

## 論 文

플라즈마 화학증착법에 있어 모재의 표면조도가  
TiN 박막층의 밀착력에 미치는 영향에 관하여

강해용·김문일

연세대학교 공과대학 금속공학과

## Effect of Substrate Roughness on the Adhesion of TiN Deposition by PACVD

H. Y. Kang and M. I. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

## ABSTRACT

The adhesion strength of TiN films to substrate(STC 3) steel has been studied using the scratch adhesion test.

Before deposition, the substrates were mechanically polished and TiN films were deposited at different substrate temperature(480°C-540°C). The chemical properties of TiN films were investigated by RBS, and EDS, and the physical properties were investigated by micro-hardness tester, SEM, and X-ray diffractometer.

According to results of this study, the adhesion strength of TiN films increase with increasing the deposition temperature.

The roughness of the polished substrates surface were measured with a profilometer. It was observed that, as a general rule, the adhesion strength of deposited TiN films increase with decreasing the substrates surface roughness.

## 1. 서 론

현대 산업사회에서 기술의 발달과 함께 재료의 내마모, 내식성, 경량화 등이 더욱 중요시되고 있다. 따라서 이러한 재료의 표면 물성 개선을 증진시키는 방법의 하나로 금속재료에 보호막을 입히는 기술이 개발되어 왔으며 이미 산업에서 쓰이고 있는 습식도금과 최근 새로운 방법으로 알려진 건식도금으로 나눌 수 있다<sup>1)</sup>.

급속히 발전되어 온 진공기술과 더불어 진공 또는 반응체 기체 분위기 내에서 기상 증착반응으로 증착하는 건식도금 기술이 1963년에 D.M. Mattox<sup>2)</sup>에 의해 보

고되었다. 건식도금 기술은 크게 물리적 반응에 의한 증착법(Physical Vapor Deposition)과 화학적 반응을 위주인 증착법(Cheical Vapor Deposition)으로 나눌 수 있다. 최근들어 제 4의 물질로 발견된 plasma가 실용화되면서 현재 PVD의 경우 sputtering, ion plating 등에 이용되고 있으며 CVD에도 적용되어 플라즈마 화학증착법이 개발되었다. PACVD는 plasma를 보조의 에너지원으로 이용하며, PVD의 단점인 throwing power를 개량하여 복잡한 형상의 모재에서도 균일한 두께의 film을 얻을 수 있게 하였으며 저온에서 증착을 행하기 때문에 고온으로 인한 모재의 변형도 방지

할 수 있다.

산업적으로 이용되기 위해서 해결되어야 할 문제는 film 과 모재와의 밀착력이 향상되어야 한다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 실제 hard coating 에서 밀착력과 모재의 표면거칠기, 증착온도와의 관계를 알아보기 위해서 모재 표면의 거칠기와 증착온도를 다르게 한 뒤 증착을 행하고 SAT 법으로 밀착력 측정을 하여 TiN hard coating 시 우수한 밀착력을 얻기 위한 모재의 표면상태 및 처리온도에 대한 조건을 구명하는 데 목적을 두었다.

## 2. 이론적 고찰

밀착력이란 “두개의 표면이 valence force, 기계적인 결합 또는 그 양자에 의해 서로 밀착되어 있는 상태”라고 정의한다<sup>2)</sup>. 결합력은 Van der Waals' force, 정전력(charging effect) 그리고 화학적 결합력이 있다.

SAT 법은 얇고 강하며 밀착력이 양호한 코팅층을 검사하기 위하여 현재 널리 이용되고 있는 방법이다. diamond 침자에 의해 코팅층에서 scratch 가 형성될 때 하중의 증가로 코팅층의 파괴가 발생하며 이때의 하중을 임계하중이라하고 이를  $L_c$  로 표시한다. 이러한 SAT 법은 1950 년대 Heaven 이 유리의 모재위에 evaporated chromium film 의 밀착력을 연구하기 위해서 최초로 이용하였으며 H.E. Hintermann 은 hard coating 에서 밀착력을 측정하기 위해서 음파 발생 검출 기능을 추가하였다. 1960 년대 초에 Benjamin 과 Weaver 에 의해 SAT 의 이론적인 분석이 이루어졌다<sup>3)</sup>. 그러나 아직도 SAT 과정중 침자의 이동에 의한 모재 및 film 의 파괴시의 mechanism 에 대해서는 정확히 밝혀지고 있지 않다.

M.T. Laugier<sup>4)</sup>는 밀착력을 film 이 제거되는 동안에 소비되는 응력의 에너지 개념으로 설명하였다. 즉 그는 임계하중에서 생기는 파괴는 주로 침자의 앞부분에서 생기므로 이곳에서 film 은 buckling 또는 spalling 등에 의해 침자이동으로 저장되어진 탄성에너지를 감소시키게 된다고 하였고 이때 film 의 파괴를 일으키는 응력의 크기를 Griffith 의 식을 이용하여 설명하였다. SAT channel 내부에서 침자 이동시 응력상태는 Fig.1 과 같이 표시된다<sup>5,7)</sup>.

## 3. 실험방법

### 3.1. 시편 준비

본 실험에서 사용한 시편은 KS STC 3 강으로 10 mm×20 mm×6 mm 의 크기로 가공한 뒤 내부응력에 의한 film 의 박리를 방지하기 위하여 790℃에서 1 시간 동안 annealing 처리를 하였다.

모재의 표면거칠기를 달리하여 주기 위하여 annealing 처리를 하여준 후 emery paper # 800, # 1000, # 1200, # 1500, # 2000 번으로 각각 기계적 연마한 후 거칠기를 측정하였으며 모재 표면의 거칠기는 KS B 0161 규정에

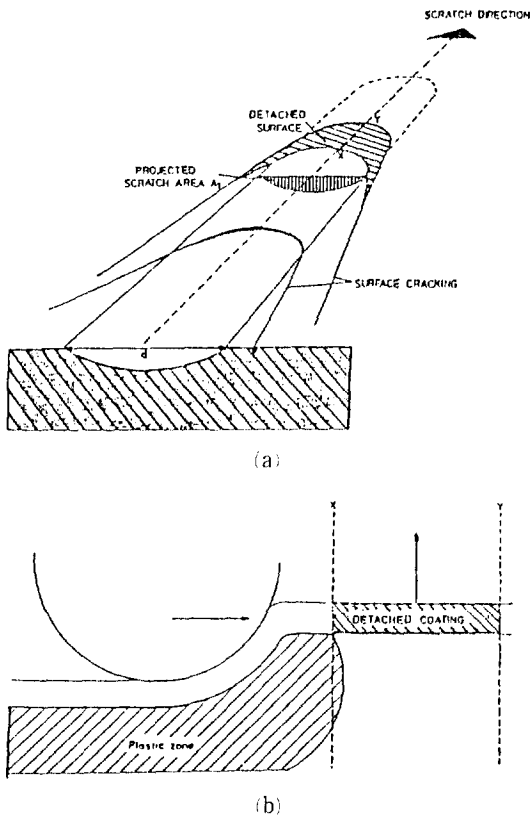


Fig.1. (a) Schematic diagram of a scratch track showing an area of coating detached from the substrate ahead of the indenter and the development of surface cracking from this failure.

(b) Section through the center of the scratch showing the stresses ahead of the indenter responsible for coating detachment.

의거하여 측정하였다.

### 3.2. X선 회절 분석

플라즈마 화학증착된 film의 구조와 상, 결정성을 조사하기 위해 X선 회절 분석을 행하였다. 회절 시험은 Cu-k $\alpha$ 선으로 tube voltage 30 kV, tube current 40 mA, scanning speed 4°/min의 일정 조건하에서 행하였다.

### 3.3. Film의 성분 분석

증착된 TiN의 화학양론적 비를 조사하기 위한 질량 분석의 한 방법으로서 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)분석법을 이용하였다.

본 실험에 사용한 장치는 NEC사의 5 SDH-2 model로서 2.4 MeV의 He<sup>2+</sup>을 입사빔으로 하였다.

증착된 film의 표면성분을 정량적으로 조사하기 위하여 EDS(Energy dispersive spectroscopy)분석을 행하였다.

### 3.4. Film의 단면 조직과 경도

Film의 단면조직을 관찰하기 위해서 주사전자 현미경(JEOL, JXA-840 A)을 이용하였다. 또한 증착된 film의 미소경도를 측정하기 위해서 Tukon사의 Micro Hardness Tester를 이용하였으며 주사 전자현미경으로 압흔 대각선 길이를 측정하여 경도값으로 환산하였다<sup>10)</sup>. 증착된 시편에 10 gf의 하중을 가하였으며 인접 압흔에 의한 영향을 피하기 위하여 각 압흔 대각선 길이의 3배 이상 떨어진 곳에 압흔을 내었다.

### 3.5. 밀착력 시험(Adhesion Test)

Film의 밀착력 평가를 위해서 Scratch Adhesion Tester(SAT)를 이용하였다. 이 장치는 하중이 가해진 첩자가 film의 표면을 이동하면서 scratch를 형성할 때 가해진 하중이 film의 파괴에 요구되는 하중보다 큰 경우 film의 파괴가 생기며 이때 발생하는 파괴음을 감지하여 film의 파괴시의 하중(임계하중, Lc)을 측정하는 방법이다.

밀착력 측정시 scratch channel은 주위의 영향을 피하기 위해 1 mm 간격으로 시편 한개당 3회씩 측정하였으며, 가해진 하중은 0부터 40 N까지 증가시켜 가면서 측정하였다.

임계하중(Lc) 및 음파 검출 신호(Acoustic emission signal)와 film의 파괴상태를 알아보기 위하여 광학현미경, 주사 전자현미경으로 조사하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1. 모재 표면의 거칠기

사포를 이용하여 얻은 모재 표면의 거칠기 R<sub>max</sub> 값을 Table 1에 나타내었으며 본 실험에서 변수로 사용한 증착온도와 모재 표면의 거칠기는 Table 2와 같다.

### 4.2. 시편의 X선 회절분석

Fig.2는 증착온도 540°C에서 증착한 증착층의 X선 회절분석 결과이다. 모재의 거칠기가 변화함에도 불구하고 TiN의 X선 회절분석 결과(111)<sub>TiN</sub>, (200)<sub>TiN</sub>, (220)<sub>TiN</sub>면 회절 peak를 확인할 수 있다. 이러한 결과는 TiN이 NaCl형 fcc 구조로서 (200)면으로 형성된다고 보고한 M.R Hilton<sup>11)</sup>의 연구결과와 일치하고 있다.

### 4.3. Film의 성분분석

플라즈마 화학증착법은 낮은 증착온도로 인하여 반응부식물의 이탈(desorption)이 완전히 이루어지지 않고 film내에 남는다는 단점<sup>12)</sup>이 있다.

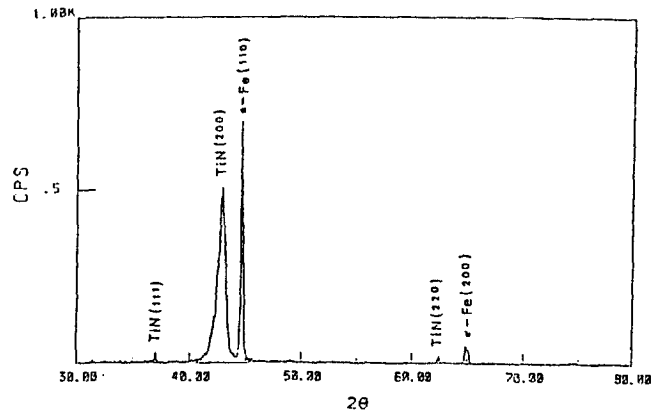
Fig.3은 Ti:N의 비율을 RBS 분석으로 조사한 결과이다. 동일한 증착온도인 540°C에서 각 모재의 표면거칠기를 달리하고 증착을 행한 결과 거칠기에 관계없이 Ti:N=1:1의 비율을 나타냈으며, 거칠기의 증가로

Table 1. Surface Roughness of Substrate.

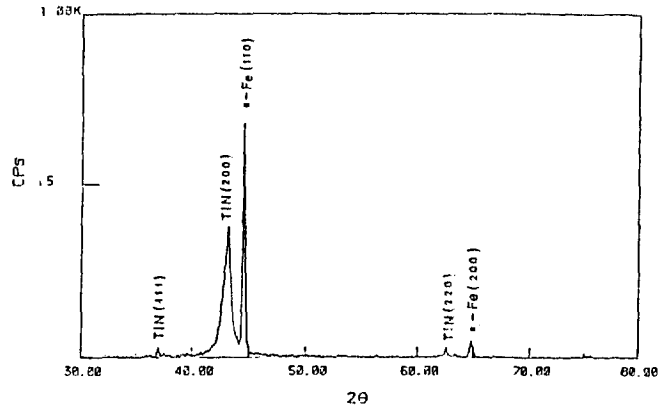
emery paper(#)	800	1000	1200	1500	2000
Roughness, R <sub>max</sub> ( $\mu$ m)	0.25	0.16	0.14	0.11	0.09

Table 2. Experimental Variables of TiN Deposition.

Deposition Temp. (°C)	Surface Roughness R <sub>max</sub> ( $\mu$ m)	Deposition Temp. (°C)	Surface Roughness R <sub>max</sub> ( $\mu$ m)
480	0.25	520	0.25
	0.16		0.16
	0.14		0.14
	0.11		0.11
	0.09		0.09
500	0.25	540	0.25
	0.16		0.16
	0.14		0.14
	0.11		0.11
	0.09		0.09



(a)



(b)

Fig.2. X-ray diffraction patterns of the TiN deposited at 540°C  
(a)  $R_{max}=0.09 \mu\text{m}$ , (b)  $R_{max}=0.25 \mu\text{m}$ .

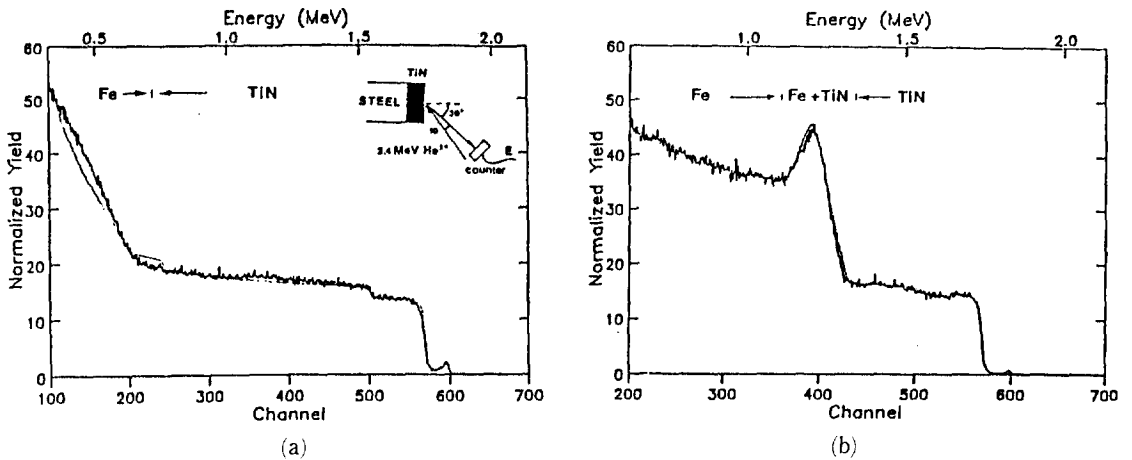


Fig.3. Rutherford backscattering spectra for TiN films.

(a) Deposition temperature : 540°C,  $R_{max}=0.09 \mu\text{m}$ , (b) Deposition temperature : 540°C,  $R_{max}=0.25 \mu\text{m}$ .

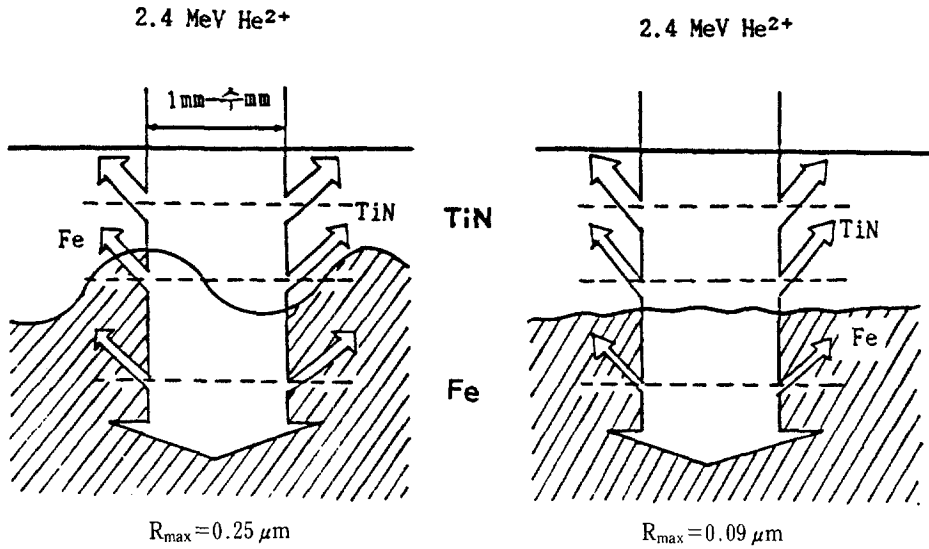


Fig. 4. Schematic representation of the RBS results variation according to substrate roughness.

인한 영향은 모재 표면의 거칠기가 증가함에 따라서 TiN 과 모재 Fe의 peak 가 동시에 나오는 존재함을 알 수 있다. 즉 모재의 거칠기가  $0.09\ \mu\text{m}$  인 경우는 표면에서 film 의 내부로 들어감에 따라서 TiN 만의 peak 가 확인되었으나 거칠기가  $0.25\ \mu\text{m}$  로 증가하면서는 TiN 의 peak 가 channel 420 까지에서 발생한 이후, channel 360 까지에서 (TiN + Fe) peak 가 확인되고 다시 모재 인 Fe 만의 peak 가 확인된다.

이와같은 현상은 Fig.4의 model로서 설명할 수 있다. 즉 모재 표면의 거칠기 증가가 마치 모재의 Fe와 TiN 이 혼합되어 존재하는 것과 같은 효과를 일으킨다. RBS의 면적 해상도는  $1\ \text{mm}-\text{수}\ \text{mm}^{13)}$ 가 되기 때문에 모재와 TiN 에서  $\text{He}^{2+}$  이 동시에 backscattering 되었기 때문이라고 생각된다.

Table 3은 증착온도를 달리하였을 때 온도에 따른 염소의 양을 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 측정된 결과이다. EDS 분석기에서 사용되는 Be window는 원자번호 10번이하의 light atom으로부터 방출되는 X 선을 흡수하므로 이들 원자의 검출은 불가능하다<sup>14)</sup>. 따라서 EDS 분석도 Ti와 Cl만의 질량분석을 위해 사용하였다. 증착온도가 증가함에 따라서 film 표면에 존재하는 염소의 양이 감소함을 알 수 있었으며 이는 염소의 이탈이 증착온도에 의존하고 있음을 보여 준다.

Table 3. Result of Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

Deposition temperature(°C)	480	500	520	540
Cl content(wt%)	3.1	2.66	1.2	0.8

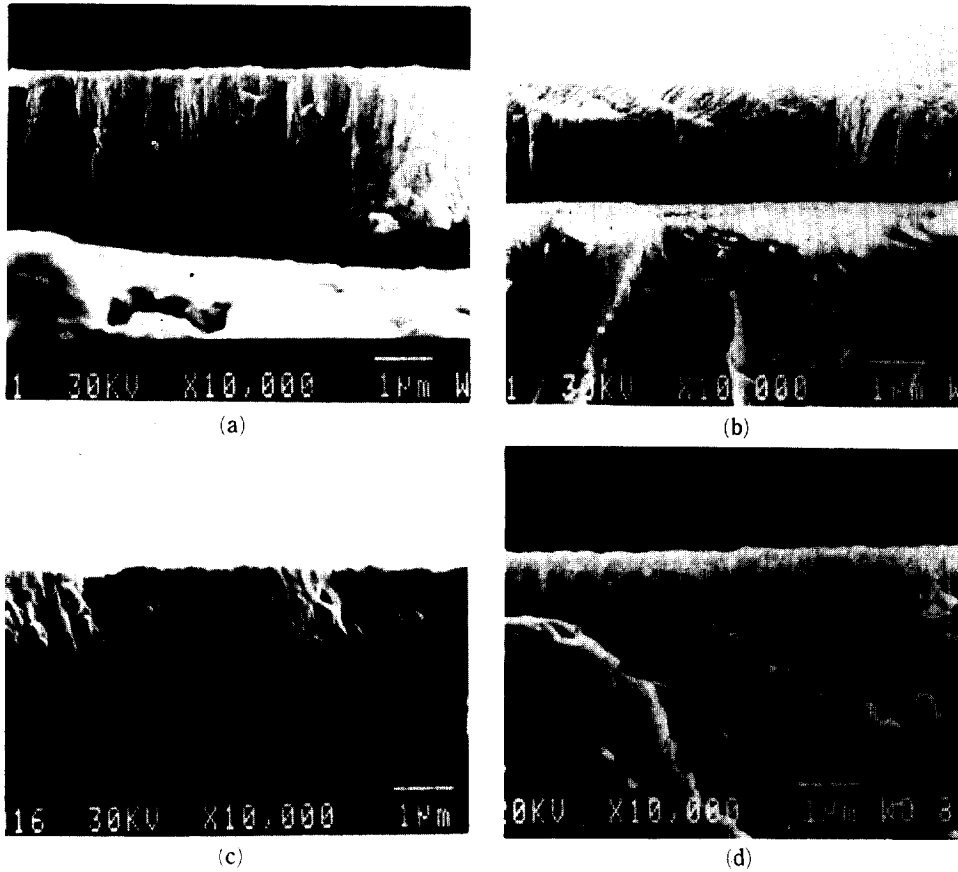
#### 4.4. Film의 단면조직과 경도

Photo.1은 증착온도에 따른 film의 단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 것이다. 증착온도가  $480^\circ\text{C}$ 에서는 주상정 조직이며 온도가 증가하여  $540^\circ\text{C}$ 일 경우는 등축정 형태의 형상을 보이고 있다.

이와같은 경향은 증착온도가 낮은 경우는 흡착되는 원자들의 에너지가 충분하지 못하여 이들의 lateral diffusion이 어려워 self-shadowing 효과<sup>8)</sup>에 의하여 모재에 수직한 방향으로만 성장이 용이하게 되나 증착온도가 증가함에 따라서는 흡착되는 원자들의 lateral diffusion의 증가로 인해 에너지적으로 보다 안정한 위치로의 이동이 가능하기 때문이라고 생각된다.

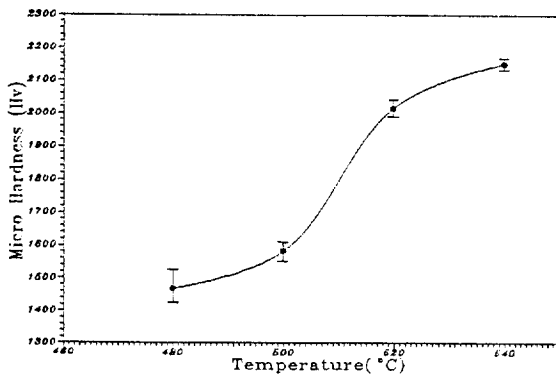
또한 증착온도가 낮을수록 film의 두께가 증가하고 있다. 두께의 증가 역시 증착온도가 낮을수록 adatom의 에너지가 작아 self-shadowing 등에 의해 두께가 증가했다고 생각된다.

Fig.5는 증착온도를 달리하여 증착을 행한 뒤 10g의 하중으로 미소경도를 측정된 것이다. 증착온도가  $480^\circ\text{C}$



**Photo. 1.** Scanning electron micrographs of cross section of the TiN films at various temperature.

- (a) Deposition temperature : 480°C,  $R_{max}=0.11 \mu m$ ,
- (b) Deposition temperature : 500°C,  $R_{max}=0.11 \mu m$ ,
- (c) Deposition temperature : 520°C,  $R_{max}=0.11 \mu m$ ,
- (d) Deposition temperature : 540°C,  $R_{max}=0.11 \mu m$ .



**Fig. 5.** Micro-Vickers hardness for TiN films at various deposition temperature.

에서 540°C로 증가함에 따라 경도값이 증가함을 알 수 있다. 이와같이 증착온도가 증가함에 따라 경도값이 증가하는 것은 film 내의 염소값이 감소하여 격자결함이 감소하고<sup>3,15)</sup> 온도증가에 따른 lateral diffusion의 증가, 주상정조직에서 등축정 형태를 갖는 조직으로의 변화등에 의하여 보다 치밀한 조직이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 또한 증착온도가 증가할수록 오차범위가 감소하는 것으로부터 보다 조밀한 형태로 조직이 변화함을 알 수 있다.

#### 4.5. 밀착력 측정

##### 4.5.1. 파괴 양상

Scratch Adhesion Test에 의해 film의 파괴는 film

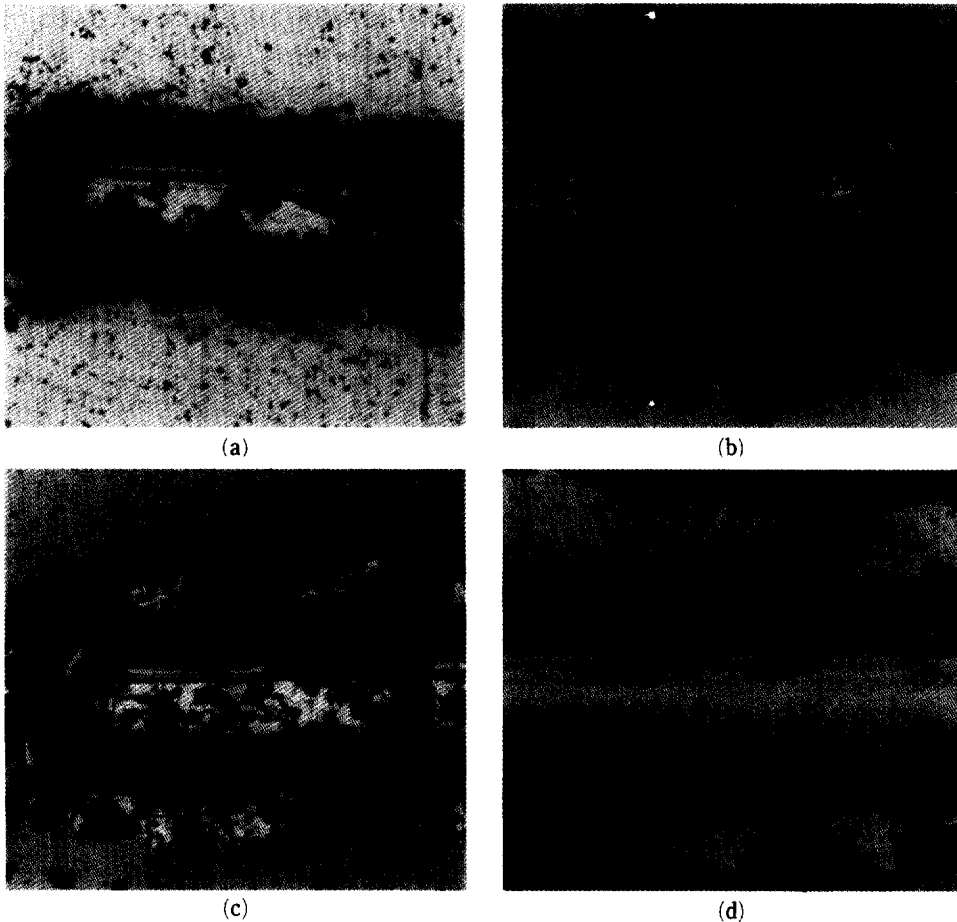


Photo. 2. Optical micrographs of scratch channel.

(a), (b) Deposition temperature : 500°C,  $R_{\max}=0.16 \mu\text{m}$ .

(c), (d) Deposition temperature : 520°C,  $R_{\max}=0.25 \mu\text{m}$ .

자체의 성질, 모재의 성질, film 증착방법에 따라 변화한다.

M.T. Laugier<sup>4,5)</sup>는 간단한 에너지 균형으로 film의 파괴를 설명하였으며 이는 칩자의 앞부분에 저장된 탄성에너지가 새로운 표면, 즉 임계하중에서 film의 박리, 또는 crack이 생겨서 에너지의 균형을 맞춘다고 설명하였다.

본 실험에서 R.F. PACVD로 증착한 시편을 SAT로 측정한 결과 film이 파괴되는 양상은 film 자체의 성질에 따라서 크게 두가지로 나눌 수 있었다.

Photo.2(a), (b)의 경우 칩자에서 하중이 증가함에 따라서 film의 thinning이 생기며 칩자의 앞부분에서 칩

자이동 방향에 수직하게 둥근모양이 crack이 생겼다. 또한 칩자가 이동한 후에는 channel 주변에 지느러미 모양의 crack이 생성된다. 그리고 channel 내부에는 칩자가 이동한 후 인장응력에 의한 미세 crack이 생겨나 있음을 알 수 있다. 이러한 파괴현상은 밀착력이 큰 경우에 주로 관찰되었다.

Photo.2(c), (d)의 경우는, 칩자의 앞부분에서 칩자의 이동방향에 거의 평행하게 crack이 형성되고 칩자가 이동한 후에는 channel 주변에 flaking과 같이 film이 모재와 완전히 분리되는 adhesive 파괴가 거의 대칭으로 일어난다. 그리고 channel 내부에는 분리된 film이 다시 박히는 현상이 관찰되었다. 이러한 adhesive 파괴에

는 밀착력이 약한 경우에 주로 관찰되었다. 이와같이 film의 파괴양상이 다르게 나타난 것은 몇가지 이유로 추측할 수 있다. 증착온도가 낮고 모재의 거칠기가 큰 경우는 밀착력이 작아서 침자의 이동에 의해 생기는 응

력은 adhesive crack의 형성과 flaking 등에 의한 adhesive 파괴에 의하여 해소되었다고 추측된다. 그러나 증착온도가 높고 모재의 거칠기가 작은 경우는 adatom들이 에너지적으로 보다 안정하게 성장하므로 밀착력이

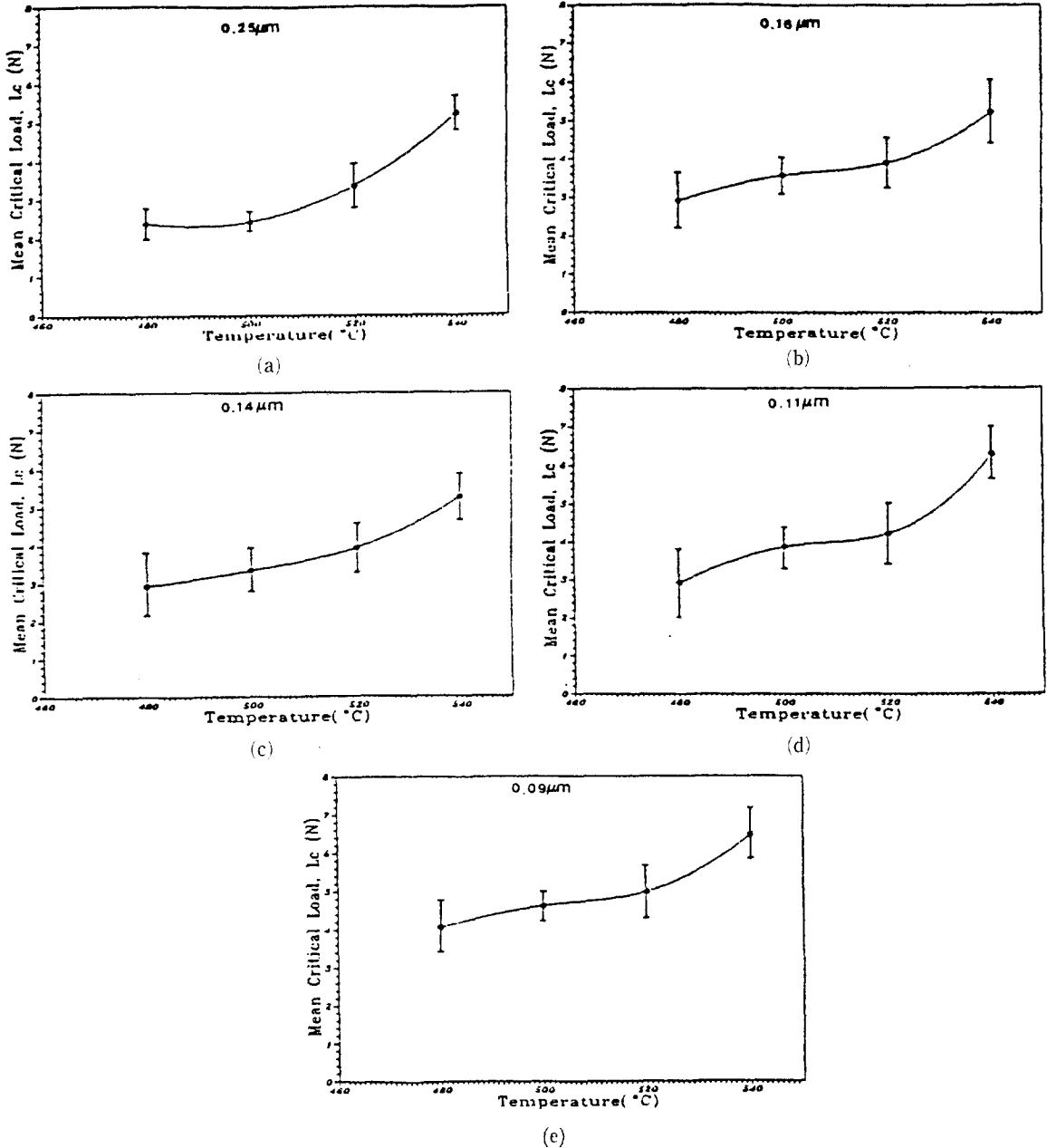


Fig. 6. Influence of the deposition temperature on the critical load at various substrate roughness. (a)  $R_{\text{max}}=0.25 \mu\text{m}$ , (b)  $R_{\text{max}}=0.16 \mu\text{m}$ , (c)  $R_{\text{max}}=0.14 \mu\text{m}$ , (d)  $R_{\text{max}}=0.11 \mu\text{m}$ , (e)  $R_{\text{max}}=0.09 \mu\text{m}$ .



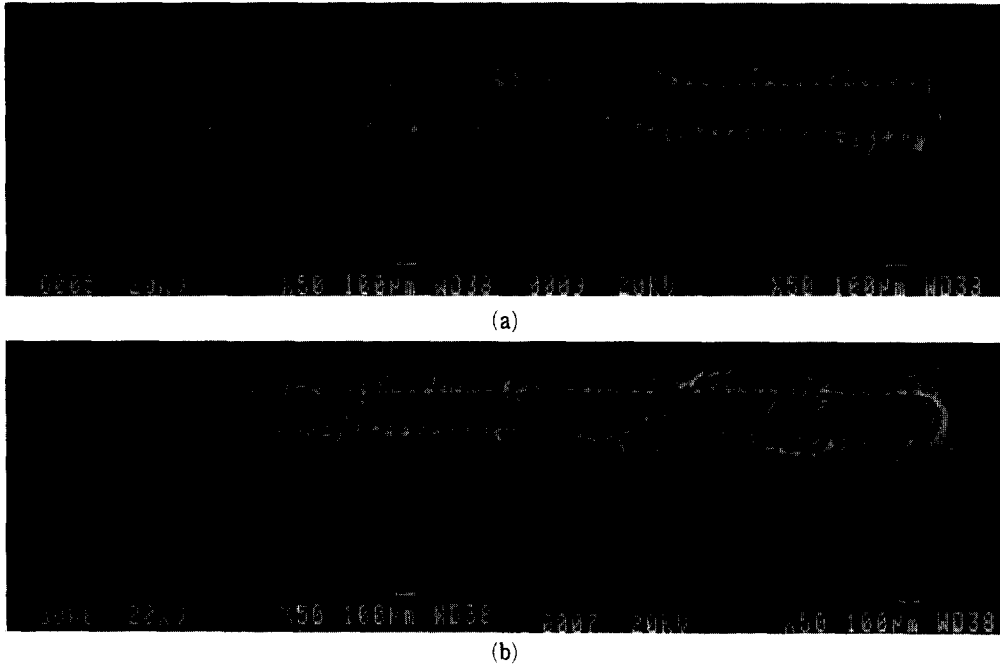


photo. 3. Scanning electron micrographs of scratch channel.

(a) Deposition temperature : 480°C,  $R_{\max}=0.25 \mu\text{m}$ , Critical load : 2.4 N,

(b) Deposition temperature : 540°C,  $R_{\max}=0.25 \mu\text{m}$ , Critical load : 8.4 N.

증가하여 침자로 인한 응력이 film 자체의 cohesive crack에 의하여 해소되기 때문이라고 생각된다. 이러한 경향은 경도측정시 압흔 주변부에 발생하는 crack의 양과 경도값으로부터 추정할 수 있으며 증착온도가 증가하면서 임계하중 값이 증가하였다는 것으로부터 알 수 있다.

#### 4.5.2. 증착온도가 밀착력에 미치는 영향

모재의 거칠기를 일정하게 한 뒤 증착온도 증가에 따른 임계하중(Lc) 값의 변화를 Fig.6에 표시하였다. 증착온도가 480°C에서 540°C로 증가함에 따라서 임계하중은 증가함을 알 수 있다.

Photo.3에서는 증착온도가 증가함에 따라서 scratch channel 주변에서 수포모양의 adhesive 파괴가 일어난 영역이 감소됨을 보이고 있다.

Photo.3에서 증착온도가 480°C인 경우에 보다 광범위한 adhesive 파괴가 생긴 이유는 밀착력이 작아서 침자의 이동에 의해 생긴 응력이 모재와 film이 분리되는 adhesive 파괴에 의해서 해소되었기 때문이라고 생각된다.

증착온도가 증가함에 따라서 밀착력이 향상되는 이유

는 다음과 같이 몇가지로 생각해 볼 수가 있다.

증착온도가 증가함에 따라서 모재 표면에 흡착된 atom들의 lateral diffusion이 확대되어 에너지적으로 보다 안정한 위치로의 이동이 가능했기 때문에<sup>16)</sup> 모재와 film의 결합이 양호해졌으리라 생각되며 또한 film이 주상정 조직에서 등축정형태로의 변화에 따른 조직상의 차이에 의해 밀착력이 향상되며, film의 정상적 결정성을 저하시키는 염소의 양의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 4.5.3. 모재의 표면거칠기가 밀착력에 미치는 영향

Fig.7에 동일한 증착온도에서 모재 표면의 거칠기 변화에 따른 임계하중(Lc)값의 변화를 나타내었다. 모재 표면의 거칠기가  $0.25 \mu\text{m}$ 에서  $0.09 \mu\text{m}$ 로 감소함에 따라서 임계하중이 증가함을 알 수 있다.

이와같은 변화는 동일한 증착온도에서 모재 표면거칠기의 증가로 인해 흡착된 atom들의 lateral diffusion이 모재의 asperity가 낮은 경우보다 어려웠기 때문이라 생각된다. 또한 표면거칠기가 밀착력에 미치는 영향은 단순한 asperity의 차이에 의한 것보다 표면 morphology

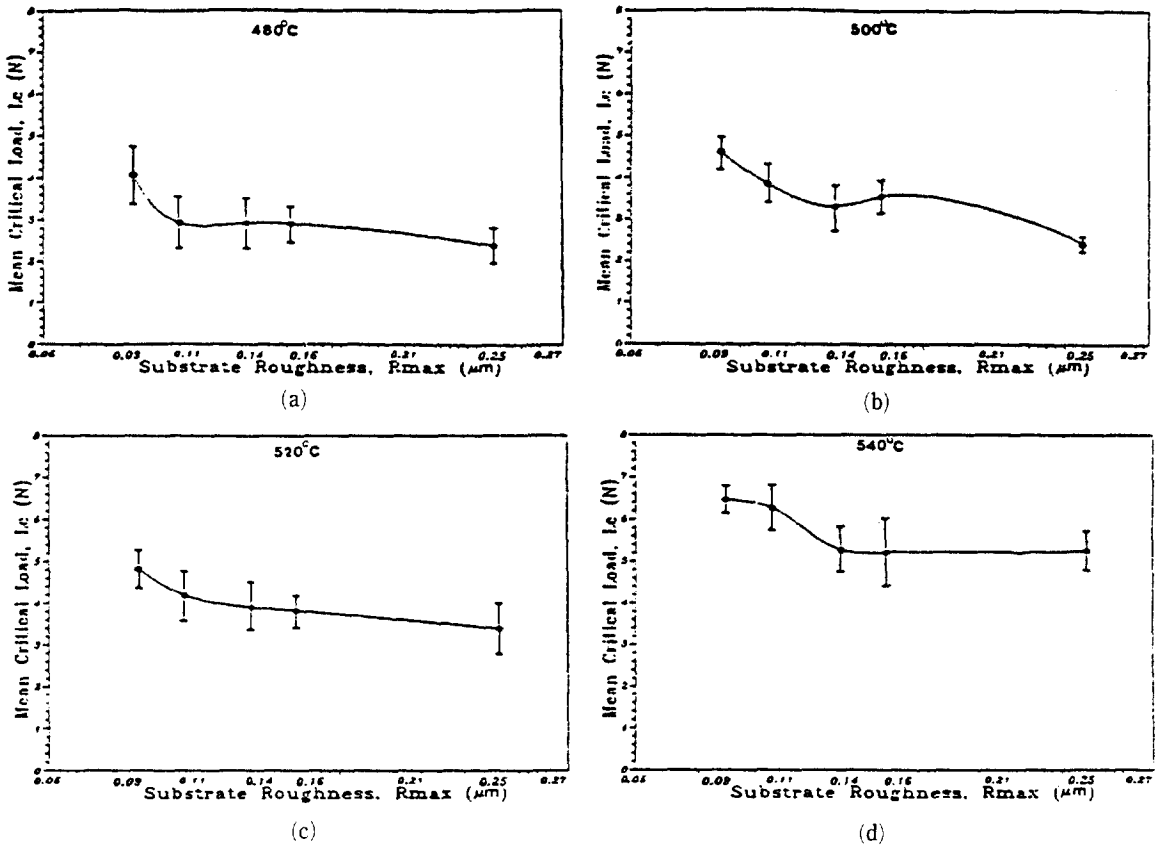


Fig. 7. Influence of the substrate roughness on the critical load at various temperature.

(a) Deposition temperature : 480°C, (b) Deposition temperature : 500°C,  
 (c) Deposition temperature : 520°C, (d) Deposition temperature : 540°C.

에 의존하는 바, 본 실험에서는 모두 동일한 형태의 morphology 이므로 거칠기에 따른 임계하중값의 변화가 적게 나타났다고 생각된다.

### 5. 결 론

R.F. 플라즈마 화학증착법에 TiN 증착시 증착온도 및 모재의 표면거칠기가 밀착력에 미치는 영향을 SAT 등을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 증착온도가 480°C에서 540°C로 증가함에 따라서 Film의 조직은 주상정에서 등축정 조직으로 변화하였다.
- 2) Film의 밀착력은 증착온도에 따라서 증가하였다.
- 3) 모재 표면의 거칠기가 감소할수록 Film의 밀착력은 증가하였다. 이는 모재와 TiN 간의 접촉면적의 증가

에 기인한다고 생각된다.

4) SAT에 의한 Film의 파괴양상은 밀착력의 크기에 따라서 두가지로 나타났다. 밀착력이 큰 경우는 cohesive 파괴가, 밀착력이 작은 경우는 flaking 등의 adhesive 파괴가 주로 관찰되었다.

### 「감사의 글」

본 논문은 1990 년도의 연세대학교 학술연구비에 의해 이루어졌으며 당국과 관계자 여러분에게 감사하는 바입니다.

### 6. 참고문헌

1. 유명철, 권식철 : 대한 금속 학회지, 제 26 권, 3 호

- (1988), pp. 307-318.
2. H.K. Pulker: "Coating on Glass," Elsevier Science Publishing, New York, N.Y. (1987), chap.5.
  3. N. Kikuchi, A. Nishiyama, Y. Oosawa: "TiN Coating by Plasma CVD," Proc. 9th Int. Conf. on CVD, (1984), pp. 728-744.
  4. M.T. Laugier: J. of Vac. Sci. Technol., A5(11) (1987), pp. 67-69.
  5. M.T. Laugier: Thin Solid Films, 117(1984), pp. 243-254.
  6. D.S. Rikerby: Surf. and Coating Tech., 36(1988), pp. 541-557.
  7. S.J. Bull, D.S. Rikerby: Surf. and Coating Tech, 36(1988), pp. 503-517.
  8. M.G. Hocking: "Metallic and Ceramic Coatings," John Wiley, Inc., New York, (1989), chap.7.
  9. Charles Feldman, Fed Ordway, Jean Bernstein: J. of Vac. Sci. Technol. A8(1) (1990), pp. 117-122.
  10. M.R. Hilton, L.R. Narasimhan, S. Salmeron, G.A. Somorjai: Thin Solid Films, 139 (1986), pp. 247-260.
  11. R.F. Bunshah: "Deposition Technologies for Films and Coatings," Noyes Publication, (1982), p. 366.
  12. 금동화: 대한 금속학회 회보, 제2권, 4호(1989), pp 293-302.
  13. J.E. Sundgren, A. Rockett and J.E. Greene: J. of Vac. Sci. Technol. A4(6) (1986), pp. 2721-2776.
  14. F.H.M. Sanders, G. Verspui: Thin Solid Films, 161 (1988), L87-L90.
  15. P.J. Burnett and D.S. Rikerby: Thin Solid Films, 163 (1988), pp. 233-254.