

Zn/Zn-Mg 이중 층 박막의 밀착력 향상을 위한 Zn interlayer 미세구조 제어에 관한 연구

이승환¹ · 김희근¹ · 송면규¹ · 김정완^{1,2} · 이상율^{1,*}

¹한국항공대학교 표면기술응용연구센터
²인천대학교 생명과학기술대학 생명공학부

Studies on the Microstructure-Controlled Zn Interlayer for Improving the Adhesion Strength of the Zn/Zn-Mg Double Layer Coating

Seung-Hwan Lee¹, Hoe-Kun Kim¹, Myeon-Kyu Song¹, Jung-Wan Kim^{1,2}, and Sang-Yul Lee^{1,*}

¹Center for Surface Technology and Applications, Korea Aerospace University, Goyang 10540, Republic of Korea
²Division of Bioengineering, College of Life Science and Bioengineering, Incheon National University, Incheon 22012, Republic of Korea

Abstract: In this study, the microstructure-controlled Zn interlayers were synthesized to improve the adhesion strength of Zn/Zn-Mg double layer coatings. The coating chamber temperature and working pressure were controlled based on the Structure Zone Model principles, to obtain a dense columnar microstructure in the Zn interlayer. By controlling the coating chamber temperature, however, porous nanowire structures resulted in an increasing chamber temperature over 100 °C, suggesting that it was not possible to obtain a columnar microstructure of the Zn interlayer. On the other hand, it was possible to synthesize a dense columnar structure in the Zn interlayer by controlling the working pressure. Furthermore, by decreasing the working pressure during deposition, the density of Zn interlayer increased from 79.1% to 93.6%. A lap shear test was performed to evaluate the adhesion strength, and the adhesion strength of Zn /Zn-Mg double layer coatings increased from 20.38 MPa to 24.48 MPa as the density of the Zn interlayer increased. These adhesion strength results were higher than those of the commercial galvanized steels, suggesting that an additional improvement in the adhesion strength would be possible by controlling the microstructure of the Zn interlayer in the Zn/Zn-Mg double layer coatings.

(Received August 27, 2019; Accepted September 25, 2019)

Keywords: Zn interlayer, structure zone model, columnar structure, adhesion, lap shear test

1. 서 론

아연도금강판은 강판의 강성과 경제성을 유지하는 동시에 우수한 내부식성으로 개발된 이래 수요가 지속적으로 증가하여 최근 전세계에서 연간 1억 3천만 톤 가량 생산되어 건축자재, 전자제품, 자동차 강판 등 실생활의 여러 분야에 널리 사용되고 있다 [1,2]. 아연 도금 강판이 우수한 내부식성을 갖는 이유는 철보다 이온화 경향이 큰 아연이 희생 부식 역할을 수행함과 더불어 부식이 진행되면서

생성되는 치밀하고 안정한 시몬콜라이트(simonkolleite)상이 장벽의 효과를 갖기 때문에 널리 알려져 있다 [3,4]. 하지만 아연의 최대 생산국인 중국과 인도, 브라질의 아연도금 강판의 생산량 확대에 의한 원자재 고가의 가속화와, 그에 따른 아연 원자재의 가격 상승 등의 문제로 인하여 세계적으로 아연을 효율적으로 사용하기 위한 아연계 합금 박막에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다 [5-7]. 이에 Prosek et.al. 은 Zn-Mg, Zn-Al, Zn-Mg-Al 등 다양한 아연 계 합금 박막들을 연구한 결과 Zn-Mg 박막이 가장 우수한 내부식성을 나타내는 것을 보고하였다 [8]. 이러한 사실을 바탕으로 Zn-Mg 합금 박막에 대한 선행연구가 진행되었고 Mg 함량이 증가함에 따라 내부식성은 증가하는 거

- 이승환·김정완: 교수, 김희근: 박사과정, 송면규: 연구원, 이승환: 석사과정
*Corresponding Author: Sang-Yul Lee
[Tel: +82-2-300-0166, E-mail: sylee@kau.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

동이 확인되었다 [9]. 그러나 다양한 Mg 함량을 갖는 Zn-Mg 박막의 미세구조를 분석한 결과, Mg 함량이 증가함에 따라 Zn와 Mg의 원자 크기 차이에 의한 Zn 격자의 왜곡으로 인하여, Mg 함량 8.2 wt%에서 결정성을 띠던 박막은 Mg 함량이 11.2 wt%로 증가함에 따라 급격하게 비정질화가 진행되는 것이 확인되었다 [9,10]. 박막의 비정질화에 따라 박막과 모재 사이의 밀착력은 급격히 감소하게 되며, 이에 대하여 La et.al. 은 박막의 정량적인 밀착력 평가를 위한 punch stretching 시험을 수행하였으며, 그 결과 Mg 함량 3 wt%에서 8.3%였던 박막의 박리 면적이 13.1 wt% Mg 함량 박막에서 27%로 확인되었고, 박리 면적이 증가함에 따라 부식저항성이 떨어지는 결과를 확인하였다 [11]. 또한 Jung et. al. 은 Mg 함량(0~15 wt%)에 따른 Zn-Mg 합금 박막의 밀착력을 lap shear test를 통해 진행하였다 [12]. 그 결과 역시 Zn-Mg 합금 박막의 밀착력은 Mg 함량에 따라 강하게 의존하였으며, lap shear test 결과 3 wt% Mg 함량의 박막은 16.34 MPa의 접합강도를 보였으나 9 wt% Mg의 합금 박막에서는 7.77 MPa의 접합강도로 크게 떨어지는 것이 확인되었다. 현재 상용화되고 있는 GA강이나 GI강은 16~19 MPa 범위의 접합강도를 갖는 점을 고려하였을 때, 이러한 낮은 밀착력은 Zn-Mg 박막에 대하여 복잡한 형상을 위한 굽힘, 프레스와 같은 성형 공정의 제한으로 이어진다. 따라서 우수한 내부식성을 갖는 고 Mg 함유 박막의 상용화를 위해서는 기존 아연용융도금 강판에 상응하는 수준의 밀착력 또는 그 이상의 밀착력이 요구되는 실정이다.

이에 본 연구에서는 비정질화가 확인되는 Zn-10 wt%Mg 조성의 합금 박막을 선택하여 박막의 밀착력을 향상시키기 위한 연구를 진행하였다. 일반적으로 박막의 밀착력을 향상시키기 위하여 박막과 모재 사이에 중간층을 삽입하는 방법이 널리 이용되고 있다 [13-15]. 박막과 동일한 금속 계열의 중간층을 삽입하여 박막 형성 시 박막과 모재 간의 miss-match로 인한 높은 계면 에너지와 스트레스를 완화시킬 수 있다 [14]. 동시에 중간층의 미세구조를 치밀한 주상정 형태로 제어함으로써 상부층의 에피택셜 성장을 유도하고, 에피택셜 성장이 일어남에 따라 계면에너지는 감소되어 박막의 밀착력은 향상하게 된다 [15]. 따라서 본 연구에서는 Zn 중간층을 삽입하여 박막과 모재 간의 miss-match를 감소시키고 동시에 Zn 중간층 합성 시에 박막 합성 온도와 공정 분압을 변수로 미세구조를 제어함으로써 추가적인 밀착력 향상을 유도하였다. 비정질 형태의 결정 구조를 갖는 상부층의 Zn-Mg 박막에 에피택셜 성장을 유도하기 위하여 치밀한 주상정 구조의 중간층을 합성하여

박막의 밀착력을 향상시키는 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 박막을 합성하기 위하여 마그네트론 스퍼터링 공정을 사용하였다. 기판으로는 Si (001) wafer와 고장력강 종류인 TRIP강(1180CP, POSCO, chemical composition (wt%) = C<0.17%, Mn<2.8%, Si<0.25%, P<0.02%, S<0.005%, Fe remainder, thickness = 1.2 mm)을 알코올수용액에 30분간 초음파 세척을 하여 사용하였다. 박막 합성 시 기판과 타겟 사이의 거리는 150 mm로 고정하였고, 챔버 내부 압력은 2.0×10^{-5} Pa까지 배기하였다. 이후 챔버 내 분위기 온도 200도에서 30분간 베이킹을 실시한 후, 표면 불순물, 산화막을 제거하기 위해 Ar 에칭을 30분간 진행하였다. Zn 중간층의 미세구조를 제어하기 위하여 챔버 내 분위기 온도(상온~150 °C)와 공정 분압(1 mtorr~7 mtorr)을 변수로 박막을 합성하였다. 박막의 미세구조를 분석하기 위해 20 kV급 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, JEOL, JSM-7100F)을 사용하여 박막의 단면과 표면 형상을 분석하였고, 박막 표면의 화학적 조성을 분석하기 위해 에너지분산 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 실시하였다. 박막의 치밀도를 수치화 하기 위하여 시편의 단면을 이온밀링 처리를 한 뒤 이미지 분석을 진행하였다. 치밀도 분석 시 표면 조도의 영향을 배제하기 위하여 박막 하단을 기준으로 전체 두께의 90%를 치밀도 분석 영역으로 설정하였으며, 박막의 단면적 대비 기공의 면적을 수치화 하였다. X-선 회절 (XRD)을 통하여 합성된 박막의 집합조직과 그 변화를 알아보기 위한 분석을 실시하였으며, 분석은 Cu K α 선 ($\lambda = 0.15456$ nm)을 이용하여 전압 30.0 kV, 주사속도 10 deg/min에서 진행하였다. 또한 Zn 중간층이 박막의 밀착력에 미치는 영향을 분석하기 위하여 개선된 lap shear test를 실시하였다 [12,16]. 시험에 사용하는 TRIP강 시편의 크기는 100 mm \times 25 mm \times 1.5 mm이며, 강판 위에 Zn중간층 1 μ m, Zn-Mg 상부층 2 μ m로 제어하였다. 먼저 Zn 단일 타겟을 통해 중간층을 합성한 후, Zn-10 wt%Mg 타겟을 통해 상부층에 Zn-Mg 박막을 합성하였다. Zn 중간층의 미세구조가 변수이므로 중간층 합성 후 Zn-Mg 상부층은 모두 동일한 공정 조건으로 합성하였다. Lap shear test를 위한 시편 제작 시, 시편 간에 접착을 위한 접착제는 자동차 부품을 헤밍(Hemming) 가공 시 사용되는 25 MPa의 전단 강도를 갖는 에폭시 타입의 접착제(BOKWANG Co., N.F. Hemming Sealer)를

이용하였다. 인장 시험기는 Shimadzu사의 AG-10TA모델을 이용하였으며 이때 displacement rate는 5 mm/min으로 설정하여 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Structure Zone Model에서는 박막의 미세구조를 제어하기 위한 두가지 변수를 1) 기판 온도(T)와 타겟 물질 녹는점(T_m)의 비(T/T_m), 2) 공정 분압으로 설정하고 있다 [17,18]. Structure Zone Model에 의하면 박막의 미세구조는 크게 4가지로 구분된다. T/T_m 값이 0.3 이하의 구간에서는 기판 위에 도달한 입자들의 제한적인 확산 이동으로 인하여 다공질성의 박막을 형성하게 되고, 0.3~0.5 사이의 구간에서는 치밀한 주상 형태의 박막이 형성된다. 0.5~0.7 구간에서는 보다 높은 기판 온도로 인하여 주상 형태의 결정립이 성장하게 되며, 마지막 0.7 이상의 구간에서는 용점에 가까운 기판 온도로 인하여 박막 내 재결정 현상이 발생하게 된다 [19]. 본 연구에서는 상부층의 에피텍셜 성장을 유도하기 위해 중간층의 미세구조를 치밀한 주상정형태로 유도하기 위해 Structure Zone Model에 따라 T/T_m 를 0.4~0.6의 범위로 설정하여 상온, 50 °C, 100 °C, 150 °C에서 실험을 진행하였다. 챔버 내 공정 분압이 5 mtorr 조건에서 챔버 내 분위기 온도 별로 합성한 박막의 단면 사진을 그림 1(a)~(d)에 나타내었다. 상온에서 합성한 박막은 그림 1(a)에서 보여주는 바와 같이 주상정 형태의 박막이 합성된 것을 나타냈으나, 챔버 내 온도를 증가시키에 따라 그림 1(b)~(d)를 통해 확인할 수 있듯이 뚜렷한 주상구조의 박막을 얻지 못하였다. 특히 100 °C와 150 °C에서 합성된 박막은 각각 그림 1(c), (d)에서 보여주는 바와 같이 Structure Zone Model에서 제시되지 않는 나노와이어 형태의 박막이 합성된 것을 확인하였다. 이러한 형태의 박막은 Zn/ZnO 합성에 관한 연구에서도 관찰된 바 있으며, Zn 나노와이어 구조에 관한 논문에서 Zn의 미세구조의 형상은 아래의 식을 따르는 것으로 보고되었다 [20,21].

$$\sigma = \left(\frac{J_{Zn}}{J_0} - 1 \right)$$

J_{Zn} 은 Zn 타겟으로부터 나오는 Zn flux, J_0 는 주어진 온도에서의 평형 flux이다. σ 가 0에 근접함에 따라 나노와이어 형태의 박막이 형성되고, 1에 근접함에 따라 Structure Zone Model에서 접할 수 있는 형태의 박막을 형성한다. 이때 J_0 는 온도에 영향을 받는 요소로써, 상온

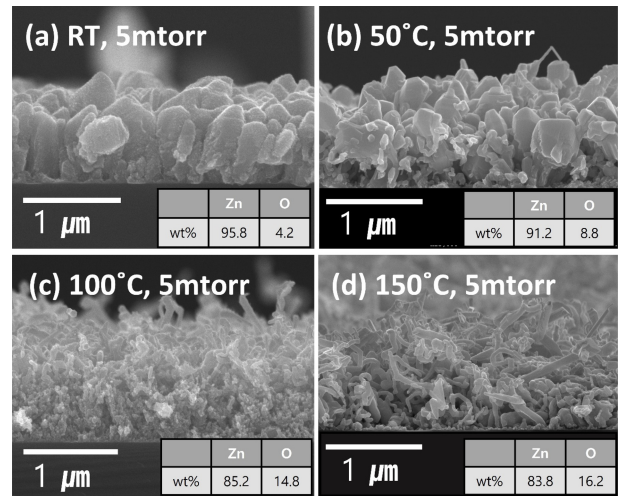


Fig. 1. Cross-sectional FE-SEM images of the Zn coatings at various temperature (a) RT, (b) 50 °C, (c) 100 °C, and (d) 150 °C.

에서 박막 합성 시 낮은 값을 갖는 J_0 가 온도가 증가함에 따라 증가하여 σ 가 감소하여 나노와이어 형상이 확인되었다. 뿐만 아니라 EDS 분석 결과, 그림 1에 삽입 되어있는 표에서 보여주는 바와 같이 박막 합성 온도가 상온에서 150 °C까지 상승함에 따라 박막에 4.2 wt%에서 16.2 wt%까지의 산소가 검출되었다. 이는 나노와이어 구조가 형성됨에 따라 높은 표면적과 고온의 분위기 환경에 의해 의도하지 않은 Zn의 산화반응이 진행된 것으로 판단된다. 그러므로 상기한 결과에 따라 스퍼터링 공정 온도를 변수로 치밀한 주상정의 미세조직을 갖는 Zn 박막의 합성은 매우 제한적임을 확인하였다.

스퍼터링 공정 시 투입하는 Ar 가스의 양, 즉 공정 분압을 변수로 상온에서 박막을 합성하였고 박막의 단면과 표면 사진을 그림 2(a)~(d)에 나타내었다. 앞서 챔버 내 분위기 온도를 제어했을 때와는 달리 상온에서 모든 공정 분압 조건에서 주상정 형태의 박막이 확인되었으며, EDS 분석 결과, 박막 내 산소의 함량이 모두 5 wt% 이하로 상대적으로 일정한 것을 확인하였다. 그림 2의 단면과 표면 사진에서 보여주는 바와 같이, 공정 분압이 감소함에 따라 박막은 점차 치밀해지며 박막 내 결정립의 크기는 감소하는 경향이 확인되었다.

박막의 성장 메커니즘을 고려해보면 타겟에서 스퍼터링되어 기판에 도달한 클러스터들은 표면에서 확산 이동하게 되는데, 높은 운동에너지를 갖는 클러스터들은 표면에서의 확산 이동을 통해 에너지적으로 안정한 지점에 흡착하게 된다. 하지만 증착 속도가 과도하게 높을 경우, 박막의 표면에서 확산 이동하는 입자들은 서로 간에 충돌에 의하여

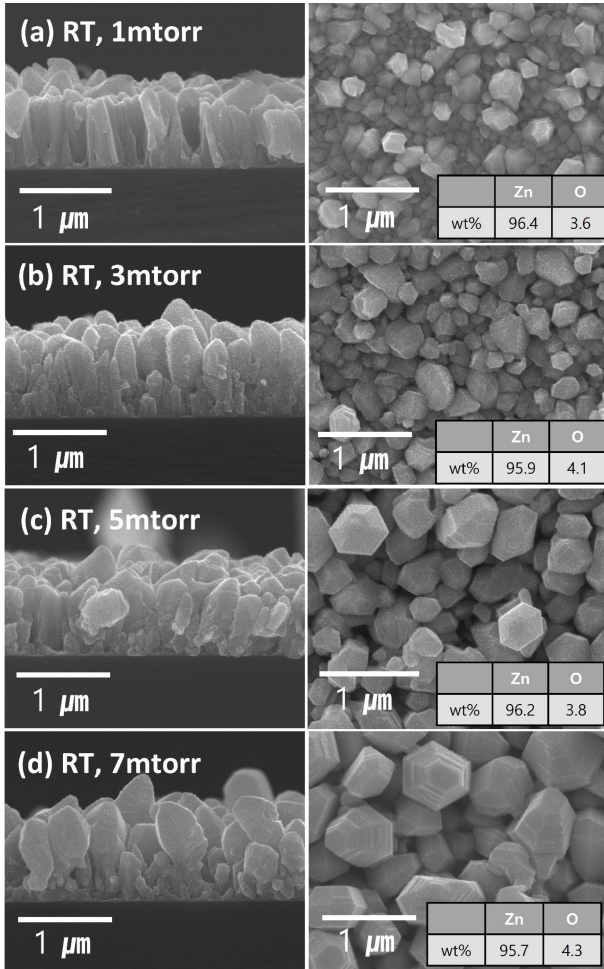


Fig. 2. Cross-sectional and plain-view images of FE-SEM from the Zn coatings at various working pressure (a) 1 mtorr, (b) 3 mtorr (c) 5 mtorr and (d) 7 mtorr.

에너지적으로 낮은 위치로의 확산 이동을 방해받게 되어 이동이 제한된 상태에서 흡착하게 된다 [19]. 따라서 스퍼터 공정 원리에 따라 챔버 내 Ar 유량을 감소시킴에 따라 여기된 Ar의 타겟을 충돌 횟수를 감소시켜 증착 속도를 감소시키는 효과를 가져왔고, 결과적으로 박막은 치밀해지는 경향을 갖는 것으로 판단된다. 또한 증착 속도가 감소함에 따라 기판에 충돌하는 입자의 수가 감소하였고, 이로 인하여 기판 온도의 상승 폭이 감소하여 결과적으로 공정 분압이 감소함에 따라 박막 내 결정립 크기는 작아진 것으로 판단된다.

이어서 XRD를 통해 박막의 주성장 방향에 대해 분석을 실시하였고 그림 3은 합성된 박막의 XRD 분석 결과이다. 그림 3의 우측에는 XRD에 의해 검출된 (0002)의 피크 강도를 (10-11)의 피크 강도로 나눈 값을 표기하였다. 가장

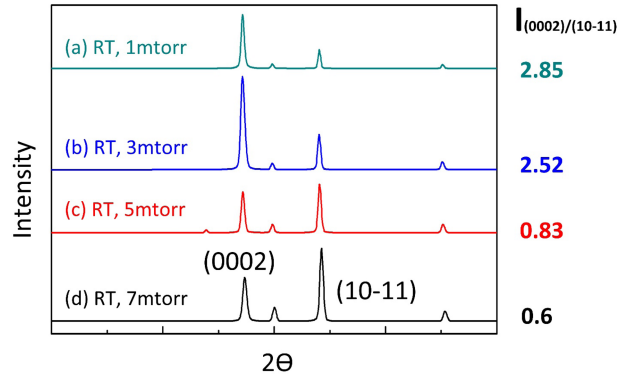


Fig. 3. XRD patterns of the Zn coatings synthesized at various working pressures.

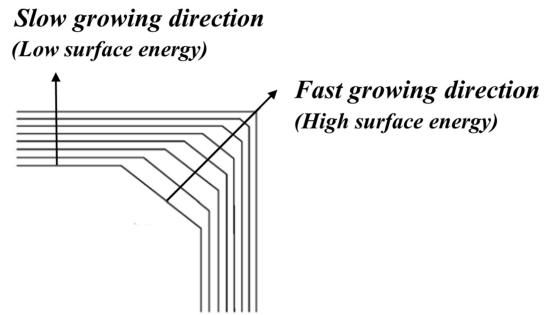


Fig. 4. Schematic drawing of the evolution to the kinetically determined growth shape or crystal habit in a two dimensional representation [19].

치밀한 미세구조가 확인되었던 1 mtorr의 조건에서 (10-11) 피크 대비 (0002)피크 강도 비율($I_{(0002)}/I_{(10-11)}$)은 2.85 값으로 가장 높은 값을 가졌고 3 mtorr의 경우 2.52, 5 mtorr에서 0.83, 7 mtorr에서 가장 낮은 0.6의 값을 나타냈다. 즉 공정 분압이 감소됨에 따라 (0002)면의 피크 강도가 증가하였으며, 이는 박막의 주성장 방향이 (0002)임을 의미하는 것으로 분석된다. 서로 다른 표면 에너지를 갖는 결정 면들은 그림 4에 나타난 것과 같이 성장하는 속도 차이를 나타내는데 이러한 속도 차이에 의해 상대적으로 높은 표면 에너지를 갖는 면을 소멸시키는 방향으로 결정립은 성장하게 된다. (0002)면은 Zn와 같이 HCP 구조에서 가장 낮은 표면에너지를 갖는 면으로써 다른 면들에 비해 가장 낮은 성장속도를 갖게 된다 [19]. 이러한 이유로 인하여 1 mtorr에서 합성된 박막에서는 표면에 도달하여 박막을 형성하는 입자들의 충분한 확산 이동이 이루어짐에 따라 낮은 표면에너지를 갖는 (0002)면의 강도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

박막의 치밀도를 보다 정량적으로 판단하기 위하여 박막

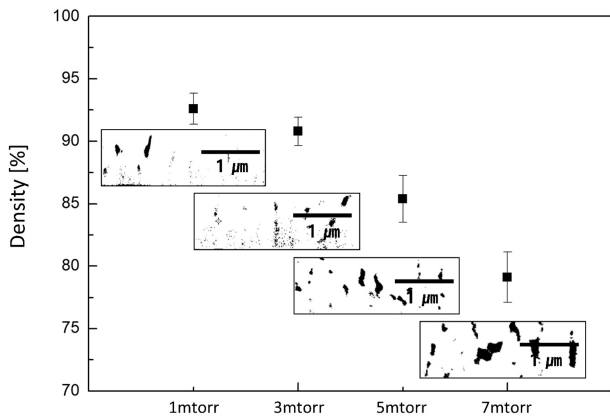


Fig. 5. Density of Zn coating synthesized at various working pressures and FE-SEM images (black area represents vacant).

을 합성한 후 박막의 단면을 이온밀링을 통하여 단면 조도를 일정하게 한 뒤 이미지 변환을 통해 박막의 치밀도를 수치화 하여 그림 5에 나타내었다. 그림 2의 FE-SEM 이미지에서 확인되었듯이 가장 낮은 공정 분압 1 mtorr 조건에서 93.6%의 가장 높은 치밀도를 보였고 공정 분압이 증가함에 따라 3 mtorr에서 91.8%, 5 mtorr에서 85.4%, 7 mtorr에서 가장 낮은 79.1%의 치밀도를 보였다. 이러한 결과에서 보여주는 바와 같이 삽입할 중간층의 미세구조와 치밀도를 공정 분압을 제어함에 따라 조절이 가능하고, 결과적으로 박막의 밀착력 향상이 가능할 것으로 판단하였다.

이러한 공정 분압에 따른 미세조직의 변화 결과를 바탕으로 중간층을 삽입하여 Zn/Zn-Mg 이중층 박막을 합성한 뒤 밀착력에 대한 정량적 평가를 실시하여 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 7 mtorr에서 합성되어 가장 낮은 치밀도 (79.1%)를 갖는 중간층이 삽입된 시편에서는 20.38 MPa를, 1 mtorr에서 합성되어 가장 치밀한 중간층(93.6%)이 적용된 시편에서 24.48 MPa의 최대 인장 강도를 확인하였으며, Zn 중간층의 치밀도가 상승함에 따라 Zn/Zn-Mg 이중층 박막의 밀착력은 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한 Zn 중간층을 삽입함으로써 유사 조성의 Zn-9wt%Mg 단일층 박막의 밀착력(7.77 MPa)과 비교하여 2배이상의 향상된 수치를 보였으며, 뿐만 아니라 현재 상용화 되고 있는 GA 강과 GI강의 16~19 MPa의 밀착력에 비해서도 향상된 결과를 확인하였다 [12]. 따라서 매우 우수한 내식성을 갖는 Mg 함유 Zn-Mg 박막의 밀착력을 향상시키기 위해 Zn 중간층의 미세조직을 치밀한 주상정 조직으로 제어함으로써 매우 우수한 밀착력을 확보하였다.

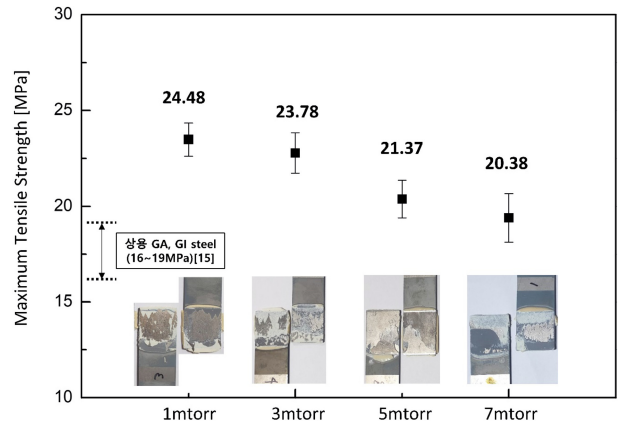


Fig. 6. Result of Lap Shear test with various densities of Zn interlayer, tensile strength and images of specimens after the test.

4. 결 론

본 연구에서는 마스네트론 스퍼터링을 활용하여 Zn-Mg 박막의 밀착력을 향상시키기 위한 Zn 중간층의 미세구조에 대한 제어를 실시하였다. 미세구조 제어를 위해 Structure Zone Model에 근거하여 챔버 내 분위기 온도와 공정 분압을 변수로 공정 하여 박막을 합성하였다. 공정 분압 제어를 통해 증착속도를 제어하고 증착속도가 제어됨에 따라 입자들의 충분한 확산을 유도하여 치밀한 주상정의 형태를 갖는 박막을 합성할 수 있었으며, XRD 분석 결과 공정 분압이 낮아짐에 따라 (0002) 피크가 주성장방향으로 나타났다. 중간층의 미세구조를 치밀한 주상정조직으로 제어하여 Zn/Zn-Mg 이중층 박막을 합성하였고, lap shear test를 통해 박막의 밀착력 시험을 진행한 결과 중간층이 93.6%의 치밀도를 갖는 시편은 24.48 MPa의 높은 밀착력을 확보할 수 있었다. 주상정 조직의 Zn 중간층의 치밀도가 높을수록 박막의 밀착력은 향상되는 것을 확인하였으며, 기존의 GI나 GA강의 밀착력을 상회하는 밀착력을 얻을 수 있었다.

감사의 글

The study was supported by Incheon National University research grant in 2016. 이 논문은 인천대학교 2016년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. J. M. Byun, J. M. Yu, D. K. Kim, T. Y. Kim, W. S. Jung, and

1. Y. D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 413 (2013).
2. K. T. Bae, J. H. La, I. G. Lee, S. Y. Lee, and K. H. Nam, *Met. Mater. Int.* **23**, 481 (2017).
3. Q. Qu, C. Yan, Y. Wan, and C. Cao, *Corros. Sci.* **44**, 2789 (2002).
4. Y. Wang and J. Zeng, *Surf. Coat. Technol.* **245**, 55 (2014).
5. J. W. Lee, B. R. Park, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 77 (2019).
6. J. M. Byun, S. H. Kim, T. Y. Kim, and Y. D. Kim, *Trends Met. & Mater. Engineering.* **24**(6), 14 (2011).
7. M. S. Oh, S. H. Kim, J. S. Kim, J. W. Lee, J. H. Shon, and Y. S. Jin, *Met. Mater. Int.* **22**, 26 (2016).
8. T. Prosek, D. Persson, J. Stoullil, and D. Tehierry, *Corros. Sci.* **86**, 231 (2014).
9. J. H. La, S. Y. Lee, and S. J. Hong, *Surf. Coat. Technol.* **259**, 56 (2014).
10. Y. Dai, J. Li, and B. Liu, *Intermetallics* **29**, 75 (2012).
11. J. H. La, K. T. Bae, S. Y. Lee, and K. H. Nam, *Surf. Coat. Technol.* **307**, 1100 (2016).
12. W. S. Jung, C. W. Lee, T. Y. Kim, and B. C. D. Cooman, *Metall. Mater. Trans. A* **47**, 4594 (2016).
13. H. J. Kim and S. I. Hong, *Met. Mater. Int.* **25**, 94 (2019).
14. J. Gerth and U. Wiklund, *Wear* **264**, 885 (2008).
15. M. Lattemann, A. P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P. Å. O. Persson, and U. Helmersson, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 6495 (2006).
16. I. Hertveldt, B. C. D. Cooman, K. Meseure, and C. Xhoffer, *ISIJ Int.* **12**, 1280 (1999).
17. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, *Phys. Met. Metallogr.* **28**, 83 (1969).
18. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 666 (1974).
19. S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, and R. De Gryse, *Thin Solid Films.* **515**, 1229 (2006).
20. S. Y. Kim, M. C. Jeong, B. Y. Oh, W. Lee, and J. M. Myoung, *J. Cryst. Growth.* **290**, 485 (2006).
21. M. C. Jeong, B. Y. Oh, W. Lee, and J. M. Myoung, *J. Cryst. Growth.* **268**, 149 (2004).