

사점굽힘시험법을 이용한 이중절연막(Si/SiO₂ || Si₃N₄/Si) SOI 기판쌍의 접합강도 연구

이상현[†] · 송오성

서울시립대학교 재료공학과

Direct Bonded Si/SiO₂ || Si₃N₄/Si SOI Wafer Pairs with Four-point Bending

Sang Hyun Lee[†] and Oh Sung Song

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul

(2002년 5월 4일 받음, 2002년 6월 14일 최종수정본 받음)

Abstract 2000 Å-SiO₂/Si(100) and 560 Å-Si₃N₄/Si(100) wafers, which are 10 cm in diameter, were directly bonded using a rapid thermal annealing method. We fixed the anneal time of 30 second and varied the anneal temperatures from 600 to 1200 °C. The bond strength of bonded wafer pairs at given anneal temperature were evaluated by a razor blade crack opening method and a four-point bonding method, respectively. The results clearly show that the four-point bending method is more suitable for evaluating the small bond strength of 80~430 mJ/m² compared to the razor blade crack opening method, which shows no anneal temperature dependence in small bond strength.

Key words: direct bonding, Si/SiO₂ || Si₃N₄/Si wafer pairs, rapid thermal annealing, four-point bonding method, razor blade crack opening method.

1. 서 론

직접접합법은 1985년과 1986년에 Shimbo¹⁾, Lasky²⁾ 그룹에 의해 각각 독립적으로 발명된 방법으로, 처음에는 기판쌍의 경면을 깨끗이 세척하고 물리적으로 가깝게 하여 반데르발스 결합이나 수소결합으로 가접시킨 후 적절한 열 에너지를 주어 접합강도를 향상시키는 방법이다. 실리콘 기판쌍의 경우 통상 1100 °C 이상의 고온에서 충분한 접합이 진행되는 것으로 알려져 있다.³⁾

세정된 표면 사이의 수소결합이나 반 데르발스 결합을 이용하여 두 기판을 서로 접합시키는 기판직접접합 기술³⁾은 초기의 실리콘간의 접합이 성공적으로 수행된 후, 발전을 거듭하여 오늘날 동종재료는 물론이고 표면 원자배열이 완전히 다른 이종재료의 접합⁴⁾에까지 적용분야가 확대되고 있다. 특히 수소 취성(hydrogen embrittlement) 현상을 이용하여 기판으로부터 얇은 박막을 떼어내는 Smart-cut 방법⁵⁾이 개발된 이후 직접접합법은 그 적용분야가 더욱 확대되고 있는 실정이다.

직접접합법은 동종재료인 Si || Si⁶⁾, SiO₂ || SiO₂⁷⁾ 등의 접합은 성공적으로 가능하다고 보고된 바 있으나 이종재료간의 직접접합 연구는 아직 많이 진행되고 있지 않다.

ONO구조의 적층절연층 구현⁸⁾ MEMS 공정을 사용하여 제작되는 마이크로켄텔레머⁹⁾나 마이크로펌프¹⁰⁾ 등의 기본 재료인 Si/SiO₂ || Si₃N₄/Si 구조의 이중 기판쌍의 제작을

위해 이들 구조의 직접접합 제조가능성에 대한 연구가 필요하다. ONO구조¹¹⁾는 DRAM의 차세대 유전체 박막으로 주목받고 있으나 최근의 MEMS공정을 활용하여 다양한 기능의 소자를 제작하기 위해서는 상대적으로 높은 식각비를 갖는 서로 다른 적층절연박막을 활용한다면 게이트 가공정밀도 향상 및 기판적층에 의한 공정단순화가 기대된다.

기존의 전기로에 의한 batch process에 비해 최근에 개발된 급속가열법(RTP)은 고밀도의 열원을 가진 다수의 할로겐 램프를 실리콘 기판 전면이 고루 가열될 수 있도록 배열하고 통상 30초 정도의 급속가열을 통하여 매우 단 시간 내에 목적하는 열처리를 완료하는 방법이다. 통상의 SOI용 접합을 위한 양산용 기자재는 생산성(throughput)이 우수하고 접합성능이 우수한 급속가열법을 써서 개발되어 이미 직경 8인치의 SOI 기판쌍을 위한 열처리가 제작된 것으로 보고 되고있다.

개발된 직접접합 SOI기판쌍의 접합성능을 확인하기 위해 많은 시험법이 개발되고 사용되고 있으나 각 방법별로 장단점이 있어서 완벽한 정량화는 어려운 상황이다. 통상의 거시적인 접합면의 균일접합정도를 확인하기 위해 접합을 확인하는 것과, 미시적으로 국부적인 부분의 접합강도를 정량화하여 SOI의 접합신뢰성을 확인하는 것이 필요하다.

통상적으로 접합강도를 정량화하기 위한 방법으로는 파괴적인 방법이 쓰이고 있다. 가장 보편적인 파괴적인 방법은 Maszara¹²⁾가 보고한 면도칼삽입법이다. 면도칼삽입법

[†] E-mail: shmaker@sidae.uos.ac.kr

은 면도칼을 기판쌍의 계면부에 밀어넣고 크랙이 전파되는 길이를 IR 카메라로 측정하여 이때의 접합계면에너지를 간접적으로 추정하는 방법이다.

더욱 보편적이고 간단한 방법은 인장시험법이다. 인장시험법은 통상의 시편과는 달리 기판쌍의 상하부 실리콘 표면에 인장력을 홀더에 전달할 수 있고 접착제를 붙여 스트레스-스트레인 관계를 확인하는 방법^{13,14)}이나 많은 이종의 시료를 준비하여야 하고 접착제의 선택이나 상태에 따라 실험 오차가 발생할 가능성이 많은 단점이 있다.

최근에는 변형된 인장시험으로 박막용의 3점굽힘시험¹³⁾이나 비틀림과 전단을 이용한 시험법¹⁵⁾이 개발되고 있으나 매우 얇은 절연막을 가진 SOI 기판쌍의 정량적인 접합강도를 확인하기에는 어려운 점이 많다.

이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구는 두 접점사이에서 균일한 스트레인을 가할 수 있는 사점굽힘시험법¹⁶⁾을 시도하여 보았다. 실험 방법으로 본 연구에서는 급속가열법으로 만들어진 SiO₂-Si₃N₄ 이종절연막층을 가진 실리콘 기판쌍을 급속가열 온도에 따라 처리하여 각 시편의 접합계면에너지를 면도칼시험법과 사점굽힘시험법으로 확인하여 기판쌍의 접합강도를 정확히 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 Si/SiO₂ || Si₃N₄/Si 기판쌍의 실온가접

직경 10 cm의 p-type Si(100) 기판의 전면에 LPCVD 법으로 785 °C에서 Si₂Cl₃와 NH₃ gas를 사용하여 560 Å 두께의 Si₃N₄막을 성장시켰다. 완성된 각 박막의 두께는 엘립소미터(ellipsometer)로 확인하였다. 이 때 Si₂Cl₃ gas flow는 28.9 sccm이었고, NH₃ gas flow는 100 sccm을 유지하여 동일한 공정조건에서 복수의 Si₃N₄ || Si 기판들을 제작하였다. 동일한 실리콘에 열산화막을 형성시키기 위하여 25매의 실리콘 기판을 한꺼번에 장입하고 O₂를 불어넣어 주면서 dry O₂ 방법으로 두께 2000 Å의 열산화막을 실리콘 기판 전면에 성막하였다. 완성된 열산화막의 두께는 엘립소미터로 각 실리콘 기판마다 20 지점을 측정하여 국부적인 두께 뿐 아니라 전 기판의 두께 분포를 확인하였다. 실험의 재현성을 위하여 기판전면의 평균두께의 변화가 5% 이내인 시편을 활용하여 후속 전처리공정을 진행하였다.

완성된 SiO₂/Si 기판은 H₂SO₄ : H₂O₂ = 4 : 1 인 Sulfuric Peroxide Mixture (SPM) 용액과 초순수를 이용하여 세척한 후 스핀건조기로 건조시켜 SiO₂표면이 OH-의 친수성으로 활성화되게 하였다. Si₃N₄/Si 기판도 동일공정을 거치고 세척한 후 10% HF를 사용하여 세척하고 다시 초순수로 2차 세척한 후 스핀건조기로 건조시켜 기판표면의 90%가 H⁺가 남아 소수성을 가지도록 처리하였다.

건조 후 즉시 30분 내에 class 100의 청정실내에서 우선 SiO₂ 실리콘 기판의 거울면을 위로 하여 플랫폼(flat zone)을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 정렬장치를 사용하여 정렬기 왼쪽에 표시된 플랫폼 가이드의 두 포인트에 접촉시킨 후 무리한 힘을 가하지 않은 상태에서 정렬시켰다. 정렬된 SiO₂/Si 거울면과 Si₃N₄/Si 거울면이 서로 마주보게 한 후

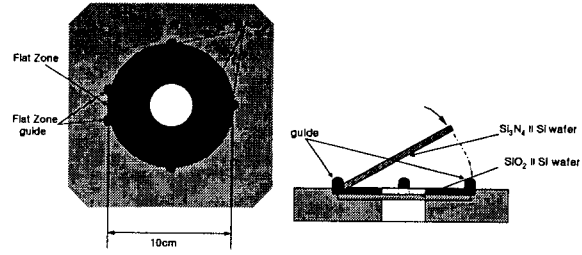


Fig. 1. Schematic illustration of aligner.

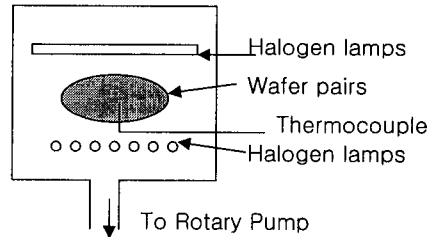


Fig. 2. Schematic illustration of a rapid thermal annealer.

Si₃N₄/Si 기판의 플랫폼을 먼저 가이드에 정렬시키고 나머지 부분은 가이드에 따라 정렬시켰다. 이때 접촉된 기판의 계면은 계면의 수소결합으로 유지되어 기판쌍은 정렬면에서 이탈된 후에도 상온에서 계속 접합상태를 유지하였다. 가접 후의 모든 기판쌍의 가접접합율은 IR 분석기로 확인하였다. 이때 IR 분석기로 내부기포가 없는 가접기판쌍만을 확인하여 후속 열처리공정을 진행하였다.

2.2 급속가열 열처리 공정

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 본 실험에 사용된 급속열처리기는 챔버내부가 골드로 코팅되어 극대화된 반사율로 인해 빠른 열전달이 가능하도록 설계되었고 실리콘기판쌍의 중심부에 열전쌍을 접촉식으로 위치시켜 실시간으로 온도제어가 가능하도록 하였다. 기판쌍은 가열 도중 투명한 석영 지지대에 의해 위치에 고정되고 전체 챔버는 로터리펌프에 의해 열처리 동안 10⁻³ Torr 정도의 진공으로 유지되었다. 실리콘 기판쌍은 상·하부에 서로 직교하면서 위치한 7쌍의 할로젠램프에 의해 목표하는 온도에서 30초씩 열처리를 진행한 후 완전히 냉각된 후 챔버를 열고 접합강도 측정 등의 후속실험을 진행하였다.

2.3 접합강도의 측정

2.3.1 면도칼삽입법

가접상태에서 96% 이상의 접합율을 IR 카메라를 이용하여 확인한 시편은 면도칼삽입법을 사용하여 기계적인 접합강도를 측정하였다. 면도칼삽입법은 하나의 기판쌍 3곳에 면도날을 삽입하여 생성된 균열의 평균적인 길이로서 접합강도를 측정하였다.

두 계면의 에너지는 식 (1)을 이용하여 판단하였다.⁹⁾

$$2\gamma = \frac{3Eh^2d^3}{4c^4} \tag{1}$$

여기서 E는 Si(100)의 영률(Young's modulus)로서

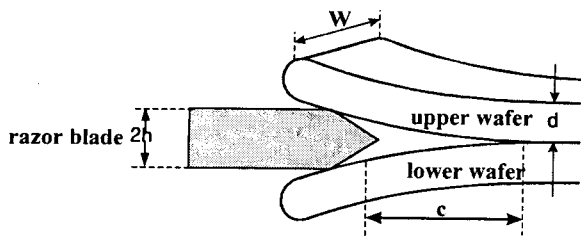


Fig. 3. Double cantilever beam test geometry under constant wedging conditions. The razor blade of thickness 2h causes a crack of length c.

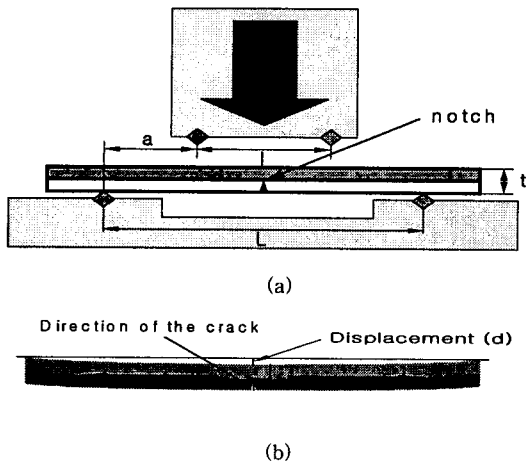


Fig. 4. Schematic illustration of the four-point bending(a) and direction of the crack(b).

$1.66 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, 2h는 면도칼의 두께 0.1 mm, d는 Si (100) 기판의 두께 500 μm 이고, 이때 기판에 성막된 절연막 두께는 전체 기판두께에 비해 매우 얇으므로 고려하지 않았다.

2.3.2 사점굽힘시험법

사점굽힘시험은 탄소를 소결한 지그로 Fig. 4와 같은 장치를 만들었다. 사점굽힘시험법은 기존의 인장시험기의 홀더를 변형하여 4개의 접점에 의해 기판쌍이 2개의 안쪽 접점사이에서 균일한 스트레스를 받도록 하고 기판쌍의 하부 기판에 노치를 위치시켜 이때 노치가 크랙을 가지고 파괴되면서 하부기판쌍의 응력-스트레스곡선에서 파괴까지의 에너지와 각 절연막층의 파괴에너지, 최종적으로 상부실리콘 기판의 파괴에너지를 알 수 있어서 매우 정확한 데이터를 얻는 것이 가능한 장점이 있다. 외측과 내측사이의 접점의 간격은 5 mm 이고 내측과 내측 사이의 접점의 간격은 10 mm이었다. 이때 완성된 기판쌍은 폭 4 mm, 길이 32 mm 가 되도록 다이아몬드 절단기로 준비하였다.

시험편은 하부에 위치한 실리콘 표면에 다이아몬드 펜을 이용하여 길이 방향으로 수직하게 중앙부에 노치를 완성한 후 지그에 넣고 실험하였다. 실험에 쓰인 인장시험기 (UTM-8516)는 압축모드로 실험하였고 하부측 방향에 509.858 kgf의 로드셀이 부착되어 0.5 mm/min의 속도로 힘을 점점 배가 시키면서 이때의 변위 (displacement : d)

를 측정할 수 있도록 하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같은 장치에 의한 각 층의 응력 (stress)은 식 (2)로 주어지고¹⁷⁾, 이때 작용하는 응력에 따라 크랙이 아래에서 위 방향으로 전파된다.

$$\sigma = \frac{3Fa}{bt^2} \tag{2}$$

여기서 a는 접점간격 (5 mm), b는 시편의 폭 (4 mm), t는 기판쌍의 두께 (500 μm)를 각각 나타낸다.

절연막층에 다다른면 계면의 접합강도에 따라 옆으로 전파되며 이때 기판쌍의 변위를 로드셀이 감지 할 수 있도록 하였다. 변위는 아래 식 (3)으로 주어진다.¹⁷⁾

$$d = \frac{2a\epsilon}{t} (L - \frac{4}{3}a) \tag{3}$$

여기서 d는 변위 (displacement), ϵ 는 스트레인, L은 외측사이의 접점간격을 나타낸다. 만능시험기로 얻어지는 F-d 곡선에서 식 (2), (3)을 이용하여 기판쌍에 작용하는 σ , ϵ 를 구하면 각 실리콘층의 파괴에 이르는 에너지를 환산할 수 있다.

한편 통상의 경우 하부실리콘 기판이 파괴된 후 다음 상부실리콘이 파괴되기까지 변위 (d)만 증가하고 같은 힘 (F)으로 유지되는 평평한 구간이 나타난다. 이 구간의 F·d의 곱으로 표현되는 일 (work)이 기판쌍의 계면접합을 파괴하면서 흡수되는 일이라고 판단하고 실험 후 확인된 파단면적으로 나누어주어 이를 접합계면 에너지 (mJ/m^2)로 상정한다. 이와 같은 방법으로 열처리 온도별로 접합계면에너지를 확인할 수 있다.

3. 결과 및 토의

Fig. 5에 급속열처리 온도 600 $^{\circ}\text{C}$ 와 1200 $^{\circ}\text{C}$ 로 했을 때 측정된 F-d 곡선과 수직 파단면 사진을 나타내었다. Fig. 5(a)의 I 영역은 (b)의 그림과 같이 노치가 있는 실리콘 부분이 파괴되면서 나타나고, 변위가 증가되면서 II 영역과 같이 계면방향으로 에너지가 흡수되면서 파괴가 일어난다. 최종적으로 III 영역의 실리콘 파괴가 일어나면서 실험이 종료된다. 따라서 Fig. 5 (a)와 (c)를 분석하면 각 실리콘 층의 파괴강도 (I, III영역) 정보와 II 영역의 Si/SiO₂ || Si₃N₄/Si 계면파괴시의 힘 (load)과 변위 (displacement)의 곱으로부터 SiO₂-Si₃N₄ 계면의 접합계면에너지의 정보를 동시에 구할 수 있다. 일을 단위면적으로 나누어 나타나는 단위면적당의 에너지가 결국 파괴에 필요한 접합계면에너지이므로 Fig. 5 (b)와 (d)의 II 면적으로부터 파단면을 측정하여 mJ/m^2 의 단위로 주어지는 접합계면에너지 산출이 가능하였다. Fig. 5에 의한 데이터로부터 구한 영역(II)의 접합계면에너지는 600 $^{\circ}\text{C}$ 와 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 80과 135 mJ/m^2 이었다. 마찬가지로 방법으로 다른 온도에서의 접합계면에너지의 측정이 가능하였다.

Fig. 6에 상기 기술한 방법으로 사점굽힘시험법으로 각 급속가열 온도에서 구한 계면에너지와 면도칼삽입법으로

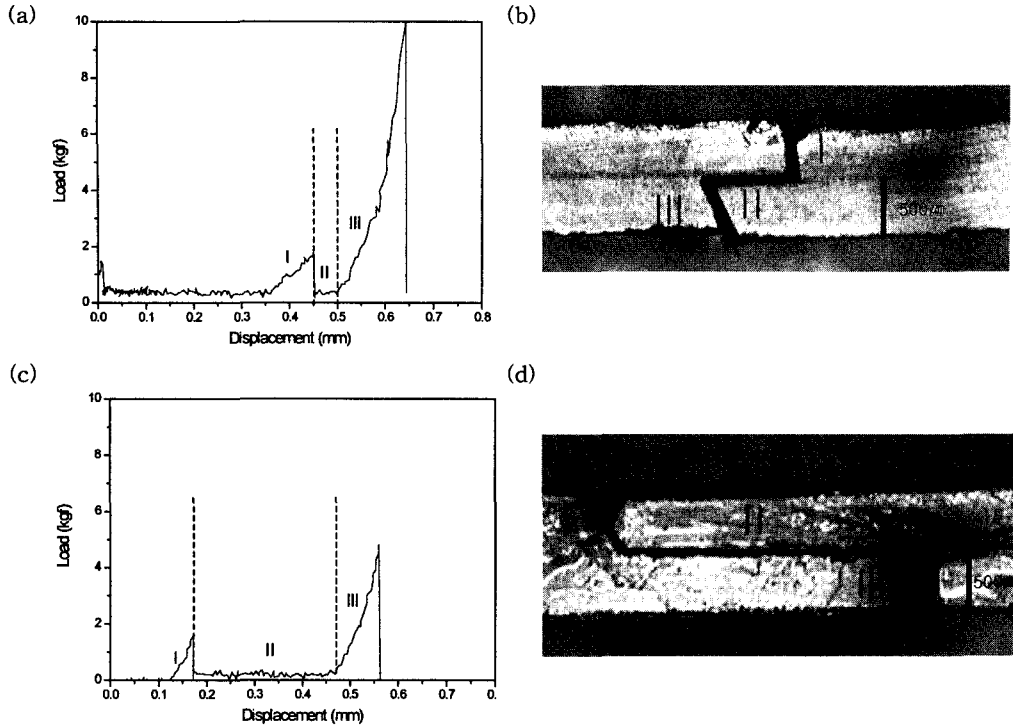


Fig. 5. Plots of the force versus displacement at the rapid thermal temperature of (a) 600 °C and (c) 1200 °C. Optical fracture images of samples with the temperature of (b) 600 °C and (d) 1200 °C.

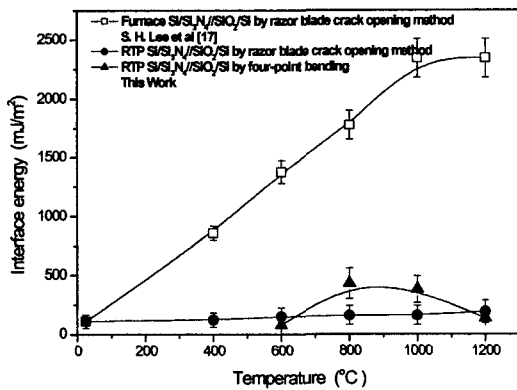


Fig. 6. Plot of the interface energy versus annealing temperature(□:Furnace by razor blade crack opening method, ●:RTP by razor blade crack opening method, ▲:RTP by four-point bending)

측정된 결과를 나타내었다. 한편 전기로를 이용한 열처리시의 접합계면에너지를 면도칼삽입법으로 측정된 결과도 같이 나타내었다.

Si/SiO₂ || Si₃N₄/Si 기판쌍의 전기로로 직접접합을 실시한 경우는 이상현 등의 보고¹⁸⁾에 따르면 면도칼삽입법으로 측정된 결과 400 °C부터 증가하다가 1000 °C 이상에서 최대강도를 얻는다고 한다. 그러나 급속가열법을 사용한 본 실험의 경우는 전체 실험온도범위에서 면도칼삽입법으로 측정된 결과 약 170 mJ/m², 사점굽힘시험 결과 약 430 mJ/m²으로 전기로법에 의한 최고계면에너지에 비해 약 10~20 % 범위의 작은 강도로 측정되었다. 급속열처리한 시편의 경우 동종 SiO₂ 절연막을 가진 SOI 기판의 경우 동

등하거나 우수한 결과를 얻었다는 기존의 연구결과에 비해 본 실험은 이중절연막을 가진 SOI 기판쌍의 경우 급속가열법이 전 온도 기존의 범위에서 매우 접합강도가 낮다는 것을 의미한다. 이러한 이유는 정성적으로 설명하면 이중 절연막간의 열팽창 계수 차이가 커서 충분한 접합이 일어나기 전에 가해진 계면간극이 오히려 커지기 때문이라고 판단된다.

면도칼삽입법으로 측정된 급속가열법으로 처리된 기판쌍의 접합계면에너지는 전 온도범위에서 약 150~192 mJ/m² 정도로 온도에 따른 큰 의존성없이 작은 것으로 나타난다. 이러한 이유는 면도칼 삽입법 자체가 측정오차가 20 % 이상¹⁹⁾으로 정밀한 접합계면에너지를 얻을 수 없는 데 기인한다고 판단된다.

반면 급속열처리 후 시편의 사점굽힘시험법으로 600 °C부터 1200 °C까지 접합계면에너지를 측정된 결과는, 800 °C까지는 접합계면에너지의 상승을 보였으며 1000 °C부터는 접합계면에너지는 감소를 보였다. 이는 600 °C에서의 급속가열법을 이용한 열처리는 계면에 열확산을 일으키는 충분한 입열량을 갖지 못하였다고 추정되며, 1000 °C 이상에서는 기판쌍의 열팽창에 따른 휨현상(warpage)으로 인하여 계면접합에너지를 감소를 가져왔다고 사료된다. 즉, 급속가열법의 경우에는 30초간의 매우 짧은 시간동안 온도가 절연막층의 계면부가 아닌 상하 표면에 집중되고 급격한 온도구배에 따라 다른 절연막층의 열팽창계수차이 때문에 계면이 급격히 변형되면서 초기 가접시 유지되었던 계면 간격이 국부적으로 커져서 계면접합이 진행되지 못한 결과라고 판단된다.

이러한 결과에 의하면 사점굽힘시험은 기존의 면도칼삽

입법에 비해 이렇게 작은 강도 범위에서도 접합계면에너지를 비교적 정확히 측정하는데 유용하다고 판단된다. 따라서 사점굽힘시험법은 기존의 면도칼시험법에 비해 층상기판쌍을 측정하는데 있어서 작은 접합계면에너지 영역에서도 비교적 높은 정밀도로 계면층의 접합강도를 판단할 수 있고 동시에 상·하부 실리콘기판의 기계적 물성을 알 수 있는 효과적인 방법일 수 있었다.

결과적으로 Si/SiO₂ // Si₃N₄/Si 이중절연막을 가진 실리콘기판쌍의 직접접합에서는 전기로를 채택하면 1000 °C 정도 이상의 고온열처리 한 경우가 급속가열법을 이용한 경우보다 높은 접합계면에너지를 가짐을 알 수 있었고, 급속가열법을 채택하였을 경우는 사점굽힘시험법에 의해 측정된 결과에 근거하면, 입열량과 열팽창계수 차이를 고려하여 최대접합계면에너지가 얻어지는 적정한 급속가열온도가 존재할 수 있었다.

4. 결 론

급속가열법을 Si/SiO₂ // Si₃N₄/Si 이중절연막을 가진 실리콘기판쌍의 직접접합에 적용하였으며, 그 접합계면에너지는 면도칼삽입법의 경우 150~192 mJ/m², 사점굽힘시험법으로는 80~430 mJ/m²의 범위를 얻을 수 있었다.

1) 사점굽힘시험은 기존의 면도칼삽입법에 비하여 만능시험기를 변형하여 비교적 쉽게 층상구조의 실리콘 기판쌍의 각 계면에너지와 각 층의 기계적인 물성을 확인 할 수 있었다.

2) 사점굽힘시험은 기존의 면도칼삽입법에 비해서 500 mJ/m² 이하 범위에서도 계면접합에너지를 더 정량적으로 측정할 수 있는 특징이 있었다.

3) 급속가열법으로 이중절연막 기판쌍을 열처리하면 기존의 전기로에 비해 약 10~20 % 정도로 접합강도가 작았다. 이는 서로 다른 열팽창 계수에 의해 부분적인 휨 현상으로 초기 가접 거리가 커져서 발생되었다고 판단되고 이중절연막을 가진 경우에는 통상의 전기로에 의한 열처리가 접합강도향상에 유리하였다.

감사의 글

이 논문은 2002년 중소기업청 산학연컨소시엄 공동기술개발사업지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa,

- J. Appl. Phys. **60**(8), 2987 (1986).
2. J.B. Lasky, Appl. Phys. Lett. **48**, 78 (1986).
3. Q.-Y. Tong, and U. Goesele, Science and Technology, New York, John Wiley & Sons, (1999).
4. V. Lehmann, K. Mitani, R. Stengl, T. Mii and U. Goesele, Jpn. J. Appl. Phys. **28**(12), L2141 (1989).
5. M. Bruel, B. Aspar, and A.J. Auberton-Herve, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1636 (1997).
6. J.W. Lee, Ph.D. thesis, Seoul National University, (1999).
7. O.S. Song, Y.M. Lee, S.H. Lee, J.W. Lee, and C.S. Kang, J. Korean Institute of Surface Engineering. **34**(1), 33 (2001).
8. Naoto Matsuo, Yoshirou Nakata, and Shouzou Okada, J. Appl. Phys. **70**(10), 5085 (1991).
9. B.D. Jensen, M.P. de Boer, N.D. Masters, F. Bitsie, D.A. LaVan, J. Micro. Systems, **10**, 336 (2001).
10. J.D. Zahn, A.A. Deshmukh, A.P. Pisano, D.J. Lieprann, Micro. Systems, **503** (2001).
11. J. Robertson, and M.J. Powell, Apply. Phys. Lett., **44**, 415 (1984).
12. W.P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J.B. McKittrick, J. Appl. Phys. **64**, 4943 (1998).
13. T. Abe T. Takei, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, and Y. Nakazato, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L2311 (1990).
14. B. Muller, A. Stoffel, J. Micromech. Microeng., **1**, 125 (1991).
15. S.N. Farrens, C.E. Hunt, B.E. Roberds, and J.K. Smith, J. Electrochem. Soc., **141**, 3225 (1994).
16. R.H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, and N. Krishna, Engineering Fracture Mechanics, **61**, 141 (1998).
17. J.K. Lee, Mechanical Properties of Ceramics, Seoul, Bando, (1994).
18. S.H. Lee, S.D. Yi, T.Y. Seo, O.S. Song, Korean J. Materials Research, **12**(2), 117 (2001).
19. T. Martini, J. Steinkirchner, and U. Gosele, J. Electrochem. Soc., **144**(1), 354 (1997).