

AISI 420 stainless steel 기판위에 D.C magnetron sputtering 법으로 제조한 TiN 박막의 특성 평가

송승우^{a*}, 최한철^b, 김영만^a

^a전남대학교 공과대학 금속공학과, ^b조선대학교 치과대학 치의학과

Processing and Characterization of RF Magnetron Sputtered TiN Films on AISI 420 Stainless Steel

Seungwoo Song^{a*}, Hancheol Choe^b, Youngman Kim^a

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Chonnam National University,
Gwangju 500-757, Korea

^bDepartment of Dental Materials, Chosun University, Gwangju 501-825, Korea

(Received May 22 2006 ; accepted September 1 2006)

Abstract

Titanium nitride (TiN) coatings were produced on AISI 420 stainless steel by DC magnetron sputtering of a Ti target changing the processing variables, such as the flow rate of N₂/Ar, substrate temperature and the existence of Ti interlayer between TiN coatings and substrates. The hardness and residual stress in the films were investigated using nanoindentation and a laser scanning device, respectively. The stoichiometry and surface morphology were investigated using X-Ray Diffraction and SEM. The corrosion property of the films was also studied using a polarization method in NaCl (0.9%) solution. Mechanical properties including hardness and residual stress were related to the ratio of N₂/Ar flow rate. The corrosion resistance also was related to the processing variables.

Keywords: Stoichiometry, Sputtering, Thin film

1. 서 론

최근 TiN이 코팅된 공구들이 산업적으로 많이 사용되고 있다. TiN의 우수한 특성 때문에 지금까지 TiN 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. TiN은 열역학적으로 매우 안정하고 조직이 치밀한 화합물이며 내 부식성이 우수하여 생체재료용 보호피막재료로 많은 관심을 끌고 있다. 그리고 우수한 경도, 내마모성, 낮은 마찰계수를 지니고 있어 공구강 재료로서 각광을 받고 있으며, 밝은 금속광택을 띠어 장식용 피막재료로 사용되고 있다. 최근에는 TiN의 높은 열안정성과 낮은 비저항특성을 이용하여 초고집적회로의 확산장벽으로도 응용되고 있다¹⁻⁶⁾.

TiN 박막은 Arc ion plating, Magnetron sputtering, Activated reactive evaporation 등과 같이 복잡한 형상의 모재에 코팅을 하기에는 어렵지만 낮은 증착 온도에서 코팅 가능한 PVD법과 반응가스에 대한 오염과 600°C 이상의 고온처리에 의한 모재의 변형에 대한 문제점을 보완하기 위한 저온 CVD법으로 제조되고 있다⁷⁾. 일반적으로 PVD로 제조된 TiN 박막은 주로 주상정 결정립이 형성되고 CVD로 제조된 TiN 박막은 일반적으로 등축정 결정립이 형성된다. 그러나 몇몇 연구자들에 의해 CVD법으로 제조된 TiN 박막에서 주상정 결정립이 형성되는 경우도 보고되고 있다⁸⁾. 결정립형상에 기인하여 PVD-TiN은 CVD-TiN보다 잔류응력이 더 높고 국부적으로 발생한다⁹⁾. 단층 TiN 박막은 수백나노 이상의 두께를 가질 경우 PVD법, CVD법에 관계없이 δ-

*Corresponding author. E-mail : Kimy@chonnam.ac.kr

TiN이 박막의 상을 대부분 차지하나 PVD-TiN은 (111), CVD-TiN은 (200) 우전방위를 가지는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾. 같은 제조 방법이어도 N₂/Ar 유량 비, 증착속도, 공정압력과 같은 공정조건을 변화시키면 TiN 박막의 특성이 달라진다. PVD에서는 존 모델과 화학양론 비에 기인하여 피막의 특성이 변화되며^{11,12)}, CVD는 반응기체 유량 비 변화에 따른 증착속도 변화에 기인하여 박막의 특성이 변화된다^{13,14)}. 모재와 TiN 코팅층 사이에 Ti 중간층을 삽입함으로써 기계적 성질 및 부식 특성을 향상시킬 수 있다. 단층의 TiN만 코팅한 것보다 Ti 중간층을 삽입한 것이 내부 기공이 적어 부식특성이 좋고, 마찰 특성 및 접착강도가 우수하며, 잔류응력 값이 작을 것으로 알려져 있다^{15,17)}.

크롬이 13% 함유된 마르텐사이트계 스테인리스강인 AISI 420J2는 고온의 오스테나이트 상에서 헴징하면 마르텐사이트 조직으로 변태하여 현저하게 경화되는 특징을 가지고 있다. 마르텐사이트계 스테인리스강은 다른 계의 스테인리스강에 비해 강도, 경도가 높은 장점을 가지고 있으나 내식성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 그래서 스테인리스강 표면의 수소에 기인한 부식성과 수소 투과성을 감소시키기 위해 세라믹 코팅이 필요하다고 보고되고 있다¹⁸⁾. AISI 420J2는 노즐, 밸브와 같은 내마모성이 요구되는 기계부품에 많이 이용되고 있으며 특히 칼과 같은 공구강 제조에 많이 이용되고 있다. 그러나 AISI 420J2는 여러 분야에 널리 사용됨에도 불구하고 질화처리에 의한 강의 성능향상에 관한 연구 자료 이외에는 세라믹 코팅에 의한 성능향상에 대한 연구 자료가 부족하다. 또한 산업에서 많이 쓰이는 magnetron sputtering을 이용하여 AISI 420J2의 성능향상에 대한 연구 자료도 부족하다.

본 연구에서는 DC magnetron sputtering을 이용하여 AISI 420J2 스테인리스강 모재 위에 TiN 단층 박막을 제조하여 박막의 미세구조 변화에 따른 공구강의 기계적 특성과 부식특성을 연구하였다. Ar 및 N₂ 유량비(총 유량 30 sccm)와 기판온도, 그리고 Ti 중간층 삽입유무와 같은 공정변수를 부여하여 스테인리스강에 증착된 TiN 박막의 미세구조를 변화시켰다.

2. 실험 방법

본 연구에서 마르텐사이트계 스테인리스강 시편을 10×10×1 mm로 제작하고 #800, #1000, #1200, #1500, #2000 연마지를 이용하여 시편표면을 연마한 후 0.1 μm 알루미나를 이용하여 최종연마를 실

시하였다. 최종연마된 시편을 증류수로 세척한 후 증착전의 시편표면의 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸 알콜에서 5분간 세척하여 최종 시편을 제조하였다. TiN 박막은 DC magnetron sputtering법을 이용하여 기판에 증착시켰다. 타겟은 직경이 4인치인 Ti(99.9% purity) 타겟을 사용하였다. 기판에 TiN 박막을 증착하기 위해서 초고순도 질소와 초고순도 아르곤을 사용하였고 Ar과 N₂ 가스의 분압조절은 MFC(Mass flow controller)에 의해 조절하였고 유량단위는 sccm으로 설정하였다. 타겟과 시편의 거리는 70 mm로 고정하였다. Ti 중간층은 아르곤 분위기에서 증착하였고 TiN 박막은 아르곤과 질소를 적절히 혼합한 분위기에서 증착하였다. 로타리 펌프와 터보펌프를 이용하여 챔버 초기압력을 5×10⁻⁶ Torr까지 도달시켰다. 증착 전에 타겟과 시편을 세척하기 위해 초고순도 Ar을 20분간 30 sccm을 유입시켜 타겟과 시편에 플라즈마가 방전된 상태에서 시편을 세척한 다음 타겟과 시편에 플라즈마가 방전된 상태에서 타겟의 불순물 및 산화물을 제거하였다. 증착 시 바이어스, 파워, 증착시간을 -200 V, 400 W, 2시간으로 각각 고정하였다. 기판온도를 100°C, 200°C, 300°C로 N₂/Ar 유량 비를 2/28, 3/27, 5/25, 7/23 변화시켜 온도변화에 따라, N₂/Ar의 유량 비에 따라 TiN 박막의 특성을 변화시켰다. Ti 중간층 증착 시 바이어스, 파워, TiN 증착시간, 기판온도, 공정압력(바이어스 전압 = -200V, 파워 = 400 W, 증착시간 = 2 h, 공정압력 = 5 m Torr)을 고정한 상태에서 Ti 증착시간을 20분, 35분, 40분으로 변화를 주었다(표 1). LSD(laser Scanning Device)를 이용하여 박막 코팅 전후의 곡률반경을 측정하여 잔류응력을 얻었다. LSD는 레이저 발생기에서 나온 레이저가 회전 거울의 회전으로 따라 시편을 모든 위치에서 수직방향으로 스캔하면서 PSD(Position Sensitive Detector)에 도달하게 하여 곡률을 측정하는 장치이다. 박막의 미소경도 측정은 초정밀경도시험기인 나노인덴터(Nano indenter XP)를 이용하였다. 대면적 3면인 Berkovich 다이아몬드 인덴터 팁의 반경은 100 nm 이다. CSM(Continous Stiffness measurement)모드를 이용하여 측정된 하중-변위곡선에 의하여 경도를 측정하였다. 경도는 10번의 실험을 통한 평균값으로 구하였으며 나노인덴터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 5 μm 이상을 유지하였다. 또한 모재에 영향을 끼치지 않는 범위에서 경도를 측정하기 위해 압입깊이는 film 두께의 10~20% 정도인 100 nm로 고정하였다¹⁹⁾. 박막층의 상 구조와 결정성을 조사하기 위해 X-ray 회

Table 1. Process conditions

TiN/Ti interlayer	
Substrate	AISI420J2
Base pressure	5×10^{-6} Torr
Working pressure	5 m Torr
Power	400 W
d.c. bias voltage	-200 V
Deposition time	2 h
Total flow	30 sccm
Substrate temperature	200°C
N ₂ /Ar flow rate ratio	20%
Ti deposition time	20 min, 30 min, 45 min
Single layer TiN	
Substrate	AISI420J2
Base pressure	5×10^{-6} Torr
Working pressure	5 m Torr
Power	400 W
d.c. bias voltage	-200 V
Deposition time	2 h
Total flow	30 sccm
Substrate temperature	100°C 200°C 300°C
N ₂ /Ar flow rate ratio	7%, 11%, 20%, 30%

질분석기를 사용하였다. 시편의 표면과 단면을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였다. TiN의 질소/아르곤 유량비, 기판온도에 따른 부식거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 potentiostat/Galvanostat model 263 A를 이용하여 동전위법(potentiodynamic method)으로 부식 특성을 조사하였다. 이 실험에 사용된 전해액은 0.9% NaCl이 사용되었고 전해액의 온도를 37°C로 유지한 상태에서 TiN 박막의 부식 특성을 관찰하였다. potential scan rate를 0.166 mV/sec로 하여 분극곡선을 측정하였고 기준전극은 포화 칼로멜(SCE:Saturated calomel electrode) 전극을 보조전극은 탄소전극을 작업전극은 TiN 시편을 사용하였다. 이때 사용된 전해액은 실험이 시작되기 전 45분부터 끝날 때까지 Ar 가스를 흘려 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 미세구조

박막의 특성에 영향을 끼치는 가장 중요한 요인 중의 하나는 미세구조이다. 앞에서 언급했듯이 박막의 미세구조는 여러 가지 원인 때문에 바뀔 수 있다. TiN은 질소의 함량에 따라 미세구조가 변하게 된다. 질소의 함유량이 적을 때 α-Ti 상을 형성하지만 질소의 함량이 증가하면서 ε-Ti₃N을 형성하

며 최종적으로 δ-TiN을 형성한다²⁰⁾. 그림 1은 질소/아르곤 유량비가 7%일 때 기판온도에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것인데 TiN층처럼 시편은 모두 δ-TiN(111) peak가 관찰되었다. 온도에 관계없이 일정하게 δ-TiN(111) peak이 좌측으로 이동하였는데 이것은 lattice가 팽창했음을 의미하고 TiN 내의 질소의 함유량이 온도에 상관없이 일정함을 알 수 있다. 이와 같이 그림 1에서 격자 뒤받침이 발생하는 이유는 Ti는 침입형 자리를 제공하는 결정이고 N은 침입형 원소이므로 N이 Ti에 과포화 되어서 발생하는 것이라 생각되며 특히 PVD법으로 증착시 열역학적 비 평형 과정에 해당하므로 더 많이 수용할 수 있기 때문이라고 생각한다²¹⁾. 그림 2는 온도와 유량비에 따른 박막두께에 관해 나타낸 것인데 N₂/Ar 유량비가 증가할수록 같은 시간에 증착한 박막의 두께가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이처럼 박막두께가 감소하는 이유는 반응성 기체인

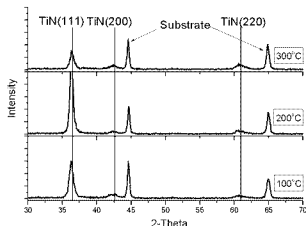


Fig. 1. The XRD patterns of the films as a function of substrate temperature at the ratio of N₂/Ar of 7%.

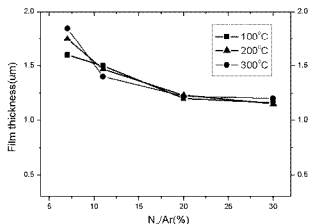


Fig. 2. The film Thickness as a function of the nitrogen content and substrate temperature.

필름이 시간이 지나면서 타겟과 반응하게 되는 데 이 반응으로 인해 타겟 표면에 절화층을 형성하여 sputter yield를 떨어뜨리기 때문으로 생각된다²²⁾.

3.2 코팅의 기계적 물성 평가

3.2.1 잔류응력

잔류응력은 intrinsic stress와 extrinsic stress로 구분된다. Extrinsic stress는 주로 박막과 기판의 열팽창 계수 차이에 의해 발생하는 열응력이라 할 수 있으며 intrinsic stress는 박막의 증착 시 바이어스, 유량비, 파워 등과 같은 공정변수에 의해 발생하는 stress라 말할 수 있다. 그림 3은 온도와 유량 비에 따른 잔류응력을 나타낸 것이다. 코팅 전 곡률 반경과 코팅 후 곡률 반경을 측정한 후 Stoney 식에 의해 잔류응력을 구한 것이다²³⁾.

$$\sigma_r = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} t_f^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (1)$$

여기서 ν_s : 기지의 포와송 비, r : 박막증착 이후의 곡률반경 r_0 : 박막증착 이전의 곡률반경 E_s :기지의 탄성계수 t_f : 기지의 두께 t_f 는 박막의 두께를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 압축응력이 관찰되었다. 그림 3은 유량비가 감소할수록 압축잔류응력이 증가하고 있으며 특히 $N_2/Ar:7\%$ 일 때 가장 높은 압축응력이 발생한 것을 알 수 있다. 증착층 삼입전의 잔류응력보다 삼입후의 잔류응력이 더 작게 나왔는데(그림 4), 이는 Ti 증착층에 의해 잔류응력이 완화되는 것으로 생각된다. 특히 Ti 증착층의 두께가 270 nm일 때 가장 작은 값이 나오며 Ti 증착층의 두께가 증가할수록 잔류응력이 점점 증가하는 것으로 나타났는데 Ti 증착층의 두께에 따라 잔류응력의 영향을 받음을 알 수 있다²⁴⁾.

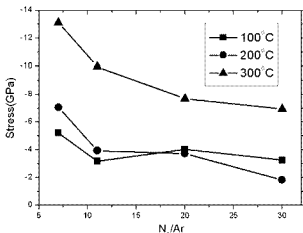


Fig. 3. Residual stresses in the films as a function of the nitrogen content and substrate temperature.

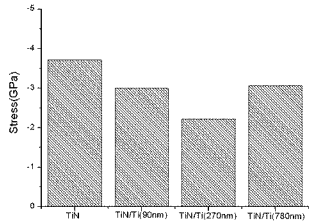


Fig. 4. Residual stresses as a function of the Ti interlayer thickness.

3.3.2 박막의 경도

박막의 미세경도는 여러 가지 영향에 의해 좌우된다. 경도에 영향을 주는 요인은 박막의 두께²⁵⁾, 결정립의 크기^{26,27)}, 우선성장 방향²⁸⁾, 잔류응력²⁹⁾ 등이다. 박막의 두께와 결정립의 크기는 전위의 이동을 방해하는 인자로써 작용하는데 결정립 크기가 작을수록 박막의 두께가 얇을수록 전위의 이동을 방해하여 경도를 향상시킨다. 그리고 우선성장방향이 어디인가에 따라 달라지는데 TiN(111) {111}은 조밀충진면이므로 (111)면에 수직하게 하중을 가했을 경우 조밀 충전면이 아닌 다른 면으로 슬립해야 함으로 슬립하는데 더 큰 하중을 주어야 한다. 그림 5에서 100°C, 200°C에서 제조된 TiN 보나 유량비에 관계없이 300°C에서 제조된 TiN의 경도가 상승한 것을 볼 수 있다. 그리고 300°C에서 유량비가 낮을수록 경도가 증가하고 있다. 그림 1에서 증착 시 기판온도가 높은 시편에서 FWHM의 폭이 감소하는데, 이는 온도가 상승할수록 결정립 크기가

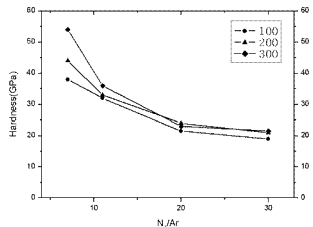


Fig. 5. Hardness in the films as a function of the nitrogen content and substrate temperature.

가 커지는 것으로 생각된다. 결정립 크기에 의해 경도를 설명한다면 경도는 100°C, N₂/Ar:7%일 때가 300°C, N₂/Ar:7%일 때 오히려 더 커야하는데 그림 5에서는 오히려 감소하고 있다. 이렇게 결정립이 커지면서 박막의 경도가 오히려 증가하는 이유는 잔류응력에 의해 기인한 효과라 생각된다. 즉 박막의 결정립 크기가 경도에 기여하는 바보다 박막내의 잔류응력이 경도증가에 기여하는 바가 큰 것으로 생각된다. 그림 6은 그림 3과 그림 5의 데이터로부터 300°C 기판 온도에서 제조된 TiN 박막의 잔류응력과 경도의 관계를 나타낸 것인데 압축잔류응력이 경도증가에 영향을 줄을 알 수 있다. 그림 7은 Ti 중간층 두께가 90 nm, 270 nm까지 경도가 증가하는데 780 nm일 때 경도가 떨어지는 것으로 나타났다. 그림 4에서는 오히려 Ti 두께가 270 nm일 때 잔류응력은 감소하지만 Ti 두께가 780 nm일 때 잔류응력이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러므로 Ti 두께가 270 nm일 중간층을 삽입함으로써 잔류응력

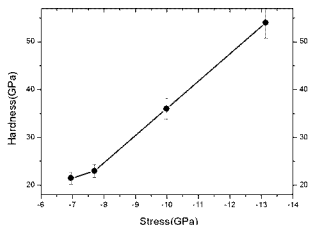


Fig. 6. Plot of hardness vs. residual stresses for the TiN thin film processed at the substrate temperature of 300°C.

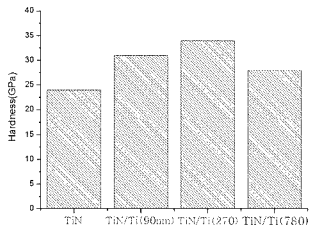


Fig. 7. Hardness as a function of the Ti interlayer thickness.

을 완화시키고 경도를 증가시켜 TiN 기계적 특성이 향상된 것으로 생각된다³⁰.

3.3 부식 저항성

TiN film의 부식특성에 영향을 미치는 주요인은 박막두께³¹, 미세구조³², 기판의 종류³³ 등이다. 그림 8은 유량비가 증가할수록 E_{corr} 값이 증가하고 있으며 특히 유량비가 7%에서 10%까지 급격히 증가하면서 20%에서 30%에서는 비슷하거나 혹은 약간 감소하고 있는 것으로 나타났다. 그림 9는 유량비가 증가할수록 i_{corr}은 감소하고 있으며 유량 비 10%까지는 급격히 감소하지만 그 이상부터는 감소폭이 작게 나타난다. 즉 유량비가 증가 할수록 더 noble한 상태로 되며 내식성이 향상되고 있음을 알 수 있다. 그러나 부식특성 영향을 주는 박막두께는 오히려 감소하고 있음을 그림 8, 9를 통해 알 수 있다. 그러므로 부식특성에 영향을 끼치는 미세구조가 박막두께보다는 더 중요한 인자로 작용하고 있다고 생각된다³³. 그림 10은 N₂/Ar: 7%일 때 온

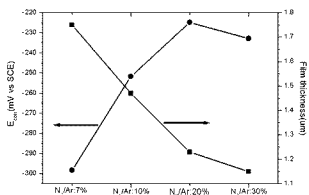


Fig. 8. Corrosion potential and coating thickness as function of nitrogen content for the TiN films processed at the substrate temperature of 200°C.

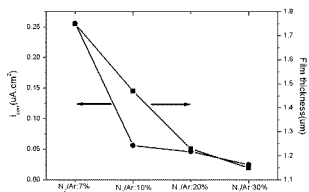


Fig. 9. Corrosion current and coating thickness as function of nitrogen content for the TiN films processed at the substrate temperature of 200°C.

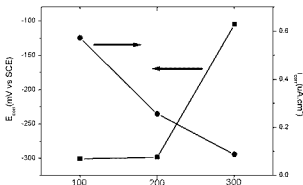


Fig. 10. Corrosion current and corrosion potential as function of substrate temperature.

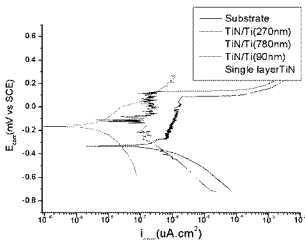


Fig. 11. Anodic polarisation curves obtained for films immersed in 0.9% NaCl.

도에 따른 E_{corr} 과 i_{corr} 을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 E_{corr} 증가하고 있으며 i_{corr} 은 감소하고 있는데 특히 200°C에서 300°C에서 급격히 변하고 있음을 알 수 있다. 따라서 온도가 증가할수록 더 치밀한 미세구조를 갖고 있다고 판단된다. 그러나 나층 TiN 코팅한 시편이 코팅 전 시편보다 내식성이 월등히 우수하다고 단정 지을 수 없다. AISI 420 스테인리스강의 i_{corr} 은 약 $0.4356 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이고 E_{corr} 은 약 -329.437 mV 인데 나층 TiN 코팅한 시편보다는 내식성이 떨어짐을 보이나 TiN 코팅 후 급격히 향상되었다고 말하기에는 부족하다(그림 11). 연강과 같이 화학적으로 환성화된 기판위에 증착된 TiN 박막에서 pore와 pinhole이 존재한다고 보고되고 있다³³⁾. 그림 11에서 기판과 나층 TiN의 분극곡선은 비슷한 거동을 나타내고 있으며 Ti 중간층을 삽입하면서 부식특성이 많이 향상되었음을 알 수 있다. Ti 중간층을 삽입함으로써 pore와 pinhole이 감소하는 미세구조의 변화에 기인하여 내식성이 향상된 것으로 생각된다^{32,33)}. 그러므로 나층 TiN 보다

는 중과 겹 시편의 질화처리, 나층화 제조, Ti 중간층삽입과 같은 방법을 사용하여 내식성을 향상시키는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 DC magnetron sputtering을 이용하여 AISI 420J2 스테인리스강 기재 위에 TiN 나층 박막을 제조하여 박막의 미세구조 변화에 따른 공구강의 기계적 특성과 부식특성을 연구하였다. N_2/Ar 유량비(총 유량 30 sccm)와 기판온도, 그리고 Ti 중간층 삽입유무와 같은 공정변수를 부여하여 스테인리스강에 증착된 TiN 박막의 미세구조를 변화시켰다. 모든 시편에서 격자뒤분리에 의해 압축잔류응력이 발생되고 있으며, 특히 $\text{N}_2/\text{Ar}:7\%$ 에서 온도에 따라 잔류응력이 상승하는데 이는 extrinsic stress와 intrinsic stress가 복합적으로 발생하여 300°C $\text{N}_2/\text{Ar}:7\%$ 일 때 가장 높은 잔류응력이 발생한 것으로 생각된다. 그리고 300°C, $\text{N}_2/\text{Ar}:7\%$ 에서 경도가 가장 높게 나타났는데, 이는 주로 압축잔류응력에 의한 것이라 생각된다. 두께가 270 nm인 Ti 중간층을 삽입함으로써 잔류응력을 완화시키고 경도를 증가시켜 TiN의 기계적 특성이 향상되는 것을 볼 수 있었다. 부식특성에서 스테인리스강에 TiN을 나층으로 코팅한 시편보다는 내식성이 떨어짐을 보이나 TiN 코팅 후 급격히 향상되었다고 볼 수 없었다. 하지만 Ti 중간층 삽입함으로써 내식성이 상당량 향상됨을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 및 한국과학기술단 우수연구센터사업(센터번호 : R11-2000-086-0000-0) 지원으로 수행 되었습니다.

참고문헌

1. L. Hultman, Vacuum 57 (2000) 1.
2. R. Hubler, Cozza, T. L. Marcondes, R. B. Souza, F. F. Fiori, Surface and Coatings Technology, 142-144 (2001) 164.
3. J. H. Je, E. Gyamati, A. Naoumidis, Thin Solid Films, 136 (1986) 57.
4. M. Y. Al-Jaroudi, H. T. G. Hentzell, S. E. Ilmstrom, A. Bengtson, Thin Solid Films, 190 (1990) 265.
5. W. J. Chou, G. P. Yu, J. H. Huang, Corrosion Science, 43 (2001) 2023.
6. W. Li, X. He, H. Li, J. Appl. Phys., 75 (1994) 2002.

7. J. W. Nah, B. J. Kim, D. K. Lee, J. J. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 36(12) (1998).
8. K. S. Mogensen, N. B. Thomsen, C. Mathiasen, J. Bottiger, Surface and Coatings Technology, 99 (1998) 140.
9. S. V. Fortuna, Y. P. Sharkeev, A. J. Perry, J. N. Matossian, I. A. Shulepov, Thin Solid Films, 377-378 (2000) 512.
10. C. B. In, B. J. Jung, W. J. Lee, S. S. Chun, Journal of the Korean Ceramic Society, 31(7) (1994) 731-738.
11. J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson, H. T. G. Hentzell, Thin Solid Films, 105 (1983) 367.
12. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 666.
13. C. C. Jiang, T. Goto, T. Hirai, J. Mater. Sci., 28 (1993) 6446.
14. M. J. Buiting, A. F. Otterloo, A. H. Montree, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 500.
15. M. Herranen, U. Wiklund, J. O. Carlsson, Surface and Coatings Technology, 98 (1998) 191.
16. T. Okamoto, M. Fukushima, K. Takizawa, Corrosion Eng., 45 (1996) 425.
17. L. A. S. Ries, D. S. Azambuja, I. J. R. Baumvol, Surface and Coatings Technology, 89 (1997) 114.
18. J. E. Sundgren, Thin Solid Films, 128 (1985) 21.
19. G. M. Pharr, W. C. Oliver, MRS Bull., 17(7) (1992) 28.
20. V. Valvoda, Surface and Coatings Technology, 80 (1996) 61.
21. J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, H. T. G. Hentzell, Thin Solid Films, 105 (1983) 367.
22. F. Elstner, A. Ehrlich, H. Giegengack, H. Kupfer, F. Richter, J. Vac. Sci. Technol. A, 12 (1994) 476.
23. G. Stoney, Royal Society of London Proc., A82 (1909) 172.
24. D. S. Rickerby, S. J. Bull, T. Robertsson, A. Henry, Surface and Coatings Technology, 41 (1990) 63.
25. A. J. Perry, Thin Solid Films, 81 (1981) 357.
26. B. K. Tay, X. Shi, H. S. Tan, D. Chua, S. Y. Teo : Surface and Coatings Technology, 111 (1999) 299.
27. J. A. Sue, Surface and Coatings Technology, 61 (1993) 115.
28. A. Mathew, D. G. Teer, Thin Solid Films, 72 (1980) 541.
29. A. Bendavid, P. J. Martin, R. P. Netterfield, T. J. Kinder, Surface and Coatings Technology, 70 (1994) 97.
30. H. Uchida, S. Inoue, K. Koterazawa, Mater. Sci. Engng., A234-236 (1997) 649.
31. S. Inoue, H. Uchida, K. Takeshita, K. Koterazawa, R. P. Howson, Thin Solid Film, 261 (1995) 115.
32. J. C. Francois, Y. Massiani, P. Gravier, J. Grimbolt, L. Gengembre, Thin Solid Films 223 (1993) 223.
33. M. Herranen, U. Wiklund, J.-O. Carlsson, S. Hogmark, Surface and Coatings Technology, 99 (1998) 191.