

SiC/C 경사기능재료 증착층의 변화

김유탉 · 정순득* · 이성철* · 박진호**

경기대학교 재료공학과

*한양대학교 화학공학과

**영남대학교 화학공학 및 공업화학부

Variation of SiC/C FGM Layers

Yootaek Kim, Soon-Deuk Jung*, Sung-Chul Yi* and Chinho Park**

Department of Materials Science & Engineering, Kyonggi Univ., Suwon 442-760

*Department of Chemical Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791

**School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam Univ., Kyongsan 712-749

(1997년 8월 7일 받음, 1998년 3월 24일 최종수정본 받음)

초 록 SiCl₄/C₃H₈/H₂와 CH₃SiCl₃/C₃H₈/H₂, CH₃SiCl₃/CH₄/H₂계를 사용하여 흑연기판 위에 SiC와 SiC/C FGM을 CVD법에 의해 코팅하였다. SiCl₄/C₃H₈/H₂계에서 SiC 증착 시 바람직한 수소의 비는 10~30 사이였고 결정 배향성은 입력가스의 탄소비에 따라 여러 번의 대 반전이 일어났다. 성장조건을 {111} 배향성을 갖도록 조절하는 것이 FGM 층간 접착상태를 증진시킬 수 있는 방법으로 판단되었다. CH₃SiCl₃/C₃H₈/H₂계에서는 SiC와 C의 비율을 조절하기가 SiCl₄/C₃H₈/H₂계를 사용했을 때 보다 용이하였고, FGM 단면 관찰에서 층간의 뚜렷한 경계를 발견할 수 없을 정도로 우수한 층간 접착상태를 보였다.

Abstract SiC and SiC/C were deposited on graphite substrates by CVD using SiCl₄/C₃H₈/H₂, CH₃SiCl₃/C₃H₈/H₂ and CH₃SiCl₃/CH₄/H₂ systems. Hydrogen ratio(H₂/[C+Si]), 10~30, was suitable for the SiC deposition and the preferred orientation of deposition was crossover depending on input C source concentration. Adhesion between layers in FGM became stronger when the deposition condition was controlled to be {111} preferred orientation. SiC/C ratio variations were more easily controlled in CH₃SiCl₃/C₃H₈/H₂ system than in SiCl₄/C₃H₈/H₂ system. There was no definite interface between layers in FGM.

1. 서 론

SiC는 고온안정성, 높은 경도, 넓은 에너지 gap, 화학적 작용에서 강한 저항성을 보이므로 우수한 물리적 전기적, 광학적 재료로 이용되고 고온에서 graphite substrate가 산화되는 것을 막기 위해서 주로 열 교환기나 furnace 내부재료, nozzle 재료물질로 많이 사용되어져 왔고 관심을 모아왔다.^{1~3)} 본 연구에서 SiC코팅물질 합성하기 위해 Si 원료기체는 CH₃SiCl₃(MethylTrichloroSilane)와 SiCl₄(TetrachloroSilane)을 이용하였고 C 원료기체로는 C₃H₈와 CH₄를 carrier gas로는 H₂를 사용하였다. 산소가 없는 분위기에서 고온에서 graphite substrate는 안정한 상태로 남아있기 때문에 SiCl₄, C₃H₈, H₂를 precursor로 사용하는 것이 고온증착에서 적합하므로 SiCl₄를 사용하였고 CH₃SiCl₃는 그 자체에 Si:C의 비율이 1:1이므로 순수한 SiC를 얻기가 수월하므로 사용하였다. CH₃SiCl₃와 C₃H₈, H₂를 이용하여 SiC/C 증착을 하였고 나중에는 CH₃SiCl₃자체에 C가 포함되어 있으므로 carbon source로 CH₄를 이용하여 증착을 하여보았다.^{3~5)}

이러한 두 가지 증착 system에서 Si-rich과 C-rich층을 용이하게 조절할 수 있는 조건을 찾을 수 있었고 SEM,

XRD, EDS, WDS 등의 분석기기로 결과를 확인하였다. 여기서 얻은 결과조건들을 이용하여 graphite substrate에서 100% SiC까지 성분을 연속적으로 변화시켜 SiC/C 물질을 합성하였다. 이러한 증착방법은 일본 등 해외에서는 많이 사용되어지고 있는 기술로써 한 면에서 다른 면으로 증착성분을 연속적으로 변화시켜서 합성하므로 경사기능재료(Functionally Graded Materials)라고 부른다. FGM으로 합성되는 재료들은 뛰어난 열장벽효과, 열저항, 열응력을 보이고 있으며 최근에는 전기적, 화학적 기능도 다른 재료들보다 뛰어나다고 보고되고 있다.^{6,7)}

이번 연구의 목적은 고온에서 심한 thermal stress에도 견딜 수 있는 물질을 합성하기 위한 조건들을 찾고 그 조건들을 이용하여 연속적으로 원료물질의 농도의 구성비를 조절하여 SiC/C를 합성하였다. 두 가지 system(SiCl₄/C₃H₈/H₂, CH₃SiCl₃/C₃H₈/H₂)에서의 여러 가지 실험조건을 변화시켜서 C₃H₈의 입력농도변화, 압력변화, 수소입력비 변화, 온도변화에 따른 morphology, 우선성장 결정방향, 성장속도와 이러한 조건에서 얻은 실험 data를 바탕으로 각각의 경우에 FGM 실험을 병행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 SiC 화학증착용 흑연기판으로 SiC와 열 팽창계수가 비슷한 Union Carbide사의 ATJ Graphite 기판을 사용하였다. 기판은 low speed cutter를 사용하여 10mm×2mm 크기로 절단한 다음 SiC paper로 polishing 후 초음파 세척기에서 에탄올로 세척하고 oven에서 건조하였다. SiC 증착에 사용되는 여러 가지 원료중 부식으로 인한 실험 장애요소는 있지만 증착온도가 낮고 효율이 좋기 때문에 SiCl₄(Fluka Chem. 순도 99%)과 CH₃SiCl₃(Fluka Chem. 순도 98%)를 선택하였다. 운반가스(carrier gas)로는 순도 99.999%인 수소를 선택하고 purging gas로는 Ar과 He를 택하였다.

반응관은 수평식관식 hot wall tube을 선택하였으며 원료물질로는 SiCl₄와 MTS를 carrier gas는 순도 99.999%의 H₂를, purging gas는 Ar를 선택하였다. 원료액체(SiCl₄ 또는 CH₃SiCl₃)를 bubbler에 넣고 carrier gas를 통과시켰을 때 기화되는 액체의 포화증기압으로부터 혼합기체의 조성을 계산하였는데 아래의 식은 Schaus^{8,9)} 등에 의해 다음과 같이 나타내어진다.

$$F_r = \frac{F_d P_r}{(P_0 - P_r)} \tag{1}$$

(1) 식에서 F_r은 반응물의 유량, F_c는 carrier gas의 유량, P₀는 총압력, P_r은 반응물의 포화증기압이다. 본 실험에서 사용한 CVD장치와 반응기 내부의 개략도는 그림 1과 그림 2에 나타내었는데 본 장치는 FGM 합성에 알맞게 여러 가지 계(system)의 변환이 쉽도록 설계하였다.

실험순서는 다음과 같이 진행하였다. 시편을 반응관에 장입한후 충분히 배기하고 난 후 반응관을 Ar으로 20분간 purging하였다. 가열은 Ar gas를 천천히 흘려주면서 행하였고 증착온도에 도달하면 시편표면에 남아 있는 hydrocarbon계 불순물을 제거하기 위해서 수소기체를 수분간 흘려주었다. 반응관 온도가 1300℃가 되면 반응관으로 유입되는 valve를 잠그고 SiCl₄를 bubbling시킨 후 유량이 안정되면 C₃H₈(또는 CH₄) valve를 열고 SiCl₄(또는 CH₃SiCl₃) 기체를 반응관으로 흘려보내 1시간 가량 증착을 시

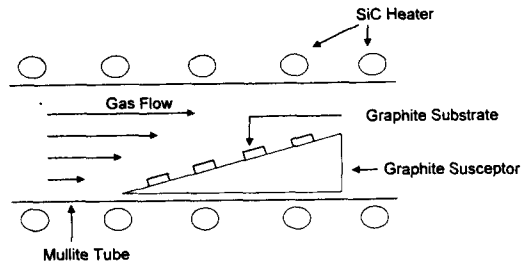


Fig. 2. Crosssectional view of the reactor

킨다. 이때 Carrier gas는 수소를 사용한다. 증착이 끝나면 Ar gas(또는 He)로 purging하면서 상온, 상압에 도달하면 시편을 꺼낸다.

증착층의 성분 분석 및 상 분석을 위해서는 XRD(X-ray Diffractometer), EDS(Energy Dispersive Spectrometer), WDS(Wavelength Dispersive Spectrometer)를 사용하였고 증착층의 두께 및 미세구조관찰을 위해서는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 표면 및 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SiCl₄/C₃H₈/H₂ system

증착온도, 압력, SiCl₄, carrier gas, 분위기 gas의 유량을 일정하게 유지시키면서 C₃H₈의 유량을 변화시켰을 때는 이미 보고된 바와 같이 증착층의 탄소함유량이 높아짐을 확인할 수 있었고,^{10,11)} C₃H₈:SiCl₄=1:10 보다 큰 비율로 C₃H₈를 투입한 경우에는 graphite만이 증착되었다. 수소비(H₂/[C₃H₈+Si]) 20부터 100까지의 조건에서 C₃H₈ 유량 변화에 따른 증착층의 morphology를 관찰한 결과 수소비가 높아질수록 grain boundary의 경계가 뚜렷하지 않고 결정립의 facet도 생성되지 않았다. 한편 탄소비의 변화에 따라서도 증착층의 morphology가 다양하게 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 기존의 연구결과에서는 수소비가 5 이하로 줄어들면 증착이 거의 일어나지 않는다고 보고하고 있다.^{10,11)} 하지만 너무 높은 수소비 역시 원료가스의 농도를 낮추기 때문에 결정성장이 잘 되지 않아 증착속도도 낮고 결정배향성도 가지지 못해 뚜렷한 grain boundary를 형성하지 못하는 것으로 판단된다. 따라서 SiC 증착시 바람직한 수소비의 비는 10~30 사이라고 여겨진다.

수소비는 20, 온도는 1300℃에 고정시킨 상태에서 C₃H₈의 양을 변화시켰을 때 그림 3에서 보듯이 C/[C+Si]의 비율이 0.1에서 SiC가 {220}방향으로 우선 성장되는 것을 XRD시험결과로부터 얻을 수 있었다. 이는 이미 보고된 C/[C+Si]의 비가 0.3과 0.6부근에서 결정배향성의 대 반전이 일어난다는 보고에서 언급되지 않은 영역에서도 {111}로부터 {220}의 반전이 일어남을 확인하였다. 이는 대부분의 입력가스 mole비 영역에서는 표면에너지가 낮은 {111}면의 증착이 열역학적으로 안정하나 일정영역의 입력가스 mole비에서는 C Source의 과다유입이 치밀한 {111}면의 성장을 방해하여 {111}면 대신 표면에너지가 높은 {220}

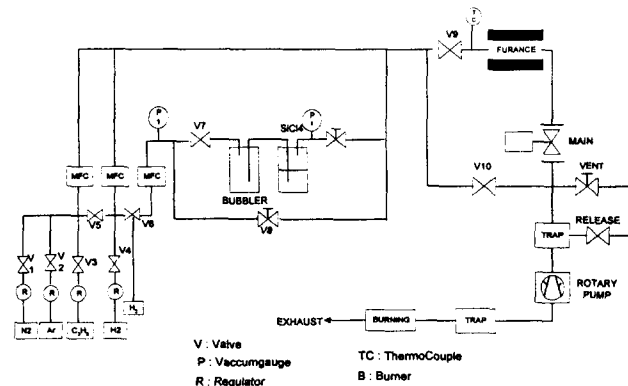


Fig. 1. Schematic diagram of CVD Apparatus

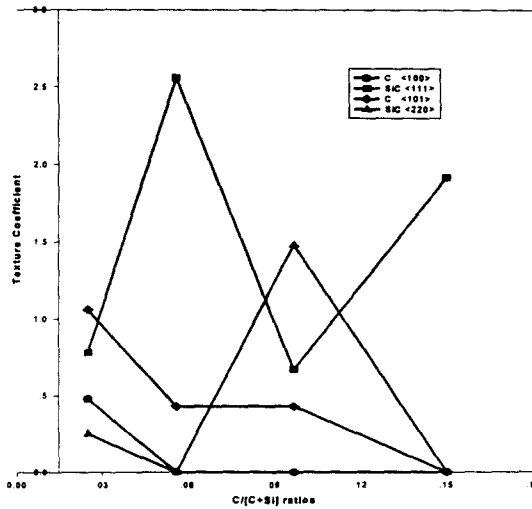


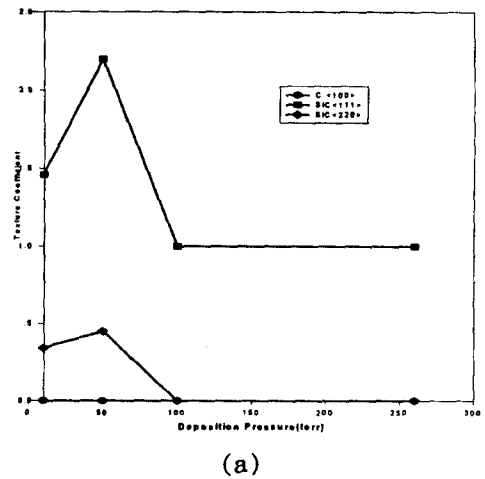
Fig. 3. Effect of C/[C+Si] ratio on texture coefficient at 50 torr, 1300 °C

면으로 자라는 것으로 추정되며 이러한 현상이 C source의 비율을 점차 높임에 따라 주기적으로 나타나는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 증착 중 순수한 SiC형상만이 아니라 Si₂C, SiC₂ 등의 생성도 가능하다는 보고를 참고할 때 이러한 중간 생성물의 형성이 입력가스의 몰 비에 따라 달라지고, 중간생성물의 존재여부에 따라 증착층의 우선 성장 방향이 바뀔 수 있는 가능성이 있다고 여겨진다.¹⁹⁾

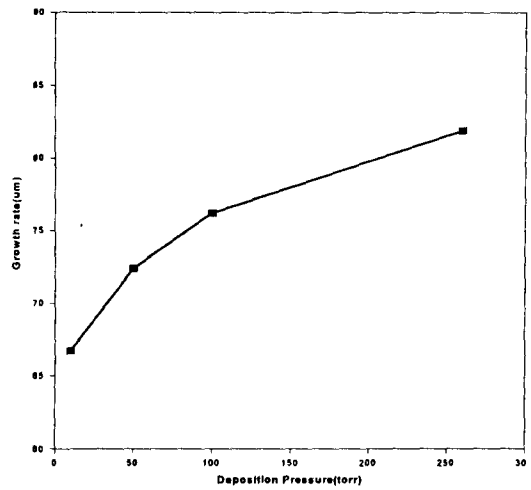
열역학적 전산모사에 의한 CVD 상태를 그려본 결과 상압 이하에서 압력변화에 따른 상의 변화는 매우 미미하며 거의 무시할 정도를 예측되었다.¹²⁾ 실험결과도 전산모사의 예측과 잘 일치하였으나 결정배향성과 grain의 크기에서 변화를 나타내었다. 10 torr에서 260 torr까지의 압력 하에 SiC 증착을 한 결과 그림 4a에서 보듯이 증착경향은 대체로 낮은 압력(20, 50 torr)에서 {111} 방향이 주 성장 방향이었으나 {220} 방향으로 성장되는 것도 함께 관찰되었다. 그 이상의 압력에서는 {111} 방향으로만 증착되었다. 그림 4b는 압력변화에 따른 overall growth rate를 나타낸 것으로 증착속도는 압력이 높아질수록 반응가스의 농도가 증가하기 때문에 농도증가에 비례하여 서서히 증가하는 것으로 판단된다.

그림 5는 압력변화에 따른 증착층 표면과 과단면의 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 왼쪽의 표면사진으로부터 압력이 높아질수록 grain의 크기가 증가하는 것을 알 수 있고, 오른쪽의 과단면 사진에서도 증착층의 두께가 조금 두꺼워 지는 것을 알 수 있다. 코팅층의 열적 성질을 증가시키기 위해서는 열충격 또는 열피로 환경에서 crack들의 전파를 막아야 하므로 과대 성장한 grain들은 바람직하지 않기 때문에 증착속도만을 고려한 너무 높은 증착압력의 선택은 바람직하지 않다.

위에서 얻은 실험데이터를 바탕으로 SiC와 C의 조성이 불연속적으로 변화하는 5개층으로 구성된 경사기능재료를 증착하였다. 증착결과는 이미 보고된 논문과 유사하나 결정의 facet들이 매우 작고 grain 역시 작게 나타났다.^{10~12)} 과



(a)



(b)

Fig. 4. Effect of deposition pressure on (a) texture coefficient, (b) growth rate

단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 각 증착층 사이의 접착상태는 양호한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 본 연구에서 선택한 실험조건이 SiC {111} 면만이 우선 성장되도록 선택되었기 때문에 SiC와 C의 성장속도가 비슷하여 조성변화에 따른 층간 접착상태가 좋은 것으로 판단된다. 성장조건을 {111} 방향으로 조절하는 것은 층간의 접착상태를 증진시킬 수 있는 새로운 방법으로서 사용될 수 있으며, 기존 연구에서 사용되었던 반연속적인 (semicontinuous) 방식의 원료가스 투입방법보다 효과적인 것으로 판단되나 overall growth rate의 저하라는 문제점은 여전히 남게 된다.

3.2 CH₃SiCl₃/C₃H₈/H₂ system

1300 °C, 10 torr, H₂/[C+Si]=100에서 다른 조건은 일정하게 하고 C₃H₈의 유량을 증가시켰을 때, 그림 6에서와 같이 SiC <220> 방향의 성장은 C/[C+Si]의 비율이 낮은 곳에서 잠시 일어났으나 C/[C+Si]의 비율이 증가함에 따라 감소하였고 0.2 이상에서는 {111} 방향으로만 성장하였다. 이는 3.1의 SiCl₄/C₃H₈/H₂ system에서 보였던

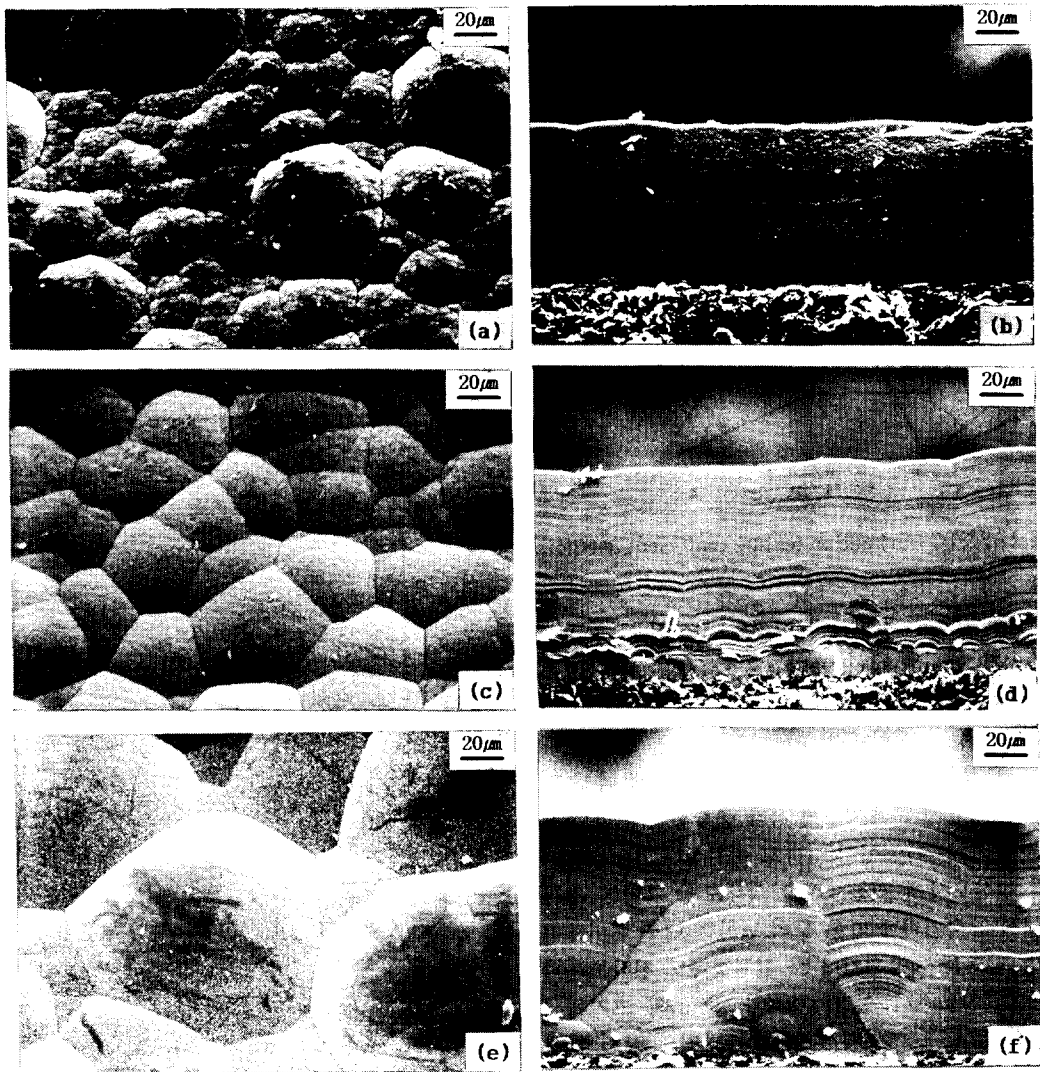


Fig. 5. Pressure effect on grain size (a),(b) : 10torr, (c),(d) : 50torr, (e),(f) : 100torr (a),(c),(e) are surface and (b),(d),(f) are fracture SEM micrographs

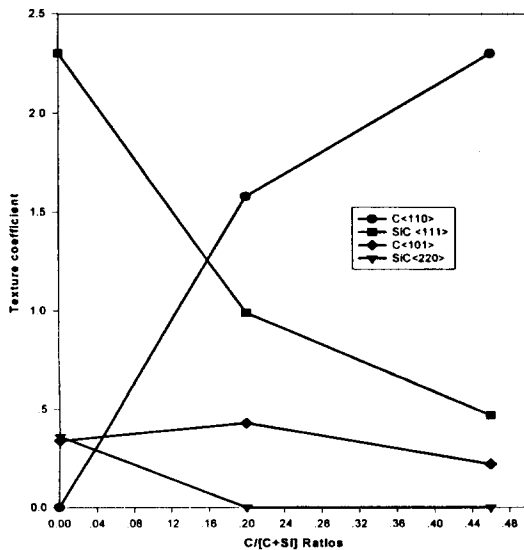


Fig. 6. Effect of C/[C+Si] ratios on texture coefficient at 10torr, 1300°C

{220} 방향의 성장이 증가했다 감소하는 현상과는 차이를 보였다. 주사전자현미경 관찰결과 이미 발표된 논문에서 볼 수 있는 SiC의 전형적인 표면 및 단면 형상들이 관찰되었고 이 외에도 작은 알갱이들로 구성된 울퉁불퉁한 표면형상도 관찰되었다. WDS 분석결과 C₃H₈의 양이 증가하여도 표면 Si의 at%는 40정도로 변화가 거의 없게 나타났다. 이는 열역학적 예측이나 SiCl₄/C₃H₈/H₂ system에서의 결과와 상충되는 결과이다. CH₃SiCl₃의 유입량이 일정할 때 propane의 유입량이 증착층의 조성변화에 거의 영향을 미치지 않는 이유는 CH₃SiCl₃이 열 분해되어 SiC를 형성하는 과정에서 propane으로부터 공급되는 탄소와 결합하지 않고, CH₃SiCl₃ 자체가 포함하고 있는 탄소와 먼저 결합하기 때문에 propane의 유입량 증가가 SiC의 수율에 직접적인 영향을 끼치지 못하는 것으로 판단되어 진다.

CH₃SiCl₃만을 사용하여 H₂/[C+Si]=10, 50, 100의 조건에서 증착온도를 각각 1200, 1250, 1300°C로 변화시켜 온도변화에 따른 증착층의 변화를 관찰하였다. 먼저 수소비 10에서는 1200°C과 1300°C에서 Si의 과포화 (supersatu-

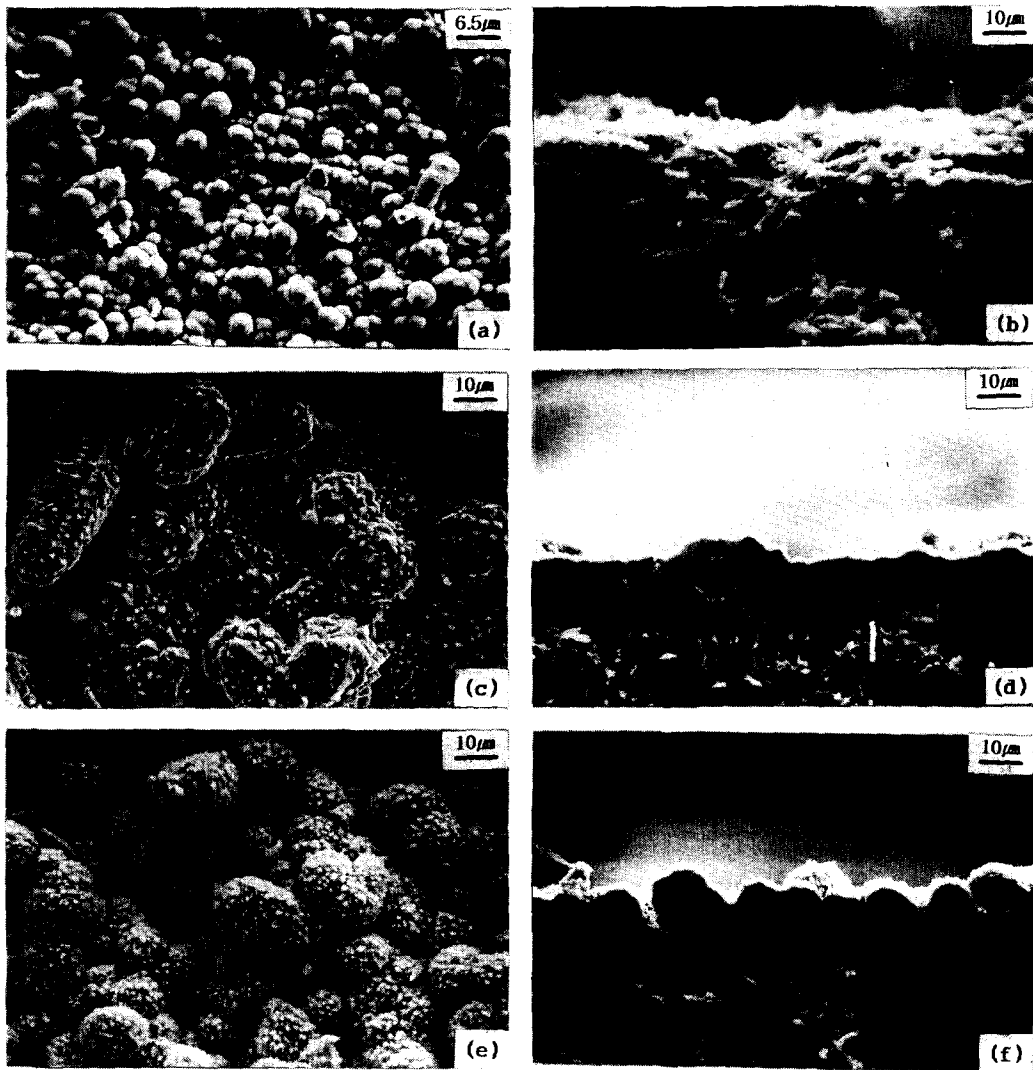


Fig. 7. Temperature effect on surface morphology $H_2/[C+Si]=50$ (a),(b)= 1200°C, (c),(d)= 1250°C, (e),(f)= 1300°C

ration) 현상이 나타나 작은 알갱이와 섬유형태의 비정질 Si이 엉성하게 증착되었고 1250°C에서도 Si의 과포화현상이 나타났으나 Si 알갱이 또는 섬유의 표면에 SiC의 작은 결정립들이 발견되었다. 따라서 수소비 10에서는 만족할만한 SiC코팅 층을 얻을 수 없었다.

수소비 50의 경우 그림 7a에서 보는바와 같이 1200°C에서 10~20 μm 정도크기의 표면이 매우 거친 SiC 결정립들이 많은 기공을 함유한 채 (그림 7b) 증착되었으며, 1250°C에서는 1200°C에서와 비슷한 양상을 띄나 그림 7c와 같이 결정립과 facet의 크기가 커지고 치밀하게 (그림 7d) 증착이 되었다. 한편, 1300°C에서는 다시 과포화현상에 의해 섬유상의 Si가 엉성하게 증착되었다. 따라서 수소비 50의 조건에서는 1250°C에서 바람직한 SiC 코팅층을 얻을 수 있었다.

수소비 100의 경우에는 그림 8a, 8b, 8c, 8d에서 보는바와 같이 1200과 1250°C에서 매우 비슷한 증착층이 형성되었는데 두 온도 모두에서 SiC의 과대성장은 일어나지 않고 매우 미세한 SiC 결정립과 탄소가 복합물질의 형태로 증

착되어 40 μm 정도 두께의 치밀한 코팅층을 형성하고 있었다. 두 온도의 시편 모두에서 SiC와 탄소의 존재는 XRD분석에 의해 확인할 수 있었다. 1300°C에서 증착한 시편의 경우 그림 8e와 8f에서와 같이 전형적인 SiC의 결정립들이 표면관찰에 의해 확인되었으며, 파단면의 사진에서도 부분적으로 columnar하게 성장한 SiC층을 관찰할 수 있었다. XRD분석결과 결정배향성은 {111}이 지배하였으나 {220}방향으로의 성장도 부분적으로 고온에서 나타났다.

수소비 10과 50의 경우 Si의 과포화 현상이 지배적으로 일어난 것은 고온에서는 물질전달에 의한 반응이 주를 이루는데 전체기체 유입량에서의 CH_3SiCl_3 mole 분율이 SiC 결정을 성장시키기 위한 적정비율보다 높았기 때문이라고 사료되며, 수소비 100에서는 전혀 과포화 현상을 발견할 수 없었던 것은 위의 사실을 뒷받침한다. 수소비 100의 경우 1200°C과 1250°C에서 SiC/C 복합체를 형성한 것은 SiC 결정이 완전히 성장하기에는 증착온도가 낮아 미립의 상태로 탄소와 섞여 치밀한 코팅층을 형성하였다고 생각된다.

그림 9는 1300°C, 10torr, 수소비 100에서 원료가스비

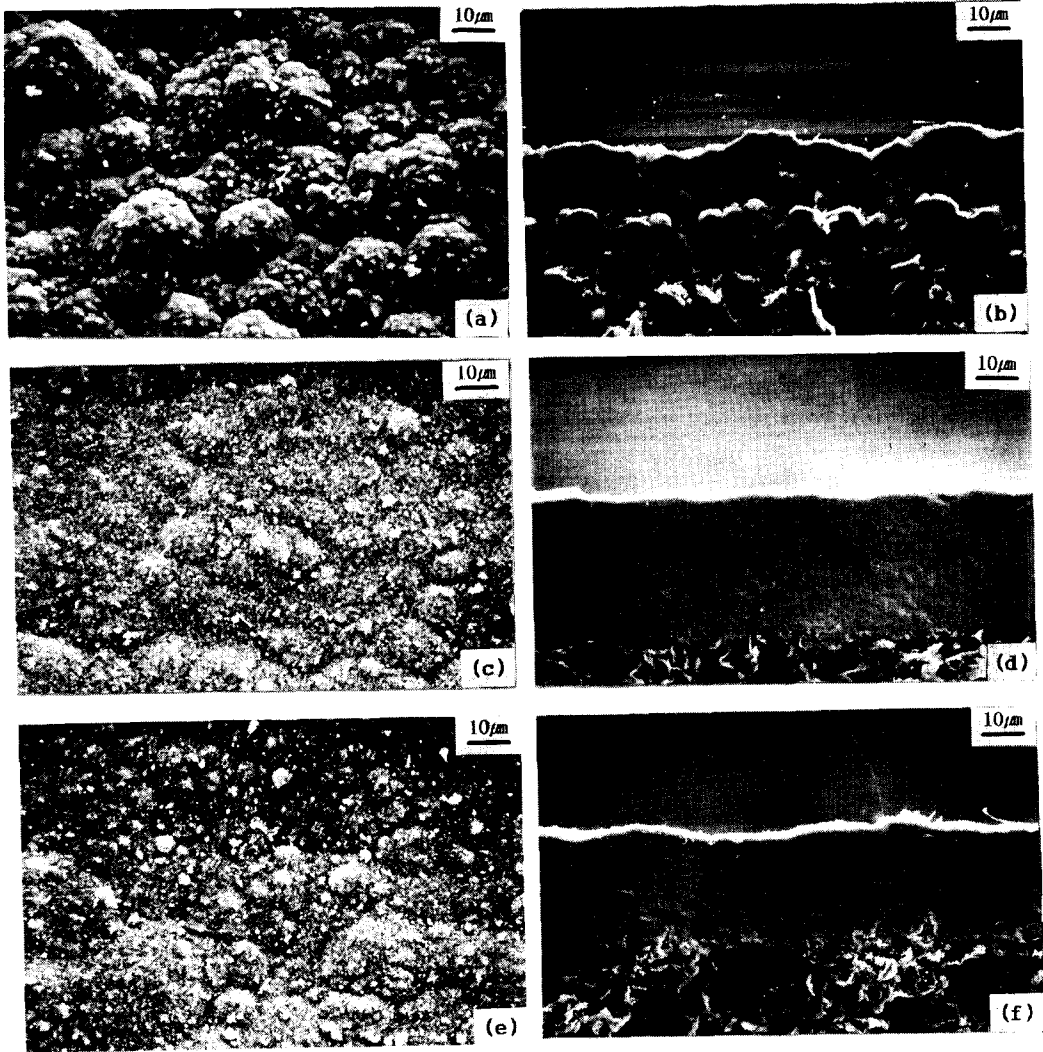


Fig. 8. Temperature effect on surface morphology, $H_2/[C+Si]=100$ (a),(b)= 1200°C, (c),(d)= 1250°C, (e),(f)= 1300°C

(C/[C+Si])가 아래층에서부터 0.75, 0.65, 0.50가 되도록 불연속적으로 변화시켜 증착시킨 3 step SiC/C FGM의 단면 주사전자현미경 사진이다. 그림 9a는 각 층의 증착시간을 60분으로 그림 9b는 위층과 아래층의 증착시간은 60분 가운데층의 증착시간은 30분으로 하였다. 그림 9c는 위층과 아래층은 30분 가운데층은 60분 증착시켰다. 각 층의 증착시간을 변화시킨 이유는 각 조성층의 두께 변화에 따른 열적성질의 변화를 알아보고 증착현상의 변화를 관찰하기 위해서였다. 열 적인 성질을 포함한 FGM의 물성은 현재 측정중이며 본 논문에서 다루지 않고 증착현상만을 설명하기로 한다.

SiCl₄ 사용시 증착조건에 따라 경계면에 틈새가 보일 정도로 뚜렷한 경계면이 존재하였는데 반해 MTS 사용시에는 불연속적인 원료가스의 변화에도 불구하고 그림 9a, 9c, 9e에서 보듯이 층간 계면이 명확히 나타나지 않았다. 증착층의 파단면 morphology는 뚜렷한 경계면이 나타나지 않았기 때문에 차이점을 관찰할 수 없었지만 60분간 동일시간 증착한 경우에만 그림 9a에서 보는 것처럼 흑연기판층과 맨 아래층 사이에 porous한 조직이 나타났다. 이러한 기

공층의 출현이유는 분명치 않으며 앞으로 연구를 통해 밝혀져야 할 것이다. 각 층의 EDS분석결과 위층으로 갈수록 Si의 at%가 증가하는 경향을 보이는 것을 확인하며 이는 연구자의 의도대로 조성이 조절되고 경계층의 adhesion도 우수한 SiC/C FGM이 합성되었음을 입증하고 있다.

4. 결 론

- 1) SiCl₄/C₃H₈/H₂ system에서 C₃H₈의 유량을 변화시킴에 따라서 SiC박막의 우선 성장 방향이 {111}에서 {220}로 변화되었다.
- 2) SiCl₄/C₃H₈/H₂ system에서 압력을 변화시킴에 따라서 grain size 및 growth rate을 변화시킬 수 있었다.
- 3) SiCl₄/C₃H₈/H₂ system에서 경사가능 재료를 합성시켰을 때 각층의 경계가 뚜렷했으며 층간 접촉상태가 양호하였다.
- 4) CH₃SiCl₃/C₃H₈/H₂ system에서 수소비 100에서 우수한 SiC 및 SiC/C FGM층을 얻을 수 있었고 전반적으로 수소비가 감소할수록 Si supersaturation이 일어났다.
- 5) 입력가스의 분율조절에 의해 CH₄/CH₃SiCl₃/H₂ sys-

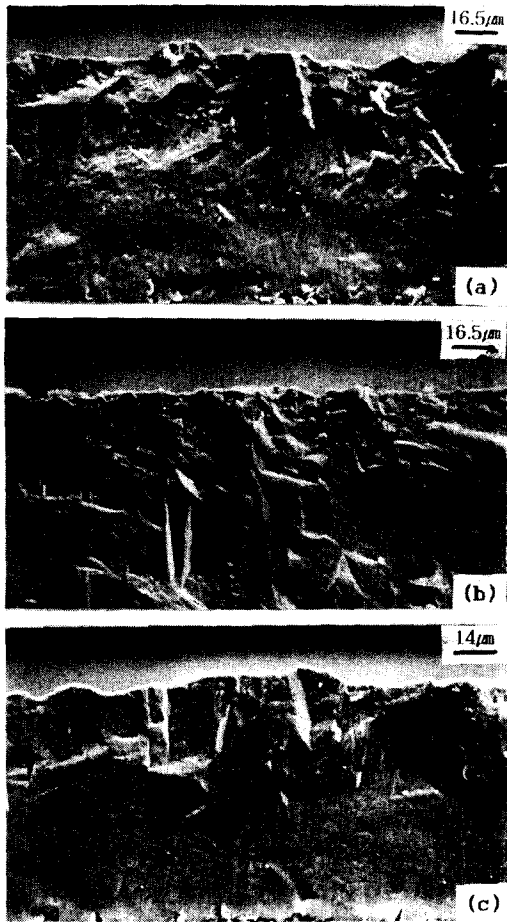


Fig. 9. Crosssectional SEM micrograph of FGM using $CH_3SiCl_3/CH_4/H_2$ system ($H_2/[C+Si]=100$)

- (a) Deposition time for each layer was 60min
- (b) Deposition time for the top layer was 60,30 and 60min
- (c) Deposition time for the top layer was 30,60 and 30min

tem이 $C_3H_8/SiCl_4/H_2$ system보다 증착층의 결정성, 조성, growth rate, 수율 등을 조절하기 용이하였고 위에서 언급한 여러 parameter의 큰 변화가 없는 입력가스분율을 선택하여 증착하였기 때문에 입력가스 분율이 달라짐에 따라 층간 미세구조가 크게 변하지 않아 층간계면 경계가 확실히 발견되지 않는 것으로 사료된다.

6) 경사기능층의 중간층은 미세구조조절이 용이한 $C_3H_8/SiCl_4/H_2$ system으로, 맨 위층인 SiC 층은 순수한 SiC를 얻기 용이한 $CH_4/CH_3SiCl_3/H_2$ system을 사용하여 SiC/C 경사기능층을 증착하는 것이 바람직하다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재)에

의하여 연구되었으며, 일부는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것으로, 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. P. A. Ivanov and V. E. Chelnokov, *Semicond. Sci. Technol.*, 7, 863 (1992)
2. M. Pons, E. Blanquet, et al, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 11, 3727 (1996)
3. T. T. LIN and M. H. HON, *J. Mater. Sci.*, 30, 2675 (1995)
4. M. G. So and J. S. CHUN, *J. Vac. Sci. Technol. A*6 (1988)
5. B. T. CHOI and D. R. KIM, *J. Mater. Sci. Lett.* 10, 860 (1991)
6. Makoto Sasaki and Toshio Hirai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 1002 (1991)
7. P. Czubarow, D.Seyferth, *J. Mater. Sci.* Vol. 32, 2121 (1997)
8. C. F. Schaus, W. J. Schaff and J. R. Shealy, *J. Cryst. Growth*, 77, 360 (1986)
9. Michael L. Hitchman, *Chemical Vapor Deposition Principles and Applications*, Academic Press Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, P33 (1993)
10. 김유택, 최준태, 최종건, 오근호, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 32, 685 (1995)
11. 김유택, 김남훈, 오근호, *J. Kor. Associ. Cryst. Growth*, Vol.4, No.3, 262 (1994)
12. Yootaek Kim, Jun-Tae Choi, Keun Ho Ahn, *Mater. Letters*, 26, 249 (1996)
13. J. Schlichting, *Powder Metall. Int.*, 12, 141 (1980)
14. Y. Bayraktar, D. Liang and H. Jones, *J. Mater. Sci.*, 30, 5939 (1995)
15. G. D. Papasouliotis and S. V. Sotirchos, *Proc. of CVD-XIII*, LA (1996)
16. Jacob Yeheskel, Mordecai and S. Dariel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 229 (1995)
17. Chihiro Kawai and Satoshi Wakamatsu, *J. Mater. Sci.*, 31, 2165 (1996)
18. J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, *Thin Solid Films*, 40, 57 (1977)
19. S. Yajima and T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, 4, 416 (1969)