 기관온도가 773 K에서는 경도값이 저하하는 것을 알 수 있다. 이것은 실온 및 증착온도에 따라 결정화 된 결정상 및 결정상의 비율에 의하여 미소경도값이 상승하였다고 생각되며, 773 K에서 미소경도값의 저하는 Fig. 5와 같이 과도한 증착온도에 의한 결정입자의 조대화 때문이다.

또한, 질소분압의 증가에 따라 미소경도값이 증가하는 것을 알 수 있다.

3.3 표면형상 및 미세조직

스퍼터링 방식에 의해 기관상에 증착된 박막의 성장 및 표면형상은 기관표면에서의 핵형성과 원자의 확산에 의해 지배되며, 또 에너지에 의해 운반된 입자(원자 혹은 분자)가 응축할 때의 온도 및 입자친이 가지고 있는 에너지는 박막구조 및 표면형상과

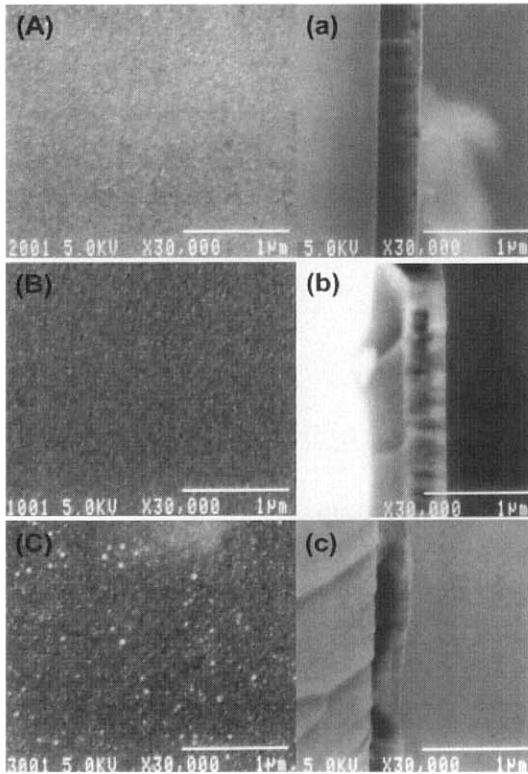


Fig. 5. FE-SEM photographs of surface morphology and cross-section of 25Ti75Al-N thin films ($Ar/N_2=1:3$) ; (A) $T = R.T.$ (B) $T = 673 K$ (C) $T = 773 K$, (a), (b) and (c) are their corresponding cross-sectional images.

밀접한 관계가 있으며, 박막자체의 성질은 박막의 미세조직에 관계하며, 미세조직은 성막법과 성막조건에 관계하므로 미세조직을 해명하는 것은 성막과정 및 박막특성의 이해에 아주 중요한 의미를 가지고 있다.

Fig. 5에 25Ti-75Al 합금화 타겟을 이용하여 가스 분압비 $Ar/N_2 = 1:3$ 의 분위기에서 증착한(TiAl)N 박막의 실온 및 기판온도 673 K 및 773 K에서 증착한 박막의 as-depo.상태인 각각의 시편을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 표면 및 단면형상을 나타내었다. Fig. 5(A)에 나타난 실온에서 증착한 박막의 경우는 표면상의 콘트라스트가 일정하며 Ti 및 Al의 점모양 형상이 보이지 않고 기복이 없는 평탄한 연속막의 표면을 나타내고 있는 것을 알 수 있으며, 기판온도 673 K에서 증착한 시편의 표면형상은 미세한 결정립이 시편전체에 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다(Fig. 5(B)). 또한, 기판온도 773 K에서 증착한 시편의 표면형상은, 기판온도 673 K

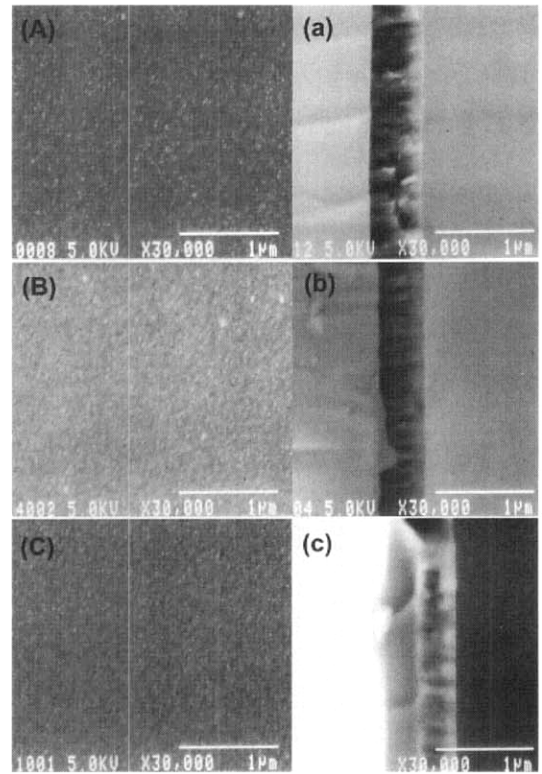


Fig. 6. FE-SEM photographs of surface morphology and cross-section of 25Ti75Al-N thin films ($T = 673 K$) ; (A) $Ar/N_2 = 3:1$ (B) $Ar/N_2 = 1:1$ (C) $Ar/N_2 = 1:3$, (a), (b) and (c) are their corresponding cross-sectional images.

에서 증착한 박막의 경우보다 더욱 조대한 결정립이 분포되어 있는 것(Fig. 5(C))을 알 수 있다.

Fig. 6에 최고 경도값을 나타내는 기판온도 673 K에서 증착한(TiAl)N 박막의 가스분압비에 대한 각각의 시편을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 표면 및 단면형상을 나타내었다. 각각의 가스분압비를 가지는 시료의 표면형상은 미세한 결정립이 시편전체에 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다(Fig. 6(A), (B), (C)). 표면형상은 가스분압비에 의해 구별하기 어렵거나 상기한 XRD 결과로부터 TiN상 및 AlN상이 결정화된 가스분압비 $Ar/N_2 = 1:3$ (Fig. 6(C)) 및 $1:1$ (Fig. 6(B))의 경우는 높은 경도값을 나타내지만, Ti2Al상이 존재하는 가스분압비 $Ar/N_2=3:1$ (Fig. 6(A))의 경우는 가장 낮은 경도값을 나타내는 것을 알 수 있다.

이와 같이, 박막의 표면형상의 변화는 기판온도가 증가함으로서 증착되는 원자들의 이동도가 증가하였

기 때문이라고 생각된다. 따라서, 상기한 미소경도값의 변화도 박막의 표면 형상에 밀접하게 관계한다. 본 실험에서도 기판온도에 따른 박막표면형상의 변화 및 결정상에 의하여 미소경도값이 증감하는 결과를 나타내었다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는, 2원계 Ti-Al 금속간화합물의 Al-rich인 25Ti-75Al 합금화 타겟 및 Two-Facing-Targets 스퍼터 장치를 이용하여 실온과 기판가열 및 가스분압비에 의해 증착한(TiAl)N 박막의 형성 및 상변태 과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판가열 및 가스분압비에 의한 상변화는 이하와 같다.

- $Ar/N_2 = 1:3$; $Ti_2AlN + AlN \rightarrow TiN + AlN$
- $Ar/N_2 = 1:1$; $Ti_2AlN + AlN \rightarrow TiN + AlN \rightarrow Ti_2AlN + TiN + AlN$
- $Ar/N_2 = 3:1$; $TiN + AlN \rightarrow Ti_2AlN + TiN + AlN \rightarrow Ti_2AlN + AlN \rightarrow Ti_2AlN + TiN + AlN$

2. 기판가열에 의해 증착한(TiAl)N 박막의 미소경도값은 가스분압비에 관계없이 기판온도의 상승과 함께 증가한다.

3. (TiAl)N 박막의 미소경도값은 가스분압비 $Ar/N_2 = 3:1 < 1:1 < 1:3$ 의 순으로 높은 값을 나타내었다.

참고문헌

1. Frank, H. W. Loffler : Surface Coatings Tech., **68-69** (1994) 729.
2. Chi-T. Huang, Jeng-G. Duh : Surface Coatings Tech., **71** (1995) 259.
3. W. D. Munz, T. Hurkmans, G. Keiren and T. Trinh : J. Vac. Sci. Tech., **A11(5)** (1993) 2583.
4. O. Knotek, W. D. Munz and T. Leyendecker : J. Vac. Sci. Tech., **A5** (1987) 2173.
5. H. G. Prengel, A. T. Santhanam, R. M. Penich, P. C. Jindal and K. H. Wendt : Surface Coatings Tech., **94-95** (1997) 597.
6. A. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen and G. Kimmel : Surface Coatings Tech., **114** (1999) 269.
7. G. B. Marchwicka, L. K. Stepniewska and W. Posadowski : Thin Solid Films, **82** (1981) 313.
8. O. Knotek, W. Bosch and T. Leyendecker : J. Vac. Sci. Tech., **A4** (1986) 2695.
9. W. D. Munz : J. Vac. Sci. Tech., **A4** (1986) 2717.
10. H. A. Jehn, S. Hofmann, V. E. Ruckbom and W. D. Munz : J. Vac. Sci. Tech., **A4** (1986) 2701.
11. L. A. Donahue, J. Cawley and J. S. Brooks : Surface Coatings Tech., **72** (1995) 128.
12. H. A. Jehn, F. Thiergarten, H. Ebersbach and D. Fabian : Surface Coatings Tech., **50** (1994) 45.
13. C. Rebholz, A. Leyland and A. Matthews : Thin Solid Films, **343-344** (1999) 242.
14. Sang-H. Lee, Hoo-J. Ryoo and Jung-J. Lee : J. Vac. Sci. Tech., **A12(4)** (1994) 1602.
15. D. E. Mencer, Jr., T. R. Hess and T. Mebrahtu : J. Vac. Sci. Tech., **A9(3)** (1990) 1610.
16. L. Stals, K.-T. Rie, D. C. Schram and G. K. Wolf : Proc. of the 4th International Conf. on Plasma Surface Eng., Garmisch Partenkirchen, September, (1995)
17. R. Komanduri : Int. J. Refrat. Met. Hard Mater., **8** (1989) 125.
18. Joo-S. Yoon, Hyung-J. Kim, Jeon-G. Han and Keon Song : J. Kor. Inst. Met. & Mater. **34**, 2 (1996) 192.
19. Joo-S. Yoon, Jeon-G. Han and Jun-H. Hahn : J. Kor. Inst. Met. & Mater. **38**, 3 (2000) 495.
20. C. H. Baeg, Y. G. Park and M. Y. Wey : J. Kor. Inst. Met. & Mater. **40**, 9 (2002) 984.
21. C. S. Han and O. Nittono ; J. Kor. Inst. Met. & Mater. **39**, 3 (2001) 253.
22. W. C. Oliver and G. M. Pharr : J. Mater. Res., **7**, 6 (1992) 1564.
23. W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky ; Monatsh. Chem. **94** (1963) 1198.