

論 文

## R.F. PACD에 의하여 증착된 TiN의 경도와 밀착력에 미치는 모재 경도의 영향

김성기 · 김문일

연세대학교 공과대학 금속공학과

### Effects of Substrate Hardness on the Hardness and Adhesion of TiN Deposited by R.F.PACVD

S.K. Kim, M.I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

#### ABSTRACT

This study was to investigate the influence of the substrate hardness on the hardness and adhesion of TiN thin film deposited by R.F. PACVD.

Although the substrate hardness changed, chemical composition, stoichiometry and structure of TiN thin film did not change.

ISE index was 1.96–1.99 for the substrate and was 1.57–1.79 for TiN thin film. And ISE index of TiN thin film was inverse proportion to the substrate hardness.

When the substrate hardness was low, TiN thin film had many cracks around the indentation. But as the substrate hardness increased, TiN thin film had a few cracks and the deformation was limited within indentation.

In having measured the adhesion of TiN thin film by SAT, the critical load( $L_c$ ) generally increased as the substrate hardness decreased.

#### 1. 서 론

hard coating을 행할 경우 일반적으로 모재는 원하는 최적 상태로 경도와 인성을 바꾸어 줄 수 있는 반면 film 재료는 특유의 tribology 특성(예로서 낮은 마찰, 높은 마모저항)을 갖고 있어 원하는 상태로 제어하기가 어렵다. 또한 일반적으로 증착물질의 물리적·기계적 성질은 증착방법과 모재에 따라서 크게 차이가 나는 것으로 알려져 있다. 즉 동일한 증착방법에 대해서 모재의 종류를 달리 하였을 경우나<sup>1)</sup> 그 반대로 동일한 모

재에 증착방법을 달리하였을 경우<sup>2)</sup>에도 film의 성질은 크게 변화하게 된다. 그러나 모재의 기계적 성질만을 달리하여 동일한 증착조건에서 증착한 후 이에 대해 분석·평가한 경우는 아직 없었다. 이는 모재와 film의 여러가지 성질들을 고려한 후 재료를 선택해야 한다는 점에서 충분한 연구의 가치가 있는 것으로 사료된다.

따라서 본 실험에서는 기계적 성질을 대표하는 것으로서 경도를 선택하여 열처리에 의해 모재의 경도를 변화시켜 고주파 플라즈마 화학 증착법(R.F. PACVD)에 의하여 TiN을 증착한 후 모재의 경도가 증착층의 경도

와 밀착력에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 이론적 배경

금속의 경도는 소성변형에 대한 저항으로 대표되며, 단위 면적당 작용하는 힘의 크기로 나타낸다. 일반적으로 경도값은 가해준 하중에 무관하게 재료의 고유한 일정값을 나타내는 것이 이상적이다. 실제로 비커스 경도 측정시 파라미드 입자의 자국이 그 크기에 관계없이 기하학적으로 닮았기 때문에 VHN은 하중(1~120 kg)에는 무관할 것으로 생각되며 매우 가벼운 하중일 때를 제외하고는 경도는 재료에 대해 일정하다<sup>3)</sup>. 그러나 실제로 경도를 측정할 때 측정 상태나 조건에 따라서 약간씩의 차이가 있게 된다.

1 kg 미만 하중인 미소 경도 구역에서 경도는 다음 경험식에 의하여 변화하는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>.

$$H = qd^{m-2}$$

이때  $q$ 는 실험적 상수로서 단위 압흔 크기에서의 경도값으로 대개 압흔 대각선의 길이가 10 μm 일때의 경도값이고,  $d$ 는 압흔 대각선의 길이이며,  $m$ 은 압흔크기 효과(Indentation Size Effect ; ISE) 지수값으로 실험적으로 결정된다. 이때 ISE란 하중에 따라 경도값이 변하는 효과를 말하는 것으로  $q$ 와  $m$  값을 알면 이 식으로부터 그 재료의 경도 거동을 파악할 수 있다. 만일  $m=2$  이면 압흔크기효과가 없으며, 즉 경도값은 압흔 크기에 전혀 영향을 받지 않으며,  $m>2$  일 경우 경도값은 압흔의 크기가 커질수록 증가하며,  $m<2$  일 경우 경도값이 압흔 크기가 작아질수록 증가하는 경향을 나타내게 된다. 대부분의 세라믹스와 금속의 경우  $m$  값의 범위는 대략 1.6~1.9 사이에 해당하는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>.

## 3. 실험방법

### 3.1. 시편 준비

본 실험에서는 10 mm × 10 mm × 5 mm 의 크기로 가공된 열간 다이스강인 STD 61 강(KS 규격)을 모재의 시편으로 사용하였다. 또한 중착온도를 지름 4 mm, 깊이 5 mm 의 구멍을 뚫은 시편에 chromel alumel 열전대를 삽입하여 측정하였다.

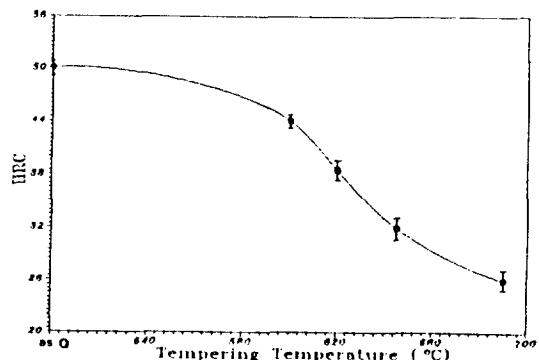


Fig.1. Hardness variation as a function of tempering temperature. STD 61 tool steel, austenitized at 950°C (90 min), oil quenched, 90 min tempering.

본 실험조건(500°C, 3 hr)에서 중착한 후에도 모재의 경도값이 변하지 않도록 하기 위하여 950°C에서 90 분간 용체화 처리한 뒤에 유냉을 하였다. 이후 각각 600, 620, 640, 675°C에서 90 분간 유지한 후 노냉하여 경도를 변화시켰다. 이로 부터 모재들간의 경도차가 HRC 6 이 되도록 하였다. 각 템퍼링 온도에 따른 경도(HRC)의 관계를 Fig.1에 나타내었다.

각 시편에 대하여 emery paper # 100부터 # 2000으로 각각 기계적 polishing을 한 후, 시편 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤속에서 초음파 세척을 하였다.

### 3.2. 중착방법

중착실험은 중착온도 500°C, 중착압력 2 torr, 중착시간 3 시간, 가스 입력분율  $TiCl_4 : N_2 : H_2 : Ar = 0.01 : 0.25 : 0.25 : 0.5$ , 총유량 200 sccm의 조건하에서 전극 간 거리 3 cm, r.f. powder 70 watts에서 중착하였다.

### 3.3. 분석방법

#### 3.3.1. 중착층의 성분 분석

플라즈마 화학 중착된 중착층의 상과 구조, 응력분포 및 결정성을 조사하기 위해 X 선 회절 시험을 하였으며, 중착층의 주성분인 Ti와 N의 깊이에 따른 화학양론적 비를 정량적으로 분석하기 위해 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy) 분석법<sup>5,6)</sup>을 사용하였다. 또한 플라즈마 화학중착된 중착층의 표면성분과 scratch test에 의하여 생긴 channel 속의 잔류 입자의 성분을

정성적으로 조사하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석법을 이용하였다.

### 3.3.2. 증착층의 조직 관찰 및 두께 측정

증착층의 morphology와 단면조직을 관찰하기 위해서 HITACHI사의 S-800 Scanning Electron Microscope(SEM)를 이용하였다.

증착층의 단면조직은 Micro-vickers 경도계로 증착층 표면에 500~1000 gf의 하중을 가하였을 때 생성되는 crack 부위를 45° 기울여 관찰하였다. 또한 이로 부터 경사각을 고려하여 증착층의 두께를 측정하였다.

### 3.3.3. 미소 경도 측정

플라즈마 화학 증착된 증착층의 미소 경도값은 Matsuzawa 사의 MXT-70 Digital Micro Hardness Tester를 이용하여, Unimet Optical Microscope로 압

흔의 대각선 길이를 측정하여 구하였다.

### 3.3.4. 밀착력 시험

hard coating의 밀착력 평가를 위해 사용이 편리하고 재현성이 좋아 최근 널리 이용되고 있는 Scratch Adhesion Test(SAT)<sup>7)</sup>를 이용하였다. 본 실험에 사용된 장비는 Revetest Automatic Scratch Tester이며, indenter는 Rockwell "C" diamond(conical angle 120°, hemispherical tip of 200 μm radius)로써 표준 조건(scratching speed dx/dt=10 mm/min, loading rate dL/dt=100 N/min, sensitivity : 1.2 scale units)을 사용하였다.

임계하중( $L_c$ ) 및 AES(Acoustic Emission Signal)와 film의 파괴 형태를 조사하기 위하여 광학 현미경과 주사 전자 현미경으로 관찰하여 film과 모재 계면에서의 파괴 양상을 조사하였다. 그리고 scratch test에 의하여 생긴 channel 속의 잔류 film 입자의 성분을 EPMA로 써 조사하였다.

## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4.1. 증착층의 성분

증착층의 X 선 회절 분석결과를 Fig.2의 (a), (b)에 나타내었다. 이들은 각각 경도값이 HRC 26과 HRC 50인 모재위에 증착된 박막에 대한 것으로서 모재의 경도 값을 달리한 결과에 대해서 모두 TiN(200) 피크가 가장 강하게 검출되었는데 이는 TiN(200)면이 NaCl

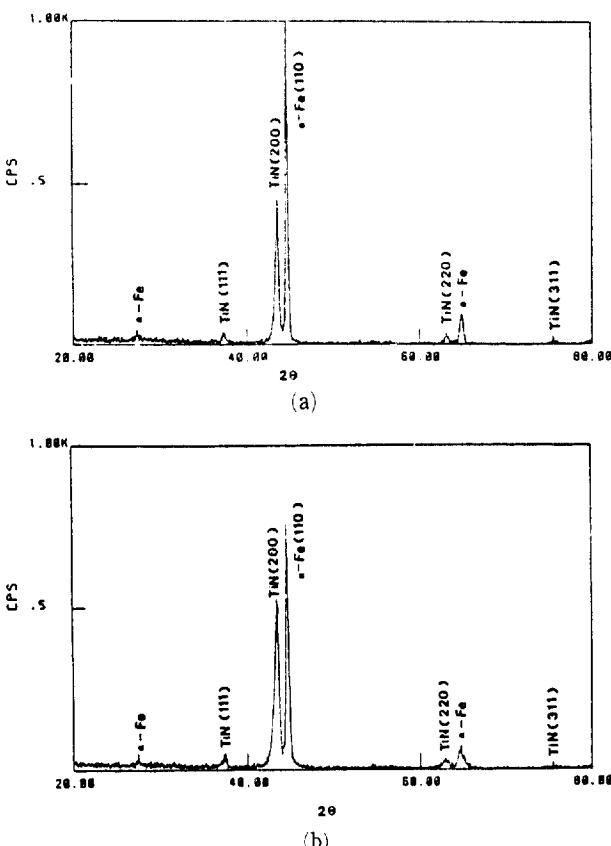


Fig.2. X-ray diffraction results of the TiN deposit-ed on substrates of different hardness.  
(a) HRC 26 substrate (b) HRC 50 substrate

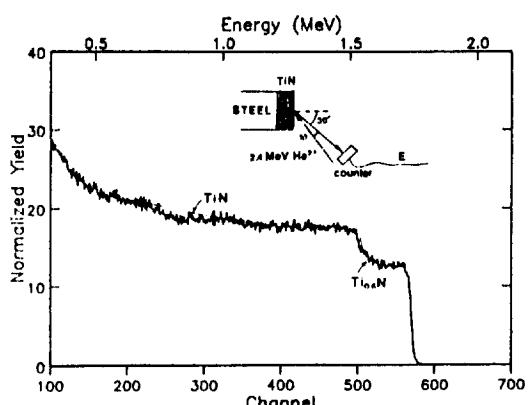


Fig.3. Rutherford backscattering spectra for TiN films on HRC 32 substrate.

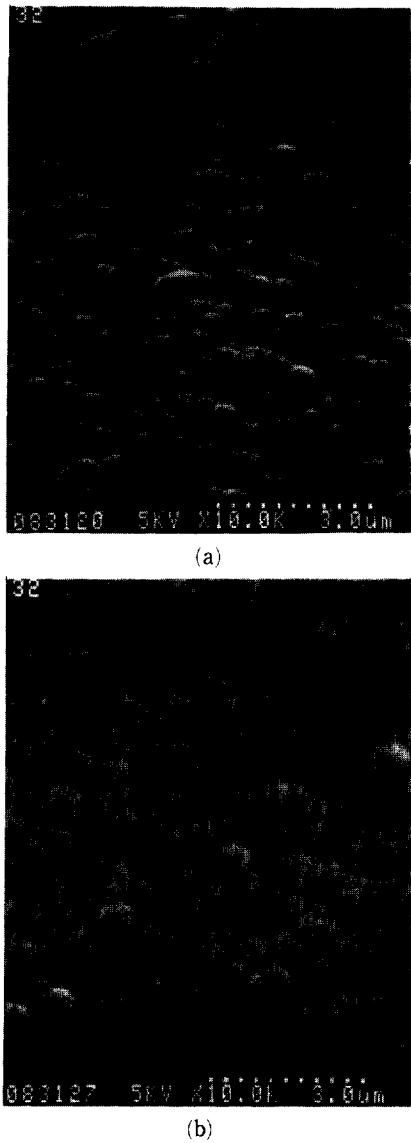
type fcc 구조인 TiN 결정격자의 최저 에너지면에 해당하기 때문이다<sup>8)</sup>.

Fig.3은 HRC 32의 경도값을 갖는 모재위에 증착된 TiN 박막의 RBS 분석결과이다. 검출된 원소들은 Ti와 N이며 다른 불순물들은 검출한계 이하였다. RBS 분석 결과 표면 부근에서 Ti의 양이 상대적으로 부족한 경향을 나타낸 것은 증착의 최종 단계에서 잔류하는 불순물(Cl 등)을 제거하기 위하여 Ti의 공급원인  $TiCl_4$ 를 차단한 상태에서  $[Ar + H_2 + N_2]$ 의 분위기하에서 10분간 후처리를 실시하였기 때문인 것으로 추측된다. 증착층 내부는 표면 부근을 제외하고는 전반적으로 Ti와 N이 1:1의 화학양론적 비로 결합되어 있었다. 그러나 내부에서는 실제로 검출되는 TiN signal(Fig.3에서 가는 실선으로 표시)의 양이 이론적으로 컴퓨터에 의하여 계산된 stoichiometric TiN signal(Fig.3에서 가는 실선으로 표시)보다 적었다. 이는 증착층이 두꺼울수록 입사빔의 에너지 손실이 증가할 뿐 아니라 증착층의 일부에서 표면으로 나올수록 산란 단면적이 작아져서 전반적으로 민감도가 떨어지기 때문인 것으로 사료된다<sup>9)</sup>. 이러한 현상은 가벼운 원자일수록 민감하여 본 결과에서는 주로 질소가 이러한 차이를 가져오게 된다. 이러한 결과는 모재의 경도값을 달리하여 증착시킨 박막에 대해서도 동일한 경향을 나타내었다.

#### 4.2. 증착층의 조직과 두께

증착층의 morphology를 Photo.1에 나타내었다. 이로 부터 뚜렷한 불순물이나 void의 존재없이 입자들은 약 500 nm의 크기로 비교적 균일한 구형 표면 형상을 나타내었음을 알 수 있다. 또한 암흑에 의하여 생성된 crack 주변에서 증착층의 단면 조직을 관찰한 결과를 Photo.2에 나타내었다. 여기서 입자들은 Movchan & Demchishin<sup>10)</sup>의 zone T 구조를 갖는 치밀한 주상정 조직(columnar structure)임을 알 수 있다.

Photo.2로부터 모재 경도가 달라져도 증착된 박막의 구조는 동일하였고 증착층의 두께 또한 모재 경도의 영향을 받지 않았으며 약 1.2~1.3  $\mu m$ 의 두께를 갖고 있음을 확인하였다. 또한 모재와 박막의 계면 부근에서 구상 입자들이 조밀하게 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 증착층의 생성 초기에 여러 방위의 결정 입자가 무질서하게 모재위에서 생성된 후, 여러 방위의 입자들 중에서 주어진 분위기와 모재의 상태 등의 여러 인자들을 고려할 때 가장 유리한 방위를 갖는 핵이 다



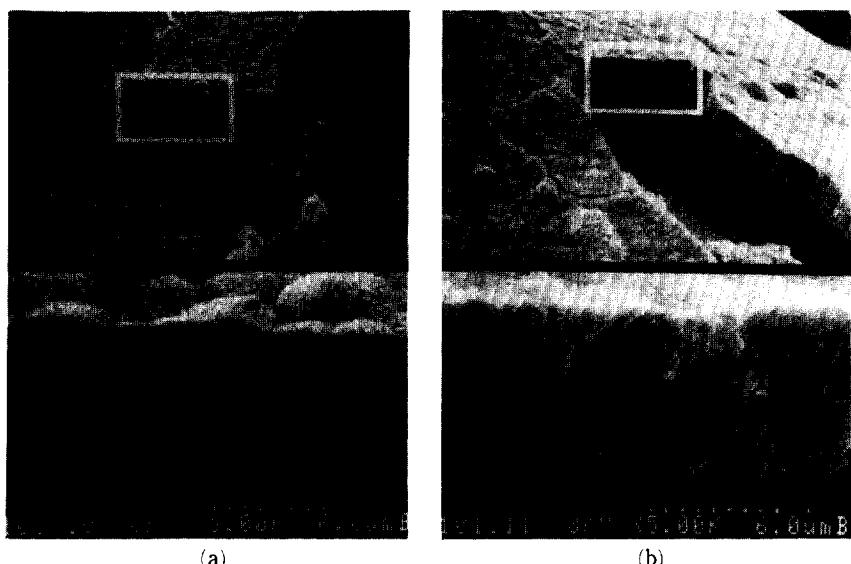
**Photo.1.** Surface morphologies of TiN as deposited.

(a) specimen tilt angle : 45°

(b) specimen tilt angle : 90°

른 방위의 결정 입자들보다 빨리 자라나서 우선 방향이 정해지면 안정상태의 성장을 계속해 마침내 주상정 조직이 된 것으로 추측된다<sup>11)</sup>.

이상의 결과로 부터 증착된 TiN의 상 및 조직은 모재의 경도에 관계없이 모두 동일하므로, 증착층이 composite의



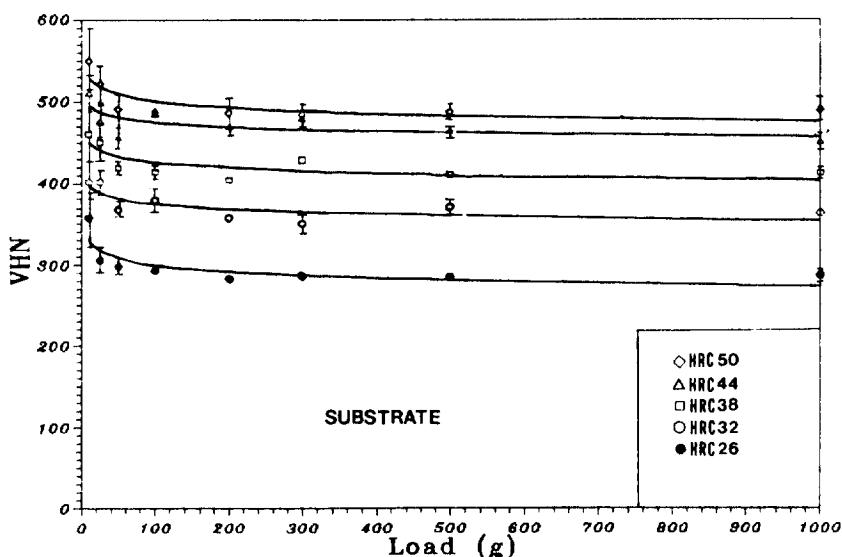
**Photo.2.** Scanning electron micrographs of cross section of TiN deposits by indentation cracks.  
(a) onto HRC 26 substrate (b) onto HRC 32 substrate

경도 및 밀착력에 미치는 영향은 모재의 경도가 다른 시편들에 대해서 모두 일정하다고 가정할 수 있다.

#### 4.3. 미소 경도 시험

##### 4.3.1. 모재와 증착층의 경도값과 ISE 지수

Fig.4는 압입 하중에 따른 모재의 경도 변화를 나타낸 것이다. 모재는 100 g의 하중을 가할 때까지는 가해진 하중과 무관하게 일정한 경도값을 나타내었으나, 100 g 이하의 미소하중에서는 가해진 하중이 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 100 g 이하의 하중에



**Fig.4.** The load dependence of the vickers microhardness of the bare substrates.

**Table 1.** ISE index (m) and q value.

	Hardness (HRC)	q	m
substrate	26	302	1.998
	32	372	1.998
	38	484	1.955
	44	487	1.965
	50	503	1.999
	Substarte Hardness (HRC)	q	m
film	26	850	1.747
	32	954	1.793
	38	2094	1.600
	44	2412	1.575
	50	2827	1.569

서 ISE 효과가 나타남을 의미하며, 이것은 압흔의 주변에 잔류하는 응력의 탄성 회복 효과 때문이다<sup>4)</sup>. 모재의 ISE 지수값과 q 값을 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. ISE 지수값과 q 값은  $H = qd^{m-2}$ 에 의거하여 "curve fitting"법으로 계산하였다. 모재의 ISE 지수값은 계산 결과 약 1.95~1.99 사이의 값으로 나타났으며, 이는 2에 근사한 값으로 가해진 하중은 경도값에 거의 무관함을 의미한다.

가해진 하중에 따라 composite의 경도가 변하는 양상을 Fig.5에 나타내었다. 압입 하중에 따른 composite 경도값의 변화양상은 모재의 경우와 비슷하였으며 압입

하중이 감소할수록 composite의 경도값은 현저하게 증가하였다. 이는 압입 하중이 감소함에 따라 경도값에 미치는 박막의 영향이 우세해짐을 의미하며 모재의 경도가 증가할수록 composite의 경도 증가는 뚜렷하였다.

Table 1에 나타난 바와같이 증착층의 ISE 지수값은 1.57~1.79이며, 모재의 경도가 증가할수록 ISE 지수값은 감소하였다. 이로 부터 모재가 경찰수록 증착층의 경한 성질이 잘 나타난다고 추론할 수 있다.

#### 4.3.2. 증착층과 모재의 경도차

Fig.6은 모재의 경도를 달리하였을 경우 각각 증착된 film과 모재의 경도값을 나타낸 것으로 모재의 경도가 감소할수록 모재와 증착된 film 간의 경도차는 감소하였다. 모재경도가 일정할 경우 압입하중이 감소함에 따라 모재와 composite 간의 경도차는 현저히 증가하였으며 가장 낮은 하중(즉, 가장 얇은 침투깊이)에서 박막이 composite 경도에 미치는 영향은 가장 두드러졌다. 또한 동일하중의 경우 모재의 경도가 증가할수록 모재와 composite 간의 경도차는 커진다. 따라서 1~10 μm 두께의 hard coating을 행할 경우<sup>11)</sup>, 이의 높은 경도값을 얻기 위해서는 모재의 경도를 높이는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

#### 4.3.3. 압흔 침투 저항 거동

압흔의 침투 저항에 대한 안내 지표로서 하중과 모재 경도에 따른 압흔의 침투 깊이 변화를 Fig.7에 나타내

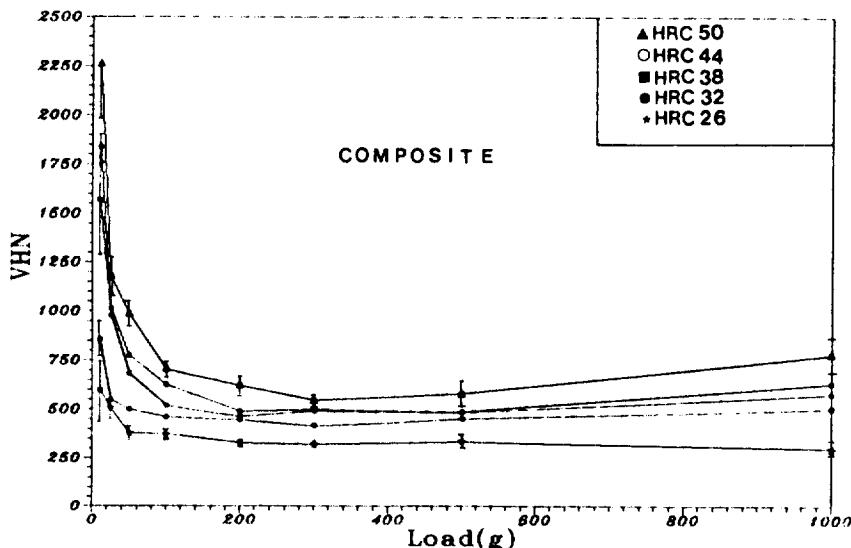


Fig.5. The load dependence of the vickers microhardness of the composite.

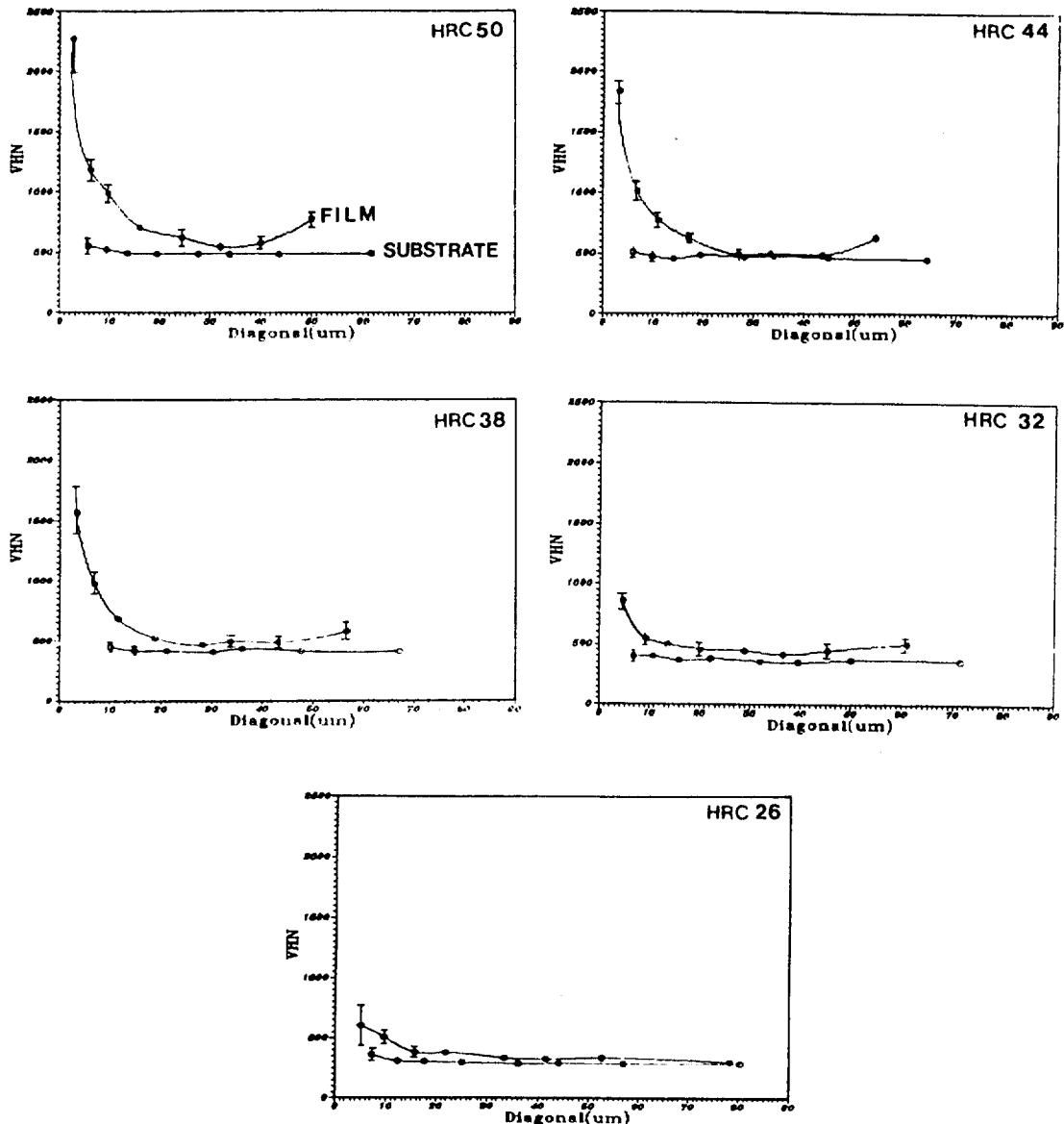


Fig. 6. The mean indentation diagonal length dependence of microhardness for substrate and film.

었다. 동일한 하중을 가한 경우 모재 경도가 증가할수록 우수한 침투 저항을 나타내었다.

또한 하중이 감소함에 따라, 모재경도가 압자의 침투 저항에 미치는 영향은 점차로 감소하여 약 10 g 정도의 하중에서는 침투 깊이가 거의 일정하였다. 그러나 본 실험에서 얻어진 박막의 두께가 1.2  $\mu\text{m}$ 인 점을 감안할 때 이론적으로 모재의 영향을 피할 수 있는 압흔의 침

투 깊이<sup>12)</sup>는 0.12  $\mu\text{m}$  이므로 아직 모재의 영향을 피하여 순수한 중착층만의 경도는 얻을 수 없었다. 현재까지 bulk 상태로 보고된 TiN의 경도값이 대략 Hv 2100<sup>13)</sup>이라고 할 때 0.12  $\mu\text{m}$  정도의 압흔 깊이를 갖기 위해서는 약 0.8 g의 하중이 필요한 것으로 계산되었다.

#### 4.3.4. 압흔에 의한 중착층의 변형

모재의 경도가 HRC 26과 HRC 50인 경우, 동일 하

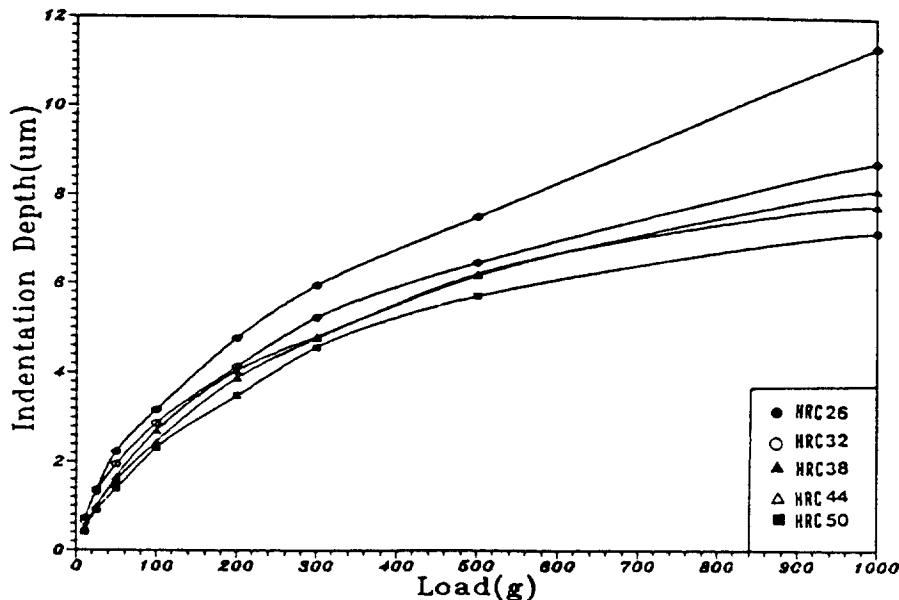


Fig.7. Indenter penetration depth for composite as a function of load.

중(50 g)을 가했을 때의 박막의 압흔 사진을 Photo.3에 나타내었다. 이때의 압흔 주변의 변형 양상은 모재의 경도가 증가함에 따라 압흔 외부의 crack 수는 감소하

는 경향을 나타내었다.

이와 같이 모재의 경도에 따라 압흔의 변형양상이 다른 이유는 다음과 같다. 즉 모재가 연한 경우 indenter

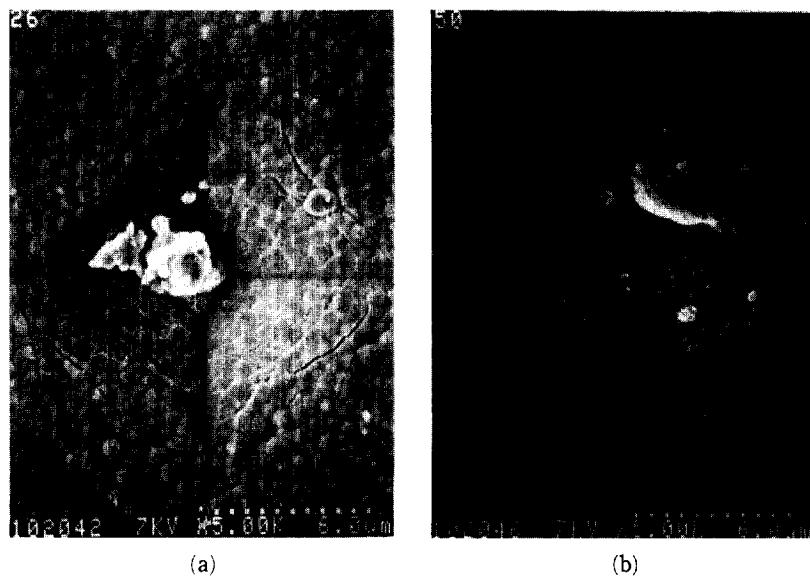


Photo.3. Scanning elctron micrographs showing the typical shapes of indentations at the same load(50 gf load) in the coating.  
 (a) HRC 26 (b) HRC 50

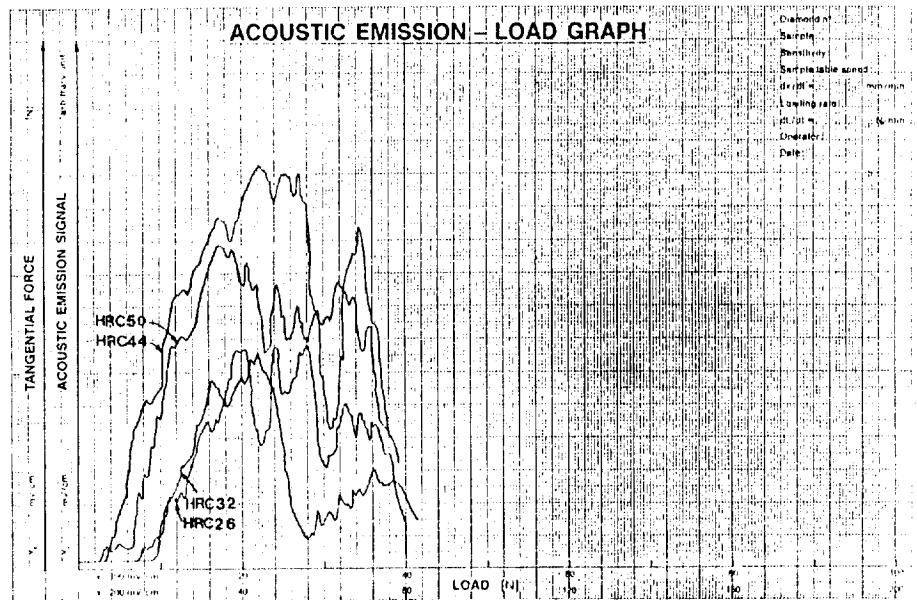


Fig.8. Typical records for samples coated onto different substrate hardness.

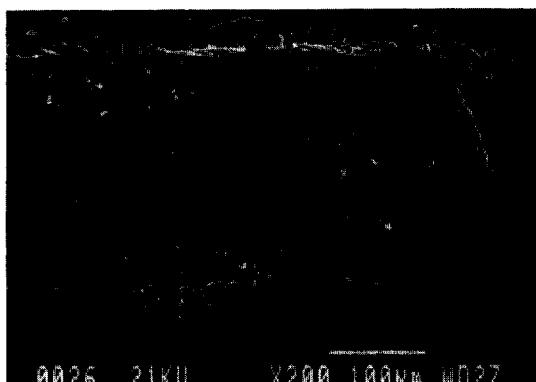
의 응력이 film을 통해 상대적으로 훨씬 연한 모재로 전달되어 모재에서 심한 소성변형을 일으키고, 이때 indenter의 응력을 받은 모재는 암흔 바깥으로 밀려 나가면서 쟁이게 되어 변형된 모재위에 있는 film에 crack이 유발된다. 반면에 모재가 경할수록 모재가 indenter의 응력에 탄성적으로 저항하는 능력이 우수하여 경한 film이 indenter의 응력을 흡수하기 때문에

indenter의 응력을 받은 암흔 내부로 crack이 국한되는 것으로 생각된다.

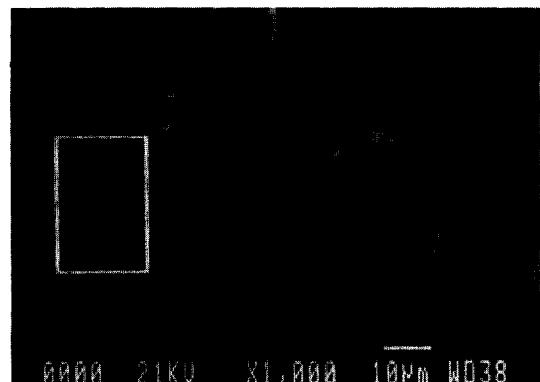
#### 4.4. 밀착력 시험

##### 4.4.1. 모재 경도와 임계하중의 관계

Fig.8은 임계하중을 측정하기 위하여 SAT 시험시 하중의 변화에 따른 acoustic emission signal을 나타낸 그래프이다. 모재의 경도가 낮은 경우 전반적으로 밀착



(a)



(b)

Photo.4. Scanning electron micrographs of particle within channelles produced during scratch adhesion test.

(a) channel (b) particle

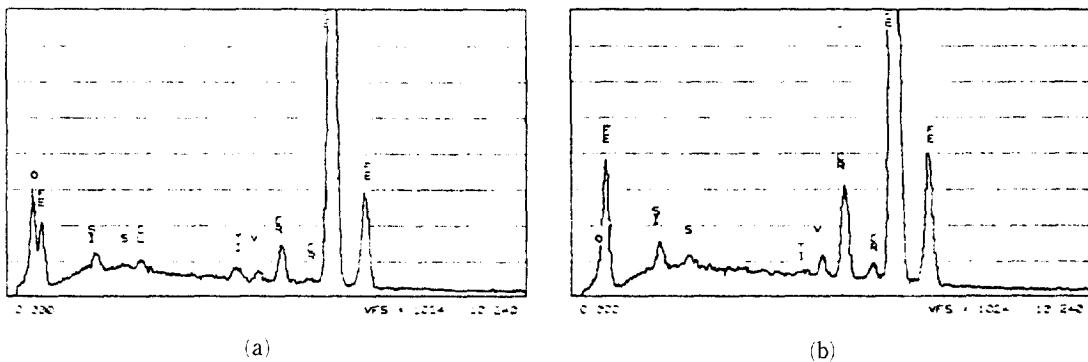


Fig. 9. Chemical composition of (a) retained particle in scratched channels (b) substrate.

력이 높은 것으로 평가되었다. 이는 모재가 연하여 scratch indenter의 응력을 흡수하여 scratching 시 일(work)의 일부가 모재를 변형시키는 데에 사용되기 때문이다. 반면 모재경도가 증가함에 따라서 scratch indenter의 응력을 모재에서 흡수하지 못하고 film 내에 집중시킴으로써 film crack만을 발생시키는 데 집중되기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4.4.2. channel 내부 입자의 성분

Photo. 4는 SAT에 의해 생긴 channel 내부를 나타낸 것이다. ①과 ②는 각각 모재와 석출입자를 나타내는 것으로 이에 대해 각각 EDS로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 석출 입자 주변에는 모재에 비해 다량의 O, Cl, Ti 등이 검출되었다. 이러한 결과는 O나 Cl 등의 불순물이 Fe, Cr, V, Si 등의 모재원소에 비해 증착된 Ti이나 N과의 화합물 형성이 열역학적으로 더 안정하기 때문인 것으로 추측된다. M.R. Hilton<sup>[14]</sup>은 R.F. PACVD에 의해 증착된 TiN의 scratch-channel 부위에서 많은 양의 Cl이 포함되어 있으며 노출된 표면에서는 Cl양이 bulk에서 보다 5~20배나 높다고 보고 하였다. 그러나 본 실험에서는 노출된 표면에서 이러한 다량의 Cl이 검출되지 않았다.

## 5. 결 론

경도값을 달리하는 STD 61 강 위에 고주파 플라즈마 화학증착법에 의하여 증착된 TiN 박막에 대해 각각 비커스 미소 경도 시험과 scratch 시험에 의한 압흔과 scratch 주변의 변형 및 파괴 양상을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 모재의 경도가 달라져도 증착된 박막 TiN의 조성, 화학양론적 비, 구조 등에는 거의 차이가 없었다.

2) 모재의 경우 ISE 지수값은 1.96~1.99 사이의 값을 나타내었으며 증착된 TiN의 경우 여러 금속과 세라믹 재료의 값의 범위에 해당하는 1.57~1.79 사이의 값을 나타내었고 모재의 경도값이 높을수록 ISE 지수값은 더 낮았다.

3) 압입하중이 감소할수록 film 만의 경도값을 나타내었으며 모재의 경도가 증가할수록 모재와 film의 경도차는 더 커졌다.

4) 증착된 TiN의 압흔에 의한 변형 양상은 모재의 경도가 낮은 경우 압흔 주변에 많은 crack이 형성되어 있는 반면, 높은 경도값을 갖는 모재의 경우 압흔 외부의 crack의 수는 감소하였으며 변형은 압흔 내부로 국한되었다.

5) scratch 시험에 의한 밀착력 측정에서 임계 하중은 모재의 경도가 낮을수록 높은 경향을 나타내었으며 이는 연한 모재의 경우 scratch 침자의 응력을 어느 정도 흡수하는 반면 경한 모재의 경우 그 응력을 흡수하지 못하고 brittle한 film의 crack을 유발하는 데에 사용되기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 실험 결과를 종합하면 hard coating을 위하여 재료를 선택할 때 film의 특성뿐 아니라 모재의 기계적 성질을 함께 고려하여 산업적 응용에 적합하도록 모재의 상태를 선택해야 할 것으로 사료된다.

## 6. 참고문헌

- M.K. Hibbs, B.O. Johansson, J.E. Sundgren,

- Thin Solid Films, 122 (1984), pp 115-129.
2. D.T. Quinto, G.J. Wolfe and P.C. Jindal, Thin Solid Films, 153 (1978), pp 19-36.
3. ASM, METALS HANDBOOK 8th Edition, ASM HANDBOOK COMMITTEE, Vol.11, 1976, pp 1-20.
4. P.J. Burnett and T.F. Page, J. of Mat. Sci. 19 (1984), pp 845-860.
5. V.H. Rotberg and G.Was, Thin Solid Films, 166 (1988), pp 191-199.
6. 금동화, 대한금속학회회보, Vol. 2, No.4, 1989, pp 298-302.
7. J.C. Knight and T.F. Page, Thin Solid Films, 177 (1989), pp 117-132.
8. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan and G.A. Somorjai, Thin Solid Films, 139 (1986), pp 247-260.
9. E. Lang, Applied Science Publishers, 1983, pp 260-268.
10. D.S. Rickerby and P.J. Burnetts, Thin Solid Films, 157 (1988), pp 195-222.
11. M.G. Hocking, V. Vasantasree and D.S. Sidky, Longman Scientific & Technical, pp 297-305.
12. B. Jönesson and S. Hogmark, Thin Solid Films, 114 (1984), pp 257-269.
13. D.H. Chang, Ph.D. Thesis, KAIST, Seoul, (1987).
14. M.R. Hilton and A.M. Middlebrook, J. Vac. Sci. Technol., A 4(6), Nov/Dec 1986, pp 2797-2800.