



## 유도결합형 플라즈마 마그네트론 스피터로 제작된 CrN 코팅막의 전기화학적 물성 비교 연구

장훈, 전성용\*

목포대학교 신소재공학과

### A comparative study of electrochemical properties in CrN films prepared by inductively coupled plasma magnetron sputtering

Hoon Jang and Sung-Yong Chun\*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 58554, Korea

(Received 01 April, 2021 ; revised 26 April, 2021 ; accepted 10 May, 2021)

#### Abstract

In this paper, we compared the properties of the chromium nitride (CrN) films prepared by inductively coupled plasma magnetron sputtering (ICPMS). As a comparison, CrN film prepared by a direct current magnetron sputtering (dcMS) is also studied. The crystal structure, surface and cross-sectional microstructure and composite properties of the as-deposited CrN films are compared by x-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, nanoindentation tester and corrosion resistance tester, respectively. It is found that the as-deposited CrN films by ICPMS grew preferentially on (200) plane when compared with that by dcMS on (111) plane. As a result, the films deposited by ICPMS have a very compact microstructure with high hardness: the nanoindentation hardness reached 19.8 GPa and 13.5 GPa by dcMS, respectively. Besides, the residual stress of CrN films prepared by ICPMS is also relatively large. After measuring the corrosion resistance, the corrosion current of films prepared by ICPMS was three order of magnitude smaller than that of CrN films deposited by dcMS.

*Keywords* : Inductively coupled plasma; Corrosion resistance; Chromium Nitride

## 1. 서 론

CrN 코팅막은 뛰어난 고경도, 고인성, 내 마찰 및 내 부식 특성 때문에 절삭공구, 엔진 부품, 표면 내부식성 코팅 및 표면 장식 산업 분야에서 널리 활용되고 있다[1-4]. 특히 우수한 내화학적 특성 때문에 각종 절삭·기계 공구뿐만 아니라 내부식성과 전기전도성이 요구되는 이온 전도성 고분자막을 전해질로 사용하는 고분자전해질 연료전지 분리판용 코팅 소재로도 활용이 기대되고 있다

[5]. CrN 코팅막의 제작 방법으로는 과거 수십 년 간 주로 전통적인 이온 플레이팅, 홀로 캐소드 방전 혹은 직류 스퍼터법이 이용되었으나 최근에는 HiPIMS (High Impulse Plasma Immersion Magnetron Sputtering) 법, 이온 보조 증착 방법 (Ion beam assisted deposition) 등과 같은 고이온화 플라즈마를 이용한 코팅 방법들이 주목을 이끌고 있다 [6-10]. 이들의 중심에 있는 마그네트론 스퍼터법은 뛰어난 재현성과 밀착력뿐만 아니라 높은 성막 속도와 낮은 기판 온도에서도 코팅할 수 있다는 장점 때문에 산업 분야에서 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 종래의 직류 스퍼터법으로 제작된 CrN 코팅막은 비교적 낮은 기계적

\*Corresponding Author: Sung-Yong Chun  
Department of Advanced Materials Engineering,  
Mokpo National University  
Tel: +82-61-450-2495 ; Fax: +82-61-450-2490  
E-mail: sychun@mokpo.ac.kr

경도, 다공성 주상 미세구조 및 낮은 기판과의 밀착성 때문에 아직도 산업적 응용이 제한적인 상황이다. 따라서 본 연구에서는 고밀도 플라즈마 생성에 따라 커다란 물성 향상이 기대되는 유도결합형 플라즈마 스퍼터법 (ICPMS, Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering)을 이용하여 CrN 코팅막을 제작하였다. 또한, 종래의 전통적인 직류 스퍼터법 (dcMS, Direct Current Magnetron Sputtering)을 이용하여 동일한 코팅막을 제작하여 이들의 물성을 비교하였다. ICPMS 법은 음극인 고체원료 타겟과 기판 사이에 ICP 안테나를 설치하여 ICP를 생성시키는 방법으로 플라즈마 이온화율과 이온포격 (Ion bombardment) 효과를 증가시켜 코팅막의 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 장점을 갖고 있다[11]. 특히, ICPMS 법은 일반적으로 RF (Radio Frequency) 전원을 이용하여 코일 형상의 안테나에 인가함으로써 플라즈마를 생성시키는데, 유도 소자인 코일 형상의 안테나를 통해 에너지가 안테나 내부의 하전입자로 쉽게 전달되며 내부 전극이나 ECR (Electron Cyclotron Resonance)과는 달리 직류 자기장 인가가 필요 없을 뿐만 아니라 비교적 대형의 피 처리물의 플라즈마 처리에도 활용할 수 있다는 장점이 있다[12]. 기존의 CrN 코팅막 관련 연구 사례를 살펴보면, 메인 공정 변수로서  $N_2/Ar$  가스 혼합비를 변화시키며 반응성 (Reactive) 스퍼터법 혹은 RF 스퍼터법을 이용하여 CrN 코팅막을 제작하고 이들의 경도와 같은 기계적 특성에 관해 발표한 연구가 다수로, 최신의 고밀도 플라즈마를 생성할 수 있는 ICPMS 법을 이용하여 코팅막을 제작하고 이들의 내부식 특성과 결정 구조에 미치는 영향에 특히 주목하여 비교 연구된 사례는 거의 보고된 바 없는 상황이다[13-14]. 따라서 본 연구에서는 결정 구조 및 내부식 특성과 같은 물성 비교를 위해 ICPMS 법과 dcMS 법을 이용하여 동일 체임버 및 공정 조건에서 CrN 코팅막을 각각 제작하였다. 그밖에 코팅막의 결정 구조뿐만 아니라 우선 배향성 변화,

기계적 경도 측정 및 표면 및 단면과 같은 미세구조의 관찰도 시행하였다. 본 비교연구 결과를 통해 최신의 ICPMS 코팅 프로세스의 응용 분야 확대를 기대한다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 CrN 코팅막 제작을 위해 Si(100) 기판을 사용하였고, 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸알코올에서 각각 10분간 세척을 시행한 후 건조하였다. 본 실험에서는 두 가지 스퍼터링 방법으로 코팅막의 제작 시 정확한 물성 비교와 연구 결과를 얻기 위해 동일한 코팅 체임버, 공정 분위기로 실험조건을 유지하였고 dcMS 법, ICPMS 법으로 각각의 CrN 코팅막을 제작하였다. 출발원료로는 직경 3", 두께 1/4", 순도 99.99%의 Cr 타겟을 사용하였다. 공정용 분위기는 초고순도의  $N_2$ 와 Ar 가스를 사용하였고 Ar과  $N_2$  주입량은 각각 20 sccm과 20 sccm으로 1:1 비율로 고정하였으며 Ar과  $N_2$  가스의 부분압력조절은 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 조절하였다. 증착 시 기판과 타겟 간 거리는 60 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10rpm의 속도로 회전시켰다. 체임버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보 분자펌프를 사용하여 약  $3.0 \times 10^{-6}$  torr까지 배기시켰으며 진공도의 측정은 이온 게이지와 바라트론 게이지를 이용하였다. 증착 전에 타겟과 기판을 세척하기 위해 Ar 분위기로 예비 스퍼터링을 진행하였다. dcMS 법, ICPMS 법을 이용하여 두 가지 종류의 CrN 코팅막을 제작하였으며 Table 1에 보다 자세한 코팅 조건을 나타내었다.

CrN 코팅막의 결정상, 우선 배향성 등의 분석을 위해 XRD (Multi-Purpose X-Ray Diffractometer, EMPYREAN, PANalytical)를 사용하였고 2, 3차원적 미세구조 및 모폴로지 관찰을 위해 FE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope, S-3500N,

Table. 1. Conditions for deposition of CrN coatings prepared by dcMS, ICPMS

Conditions	1	2
Sputtering (type)	dcMS	ICPMS
Sputtering Power (W)	300	300
ICP Power (W)	-	200
Substrate bias voltage (V)	-100	-100
Substrate temperature (°C)	400	400

Hitachi)과 AFM (Atomic Force Microscopy, Nanoscope IIIa, Digital Instruments)을 이용하였다. 또한, 코팅막의 정밀한 기계적 물성 측정을 위해 박막용 정밀경도 시험기인 나노인덴테이터 (Nanoindentation Hardness Tester, MTS XP, MTS System Corporation)를 이용하였다. 경도는 Berkovich 다이아몬드 압자를 이용하였고 시편 당 16번의 측정을 통해 얻은 평균값을 이용하여 사용하였다. CrN 코팅막의 부식 특성을 전기화학적으로 평가하기 위해 동 전위 분극실험 (Potentiodynamic polarization test)을 하였고 실험의 재현성 확보를 위해 동일 조건에서 각각 3회 이상 반복 실험을 시행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 결정구조 및 배향성

dcMS 법, ICPMS 법과 같은 두 가지 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 CrN 코팅막의 X선회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. X선회절분석 결과로부터 모든 코팅막에서 fcc (Face-centered cubic) 구조의 CrN (pdf 11-0065) 코팅막이 제작되었음을 알 수 있다. dcMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서는 (111), (200), (220), (311) 모두 4개의 피크가 관찰되었다. 그러나 ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서는 상대

적으로 강도가 낮은 (220), (311) 피크는 관찰되지 않고 (111) 및 (200) 2개의 피크만이 관찰되었다. 한편, dcMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에 비해 ICPMS 법으로 제작된 막의 (200) 피크의 FWHM (Full Width at Half Maximum)은 증가했음을 알 수 있다[16]. 실제로 (200)면을 기준으로 Scherrer 방정식을 이용하여 계산해보면, CrN 코팅막의 평균 입자 크기는 dcMS 법의 경우 4.3 nm, ICPMS 법의 경우 2.3 nm로 ICPMS 법의 이용에 따라 결정립 크기는 약 47% 감소함을 알 수 있다. 또한, Fig. 1의 결과로부터 제작 방식에 따라 얻어진 CrN 코팅막 우선 배향성도 크게 변화함을 알 수 있다. dcMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서 (111)면 우선 배향성이, ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서는 (200)면으로 우선 배향성의 변화가 관찰되었다. 이와 비슷한 경향의 결과가 HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) 법을 이용하여 제작된 CrN 코팅막에서도 보고된 바 있다. 일반적으로 결정 배향성은 표면 에너지와 변형 (Strain) 에너지로 구성된 표면의 급격한 에너지의 구동력과 깊은 관계를 갖는다. 따라서 코팅막 성장 시 변형 에너지가 지배적인 경우 CrN 코팅막은 (200)면으로 우선 성장하고, 표면 에너지가 지배적인 경우 CrN 코팅막은 (111)면으로 우선 성장한다고 알려져 있다[11]. 따라서 본 연구에서 이용한 ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서는 성장 시 변형 에너지가 지배적

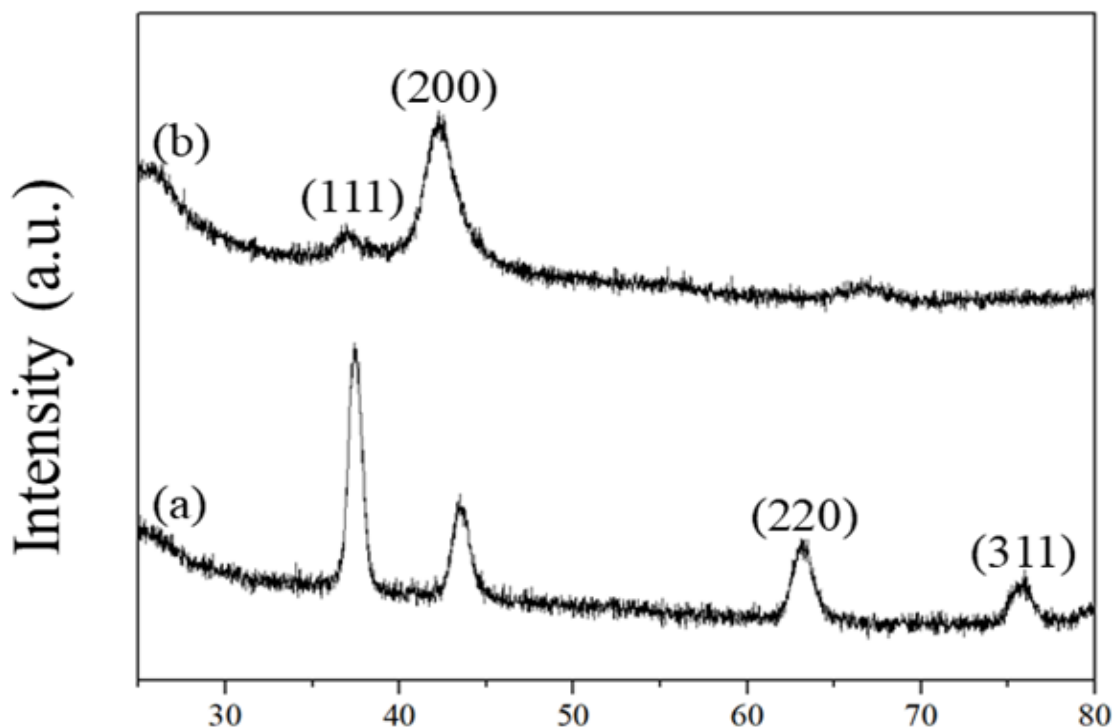


Fig. 1. XRD patterns of the as-prepared CrN coatings prepared by (a) dcMS, (b) ICPMS

으로 작용하였을 것으로 예상된다. 실제로 ICPMS 법으로 얻어진 CrN 코팅막의 (200)면 피크의  $2\theta$  값 ( $43.63^\circ$ )은 dcMS 법으로 얻어진 CrN 코팅막 ( $42.27^\circ$ )에 비해 약  $1.36^\circ$  저각으로 이동하였다. 본 연구에서는 코팅 중 기판에  $-100\text{ V}$ 의 네가티브 바이어스 전압을 인가하였다. CrN과 유사한 천이금속 화합물 코팅막 (TiN등)의 경우, 일반적으로 내부 압축응력이 발생되며 이것이 기계적 물성 증가에 영향을 미친다고 보고되고 있다[15].

### 3.2. 미세구조

코팅막 제작 방식에 따른 CrN 코팅막의 미세구조 특징을 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고, Fig. 2에 표면과 단면 사진을 나타내었다. 우선 CrN 코팅막의 표면 사진을 비교해 보면, dcMS 법으로 제작된 막에 비해 ICPMS 법으로 제작된 막은 입자의 형상이 둥근 원 모양 (Round granular morphology)이며, 크기가 작고, 입자 크기 분포가 균일하며, 치밀함을 알 수 있다. 한편, dcMS 법으로 제작된 막은 입자의 형상이 찌알처럼 기다란 모양 (Elongated granular morphology)이며, 크고 작은 크기의 입자가 혼재되어있고 다수의 기공이 존재함을 알 수 있다. 그리고 CrN 코팅막의 단면 사진을 비교해 보면, ICPMS 법으로 제작된 코팅막에서는 주상 결정 구조가 관찰되고 있으나 크기가 작고, 결함이나 기공이 없이 치밀함을

을 알 수 있다. 이에 반해 dcMS 법으로 제작된 막에서는 주상 입자 크기가 크고, 영성하고 거칠 뿐만 아니라 입자 사이에 뚜렷한 계면이 존재함을 관찰할 수 있다. 매끈하고 치밀한 미세구조의 CrN 코팅막을 얻을 수 있는 ICPMS 법에 비해, 거칠고 영성한 미세구조의 코팅막이 얻어진 dcMS 법은 타겟 표면에서 기판을 향해 출발한 스퍼터 입자가 기판 표면까지 비행, 이동하여 치밀한 미세구조의 코팅막을 형성하는데 필요 충분한 에너지를 공급받지 못했다고 추측할 수 있다. 따라서 ICPMS 코팅시 다량 생성된  $\text{Cr}^+$  이온과  $\text{N}^+$  이온 사이의 이온 반응이 CrN 코팅막의 dcMS 대비 치밀한 미세구조 형성의 주요 원인이라 생각된다 [11].

### 3.3. 3차원 모폴로지 및 표면 거칠기

두가지 마그네트론 스퍼터 방식이 CrN 코팅막의 3차원 모폴로지와 표면 거칠기 미치는 영향을 비교 분석하기 위해 AFM 분석을 시행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. ICPMS 법으로 제조한 CrN 코팅막의 평균 표면 거칠기( $R_a$ )는 각각  $6.9\text{ nm}$ 로, dcMS 법으로 제조한 막의  $2.9\text{ nm}$ 에 비해 크게 감소하였다. Fig. 2의 미세구조 관찰 결과와 함께 고찰해 보면, dcMS 법에 비해 ICPMS 법으로 제조한 CrN 코팅막이 보다 표면의 평탄화, 평균 입자 크기의 미세화 및 단면 구조의 치밀화가 동시에 진행되었음을 알 수 있다[16].

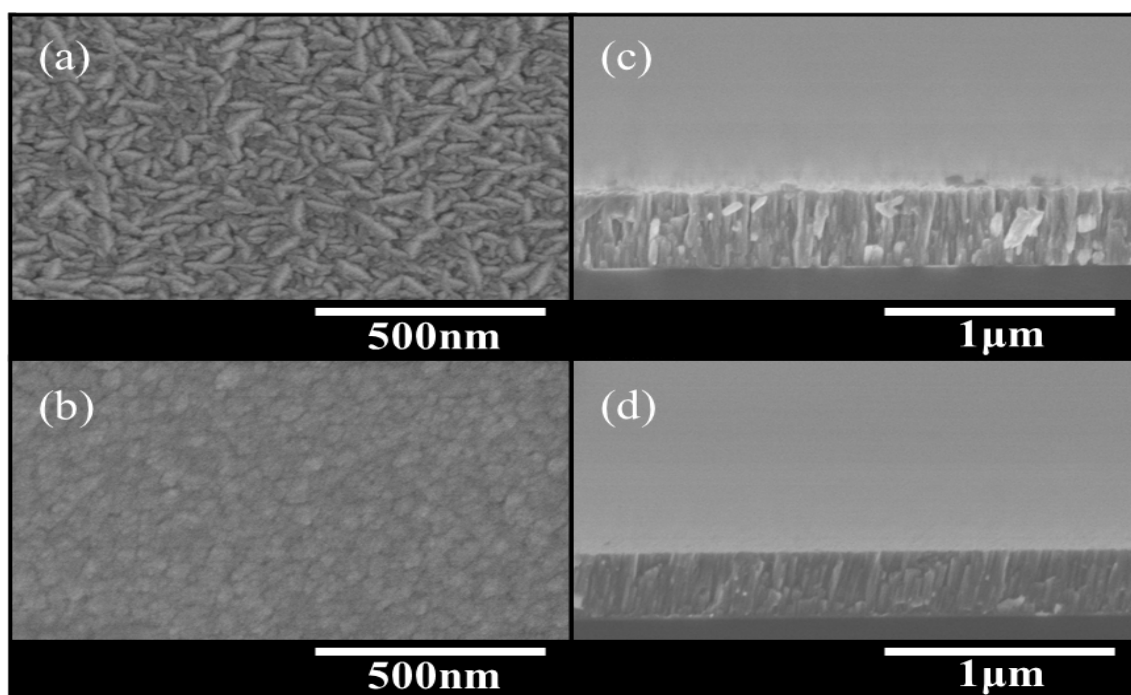


Fig. 2. Microstructure through FE-SEM for the CrN coating surface [(a) dcMS, (b) ICPMS] and cross-sectional FE-SEM [(c) dcMS, (d) ICPMS].

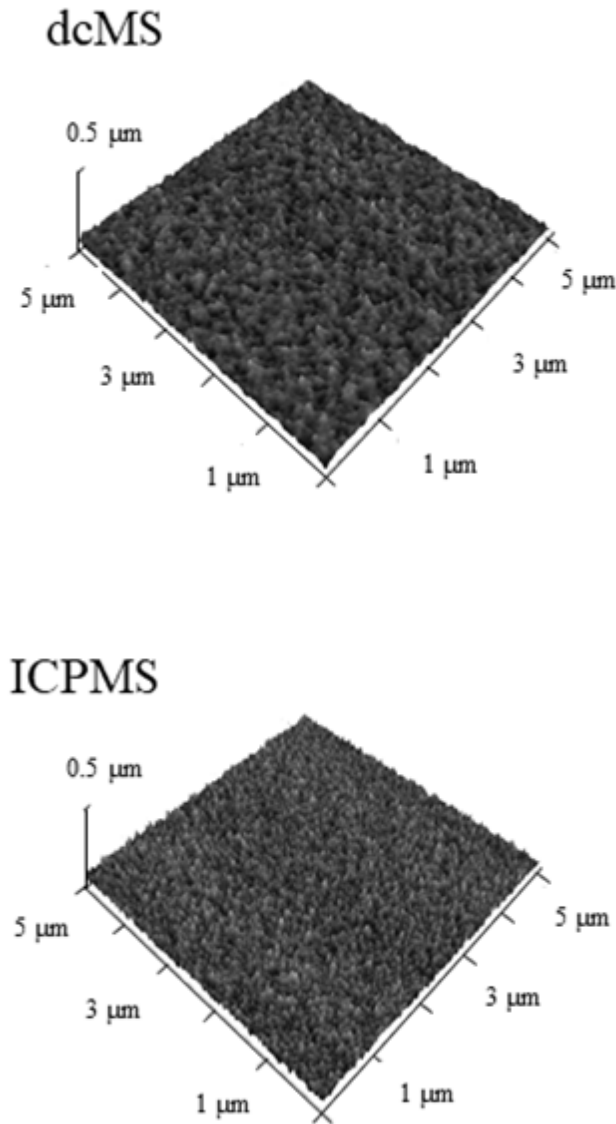


Fig. 3. AFM surface morphology of CrN coatings prepared by dcMS, ICPMS.

### 3.4. 나노인덴테이션 경도

dcMS 법, ICPMS 법 각각 두 가지 방법으로 제작된 CrN 코팅막의 나노인덴테이션 경도 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수백 나노미터 정도의 두께를 갖는 얇은 코팅막의 경도 측정은 마이크로 비커스 경도계로는 불가능할 뿐만 아니라 인덴테이션 크기효과 (Nanoindentation size effect)로 인한 정밀한 측정이 어렵기 때문에 정밀한 측정을 위해 나노인덴테이션 경도 측정 장비를 이용하였다. dcMS 법으로 제작된 CrN 코팅막의 나노인덴테이션 경도는 13.5 GPa, ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막의 나노인덴테이션 경도는 19.8 GPa로, ICPMS 법으로 제작된 코팅막의 나노인덴테이션 경도가 dcMS 법으로 제작된 코팅막에 비해 서 약 1.5배 가까이 증가함을 알 수 있다. ICPMS 법 이용에 따른 나노인덴테이션 경도 증가의 주된 원

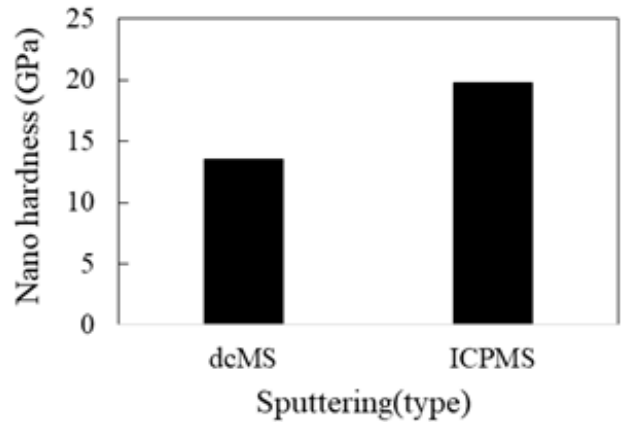


Fig. 4. Nanoindentation hardness of CrN coatings prepared by dcMS, ICPMS.

인으로 평균 결정립 크기의 감소, 내부 응력의 증가 및 미세구조의 치밀화를 들 수 있다.

### 3.5. 내부식 특성

코팅막 제작 방법이 CrN 코팅막의 부식 특성에 미치는 영향을 비교 분석하기 위해 전기화학적 실험으로 평가할 수 있는 동전위 분극 실험을 실시하였으며 동전위 분극실험 후 타펠 (Tafel) 분석을 위한 분극 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 제작 방법이 CrN 코팅막의 부식 전위에 미치는 결과를 비교하면 ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막의 부식 전류밀도는  $9.8 \times 10^{-6} \text{mA}$  로, dcMS 법으로 제작된 CrN 코팅막의 부식 전류밀도  $4.6 \times 10^{-3} \text{mA}$  대비 약 1/470 으로 감소하였으며, 이는 코팅막의 내식성이 매우 크게 향상되었음을 의미한다. 이렇게 dcMS 법으로 제작된 코팅막에 비해 ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막의 부식 전류밀도가 크게 감소한 주된 원인으로 역시 결정립 크기의 감소와 미세구조의 치밀화를 들 수 있다. 특히, CrN 코팅막의 내식성은 일반적으로 표면 및 단면의 미세구조 혹은 평균 결정립의 크기와 같은 복합변수에 따라 결정되는데, Fig. 2(c)에서 관찰된 것처럼 dcMS법으로 제작된 CrN 코팅막의 표면과 단면에는 불균일한 입자 형상과 거친 주상 구조로 인해 결정 경계면에 기공이 존재하게 된다. 이런 결정 경계 간 기공 사이로 NaCl 전해질이 침투함에 따라 결정을 부식시키며 부식 전류밀도가 커져 부식 속도는 증가하게 된다. 그러나 반대로 ICPMS 법으로 제작된 코팅막의 미세구조에서는 이러한 미세 기공과 거친 주상 구조가 사라졌고, 결과적으로 이는 곧 부식 속도를 감소시켜

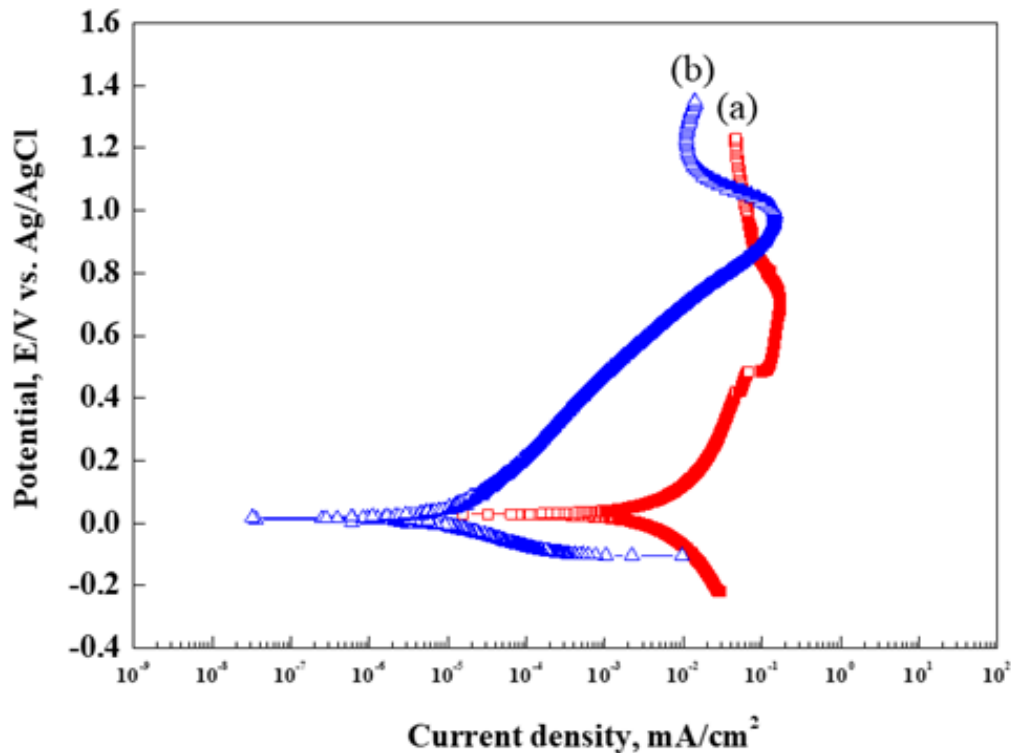


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of the CrN coatings prepared by (a) dcMS, (b) ICPMS.

부식 전류밀도는 낮아지게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고밀도 플라즈마 생성에 따라 커다란 물성 향상이 기대되는 유도결합형 플라즈마 스퍼터법을 이용하여 CrN 코팅막을 제작하였고, 또한, 물성 비교를 위해 직류 스퍼터법을 이용하여 동일한 코팅막을 제작한 후 결정 구조, 미세 구조, 기계적 및 전기화학적 물성에 관해 비교 연구하였다. 모든 코팅막에서 fcc 구조의 CrN 코팅막이 제작되었으나, dcMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서는 (111), (200), (220), (311) 모두 4개의 피크가, ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서는 (111), (200) 2개의 피크만 관찰되었다. 평균 입자의 크기는 ICPMS 법으로 제작된 CrN 코팅막에서 2.3 nm로 dcMS 법으로 제작된 막에 비해 약 47% 감소하였다. CrN 코팅막의 표면 미세구조를 비교해 보면, ICPMS 법으로 제작된 막은 입자의 형상이 둥근 원 모양으로 입자 크기 분포가 균일하며 치밀하였다. 한편, dcMS 법으로 제작된 막은 입자의 형상이 찢알처럼 기다란 모양으로 다수의 기공이 존재하였다. 한편 CrN 코팅막의 평균 표면 거칠기(Ra)는 dcMS 법으로 제작한 경우 6.9 nm, ICPMS 법으로 제작한 경우 2.9 nm로 크게 감소하였다. 나노인덴테이션 경도는 dcMS

법의 경우 13.5 GPa, ICPMS 법의 경우 19.8 GPa로 1.5배 향상하였다. 동 전위 분극 실험결과 dcMS 법의 부식 전류 밀도는  $4.6 \times 10^{-3}$  mA, ICPMS 법의 부식 전류 밀도는  $9.8 \times 10^{-6}$  mA로 약 1/470 으로 감소하여 코팅막의 내식성도 매우 크게 향상되었다.

#### Acknowledgements

이 논문은 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.NRF2019H1D8A1105567) 내부식 특성의 측정과 의미를 해석하는데 도움을 주신 목포해양대학교 기관시스템공학부 김성종 교수님께 감사를 표합니다.

#### References

- [1] B. Subramanian, M. Jayachandran, Preparation of chromium oxynitride and chromium nitride films by DC reactive magnetron sputtering and their material properties, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 46 (2011) 554-561.
- [2] Y. Konga, X. Tiana, C. Gongga, P. K. Chu,

- Enhancement of toughness and wear resistance by CrN/CrCN multilayered coatings for wood processing, *Surf. Coat. Technol.*, 344 (2018) 204-213.
- [3] P. K. Huang, W. Y. Jien, Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1891-1896.
- [4] H. M. Tunga, J. H. Huanga, D. G. Tsai, C. F. Aib, G. P. Yua, Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: Effect of bias voltage and heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009) 104-108.
- [5] S. W. Park, S. Y. Chun, A comparative study of CrN coatings deposited by DC and pulsed DC asymmetric bipolar sputtering for a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) metallic bipolar plate, *J. Korean Ceram. Soc.*, 50 (2013) 390-395.
- [6] X. Guan, Y. Wang, G. Zhang, X. Jiang, L. Wang Q. Xue, Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by multi-arc ion plating, *Tribol. Int.*, 106 (2017) 78-87.
- [7] H. Baránková, L. Bárdos, Comparison of pulsed dc and rf hollow cathode depositions of Cr and CrN films, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011) 4169-4176.
- [8] R. Xingrun, Z. Qinying, H. Zhu, S. Wei, Y. Jiangao, C. Hao, Microstructure and tribological properties of CrN films deposited by direct current magnetron sputtering, *Rare Metal Mat. Eng.*, 47 (2018) 2283-2289.
- [9] D. Zhang, X. Zuo, Z. Wang, H. Li, R. Chen, A. Wang, P. Ke, Comparative study on protective properties of CrN coatings on the ABS substrate by DCMS and HiPIMS techniques, *Surf. Coat. Technol.*, 394 (2020) 125890.
- [10] S. Kumara, V. S. Rajua, R. Shekhara, J. Arunachalama, A. S. Khannab, K. G. Prasad, Compositional characterization of CrN films deposited by ion beam-assisted deposition process on stainless steel, *Thin Solid Films*, 388 (2001) 195-200.
- [11] L. Yang, Z. Wang, H. Zhang, Z. Liu, Q. Chen, The superior properties of CrN coatings prepared by high power pulsed reactive magnetron sputtering, *AIP Adv.*, 10 (2020) 015125.
- [12] F. Ge, P. Zhu, F. Meng, Q. Xue and F. Huang, Achieving very low wear rates in binary transition-metal nitrides : The case of magnetron sputtered dense and highly oriented VN coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 248 (2014) 81-90.
- [13] Y. Tripathi, R. Gupta, Seema, M. Gupta, D. M. Phaseb, P. Rajputc, Study of phase formulation in CrN thin films and its response to a minuscule oxygen flow in reactive sputtering process, *Thin Solid Films*, 670 (2019) 113-121.
- [14] S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, J. Jiang, Comparison of chromium nitride coatings deposited by DC and RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2116-2120.
- [15] C.P. Constable, D.B. Lewis, J. Yarwood, W.D. Munz, Raman microscopic studies of residual and applied stress in PVD hard ceramic coatings and correlation with X-ray diffraction (XRD) measurements, *Surf. Coat. Technol.*, 184 (2004) 291-297.
- [16] D. H. Seo, S. Y. Chun, Growth behavior of nanocrystalline CrN coatings by inductively coupled plasma (ICP) assisted magnetron sputtering, *J. Korean Ceram. Soc.*, 49 (2012) 556-560.