<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 45, No. 3, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.3.123>

DC 스퍼터법과 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 물성 비교연구

서대한, 전성용*

목포대학교 신소재공학과

A Comparative Study of CrN Coatings Deposited by DC and Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering

Dae-Han Seo, Sung-Yong Chun*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea

(Received June 4, 2012 ; revised June 28, 2012 ; accepted June 28, 2012)

Abstract

Nanocrystalline CrN coatings were fabricated by DC and ICP (inductively coupled plasma) assisted magnetron sputtering techniques. The effect of ICP power, ranging from 0 to 500 W, on coating microstructure, preferred orientation mechanical properties were systematically investigated with HR-XRD, SEM, AFM and nanoindentation. The results show that ICP power has an significant influence on coating microstructure and mechanical properties of CrN coatings. With the increasing of ICP power, coating microstructure evolves from the columnar structure of DC process to a highly dense one. Grain size of CrN coatings were decreased from 11.7 nm to 6.6 nm with increase of ICP power. The maximum nanohardness of 23.0 GPa was obtained for the coatings deposited at ICP power of 500 W. Preferred orientation in CrN coatings also vary with ICP power, exerting an effective influence on film nanohardness.

Keywords: Inductively coupled plasma, ICP power, Grain size, Preferred orientation, Nanoindentation

1. 서 론

CrN 코팅막은 열적 안정성, 고경도, 내마모성 및 내식성과 같은 우수한 기계적 및 기능적 특성 때문에 보호 코팅 및 확산 베리어 분야에서 주목 받아 왔다¹⁻⁴⁾. 최근에는 위와 같은 기계적, 물리적 특성 뿐만 아니라 뛰어난 전기전도도 및 내식성으로 인하여 PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) 용 금속계 분리판 코팅재료로도 주목받고 있다⁵⁾. 이러한 우수한 특성을 갖는 CrN 코팅막은 PVD와 CVD와 같은 다양한 코팅 프로세스로 제작되고 있는데 여러 가지 프로세스 중에서도 마그네트론 스퍼터법은 뛰어난 재현성과 밀착력 뿐만 아니라

높은 성막속도와 낮은 기판온도에서도 코팅이 가능하기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 일반적으로 경제적 관점에서 보면 성막속도는 빠를수록 유리하지만 미세구조가 불균일한 주상구조를 나타내거나 다공성의 코팅막이 생성되기 쉽기 때문에 물성 면에서는 불리하다. 따라서 미세구조와 물성을 동시에 만족시킬 수 있는 고밀도 플라즈마를 이용한 마그네트론 스퍼터법이 차세대 코팅 프로세스로 주목받고 있다. 코팅막의 제작 시 고밀도 플라즈마를 이용하면 수십 eV 범위의 에너지 분포를 가진 이온들이 기판을 향해 이온포격하기 때문에 결과적으로 치밀한 미세구조의 코팅막을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 높은 이온화로 인하여 증착 시 증성원자보다 반응성이 뛰어난 활성 이온들이 저온에서도 쉽게 반응할 수 있으며 이온 에너지의 독립적인 조

*Corresponding author. E-mail : sychun@mokpo.ac.kr

절과 함께 이온 입자들에 방향성을 가할 수 있는 장점을 가진 내부 삽입형 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP)에 주목하였다⁶⁾.

유도결합 플라즈마 CVD법을 이용하여 고경도의 코팅막을 제작했다는 연구논문은 기존에도 보고된 바 있으나 이러한 연구의 대부분은 플라즈마가 코팅막의 기계적 물성에 미치는 영향에 관한 것들이다^{7,8)}. 따라서 본 연구에서는 유도결합 플라즈마가 코팅막의 표면과 단면구조와 같은 미세구조와 결정상 및 우선 배향성과 같은 결정구조에 미치는 영향에 주목하였다. 특히 이차전지 및 연료전지 산업 분야에서 요구되는 수~수십 나노미터 크기의 결정립을 갖는 CrN 코팅기술을 적용하기 위해서는 유도결합 플라즈마 공정변수에 의한 미세구조 및 결정립 크기를 제어하는 방법에 대한 철저한 파악이 필요한 실정이다.

특히 본 연구에서는 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워가 코팅막의 미세구조 및 결정구조 등에 미치는 영향을 조사하기 위해 종래의 연속적인 DC 마그네트론 스퍼터장치에 내부 삽입형 RF 코일을 설치하는 형태의 ICP 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 나노결정질 CrN 코팅막을 제조하였다. 특히 고이온화 및 고밀도의 유도결합 플라즈마가 나노결정질 CrN 코팅막의 물폴러지 및 결정립 크기와 같은 미세구조적 변화와 우선 배향성, 잔류응력과 같은 결정구조학적 물성뿐만 아니라 나노인덴테이션 경도와 같은 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Si(100) 기판을 사용하였고, 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸 알코올에서 각각 10분간 세척을 실시한 후 건조하였다. 본 실험에서 사용한 코팅장비는 ICP 발생을 위한 RF 코일을 내부에 삽입하기 때문에 유전체 창이 필요 없고 챔버 내부에 직접 장착할 수 있어 대형화에 유리한 장점을 갖는 내부 삽입형 유도결합 플라즈마를 이용한 DC 마그네트론 스퍼터법으로 CrN 코팅막을 증착하였다. 출발원료로는 직경 3", 두께 1/4", 순도 99.995%의 Cr 타겟과 초고순도의 N₂와 Ar 가스를 사용하였다. 증착시 기판과 타겟간 거리는 60 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보분자펌프를 사용하여 챔버초기 압력을 약 1.3×10^{-3} Pa 까지 배기시켰으며 진공도의 측정은 이온 게이지와

바라트론게이지를 이용하였다. 또한 증착 전에 타겟과 기판의 세척을 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다.

얻어진 나노결정질 CrN 코팅막의 결정구조, 우선 배향성 및 평균 결정립 크기 등의 분석을 위해 PAN analytical사의 고분해능 X-ray Diffractometer(XRD)를 사용하였다. FE-SEM(Hitachi, S-4800)을 이용하여 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하였다. 3차원적 물폴러지와 표면 거칠기 측정을 위해 Thermo-Microscope사의 Auto Probe Atomic Force Microscopy(AFM)을 이용하였다. 또한 코팅막의 나노경도 측정은 MTS System사의 정밀경도시험기인 나노인덴터를 이용하였다. 경도는 Berkovich 다이아몬드 압자를 이용하여 16번의 실험을 통한 평균값으로 구하였다. 나노인덴터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 10 μ m 이상을 유지하였다. 또한 모재에 영향을 끼치지 않는 범위에서 경도를 측정하기 위해 압입 깊이는 코팅막의 두께의 10% 정도로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 성막속도

그림 1에 연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 성막속도를 나타내었다. 본 실험결과에서 흥미로운 점은 스퍼터 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워 증가에 따라 CrN 코팅막의 성막속도가 감소한다는 점이다. 예를 들면 DC 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 성막속도는 1.47 μ m/h이었으나, ICP 파워 300 W에서 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 증착 시 성막속도는 0.56 μ m/h로 감소함을 알 수 있다. 또한 코일에 인가되는 ICP 파워가 증가할수록 성막속도는 감소함을 알 수 있다. 예

Fig. 1. Growth rates of CrN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

를 들면 ICP 파워 100 W에서 코팅한 경우 성막속도는 $0.89 \mu\text{m/h}$ 이었으나 ICP 파워 500 W에서 코팅한 경우 성막속도는 $0.29 \mu\text{m/h}$ 로, 성막속도는 ICP 파워 증가에 따라 약 32% 감소함을 알 수 있다.

이러한 성막속도 감소의 원인으로서는 유도결합 플라즈마 이용에 따른 플라즈마 밀도의 상승과 반응성 향상을 들 수 있다. 코일에 인가되는 ICP 파워가 증가할 수록 스퍼터된 중성입자의 이온화율과 반응성은 높아질 뿐만 아니라 입자의 이동도가 상승하여 코팅막 형성 시 공극 생성이 감소되어 치밀한 코팅막이 형성되었다고 사료된다. ICP의 이용과 ICP 파워 증가가 코팅막의 성막속도에 미치는 영향은 이전에 보고된 바 있다. 유도결합 플라즈마 CVD법으로 증착된 TiN 코팅막의 성막속도에 관한 연구논문을 살펴보면 코팅 시 인가하는 ICP 파워 증가에 따라 코팅막의 성막속도는 약 43%까지 감소한다는 연구결과도 보고되고 있다⁸⁾.

3.2 결정립 크기

그림 2에 연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 평균 결정립 크기의 변화를 나타냈다. 코팅막의 결정립 크기는 전자현미경에 의한 측정뿐만 아니라 X선 회절분석 피크의 반가폭 크기로도 보다 평균적이며 정확한 계산이 가능한데 일반적으로 반가폭 크기가 클수록 결정립 크기는 작아진다. 본 연구에서 평균 결정립 크기는 Scherrer법을 이용하여 계산하였고 반가폭이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였다. 그림에서 알 수 있듯이 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워 증가에 따라 CrN 코팅막의 결정립 크기는 17.5 nm 부터 6.6 nm 까지 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서 나노 사이즈의 입자크기를 갖는 CrN 코팅막의 미세구조를 제어하는 기술

Fig. 2. Crystal grain size of CrN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

로서 ICP 파워 변화는 매우 중요한 공정변수임을 알 수 있다.

이러한 CrN 코팅막의 결정립 크기의 나노화 원인으로는 이온 에너지, 이온 플럭스, 잔류 불순물 및 결정학적 집합조직과 같은 복합적인 요소들의 영향을 들 수 있다^{9,10)}. 본 연구에서는 코팅 중 약 -100 V 의 기판 바이어스를 인가하였기 때문에 양전하를 띤 스퍼터 금속이온의 포격이 코팅막 안에 손상을 입혀 다수의 결함이 막 안에 형성되었다고 사료된다. 이러한 결함의 밀도는 유도결합 플라즈마 인가에 따라 고 에너지의 스퍼터 원자 때문에 더욱더 증가하게 되며 성막 중 기판 위에 반복적인 핵 생성을 유발시킨다. 따라서 불순물들은 입계에 석출하게 되고 Zener drag로 인해 입성장이 제한되기 때문에 이는 CrN 코팅막의 결정립 나노화 및 형성에 매우 유리하게 작용했다고 사료된다¹¹⁾.

3.3 미세구조

연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 표면과 단면사진을 그림 3에 나타내었다. 우선 DC 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 경우 표면에서는 다수의 기공을 포함한 각형 결정립과 거친 표면이, 단면에서는 기판 표면부터 막 표면까지 전형적인 다공성 주상구조의 미세구조가 관찰되었다. 반면 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 표면의 경우 치밀한 미세 결정립과 매끄러운 표면이, 단면에서는 다공성 주상구조는 사라지고 기판 표면부터 막 표면까지 매우 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 이렇듯 고이온화율과 고밀도 플라즈마를 얻을 수 있는 ICP 마그네트론 스퍼터법을 이용한 결과 스퍼터된 입자의 이온화율과 고밀도 플라즈마에 의해 입자의 이동도가 향상되어 코팅막이 형성될 때 공극의 생성을 줄여 치밀한 코팅막이 형성되었다. 그 결과 CrN 코팅막의 평균 결정립 크기는 감소하였고 또한 미세구조는 치밀해졌다.

또한 본 연구에서는 코팅 중 기판에 DC -100 V 의 바이어스 전압을 인가했기 때문에 $60\sim 80 \text{ eV}$ 범위의 이온 에너지 분포를 갖는 다수의 이온들이 기판을 향해 이온 포격된 것으로 사료된다. 이러한 격렬한 이온주입효과로 흡착원자의 에너지가 전달되어 흡착원자의 이동도와 핵 생성 사이트는 증가되었고 결과적으로 결정립 크기의 감소와 주상 결정립 사이의 기공이 제거되어 코팅막이 치밀화되었다고 사료된다.

Fig. 3. Surface ((a), (b)) and cross-sections ((c), (d)) of the CrN coatings with ICP power of 0 W (a)(c) and 300 W (b)(d).

Fig. 4. XRD diffraction patterns of CrN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

3.4 우선 배향성 및 잔류응력

연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 X선 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다. ICP 파워 0 W 즉, DC 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막에서는 CrN (111) 면만이, ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막에서는 (111)면과 (200)면으로 배향된 X선 피크가 모두 관찰되었다. 따라서 코팅 프로세스 및 ICP 파워에 따라 CrN 코팅막의 우선 배향성은 변화함을 알 수 있다. 그림 5에 ICP 파워 변화에 따른 CrN 코팅막의 우선 성장 방위를 보다 명확히

Fig. 5. Texture coefficients of CrN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

관찰하기 위하여 다음 식 (1)을 이용하여 각 회절 피크의 집합조직계수를 계산한 결과를 나타내었다⁴⁾.

$$T(hkl) = I(hkl) / [I(111) + I(200)] \quad (1)$$

여기서 $I(hkl)$ 은 (111)면과 (200)면의 우선 성장 방위를 나타내며, reflection의 수가 많은 경우 집합 조직계수의 계산을 위해서는 일반적으로 Harris method¹²⁾를 이용하여 표현하는 것이 바람직하나 본 연구에서는 집합조직계수의 계산에 이용한 reflection의 수가 2로 적기 때문에 Harris method를 이용하지 않고 식 (1)을 이용하여 표기하였다. ICP 파워 0 W에서 증착된 CrN 코팅막의 (111)면과 (200)면의 집합조직계수는 각각 1.0과 0.0이었으나, ICP 파워

Table 1. XRD data of CrN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers

CrN	Peak position									
	(111)					(200)				
ICP power (W)	0	100	300	500	standard	0	100	300	500	standard
2 θ (°)	37.50	36.69	36.84	37.28	37.60	–	43.18	43.29	43.36	43.69

300 W에서 증착된 CrN 코팅막의 (111)면과 (200)면의 집합조직계수는 각각 0.9와 0.1로 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워의 증가에 따라 코팅막의 집합조직계수는 크게 변화하였음을 알 수 있다. 특히 ICP 파워의 증가에 따라 (200)면의 조직계수가 증가함을 알 수 있는데 이러한 ICP 파워 변화의 증가가 플라즈마 밀도상승 및 이온포격효과를 상승시켜 코팅막의 우선 성장 방향을 (111)면에서 (200)면으로 전환시켰다고 사료된다. 코팅 시 공정 변수에 따라 (111)면에서 (200)면으로의 우선 배향성의 변화는 몇몇의 논문에서도 보고되고 있으나 그 이유는 N_2 가스의 유량변화와 이온 소스 전압의 증가로 설명되고 있다^{13,14}. 따라서 그림 5에서와 같이 ICP 파워 증가가 CrN 코팅막의 우선 배향성 변화에 밀접한 영향을 가진다는 결과는 아직까지 보고된 바 없다. 또한 (111)면에서 (200)면으로의 우선 배향성의 변화가 코팅막의 기계적 물성 향상에 기여한다는 논문도 보고되고 있기 때문에 그림 7에서 보다 자세히 설명하고자 한다.

코팅 중 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워 증가가 CrN 코팅막 내에 잔류응력에 미치는 영향을 알아보기 위해 (111)면과 (200)면의 2 θ 값의 분석결과를 표 1에 나타내었다. 코팅 중 ICP 파워에 따라 CrN 회절 피크의 포지션 변화에 미치는 영향을 쉽게 표현하기 위해 JCPDS 카드(#76-2494)로부터 구한 CrN (111)면과 (200)면의 표준 2 θ 값을 함께 표시했다. ICP 파워에 상관없이 유도결합 플라즈마를 이용하여 증착된 CrN 코팅막의 (111)면과 (200) 면의 2 θ 값은 CrN JCPDS 카드의 표준 2 θ 값보다 저각으로 이동했음을 알 수 있다. 이러한 2 θ 값의 저각으로의 이동은 응력변화에 기인한다고 사료된다. 물리기상증착(PVD)을 이용한 하드코팅의 경우 코팅막에는 압축응력이 발생하기 쉽다고 보고되고 있다¹⁵. 따라서 PVD 코팅에서 압축응력은 Ar^+ 이온 포격에 의한 점결함 발생과 밀접한 관계가 있으며 코팅막의 단결정과 같은 미세구조의 치밀화, 결정립 크기의 나노화, 부착력 향상에 커다란 영향을 미친다. 따라서 본 실험에서 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 내부에는 압축응력이 존재한다고 사료된다.

Fig. 6. AFM surface morphologies of CrN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

3.5 물폴러지

코팅 중 ICP 파워 증가가 CrN 코팅막의 3차원적 물폴러지와 표면 거칠기에 미치는 영향을 밝히기 위해 비접촉식 AFM 분석을 실시하였다. 그림 6은 연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 3차원 표면 미세구조를 나타내고 있다. 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워 증가가 CrN 코팅막의 rms(root mean square) 표면 거칠기에 미치는 결과를 비교하면 매우 흥미로운 점을 발견할 수 있는데 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 표면이 종래의 DC 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막보다 매우 평탄하다는 점이다. 예를 들면 DC 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 rms 표면 거칠기는 10.3 nm인 반면, ICP 300 W에서 증착한 CrN 코팅막의 표면 거칠기는 0.9 nm로 약 1/12배 감소하였다. 이러한 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된

Fig. 7. Nanoindentation hardness of CrN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

CrN 코팅막의 치밀하고 평탄한 표면 물폴러지의 형성과 입자 미세화의 원인으로는 이온 에너지의 증가에 따른 가속화된 이온들의 이온포격효과의 발생과 핵 생성 밀도의 증가를 들 수 있다. 본 연구결과와 유사한 연구논문도 발표되고 있는데 유도결합 플라즈마 PVD법으로 증착된 TaN 코팅막에서도 ICP 파워 증가에 따라 코팅막의 표면 거칠기가 감소한다고 보고하고 있다¹⁶⁾.

3.6 나노경도

연속적인 DC 및 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 기계적 경도를 나노인덴테이션 장비를 이용하여 측정하였고 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 본 연구에서 코팅막의 나노 경도 측정을 위한 입자의 인가하중은 5 mN으로 고정했으며, 압입 깊이가 얕을수록 측정된 경도 값이 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크기 효과를 배제하기 위하여 측정 위치는 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화하였다. 본 연구결과에서 CrN 코팅막의 나노 경도는 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워 증가에 따라 상승함을 알 수 있는데 예를 들면 ICP 파워 500 W에서 증착된 CrN 코팅막의 나노 경도 값은 약 23.0 GPa로, DC 스퍼터법으로 증착된 나노 경도값 4.0 GPa보다 약 5.7배 증가함을 알 수 있다. 이러한 ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 나노 경도의 상승은 고이온화 고밀도 플라즈마의 생성으로 인한 결정립 크기의 감소에 따른 미세구조의 치밀화, 우선 배향성의 변화, 기판 바이어스 인가에 따른 높은 이온포격 효과 및 압축응력의 상승에 주로 기인한다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 연속적인 DC 및 ICP 마그네트론

스퍼터법을 이용하여 나노결정질 CrN 코팅막을 제조하였으며, 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워 증가가 코팅막의 결정립 크기, 물폴러지, 표면 거칠기와 같은 미세구조특성과 우선 배향성, 잔류응력과 같은 결정구조특성 및 나노인덴테이션 정도와 같은 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. ICP 파워 300 W에서 증착된 CrN 코팅막은 6.6 nm의 가장 작은 결정립 크기와 0.9 nm의 가장 낮은 rms 표면 거칠기를 나타내었다. X선 회절분석 결과 DC 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막에서는 (111)면만이, ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 코팅막에서는 (111)면과 (200)면이 모두 관찰되었고, ICP 파워 증가에 따라 (111)면에서 (200)면으로 우선 배향성이 변화함을 최초로 보고하였다. 또한 DC 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막에서는 다수의 기공을 포함한 주상구조의 결정립이, ICP 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 코팅막에서는 기공과 주상구조가 사라진 균일한 표면과 치밀한 단면을 갖는 미세구조가 관찰되었다. 또한 ICP 파워 500 W로 증착된 코팅막의 나노 경도값은 23.0 GPa로 DC 스퍼터법으로 증착된 CrN 코팅막의 나노 경도값 4.0 GPa보다 약 5.7배 증가함을 알 수 있다.

참고문헌

1. T. Polcar, N. M. G. Parreira, R. Novák, Surf. Coat. Technol., 201 (2007) 5228.
2. P. H. Mayrhofer, H. Willmann, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 222.
3. L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, Thin Solid Films, 355-356 (1999) 465.
4. Q. Kong, L. Ji, H. Li, X. Liu, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, Mater. Sci. Eng., B 176 (2011) 850.
5. J. H. Paik, W. K. Han, S. G. Kang, Kor. J. Mater. Res., 20 (2010) 187.
6. B. M. Koo, S. J. Jung, Y. H. Han, J. J. Lee, J. H. Joo, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 37 (2004) 146.
7. S. J. Jung, K. H. Lee, J. J. Lee, J. H. Joo, Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 363.
8. D. K. Lee, J. J. Lee, J. J. Joo, Surf. Coat. Technol., 173-174 (2003) 1234.
9. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, J. Vac. Sci. Tech., A 21 (2003) 774.
10. S. Y. Chun, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 44 (2011) 479.
11. N. Maazi, N. Rouag, J. Cryst. Growth., 243 (2002) 361.
12. C. Barret, T. B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon, Oxford, (1980) 204.
13. S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Feng, J. Jiang, Thin

- Solid Films, 519 (2011) 2116.
14. C. W. Zou, H. J. Wang, M. Li, C. S. Liu, L. P. Guo, D. J. Fu, Vacuum, 83 (2009) 1086.
15. I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, J. E. Greene, Thin Solid Films, 169 (1989) 299.
16. G. R. Lee, H. Kim, H. S. Choi, J. J. Lee, Surf. Coat. Tech., 201 (2007) 5207.