



하이브리드 증착 시스템에 의해 합성된 나노복합체 Ti-Al-Si-N 박막의 미세구조와 기계적 특성

박인욱, 최성룡, 김광호

부산대학교 재료공학부

Microstructural and Mechanical Characterization of Nanocomposite Ti-Al-Si-N Films Prepared by a Hybrid Deposition System

In-Wook Park, Sung Ryong Choi, and Kwang Ho Kim⁸

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University,
 San30, Busan, 609-735, Korea.

(Received 8 February 2003 ; accepted 24 March 2003)

Abstract

Quaternary Ti-Al-Si-N films were deposited on WC-Co substrates by a hybrid deposition system of arc ion plating (AIP) method for Ti-Al source and DC magnetron sputtering technique for Si incorporation. The synthesized Ti-Al-Si-N films were revealed to be composites of solid-solution (Ti, Al, Si)N crystallites and amorphous Si₃N₄ by instrumental analyses. The Si addition in Ti-Al-N films affected the refinement and uniform distribution of crystallites by percolation phenomenon of amorphous silicon nitride, similarly to Si effect in TiN film. As the Si content increased up to about 9 at.%, the hardness of Ti-Al-N film steeply increased from 30 GPa to about 50 GPa. The highest microhardness value (~50 GPa) was obtained from the Ti-Al-Si-N film having the Si content of 9 at.%, the microstructure of which was characterized by a nanocomposite of nc-(Ti,Al,Si)N/a-Si₃N₄.

Keywords : Ti-Al-Si-N, Superhardness, Nanocomposite, Hybrid deposition system

1. 서 론

3성분계 경질박막인 Ti-X-N계 (X=Al, Si, Cr, C, etc.) 박막은 TiN 박막에 비해 향상된 내산화성과 높은 경도 등의 뛰어난 물성을 가진다고 보고되고 있다¹⁻³). 현재 Ti-Al-N 경질 박막은 800°C 정도의 온도에서도 뛰어난 고온 안정성을 나타내어 그 특성과 미세구조에 관한 많은 연구들이 진행되었고^{4,5}) 최근에는 상용화 되어, 고속기계 가공에 활발히 적용되고 있다. Ti-Al-N 박막에서 내산화성의 향상은 TiN 격자 내에 Al 원자가 고용되어진 미세구조로부터 설명되어진다^{6,7}). 이러한 미세구조로 인하여 고온에서 표면으로 확산된 Al

이온들이 표면에서 화학적으로 안정한 Al 산화층을 형성하여 산소의 확산방지막 역할을 하는 것으로 알려져 있다⁸⁻¹⁰). 한편, 최근에는 Ti-Si-N 박막은 40 GPa이상의 초경도 특성을 나타내어 주목을 받고 있는데¹¹⁻¹³), 이러한 초경도 특성은 nc-TiN/a-Si₃N₄ 나노복합체 미세구조에서 기인한다고 보고되어지고 있다^{14,15}). 하지만 급속히 발전하는 산업 사회의 요구에 부응하는 차세대 기계 코팅막의 개발의 필요성은 더욱더 증대 되고 있으며 이는 선진국을 중심으로 새로운 4성분계 물질에 대한 연구 개발로 이어지고 있다. 현재 이러한 노력들의 하나로 Ti-Al-N과 Ti-Si-N의 장점을 모두 가지는 Ti-Al-Si-N, 4성분계 박막에 대한 연

* Corresponding author. E-mail : kwhokim@pusan.ac.kr

구가 진행되고 있다. 그러나 Ti-Al-Si-N 박막에 대한 연구는 이제 겨우 시작단계라고 할 수 있으며^{16,17)} 특히 이 물질의 미세구조에 대한 연구는 전혀 보고되지 않았다. 따라서 4성분계 Ti-Al-Si-N 박막의 미세구조에 대한 이해와 기계적 특성을 규명하는 체계적인 연구가 필요하다.

코팅공정에서 아크 이온 플레이팅 (AIP) 방법은 높은 이온화율과 우수한 증착을 등의 많은 장점을 가지기 때문에 TiN계 경질 코팅막을 합성하는데 있어 아주 유용한 방법으로 알려져 있다^{18,20)}. 현재 AIP 기술은 이와 같은 많은 장점들로 인하여 TiN, Ti-Al-N 등의 합성에 주로 사용되어지고 있다^{21,22)}. 하지만 비전도성을 가지며 취성을 나타내는 Si 타겟(target)에 적용하기 어렵기 때문에 Ti-Si-N 박막의 합성에는 AIP합성법을 적용하기가 어려웠다. 최근에 저자는 AIP과 스퍼터링(sputtering) 방법을 혼합한 하이브리드 증착 시스템(hybrid deposition system)을 사용하여 AIP법의 장점을 적용한 Ti-Si-N 박막을 성공적으로 합성하여 보고한 적이 있다²³⁾.

본 연구에서는 4성분계 Ti-Al-Si-N 박막을 AIP와 sputtering 방법을 혼합한 hybrid deposition system을 사용하여 WC-Co기판에 증착 하였으며, 실리콘(Si) 첨가량에 따른 Ti-Al-Si-N 박막의 미세구조와 기계적 특성을 체계적으로 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 Deposition

Ti-Al-Si-N 박막은 AIP와 sputtering 방법을 혼합한 hybrid deposition system을 사용하여 WC-Co기판 위에 증착 되었다. 사용된 증착 장비에 관한 개략도는 그림 1에 나타내었다. Ti-Al 합금 타겟을 장착한 arc cathode gun과 Si target을 장착한 DC sputter gun은 챔버의 양쪽 벽에 위치하고, 기판 지지대(holder)는 두 타겟 사이의 직선상에 위치하여 회전이 가능하게 설계되었다. 기판 holder에서 arc target 사이의 거리는 350 mm이고 sputter target과의 거리는 250 mm로 고정시켰다. Ar gas (99.9999%), N₂ gas (99.9999%)를 1:3의 비율로 넣어 공정압력을 일정하게

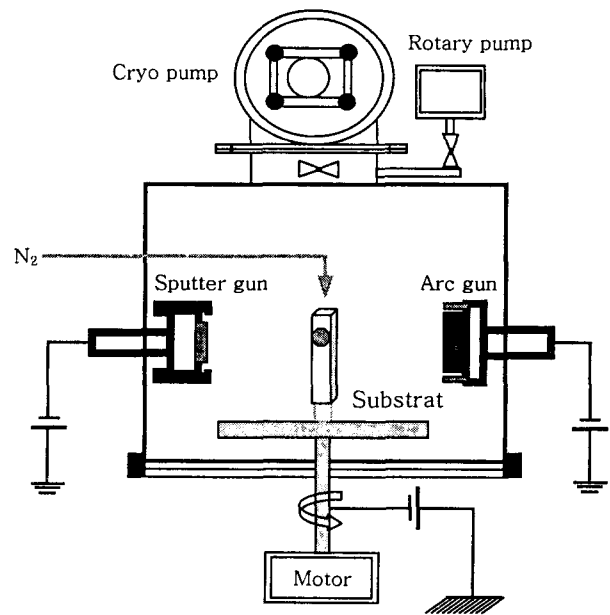


Fig. 1. Schematic diagram of a hybrid deposition system using AIP and sputtering techniques.

유지하였다. 순도 99.999%의 Ti₃Al target과 순도 99.99%의 Si target을 사용하였다. 직경 25 mm, 두께 2 mm의 disc 모양의 기판을 아세톤과 알코올을 사용하여 초음파 세척을 하고, 다시 증착 전에 32Pa의 Ar 가스 내에서 -600V의 bias voltage를 인가하여 12분간 이온 세정을 행하였다. 또한 챔버 내부의 저항 열히터(resistance heaters)를 사용해 기판을 가열했다. Hybrid deposition system을 이용하여 Ti-Al-Si-N 박막을 얻기 위한 구체적인 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

Table 1. Typical deposition conditions for Ti-Al-Si-N films by hybrid coating system

Base pressure	6.7 × 10 ⁻³ Pa	
Working pressure	6.7 × 10 ⁻² Pa	
Working gas ratio	N ₂ : Ar = 10 : 1	
Deposition source	Arc source	Sputter source
	Ti ₃ Al (99.9%)	Si (99.99%)
Arc current	60 A	
Sputter currents	0~6.0 A	
Substrate temperatures	300°C	
Substrate bias voltage	-25 V	
Rotational velocity of substrate	25 rpm	

2. 2 Characterization

박막 두께는 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, Hitach, S-4200)을 사용해 측정하였으며, Ti-Al-Si-N 박막의 정량분석은 전자탐침 미량분석기 (electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)를 사용하였다. CuK α 선을 이용한 X선회절 (X-ray diffraction, PHILIPS, X'Pert-MPD System) 분석법으로 Ti-Al-Si-N 박막의 결정성 (crystallinity)을 분석하였다. 박막내의 결정립 크기는 200 kV의 전계 방출형 투과 전자현미경 (Field emission-transmission electron microscope: FE-TEM, JEOL, JEM-2010F)으로 직접 관측되었고, 박막의 다른 구조적인 정보는 제한 시야 회절 패턴 (Selected area diffraction pattern: SADP)과 고분해능 투과 전자 현미경법 (High-resolution transmission electron microscopy: HRTEM)을 이용해 분석하였다. 또한 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)으로 Ti-Al-Si-N 박막내의 원소들의 결합상태를 관측하였고, Berkovich diamond indenter가 장착된 컴퓨터 제어 가능한 나노인덴테이션 (nanoindentation, MTS, Nanoindentation II)을 사용하여 연속압입방식 (continuous stiffness method: CSM)으로 Ti-Al-Si-N 박막의 깊이에 따른 경도값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Si 함량에 변화에 따른 Ti-Al-N과 Ti-Al-Si-N 박막의 X선 회절 패턴을 보여준다. 회절 패턴은 TiN 결정이 (111), (200), (220), (311), (222) 등의 다배향성으로 성장했음을 나타낸다. TiSi₂같은 규화 티타늄 (titanium silicide) 결정상이나 질화규소 (Si₃N₄) 결정상에 부합하는 XRD 피크 (peak)는 관측되지 않았다. 그림 2를 살펴보면 Ti-Al-N에 Si가 첨가될수록 피크 강도는 점차적으로 감소하고, Si 함량이 19 at.%일 때 피크가 사라지기 시작해서 Si 함량이 19 at.% 이상에서 XRD 패턴이 비정질상의 형태로 변화하였다. 게다가 박막내의 Si 함량이 증가할수록 피크의 퍼짐 (broadening) 현상이 나타났

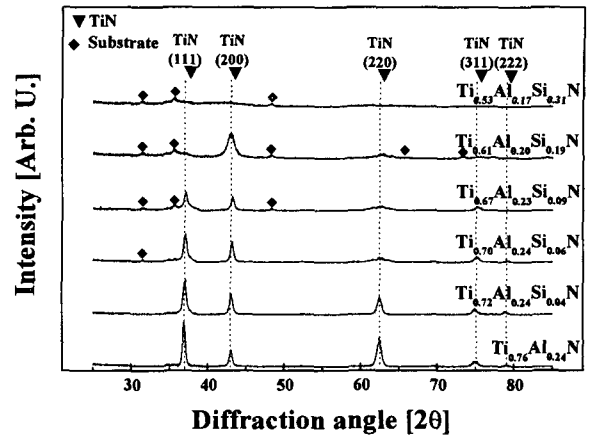


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ti-Al-N and Ti-Al-Si-N films with various Si contents.

다. 일반적으로 XRD 분석에서 피크 broadening 현상은 입자크기의 감소 또는 결정격자 내부에서 발생하는 잔류응력 때문에 일어난다¹³⁾. Ti-Al-N에 Si 첨가로 인한 Ti-Al-Si-N 박막의 XRD patterns의 변화는 Ti-Si-N 박막에서 나타나는 Si 첨가로 인해 발생한 TiN의 피크 변화와 매우 비슷하게 나타났다. 이러한 변화들은 다양한 증착 기술을 이용하여 합성된 nc-TiN/a-Si₃N₄ 복합체에 관한 앞선 연구들에서 보고 되어진 결과와 일치한다²³⁻²⁵⁾. 그러나 Ti-Al-N에 Si가 첨가됨에 따라 XRD 피크의 위치이동 현상이 관측되었다. Fig. 3은 Si 함량 변화에 따른 (111) 결정면의 면간거리 (d₁₁₁)를 보여준다. Al이 24 at.% 함유된 Ti-Al-N 박막의 면간거리 (d₁₁₁=2.429Å)는 순수 TiN의 면간거리 (d₁₁₁=2.440Å)보다 작은 값을 나타내었다. 일반적으로 Ti-Al-N 박막은 TiN 결정 내의 Ti자리에 Al 원자가 거의 60 at.%까지 치환되는 고용체로 알려져 있다²⁶⁻²⁸⁾. 면간거리 d₁₁₁ 값은 Si 함량이 증가에 따라 급격히 감소하고 Si가 6 at.% 첨가되었을 때 최소값을 나타내었다. 그리고 Si 함량이 그 이상 증가함에 따라 d₁₁₁ 값은 오히려 약간 증가하는 경향을 보였다. 이러한 Si 함량에 따른 d₁₁₁의 감소는 원자의 크기가 상대적으로 작은 Si 원자가 Al 또는 Ti 원자 격자자리에 치환해서 Ti-Al-N 결정내에 고용되어짐을 의미한다. 본 연구에서 합성된 Ti-Al-Si-N 박막의 경우 Ti_{0.76}Al_{0.24}N 박막내의 Si의 고용한계는 Si함량이 증가에도 불구하고 d₁₁₁ 값이 더 이상 감소하지 않는 6 at.%대

로 생각된다. 따라서 Ti-Al-Si-N 박막에서 6 at.% 이상의 Si 첨가는 Al 및 Si가 TiN결정 격자자리에 고용된 (TiAlSi)N상을 형성시키며 동시에 질소 플라즈마(plasma) 분위기와 낮은 증착 온도에서의 PVD공정에서 합성된 Ti-Si-N 박막의 경우와 같이 비정질 Si₃N₄상을 석출(precipitation)시킨다²⁴⁾. Si₃N₄(silicon nitride)상이 형성되면 계속해서 성장하기 위해 Ti-Al-N 결정의 표면 및 내부로부터 Si 원자의 이동이 발생할 것이다. 이런 제안은 Ti-Al-N결정 내에서 Si 고용 함량의 감소를 의미한다. 이런 이유로 그림 3에 보는 바와 같이 높은 Si 함량에서 d₁₁₁ 값의 작은 반등이 나타난다.

그림 4는 다양한 Si 함량에 따른 Si 2p 결합에너지 근처의 XPS spectra를 보여준다. Si₃N₄ 화합물에 대응하는²⁹⁾ 결합에너지 값인 101.8 eV에

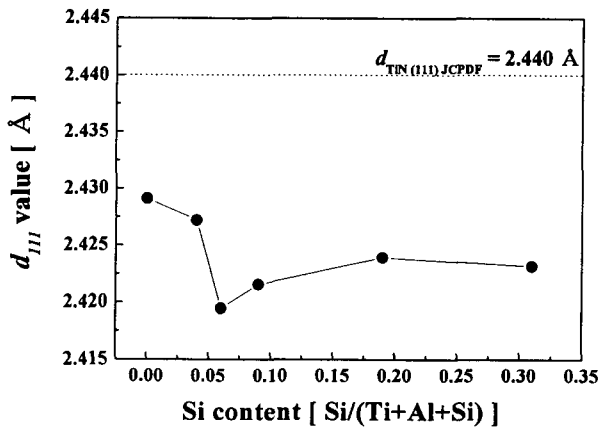


Fig. 3. Interplanar distance, d₁₁₁, of (111) crystal plane as a function of Si content.

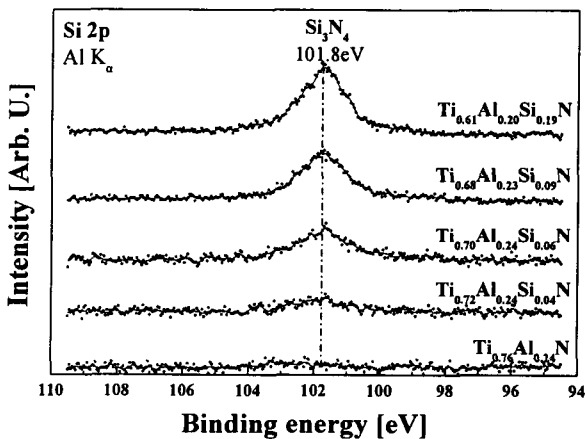


Fig. 4. XPS spectra near the binding energy of Si 2p with various Si contents.

서 피크가 관측되었다. Si 2p 피크 강도는 Si 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하였다. XPS와 XRD 결과로부터 Si는 Ti-Al-Si-N 박막 내에서 silicon nitride 상으로 주로 존재하고 비정질상을 알 수 있다. 그리고 Si 함유량이 19 at.%까지 증가 했음에도 불구하고 free Si (at 99.28 eV)과 TiSi₂ (at 98.8 eV)에 대응하는 피크는 전혀 관측되지 않았다. Free Si는 PECVD 또는 sputtering 방법으로 합성된 Ti-Si-N 박막에서 Si 함량이 증가할 때 가끔 발견 되는데^{25,30)}, 이는 Ti-Si-N 박막의 경도를 저하시키는 원인이 된다고 보고된 바 있다. 이렇게 Free Si이 나타나는 이유는 Si source와 비교하여 nitrogen source가 부족하기 때문이다²⁴⁾.

본 연구에서 합성된 Ti-Al-Si-N 박막에서 free Si가 나타나지 않는 이유는 아크 플라즈마에 의해 질소 가스가 아주 높게 이온화 되기 때문이라 생각된다. XRD과 XPS 분석결과를 통하여 4성분계의 Ti-Al-Si-N 박막은 고용체 (Ti, Al, Si)N 결정상과 비정질상의 Si₃N₄로 구성된 복합물로 보여진다.

그림 5는 각각 4 at.%와 9 at.%의 Si 함량을 가지는 Ti-Al-Si-N 박막의 단면 고분해능 투과 전자현미경 (HRTEM) 사진과 그들의 전자회절 패턴을 각각 보여준다. HRTEM 사진들과 회절패턴은 Ti-Al-Si-N 박막이 각각 현저하게 구분되는 결정상과 비정질상의 복합물임을 분명히 보여주고 있다. XRD, XPS, HRTEM 결과로부터 결정상과 비정질상은 각각 (Ti,Al,Si)N 결정상과 Si₃N₄ 비정질상인 것을 알 수 있다. 그림 5a에서 4 at.%의 Si 함량을 가진 Ti-Al-Si-N의 결정입자는 불규칙적인 타원모양을 가지고, 크기는 10~20 nm정도로 관측되었다. Si 함량이 9 at.%까지 증가하면(그림 5b) Ti-Al-Si-N 박막의 미세구조는 결정입자가 약 8nm정도로 미세해지며, 비정질 matrix 내에 결정입자가 골고루 분포하는 나노복합체 미세구조로 바뀐다. 이러한 경향은 그림 6에서 보여지는 다양한 Si 함량을 가지는 Ti-Al-Si-N에 대한 TEM의 암시야상 (dark field image)에서도 다시 관측된다. 그림 6a는 Ti-Al-N 박막의 dark field image를 보여주는데 입자크기가 크고 주상구조를 가지는

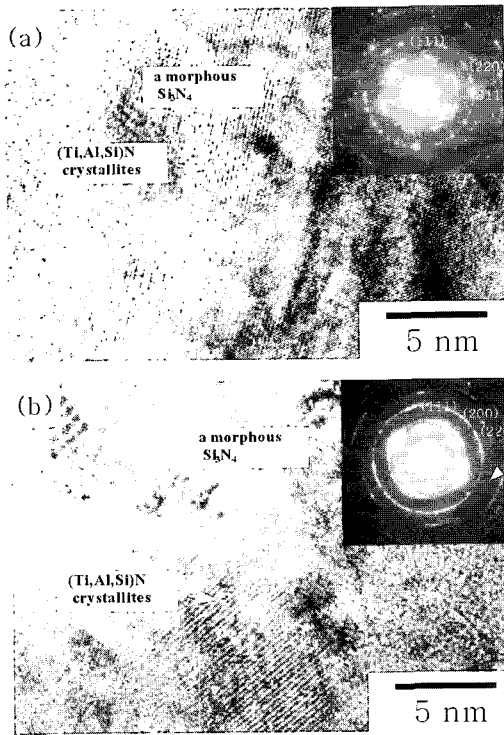


Fig. 5. Cross-sectional HRTEM images and their electron diffraction patterns for Ti-Al-Si-N films having different Si contents. (a) 4 at.%. (b) 9 at.%.

(111)과 (200)면의 Ti-Al-N 결정입자(흰 부분)가 생성되었음을 나타낸다. 하지만 Ti-Al-Si-N 박막 내의 Si 함량이 증가하면 입자가 미세해지며 그 분포도 균일해짐을 알 수 있다(그림 6b, 6c). Ti-Al-N에 Si 첨가로 인한 이 미세구조의 변화는 TiN 결정 사이로 비정질의 silicon nitride가 침투(percolation)하는 현상으로 설명할 수 있다^{24, 25, 31}. 따라서, 본 연구에서 Si가 9 at. % 첨가된 Ti-Al-Si-N 박막은 비정질상의 Si₃N₄ matrix속에 나노 크기의 (Ti, Al, Si)N 결정상이 박혀 있는 나노 복합체라고 결론 지을 수 있다.

그림 7은 다양한 Si 함량을 가진 Ti-Al-Si-N 박막에 대해 압입 깊이에 따른 연속 압입 방식(CSM)에 의한 나노인덴테이션(nanoindentation) 측정 결과를 나타낸다. 그림 8은 그림 7의 결과로부터 Ti-Al-Si-N 박막의 미세경도 값을 표현한 것이다. 경도값은 모재의 영향을 배제하기 위해 박막의 두께 10분의 1 정도 범위의 평균값으로부터 얻었다. 박막 내의 Si 함량이 증가할수록 Ti-Al-Si-N 박막의 경도는 급격히 증가하고, Si 함량이 9 at.%일 때 거의 50 Gpa의 최고경도값을 가진다.

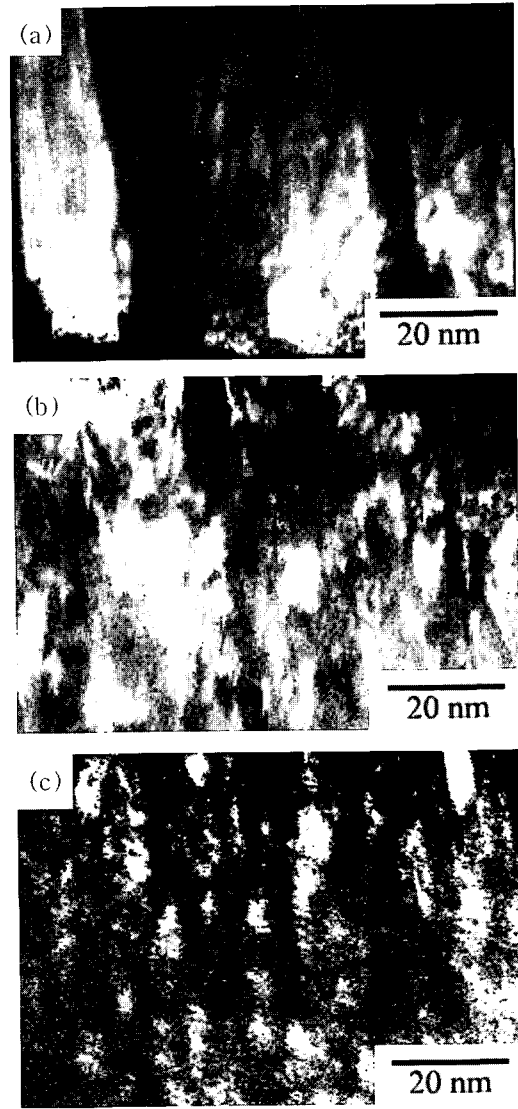


Fig. 6. Dark-field TEM images for Ti-Al-Si-N films having different Si contents. (a) 0 at.%. (b) 4 at.%. (c) 9 at.%.

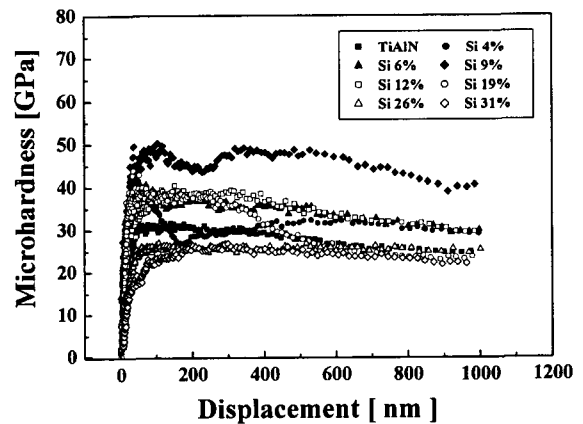


Fig. 7. CSM plots of nanoindentation as a function of indentation depth for Ti-Al-Si-N films having various Si contents.

하지만 Si 함량이 더욱 증가하면 경도값은 다시 감소한다. Si 함량이 9 at.%일 때 Ti-Al-Si-N 박막의 경도값(~ 50 GPa)은 Ti-Al-N 박막의 경도값(~ 30 GPa)에 비해 크게 증가되었음을 알 수 있다. 이렇게 Ti-Al-N 박막내에 Si가 첨가됨에 따라 경도가 급격하게 증가하는 원인으로는 다배향성 나노크기의 (Ti, Al, Si)N 결정립들을 잘 정합시켜줄 수 있고 미세 구조적 유연성 (micro-structural flexibility)을 가지는 비정질 Si_3N_4 에 의한 강한 결합에너지 (cohesive energy)와 결정질 (Ti, Al, Si)N상 사이로 비정질 Si_3N_4 의 침투에 의한 결정립 크기의 미세화에 따른 Hall-Petch relation 등으로 인해 생기는³²⁾ 결정입계 강화 (grainboundary hardening)로 설명될 수 있다. 그리고 경도증가가 일어나는 다른 하나의 이유는 Ti-Al-N내에 Si 원자가 고용되면서 발생하는 고용강화 (solid-solution hardening)라 할 수 있다^{16,17)}. 결정상이 나노 크기로 미세화되고, 비정질 Si_3N_4 기지 (matrix)내의 균일하게 분포되어 있기 때문에 Si 함량이 약 9 at.%일 때 최고경도 값이 나타난다. 이러한 미세구조는 Stan Veprék이 제안한 나노복합체의 개념과 잘 일치한다^{15,31)}. 반면 그림 8에서 Si의 함량이 더욱 더 증가함으로써 최대경도 후에 나타나는 경도 감소의 이유는 Si 함량이 증가함에 따라 비정질상의 Si_3N_4 층이 두꺼워지기 때문이라 생각된다²⁴⁾. 비정질 Si_3N_4 가 두꺼워지게 되면 나노결정상과 비정질상의 이상적인 상호작용은 사라지고, 나노복합체의 경도는 비정질상의 성질에 크게 영향을 받게 된다³³⁾.

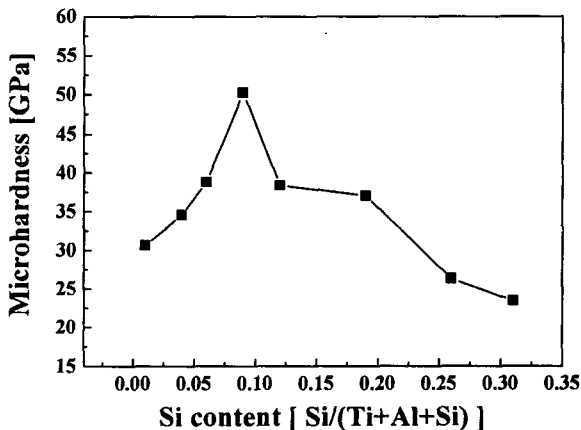


Fig. 8. Microhardness values of Ti-Al-Si-N films from the results of Fig. 7.

3. 결 론

본 연구에서는 AIP와 sputtering 방법을 혼합한 hybrid deposition system을 사용하여 WC-Co기판 위에 초고경도 Ti-Al-Si-N 박막을 증착 하였다. HRTEM, XPS, XRD 등의 분석을 통해 Ti-Al-Si-N 박막이 고용체 (Ti, Al, Si)N 결정상과 비정질 Si_3N_4 의 복합체로 이루어졌음을 알 수 있었다. Ti-Al-N 박막내에 첨가된 Si는 비정질상의 silicon nitride의 침투현상을 발생시켜 결정립을 미세하게 하고 그 결정립을 고르게 분포시키는 역할을 하였다. Si 함량이 증가할수록 Ti-Al-Si-N 박막의 경도는 급격히 증가하였으며, Si 함량이 9 at.%일 때 거의 50 GPa의 최고경도값을 가졌다. Si 함량이 더욱 증가하면 비정질상인 Si_3N_4 의 영향을 크게 받게 되어 경도값은 다시 감소한다. Si 함량이 9 at.%일 때 Ti-Al-Si-N 박막의 경도값(~ 50 GPa)은 Ti-Al-N 박막의 경도값(~ 30 GPa)에 비해 크게 증가되었다. 최고경도를 보이는 Ti-Al-Si-N 박막의 미세구조는 (Ti,Al,Si)N 결정상(약 8 nm)이 비정질상의 silicon nitride matrix 내에 분산된 나노복합체로 밝혀졌다.

후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받은 국가지정연구실 사업(NRL)과 부산대학교 연구부조비(4년과제)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Kwang Ho Kim, Seong Ho Lee, Thin Solid Films, 283 (1996) 165.
2. Bum Hee Park, Yong - Il Kim, Kwang Ho Kim, Thin Solid Films, 348 (1999) 210.
3. D. B. Lee, M. H. Kim, Y. C. Lee, S. C. Kwon, Surf. Coat. Technol., 141 (2001) 232.
4. D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hakansson, J.-E. Sundgren, W.-D. Munz, J. Appl. Phys., 67 (3) (1990) 1542.
5. S. PalDey, S. C. Deevi, Mat. Sci. Engin., A

- 342 (2003) 58.
6. W.-D. Munz, *J. Vac. Sci. Technol., A* 4(6) (1986) 2717.
 7. O. Knotek, M. Bohmer, T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol., A* 4(6) (1986) 2695.
 8. Shozo Inoue, Hitoshi Uchida, Yukio Yoshinaga, Keiji Koterazawa, *Thin Solid Films*, 300 (1997) 171.
 9. Chung Wan Kim, Kwang Ho Kim, *Thin Solid Films*, 307 (1997) 113.
 10. Peter Panjan, Boris Navinsek, Miha Cekada, Anton Zalar, *Vacuum*, 53 (1999) 127.
 11. S. Veprék, S. Reiprich, Li Shizhi, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 2640.
 12. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaus, H. Garem, J. P. Riviere, A. Cavaleiro, E. Alves, *Surf. Coat. Technol.*, 133-134 (2000) 307.
 13. M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, *Surf. Coat. Technol.*, 108-109 (1998) 241.
 14. S. Veprék, *J. Vac. Sci. Technol., A* 17(5) (1999) 2401.
 15. S. Veprék, S. Reiprich, *Thin Solid Films*, 268 (1995) 64.
 16. S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, L. A. Rocha, J. Gomes, E. Alves, *Thin Solid Films*, 398-399 (2001) 391.
 17. Y. Tanaka, N. Ichimiya, Y. Onishi, Y. Yamada, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147 (2001) 215.
 18. J. Musil, J. Vyskocil, S. Kadlec, in : M. H. Francombe, J. L. Vossen (Eds.), *Mechanical and Dielectric Properties*, Academic Press, London, (1993) 79.
 19. P. C. Johnson, in : M. H. Francombe, J. L. Vossen (Eds.), *Contemporary Preparative Techniques*, Academic Press, London, (1989) 129.
 20. J. E. Daalder, *Physica. C*, 104 (1981) 91.
 21. D.-Y. Wang, C.-L. Chng, K.-W. Wong, Y.-W. Li, W.-Y. Ho, *Surf. Coat. Technol.*, 120-121 (1999) 388.
 22. A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.*, 120-121 (1998) 438.
 23. Kwang Ho Kim, Sung-Ryong Choi, Soon Young, *Surf. Coat. Technol.*, 298 (2002) 243.
 24. Soo Hyun Kim, Jong Kuk Kim, Kwang Ho Kim, *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 360.
 25. Eung-Ahn Lee, Kwang Ho Kim, *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 371.
 26. Tsutomu Ikeda, Hiroshi Satoh, *Thin Solid Films*, 195 (1991) 99
 27. J. Musil, H. Hruby, *Thin Solid Films*, 365 (2000) 104.
 28. Min Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 203.
 29. John F. Moulder, William F Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Minnesota, (1995) 238. 240
 30. L. Shizhi, S. Yulong, P. Hongrui, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 12 (3) (1992) 287.
 31. S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, S. Veprék, *J. Vac. Sci. Technol., B* 16(1) (1998) 19.
 32. A. Lasalmonie, J. L. Strudel, *J. Mat. Sci.* 21, (1986) 1837.
 33. Jorg. Patscheider, Thomas Zrhnder, Mattheu Diserens, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147, (2001) 201.