



펄스 주파수 및 듀티 사이클이 중간 주파수 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 ZrN 코팅막의 미세구조, 잔류응력 및 기계적 특성에 미치는 영향

전성용

목포대학교 첨단재료공학과

Effect of pulse frequency and duty cycle on microstructure, residual stress and mechanical properties of ZrN coatings deposited by mid-frequency magnetron sputtering

Sung-Yong Chun

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

(Received 29 August, 2022 ; revised 19 September, 2022 ; accepted 23 September, 2022)

Abstract

Nanocrystalline zirconium nitride (ZrN) coatings were deposited by mid-frequency direct current sputtering (mfMS) with varying pulsed plasma parameters such as pulse frequency and duty cycle to understand the effect of pulsed plasma on the microstructure, residual stress and mechanical properties. The results show that, with the increasing pulse frequency and decreasing duty cycle, the coating morphology changed from a porous columnar to a dense structure, with finer grains. Mid-frequency magnetron sputtered ZrN coatings with pulse frequency of 30 kHz showed the highest both nanoindentation hardness of 16.3 GPa, and elastic modulus of 214.4 GPa. In addition, Effect of pulse frequency on a residual stress and average crystal grain sizes was also investigated.

Keywords : Mid-frequency magnetron sputtering; ZrN; Pulse frequency; Residual stress; Nanoindentation.

1. 서 론

전이 금속 질화물에 속하는 질화 지르코늄은 높은 용점과 경도, 화학적 안정성 및 내식성, 낮은 저항과 높은 열 전도율과 같은 흥미로운 특성을 가지고 있어 코팅막의 제조를 위해 많은 연구가 이루어져 왔지만, 티탄 (Ti), 알루미늄 (Al), 크롬 (Cr) 등 다른 전이 금속의 단일 또는 다중 복합 질화물보다 상대적으로 연구 결과가 적다. 하

지만 ZrN 코팅막은 전통적인 고온 구조 세라믹, 각종 기계 부품, 공구, 금형 등의 성능 향상과 수명 연장 뿐만 아니라 초전도 소자 및 리튬이온 전지의 전극 용 코팅 소재 등으로 응용이 가능할 것이라는 연구 결과가 최근 보고되어 관심이 증가되고 있다[1-7]. 현재까지 보고된 ZrN 코팅막의 대표적인 제작방법으로 음극 아크법 (cathodic arc), 플라즈마 용사법, dc 스퍼터법 (direct current magnetron sputtering) 및 펄스 스퍼터법 (pulsed magnetron sputtering) 을 들 수 있다[8-10].

이중에서 특히 최근 주목 받는 방법으로 펄

*Corresponding Author: Sung-Yong Chun
Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University
E-mail: sychun@mokpo.ac.kr

스 스퍼터의 일종인 중간 주파수 마그네트론 스퍼터법 (mfMS, mid-frequency magnetron sputtering)이 주목받고 있는데 이는 기존의 dc 파워 대신에 펄스 플라즈마를 생성할 수 있는 펄스 dc 전원을 사용하는 방법이다[11]. 기존의 dc 스퍼터법은 현재에도 널리 사용되고 있지만 대표적인 문제점으로 아크 발생, 타겟 포이즌잉 (target poisoning), 불균일한 주상 구조의 미세구조 생성을 들 수 있다[12].

본 연구실에서는 이러한 문제점을 극복하기 위해 펄스 플라즈마 공정 변수를 조절할 수 있는 mfMS법을 이용하여 다양한 질화물 코팅막의 적용 가능성에 대해 보고한 바 있다[13-15]. 특히 펄스 플라즈마를 발생시키면 스퍼터 입자의 이온화율을 상승시켜 더욱 치밀한 미세구조를 갖는 코팅막의 제작이 가능할 뿐만 아니라 입체적인 피처리물의 3D 코팅도 가능하게 하여 코팅 기술의 응용분야의 확대가 기대되고 있다. 최근에는 중간 주파수 (mf, mid-frequency)와 교류 (rf, radio frequency)를 동시에 이용하는 하이브리드 교류 전원을 이용한 코팅막의 제작에 대한 연구도 발표되고 있다[16].

본 연구에서는 mfMS법을 이용하여 우수한 물성을 갖는 나노결정질 ZrN 코팅막을 제작하였고, 이들의 미세구조, 우선 배향성, 잔류응력, 및 기계적 특성에 대해 연구하였다. 특히 듀티 싸이클 (duty cycle)과 펄스 주파수 (pulse frequency)와 같은 중간 주파수 플라즈마 공정 변수가 ZrN 코팅막의 모폴로지, 평균 결정립 크기, 잔류응력, 나노 경도 및 탄성률에 미치는 영향에 대해 주목하였다.

하여 1 종류의 ZrN 코팅막을 추가하여 총 4 종류의 ZrN 코팅막을 제작하였다. 보다 자세한 성막 조건은 Table 1에 나타냈다.

출발원료로는 직경 3", 두께 1/4", 순도 99.9%의 Zr 타겟과 초 고순도의 Ar 과 N₂ 가스를 사용하였다. Ar과 N₂ 주입량은 각각 31 sccm 과 5 sccm으로 고정하였고 증착 시 기판과 타겟 간 거리는 60 mm로 유지하고, 균일한 코팅을 위해 기판을 약 10 rpm의 속도로 회전시켰다. Si(100) 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸 알코올에서 각각 10 분간 세척을 실시한 후 건조하였다. 챔버의 초기 압력은 로터리 펌프와 터보 분자 펌프를 사용하여 약 1.4×10^{-3} Pa까지 배기시켰으며 총 공정 압력 (Ar+N₂) 은 0.3 Pa으로 유지하였다. 또한 타겟 및 기판 표면에 흡착된 불순물을 제거하기 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 각각 10분간 전 처리하였다. 얻어진 ZrN 코팅막의 결정구조, 우선 배향성 및 잔류응력 등의 분석을 위해 고분해능 XRD (PAN analytical사 / X'pert- pro MRD) 를 사용하였고, FE-SEM (Hitachi사/ S-3500N) 을 이용하여 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하였다. 코팅막의 정밀한 기계적 물성 측정을 박막용 정밀 경도 시험기인 울트라 나노인텐테이터 (Helmut Fischer, Picodentor HM500)를 사용하여 ESP (Enhanced Stiffness Procedure) 모드에서 시편 당 20번의 측정을 통해 얻은 평균값을 이용하였다. 나노인텐터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 10 μ m 이상을 유지 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 mfMS법을 이용하여 3 종류의 ZrN 코팅막과 물성 비교를 위해 dcMS법을 이용

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

Table 1. Experimental parameters for depositing ZrN thin films by dcMS and mfMS

Sample names	dcMS	mfMS05	mfMS15	mfMS30
Methods (mode)	dcMS	mfMS	mfMS	mfMS
Sputtering voltage (V)	400	400	400	400
Pulse frequency (kHz)	0	5	15	30
Duty cycle (%)	100	95	85	70
Negative pulse period (μ s)	-	190	56	23
Positive pulse period (μ s)	-	10	10	10
Bias voltage (V)	-50	-50	-50	-50

dcMS와 mfMS법으로 제작된 4가지 종류의 ZrN 코팅막의 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 표면과 단면 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 샘플 이름 dcMS와 mfMS05에서 제작된 ZrN 코팅막의 표면 사진에서는 mfMS15와 mfMS30에서 얻어진 코팅막에 비해 거친 썩기 형상 (facet)의 다면체 입자들이 관찰되었으나, dcMS15와 dcMS30에서 제작된 코팅막의 표면 사진에서는 매끄럽고 입계를 구분하기 어려울 정도로 미세화된 입자들을 관찰할 수 있다. 한편 dcMS와 mfMS05에서 제작된 코팅막의 단면 사진에서는 표면에서 관찰된 썩기 형상의 다면체 입자로부터 연장된 주상 구조 입자와 함께 주상 구조의 입자들 사이로 주상형 기공 (inter-columnar voids)이 다수 관찰되었다. 한편 mfMS15와 mfMS30에서 제작된 코팅막의 단면 사진에서는 점점 다공성 주상 구조가 사라지고 코팅막 표면으로부터 기판과 코팅막의 계면까지 매우 치밀한 미세구조가 관찰되었다.

본 연구에서 사용한 mfMS법은 기존의 dcMS법에 비해 높은 이온화율과 고 밀도 플라즈마를 얻을 수 있다[17]. 따라서 이러한 높은 이온화율과 고밀도 플라즈마는 기판으로 입사하는 하전 입자의 운동에너지의 증가에 영향을 미치고 기판 표면에서의 이동도 향상 및 핵 생성 밀도를 증가시켜

치밀한 미세구조의 코팅막의 제작이 가능하게 되었다고 사료된다. 또한 코팅 중 dc -50 V의 기관 바이어스 전압을 인가했기 때문에 수 십 eV 범위의 이온 에너지 분포를 갖는 다수의 하전입자들에 의한 이온 포격 효과도 핵 생성 밀도 증가에 기여했다고 사료된다[18].

3.2. 결정구조 및 우선 배향성

dcMS법과 mfMS법으로 제작한 4종류의 ZrN 코팅막의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 코팅 조건에서 단일 상의 입방정계 면심입방구조 (cubic fcc)의 ZrN 코팅막이 생성되었으며 (111)면, (200)면, (220)면, (311)면의 피크가 관찰되었다 (JCPDS 25-1252). 그러나 펄스 플라즈마 공정 변수에 따라 얻어진 ZrN 코팅막의 우선 배향성은 다음과 같이 변화함을 알 수 있다. dcMS와 mfMS05에서는 (111)면, mfMS15에서는 (200)면, 그리고 mfMS30에서는 (220)면에서 높은 상대 강도의 X선 피크가 관찰되었다. 즉 펄스 플라즈마 코팅 조건에 따라 ZrN 코팅막의 우선 배향성은 (111)면, (200)면, (220)면 순으로 변화하였다. 일반적으로 코팅막의 결정상 및 우선 배향성의 변화에 영향을 미치는 공정 변수로 Ar/N₂의 혼합비, 기관바이어스 전압 등은 다수 보고된 바 있으나, 이렇듯 펄스 플라즈마 공정 변수가 코팅막의 우선 배향성에 영향을 미칠 수 있다는 연구결과는 거의 보고된 바 없다[19-21].

3.3. 잔류응력

mfMS 펄스 플라즈마 공정 변수가 ZrN 코팅막의 잔류 응력에 미치는 영향을 보다 자세히 알아

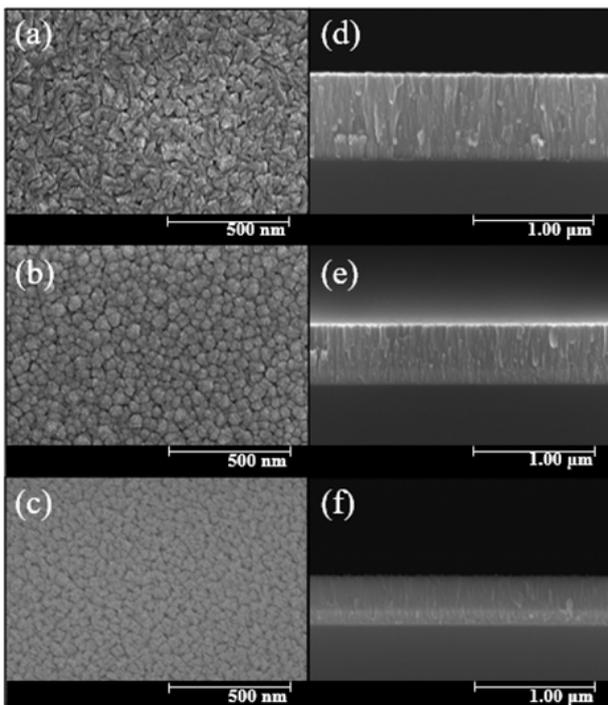


Fig. 1. Microstructure through FE-SEM for the ZrN coating surface ((a) dcMS, (b) mfMS05, (c) mfMS30), cross-sectional FE-SEM, ((d) dcMS, (e) mfMS05, (f) mfMS30).

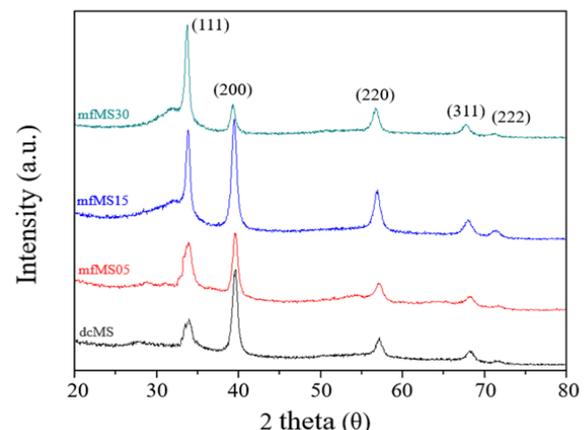


Fig. 2. XRD data of ZrN coatings deposited by dcMS and mfMS.

Table 2. XRD data of ZrN coatings deposited by dcMS and mfMS

Peak position (220)					
Sample names	dcMS	mfMS05	mfMS15	mfMS30	standard
2θ ($^{\circ}$)	57.14	57.06	56.78	56.66	56.95

보기 위해 (220)면의 X선 피크의 2θ 값의 변화를 Table 2 와 Fig. 3에 각각 나타내었다. ZrN 회절 피크의 포지션 변화에 미치는 영향을 쉽게 표현하기 위해 JCPDS 카드 (#25-1252)로부터 구한 표준 2θ 값도 함께 표시했다. (220)면의 경우 피크의 2θ 값은 표준 값 보다 낮은 저각으로 이동함을 알 수 있는데 이러한 2θ 값의 저각으로의 이동은 잔류 응력의 내부 인장 응력의 증가에 기인한다고 보고되고 있다[22-23].

Fig. 4 에 dcMS 와 mfMS법으로 제작한 ZrN 코팅막의 잔류응력 결과를 나타내었다. 펄스 플라즈마 공정 변수에 따라 ZrN 코팅 막의 잔류응력은 dcMS 에서 -0.30 GPa, mfMS05 에서 -0.33 GPa, mfMS15 에서 0.51 GPa 그리고 mfMS30 에서 0.80 GPa 로 코팅 조건에 따라 잔류응력은 압축응력에서 인장응력으로 변화함을 알 수 있다.

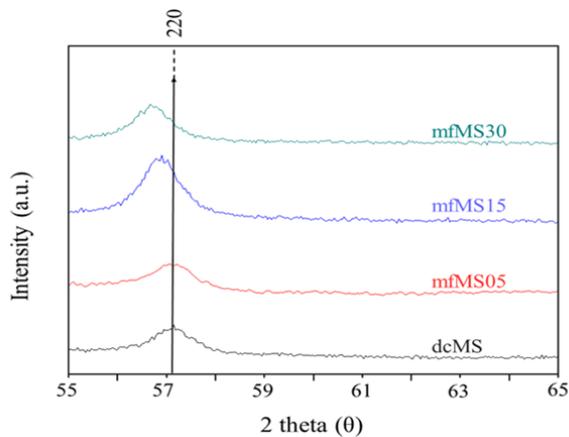


Fig. 3. XRD patterns of maximum peak (220) with shift toward low angles in relationship to the increasing of applied pulse frequency.

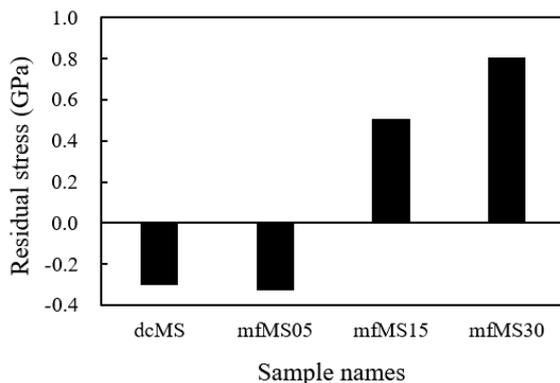


Fig. 4. Residual stresses (compressive or tensile) of ZrN coatings deposited by dcMS and mfMS.

자세한 잔류응력 계산방법은 최근 논문에 보고한 바 있다[24].

일반적으로 PVD (Physical Vapor Deposition) 를 이용하여 제작된 코팅막에는 잔류응력이 상당량 존재한다고 보고 되고 있으며 이렇듯 응력 생성에 대한 이해는 중요한 과제이다. 마그네트론 스퍼터, 이온빔 어시스트 증착법에 의해 증착된 전이금속 질화물 코팅막은 일반적으로 성장 결함 (Ar^+ 이온 포격, 불순물, 가스 종의 포획, 대체 혹은 치환형 점 결함)의 도입으로 격자 왜곡 (lattice distortion)을 유발한다[25].

3.4. 평균 결정립 크기

코팅막의 결정립 크기는 코팅막의 응용과 관련된 대부분의 분야에서 물성을 좌우하는 매우 중요한 요소이다. 일반적으로 결정립 크기의 감소는 잔류 응력과 경도를 증가시켜 코팅막의 접착력과 내마모성을 향상시킨다. 따라서 결정립의 크기와 정확한 측정은 코팅막의 응용에 필수적인 요소인데, 코팅막의 결정립 크기는 전자현미경에 의한 측정뿐만 아니라 X선 회절 분석 피크의 반가폭 크기로도 보다 평균적이며 정확한 계산이 가능하다 [26]. 본 실험에서 결정립 크기는 Scherrer 법을 이용하여 계산하였고 X선 회절 피크의 반가폭이 증가함에 따라 결정립 크기는 감소하였다[27].

Fig. 5 에 dcMS 와 mfMS법으로 제작한 ZrN 코팅막의 평균 결정립 크기 결과를 나타내었다. 펄스 플라즈마 공정 변수에 따라 ZrN 코팅 막의 평

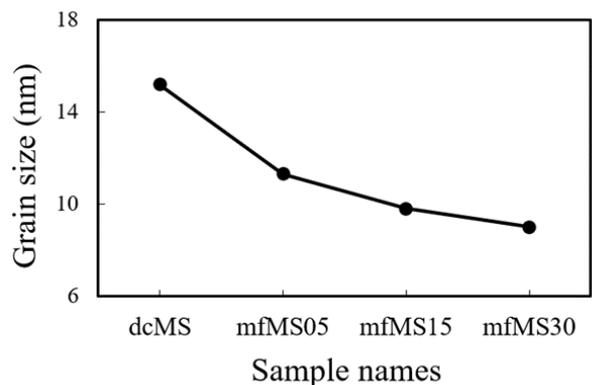


Fig. 5. Average crystal grain sizes of ZrN coatings deposited by dcMS and mfMS.

균 결정립 크기는 dcMS 에서 13.2 nm, mfMS05 에서 12.8 nm, mfMS15 에서 10.3 nm 그리고 mfMS30 에서 8.9 nm로 코팅 조건에 따라 최대 32 %까지 결정립 크기는 감소함을 알 수 있다. 따라서 펄스 플라즈마의 생성 조건은 Ar/N₂의 혼합 비, 기판바이어스 전압과 함께 코팅막의 미세구조를 제어하는 중요 공정 변수로 활용할 수 있음을 알게 되었다. 이러한 ZrN 코팅막의 결정립 크기의 미세화의 대표적 원인으로 펄스 플라즈마 생성에 따른 중성 입자 대비 이온 플럭스 비의 (flux ratio, Ji/JN) 증가를 들 수 있다. 특히 펄스 플라즈마 생성 및 도입에 따라 이온 플럭스 밀도 (ion flux density)가 상승하여 코팅막의 미세구조 중에서 특히 주상 구조, 밀도, 표면 모폴리지 및 우선배향성과 같은 물성의 향상 가능하다고 최근 보고되고 있다[28-29].

3.5 나노 경도 및 탄성률

dcMS 와 mfMS법으로 제작한 ZrN 코팅막의 경도와 탄성률을 측정하기 위해 나노인덴테이션 장비를 이용하였고 샘플 당 1 마이크로미터 단위로 30 개소 이상의 장소에서 측정하여 얻어진 평균 값을 Fig. 6 에 나타내었다. 수십 nm 의 두께로 표면에 형성되는 얇은 코팅막을 기존의 마이크로 비커스 경도계로는 측정이 불가능하고 인덴테이션 크기 효과로 인해 정밀한 측정이 매우 어렵다. 이와 달리 본 연구에 사용되는 나노인덴테이션 기술은 아주 작은 양의 재료의 기계적 성질을 얻기 위해 가장 간단하고 직접적인 방법으로 알려져 있다. 따라서 코팅막의 나노 경도 측정을 위한 입자의 인가 하중은 5 mN으로 고정했으며, 압입 깊이가 얕을수록 측정된 경도 값이 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크기 효과를 배제하기 위하여 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화하였다[30-

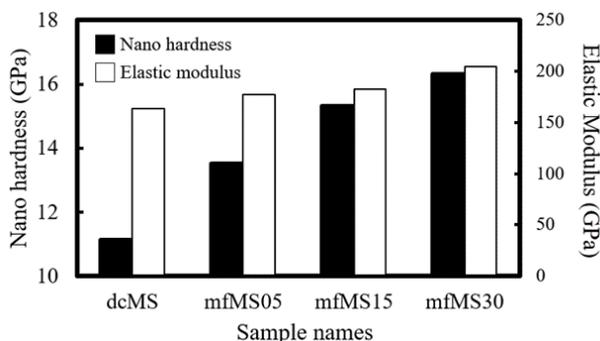


Fig. 6. Nanoindentation hardness and elastic modulus of ZrN coatings deposited by dcMS and mfMS.

31].

Fig. 6 에서 코팅막의 나노인덴테이션 정도와 탄성률은 펄스 플라즈마 코팅 조건에 따라 거의 연속적으로 증가함을 확인 할 수 있다. mfMS30 에서 제작된 ZrN 코팅막의 나노인덴테이션 정도와 탄성률은 각각 약 16.3 GPa 과 214.4 GPa 로 dcMS 에서 제작된 코팅막의 약 11.9 GPa 와 155.5 GPa 에 비해 경도는 약 33%, 탄성률은 20% 까지 각각 증가함을 알 수 있다. 이러한 ZrN 코팅막의 나노 정도와 탄성률의 상승원인으로 펄스 플라즈마 생성에 따른 하전 입자들의 고 이온화와 기판바이어스 전압 인가에 따른 높은 Ar⁺ 이온포격효과, 중성 원자 및 분자의 지속적인 충돌로 인한 코팅막의 결정립 미세화와 압축 응력의 상승 등과 같은 복합적인 요소에 기인한다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 dcMS와 mfMS법을 이용하여 모두 4 종류의 단일 상의 입방정계 면심입방구조 (cubic fcc) 나노결정질 ZrN 코팅막을 제작하였다.

dcMS와 mfMS05 에서 제작된 코팅막의 표면 및 단면에서 거친 썩기 형상 (facet)의 다면체 입자들이 관찰되었으나 mfMS15와 mfMS30에서 제작된 코팅막의 표면 사진에서는 매끄럽고 매우 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 펄스 플라즈마 코팅 조건에 따라 ZrN 코팅막의 우선배향성은 dcMS과 mfMS05 에서 (111)면, mfMS15 에서 (200)면, mfMS30 에서 (220)면 순으로 변화하였고, (220)면의 피크의 2θ 값은 표준 샘플의 2θ 값보다 낮은 저각으로 이동하였으며 이로부터 ZrN 코팅막의 내부 인장 응력이 증가함을 알 수 있었다. ZrN 코팅막의 평균 결정립 크기는 dcMS 에서 13.2 nm, mfMS30 에서 8.9 nm로 최대 32 %까지 결정립 크기는 감소하였다. ZrN 코팅막의 잔류 응력은 dcMS, mfMS05, mfMS15, mfMS30 순으로 -0.30 GPa 부터 -0.33 GPa, 0.51 GPa 와 0.80 nm 로 연속적으로 증가하였다. ZrN 코팅막의 나노인덴테이션 정도와 탄성률은 mfMS30 에서 각각 약 16.3 GPa 과 214.4 GPa 로 dcMS 에서 제작된 코팅막의 약 11.9 GPa 와 155.5 GPa 에 비해 경도는 약 33%, 탄성률은 20% 증가하였다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2022H1D8A303867111)

References

- [1] J. Deng, J. Liu, J. Zhao, W. Song, M. Niu, Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes, *Wear*, 264 (2008) 298-307.
- [2] J.C. Caicedo, G. Zambrano, W. Aperador, L.E. Alarcon, E. Camps, Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (ZrN) thin films, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 312-320.
- [3] D. Valerini, M.A. Signore, A. Rizzo, L. Tapfer, Optical function evolution of ion-assisted ZrN films deposited by sputtering, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 083536.
- [4] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson, B. Mishra, Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films, *Thin Solid Films*, 415 (2002) 187-194.
- [5] A. Rizzo, M.A. Signore, D. Valerini, D. Altamura, A. Cappello, L. Tapfer, A study of suppression effect of oxygen contamination by bias voltage in reactively sputtered ZrN films, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 2711-2718.
- [6] M.M. Larijani, N. Tabrizi, S. Norouzian, A. Jafari, S. Lahouti, H.H. Hosseini, N. Afshari, Structural and mechanical properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering with varying N₂/Ar ratio and substrate temperature, *Vacuum*, 81 (2006) 550-555.
- [7] B. Koscielska, A. Winiarski, W. Jurga, Structure and superconductivity of ZrN-SiO₂ films obtained by thermal nitridation of sol-gel derived coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 1998-2000.
- [8] M. Fallqvist, M. Olsson, Influence of surface defects on the mechanical and tribological properties of ZrN-based arc-evaporated coatings, *Wear*, 297 (2013) 1111-1119.
- [9] H. Hanizam, A.R. Soufhwee, K. Anuar, A.R.M. Nizam, N. Mohamad, The effect of pulse DC and DC substrate bias during in situ cleaning PVD process on surface roughness, *Procedia Engineering*, 53 (2013) 562-568.
- [10] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, J. Alami, R. Cremer, Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 165-170.
- [11] J. Sellers, Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD, *Surface and Coatings Technology*, 98 (1998) 1245.
- [12] A. Anders, Physics of arcing, and implications to sputter deposition, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 22-28.
- [13] S.Y. Chun, M.G. Han, Growing behavior of nanocrystalline TiN films by asymmetric pulsed DC reactive magnetron sputtering, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 48 (2011) 342-347.
- [14] S.Y. Chun, J.Y. Hwang, Effects of duty cycle and pulse frequency on the microstructure and mechanical properties of TiAlN coatings, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 51 (2014) 447-452.
- [15] S.Y. Chun, S.W. Park, A comparative study of CrN coatings deposited by DC and pulsed DC asymmetric bipolar sputtering for a polymer electrolyte

- membrane fuel cell (PEMFC) metallic bipolar plate, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 50 (2013) 390-395.
- [16] F. Ge, P. Zhu, F. Meng, Q. Xue, F. Huang, Achieving very low wear rates in binary transition-metal nitrides: the case of magnetron sputtered dense and highly oriented ZrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, 248 (2014) 81-90.
- [17] S.Y. Chun, Microstructure, crystal structure and mechanical properties of VN coatings using asymmetric bipolar pulsed DC sputtering, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 49 (2016) 461-466.
- [18] Y. Qiu, S. Zhang, B. Li, J.W. Lee, D. Zhao, Influence of nitrogen partial pressure and substrate bias on the mechanical properties of ZrN coatings, *Procedia Engineering*, 36 (2012) 217-225.
- [19] T. Nakano, C. Murata, S. Baba, Effect of the target bias voltage during off-pulse period on the impulse magnetron sputtering, *Vacuum*, 84 (2010) 1368-1371.
- [20] M. Kumar, S. Mishra, R. Mitra, Effect of Ar:N₂ ratio on structure and properties of Ni-TiN nanocomposite thin films processed by reactive RF/DC magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 228 (2013) 100-114.
- [21] H. Du, H. Zhao, J. Xiong, W. Wan, Y. Wu, L. Wang, G. Xian, Effect of Ar/N₂ flow ratio on oxidation resistance and properties of TiAl(La)N coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 46 (2014) 173-180.
- [22] C.P. Constable, D.B. Lewis, J. Yarwood, W.D. Münz, Raman microscopic studies of residual and applied stress in PVD hard ceramic coatings and correlation with X-ray diffraction (XRD) measurements, *Surface and Coatings Technology*, 184 (2004) 291-297.
- [23] D.W. Hoffman, Stress and property control in sputtered metal films without substrate bias, *Thin Solid Films*, 107 (1983) 353-358.
- [24] S.Y. Chun, Changes of crystal structure and microstructure of MoN coatings in accordance with inductively coupled plasma, *Coatings*, 11 (2021) 1351.
- [25] G. Abadias, Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 2223-2235.
- [26] K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, P. Immich, S. Bolz, Grain size evaluation of pulsed TiAlN nanocomposite coatings for cutting tools, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3681-3684.
- [27] O. Storz, H. Gasthuber, M. Woydt, Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (TiO₂n-1), *Surface and Coatings Technology*, 140 (2001) 76-81.
- [28] S.Y. Chun, A comparative study of superhard TiN coatings deposited by DC and inductively coupled plasma magnetron sputtering, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 46 (2013) 55-60.
- [29] S.Y. Chun, Microstructure and mechanical properties of HfN films deposited by DC and inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 53 (2020) 67-72.
- [30] A.A. Elmustafa, D.S. Stone, Nanoindentation and the indentation size effect: kinetics of deformation and strain gradient plasticity, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51 (2003) 357-381.
- [31] M. Wang, D. Wang, T. Kups, P. Schaaf, Size effect on mechanical behavior of Al/Si₃N₄ multilayers by nanoindentation, *Materials Science and Engineering A*, 644 (2015) 275-283.