



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 47, No. 4, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.4.168>

## DC 스퍼터법과 비대칭 바이폴라 펄스 DC 스퍼터법으로 증착된 TiAlN 코팅막의 물성 비교연구

전성용\*, 이태양

목포대학교 신소재공학과

### A Comparative Study of TiAlN Coatings Deposited by DC and Pulsed DC Asymmetric Bipolar Magnetron Sputtering

Sung-Yong Chun\*, Tae Yang Lee

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

(Received August 1, 2014 ; revised August 20, 2014 ; accepted August 25, 2014)

#### ABSTRACT

The paper presents the comparative results of TiAlN coatings deposited by DC and pulsed DC asymmetric bipolar magnetron sputtering systems. The results show that, with the decreasing duty cycle and increasing pulse frequency, the coating morphology changes from a columnar to a dense structure, with finer grains. Pulsed sputtered TiAlN coatings showed higher hardness, higher residual stress, and smaller grain sizes than dc prepared TiAlN coatings. Moreover residual stress of pulsed sputtered TiAlN coatings increased on increasing pulse frequency. Meanwhile, the surface roughness decreased continuously with increasing pulsed DC frequency up to 50 kHz.

*Key words: Pulsed DC Sputtering, TiAlN, Asymmetric Bipolar, Duty cycle, Pulse frequency*

## 1. 서 론

TiAlN은 고온에서도 내산화, 내마모, 내충격 등의 기계적 성질이 뛰어난 뿐만 아니라 고속작업에 적합하다는 장점 때문에 절삭공구, 기계부품의 성능과 수명을 향상시키기 위한 코팅막으로 많이 이용되고 있다<sup>1-2)</sup>. 그밖에 최근 화학, 광학용 반사경, 의학 진단용 바이오 센서, 자외선 차단 고분자 표면처리, 수처리, 수소 연료 전지의 촉매 지지 등으로 응용이 다양화 되고 있다<sup>3-7)</sup>. TiAlN 코팅막을 제작하는 대표적인 방법으로 이온 플레이팅, 이온빔 스퍼터법과 반응성 마그네트론 스퍼터법 등을 들 수 있다<sup>8)</sup>. PVD법 중에서도 마그네트론 스퍼터법은 뛰어난 재현성과 밀착력 뿐만 아니라 높은 증착율과

낮은 기판온도에서도 코팅이 가능하기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 미세구조가 불균일한 주상구조를 나타내거나 다공성의 코팅막이 생성되기 쉽기 때문에 물성 면에서는 불리하다<sup>9)</sup>. 따라서 본 연구에서는 펄스 플라즈마의 중요 변수인 타겟에 인가되는 듀티 싸이클과 펄스 주파수 인가방법을 조절함으로써 코팅막의 특성을 조절할 수 있는 비대칭 바이폴라 펄스 DC 스퍼터법에 주목하였다. 특히 바이폴라 펄스 DC 마그네트론 스퍼터법은 기존의 DC 스퍼터법에 비해 펄스 전원을 사용하기 때문에 (+)전압이 인가되는 시간의 존재로 인하여 아크발생이 근본적으로 억제된다. 따라서 미세 아크로 인해 발생하는 시편의 결함을 방지할 수 있고 플라즈마에 안정성이 높아진다. 또한 펄스 DC 스퍼터법은 DC 스퍼터법에 비해 높은 이온 플럭스와 넓은 이온 에너지 분포를 갖는다고 보고되고 있기

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

Table 1. Conditions for deposition of TiAlN coatings by continuous DC and pulsed DC sputtering

Conditions	1	2	3	4
Generator (type)	DC	Pulsed DC	Pulsed DC	Pulsed DC
Power (W)	500	500	500	500
Pulse frequency (kHz)	-	5	25	50
Duty cycle (%)	-	95	75	50
Substrate bias voltage (V)	DC-100	DC-100	DC-100	DC-100

때문에 높은 이온 에너지를 갖는 이온 플럭스의 증가는 코팅막의 조성, 조직계수, 미세구조와 물성 등에 커다란 영향을 미칠 것으로 사료된다<sup>10)</sup>. 현재까지 주로 TiN 보다 우수한 내산화성과 높은 경도를 얻기 위해 다양한 PVD법을 이용한 TiAlN 코팅막 제작에 관한 연구는 많이 발표되었으나 비대칭 바이폴라 펄스 DC 스퍼터법을 이용하여 나노결정질 TiAlN 코팅막을 제작했다는 연구는 거의 보고된 바 없다. 특히 듀티 싸이클과 펄스 주파수와 같은 펄스 플라즈마 공정변수가 TiAlN 코팅막의 평균 결정립 크기와 표면 및 단면 미세구조의 치밀화에 미치는 영향을 정량적으로 분석 및 고찰한 연구결과는 보고된 바 없다<sup>11-12)</sup>.

따라서 본 연구에서는 TiAlN 코팅막 제작 시 펄스 플라즈마의 사용, 듀티 싸이클과 펄스 주파수와 같은 펄스 플라즈마 공정 변수가 코팅막의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해 종래의 연속적인 DC 스퍼터와 비대칭 바이폴라 펄스 DC 스퍼터를 이용하여 TiAlN 코팅막을 각각 제작하였다. 특히 펄스 플라즈마 변수가 TiAlN 코팅막의 나노결정립 크기, 2차원 표면 및 단면관찰과 3차원 표면 거칠기와 같은 미세구조적 변화에 미치는 영향에 주목하여 고찰하였다. 또한 우선 배향성, 잔류응력, 나노인덴테이션 경도와 같은 기계물리학적 특성에 미치는 영향도 고찰하였다.

## 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 비대칭 펄스 DC 반응성 마그네트론 스퍼터 장치로 출발원료로는 직경 3", 두께 1/4", 순도 99.995%의 TiAl 타겟을 사용하였다. TiAlN 코팅막의 증착을 위해 초고순도의 N<sub>2</sub>와 Ar 가스를 사용하였고 Ar과 N<sub>2</sub> 가스의 분압조절은 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 조절하였다. 증착 시 기판과 타겟간 거리는 60 mm로 유지하고, 균일한

증착을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. TiAlN 코팅막은 Ar과 N<sub>2</sub>를 적절히 혼합한 분위기에서 증착하였다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보분자펌프를 사용하여 약  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa까지 배기시켰으며 진공도의 측정은 이온 게이지와 바라트론게이지를 이용하였다. 증착 전에 타겟과 기판을 세척하기 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다. 코팅막의 물성 비교 및 분석을 위해 종래의 DC 전원과 펄스 DC 전원을 이용하여 TiAlN 코팅막을 제작하였으며 표 1에서는 연속적인 DC 스퍼터링과 펄스 DC 스퍼터링의 성막조건을 나타내었으며, 이는 펄스 DC 스퍼터링의 듀티 싸이클의 감소 및 펄스 주파수를 증가 시키며 진행하였음을 알 수 있다. 또한 얻어진 나노결정질 TiAlN 코팅막의 결정상분석, 집합조직계수, 우선배향성 및 반가폭 등의 분석을 위해 PAN analytical사의 X-ray Diffractometer (XRD)를 사용하였고 3차원적 물폴러지와 표면 거칠기 측정을 위해 Thermo-Microscope사의 Auto Probe Atomic Force Microscopy (AFM)을 이용하였다. 또한 코팅막의 나노 경도 측정은 MTS System사의 정밀경도시험기인 나노인덴테이터를 이용하였다. 경도는 Berkovich 다이아몬드 압자를 이용하여 16번의 실험을 통한 평균값으로 구하였다. 나노인덴터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 10  $\mu$ 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 결정립 크기

코팅막의 평균 결정립 크기는 거의 모든 분야의 응용분야에서 물성을 좌우하는 매우 중요한 요소로 결정립 크기의 감소는 잔류응력과 경도를 증가시켜 코팅막의 접착력과 내마모성을 향상시킨다. 따라서 결정립 크기의 정확한 측정은 코팅막의 응용 최적화에 매우 중요한 요소이다. 결정립 크기 측정을 위해 투과전자 현미경을 이용하면 일반적으로 시편제

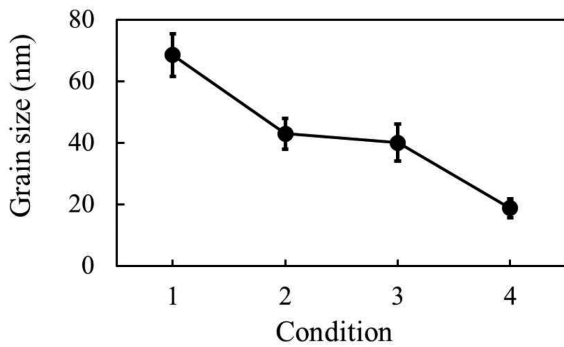


Fig. 1. The grain sizes of TiAlN films deposited by DC and Pulsed DC sputtering.

작과 관찰에 많은 시간과 비용이 요구된다. 따라서 이를 개선하고 단순화시킨 새로운 접근방법은 X선 회절분석을 이용한 결정립 크기의 측정이다<sup>13)</sup>. 그림 1에 DC 스퍼터법 및 비대칭 바이폴라 펄스 DC 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 결정립 크기 변화를 나타냈다. 코팅막의 결정립 크기는 X선 회절분석 피크의 반가폭 크기로도 계산이 가능한데 일반적으로 반가폭 크기가 클수록 결정립 크기는 작아진다. 본 실험에서 결정립 크기는 Scherrer법을 이용하여 계산하였고 반가폭이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였다<sup>14)</sup>. 그림에서 알 수 있듯이 듀티 사이클 감소와 펄스 주파수 증가에 따라 TiAlN 코팅막의 결정립 크기는 68.5 nm부터 18.7 nm까지 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서 TiAlN 코팅막의 미세구조를 제어하는 기술로서 비대칭 바이폴라 펄스 DC 스퍼터법과 듀티 사이클 및 펄스 주파수는 매우 중요한 공정변수임을 알 수 있다.

이러한 TiAlN 코팅막의 결정립 크기의 나노화 원인으로서는 이온 에너지, 이온 플럭스, 잔류 불순물 및 결정학적 집합조직과 같은 복합적인 요소들의 영향을 들 수 있다<sup>15)</sup>. 본 연구에서는 성막 중 음전하를 띤 스퍼터 원자의 포격이 코팅막 안에 손상을 입혀 다수의 결함이 막 안에 형성되었다고 사료된다. 이러한 결함의 밀도는 고에너지의 스퍼터 원자 때문에 증가하게 되며 성막 중 기관 위에 반복적인 핵생성을 유발시킨다. 불순물들은 입계에 석출하게 되고 Zener drag로 인해 입성장이 제한되기 때문에 이는 나노결정질 TiAlN 코팅막의 형성 및 유지에 매우 유리하다<sup>16)</sup>.

### 3.2 미세구조

DC 및 펄스 DC 스퍼터법으로 제작된 TiAlN 코팅막의 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 표면 사진을 그림 2에 나타내었다. DC 스퍼터로 제작된 TiAlN 코팅막의 표면 사진에서는 평

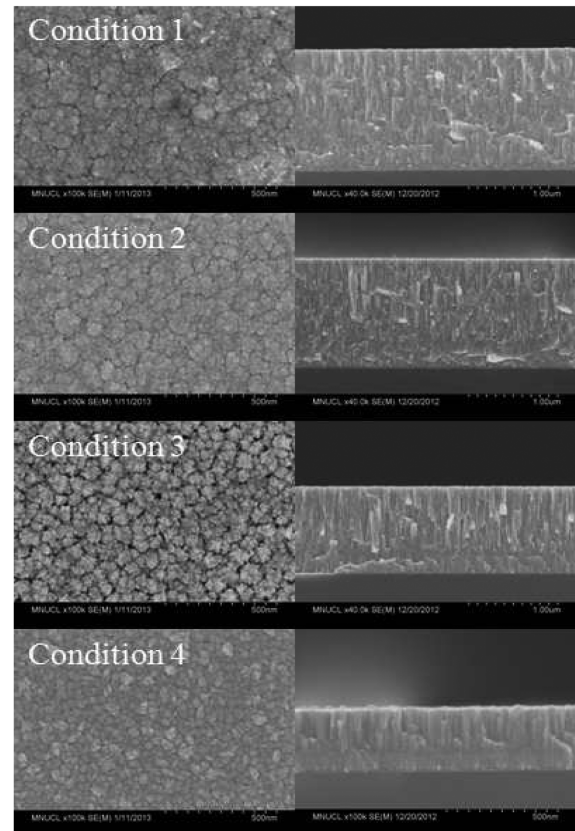


Fig. 2. Top surface and cross-sectional FE-SEM images of TiAlN films deposited by DC and Pulsed DC sputtering.

균크기 60~80 nm 이상의 주상구조의 다공성 결정립이, 펄스 DC 스퍼터로 제작된 TiAlN 코팅막의 표면에서는 평균크기 10~20 nm 이하의 치밀한 결정립으로 미세화되어감을 관찰할 수 있다. 일반적으로 펄스 플라즈마의 생성에 따른 이온전류의 상승은 핵생성 밀도를 증가시켜 결과적으로 매우 작은 결정립으로 구성된 치밀한 미세구조의 코팅막이 형성된다. 또한 본 연구에서는 성막 중 기관에 DC -100 V의 바이어스 전압을 인가했기 때문에 60~80 eV 범위의 이온 에너지 분포를 갖는 다수의 이온들이 기관을 향해 이온 포격된 것으로 사료된다<sup>17)</sup>. 따라서 이러한 이온 포격효과와 성막속도의 감소(condition 4의 경우 약 0.1 nm/s로 condition 1에 비해 1/3) 라는 복합적인 요소에 의해 코팅막의 미세구조는 미세화 및 치밀화되었다고 사료된다.

### 3.3 우선 배향성 및 잔류응력

DC 스퍼터법 및 비대칭 바이폴라 펄스 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 X선 회절분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 모든 코팅막에서 (111)면과 (200)면의 피크가 관찰되었으며, 코팅막 제작방법 및 공정변수 차이로 인한 X선 회절곡선 결과는 눈

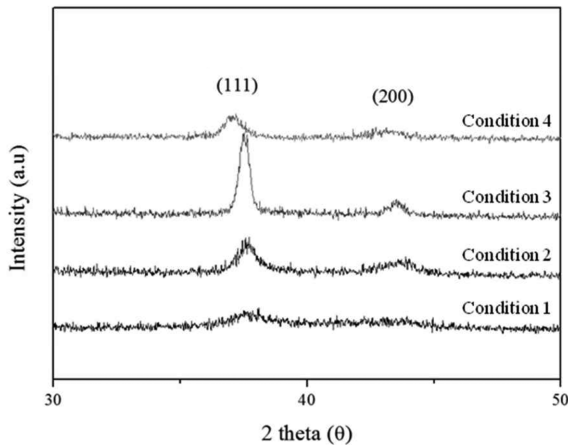


Fig. 3. XRD data of TiAlN films deposited using DC and Pulsed DC sputtering.

에 띄는 변화가 우선 배향성에서는 발견되지 않았다. 그러나 비대칭 바이폴라 펄스 스퍼터법의 사용과 코팅 중 듀티 싸이클의 감소 및 펄스 주파수 증가에 따라 X선 회절분석 피크의 반가폭은 연속적으로 감소함을 알 수 있다. 코팅 중 듀티 싸이클 및 펄스 주파수가 TiAlN 코팅막 내에 잔류응력에 미치는 영향을 알아보기 위해 (111)면과 (200)면의 2θ 분석결과를 표 2에 나타내었다. 코팅 중 펄스 플라즈마 변수에 따라 TiAlN 회절 피크의 포지션 변화에 미치는 영향을 쉽게 표현하기 위해 JCPDS 카드(#37-1140)로부터 구한 TiAlN (111)면과 (200)면의 표준 2θ값을 함께 표시했다. 펄스 플라즈마 공정변수에 따라서 (111)면과 (200)면의 측정 2θ값은 TiAlN JCPDS 카드의 표준 2θ값보다 감소함을 명확히 알 수 있다. 이러한 2θ 값의 저각으로의 이동은 응력변화에 기인한다고 사료된다.

일반적으로 PVD 프로세스를 이용하여 제작된 코팅막에는 상당량의 잔류응력이 존재하기 때문에 내마모성과 경도가 증가하나 반면 접착력은 감소한다<sup>18)</sup>. 이러한 PVD 프로세스를 이용하여 제작된 코팅막에 존재하는 압축응력은 Ar<sup>+</sup> 이온 포격에 의해 생성된 점 결함과 밀접한 관계를 갖는다. 주상구조를 갖지 않는 치밀한 미세구조를 갖는 코팅막을 제작하기 위해서는 이온 포격이 요구되며 이러한 이온 포격효과는 결정립 크기의 미세화 및 부착력 향상에 커다란 영향을 미친다<sup>19)</sup>. 실제로 본 실험에서

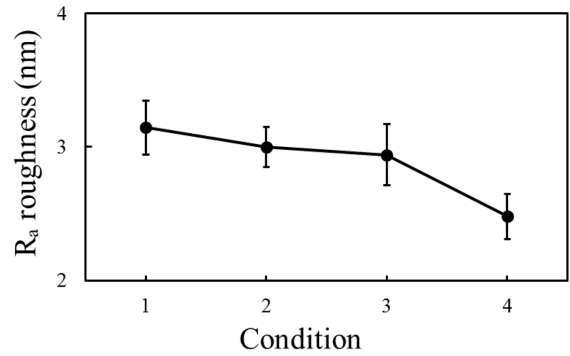


Fig. 4. Average surface (Ra) roughness of TiAlN films deposited using DC and Pulsed DC sputtering.

얻어진 TiAlN 코팅막 내부에는 상당량의 잔류응력이 존재한다고 사료된다. 그 증거로서 표 2의 X선 회절분석 결과를 면밀히 관찰해보면 DC 스퍼터법으로 제작된 TiAlN 코팅막의 2θ값보다 펄스 DC 스퍼터법으로 제작된 TiAlN 코팅막이 낮은 2θ 값을 갖고 있음을 알 수 있는데 이는 코팅막 내부 압축응력의 증가를 시사한다<sup>20-22)</sup>.

### 3.4 표면 거칠기

코팅 중 듀티 싸이클과 펄스 주파수 변화가 TiAlN 코팅막의 표면 거칠기에 미치는 영향을 밝히기 위해 비접촉식 AFM 분석을 실시하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 코팅 중 듀티 싸이클과 펄스 주파수가 TiAlN 코팅막의 R<sub>a</sub> (Roughness average) 표면 거칠기에 미치는 결과를 비교하면 펄스 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 표면이 종래의 DC 스퍼터법으로 코팅한 TiAlN 코팅막보다 평탄하다는 점이다. 예를 들면 연속적인 DC 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 R<sub>a</sub> 표면 거칠기는 3.1 nm인 반면 듀티 싸이클 50%와 펄스 주파수 50 kHz를 인가하여 제작한 TiAlN 코팅막의 R<sub>a</sub> 표면 거칠기는 2.4 nm이다. 펄스 스퍼터법으로 제작된 TiAlN 코팅막의 매끄러운 표면 물폴러지는 이온 전류 밀도와 밀접한 관계를 갖는다고 보고된바 있으며, 실제로 펄스 DC 스퍼터법을 이용하면 DC 스퍼터법에 비해 약 40~80% 높은 이온 전류가 얻어진다고 보고되고 있다<sup>23)</sup>. 따라서 본 연구에서도 위와 같은 펄스 플라즈마의 생성에 따른 이온전류의 증가가 매

Table 2. XRD data of TiAlN films for DC and pulsed DC sputtering

TiAlN	Peak position									
	(111)					(200)				
Duty cycle (%)	100	95	75	50	standard	100	95	75	50	standard
2θ (°)	38.13	37.71	37.23	37.04	37.88	43.96	43.90	43.54	42.92	44.04

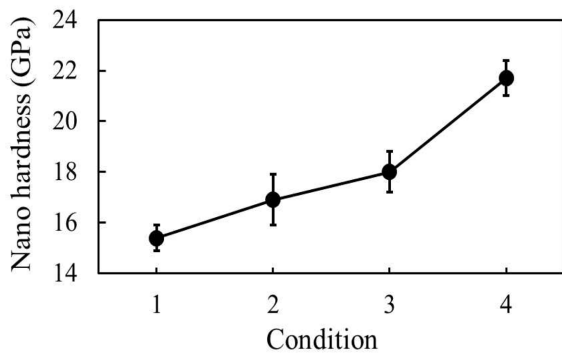


Fig. 5. The nanoindentation hardness of TiAlN films prepared at DC and Pulsed DC sputtering.

끄러운 표면 물폴러지를 갖는 TiAlN 코팅막의 형성에 기여했다고 사료된다.

### 3.5 나노 경도

DC 스퍼터법 및 비대칭 펄스 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 기계적 경도를 나노인덴테이션 장비를 이용하여 측정하였고 이를 그림 5에 나타내었다. 나노인덴테이션 기술은 아주 작은 양의 재료의 기계적 성질을 얻기 위해 가장 간단하고 직접적인 방법으로 사용된다<sup>24)</sup>. 본 연구에서 코팅막의 나노 경도 측정을 위한 입자의 인가하중은 5 mN으로 고정했으며, 압입 깊이가 얕을수록 측정된 경도 값이 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크기 효과<sup>25)</sup>를 배제하기 위하여 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화하였다. 본 연구 결과에서 종래의 DC 스퍼터법 보다 비대칭 펄스 DC 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 나노 경도값이 높음을 알 수 있다. 이러한 TiAlN 코팅막의 나노 경도는 듀티 싸이클의 감소와 펄스 주파수의 증가에 따라 증가함을 알 수 있는데 예를 들면 듀티 싸이클 50%와 펄스 주파수 50 kHz에서 제작된 TiAlN 코팅막의 나노 경도값은 약 22 GPa로 DC 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 나노 경도값 15 GPa보다 약 1.5배 증가함을 알 수 있다. 이러한 펄스 DC 스퍼터법으로 제작된 TiAlN 코팅막의 나노 경도의 상승원인은 DC 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막에 비해 높은 이온화를 가지며 고밀도 플라즈마의 생성으로 인한 결정립 크기의 감소에 따른 미세구조의 치밀화, 기관바이어스 전압인가에 따른 높은 이온포격 효과 및 압축응력의 상승에 주로 기인한다고 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 DC 스퍼터법과 비대칭 바이폴라 펄스 DC 스퍼터법을 이용하여 나노결정질 TiAlN 코팅막을 제작하였으며, 타겟에 인가되는 펄스 플라즈마 전원의 사용유무와 듀티 싸이클과 펄스 주파수가 TiAlN 코팅막의 물폴러지와 같은 미세구조적 변화와 나노 경도와 같은 기계적 특성 변화에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 듀티 싸이클 50%와 펄스 주파수 50 kHz를 인가하여 제작된 TiAlN 코팅막의 평균 결정립 크기와  $R_a$  표면 거칠기는 각각 18.7 nm와 2.4 nm로 가장 조밀하고 평탄한 물폴러지를 갖는 코팅막을 제작할 수 있었다. X선 회절 분석 결과 주로 (111)면의 집합조직발달이 관찰되었으나 (111)면과 (200)면 모두 2 $\theta$ 값은 감소하여 TiAlN 코팅막 내 압축응력이 증가함을 나타냈다. 또한 비대칭 바이폴라 펄스 스퍼터법으로 제작한 TiAlN 코팅막의 나노 경도는 약 22 GPa로 DC 스퍼터법으로 제작한 코팅막에 비해 약 1.5배 증가하였다. 따라서 듀티 싸이클과 펄스 주파수와 같은 펄스 플라즈마 변수를 조절하여 종래의 DC 스퍼터법보다 치밀하고 평탄한 미세구조, 우선 배향성과 기계적 특성을 갖는 나노결정질 TiAlN 코팅막을 제작할 수 있었다.

## Acknowledgment

본 과제(결과물)는 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과입니다.

## References

1. S. Y. Yoon, Y. B. Lee, K.H. Kim J. Kor. Inst. Surf. Eng., 35 (2002) 193.
2. M. S. Kim, J. H. Kho, S. H. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 43 (2010) 278.
3. S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Wear, 246 (2000) 20.
4. L. Persano, A. Camposeo, P. Del Carro, E. Mele, R. Cingolani, D. Pisignano, Optics Express, 14 (2006) 1951
5. J. L. Gomez, O. Tigli, J. Mater. Sci., 48 (2013) 612.
6. A. Moustaghfir, E. Tomasella, A. Rivaton, B. Mailhot, M. Jacquet, J. L. Gardette, Surf. Coat. Tech., 180-181 (2004) 642.
7. J. Baumann, M. Markert, T. Werner, A. Ehlich, M. Rennau, Ch. Kaufmann, Micro Electron. Eng.,

- 37 (1997) 229.
8. D. H. Yu, C. Y. Wang, X. L. Cheng, F. L. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 1865.
  9. S. Y. Tan, X. H. Zhang, X. J. Wu, F. Fang, J. Q. Jiang, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2116.
  10. J. Sellers, *Surf. Coat. Tech.*, 98 (1998) 1245.
  11. G. S. Kim, B. S. Kim, S. Y. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 38 (2005) 207.
  12. H. C. Barshilia, K.S. Rajam, *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2006) 1827.
  13. K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, P. Immich, S. Bolz, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3681
  14. S. Y. Chun, J. W. Baek, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 47 (2014) 100.
  15. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Tech. A*, 21 (2003) 774.
  16. N. Maazi, N. Rouag, *J. Cryst. Growth*, 243 (2002) 361.
  17. H. C. Barshilia, K. Yogesh, K. S. Rajam, *Vacuum*, 83 (2009) 427.
  18. M. Ahlgren, H. Blomqvist, *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2005) 157.
  19. I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, J. E. Green, *Thin Solid Films*, 169 (1989) 299.
  20. C. P. Constable, D. B. Lewis, J. Yarwood, W. D. Münz., *Surf. Coat. Tech.*, 184 (2004) 291-297.
  21. D. W. Hoffmann, *Thin Solid Films* 107 (1983) 353-358.
  22. A. Pan, J. E. Greene, *Thin Solid Films* 78 (1981) 25-34.
  23. L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 552.
  24. J. M. Lee, C. J. Lee, K. H. Lee, B. M. Kim, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22 (2012) 585.
  25. S. Kim, D. M. Kim, S. Kang, H. J. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 46 (2009) 116.