



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 46, No. 2, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.2.055>

## DC 스퍼터법과 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 수퍼하드 TiN 코팅막의 물성 비교연구

전성용\*

목포대학교 신소재공학과

### A Comparative Study of Superhard TiN Coatings Deposited by DC and Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering

Sung-Yong Chun\*

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

(Received February 20, 2013 ; revised April 8, 2013 ; accepted April 15, 2013)

#### Abstract

Superhard TiN coatings were fabricated by DC and ICP (inductively coupled plasma) assisted magnetron sputtering techniques. The effect of ICP power, ranging from 0 to 300 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 a significant influence on coating microstructure and mechanical properties of TiN coatings. With the increasing of ICP power, coating microstructure evolves from the columnar structure of DC process to a highly dense one. Grain sizes of TiN coatings were decreased from 12.6 nm to 8.7 nm with increase of ICP power. The maximum nanohardness of 67.6 GPa was obtained for the coatings deposited at ICP power of 300 W. Preferred orientation in TiN coatings also vary with ICP power, exerting an effective influence on film nanohardness.

*Keywords: Superhard, Inductively coupled plasma, ICP power, Crystal grain size, Residual stress*

## 1. 서 론

TiN은 4족 원소의 천이 금속질화물로서 열역학 및 화학적으로 안정하며 높은 내산화성과 내마모율 그리고 낮은 확산계수 등의 우수한 물성을 갖고 있기 때문에 금속공구의 내마모 코팅 소재와 반도체 소자의 확산 배리어, 식각공정용 하드 마스크, 연료 전지의 분리판 소재로서 최근 주목받고 있다<sup>1-4)</sup>. 이러한 우수한 특성을 갖는 TiN 코팅막은 PVD와 CVD와 같은 다양한 코팅 프로세스로 제작되고 있는데 여러 가지 프로세스 중에서도 마그네트론 스퍼터법은 뛰어난 재현성과 밀착력 뿐만 아니라 높은 성장속도와 낮은 기판온도에서도 코팅이 가능하

기 때문에 가장 널리 사용되고 있다.

특히 고품위의 코팅막을 제조하기 위해서는 높은 이온화율과 이온 밀도뿐만 아니라 기판에 입사되는 이온 에너지도 중요한 요소이다. 그러나 종래의 마그네트론 스퍼터법에서 발생하는 플라즈마는 일반적으로 타겟 표면에만 가까이 위치하고 있기 때문에 최종적으로 기판 근처까지 도달하는 이온의 수는 상대적으로 적다. 따라서 스퍼터 시 기판에 도달하는 이온들의 수와 이온 에너지를 향상시켜 치밀한 미세구조와 고경도의 코팅막을 얻을 수 있는 기판 바이어스 전압 인가기술을 동시에 활용하기도 한다. 고밀도 플라즈마를 얻기 위한 공정에는 Electron Cyclotron Resonance(ECR, 전자 사이클로트론 공명), Helicon Wave-Excited(HWE, 헬리콘파 여기) 및 Inductively Coupled Plasma(ICP, 유도결합 플라즈마)

\*Corresponding author. E-mail : [sychun@mokpo.ac.kr](mailto:sychun@mokpo.ac.kr)

등의 다양한 방법이 있다. 그러나 수백 eV를 넘는 높은 이온 에너지는 오히려 코팅막 안에 결함을 발생시킬 수 있는데 예를 들면 코팅막 안에 Ar 이온 및 원자의 도입과 전위 등이 생성되어 코팅막의 특성이 저하될 수 있다.

따라서 수십 eV 범위의 에너지 분포를 가진 이온들이 기판을 향해 이온 포격하기 때문에 결과적으로 치밀한 미세구조의 코팅막을 얻을 수 있고 또한 높은 이온화로 인하여 증착 시 중성원자보다 반응성이 뛰어난 활성 이온들이 저온에서도 쉽게 반응할 수 있을 뿐만 아니라 이온 에너지의 독립적인 조절과 함께 이온 입자들에 방향성을 가할 수 있는 장점을 가진 내부 삽입형 유도결합 플라즈마에 주목하였다<sup>5)</sup>. 이러한 유도결합 플라즈마는 일반적인 DC 스퍼터법으로 발생하는 저밀도 플라즈마와 비교했을 때 이온 밀도가 약 100~1000배 가량 높고 플라즈마 내 타겟 물질의 금속이온 비율이 높다는 장점을 가지고 있다. 또한 ICP 안테나의 형상, 절연방식, ICP 코일의 턴 수, 인가 주파수, 주파수의 형태 등을 변화시켜 원하는 증착 조건을 독립적으로 제어할 수 있을 뿐만 아니라 자기장에 의해 가속된 이온들이 기판과의 충돌로 인해 코팅막의 표면 굴곡화와 편흔 및 기공 등의 결함을 효과적으로 제거하여 양질의 코팅막을 제작할 수 있다. 그러나 이러한 유도결합 플라즈마를 이용한 코팅 프로세스가 갖는 장점에도 불구하고 현재까지 유도결합 플라즈마를 이용한 연구의 대부분은 높은 아스펙트 비를 갖는 트렌치 구조물의 균일한 커버리지를 얻기 위한 ULSI 반도체와 수~수십  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 고경도 코팅막의 기계적 특성에 관한 연구가 대부분이다.

현재까지 유도결합 플라즈마를 이용하여 초고경도의 TiN 코팅막을 제작했다는 연구논문은 기존에도 보고된 바 있으나<sup>6,7)</sup> 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP 파워가 TiN 코팅막의 나노 결정립 크기, 표면과 단면의 미세구조, 잔류응력 및 나노경도 등의 특성에 미치는 영향에 대한 연구논문은 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 유도결합 플라즈마가 초박막 수퍼하드 나노결정질 TiN 코팅막의 결정립 크기와 미세구조 및 기계적 특성에 대해 주목하였다.

## 2. 실험 방법

유도결합 플라즈마는 비교적 장치구조가 간단하고 대면적화가 용이하며 전형적인 장치구조는 스퍼터원으로 작용하는 마그네트론 방전과 2차 플라즈

마원으로 유도결합 플라즈마를 발생한다. 챔버는 지름 300 mm의 스테인리스 강으로 만들어졌으며 유도결합 플라즈마를 발생시키는 코일은 지름 100 mm로 1턴을 사용하였으며 각각 DC 전원 공급장치(EN, IAP-1010, 10 KW)와 RF발생장치(YSR, AMN-100, 13.56 MHz, 800 W)를 연결하였다. TiN 코팅막을 증착시키기 위한 원료로는 순도 99.995%, 직경 75 mm의 Ti 타겟과 초고순도의  $\text{N}_2$ 와 Ar 가스를 사용하였다. 증착 시 기판과 타겟간 거리는 60 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보분자펌프를 사용하여 챔버초기 압력을 약  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa까지 배기시켰으며 진공도의 측정에는 이온 게이지와 바라트론게이지를 이용하였다. 또한 증착 전에 타겟과 기판의 세척을 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다. 증착 시 모든 코팅막에 기판 바이어스 전압을 -100 V로 인가하였다. 얻어진 수퍼하드 TiN 코팅막의 결정구조, 우선 배향성 및 평균 결정립 크기 등의 분석을 위해 XRD(PAN analytical, X'pert Pro MRD)를 사용하였다. FE-SEM(S-4800, Hitachi)을 이용하여 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하였다. 또한 코팅막의 나노경도 측정은 초정밀경도시험기인 나노인덴터(MTS-XP, MTS system)를 이용하였다. 경도는 Berkovich 다이아몬드 압자를 이용하여 16번의 실험을 통한 평균값으로 구하였다. 나노인덴터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 10  $\mu\text{m}$  이상을 유지하였다. 또한 모체에 영향을 끼치지 않는 범위에서 경도를 측정하기 위해 압입 깊이는 코팅막의 두께의 10% 정도로 고정하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1 결정립의 미세 나노화

수백 나노미터 미만의 두께를 갖는 나노결정질 코팅막의 결정립 크기는 측정장소에 따라 매우 다른 값을 나타낸다. 특히 코팅막의 표면과 기판과 코팅막의 계면에서 이런 현상이 두드러지기 때문에 본 연구에서는 전자현미경에 의한 측정뿐만 아니라 관찰 장소에 상관없이 평균적이며 정확한 평균 결정립 크기를 계산할 수 있는 Scherrer법<sup>8)</sup>을 이용하여 계산하였고 그 식은 다음 (1)과 같다.

$$t = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta \quad (1)$$

이 식에서 B는 Bragg 피크의 반가폭이며,  $\lambda$ 는 X-ray의 파장 그리고  $\theta$ 는 Bragg각을 나타낸다. 그림

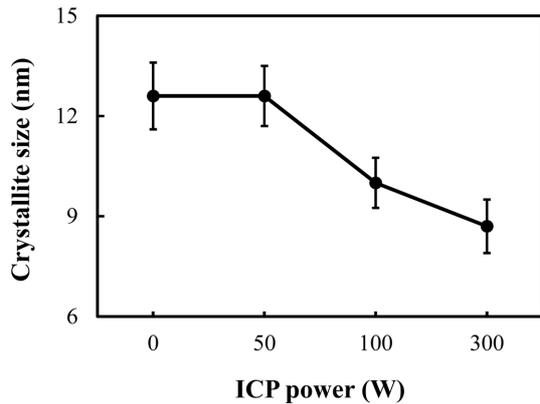


Fig. 1. Crystal grain size of TiN coatings deposited under different ICP powers.

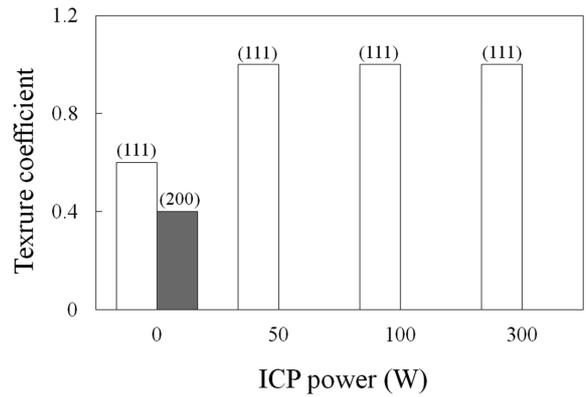


Fig. 2. Texture coefficients of TiN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers.

1에 DC 및 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터 방법으로 제작한 TiN 코팅막의 평균 결정립 크기의 변화를 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 TiN 코팅막의 결정립 크기는 12.6 nm 부터 8.7 nm까지 감소함을 알 수 있다. 따라서 나노 사이즈의 입자크기를 갖는 TiN 코팅막의 미세 구조를 제어하는 기술로서 유도결합 플라즈마 파워 변화는 매우 중요한 공정변수임을 알 수 있다.

이러한 TiN 코팅막의 결정립 크기의 나노화 원인으로서는 이온 에너지, 이온 플럭스, 잔류 불순물 및 결정학적 집합조직과 같은 복합적인 요소들의 영향을 들 수 있다<sup>8,9)</sup>. 본 연구에서는 코팅 시 고에너지의 스퍼터 원자의 포격으로 인한 코팅막 내에 다수의 결함이 형성되었고 이러한 결함의 밀도는 코팅 시 기판 위에 반복적인 핵 생성 유발 및 흡착원자의 이동도를 증가시켰다. 따라서 TiN 코팅막내 변형에너지의 증가로 코팅 시 나노 결정조직의 형성에 영향을 미치게 되었고 결국 결정립이 미세화 되었다고 사료된다<sup>13)</sup>.

3.2 집합조직 및 잔류응력

그림 2에 유도결합 플라즈마 파워 변화에 따른 TiN 코팅막의 우선 성장 방위를 보다 명확히 관찰하기 위하여 다음 식 (2)를 이용하여 각 회절피크의 집합조직계수를 계산한 결과를 나타내었다<sup>10)</sup>.

$$T(h\ k\ l) = I(h\ k\ l) / [I(111) + I(200)] \quad (2)$$

여기서 I(h k l)은 (111)면과 (200)면의 우선 성장 방위를 나타내며, reflection의 수가 많은 경우 집합조직계수의 계산을 위해서는 일반적으로 Harris method를 이용하여 표현하는 것이 바람직하나 본 연구에서는 집합조직계수의 계산에 이용한 reflection

의 수가 2로 적기 때문에 Harris method를 이용하지 않고 식 (2)을 이용하여 표기하였다. 유도결합 플라즈마 파워 0 W에서 제작된 TiN 코팅막의 (111)면과 (200)면의 집합조직계수는 각각 0.6과 0.4이었으나, 유도결합 플라즈마 파워 100 W 이상에서 제작된 TiN 코팅막의 (111)면과 (200)면의 집합조직계수는 각각 1.0과 0.0로 유도결합 플라즈마의 이용과 유도결합 플라즈마 파워의 증가에 따라 코팅막의 집합조직계수는 크게 변화하였음을 알 수 있다.

특히 유도결합 플라즈마 파워의 증가에 따라 (111)면의 조직계수가 증가함을 알 수 있는데 이러한 유도결합 플라즈마 파워 변화의 증가가 플라즈마 밀도상승 및 이온포격효과를 상승시켜 코팅막의 우선 성장 방위를 (111)과 (200)면의 혼합에서 (111)면으로 전환시켰다고 사료된다. 코팅 시 공정변수에 따라 (200)면에서 (111)면으로의 우선 배향성의 변화는 몇몇의 논문에서도 보고되고 있으나 그 이유는 N<sub>2</sub> 가스의 유량변화와 기판바이어스 전압의 증가로 설명되고 있다<sup>11,12)</sup>. 따라서 본 연구결과와 같이 유도결합 플라즈마 파워 증가가 TiN 코팅막의 우선 배향성 변화에 밀접한 영향을 가진다는 결과는 아직까지 보고된 바 없다. 그러나 (200)면에서 (111)면으로의 우선 배향성의 변화가 코팅막의 기계적

Table 1. Deposition parameters and physical properties of TiN coatings by DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers

Sample	1	2	3	4
ICP power (W)	0	50	100	300
Substrate bias (V)	-100	-100	-100	-100
Crystal grain size (nm)	12.6	12.6	10	8.7
Nanoindentation hardness (GPa)	13.9	22.2	50.3	67.6
Young's modulus (GPa)	217.3	342.4	482.4	585.6

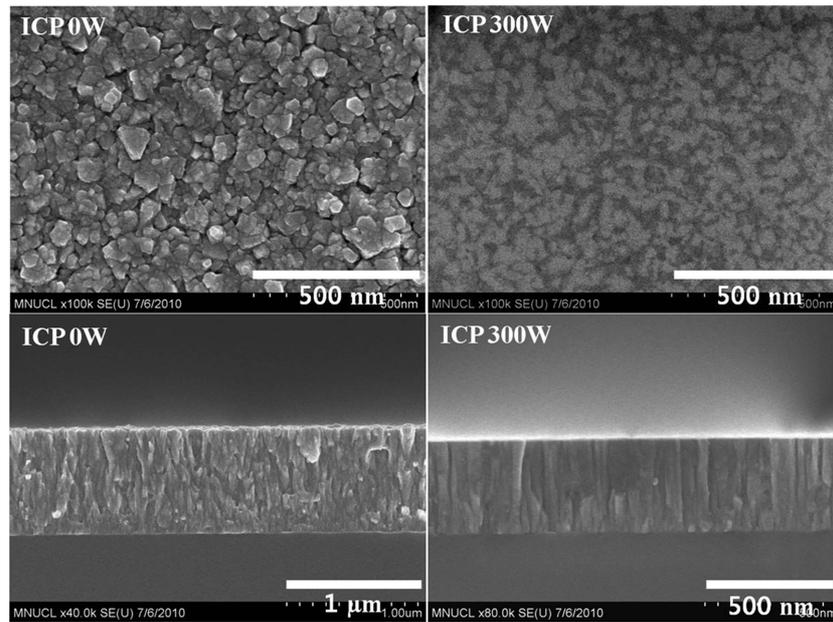


Fig. 3. Surface and cross-sectional FE-SEM images of TiN coatings deposited at various ICP powers.

Table 2. XRD data of TiN coatings deposited using DC and ICP magnetron sputtering with various ICP powers

TiN	Peak position									
	(111)					(200)				
ICP power	0 (dc)	50	100	300	standard	0 (dc)	50	100	300	standard
2θ (°)	36.76	36.56	36.08	36.55	36.81	42.71	-	-	-	42.61

물성 향상에 기여한다는 논문은 다수 보고되고 있기 때문에 그림 4에서 보다 자세히 설명하고자 한다.

코팅 중 유도결합 플라즈마의 이용과 유도결합 플라즈마 파워 증가가 TiN 코팅막 내에 잔류응력에 미치는 영향을 알아보기 위해 (111)면과 (200)면의 2θ 값의 분석결과를 표 2에 나타내었다. 코팅 중 유도결합 플라즈마 파워에 따라 TiN 회절 피크의 포지션 변화에 미치는 영향을 쉽게 표현하기 위해 JCPDS 카드(#06-0642)로부터 구한 TiN (111)면과 (200)면의 표준 2θ 값을 함께 표시했다. 유도결합 플라즈마 파워에 상관없이 유도결합 플라즈마를 이용하여 제작된 TiN 코팅막의 (111)면과 (200)면의 2θ 값은 TiN JCPDS 카드의 표준 2θ 값보다 저각으로 이동했음을 알 수 있다. 이러한 2θ 값의 저각으로의 이동은 응력변화에 기인한다고 사료된다. 물리기상증착(PVD)을 이용한 하드코팅의 경우 코팅막에는 압축응력이 발생하기 쉽다고 보고되고 있다<sup>13)</sup>. 따라서 PVD 코팅에서 압축응력은 Ar 이온 포격에 의한 점결합 발생과 밀접한 관계가 있으며 코팅막의 단결정과 같은 미세구조의 치밀화, 결정립 크기의 나노화, 부착력 향상에 커다란 영향을 미친다. 따라서 본 실험에서 유도결합 플라즈마 마그

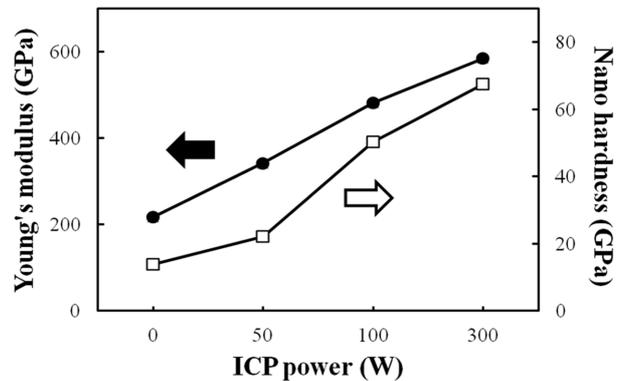


Fig. 4. Nano hardness and Young's modulus of TiN coatings deposited at various ICP powers.

네트론 스퍼터법으로 제작된 TiN 코팅막의 내부에는 압축응력이 존재한다고 사료된다.

### 3.3 표면 및 단면 미세구조

DC 및 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 제작한 TiN 코팅막의 미세구조 형상을 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 표면과 단면사진을 그림 3에 나타내었다. FE-SEM 사진 결과로부터 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 파워의 증가

에 따라 미세구조의 기공 감소에 따른 치밀화와 평균 입경의 미세화를 확인할 수 있다. 우선 DC 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 TiN 코팅막의 경우 표면에서는 다수의 기공을 포함한 둥근 형상의 결정립과 거친 표면이, 단면에서는 기판 표면부터 막 표면까지 다공성 주상구조의 미세구조가 관찰되었다. 반면 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 TiN 코팅막의 표면의 경우 유도결합 플라즈마 파워 50 W에서는 cauliflower 형태의 결정립이 관찰되나 유도결합 플라즈마 파워 100 W 이상에서는 치밀한 미세 결정립과 매끄러운 표면이, 단면에서는 다공성 주상구조는 사라지고 기판 표면부터 막 표면까지 매우 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 이러한 TiN 코팅막의 평균입경의 미세화와 미세구조 치밀화의 원인으로 유도결합 플라즈마 파워의 증가에 따른 스퍼터된 원자의 이온화율 증가와 흡착원자의 이동도 증가에 따른 코팅막 형성 시 기공의 감소를 들 수 있다. 또한 본 연구에서는 코팅 중 기판에 DC -100 V의 바이어스 전압을 인가했기 때문에 60~80 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.

### 3.4 슈퍼하드 나노경도 및 영률

DC 및 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 제작한 TiN 코팅막의 나노인덴테이션 경도와 영률을 그림 4에 나타내었다. 수십~수백 nm의 두께를 갖는 얇은 코팅막의 경도 측정은 기존의 마이크로 비커스 경도계로는 불가능할 뿐만 아니라 인덴테이션 크기효과<sup>20)</sup>로 인해 정밀한 측정이 매우 어려운 실정이다. 따라서 1  $\mu\text{m}$  미만의 두께를 갖는 코팅막의 정밀한 나노인덴테이션 경도 측정을 위해 다음과 같은 점에 유의하였다. 나노인덴테이션 경도 측정을 위한 입자의 인가하중은 5 mN으로 고정했으며 압입 깊이가 얕을수록 측정된 경도가 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크기효과를 배제하기 위하여 경도는 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화 하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 TiN 코팅막의 나노인덴테이션 경도와 영률은 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 본 연구에서 DC 스퍼터법으로 제작한 TiN 코팅막의 나노인덴테이션 경도와 영률은 각각 13.9 GPa과 217.3 GPa로 기존에 보고된 TiN

Table 3. Hardness of the TiN coatings deposited by various techniques

Hardness (GPa)	Sputtering	CVD	Evaporation (ion plating)	Arc evaporation
Above 40	23			
30-40	16	17		
25-30	22	24		21
20-25	18	20	25	19

코팅막의 경도 및 영률과 잘 일치하고 있다<sup>14,15)</sup>. 그러나 유도결합 플라즈마 파워 300 W에서 제작된 나노결정질 TiN 코팅막의 나노인덴테이션 경도와 영률은 각각 약 67.6 GPa과 585.6 GPa로 DC 스퍼터법으로 제작된 코팅막에 비해 각각 약 4.8배와 약 2.7배 증가함을 알 수 있다. 표 3과 같이 현재까지 보고된 TiN 코팅막의 경도는 제조 프로세스, 조성 및 인가 하중 등에 따라 상이하지만 약 20~40 GPa의 범위에 존재함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 얻어진 코팅막의 기계적 특성은 기존에 보고된 연구결과보다 약 2~3배 높은 초박막 슈퍼하드 나노결정질 TiN 코팅막의 제작이 가능함을 나타냈다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 DC 및 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 매우 우수한 기계적 특성을 갖는 슈퍼하드 나노결정질 TiN 코팅막을 제조하였으며, 유도결합 플라즈마의 이용과 ICP파워의 증가가 코팅막의 결정립 크기, 물폴러지와의 같은 미세구조적 변화와 집합조직, 잔류응력과 같은 결정구조학적 변화 및 나노인덴테이션 경도, 영률과 같은 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 코팅 중 유도결합 플라즈마 파워의 증가에 따라 평균 결정립 크기는 최소 8.7 nm로 감소하였고, TiN코팅막의 우선 성장 방향의 변화는 유도결합 플라즈마를 사용하지 않은 경우, (200)면보다 (111)면의 집합조직이 발달하였으나 유도결합 플라즈마를 100 W 이상으로 증가시키면, (111)면의 집합조직만이 발달하는 집합조직의 변화가 관찰되었다. 또한 (111)면과 (200)면의 2 $\theta$  값은 모두 감소하였는데 이는 TiN 코팅막내 압축응력이 증가했다고 사료된다. 본 연구에서 DC 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 TiN 코팅막의 미세구조에서는 다수의 기공을 포함한 결정구조가 관찰되었고 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 코팅막의 미세구조는

매끄러운 표면과 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 또한 유도결합 플라즈마 파워 300 W에서 제작된 코팅막의 나노경도와 영률 값은 67.6 GPa과 586.6 GPa로 현재까지 보고된 타 코팅막보다 매우 우수한 기계적 특성을 갖는 슈퍼하드 나노결정질 TiN코팅막을 제조할 수 있음을 밝혔다.

## 후 기

본 결과물은 지식경제부의 출연금으로 수행한 대불산화융합지구조성사업의 연구결과입니다.

## 참고문헌

1. M. G. Han, S. Y. Chun, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48 (2011) 342.
2. D. Y. Lee, C. W. Chung, *Kor. Chem. Eng. Res.*, 46 (2008) 676.
3. C. S. Han, G. B. Chae, C. R. Lee, D. K. Choi, J. P. Shim, *Kor. Chem. Eng. Res.*, 50 (2012) 118.
4. N. D. Nam, J. G. Kim, W. S. Hwang, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 4772.
5. B. M. Koo, S. J. Jung, Y. H. Han, J. J. Lee, J. H. Joo, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 37 (2004) 146.
6. D. K. Lee, J. J. Lee, J. H. Joo, *Surf. Coat. Tech.*, 173-174 (2003) 1234.
7. J. J. Lee, J. H. Joo, *Surf. Coat. Tech.*, 169-170 (2003) 353.
8. B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice-Hall Inc., 3rd. (2001) 167.
9. S. Y. Chun, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 47 (2010) 479.
10. Q. Kong, L. Ji, H. Li, X. Liu, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, *Mater. Sci. Eng., B* 176 (2011) 850.
11. S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Feng, J. Jiang, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2116.
12. C. W. Zou, H. J. Wang, M. Li, C. S. Liu, L. P. Guo, D. J. Fu, *Vacuum*, 83 (2009) 1086.
13. I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, J. E. Greene, *Thin Solid Films*, 169 (1989) 299.
14. H. C. Barshilia, K. S. Rajam, *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2006) 1827.
15. P. J. Kelly, T. V. Braucke, Z. Liu, R. D. Arnell, E. D. Doyle, *Surf. Coat. Tech.*, 202 (2007) 774.
16. R. D. Arnell, J. S. Colligon, K. F. Minnebaev, V. E. Yurasova, *Vacuum*, 47 (1996) 425.
17. J. W. Nah, B. J. Kim, D. K. Lee, J. J. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 17 (1999) 463.
18. F. Elstner, A. Ehrlich, H. Giegengack, H. Kupfer, F. Richter, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 12 (1994) 476.
19. J. Kourtev, R. Pascova, E. Weißmantel, *Thin Solid Films*, 287 (1996) 202.
20. M. H. Staia, E. S. Puchi, D. B. Lewis, J. Cawley, D. Morel, *Surf. Coat. Tech.*, 86-87 (1996) 432.
21. J. A. Sue, *Surf. Coat. Technol.*, 61 (1993) 115.
22. W. Li, X. He, H. Li, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 2002.
23. M. Griepentrog, B. Mackrodt, G. Mark, T. Linz, *Surf. Coat. Tech.*, 74-75 (1995) 326.
24. K. Oguri, H. Fujita, T. Arai, *Thin Solid Films*, 195 (1991) 77.
25. M. Benmalek, P. Gimenez, J. P. Peyre, C. Tournier, *Surf. Coat. Tech.*, 48 (1991) 181.