

Growing Behavior of Nanocrystalline TiN Films by Asymmetric Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering

Man-Geun Han and Sung-Yong Chun[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea
(Received July 19, 2011; Revised August 31, 2011; Accepted August 31, 2011)

비대칭 펄스 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 나노결정질 TiN 박막의 성장거동

한만근 · 전성용[†]

목포대학교 신소재공학과

(2011년 7월 19일 접수 ; 2011년 8월 31일 수정 ; 2011년 8월 31일 승인)

ABSTRACT

Nanocrystalline TiN films were deposited on Si(100) substrate using asymmetric pulsed DC reactive magnetron sputtering. We investigated the growing behavior and the structural properties of TiN films with change of duty cycle and pulsed frequency. Grain size of TiN films were decreased from 87.2 nm to 9.8 nm with decrease of duty cycle. The 2θ values for (111) and (200) crystallographic planes of the TiN films were also decreased with decrease of duty cycle. This shift in 2θ could be attributed to compressive stress in the TiN coatings. Thus, the change of plasma parameter has a strong influence not only on the microstructure but also on the residual stresses of TiN films.

Key words : Pulsed sputtering, Asymmetric bipolar, Duty cycle, Pulse frequency

1. 서 론

TiN은 Ti과 N 원자가 강한 이온결합을 한 팔면체의 입방정계 결정구조를 가지고 있다. TiN은 열적·화학적으로 안정하며 높은 내산화성과 내마모율 그리고 낮은 마찰계수를 갖기 때문에 반도체 소자의 확산 베리어층과 금속공구의 내마모 코팅 소재로의 응용에 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻³⁾ 또한 TiN은 순수한 Ti ($40\sim 50\ \Omega\mu\text{-cm}$)보다 낮은 전기저항 ($18\sim 25\ \Omega\mu\text{-cm}$)을 갖기 때문에 차세대 NAS계 연료전지의 전극소재로서 최근 주목 받고 있다.^{4,5)} TiN 코팅막을 제작하기 위한 공정에는 CAD (Cathodic Arc Deposition), EB (Electron Beam)법과 반응성 스퍼터링 등의 다양한 방법이 있다.^{6,7)} 그러나 반도체 및 전지분야에서의 응용을 위해서는 높은 증착율을 가지면서 박막 특성을 우수하게 제어할 수 있는 기술을 필요로 하는데 최근에 이러한 기술로서 펄스 반응성 마그네트론 스퍼터링법이 주목 받고 있다.

반응성 스퍼터링법은 진공챔버 내에 반응성 기체를 유입

하여 스퍼터된 전도성 타겟물질과 반응성 기체의 화합물을 기관 위에 증착시키는 방법이다. 이 방법은 타겟에 가해지는 전원에 따라 DC 반응성 스퍼터링법과 RF 반응성 스퍼터링법으로 나뉘어진다. 그러나 이러한 경우 진공 챔버 내에 유입된 반응성 기체가 타겟 표면과 반응하거나 스퍼터링 과정에서 생성된 화합물이 타겟 표면 위에 증착되어 전도성 타겟 표면 위에 국부적으로 절연막을 형성하게 되는 타겟 포이즈닝 효과 때문에 증착율 감소와 아킹과 같은 불안정한 성장거동을 나타낸다.⁸⁾ 이를 해결하기 위한 여러 가지 방법으로 특히 비대칭 펄스 DC 스퍼터링법이 주목 받고 있다. 비대칭 펄스 DC 스퍼터링법은 반응성 기체의 유입 또는 스퍼터링중에 타겟표면에 형성된 절연막의 절연과 파괴를 막기 위해 타겟에 펄스를 인가할 때 양(+)의 펄스를 첨가하여 음(-)의 펄스에 의해 충전된 절연막의 표면을 방전시켜 아크의 발생을 억제한다. 또한 타겟에 비대칭 펄스를 인가함으로써 타겟 표면에 형성된 절연막이 제거되어 아크 발생을 방지할 수 있는 장점이 있다.⁹⁾

본 실험에 사용된 비대칭 양극성 펄스의 듀티 싸이클을 Fig. 1에 나타내었다. 듀티 싸이클은 양의 펄스 및 음의 펄스 유지시간의 합에 대한 음의 펄스 유지시간의 비로 정의된다. 비대칭 양극성 펄스 DC 반응성 스퍼터링법은 타겟에

[†]Corresponding author : Sung-Yong Chun

E-mail : sychun@mokpo.ac.kr

Tel : +82-61-450-2495 Fax : +82-61-450-2498

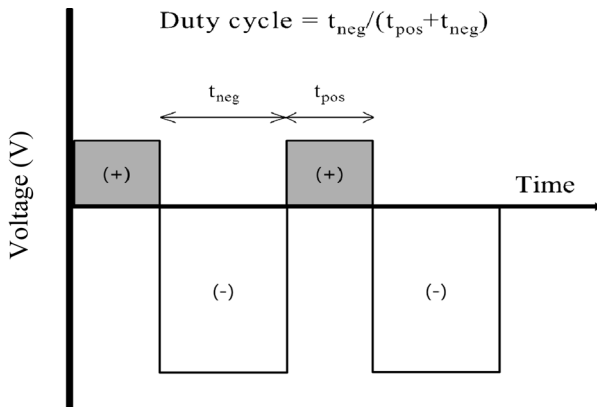


Fig. 1. Schematic representation of duty cycle of asymmetric bipolar.

인가되는 펄스의 형태를 조절함에 의해서 공정 및 증착되는 코팅막의 특성을 조절할 수 있다. 즉 듀티 싸이클과 펄스 주파수를 조절하여 아크가 발생하지 않는 안정한 공정을 이룰 수 있고 그와 동시에 빠른 증착 속도를 갖는 양질의 코팅막을 제조할 수 있는 방법이다. 그러나 현재까지 국내에서는 비대칭 양극성 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 코팅막에 대한 연구는 ZnO과 AlN에 국한되어 있을 뿐이고 이들 논문에서도 펄스 플라즈마 변수가 코팅막의 결정구조에 미치는 영향과 코팅 중 듀티 싸이클과 펄스 주파수 공정변수가 결정립 크기의 미세화나 코팅막의 치밀화에 미치는 영향에 대해 보고된 바 없다.^{10,11)}

본 연구에서는 비대칭 펄스 DC 반응성 스퍼터링법을 이용하여 코팅 중 플라즈마 변수 조절로 최대 약 100 nm 부터 최소 약 10 nm 이하의 평균 결정립크기를 갖는 다양한 평균입경을 갖는 미세구조의 TiN 코팅막의 제작이 가능함을 밝혔다. 또한 코팅 중 듀티 싸이클과 펄스주파수의 변화와 같은 플라즈마 변수가 TiN 코팅막의 우선배향성, 잔류응력과 같은 결정구조학적 거동뿐만 아니라 3차원적 몰폴러지 및 평균 RMS (Root Mean Square) 표면 거칠기와 같은 미세구조적 성장거동에 미치는 결과에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Si(100) 기판을 사용하였고, 기판 표면의

불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸알코올에서 각각 10분간 세척을 실시한 후 건조하였다. 본 실험에서 사용한 코팅장비는 비대칭 펄스 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치로 출발원료로는 직경 3'', 두께 1/4'', 순도 99.995%의 Ti 타겟을 사용하였다. TiN 코팅막의 증착을 위해 초고순도의 N₂와 Ar 가스를 사용하였고 Ar과 N₂ 가스의 분압조절은 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하였다. 증착시 기판과 타겟간 거리는 60 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. TiN 코팅막은 Ar과 N₂를 적절히 혼합한 분위기에서 증착하였다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보분자펌프를 사용하여 약 4.0 × 10⁻⁴ Pa까지 배기시켰으며 진공도의 측정에는 이온게이지와 바라트론게이지를 이용하였다. 증착 전에 타겟과 기판을 세척하기 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다.

코팅막의 물성 비교 및 분석을 위해 종래의 DC 전원과 펄스 DC 전원을 이용하여 TiN 코팅막을 제작하였으며 Table 1에 자세한 비대칭 펄스 플라즈마 성막 조건을 나타내었다. 또한 얻어진 나노결정질 TiN 코팅막의 결정상분석, 집합조직계수, 우선배향성 및 반가폭등의 분석을 위해 PAN analytical사의 X-Ray Diffractometer (XRD)를 사용하였고 3차원적 몰폴러지와 표면 거칠기 측정을 위해 Thermo-Microscope사의 Auto probe Atomic Force Microscopy (AFM)을 이용하였다.

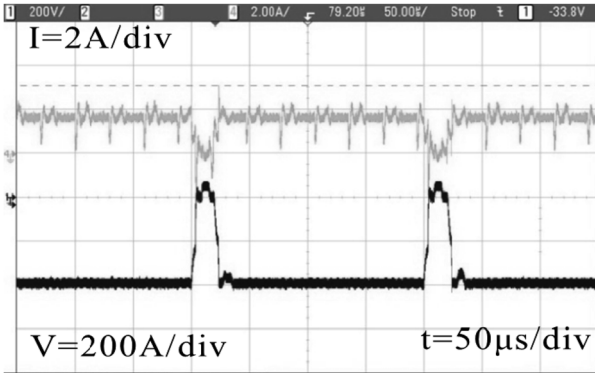
3. 결과 및 고찰

3.1. 비대칭 양극성 펄스의 전류-전압특성

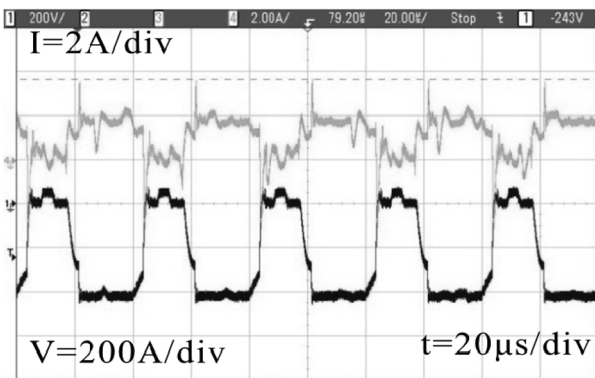
나노결정질 TiN 코팅 중 타겟에 인가되는 비대칭 양극성 펄스의 듀티싸이클을 디지털 스코프를 이용하여 실시간 측정된 전류 및 전압의 시간특성을 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 양극성 펄스 DC 전원발생장치는 대칭형과 비대칭형 펄스 듀티 싸이클의 발생이 모두 가능하다. 대칭형의 경우 펄스 전압은 양극, 음극 모두 동일한 반면, 비대칭형의 경우 양극보다 음극의 펄스 전압이 높다. 또한 펄스의 온-오프 발생시간의 다양한 조절도 가능하다. 본 실험에서는 비대칭 양극성 펄스 타입의 DC 전원발생장치를 이용하였는데 이는 타겟전압이 양극에서 음극으로 다시 음극에서 양극으로 주기적으로 전환되기 때문에 질화물과 산화물과 같은 부도성 화합물의 코팅에도 이상적이기 때문이다.¹²⁾

Table 1. Conditions for Deposition of TiN Coatings by DC and Pulsed DC Sputtering

Condition	1	2	3	4
Target	DC 500W	pulsed DC 500W	pulsed DC 500W	pulsed DC 500W
Pulse frequency	-	5 KHz	25KHz	50 KHz
Duty cycle	-	95%	75%	50%
Substrate bias	DC-100 V	DC-100 V	DC-100 V	DC-100 V



(a)



(b)

Fig. 2. Time behaviors of voltage and current of bipolar pulsed modes at (a) condition 2 and at (b) condition 3.

또한 듀티 싸이클 95%와 펄스 주파수 5 KHz를 인가한 경우 (condition 2), 양의 펄스 인가 시간은 약 20 µs로 음의 펄스 인가 시간 약 180 µs보다 상대적으로 짧은 시간 동안 인가하였는데 이는 실질적인 코팅에 소요되는 시간의 확보와 종래의 DC 스퍼터링법과 같은 음의 펄스 인가만으로 스퍼터링시 발생하는 대표적인 문제점인 아킹과 타겟 포이즈닝의 발생을 억제하기 때문이다.

3.2. 성막율

Fig. 3에 듀티 싸이클과 펄스 주파수 변화에 따른 TiN 코팅막의 성막율을 나타내었다. 본 실험결과에서 흥미로운 점은 듀티 싸이클 및 펄스 주파수와 같은 펄스 플라즈마의 변수와 상관없이 종래의 DC 스퍼터링법보다 비대칭 펄스 DC 스퍼터링법으로 제작한 TiN 코팅막의 성막율이 낮다는 점이다. 예를 들면 종래의 DC 스퍼터링법으로 코팅한 경우 성막율은 1.4 µm/h 이었으나 듀티 싸이클 50%와 펄스 주파수 50 KHz에서 코팅한 경우 TiN 코팅막의 성막율은 0.4 µm/h로 약 28% 감소함을 알 수 있다. 또한 TiN 코팅막의 성막율은 듀티 싸이클과 펄스 주파수와 같은 플라즈마

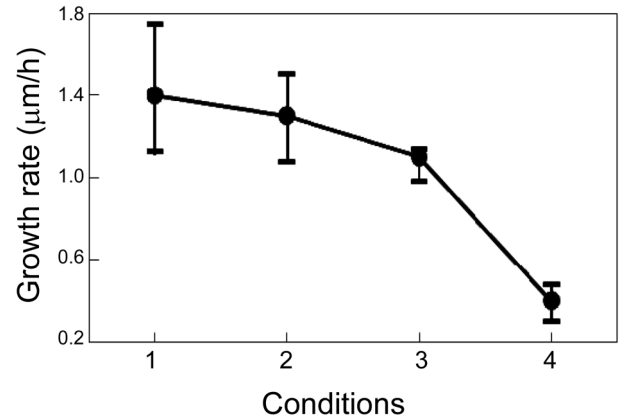


Fig. 3. The growth rates of TiN films deposited by DC and pulsed DC sputtering.

공정변수에 크게 의존함을 알 수 있다.

그 원인으로서는 우선 (1) 듀티 싸이클의 감소에 따른 비대칭 펄스 DC 스퍼터링법의 경우, 종래의 DC 스퍼터링법에 비해 양의 스퍼터 전압인가에 따른 실질적인 음의 스퍼터 인가 시간의 감소와 (2) 양과 음으로 반복되는 스퍼터 전압의 전환시 동반되는 실질적인 시간의 감소를 들 수 있다. 또한 반응성 스퍼터링의 경우 기판과 음극 타겟 표면 사이의 반응성 가스가 존재하기 때문에 (3) 반응 가스와 타겟과의 강한 상호작용으로 타겟 표면에 절연막이 형성되어 이에 따른 스퍼터율 감소가 낮은 성막율에 기인한다고 사료된다. 그밖에 (4) 펄스 주파수의 증가에 의해서도 성막율은 감소할 수 있다. 펄스 주파수 20 KHz에서 제작한 CrN 코팅막의 성막율은 2 KHz에 비해 약 65%까지 감소한다는 연구결과도 보고되고 있다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서 얻어진 성막율의 감소는 듀티 싸이클, 스퍼터율의 감소 및 펄스 주파수 등의 복합적인 영향에 따른 결과라고 사료된다.

3.3. 결정립 크기

Fig. 4에 연속적인 DC 및 비대칭 펄스 스퍼터링법으로 제작한 TiN 코팅막 (111) 면의 X선 회절분석 피크의 반가폭과 결정립 크기변화를 나타냈다. 코팅막의 결정립 크기는 X선 회절분석 피크의 반가폭 크기로도 계산이 가능한데 일반적으로 반가폭 크기가 클수록 결정립 크기는 작아진다. 본 실험에서 결정립 크기는 Scherrer법으로 계산하였고 반가폭이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였다.¹⁴⁾ 그림에서 알 수 있듯이 듀티 싸이클 감소와 펄스 주파수 증가에 따라 TiN 코팅막의 결정립 크기는 87.2 nm부터 9.8 nm까지 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서 TiN 코팅막의 미세구조를 제어하는 기술로서 비대칭 펄스 스퍼터법과 듀티 싸이클 및 펄스 주파수는 매우 중요한 공정변수임을 알 수 있다.

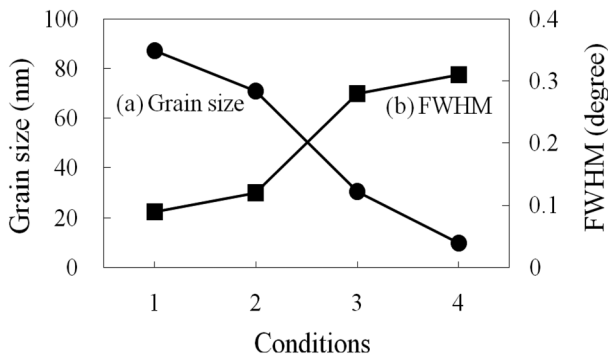


Fig. 4. (a) FWHM of XRD diffraction peak and (b) grain size of TiN films as a function of deposition parameters.

이러한 TiN 코팅막의 결정립 크기의 나노화 원인으로서는 이온에너지, 이온 플럭스, 잔류 불순물 및 결정학적 집합조직과 같은 복합적인 요소들의 영향을 들 수 있다.^{15,16)} 본 연구에서는 음전하를 띤 스퍼터 원자의 포격이 성막 중 막 안에 손상을 입혀 다수의 결함이 막 안에 형성 되었다고 사료된다. 이러한 결함의 밀도는 고에너지의 스퍼터 원자 때문에 증가하게 되며 성막 중 기관 위에 반복적인 핵 생성을 유발시킨다. 불순물들은 입계에 석출하게 되고 Zener drag로 인해 입성장이 제한되기 때문에 이는 나노결정질 TiN 코팅막의 형성 및 유지에 매우 유리하다.¹⁷⁾

3.4. 우선 배향성 및 잔류응력

연속적인 DC 및 비대칭 펄스 스퍼터링법으로 제작한 TiN 코팅막의 X선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 코팅막에서 (111)면과 (200)면의 피크가 관찰되었으며, 또한 코팅 중 펄스 플라즈마에 따른 TiN 코팅막의 우선 배향성을 알아 보기 위해 각 회절피크의 집합조직계수를

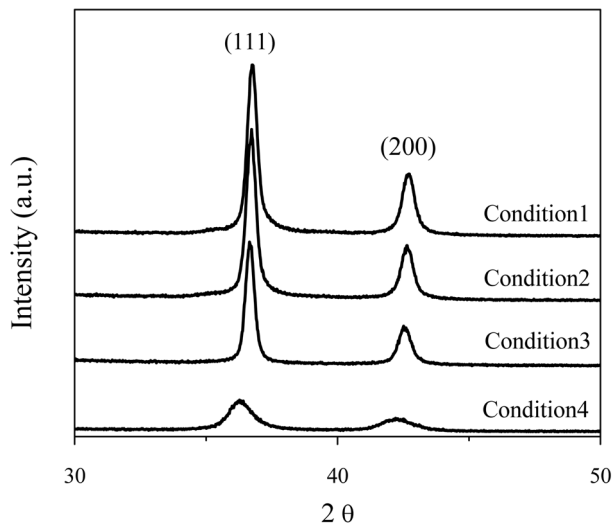


Fig. 5. XRD data of TiN films deposited using DC and pulsed generators.

계산한 결과 (111)면의 집합조직계수는 약 0.6~0.7, (200)면의 집합조직계수는 약 0.2~0.3으로 코팅막 제작방법 및 공정 변수 차이로 인한 집합조직의 눈에 띄는 변화는 발견되지 않았다. 그러나 비대칭 펄스 스퍼터법의 사용과 코팅 중 듀티 싸이클의 감소 및 펄스 주파수 증가에 따라 X선 회절 분석 피크의 반가폭은 연속적으로 감소함을 알 수 있다 (Fig. 4 참조). 이는 TiN 코팅막의 미세구조의 나노화 (결정립의 크기감소)를 의미하며 뒤에 토론할 Fig. 6의 AFM 결과와도 매우 잘 일치하고 있다.

코팅 중 듀티 싸이클 및 펄스 주파수가 TiN 코팅막내에 잔류응력에 미치는 영향을 알아보기 위해 (111)면과 (200)면의 2θ 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 코팅 중 펄스 플라즈마 변수에 따라 TiN 회절피크의 포지션 변화에 미치는 영향을 쉽게 표현하기 위해 JCPDS 카드 (#6-0642)로부터 구한 TiN (111)면과 (200)면의 표준 2θ 값을 함께 표시했다. 펄스 플라즈마 공정변수에 따라서 (111)면과 (200)면의 측정 2θ 값은 TiN의 표준 2θ 값보다 감소함을 명확히 알 수 있다. 이러한 2θ 값의 저각으로의 이동은 응력변화에 기인한다고 사료된다.

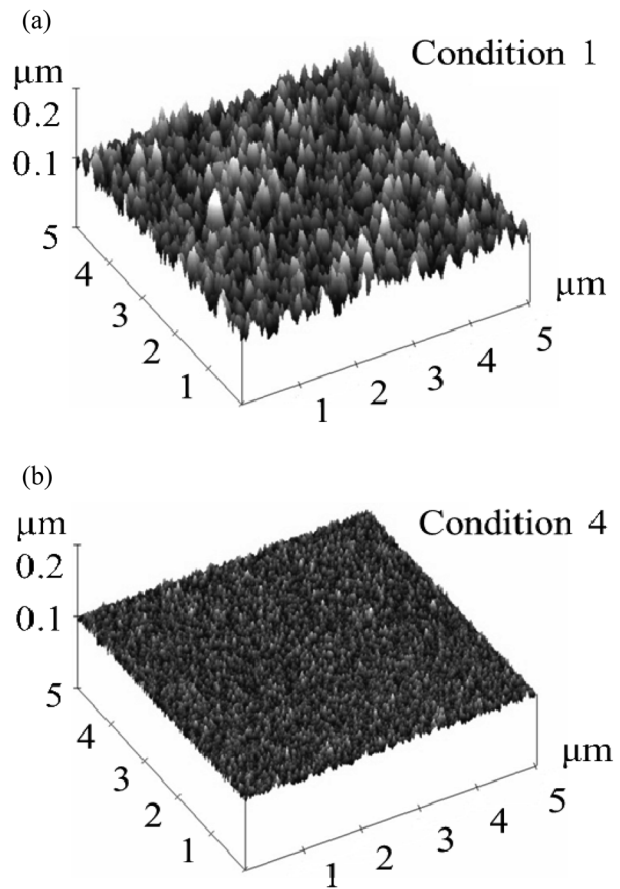


Fig. 6. AFM surface morphologies of TiN films deposited using (a) DC and pulsed (b) DC sputtering.

Table 2. XRD Data of TiN Films for DC and Pulsed DC Sputtering

TiN	Peak position									
	(111)				(200)					
Duty cycle (%)	100	95	75	50	standard	100	95	75	50	standard
2θ (°)	36.78	36.74	36.73	36.40	36.83	42.72	42.69	42.49	42.21	42.64

PVD 코팅에서 압축응력은 Ar^+ 이온포격에 의한 점결합 발생과 밀접한 관계가 있으며 코팅막의 단결정과 같은 미세구조의 치밀화, 결정립 크기의 나노화, 부착력 향상에 커다란 영향을 미친다.¹⁸⁾ 따라서 본 실험에서 얻어진 TiN 코팅막 내부에는 상당량의 잔류응력이 존재한다고 사료된다. 그 증거로서 Table 2의 X선 회절분석 결과를 면밀히 관찰해보면 펄스 플라즈마 공정변수를 사용하지 않고 제작된 TiN 막의 2θ 값보다 펄스 플라즈마 공정변수를 사용한 TiN 코팅막이 낮은 2θ 값을 갖고 있음을 알 수 있는데 이는 코팅막 내부 압축응력의 증가를 의미한다.

3.5. 표면 거칠기

코팅 중 듀티 싸이클과 펄스 주파수 변화가 TiN 코팅막의 3차원적 물폴러지와 표면 거칠기에 미치는 영향을 밝히기 위해 비접촉식 AFM 분석을 실시하였다. Fig. 6은 연속적인 DC 및 펄스 스퍼터법으로 제작한 TiN 코팅막의 3차원 표면 미세구조를 나타내고 있다. 코팅 중 듀티 싸이클과 펄스 주파수가 TiN 코팅막의 RMS 표면 거칠기에 미치는 결과를 비교하면 매우 흥미로운 점을 발견할 수 있는데 펄스 스퍼터링법으로 제작한 TiN 코팅막의 표면이 종래의 DC 스퍼터링법으로 코팅한 TiN 코팅막보다 평탄하다는 점이다. 예를 들면 연속적인 DC 스퍼터링법으로 제작한 TiN 코팅막의 RMS 표면 거칠기는 12.3 nm인 반면 듀티 싸이클 50%와 펄스 주파수 50 KHz를 인가하여 제작한 TiN 코팅막의 RMS 표면 거칠기는 3.3 nm이다. 이러한 비대칭 펄스 스퍼터법으로 제작된 TiN 코팅막의 평탄한 표면 물폴러지의 형성 원인으로서는 마이크로 아크 생성에 따른 이온전류 밀도와 핵 생성 밀도의 증가를 들 수 있다. 예를 들면 종래의 DC와 펄스 스퍼터법으로 제작한 CrN 코팅막의 경우 이온 전류는 3.5 mA에서 6.4 mA로 약 1.8배 상승 한다고 보고 되었다.¹⁹⁾ 따라서 비대칭 펄스 스퍼터법의 사용으로 인한 이온전류 밀도의 상승과 이로 인한 핵 생성 밀도의 상승과 결정립 크기의 나노화가 TiN 코팅막 표면의 평탄화 메커니즘이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 비대칭 양극성 펄스 전압 인가에 따른 펄스 플라즈마 공정변수가 TiN 코팅막의 물폴러지, 결정립 크기와 같은 미세구조적 변화와 우선배향성, 잔류응력과 같은

구조적인 물성 변화에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 듀티 싸이클과 펄스 주파수 변화는 플라즈마 방전전압과 핵 생성 밀도 등을 변화시켜 기판에 도달하는 스퍼터된 원자들의 에너지와 성장속도가 변화 되어 TiN 코팅막의 입자 성장 및 성장거동에 영향을 미친 것으로 사료된다. TiN 코팅막의 성장속도와 결정립 크기는 듀티 싸이클의 감소와 펄스 주파수 증가에 따라 감소 하였다. TiN 코팅막의 우선 배향성은 펄스 플라즈마 인가 조건과 상관 없이 주로 (111)면의 집합조직 발달이 관찰되었으나 (111)면과 (200)면의 2θ 값은 모두 감소하여 TiN 코팅막내 압축응력이 증가했다고 사료된다. 50%의 듀티 싸이클과 50 KHz의 펄스 주파수에서 제작된 TiN 코팅막의 RMS 표면 거칠기는 약 3.3 nm, 평균 결정립 크기는 약 9.8 nm로 매우 치밀하면서도 평탄한 표면의 미세구조를 갖는 나노결정질 TiN 코팅막을 제조할 수 있었다.

Acknowledgment

본 과제(결과물)는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

REFERENCES

1. F. Vaz, J. Ferreira, E. Riberio, L. Rebouta, S. Lanceros-Mendez, J. A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, et. Al., "Influence of Nitrogen Content on the Structural, Mechanical and Electrical Properties of TiN Thin Films," *Surf. Coat. Tech.*, **191** [2] 317-23 (2005).
2. A. Kagiya, K. Terakadoa, and R. Uraob, "Effect of Nitriding and TiN Coating Temperatures on the Corrosion Resistance of the Combined Surface Modification Layer," *Surf. Coat. Tech.*, **169-170** [6] 397-400 (2003).
3. J. W. Uhm and H. T. Joen, "TiN Diffusion Barrier Grown by Atomic Layer Deposition Method for Cu Metallization," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** [7] 4657-60 (2001).
4. W. D. Sproul, J. E. Greene, and J. A. Thornton (Eds), "Physics and Chemistry of Protective Coatings", pp. 50-57, American Institute of Physics, 1986.
5. N. Y. Kim, Y. B. Son, J. H. Oh, C. K. Hwangbo, and M. C. Park, "TiN_x Layer as an Antireflection and Antistatic Coating for Display," *Surf. Coat. Tech.*, **128-129** [6] 156-60 (2000).
6. Y. S. Kim, H. Jone, and Y. D. Kim, "Atomic Layer Chemical Vapor Deposition of TiN Thin Films on Si(100) and Si(111),"

- J. Kor. Phys. Soc.*, **37** [6] 1045-50 (2000).
7. C. Rebholz, A. Leyland, P. Larour, C. Charitidis, S. Logothetidis, and A. Matthews, "The Effect of Boron Additions on the Tribological Behavior of TiN Coating Produced by Electron Beam Evaporative PVD," *Surf. Coat. Tech.*, **116-119** [9] 648-53 (1999).
 8. M. Katayama, "TFT-LCD Technology," *Thin Solid Films*, **341** [1] 140-47 (1999).
 9. J. Sellers, "Asymmetric Bipolar Pulsed DC : The Enabling Technology for Reactive PVD," *Surf. Coat. Tech.*, **98** [1] 1245-50 (1998).
 10. H. D. Ko, C.S. Lee, W. P. Tai, S. J. She, and Y. S. Kim, "Effect of Pulse Frequency on the Properties of ZnO : Al Thin Films Prepared by Pulsed DC Magnetron Sputtering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 476-80 (2004).
 11. J. H. Kim, J. K. Lee, and J. H. Ahn, "Growing Behavior of AlN Thin Film Deposited by Asymmetric Bipolar Pulsed DC Reactive Sputtering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [1] 61-67 (2001).
 12. W. D. Sproul, "High-rate Reactive DC Magnetron Sputtering of Oxide and Nitride Super Lattice Coatings," *J. Vac. Sci. Tech.*, **51** [4] 641-46 (1998).
 13. J. W. Lee, S. K. Tien, Y. C. Kuo, "The Effects of Substrate Bias, Substrate Temperature and Pulse Frequency on the Microstructure of Chromium Nitride Coating Deposited by Pulsed Direct Current Reactive Magnetron Sputtering," *J. Elec. Mater.*, **34** [12] 1484-92 (2005).
 14. B. D. Cullity and S. R. Stock, "Element of X-Ray Diffraction", 3rd. ED., pp. 167-71 Prentice-Hall Inc., 2001.
 15. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, "Microstructural Evolution During Film Growth," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **21** [5] 774-56 (2003).
 16. S. Y. Chun "Microstructure and Mechanical Properties of Nanocrystalline TiN films Through Increasing Substrate Bias," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [6] 479-84 (2010).
 17. N. Maazi and N. Rouag, "Consideration of Zener Drag Effect by Introducing a Limiting Radius for Neighbourhood in Grain Growth Simulation," *J. Cryst. Growth*, **243** [2] 361-69 (2002).
 18. I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgern, and J. E. Green, "Microstructure Modification of TiN by Ion Bombardment during Reactive Sputtering Deposition," *Thin Solid Films*, **169** [2] 299-314 (1989).
 19. Harish, C. Barshilia, and K. S. Rajam, "Reactive Sputtering of Hard Nitride Coatings Using Asymmetric Bipolar Pulsed DC Generator," *Surf. Coat. Tech.*, **201** [3] 1827-35 (2006).