

## 전해 크롬도금 대체용으로서의 CrC 스퍼터링에 관한 연구

임종민 · 최균석 · 이종무<sup>†</sup>  
인하대학교 공과대학 금속공학과

### A study of CrC Sputtering as an Alternative Method for Cr Electroplating

Jongmin Lim, Kyunsuk Choi and Chongmu Lee<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-75

(2001년 7월 3일 받음, 2002년 1월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** Chromium carbide films were deposited on high speed steels using a Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> target by magnetron sputtering. Effects of the deposition parameters (power, Ar pressure and substrate temperature) on deposition rates and surface roughnesses of the films were investigated. The morphologies of those films were characterized by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The grain size of the samples deposited using dc-power is larger than that using equivalent rf-power. The hardness of the sample increases with increasing rf-power, whereas the elastic modulus nearly does not change with rf-power. The optimum sputter deposition conditions for chromium carbide on high speed steels in the corrosion resistance aspect were found to be the rf-power with small roughness.

**Key words:** chromium carbide, sputtering, hard coatings

### 1. 서 론

크롬도금은 자동차공업 분야에서 가장 널리 응용되고 있으며, 그 다음으로 기계공업, 화학공업의 순으로 널리 사용될 뿐 아니라 전자공업 분야에서도 그 수요가 날로 확대되어 가고 있는 중요한 기술이다. 크롬도금은 외관이 수려하고, 대기 중에서 변색되지 않으며 내식성이 강할 뿐만 아니라 두꺼운 크롬 도금층은 내마모성이 강하므로 장식용, 방식용, 내마모용으로 널리 사용된다. 그러나 크롬도금시에 생성되는 6가 크롬은 독성이 강하여 인체에 매우 유해하므로 최근 선진국을 중심으로 크롬도금의 사용을 규제하려는 움직임이 강하게 일어나고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 크롬도금을 대체할 수 있는 전기도금공정기술의 개발이 절실하다. 도금에는 전기도금법(electroplating) 법과 무전해 도금(electroless-plating) 법이 있는데, 크롬도금은 주로 6가 크롬을 발생시키는 전기도금법에 의하여 이루어지고 있다. 전기도금법은 앞에서 크롬도금 대체후보로 기술한 여러 크롬코팅용 PVD 및 CVD기술과 비교할 때 cost가 더 낮고 코팅속도가 더 빠르며, 코팅대상물체의 모든 면을 동시에 코팅하는 것이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 따라서 크롬도금 대체 기술은 무엇보다도 cost와 코팅속도면에서 도금법과 경쟁할 수 있어야 한다.

현재 선진국에서는 자동차 생산량이 많은 나라를 중심으로 크롬도금 대체용 코팅기술로서 크롬 또는 크롬 화합물의 플라즈마 용사법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법, PVD법,

CVD법 등이 연구되고 있으며<sup>2)</sup> 국내에서는 자동차 업계를 중심으로 6가 크롬의 규제 동향에 대한 대응책으로 크롬도금 대체용 코팅기술 개발의 필요성은 절실히 느끼고 있으나 아직 대체기술이 확립되지 못한 상황이다. 국내에도 플라즈마 용사, 이온플레이팅, 스퍼터링, CVD 등의 전문용역업체가 있으나 그 코팅법들이 크롬도금 대체용 기술로 사용되어 온 것이 아니므로 cost나 성능면에서 크롬도금과 비슷한 수준의 크롬코팅용 PVD 또는 CVD기술의 개발이 새로이 요구되고 있다. 본 연구에서는 Cr 대신으로 CrC를 이용하였는데 CrC는 녹는점이 높고 높은 강도, 경도, 내부식성의 특징을 가지므로<sup>3~5)</sup> 최근 표면 보호층이나 내마모층의 재료로서 Cr을 대체해 나가고 있다.<sup>6~8)</sup>

이상과 같은 배경에서 본 연구에서는 독성이 강하여 인체에 매우 유독한 6가 크롬을 생성시키는 크롬도금 공정을 대체할 크롬코팅기술로서 PVD법 중 하나인 스퍼터링법을 사용하여 CrC를 코팅하는 기술에 관하여 연구하였다. 스퍼터링 공정매개변수들 각각이 CrC 코팅층의 경도, 표면 거칠기, 코팅속도에 끼치는 효과를 조사하고 rf-power와 dc-power의 차이도 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 경도가 830 Hv 인 고속도강을 폴리싱(1.8nm-rms roughness)하고 2×2 cm 크기의 기판으로 제작하여 그 위에 전해도금법과 스퍼터링법으로 크롬을 코팅한 시편을 만들었다. 3 inch 크기의 스퍼터링 타겟은 크롬

<sup>†</sup> E-mail: cmlee@inha.ac.kr

Table 1. Deposition conditions and film thickness, rms values and roughness and average grain size

Sample	Target power (Watt)	Process pressure (mtorr)	Substrate temperature (°C)	Film thickness (nm)	RMS value of roughness (nm)	Average grain size (nm)
a	rf 200	7	RT	744	1.57	40.03
b	rf 300	7	RT	778.8	1.59	38.08
c	rf 400	7	RT	820.8	1.51	38.76
d	rf 500	7	RT	877.2	1.93	47.00
e	de 100	7	RT	505.2	2.4	57.80
f	de 200	7	RT	883.8	2.3	45.01
g	de 300	7	RT	1339.8	4.24	45.72
h	de 200	7	300	595.8	7.1	68.99
i	de 200	7	400	561.0	7.32	85.97
j	de 200	2.5	RT	435.0	3.2	45.09
k	de 200	15	RT	469.8	4.0	38.63

도금 대체용 재료로서 내마모성을 필요로 하는 분야에 사용되는 크롬 카바이드 (Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) 재료를 사용하였으며 타겟과 기판과의 거리는 7 cm로 고정시켰었다. 스퍼터링의 공정매개변수로서 파워의 종류와 세기, 공정압력, 기판온도를 변화시켰었다.<sup>12,13)</sup> 크롬카바이드 타겟의 전기저항은 0.1Ω이하로서 rf나 dc-power를 적용하는데 문제가 없었으며 일반적으로 같은 전력크기에서는 rf-power보다 dc-power에 의하여 더욱 강한 load가 가해지므로 두 종류 파워간의 전력적용 범위를 달리하여 rf-power를 이용한 경우 200-500 W의 범위에서, dc-power를 이용한 경우는 100-300 W의 범위에서 100 W 간격으로 실험을 행하였다. 기판온도가 코팅층의 특성에 미치는 효과를 조사하기 위하여 SiC 히터에 의해 기판을 가열하였는데, 기판온도를 RT (room temperature), 300 °C 및 400 °C를 각각 적용하였으며, 온도는 PID controller를 이용하여 ±1 °C의 범위에서 제어하였다. 스퍼터링이 이루어지는 동안의 공정압력은 터보펌프 입구의 스로틀 밸브를 이용하여 조절하였으며 스로틀 밸브를 최대한 개방한 상태에서 얻어지는 공정압력인 2.5 mtorr와 그 외 7 mtorr, 15 mtorr의 두 조건에서 각각 실험을 수행하였다. 이상과 같은 각각의 실험은 그 기본조건으로서 dc-power 200 W, 기판온도는 RT, 공정압력은 7 mtorr를 유지시키면서 변수로서 한가지씩만 변화시켰었고, 모든 실험에서 기본압력 3×10<sup>-6</sup> torr, Ar flow rate 20 sccm은 동일하게 적용되었다. 스퍼터링 증착조건과 증착막의 두께, 거칠기 등 결과를 표 1에 나타내었다.

크롬의 전기도금시에는 일반적인 도금법을 따랐다. 크롬도금액은 크롬금속 소스로 150 g/l의 저농도 무수크롬산 (CrO<sub>3</sub>)을 사용하였으며, 여기에 1.0 g/l의 황산 촉매 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 첨가하였다. 불용성 양극으로서 백금 (Pt)을 사용하였고, 음극으로서는 크롬도금층의 기판인 고속도강 (HSS)을 사용하였다. 크롬도금은 45 °C의 용액에서 전류밀도 20 A/dm<sup>2</sup>으로 각각 1분, 3분, 5분 동안 실시하였다.

이렇게 제작된 시편들의 SEM, AFM data를 통하여 생성된 막의 두께, 막표면의 morphology 등을 관찰하였고 표면거칠기와 평균 그레인 사이즈는 AFM utility인 TopoMetrix를 사용하여 측정하였다. nanoindentator로서 막의 경도를 측정하였으며 내식성을 알아보기 위하여 염수분무 테스트를 실시하였다. 염수분무 시험은 KS규격에 따르면 24시간으로 규정되어 있으나, 도금층이 매우 얇은 박막으로 훨씬 빨리 부식이 진행되므로 7시간만 실시하였다.

### 3. 실험 결과

본 실험에서 증착된 막의 두께가 1 μm 정도의 얇은 박막이므로 일반적인 마이크로 경도기를 사용하지 않고 nanoindentator를 사용하여 그 경도를 측정하였다. 모든 시편에 동일하게 4μN의 하중을 가했다 제거하였으며 각 측정마다 38~39초의 시간이 소요되었다. 측정 결과 Fig. 1에 보이듯 스퍼터링 파워가 증가함에 따라 경도가 증가하는 경향이 나타났다. 이는 스퍼터링 파워에 따라 경도값이

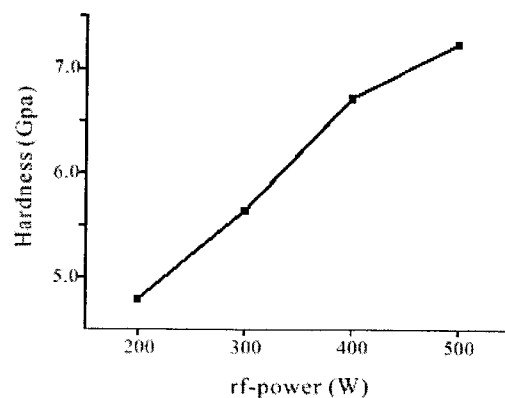


Fig. 1. The hardness of the CrC film as a function of the rf-power in sputtering

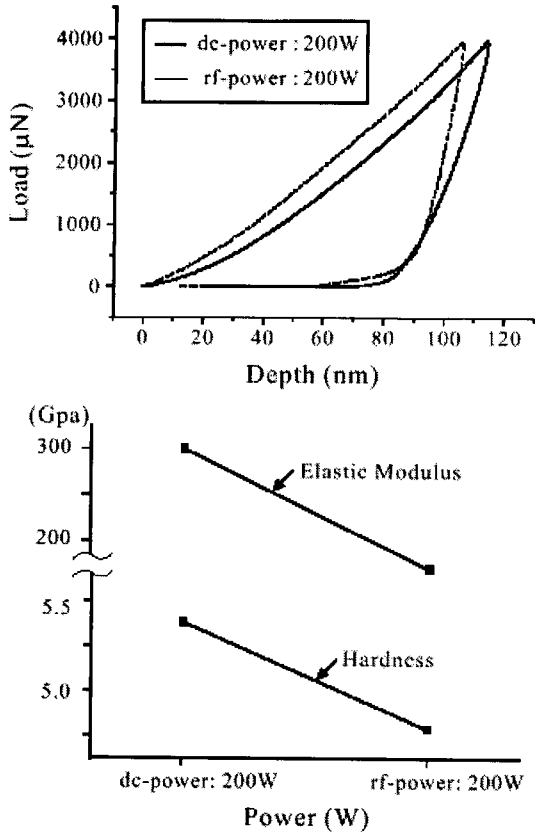


Fig. 2. The load-penetration depth graph and The hardness and elastic modulus of the CrC film deposited at dc- and rf-power of 200W

변하는 것이 아니며 스퍼터링 파워의 변화에 따라 좌우되는 피막두께의 영향을 받은 것으로 보인다. 피막의 두께가 너무 작으면 size effect가 증가하여 indentator 아래의 소성변형 영역이 기관까지 확장되면서 기관재료의 경도가 측정 경도값에 영향을 미치기 때문이다.<sup>14)</sup> Cr피막을 스퍼터링했던 연구에 따르면 피막의 경도는 막의 증착속도에 반비례하는 것으로 나타났으며 증착속도를 결정하는 가장 중요한 요인은 스퍼터링 파워의 크기이다.<sup>15)</sup>

Nanoindentator를 사용하여 얻은 load-penetration depth의 data로서 200 W power를 사용한 경우를 Fig. 2에 나타내었다. 각 실험에서의 경도는 최대 하중인 4µN를 압입된 면적으로 나누어 구하였는데 그 면적은 penetration의 깊이로부터 계산된 것이다. 또한 시편에 최대하중 가해진 후 다시 감소되는 구간에서의 load/depth의 기울기로서 탄성율을 구하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 파워의 종류에 따라서는 dc-power를 사용한 경우가 rf-power의 경우보다 더욱 큰 경도를 나타냈으며, 압력-하중 곡선에서 구한 탄성율은 dc-power를 사용한 경우가 rf-power를 사용한 경우에 비해 크게 나타났으며 파워 크기의 변화에 따른 증착막 두께의 영향을 받지 않았다.

Cr이 전기도금된 시편의 경우는 압입자가 손상을 입을 정도로 거칠기가 매우 컸으므로 본 테스트에서 제외하였다. 일반적으로 CrC는 Cr에 비하여 경도가 더 높은 물질이므로 스퍼터링한 CrC가 전해도금된 Cr에 비해 높은 경도를 나타낼 것을 예상할 수 있다. 또한 동일하게 CrC 피막을

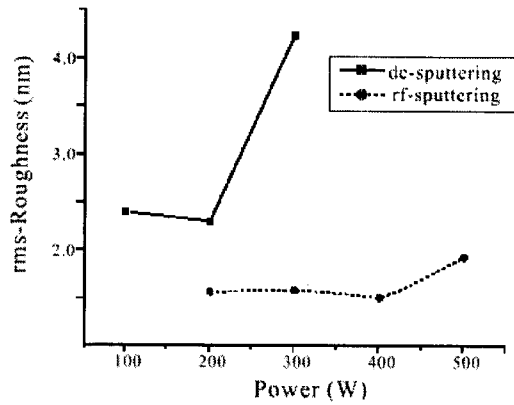


Fig. 3. The rms-roughness of the CrC film as a function of dc- or rf- power in sputtering

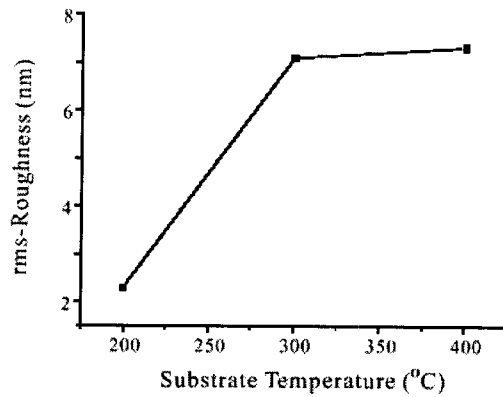


Fig. 4. The rms-roughness of the CrC film as a function of substrate temperature in sputtering

증착할 경우에도 스퍼터링법이 전기도금법에 비해 더 높은 경도를 얻을 수 있음은 이미 보고된 바 있다.<sup>15)</sup> 같은 물질을 증착할 경우 스퍼터링법이 더 큰 경도를 나타내는 것은 여러 가지로 설명될 수 있다. 우선 스퍼터링으로 증착된 막은 전기도금의 그것에 비하여 결정립의 크기가 매우 작으므로 다음 Hall Petch의 관계식<sup>16)</sup>과 같이 물질의 경도를 크게 한다.

$$H = H_0 + Kd^{-1/2}$$

(H: 경도, H<sub>0</sub>: 단결정의 내부경도, d: 입자크기, k: 물질에 따른 상수)

그리고 스퍼터링 시 사용되는 Ar 가스의 막내 유입에 의한 것으로 피막과 결합한 0-1 at%의 가스는 압축응력을 발생시켜서 격자뒤틀림을 유발함으로 박막의 경도에 영향을 미치는 것이다. 따라서 박막에 Ar의 잔류량이 많을수록 경도가 증가하며 스퍼터링법은 Ar을 필연적으로 사용하므로 전기도금법 보다 더 큰 경도를 가질 수 있는 것이다.<sup>15)</sup> 또한 진공상태에서 Ar기체와 타겟 물질만을 사용하는 스퍼터링법이 전기도금법에 비해 불순물을 훨씬 적게 함유하므로 경도가 높은 것이다.

Fig. 3, 4 및 5는 각각 스퍼터링 공정 매개변수들이 CrC 막의 표면조도에 미치는 효과를 보인 그림들이다. 스퍼터링

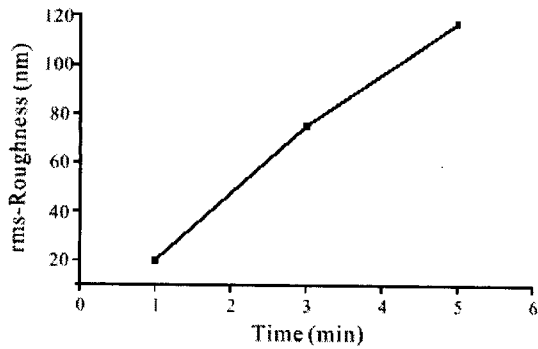


Fig. 5. The rms-roughness of the electroplated CrC film as a function of electroplating time

법에서는 dc-power를 사용한 경우가 rf-power를 사용한 경우에 비해 거칠기가 큰 것으로 나타났으며 rf-power는 전체적으로 작은 거칠기를 나타내나 dc-power의 경우에는 200 W에서 300 W로 증가하면서 거칠기가 상당히 증가하는 경향을 나타냈다 (Fig. 3). 이것은 dc와 rf-power간의 증착방식의 차이에 기인한 것으로 보이는데, rf-power의 경우에는 주기적으로 바이어스의 극이 역전되면서 증착면의 돌출된 부분이 계속 제거되므로 그 세기가 증가하여도 거칠기가 거의 증가하지 않는 반면, dc-power의 경우에는 돌출된 부분에 성장이 집중되며 그 세기가 증가함에 따라 집중되는 경향이 더 큰 것으로 생각된다. 이로서 dc-power의 경우는 rf-power에 비해 막의 성장속도가 빠르면서도 거칠기가 증가하는 것이다. 공정 중 기판온도를 증가시킨 경우에는 증착되는 입자가 그 에너지를 받아 이동도

가 커져 성장핵을 중심으로 클러스터링이 발생하여 거칠기가 많이 증가하였었다 (Fig. 4).

이러한 거칠기는 결정립의 크기에 의해 주로 결정된다. 앞에서 기술한 바와 같이 금속과 합금피막의 결정립이 작을수록 물질의 경도가 증가되어지나 스퍼터링법으로 증착된 시편들간의 비교에서는 결정립의 크기가 크게 나타난 경우 (dc-power)가 작게 나타난 경우 (rf-power)에 비해서 오히려 더 큰 경도값을 갖는다. 이는 초경피막의 경우, 결정립 크기의 차이가 심하지 않은 경우 경도값이 결정립 크기에 전적으로 의존하지 않기 때문이다.<sup>17)</sup> 막의 결정립 크기가 작더라도 bulk 재료와 그 경도값이 같거나 약간 증가하는데 그칠 뿐이며 그 외 조건들의 영향이 더 큰 것으로 생각된다.

Fig. 5는 전기도금법으로 코팅하는 Cr막의 표면조도를 전기도금 시간의 함수로 나타낸 것이다. 전체적으로 전기도금은 스퍼터링에 비해 매우 거친 표면을 나타내었다. 전기도금의 경우에는 그 도금시간이 증가함에 따라 거칠기도 증가하였다. 특히, 전기도금의 경우에는 도금시간 3분이 경과한 경우에는 표면에 기공들이 나타나며 5분이 경과한 경우, 표면에 상당히 많은 돌출부가 나타나는 등 표면에 고르게 도금되지 않는 것으로 보인다. 본 실험에서의 전기도금의 경우에도 dc-power를 사용하였으므로 그 거칠기가 매우 높을 것으로 생각되나 rf-power를 사용하더라도 매우 미세한 입자들에 의해 증착이 이뤄지는 스퍼터링법에 비할 수는 없을 것으로 생각된다. 각 조건별 표면의 SEM image를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 7, 8 및 9는 스퍼터링 공정조건에 따른 CrC 막 증

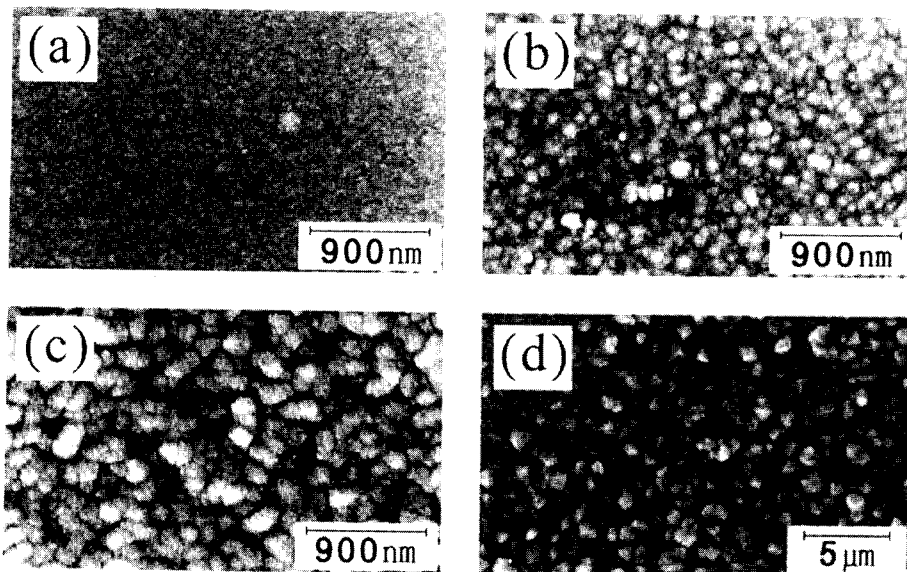


Fig. 6. SEM micrographs of the CrC-films: (a) deposited by sputtering at the rf-power of 200W at RT (b) deposited by sputtering at the dc-power of 200W at RT (c) deposited by sputtering at the dc-power of 200W at 400°C (d) deposited by electroplating for 5min

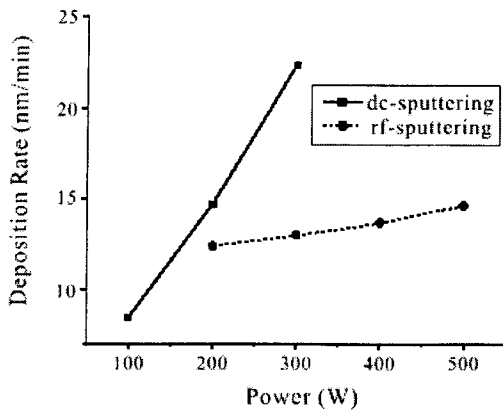


Fig. 7. The deposition rate of the CrC film as a function of rf- or dc-power in sputtering

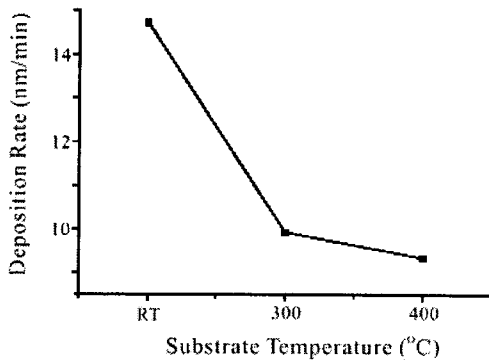


Fig. 8. The deposition rate of the CrC film as a function of substrate temperature in sputtering

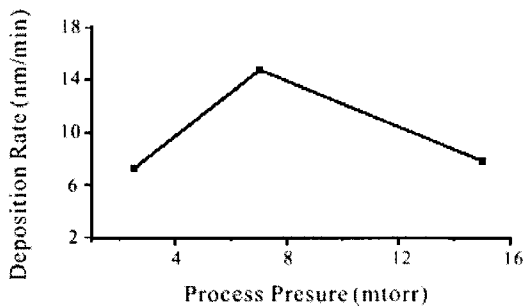


Fig. 9. The deposition rate of the CrC film as a function of process pressure in sputtering

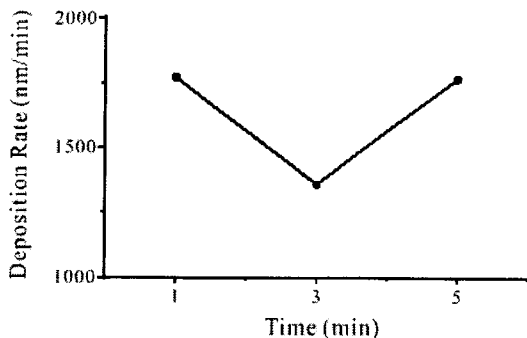


Fig. 10. The deposition rate of the CrC film as a function of electroplating time

착율의 변화를, Fig. 10은 전기도금 공정시간에 따른 CrC 막 증착두께를 각각 나타낸다. 스퍼터링의 경우 200 W 이상의 범위에서의 증착속도와 power의 증가에 따른 증착속도의 증가율 또한 dc-power의 경우가 rf-power의 경우에 비해 훨씬 더 높게 나타났다(Fig. 7). 전반적으로 전기도금의 경우는 스퍼터링법의 경우에 비하여 막증착속도가 훨씬 더 높았다(Fig. 10). 그리고 스퍼터링시 기판에 가열을 한 경우에는 증착율이 낮게 나타났으며 300°C의 경우보다 400°C의 경우가 더 낮았다(Fig. 8). 또한, 공정압력이 7 mtorr인 경우가 2.5 mtorr이나 15 mtorr인 경우에 비해 증착속도가 더 빨라 최적의 압력조건으로 나타났다(Fig. 9). 압력은 챔버 내에 잔류하는 방전가스의 양과 비례하는데, 이 가스의 양이 너무 적으면 이온화되는 원자의 양이 감소하며 너무 많으면 스퍼터링 된 원자들이 방전가스에 의해 산란되어 기판까지 도달하는 양이 줄어들기 때문으로 보인다.

철이 쉽게 녹스는 것은 원자 상태의 철이 산화철 분자보다 훨씬 더 작기 때문에 철과 산화철 분자가 안정적으로 결합하지 못해서다. 크롬 원자와 산화크롬 분자의 크기는 서로 비슷하여 들은 쉽게 결합하며, 이때 산화크롬은 안정된 표면층을 형성한다. 이러한 내부식성은 크롬코팅을 하는 중요한 이유중의 하나이다. Fig. 11은 7시간 동안 염수분부에 노출되었던 시편들의 표면 사진이다. 모든 시편에서 부식이 진행되었으며 Fig. 11 (a)에서 볼 수 있듯이 2분간 전기도금한 시편은 스퍼터링으로 도금된 시편보다는 월등히 더 두꺼운 막두께를 가졌음에도 불구하고 부식이 많이 발생하였다. 스퍼터링으로 증착한 시편의 경우, 300 W의 dc-power를 사용한 시편(Fig. 11 (b))은 그보다 더 얇은 막두께를 갖는 500 W의 rf-power를 적용한 시편(Fig. 11 (c))보다 많이 부식되었다. 또한 300 W의 dc-power를 적용한 시편은 같은 dc-power를 사용한 200 W(Fig. 11 (d))나 100 W(Fig. 11 (e))의 시편보다 더 많이 부식되었다. 이는 막 두께 뿐만 아니라 표면 거칠기나 결정립도가 내부식성을 결정하는 주요한 인자이기 때문이다. 전기도금은 표면거칠기가 매우 크므로 스퍼터링법에 비하여 내부식성이 떨어지며 또한 dc-power를 적용한 경우가 rf-power의 경우보다 내부식성이 더 떨어졌다.

#### 4. 결 론

현재 산업계에서 널리 쓰이고 있는 크롬의 전기도금법은 6가 크롬발생으로 인해 심각한 공해문제를 야기시키고 있다. 이에 대한 대응책으로 본 연구에서는 6가 크롬을 발생시키지 않는 방법으로서 고속도강에 대한 스퍼터링 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>의 코팅법에 대하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 스퍼터링법으로 1μm 이하의 CrC 미세박막의 증착시, nanoindentator로 측정된 경우에도 size effect가 발생하여 증착율이 높은 dc-sputtering의 경우가 rf-sputtering의 경우에 비해 피막의 경도가 더 높은 것으로 나타났다.
- 2) dc-sputtering법으로서 증착한 경우가 rf-sputtering법으로 증착한 경우에 비하여 피막의 탄성이 훨씬 더 큰

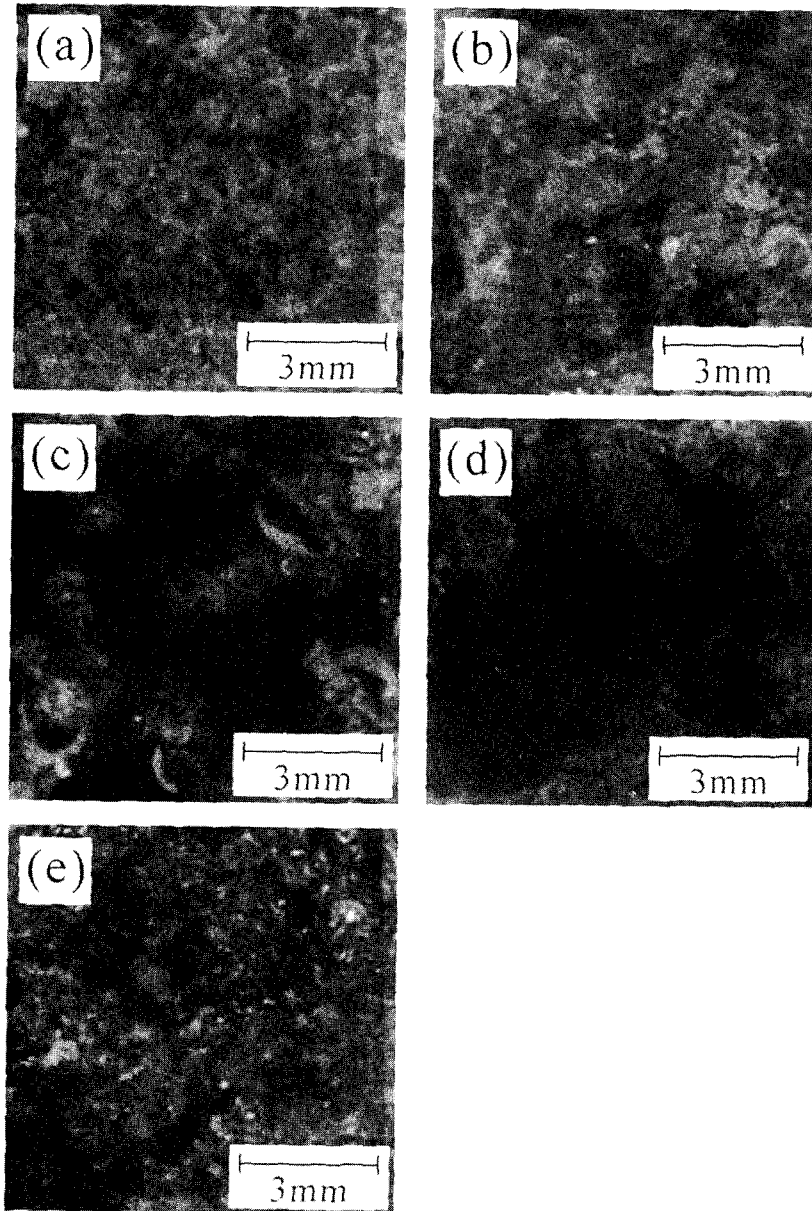


Fig. 11. Optical micrographs of the surface of the CrC film after the corrosion test: (a) deposited by electroplating for 1min (b) deposited by sputtering at the dc-power of 300W (c) deposited by sputtering at the rf-power of 500W (d) deposited by sputtering at the dc-power of 200W (e) deposited by sputtering at the dc-power of 100W

것으로 나타났다.

3) 표면조도는 스퍼터링법의 경우가 전기도금의 경우에 비하여 훨씬 더 우수하였다. 또한, 전기도금의 경우에는 도금시간이, 스퍼터링법의 경우 power 크기가 증착막의 거칠기와 비례하였으며 dc-sputtering법을 사용한 경우가 rf-sputtering법을 사용할 경우에 비하여 큰 거칠기를 나타내었다. 또한, 공정 중 기판을 가열한 경우에도 거칠기가 더 증가하였다.

4) 비슷한 두께를 가진 경우는 Cr 전기도금에 비해 스퍼

터링 코팅의 경우 CrC막의 내부식성이 강하였고 그 중 rf-sputtering법으로 코팅한 CrC막이 dc-sputtering법으로 코팅한 그것보다 비교적 부식에 더 강하였다. 이로부터 막의 두께만이 아니라 그 거칠기 또한 내부식성에 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 인하대학교 수송기계용 경량화 소재 기술혁신 센터의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. B. Meyers, S. Lynn, Chromium elimination, ASM Handbook, Surface Engineering ASM International **5**, 925 (1994).
2. S. Srivastav, A. Jain, J. Vac. Sci. Technol. A, **13**, 2997 (1995).
3. A. Darbeida, J.von Stebut, M.Barthol, P. Belliard L. Lelait, G. Zacharie, Surf. Coat. Technol., **68-69**, 582 (1994).
4. G. Cholvy, J.L. Derep, M. Gantoris, Thin Solid Films, **126**, 51 (1985).
5. M. Pakala, R. Y. Lin, Surf. Coat. Technol., **81**, 233 (1993).
6. T. Kacsich, M. Neubaer, U. Geyer, K. Baumann, F. Rose, M. Uhrmacher, J. Phys. D, **28**, 428 (1995).
7. P.M. Fabis, R.A. Cooke, S. McDonough, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3819 (1990).
8. V. Guilbaud-Masserreau, A. Celerier, J. Machet, Thin Solid Films, **258**, 185 (1995).
9. D. Wang, T. Oki, Thin Solid Films, **185**, 219 (1990).
10. C. Gaultier, J. Machet, Thin Solid Films, **295**, 43 (1997).
11. Y. Chiba, T. Omura, H. Ichimura, J. Mater. Res., **8**, 1109 (1993).
12. E. Klar : Metal Handbook (American Society for Metals, Metal Park, Ohio, June) 9th ed. **7**, 804 (1984).
13. K. Isozaki, Y. Hirayama and Y. Imamura : US Patent 4927791 (1990)
14. M. Wittling, A Bendavid, P.J. MArtin, M. V. Swan, Thin Solid Films, **270**, 283 (1995).
15. C. Paturaud, G. Farges, M.C. Sainte Catherine, J. Machet, Thin Solid Films, **347**, 46 (1999).
16. R.W. Armstrong, I. Codd, R. Deuthwaith, and N.J. Petch:Philos. Mag., **7**, 54 (1962).
17. J. -E. Sundgren : Thin Solid Films, **128**, 21 (1985).