

Nghiên cứu chế tạo màng TiN bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trên một số đế khác nhau

- **Võ Trần Tuyết Thương**
Trường Cao đẳng Cơ Điện và Nông Nghiệp Nam Bộ
- **Đào Anh Tuấn**
- **Cù Thị Thu Hằng**
- **Lê Vũ Tuấn Hùng**
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG –HCM

(Bài nhận ngày 24 tháng 09 năm 2014, nhận đăng ngày 28 tháng 01 năm 2015)

TÓM TẮT

Màng titanium nitride (TiN) được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trên một số đế khác nhau như: đế thủy tinh, đế PET, đế inox AISI 304 phẳng và mũi khoan thép. Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của khoảng cách bia - đế, thời gian phun xạ và thế hiệu dịch lên cấu trúc tinh thể, tính chất cơ học và quang học của màng. Các tính chất của màng được nghiên cứu bằng cách sử dụng phương pháp đo nhiễu xạ tia X, phương pháp Stylus, **Từ khóa:** Phun xạ magnetron DC, titanium nitride, thế hiệu dịch, độ phân xạ.

phương pháp UV - Vis và kính hiển vi điện tử quét. Kết quả cho thấy, khoảng cách bia - đế, thời gian phun xạ và thế hiệu dịch ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể, tính chất cơ học và quang học của màng. Màng TiN tạo được có cấu trúc tinh thể cao, tinh thể màng phát triển ưu tiên theo các mặt mạng (111), (200) và (311). Ngoài ra màng TiN còn có độ phân xạ cao trong vùng khả kiến và hồng ngoại, độ bám dính tốt và độ bền hoá học cao.

GIỚI THIỆU

Ngày nay cùng với các loại màng quang - điện, màng từ, màng quang xúc tác... thì màng cơ (màng cứng) cũng đang được các phòng thí nghiệm trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu. Màng TiN là một màng cứng thông dụng, do có một số tính chất đặc biệt như: độ cứng cao, chống mài mòn, nhiệt độ làm việc lớn, điện trở suất khá nhỏ, độ dẫn điện cao và tính trơ hoá học cao [8,10,16]. Ngoài ra màng TiN có màu vàng hấp dẫn giống màu của kim loại vàng và có độ phân xạ cao trong vùng hồng ngoại [4]. Với những đặc tính nổi bật đó, màng TiN được ứng dụng làm lớp phủ bảo vệ bề mặt cửa sổ, mũi khoan, trang sức, các dụng cụ cắt gọt... nhằm làm tăng tính thẩm mỹ và độ bền của chúng theo thời

gian [12, 20]. Ngoài ra màng TiN còn được sử dụng làm hàng rào khuếch tán trong công nghệ IC [3, 14]. Trong công trình nghiên cứu trước đây của nhóm nghiên cứu chúng tôi và của các tác giả trên thế giới, màng TiN phủ trên đế thủy tinh đã được chế tạo thành công [2, 12, 20]. Tuy nhiên để mở rộng ứng dụng của loại màng này, cũng cần phải nghiên cứu việc phủ màng trên nhiều vật liệu khác.

Tính chất của màng phụ thuộc rất lớn vào phương pháp tạo màng, do đó trong những năm gần đây có rất nhiều công trình nghiên cứu tính chất của màng TiN được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau. Trong nghiên cứu này chúng tôi chọn phương pháp phun xạ magnetron

DC để phủ màng trên một số đế khác nhau do phương pháp này phù hợp cho việc tạo màng trên các đế không chịu được nhiệt độ cao. Bên cạnh đó trong công trình này chúng tôi còn sử dụng phương pháp phún xạ mã ion (SIP). Đây được xem là phương pháp hữu hiệu nhất để tạo màng TiN vì có thể điều khiển được quá trình làm việc, nhiệt độ phủ thấp, cho độ bám dính tốt, mật độ dòng cao và đặc biệt là có thể phủ lên các bề mặt không bằng phẳng. Trong kỹ thuật tạo màng bằng phương pháp phún xạ, thế hiệu dịch là yếu tố đặc trưng và tác nhân của các cơ chế trong quá trình mạ ion. Thế hiệu dịch ở đây là thế một chiều được áp giữa đế và anốt. Nhờ áp thế hiệu dịch, các ion dương được gia tốc trước khi va đập vào đế tạo nên mật độ dòng ion trên bề mặt đế tăng vọt. Với phương pháp phún xạ mã ion màng thu được có tính chất phụ thuộc hợp thức hóa học và cấu trúc tinh thể của màng. Độ cứng của màng phụ thuộc vào thành phần khí N_2 và độ bền ma sát phụ thuộc vào mật độ của màng.

Mục tiêu của công trình này là tổng hợp màng TiN bằng phương pháp phún xạ magnetron DC và phún xạ mã ion trên các loại đế khác nhau. Sau đó khảo sát cấu trúc tinh thể, độ bám dính, ứng suất và độ bền hóa học theo các điều kiện chế tạo.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Màng TiN được phủ trên một số đế khác nhau bằng phương pháp phún xạ magnetron DC và phún xạ mã ion, hệ chân không làm việc ở áp suất tới hạn 10^{-4} torr với bia làm từ vật liệu titanium, độ tinh khiết 99,6%, kích thước 75 x 75 x 1 (mm), khí làm việc là khí Argon (99,99%), khí hoạt tính là khí Nitơ (99,99%), chúng được trộn lẫn theo tỉ lệ cho trước và được đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim. Quá trình tạo màng được tiến hành ở nhiệt độ phòng, áp suất $3,10^{-3}$ torr đến $6,10^{-3}$ torr, nồng độ N_2 trong hỗn hợp khí (Ar + N_2) là 20%, thời gian

phún xạ 15 phút và công suất phún xạ 160 W. Ngoài ra ứng với từng đế khác nhau, màng TiN được tổng hợp dựa trên các thông số phún xạ khác nhau như sau:

Màng TiN được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC phản ứng trên đế thủy tinh và đế PET với khoảng cách bia - đế thay đổi từ 9 cm đến 12 cm.

Màng TiN phủ trên đế inox AISI 304 phẳng và mũi khoan thép được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ mã ion với khoảng cách bia đế là 10 cm, thời gian phún xạ là 15 phút và thế hiệu dịch áp trên đế là 0 V, -50 V, -100 V.

Cấu trúc tinh thể và độ định hướng của các mặt tinh thể được khảo sát từ phổ nhiễu xạ tia X. Độ dày màng được đo bằng phương pháp Stylus, tại Phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu. Độ phân xạ của màng được đo bằng máy quang phổ kế UV - Vis tại phòng thí nghiệm Quang - Quang phổ. Độ bám dính được xác định bằng phương pháp rạch sau đó dùng kính hiển vi SM (Stereo microscope Olympus) tại Phòng thí nghiệm Công nghệ sinh học phân tử Trường Đại học Khoa học Tự nhiên với độ phóng đại 400 lần để quan sát. Dùng hai môi trường giả, môi trường mồ hôi và môi trường acetate để kiểm tra độ bền hoá học của màng tạo được.

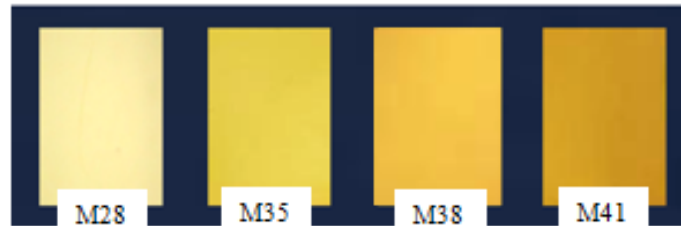
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát ảnh hưởng của khoảng cách bia đế đến màu sắc và cấu trúc của màng TiN trên đế thủy tinh.

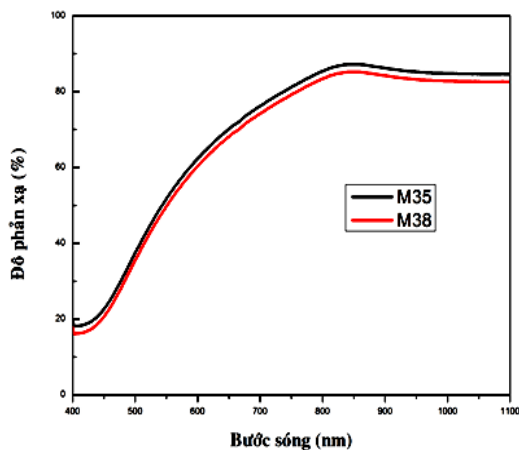
Trong phần này chúng tôi chế tạo màng TiN trên đế thủy tinh theo các thông số được trình bày ở phần thực nghiệm và khảo sát ảnh hưởng của khoảng cách bia đế (9 – 12 cm) đến màu sắc và cấu trúc của màng TiN phủ trên đế thủy tinh (Bảng 1). Các mẫu sau khi chế tạo được phân tích bằng phổ phản xạ và phổ nhiễu xạ tia X.

Bảng 1. Điều kiện chế tạo màng TiN trên đế thủy tinh theo khoảng cách bia để

| Mẫu | Công suất phún xạ (W) | N ₂ /(Ar + N ₂) (%) | Áp suất (x10 ⁻³ torr) | Khoảng cách bia để (cm) | Màu sắc |
|------|-----------------------|--|----------------------------------|-------------------------|-----------|
| M 28 | 160 | 20 | 3 | 9 | Vàng nhạt |
| M 35 | 160 | 20 | 3 | 10 | Vàng sáng |
| M 38 | 160 | 20 | 3 | 11 | Vàng sáng |
| M 41 | 160 | 20 | 3 | 12 | Vàng sẫm |



Hình 1. Màu sắc của màng TiN trên đế thủy tinh thay đổi theo khoảng cách bia để.

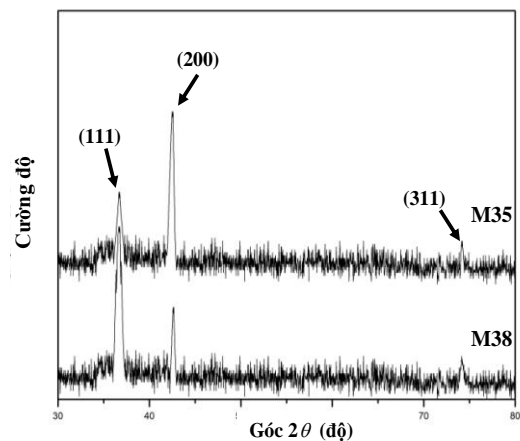


Hình 2. Phổ phản xạ của màng TiN trên đế thủy tinh theo khoảng cách bia để.

Từ phổ phản xạ của màng TiN trên đế thủy tinh cho thấy mẫu M 35 và M 38 cho độ phản xạ cao trong vùng khả kiến khoảng 85 %, trong đó mẫu M35 được chế tạo ở khoảng cách 10 cm cho độ phản xạ cao nhất. Sau khi phân tích phổ phản xạ, hai mẫu trên tiếp tục tiếp tục được phân tích cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X. Từ phổ nhiễu xạ tia X (Hình 3) nhận thấy rằng, cả hai

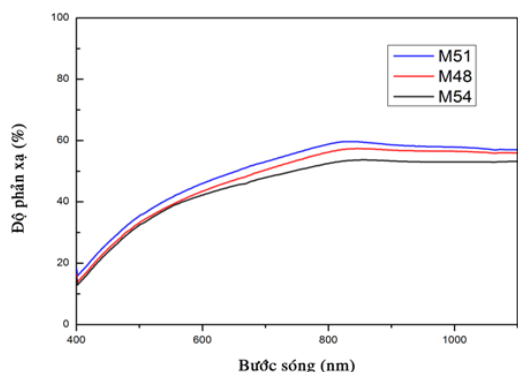
mẫu M35 và M38 đều có cấu trúc tinh thể tốt phát triển ưu tiên ở mặt mạng (111), (200) và (311) đặc trưng cho màng TiN.

Như vậy trong công trình này, khoảng cách bia để tối ưu được chọn là 10 cm. Với giá trị này, màng TiN cho phổ phản xạ cao trên 85 %, màu sắc đẹp tương ứng màu của kim loại vàng và có cấu trúc tinh thể phát triển tốt.

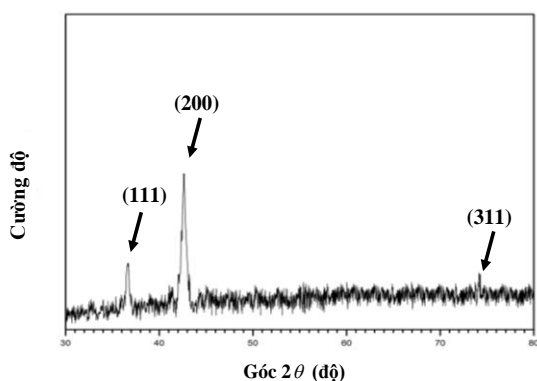


Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của màng TiN trên đế thủy tinh theo khoảng cách bia - để.

Màng mỏng TiN được chế tạo trên đế PET



Hình 4. Phổ phản xạ của màng TiN trên đế PET theo khoảng cách bia đế khác nhau.

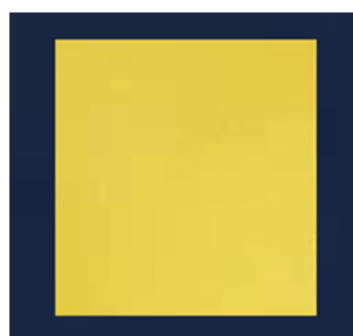


Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của màng TiN phủ trên đế PET.

Trong phần này màng TiN được phủ trên đế PET với khoảng cách thay đổi từ 9 cm đến 11 cm và các thông số chế tạo khác được giữ nguyên như Bảng 1. Kết quả các màng phủ với khoảng

cách bia đế tương ứng 9 cm (M48), 10 cm (M51) và 11 cm (M54) vẫn giữ nguyên dạng phản xạ của kim loại vàng. Mẫu M51 có độ phản xạ cao trong vùng khả kiến và vùng hồng ngoại (khoảng 62 %) so với mẫu M48 và M54 (Hình 4).

Quan sát phổ nhiễu xạ tia X của mẫu M51 (Hình 5) cho thấy tất cả các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho màng là vạch TiN tương ứng đỉnh phổ (111), (200) và (311). Trong đó mặt mạng (200) định hướng phát triển cao nhất so với các đỉnh còn lại. Do đó màng TiN phủ trên đế PET với khoảng cách bia đế 10 cm cho cấu trúc tinh thể và độ phản xạ tốt.



Hình 6. Màu sắc của mẫu M51.

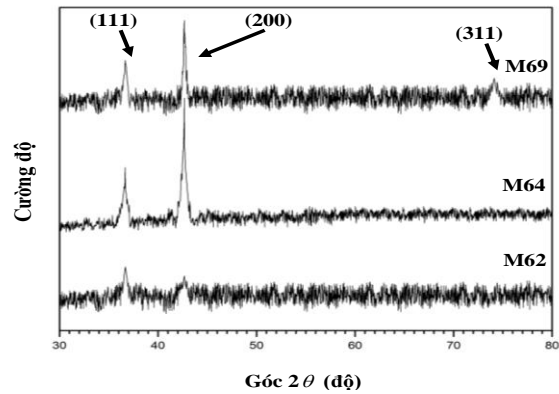
Khảo sát cấu trúc của màng TiN trên đế inox phẳng theo thể hiệu dịch

Để khảo sát ảnh hưởng của thể hiệu dịch lên cấu trúc của màng chúng tôi tiến hành chế tạo các màng mỏng TiN theo các điều kiện như Bảng 2 và tiến hành khảo sát cấu trúc của màng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

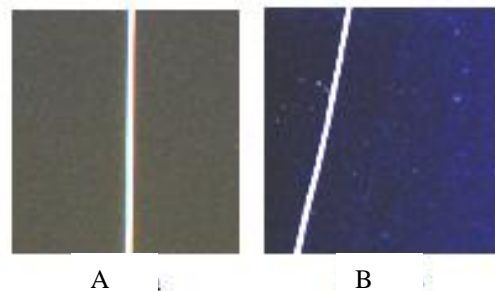
Bảng 2. Điều kiện chế tạo màng TiN trên đế inox phẳng theo thể hiệu dịch

| Mẫu | Công suất phun xạ (W) | N ₂ /(Ar + N ₂) (%) | Áp suất (x10 ⁻³ torr) | Khoảng cách bia đế (cm) | Thể hiệu dịch (V) |
|------|-----------------------|--|----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| M 62 | 160 | 20 | 3 | 10 | 0 |
| M 64 | 160 | 20 | 3 | 10 | -50 |
| M 69 | 160 | 20 | 3 | 10 | -100 |

Quan sát phổ nhiễu xạ tia X của màng TiN ở Hình 7 chúng tôi nhận thấy, Màng TiN khi $V_{hd} = 0V$ (mẫu M62) có cấu trúc tinh thể không tốt, mặc dù tinh thể màng có sự định hướng theo mặt TiN-(111) và TiN-(200) nhưng không đáng kể. Điều này là do khi không áp thế hiệu dịch vào đế, xung lượng của ion N_2^+ truyền cho nguyên tử Ti trên bề mặt để không đủ lớn để tạo được hợp thức TiN tốt. Khi $V_{hd} = -50 V$ (mẫu M64) màng TiN có cấu trúc tinh thể tốt. Tinh thể màng phát triển ưu tiên theo hướng mặt TiN-(200). Màng TiN khi $V_{hd} = -100 V$ (mẫu M69), ngoài định hướng theo các mặt TiN-(111) và TiN-(200) thì màng TiN còn định hướng tinh thể phát triển theo mặt TiN-(311). Lúc này năng lượng của dòng ion đến để vượt quá giá trị ngưỡng cho phép, màng bị bắn phá bởi các ion năng lượng cao nên bề mặt màng xuất hiện các sai hỏng, không bằng phẳng và bị bong tróc sau khi phún xạ. Do đó mẫu M69 có cấu trúc tinh thể không tốt bằng mẫu M64. Như vậy trong công trình này, thế hiệu dịch tối ưu được chọn là $V_{hd} = -50 V$. Với giá trị này, màng TiN được tổng hợp có cấu trúc tinh thể tốt.



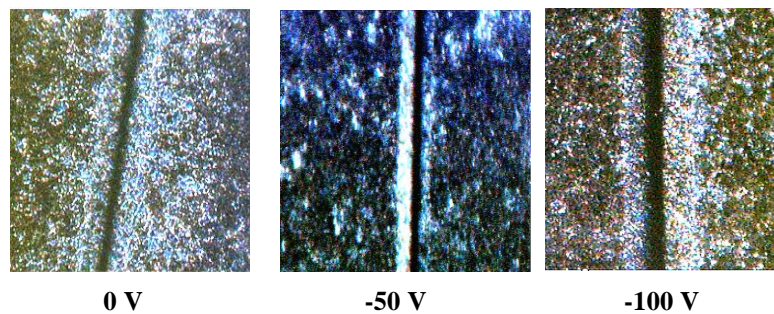
Hình 7. Phổ nhiễu xạ của tia X của màng TiN theo thế hiệu dịch.



Hình 8. Ảnh vết rạch trên đế thủy tinh (A) và đế PET (B)

Độ bám dính của màng được khảo sát bằng phương pháp rạch, trong điều kiện màng được phủ trên đế thủy tinh, đế PET ở nhiệt độ phòng và màng phủ trên đế inox phẳng và mũi khoan thép với thế hiệu dịch là 0 V, -50 V, -100 V. Sau đó quan sát vết rạch qua kính hiển vi SM với độ phóng đại 400 lần.

Từ Hình 8 nhận thấy vết rạch cả trên đế thủy tinh và đế PET rất sắc nét, đều, không bong tróc thành từng lớp ở hai bên, điều này cho thấy màng TiN được phủ trên đế thủy tinh và đế PET đều có độ bám dính tốt.



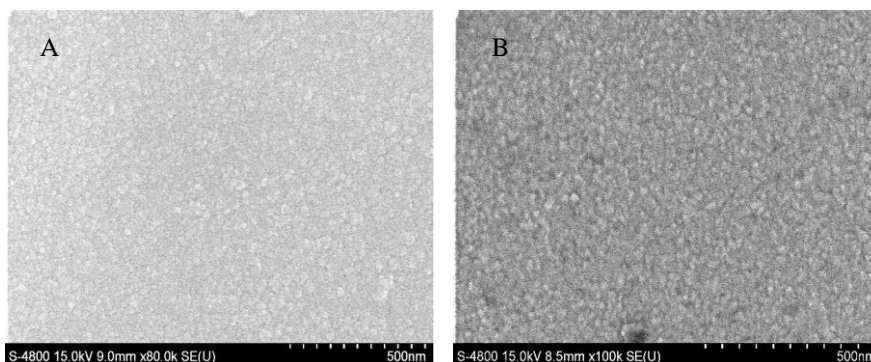
Hình 9. Độ bám dính của màng TiN trên đế inox phẳng theo thế hiệu dịch.

Hình 9 cho thấy, vết rạch trên màng phủ không có thể hiệu dịch có hình răng cưa, không đều, hai bờ vết rạch hiện tượng bong tróc, trong khi vết rạch trên màng phủ với thể hiệu dịch là -50 V và -100 V lại rất sắc nét, hai bên bờ vết rạch thẳng và đều. Điều này chứng tỏ độ bám dính giữa màng và đế tốt hơn khi có thể hiệu dịch áp trên đế trong suốt quá trình phủ. Điều này được giải thích rằng khi phủ màng có thể hiệu dịch, đế bị bắn phá bởi các ion năng lượng cao, chúng làm phún xạ hết các tạp chất hiện diện trên bề mặt đế. Điều này giúp cho các ion nguyên tử phún xạ có thể đâm sâu vào bề mặt đế làm cho mầm được

tạo thành có năng lượng liên kết với đế cao, do đó làm tăng độ bám dính giữa màng và đế. Tuy nhiên do thể hiệu dịch áp trên đế quá cao ($V_{hd} = -100$ V) làm cho năng lượng của dòng ion đến để vượt quá giá trị ngưỡng cho phép, lúc này màng bị bắn phá bởi các ion năng lượng cao nên bề mặt màng xuất hiện các sai hỏng. Vì thế độ bám dính giữa màng và đế của màng phủ với $V_{hd} = -100$ V kém hơn màng phủ với $V_{hd} = -50$ V. Tóm lại màng TiN được phủ trên đế thủy tinh, đế PET và đế inox phẳng với $V_{hd} = -50$ V độ bám dính tốt với đế.

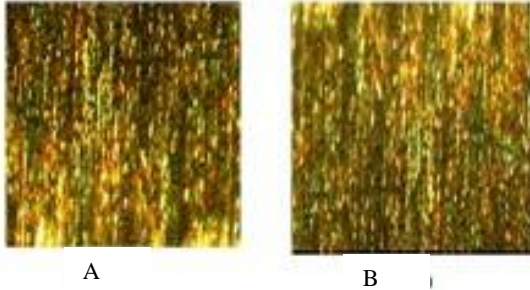
Bảng 3. Thành phần và điều kiện thí nghiệm của hai môi trường giả ăn mòn.

| Môi trường | Thành phần | Điều kiện thí nghiệm | |
|------------|--|----------------------|---------------|
| | | Thời gian (h) | Nhiệt độ (°C) |
| Acetat | Acid acetic (CH_3COOH) : 25 % Tinh thể natri acetate (CH_3COONa) : 50 % Nước : 25 % | 24 | 20 ± 2 |
| Mồ hôi | NaCl : 20 g/l Acid acetic (CH_3COOH) : 2,5 g/l Acid lactic ($CH_3COOH.COOH$) : 15 g/l Amoniclorur : 17,5 g/l Ure ($CO(NH_2)_2$) : 5 g/l NaOH pH = 4,7 | 24 | 40 ± 2 |



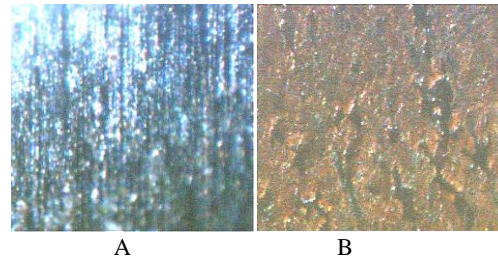
Hình 10. Ảnh SEM bề mặt màng TiN phủ trên đế thủy tinh (A) và đế inox AISI 304 phẳng (B) sau khi ngâm trong hai môi trường giả ăn mòn

Từ kết quả SEM (Hình 10) chúng tôi thấy bề mặt các mẫu sau khi ngâm không có điểm ăn mòn, không bong tróc thành từng lớp. Do đó màng TiN phủ trên đế thủy tinh và đế inox AISI 304 phẳng trơn trong hai môi trường giả ăn mòn.



Hình 11. Ảnh bề mặt màng TiN phủ trên mũi khoan thép trước (A) và sau (B) khi ngâm trong hai môi trường giả ăn mòn.

Khi ngâm mũi khoan thép trong hai dung dịch giả ăn mòn, lớp màng TiN vẫn bền màu, không bong tróc như Hình 11B. Trong khi đó, phần chân mũi khoan không được phủ TiN thì lại đen sạm và bong tróc thành từng mảng như Hình 12B. Như vậy rõ ràng màng TiN phủ trên mũi khoan cũng trơn trong hai môi trường giả ăn mòn. Căn cứ theo tiêu chuẩn đánh giá về tính chất bảo vệ của lớp phủ thì màng TiN phủ trên một số đế khác nhau trong công trình này có độ bền chống ăn mòn rất tốt hay có độ bền hoá học cao.



Hình 12. Ảnh mũi khoan thép không phủ màng TiN trước (A) và sau (B) khi ngâm trong hai môi trường giả ăn mòn.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công màng TiN trên một số đế khác nhau như: đế thủy tinh, đế PET, đế inox AISI 304 phẳng, và mũi khoan thép. Các màng đều có cấu trúc tinh thể rất tốt, có độ bám dính tốt với đế, chống được các tác nhân hóa học, và có màu sắc tươi sáng giống màu của kim loại vàng. Do đặc điểm của đế PET là không chịu được nhiệt độ cao trong quá trình phun xạ màng, nên chúng tôi đã nghiên cứu được các thông số chế tạo màng tối ưu ở nhiệt độ phòng (không gia nhiệt đế), màng vẫn có những tính chất lý hóa tốt và màu sắc đẹp. Chúng tôi cũng đã nghiên cứu thành công việc phủ màng TiN trên đế inox AISI 304 phẳng và mũi khoan bằng phương pháp áp thế hiệu dịch ở nhiệt độ phòng. Việc nghiên cứu này mở ra nhiều triển vọng cho các ứng dụng của màng TiN trong tương lai.

Fabrication of titanium nitride thin films by DC magnetron sputtering on different types of substrates for coating applications

- **Võ Trần Tuyết Thương**
College of Electrical Engineering and Agriculture Southern
- **Đào Anh Tuấn**
- **Cù Thị Thu Hằng**
- **Lê Vũ Tuấn Hùng**
University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Titanium nitride thin films (TiN) are fabricated by DC magnetron sputtering on different types of substrates such as glass substrates, PET substrates, substrate alloy (AISI 304) and drill steel. In this work we study the effect of distance target - substrate, sputtering time and negative voltage to the crystal structure, mechanical properties and optical films. The properties of thin films were studied by X-ray diffraction method Stylus, UV – Vis method and

scanning electron microscopy. Results showed that the distance target - substrate, sputtering time and negative voltage affects the crystalline structure, mechanical properties and optical films. TiN films have been synthesized highly crystalline structure, crystal structure of thin films oriented along the the surface lattice (111), (200) and (311). Besides TiN thin films also have high reflectance in the visible and infrared range, good adhesion, high chemical durability.

Key words: sputtering magnetron dc, titanium nitride, negative voltage, reflectance

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. Zega, M. Kornmann and J. Amiguet, Hard decreative TiN coatings by ion plating, *Thin Soild Films*, 45, 577 – 582 (1977).
- [2]. W.J. Chou, C.H. Sun, G.P. Yu, J.H. Huang, Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(100) using design of experimental method. *Materials Chemistry and Physics*, 82, 228-236 (2003).
- [3]. C.S. Shin, S. Rudenja, D. Gall, N. Hellgren, T.Y. Lee, I. Petrov, J. E. Greene, Growth, surface morphology, and electrical resistivity of fully strained substoichiometric epitaxial TiN_x layers on Mgo.001, *Journal of Applied Physics*, 95, 356 – 362 (2006).
- [4]. D. Munteanu, F. Vaz, The influence of nitrogen content on the properties of TiN_x thin films, *Journal of optoelectronics and Advanced Material*, 8, 720 – 725 (2006).
- [5]. F. Vaz, J. Ferrira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros - Mesndez, J.A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk, Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films, *Surface & Coatings Technology*, 191, 317 – 323 (2005).
- [6]. Gao Zhao, Tianbo Zhang, Tao Zhang, Jianxun Wang, Gaorong Han, Electrical and

- optical properties of titanium nitride coatings prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition, *Journal of Non - Crystalline Solids*, 354, 1272 – 1275 (2008).
- [7]. G. Gómez, A.A.C. Recco, N.B. Lima, L.G. Martinez, A.P.Tschiptschin, R.M Rouza, Residual stresses in titanium nitride thin films obtained with step variation of substrate bias voltage during deposition, *Surface and Coatings Technology*, 204, 3228 – 3233 (2010).
- [8]. H.Q. Loul, N. AX, R.E. Somekh, I.M. Hutching, Effect of deposition conditions on the characteristics of reactively sputtered titanium nitride films, *Surface and Coatings Technology*, 90, 123 – 127 (1997).
- [9]. Hong Tak Kim, Jun Young Park and Chinho Park, Effects of nitrogen flow rate on titanium nitride films deposition by DC facing target sputtering method, *Korean J. Chem Eng*, 29, 676 – 679 (2012).
- [10]. J. E. Sundgren, Structure and properties of TiN coatings, *Thin solid Film*, 128, 21 – 44 (1985).
- [11]. N. Kalfagiannis, S. Logothetidis, Color dependency on optical and electronic properties of TiN_x thin films, *Rev.Adv.Mater.Sci*, 5, 167 – 172 (2007).
- [12]. L.J. Meng, M. P. dos Santos, Characterization of titanium nitride films prepared by DC reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures, *Surface and Coatings Technolog*, 90, 64 – 70 (1997).
- [13]. Lucel Sirghi, Gheorghe Popa, Yoshinori Hatanaka, Heating of polymer substrate by discharge plasma in radiofrequency magnetron sputtering deposition, *Thin Solid Films*, 515, 1334 – 1339 (2006) .
- [14]. M.A. Angadi, K. Nallaamshetty, Heat mirrors using $CeO_2/Cu/CeO_2$ multilayer film, *Journal of Material Science Letters*, 8, 391 – 394 (1989).
- [15]. M. Kawamura, Y. Abe, H. Yanagisawa, Characterization of TiN films prepared by a conventional magnetron sputting system: influence of nitrogen flow percentage and electrical properties, *Thin Solid Films*, 287, 115 – 119 (1996).
- [16]. P. R. LeClair, Titanium nitride thin films by the electron shower process, Thesis (B.S.)-- Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Materials Science and Engineering, 54 – 56 (1998).
- [17]. S. Akamaru, H. Yuji, Akira taguchi and A.Takayuki, Surface coating on aluminum flakes with titanium nitride layer by barrel - sputtering techniques, *Journal Materoal Transactions*, 49, 1638 – 1643 (2008).
- [18]. S.Y. Chun, Bias voltage effect on the properties of TiN film by reactive magnetron sputtering, *Journal of the Korian Physical Soriety*, 56, 1134 – 1139 (2010).
- [19]. Witold Posadowski band Lubomila-Sti Pniewska Zbigniew Ziolkowski, Properties of TiN films reactively sputtered in an argon nitrogen atmosphere, *The Solid Films*, 62, 347 – 351 (1979).
- [20]. W.J. Chou, G.P. Yu, J.H. Huang, Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless stell substrates, *Surface and Coatings Technology*, 149, 7 – 13 (2002).
- [21]. Y.F. Lan, W.C. Peng, Y.H. Lo, J.L. He, Indium tin oxide film deposited by thermionic enhanced magnetron sputtering on unheated polyethylene terephthalate polymer substrate, *Journal Materials Research Bulletin*, 44, 1760 – 1764 (2009).
- [22]. Y.P. Tsai, Effect of bias and nitrogen partial pressure on the microstructure and mechanical properties of TiN film grow on stainless by HCD ion plating, *Master Thesis* (1998).