

진공 증발법으로 증착한 Cr, Cr₂O₃ 박막의 조직 및 특성에 관한 연구

이종민, 이정중

서울대학교 공과대학 금속공학과

A study on the structure and properties of Cr and Cr₂O₃ films deposited by the vacuum evaporation method

J. M. Lee and J. J. Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Seoul National Univ., Seoul 151-742

Abstract

The structure and properties such as adhesion and corrosion resistance of Cr and Cr₂O₃ films, deposited on steel plates by the vacuum evaporation method, were investigated. According to the ESCA and AES analysis, it could be concluded that chromium oxide with uniform composition could be formed on the steel substrate. The deposited Cr and Cr₂O₃ films had high adhesion strength, and they did not peeled off by the tape test. The adhesion property, however, was deteriorated as the film thickness increased. After bending of the deposited specimen many cracks were observed by SEM, and they were assumed to have propagated along columnar boundaries by the bending test. The corrosion resistance of the films was not generally good, which indicates that the films had a porous structure with a large number of defects such as pin holes and voids.

1. 서 론

최근 자동차산업 및 가전제품시장의 신장에 따라 냉연강판재의 수요가 급속히 늘고 있으며, 소비자의 다양한 욕구에 부응하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 특히, 표면처리에 의한 고기능성 재료의 개발에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 강판의 내식성을 향상시키기 위한 표면처리로서 전기도금법과 용융도금법이 가장 많이 이용되고 있다. 용융도금법은 제조방법이 비교적 단순하여 연속대량생산이 용이한 반면 수 μ m 이하의 얇은 박막을 만들기에는 부적절하며, 단면

도금이 불가능하고, 형성된 도금층의 표면 및 두께가 불균일한 문제점을 가지고 있다¹⁾. 한편, 전기도금법으로는 두꺼운 도금층을 형성하기가 힘들고²⁾, 공정상 필연적으로 생기는 폐액처리라는 원가상승의 한 요인으로 작용하게 되었다. 따라서 최근에 이들 문제점 해결을 위한 경쟁력 있는 공정개발에 관한 연구^{2, 3)}가 진행되고 있다.

습식법의 대체 공정으로서 전기도금법은 용융도금법이나 전기도금법에 비해 비교적 공해문제가 적으며, 한쪽 면만을 선택적으로 도금할 수 있을 뿐만 아니라 박막에서 후막에 이르기까지 쉽게 제조할 수 있다. 비교적 간단한 진공 증발법은 증

착물질을 용융, 증발시켜 기관에 입사된 증기가 응고, 성장하여 박막을 만드는 공정으로서 가열원으로 전자빔을 이용하면 용점이 높은 물질도 쉽게 증발시킬 수 있기 때문에 증발물질에도 제한을 받지 않는다. 한편, 합금도금과 화합물도금도 가능하기 때문에 폭넓은 활용 범위를 가지고 있다.

진공 증발법은 대형강판의 연속도금라인으로 1960년대에 개발되었으나 70년대까지는 경제성, 품질 및 용도면에서 습식처리법에 비해 경쟁력이 떨어져 실용화가 제대로 이루어지지 않았다. 그러나 80년대에 이르러 진공기술이 발달하고 공해문제가 심각해짐에 따라 일본을 중심으로 습식법을 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며 전자빔 방식에 의한 Al 증착과 저항가열식 Zn 증착은 상업생산 규모로 확대되고 있다¹⁾.

한편, 크롬은 금속광택 뿐만 아니라 내열성, 내식성, 내마모성이 뛰어나고 마찰계수가 작기 때문에 강판의 후처리시 습식법으로 도금하여 많이 사용되고 있는 재료이다²⁾. 그리고 크롬산화물막은 유기물질과의 접착력을 향상시키기 때문에 크롬-크롬산화물막의 이층구조를 만들어 사용하기도 한다.

본 연구에서는 전자빔을 이용한 진공 증발법으로 기존의 습식법을 대체하기 위해 Cr과 Cr₂O₃을 증착물질로 선택하여 접착성과 내식성을 조사하였다. 아직까지는 Cr이나 Cr₂O₃을 진공 증착시켜 내식성을 향상시키는 연구는 수행된 바 없어, 본 연구는 그 타당성 검토를 위한 기초연구를 목적으로 하고 있다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 진공 증발장치는 아넬바사의 VD-43이며, 진공용기, 배기장치, 증발장치, 기관가열장치, 가스공급장치 그리고 전력공급장치로 구성되어 있다. 배기장치는 R.P.(250 l/min)와 액체질소 trap이 부착된 D.P.(600 l/sec)이고, 증발장치는 텅스텐 필라멘트로부터 발생하는 열전자를 220° 회전시켜 도가니에 집속시키도록 되어 있다. 이때 전자빔은 도가니의 중심부에 집중, 고정된다. Cr은 승화성이므로 증착중 승화량이

이 감소하지않도록 장입시 집속부위의 장입량을 일정하게 유지하였다. 기관가열장치는 자동온도조절장치와 할로겐램프로 이루어져 있으며 1kW 용량의 램프 2개를 병렬 연결하여 사용하였다. 기관 뒷면에 위치한 열전대를 이용하여 증착중 기관의 온도를 목적하는 온도에서 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 범위로 조절하였다.

기관은 냉연강판을 $2 \times 4\text{cm}^2$ 로 절단하여 사용하였으며, 표면의 유기물질을 제거하기 위하여 비누 세척을 한 후 아세톤, 알코올에서 각각 15분간 초음파 세척하고 건조시켜 진공용기에 장입하였다. 이때 작은 덩어리 형태의 증발물질(Cr, Cr₂O₃)을 일정량 도가니에 장입하였으며, $6 \times 10^{-5}\text{torr}$ 까지 배기한 후 기관을 300°C로 가열, 유지한 후 전자빔을 작동시켜 전자빔이 안정되면 셔터를 열고 증착하였다.

증착된 Cr₂O₃ 박막의 화학적 결합상태는 ESCA로 분석하였으며, 두께에 따른 조성의 변화를 관찰하기 위하여 AES로 조사하였다. 박막의 표면형상, 단면조직은 주사전자현미경으로 관찰하였다. 이때 Cr₂O₃ 박막은 Au를 코팅하여 관찰하였으며, 단면관찰시 막의 손상을 막기 위해 액체질소 속에서 취성파괴를 유도하였다. 접착성은 180° 굽힘후 테이프 테스트(tape test, 3M #610)를 하여 테이프에 뜯겨져 나온 막의 양을 상대적으로 비교하여 정성적으로 평가하였다. 이때 굽힘부의 상태를 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 내식성은 5% NaCl 용액으로 염수분무시험(salt spray test)과 동전위분극시험으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착속도

전자빔을 이용한 진공 증발법에서 증착속도는 반응용기 내의 압력, 기관의 가열온도, 도가니에서 기관까지의 거리 그리고 전자빔의 가속전압 및 방출전류에 따라 달라진다. 본 연구에서는 적절한 증착조건을 도출하기 위해 일정한 압력에서 기관을 300°C로 가열할 때 전자빔의 방출전류와 기관까지의 거리에 따른 증착속도의 변화를 조사하였으며 그 결과를 그림 1에 나타 내었다. 전자빔의

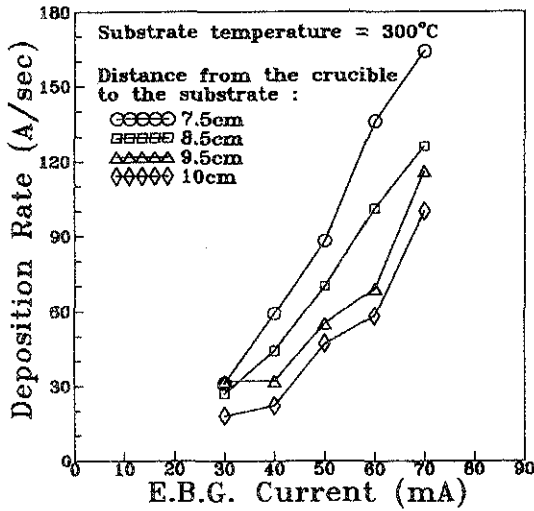


Fig. 1. Dependence of deposition rate of Cr films deposited at 300°C on electron beam gun current and distance from the crucible to the substrate.

방출전류가 많아짐에 따라 증착속도는 증가하며, 도가니에서 기판까지의 거리가 짧을수록 빨라짐을 알 수 있다. 그런데 도가니에서 기판까지의 거리가 짧고(7.5cm), 전자빔의 방출전류가 많을 때(70mA)에는 기판의 가장자리 부분에서 Cr층의 광택이 균일하지 못하였고 국부적으로 spit현상이 함께 나타났다. 이러한 결과로부터 Cr의 경우 전자빔의 전류가 많고 기판까지의 거리가 짧아지면 증착층의 두께균일도가 나빠지며 표면이 깨끗하지 못함을 알 수 있다. 그림 2는 Cr₂O₃막의 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 역시, 전자빔의 방출전류가 많아짐에 따라 증착속도가 증가한다. 크롬산화물은 빛의 간섭 현상으로 두께에 따라 독특한 색상을 나타내는데, 증착속도가 30 Å/sec 이상일 때는 증착막의 가장자리의 색상이 다르게 나타났다. 이로 부터 두께가 불균일해짐을 알 수 있었다.

Cr은 증착속도가 120 Å/sec 이상이고 기판의 온도가 낮은 경우(150°C 이하) 기판과의 접착력이 저하되어 증착막이 기판으로부터 박리되는 현상이 나타났다. 따라서 본 연구에서는 증착후 박리되지 않으며 두께가 균일한 막을 얻기 위해 도가니에서 기판까지의 거리는 10cm로 고정하였으

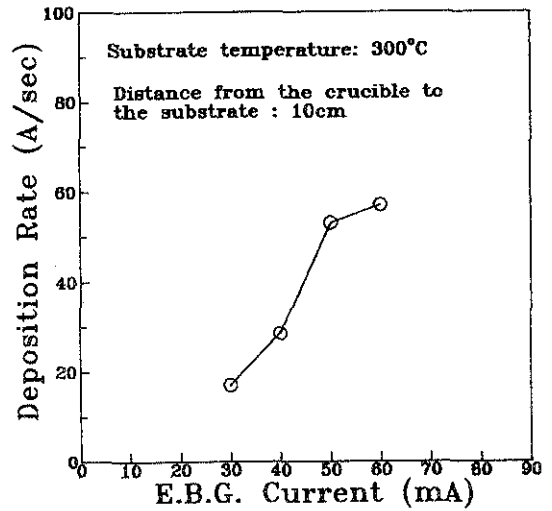


Fig. 2. Dependence of deposition rate of Cr₂O₃ films deposited at 300°C on electron beam gun current.

며, 기판은 300°C로 일정하게 가열, 유지하였다. 그리고 일정한 증착속도를 유지하기 위해 전자빔은 -3.5kV의 가속전압에서 방출전류를 Cr은 70mA, Cr₂O₃는 30mA로 하였다.

3. 2 화학적 결합상태

산화물막은 두께가 얇을 경우 빛의 간섭효과에 의해 두께에 따라 색상이 바뀌게 된다. 본 연구에서도 크롬산화물막은 두께에 따라 노랑, 분홍 및 주홍색을 나타 내었다. 따라서 단순히 강판의 색상만을 고려한다면 외장효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 그런데 진공 증발법으로 화합물을 직접 증착할때 도가니에서 증발된 증기는 기상에서 일부 분해되어 기판에 입사된 후 재결합등을 거치게되므로 증착된 박막의 화학적 결합상태와 조성은 증발원과는 다른 형태로 나타날 수 있다. 먼저 크롬산화물 박막의 화학적 결합상태를 확인하기 위하여 ESCA분석을 하였는데 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 크롬산화물 박막의 Cr_{2p_{3/2}} 계도에 있는 전자의 결합에너지가 577eV으로서, 순수한 크롬의 Cr_{2p_{3/2}} 계도에 있는 전자의 결합에너지가 574.3eV⁶⁾인 것에 비해 2.7eV만큼의 화학적 이동이 있음을 알 수 있다. 이러한 화학적 이동은

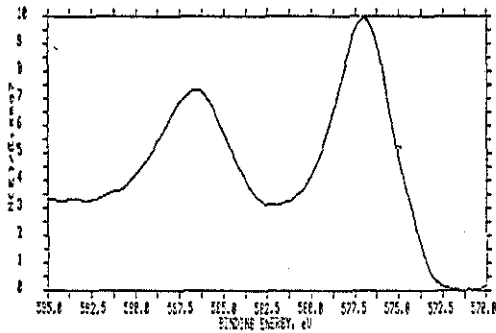


Fig. 3. Binding energy of Cr_{2p_{2/3}} level electron in Cr₂O₃ film.

크롬산화물에서 Cr의 결합에너지값이 달라지기 때문이며 Kirby 등⁷⁾의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 크롬산화물 박막의 두께에 따른 조성변화를 관찰하기 위해 AES분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 증착막의 주성분인 크롬과 산소 이외에

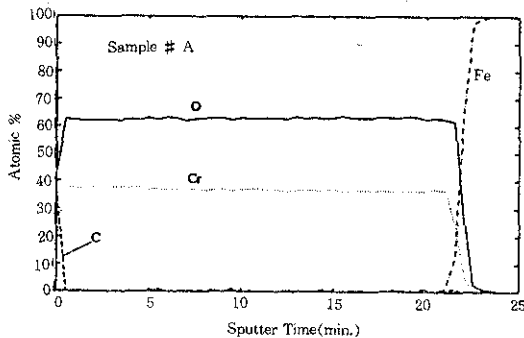


Fig. 4. AES depth profile of Cr₂O₃ film on steel deposited at 300°C.

표면에서 탄소가 일부 검출되었으나 막내부에서는 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. 이러한 분석결과는 탄소가 증착 후 대기중에서 표면에 흡착되었음을 시사한다. 그리고 크롬과 산소가 막의 두께에 따라 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 진공증발법으로 직접 증착한 크롬산화물 박막은 불순물이 거의 없고, 막의 두께에 따라 크롬과 산소가 균일하게 존재함을 확인할 수 있었다. 그리고 크롬산화물의 조성은 Cr₂O₃으로 판단되나 화학양론적 조성에서 결핍된 O의 양은 본 실험 결과로는 정확히 알 수 없었다.

3.3 접착성

이미 언급한 바와 같이 증착막의 접착성은 180° 굽힌후 테이프테스트로 조사하였는데 두께가 0.5~2μm인 Cr막은 증착한 상태에선 테이프 떼겨지지 않을 정도로 접착력이 양호하였으나 180° 굽힌 후에는 테이프에 일부 뜯겨져 나왔다. 반면 두께가 0.1~0.2μm로 상대적으로 얇은 Cr₂O₃ 박막은 굽힘 전이나 굽힘 후에 테이프에 의해 전혀 뜯겨지지 않았다. 이러한 결과는 증착막의 두께가 두꺼워짐에 따라 막내부의 잔류응력이 증가하여 접착력을 저하시키기 때문인 것으로 생각되며, 실제 본 연구에서 0.2μm정도로 두께가 얇은 Cr막을 입힌 시편의 접착성을 조사한 결과, 굽힘 후에도 벗겨지지 않았으며, 크롬산화물 박막도 두께가 0.6μm 이상으로 두꺼워지면 테이프에 뜯겨져 나옴을 확인할 수 있었다.

굽힘부에는 가공에 의해 일련의 결함이 발생하게 되며 가해진 응력의 수용 여부에 따라 표면에서의 결함발생 양상도 달라진다. 본 연구에서는 이를 확인하기 위하여 가공 후 증착막의 굽힘부를 주사전자현미경을 관찰하였으며 그 결과를 그림 5-6에 나타내었다. 굽힘시 Cr과 Cr₂O₃ 박막의 굽힘부에 균열이 상당히 많이 발생했음을 알 수 있다. 진공 증발법으로 증착한 막은 불순물이 많이 혼입될 경우 압축응력을 나타내기도 하지만 보통의 경우 인장잔류응력이 존재한다⁸⁾. 그러므로 굽힘시 외부에서 응력이 가해지면 더 큰 인장응력 상태가 된다. 이때 증착막이 그 응력을 수용할 수 없으면, 박리되거나 기판 및 막의 내부에 또는 막과 기판사이에서 균열이 발생한다⁹⁾. 증착막과 기판과의 접착력이 취약하다면 기판과 증착막 사이에서 균열이 발생하여 박리될 것이고 기판과의 접착성이 상대적으로 양호하다면 막내부로 균열이 발생, 전파되어 나갈 것이다. 그런데 낮은 온도에서 증착한 박막에서 균열이 쉽게 전파될 수 있는 경로는 주상정간의 경계(columnar boundary)일 것이다. 왜냐하면 증착시 기판의 온도가 낮으면, 기판표면에서 첨원자(adatom)들의 유동도가 낮고 그림자효과(shadowing effect)에 의해 주상정간의 경계에는 미세한 기공들이 산재하게 되어,

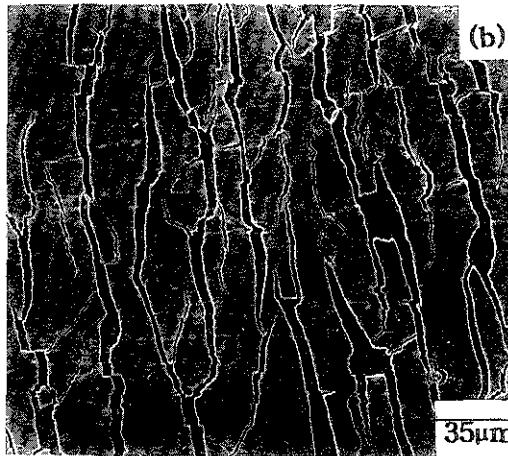
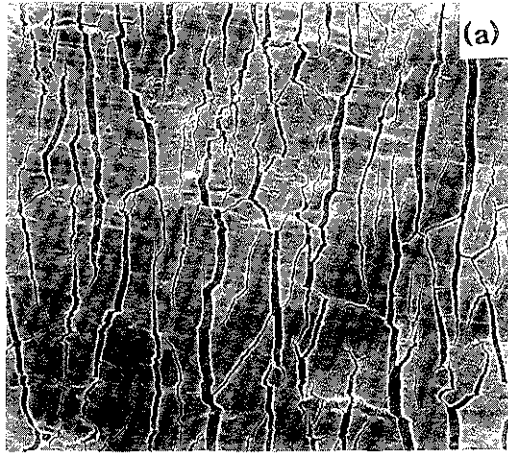


Fig. 5. SEM micrographs of Cr films on steels after 180° bending test.

(a) 1 μ m (b) 2 μ m

그 경계가 취약해지기 때문이다¹⁰⁾, 300°C에서 증착한 Cr막의 단면조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과(그림7), 전형적인 주상정조직이 발달했음을 볼 수 있다. 이러한 조직은 SZM(Structure Zone Model)에 의하면 Zone I 조직에 해당된다. 따라서 본 연구에서 굽힘시 외부에서 주어지는 응력을 수용할 수 없어 발생한 균열은 취약한 주상정간의 경계면을 따라 전파된 것으로 생각된다.

얇은 박막은, 가공 후 상대적으로 접착성이 우수하다 하더라도, 굽힘부에 균열이 발생한다면 내부식효과를 기대할 수 없기 때문에 이를 방지하기

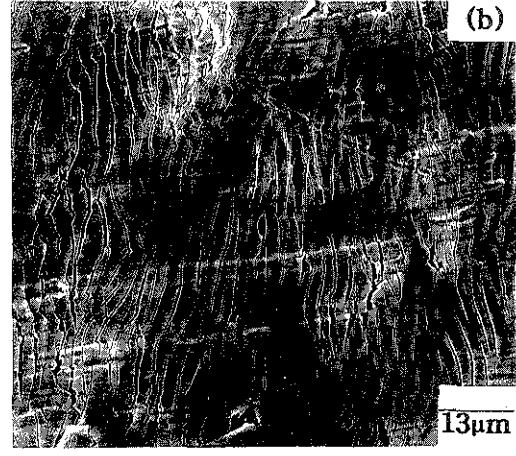
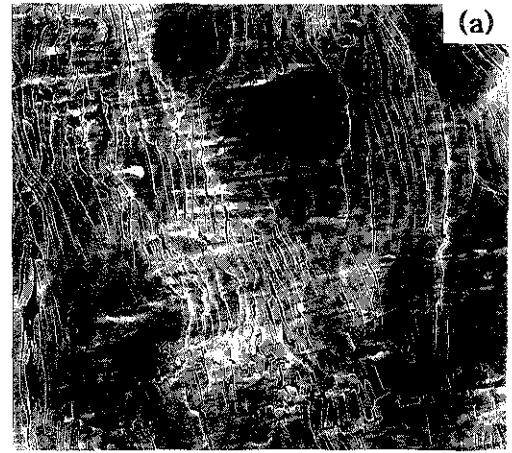


Fig. 6. SEM micrographs of Cr₂O₃ films on steels after 180° bending test.

(a) 1000Å (b) 2000Å

위해서 증착막의 조직을 제어할 필요가 있다. Hyodo 등¹¹⁾은 예열 및 스퍼터 클리닝을 하고 이온플레이팅을 하면 기판과의 접착력을 증대시킬 뿐만 아니라 주상정조직 대신 미세한 결정립의 증착막을 얻을 수 있기 때문에 굽힘시 균열이 발생하지 않는다고 보고하였다. 따라서 가공후 균열의 발생을 막기 위해서는 탈지 외에 기계적인 연마와 스퍼터 클리닝을 통해 기판표면의 산화물을 제거함과 동시에 기판의 가열온도, 기판에 인가하는 전압범위 및 증착속도 등의 적절한 선택이 이루어져야 할 것이다. 그러나 본 연구에서와 같이 진공 증반에서는 스퍼터 클리닝을 할 수 없고 또, 기

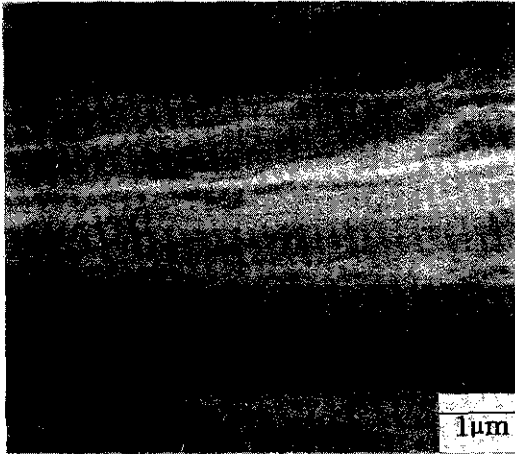


Fig. 7. SEM micrograph of cross-sectional morphology of Cr film.

판에 바이어스 전압을 인가할 수 없기 때문에 기판의 전처리과정, 기판의 온도 및 증착속도등을 선택적으로 제어하여야 한다.

3. 4 내부식성

동전위분극시험으로부터 얻을 수 있는 여러 정보중 증착막에 있어서는 치밀도를 간접적으로 비교할 수 있다. 즉, 기판보다 귀한 물질을 증착했을 때, 결함이 많은 다공성의 증착막이라면 국부 부식이 발생할 것이다. 그러나 치밀한 조직의 증착막이라면 방식효과가 뚜렷하게 나타날 것이다. 그림 8-9는 상온에서 5% NaCl 용액을 이용하여 동전위분극시험한 결과이다. 부동태영역이 나타나지 않는 것은 Cl⁻이온에 의해 부동태막이 파괴되기 때문이다. 산화전류밀도의 변화는 거의 없고 부식전위도 거의 증가하지 않음을 알 수 있다. Cr과 Cr₂O₃ 박막을 증착한 시편의 분극곡선의 모양이 기판의 분극곡선과 거의 비슷한데, 이것은 증착막과 기판의 분극현상이 함께 일어남을 시사하며, 진공 증발법으로 Cr과 Cr₂O₃ 박막을 증착하여도 내부식효과가 없음을 알 수 있다. 그림 10-11은 주사전자현미경으로 관찰한 증착막의 표면으로서 핀홀과 같은 결함이 상당히 많이 존재함을 알 수 있다. 즉, 증착온도가 낮아 취약한 경계를 가지는 치밀하지 않은 조직일 뿐만 아니라 핀

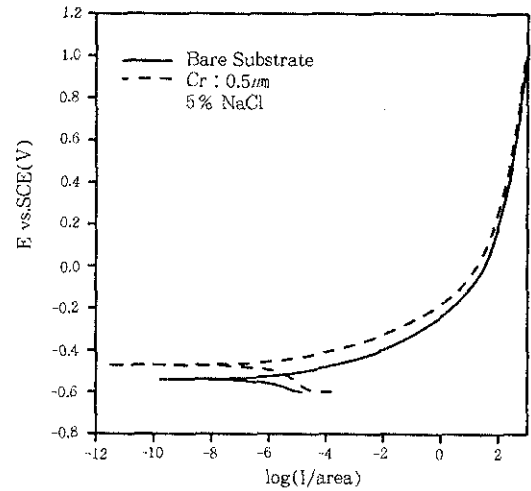


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curve of Cr coated steels.

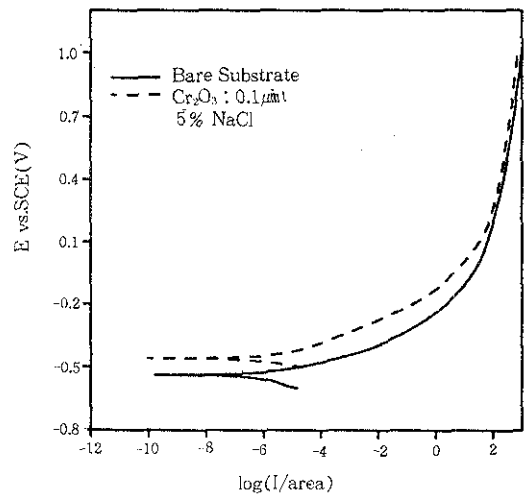


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curve of Cr₂O₃ coated steels.

홀들이 존재하기 때문에 분극시험시 이들에 의해 기판이 부식분위기에 노출되어 분극현상이 동시에 일어나는 것으로 생각된다. 분극시험후 용액중에 노출되었던 부분의 증착막은 모두 깨져 나갔음을 확인할 수 있었는데, 이것은 증착막이 치밀하지 못해 국부부식이 진행됨에 따라 부식속도가 더욱 빨라지게 되어 그때 생성되는 부식생성물에 의해 기판과의 접착력이 취약해져 막이 기판으로부터

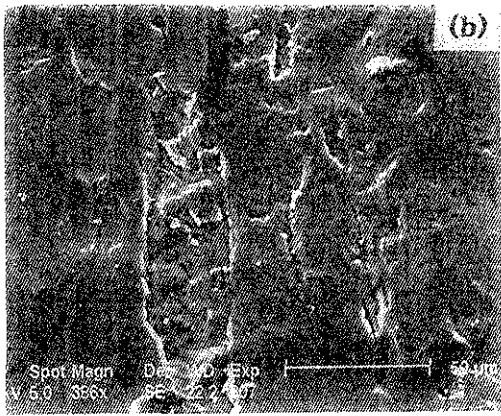
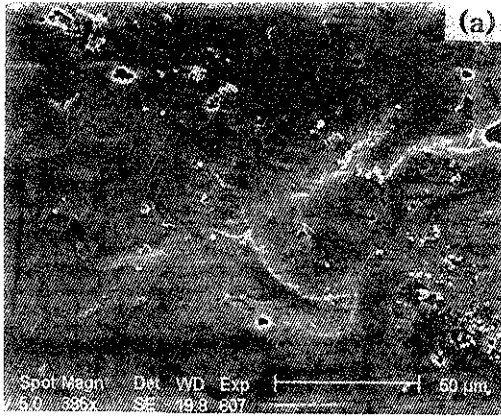


Fig. 10. SEM micrographs of Cr film surface.
(a) 1 μ m (b) 2 μ m

더 박리되어 나간 것으로 생각된다.

5% NaCl 용액을 이용한 염수분무시험한 결과, 2시간 안에 모든 시험에서 적청이 발생하였다. 그림 12는 염수분무 시험한 시험편들을 보여주고 있다. 시험 내부에 검은 점으로 나타난 것이 적청의 흔적이며, 전체에 걸쳐 발생하였음을 알 수 있다.

대부분의 금속박막은 다공성이며 막막형성후 기공 및 후처리 공정을 거치는 동안 표면에 손상되기도 한다. 박막 내부의 결함과 증착후 막이 손상되면, 부식분위계에서 증착막에 의한 차단요소는 급속히 줄어들게 된다. 즉 이들 결함을 통해 기관이 부식분위계에 직접 노출되어 기관과 증착막 사이에 형성되는 갈바닉 전지에 많은 영향을 끼친다. 증착막이 Zn, Cd, Al 등과 같은 양극막일

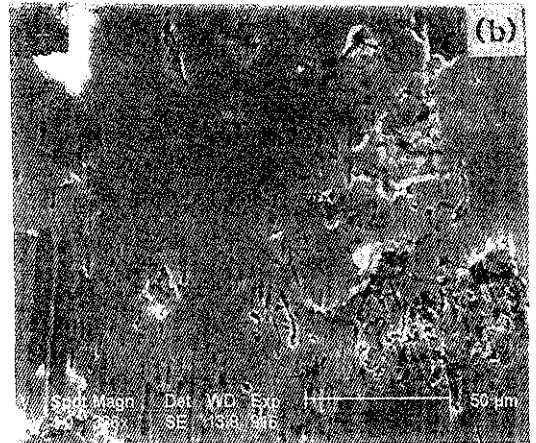
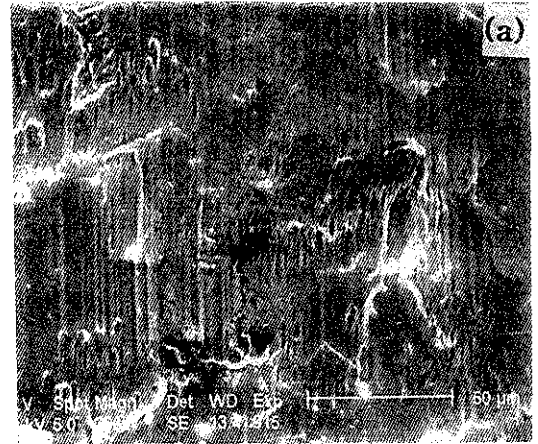


Fig. 11. SEM micrographs of Cr₂O₃ film surface.
(a) 1000Å (b) 2000Å

때, 이들 막은 기관보다 전위가 더 낮아서 갈바닉 부식이 일어나 음극(기관)을 보호하게 된다. 그러므로 양극막이 기관과 계속해서 전기적 접촉을 이루면 기관의 부식은 일어나지 않아 막의 내부에 잔류하는 결함과 손상부위는 큰 문제가 되지 않는다. 반면 Ni, Ag, Cu, Pb 등의 음극막은 기관보다 높은 전위를 가지므로 갈바닉 전지가 구성되면 기관의 부식을 더욱 촉진시킨다. 그림 12에서 관찰된 적청은 원혼과 같은 결함(그림11)이 막을 통해 기관까지 연결되어 있어서, Fe와 Cr₂O₃ 사이에 갈바닉 전지가 형성되어 부식이 집중적으로 진행된 것으로 생각된다.

위의 결과로부터 단순 증착법으로 Cr과 크롬

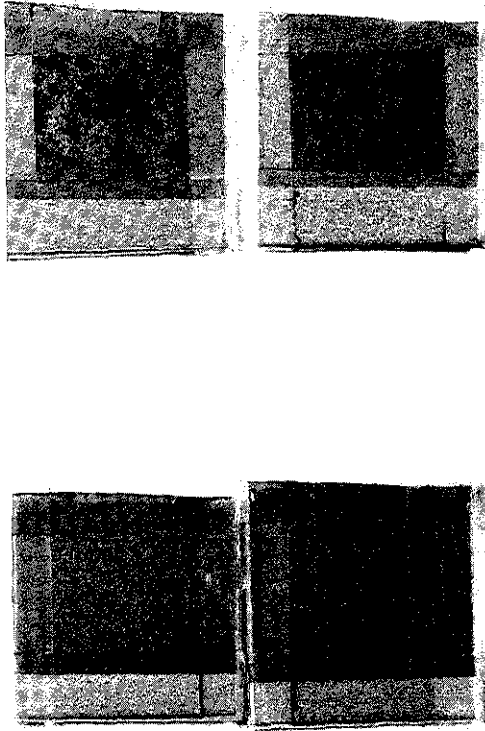


Fig. 12. Surface of Cr and Cr₂O₃ films after salt spray test.

산화물 박막을 증착하여도 박막의 조직이 치밀하지 못하고 핀홀 등과 같은 결함이 많이 존재하기 때문에 기판의 온도를 높이거나(주상정조직을 배제, 핀홀과 같은 결함을 제거), 핀홀이 기판에 연결되지 않도록 증착막을 두껍게 하지 않으면 이들에 의한 내부식 효과를 기대할 수 없음을 알 수 있다. 그러나 기판의 온도를 높이는 것은 공정상 한계가 있다. Itoh 등¹²⁾은 스테레스강 위에 Cr을 RF스퍼터링법으로 증착하였을 때 내부식성을 개선시킬 수 있었는데, 증발법에서는 RF 스퍼터링법에서와 같이 플라즈마를 이용할 수 있는 이온플레이팅법을 선택한다면 기판의 바이어스 전압을 독립적으로 조절할 수 있으므로 이온들의 충돌 효과로 주상정조직을 배제시키고 치밀한 조직으로 성

장시킬 수 있어 내부식성이 향상될 것으로 생각된다.

4. 결 론

진공 증발법으로 증착된 Cr, Cr₂O₃ 박막을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 진공 증발법으로 증착한 크롬산화물 박막은 불순물이 거의 없었으며 두께에 따라 균일한 조성을 가졌다. 그리고 Cr 박막은 전형적인 주상정조직으로서 Zone I 형태로 성장하였다.

2) Cr 및 Cr₂O₃ 박막의 접착성은 막의 두께가 0.2 μ m 및 0.6 μ m 이하로 얇을 때 매우 양호하였으나, 두께가 두꺼워지면 박막의 잔류응력이 증가하여 180° 굽힘실험시 주상정의 경계면을 따라 균열이 쉽게 전파되는 것을 관찰하였다.

3) Cr 및 Cr₂O₃ 박막은 주상정조직과 핀홀 등의 내부결함 때문에 내식성은 양호하지 못하였다. 따라서 내식성을 증가시키기 위해서는 막의 두께를 더욱 두껍게 하거나, 핀홀과 같은 결함을 제거할 수 있으며 주상정조직을 배제한 치밀한 조직으로 성장시킬 수 있는 공정조건의 변화가 필요하다.

후 기

본 연구는 1993년도 한전의 전력기술 기초연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Winand : Surf. Coat. Technol., 37(1989) 65
2. M. Maeda : Iron and Steel Engineer, December(1986) 22
3. S. Schiller, H. Foster, G. Hotzsch, and G. Jasch : Steel Times, September(1985) 437
4. M. Maeda, T. Ito, S. Umeda, A. Morita, N. Tsukij, T. Aiko, T. Kittaka, K. Hashimoto, H. Furukawa, and K. Yanagi : Testu-to-hagane, 72(1986) 1070
5. H. H. Uhlig and R. W. Revie : Corrosion

- and Corrosion Control, 3rd ed. John Wiley & Sons. Inc., New York(1985) 242
6. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minesota (1979) 72
 7. R. E. Kirby, E. L. Garwin, F. K. King, and A. R. Nyaiesh : J. Appl. Phys., 62(1987) 1400
 8. P. M. Alexander and R. W. Hoffman : J. Vac. Sci. Technol., 13(1976) 96
 9. K. L. Chopra : Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York(1969) 311
 10. J. A. Thornton : Ann. Rev. Mater. Sci., 7 (1977) 239
 11. T. Hayodo, H. Kagechika, H. Kibe, Y. Yasue, and N. Okude : J. Vac. Sci. Technol., A10(1992) 1662
 12. I. Itoh, T. Komori, Y. Oikawa, M. Onoyama, M. Hashimoto, and M. Ueshima : Nippon Steel Technical Report, No. 46, July(1990) 8