

Si 기판에서 원자층 화학 기상 증착법으로 제조된 Al₂O₃ 및 ZrO₂ 유전 박막의 결정학적 특성 및 계면 구조 평가

김중정[†] · 양준모 · 임관용 · 조홍재 · 김 원 · 박주철 · 이순영 · 김정선* · 김근홍* · 박대규**

(주)하이닉스반도체 메모리연구소

*국방과학연구소 기술연구본부 5부 5팀

**IBM Microelectronics, Semiconductor R&D Center, Hopewell Junction, NY 12533, USA

Crystallographic and Interfacial Characterization of Al₂O₃ and ZrO₂ Dielectric Films Prepared by Atomic Layer Chemical Vapor Deposition on the Si Substrate

Joong Jung Kim, Jun Mo Yang, Kwan Yong Lim, Heung Jae Cho, Won Kim, Ju Chul Park, Soun Young Lee, Jeong Sun Kim*, Geun Hong Kim* and Dae Gyu Park**

Memory R&D Division, Hynix Semiconductor Inc., San 136-1, Ami-ri, Bubal-eub, Ichon-si, Kyoungki-do 467-701

*Technology and Research Center - 5 - 5, Agency for Defense Development, Yuseong P. O. Box 35-5, Daejeon, 305-600

**IBM Microelectronics, Semiconductor R&D Center, Hopewell Junction, NY 12533, USA

(2003년 6월 27일 받음, 2003년 8월 1일 최종수정본 받음)

Abstract Crystallographic characteristics and interfacial structures of Al₂O₃ and ZrO₂ dielectric films prepared by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD) were investigated at atomic scale by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)/electron energy-loss spectroscopy (EELS) coupled with a field-emission transmission electron microscope. The results obtained from cross-sectional and plan-view specimens showed that the Al₂O₃ film was crystallized by annealing at a high temperature and its crystal system might be evaluated as either cubic or tetragonal phase. Whereas the ZrO₂ film crystallized during deposition at a low temperature of ~300°C was composed of both tetragonal and monoclinic phase. The interfacial thickness in both films was increased with the increased annealing temperature. Further, the interfacial structures of Al₂O₃ and ZrO₂ films were discussed through analyses of EDS elemental maps and EELS spectra obtained from the annealed films, respectively.

Key words crystallographic characteristic, interfacial structure, Al₂O₃ and ZrO₂ dielectric films, atomic layer chemical vapor deposition, phase identification

1. 서 론

반도체 공정에서 유전 물질(dielectric material)로 이용되고 있는 SiO₂는 유전 상수(k)가 작기 때문에 메모리 용량이 기가(giga)급인 소자에서 그 두께가 5 nm 이하로 얇아지게 되었으나, 전자 터널링(electron tunneling) 현상에 기인한 누설전류(leakage current)에 의해 적용상에서 한계에 도달하였다.^{1,2)} 이에 기존의 SiO₂ ($k = 3.9 \sim 5.0$)를 대체할 재료로 Al₂O₃ ($k = 8 \sim 10$),³⁻⁵⁾ Ta₂O₅ ($k = 25$),^{6,7)} ZrO₂ ($k = 25$)⁸⁻¹⁰⁾ 및 HfO₂ ($k = 30$)¹¹⁾ 등이 연구되고 있다. 이들은 유전 상수가 SiO₂ 보다 크기 때문에 보다 두꺼운 상태에서 적정 유전 특성을 가질 수 있다. 그렇지만 Si 기판과 전극(electrode)과의 열적 안정성이 확보되어야 할 뿐만 아니라, 적정 에너지 밴드 갭(energy band gap)

및 결함이 없는 미세구조를 가지고 있어야 우수한 누설 전류 특성이 유지된다. 또한 공정상의 적합성, 오염 등의 많은 문제가 해결되어야 SiO₂를 대체할 수 있으므로 증착 공정 개발에서부터 물질 평가에 이르기 까지 많은 연구가 이루어지고 있다.¹²⁾

본 연구의 목적은 차세대 게이트(gate) 또는 축전(capacitor)용 유전 재료로서 주목을 받고 있는 Al₂O₃ 및 ZrO₂ 박막에 대한 기초연구로서, 원자층 화학 기상 증착법(atomic layer chemical vapor deposition, ALCVD)으로 증착 후 열처리에 따른 결정학적 특성 및 계면 구조를 규명하는 것이다. 이를 위하여 고분해능 투과전자 현미경법(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM),¹³⁾ 에너지 분산 X선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)¹⁴⁾과 전자선 에너지 손실 분광법(electron energy-loss spectroscopy, EELS)¹⁵⁾을 이용하였다. 그리고 박막의 두께가 매우 얇아(~10 nm)

[†]E-Mail : joongjung.kim@hynix.com

일반적인 X선 회절법으로는 상 분석 (phase identification) 이 매우 어렵기 때문에 평면 시료에서 관찰된 전자회절 도형과 HRTEM 상의 해석을 통하여 정밀한 상 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

박막 증착 공정 전처리로써 *p*형 Si (100) 기판을 HF 용액으로 표면 세정한 후, 균일한 핵 생성을 위해 기판 표면에 1 nm 정도의 산화막을 성장시켰다. Al₂O₃ 및 ZrO₂ 유전 박막은 Al(CH₃)₃ 및 ZrCl₄과 H₂O 기체를 순환 주입하는 ALCVD 방법으로 증착하였다. 증착 온도 및 속도는 Al₂O₃ 박막의 경우 350°C, ~1 Å/cycle이었고, ZrO₂ 박막의 경우 300°C, ~0.75 Å/cycle이었다. 열처리에 따른 결정화 거동 및 계면 반응 특성을 관찰하기 위해 N₂ 분위기에서 후속 열처리(600°C, 800°C)를 실시하였다.

제조된 Al₂O₃ 및 ZrO₂ 박막의 결정성 및 구조를 평가하기 위해 X선 회절법을 이용하였다. TEM 관찰용 단면 및 평면 시료는 이온 밀링법(ion milling)에 의해 제조하였으며, TEM 관찰은 가속전압 200 kV의 JEM-2010 (Jeol Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 Si [110] 방향 및 Si [100] 방향에 평행하게 전자빔을 입사시켜 수행하였다. 그리고 Al₂O₃/Si의 계면 구조와 조성분포를 나노 스케일에서 규명하기 위해 JEM-2010F 전계 방출형 투과 전자현미경(field emission transmission electron microscopy, FE-TEM)을 이용하여 EDS 면 분석(elemental map)을 하였으며,^{16,17)} 면 분석은 주사투과전자현미경(scanning transmission electron microscope, STEM) 나노 빔(7 Å)을 사용하여 측정하였다. ZrO₂/Si의 경우에는 FE-TEM에 부착된 고각산란 암시야(high-angle annular dark-field, HAADF) STEM 검출기에서 Z 콘트라스트상을 얻은 후, ~2 Å의 STEM 원자 분해능을 이용하여 EELS 스펙트럼을 측정하였다.¹⁸⁾ 또한 박막의 상 분석은 전자회절도형 및 HRTEM 상의 푸리에(Fourier) 변환도형의 해석에 의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al₂O₃ 유전 박막의 결정학적 특성 및 계면 구조

Fig. 1은 열처리 온도에 따른 Al₂O₃ 박막의 단면 HRTEM 상이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 열처리하지 않은 경우 뿐만 아니라, 600°C 열처리 조건에서도 비정질 구조가 유지되고 있으며, 열처리 온도가 800°C 정도가 되어야 결정화가 이루어짐을 알 수 있다. 또한 열처리에 따라서 계면에 형성되어 있는 산화막의 두께가 증가하는 것이 확인되었으며, 특히 결정화가 진행된 800°C 열처리 조건에서 계면 산화막의 증가 정도가 매우 급격하였고, 반대로 Al₂O₃ 박막의 두께는 감소하였다. 한편, 1.0~1.7 nm 범위의 두께로 평가된 계면 산화막은 균일한 핵 생성을

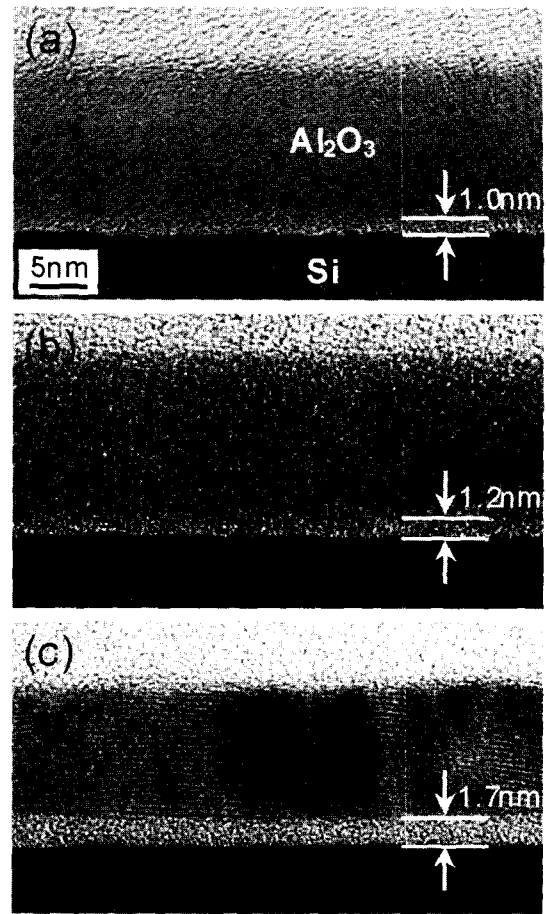


Fig. 1. Cross-sectional HRTEM images of Al₂O₃ dielectric films deposited by ALCVD on the Si substrate. (a), (b) and (c) correspond to the specimens as-deposited, annealed at 600°C and annealed at 800°C, respectively.

위해 성장시킨 SiO_x 박막과 그 표면 위에 불안정하게 흡착되어 있는 Al, O로 구성되어 있다가 열처리가 진행됨에 따라 안정한 SiO₂ 상을 형성함과 동시에 Al₂O₃ 박막과 균일한 계면을 이루는 것으로 추정된다.

이 계면 산화막(Al₂O₃/Si 계면)의 화학적 조성 및 분포를 보다 정밀하게 평가하기 위하여 800°C 열처리한 시료의 EDS 면 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)의 STEM 상에서 알 수 있는 바와 같이 계면 산화막은 '1-2' 층과 '2-3' 층의 두 층으로 구별이 된다. 또한 A-B 영역에 대하여 EDS 면 분석 상의 원소별 강도 분포(intensity profile)를 측정 후 농도로 환산한 결과 (Fig. 2(b)), '2' 선을 중심으로 Al, Si, O의 원소 구성비가 급격히 변함을 알 수 있다. '1-2' 영역에서는 Si의 함량이 상대적으로 적고 Al과 O의 양이 많으며, '2-3' 영역에서는 Si의 양이 급격히 증가하고 상대적으로 Al의 양이 감소함을 나타내고 있다. 즉, 균일한 핵 생성을 위해 성장시킨 1 nm 두께의 SiO₂ 층 ('2-3' 영역)과 열처리 과정 중 재 성장한 계면층¹⁹⁾ ('1-2' 영역)으로 구별됨을 알 수 있었다. 한편, Al₂O₃ 박막 내부에 전체적으로 Al과 O의 농도가 일정한 비율로 감소하고 Si의 양이 상대

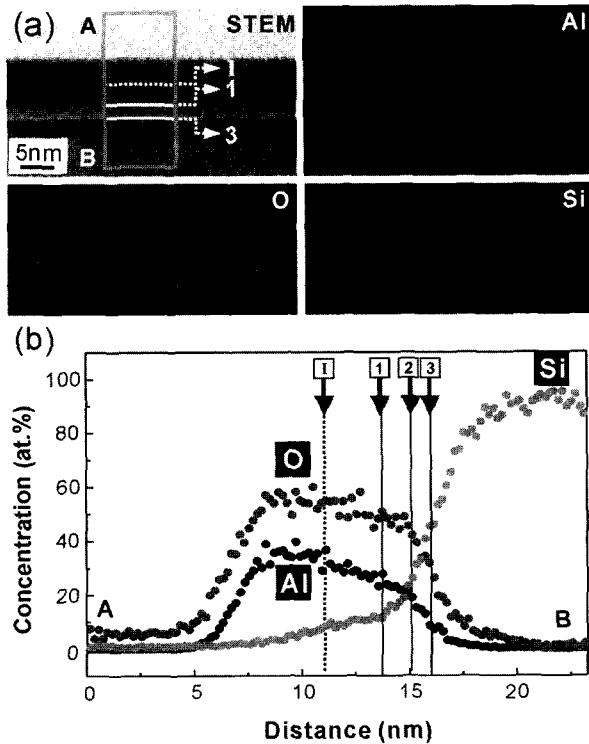


Fig. 2. (a) EDS elemental maps of Al, O and Si obtained from the same thermally treated specimen as Fig. 1(c). 1, 2 and 3 marked in the STEM image of Fig. 2(a) correspond to the interfacial layers indicated by 1, 2 and 3 in the concentration profile of Fig. 2(b), respectively.

적으로 증가하는 층 (I-1' 영역)이 관찰된다. 이는 Al₂O₃ 박막 내부에 Si이 일정량 분포하는 것을 나타내는 결과이다. Renault 등¹⁹⁾은 Al₂O₃ 박막과 Si 기판의 계면에 Al-Si-O의 실리케이트(silicate) 존재의 가능성을 보고한 바가 있다. 그러나 Fig. 1(c)의 HRTEM 상에서 보면 Al₂O₃ 박막은 상하부에 걸쳐 하나의 결정립(grain)으로 되어 있으므로 실리케이트 상이 존재하기 보다 열처리 온도 따라 확산된 Si이 Al₂O₃ 결정내에 고용되어 있을 것으로 추정된다. 이와 같은 박막 구성 원소의 화학결합 상태 및 조성 변화는 유전 특성을 크게 좌우하므로 공정개발 상에서 매우 중요한 기초 자료가 될 수 있다.

열처리에 따른 Al₂O₃ 박막의 결정화도 및 구조 변화를 평가하기 위해 X선 회절법과 TEM 평면 및 단면 시료에 대한 분석을 수행하였다. X선 회절 결과(Fig. 3(a))를 보면 800°C 열처리 조건 시료에서 67.5° 부근에 약한 회절 피크(화살표로 표시한 피크)가 미세하게 관찰될 뿐, 열처리 온도의 증가에 따른 상세한 정보를 얻을 수 없었다. 이는 X선 회절 피크가 검출되기에는 Al₂O₃ 박막의 두께가 너무 얇았기 때문이다. 한편, Fig. 3(b)의 전자회절도형을 이용하여 측정된 Al₂O₃ 박막의 면간 거리는 1.4, 2.0, 2.4, 2.8 Å으로 열처리 온도, 압력 등 제조 조건에 따라 α, β, γ, δ, θ-Al₂O₃ 등 다양한 동질이상(polymorphism)²⁰⁾을 갖는 Al₂O₃의 결정상을 동정하기는 불충분하였다. 따라서 추가로 단면 HRTEM 상을 이용하

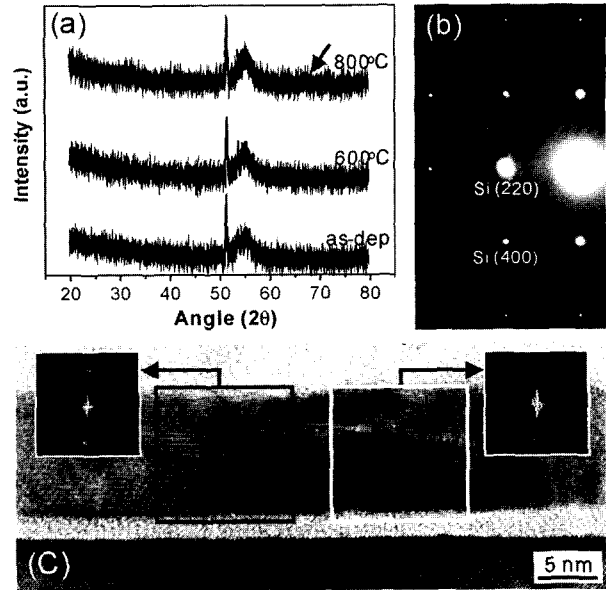


Fig. 3. (a) XRD grazing incident angle diffraction spectra obtained from Al₂O₃ dielectric films. In spectra of Fig. 3(a), the peaks between 50°~60° are attributed to multiple diffraction of Si. (b) Electron diffraction pattern obtained from the plan-view specimen annealed at 800°C. (c) Cross-sectional HRTEM image obtained from the specimen annealed at 800°C. In Fig. 3(c), the digital diffractograms were obtained by Fourier transforming the regions indicated by square lines.

여 Fig. 3(c)와 같이 Al₂O₃ 박막의 격자상을 푸리에 변환한 도형(digital diffractogram)으로 부터 면간 거리를 구한 결과 2.0~4.6 Å 범위에 있는 여러 면들이 확인되었다. 이 결과와 평면 TEM 결과에서 측정된 격자 면간 거리를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

Al₂O₃의 결정구조는 삼방정(rhombohedral), 단사정(monoclinic), 사방정(orthorhombic), 입방정(cubic) 그리고 정방정(tetragonal) 등의 다양한 상이 존재한다.²¹⁾ 그런데 삼방정의 경우 주로 면간 거리 2.5, 1.6 Å의 (104), (116) 면의 회절이 가장 강하며, 단사정은 면간 거리 2.7~2.8 Å 부근의 (002), (401) 면과 2.25 Å 부근의 (311), (202) 면의 회절이 강하다. 또한 사방정의 경우 면간 거리 2.6 Å

Table 1. Plane spacings of Al₂O₃ lattices measured from HRTEM images and the diffraction pattern of a plan-view TEM specimen.

HRTEM Image		Diffraction Pattern
d (Å)	counts	d (Å)
4.6	9	-
4.5	13	-
4.4	5	-
2.9	7	-
2.8	5	2.8
2.4	7	2.4
2.0	4	2.0
-	-	1.4

인 (114)의 회절이 강하게 나타나므로 본 연구에서 측정된 전자회절도형 상의 회절링 강도 및 면간 거리와 일치하지 않았다. 따라서 Al_2O_3 박막의 결정구조는 입방정 및 정방정 구조의 가능성이 높으며, 이들 결정구조 중 회절링의 강도 및 단면/평면 시료에서 얻어진 면간거리 등의 결과를 종합해 볼 때, Al_2O_3 박막의 구조는 입방정 (cubic, 공간군 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$: JCPDS 77-0396) 또는 정방정의 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tetragonal, 공간군 $\text{P}\bar{4}\text{m}2$: JCPDS 46-1131) 구조로 평가된다.

3.2. ZrO_2 유전 박막의 결정학적 특성 및 계면 구조

본 절에서는 ZrO_2 박막의 결정학적 특성 및 계면 구조 대하여 Al_2O_3 박막의 경우와 유사한 방법으로 분석한 결과에 대하여 기술한다. Fig. 4는 ZrO_2 박막의 단면 HRTEM 상으로서, 열처리와 무관하게 증착 시부터 결정화가 진행된 것을 알 수 있다. 이것은 고온 열처리가 진행되어야 결정화가 완료되는 Al_2O_3 박막의 경우와는 다른 현상이다. 그렇지만 계면에 형성되어 있는 SiO_x 계의 산화물의 두께는 Al_2O_3 박막의 경우와 유사하게, 열처리 온도의 증가와 함께 증가된 것을 알 수 있다. 특이한 것

은 ZrO_2 박막의 두께 변화가 없다는 것이다. 이것으로 부터 Al_2O_3 박막의 경우에서 열처리 온도의 증가와 함께 박막의 두께가 감소하는 주원인은 결정화의 영향인 것으로 사료된다.

열처리 후 ZrO_2 박막과 Si 기판 사이 계면에서 화학 조성 및 분포를 평가하기 위하여 800°C 열처리한 시료의 HAADF-EELS 분석을 실시하였다. Fig. 5의 HAADF 상 (Z 콘트라스트를 반영) 에서 알 수 있는 바와 같이 ZrO_2 박막과 SiO_2 사이 (6) 에서 계면 반응층의 콘트라스트가 관찰되며, 이는 두 층의 상호 확산 가능성을 보여준다. 또한 이 영역에서 측정된 O-K 단 EELS 피크도 Si-O 결합과 Zr-O의 결합이 공존하는 것을 나타낸다. 한편 Zr- $M_{4,5}$ 단 피크는 Si 기판 및 SiO_2 영역 (1~5) 에서 관찰되었는데, 이는 Si 박막내부에 Zr이 열처리 과정에서 확산되었을 가능성을 나타내므로 실제 게이트의 유전 박막 적용 시 한계가 될 수 있다. 따라서 이와 같은 결과와 유전 박막의 전기적 측정결과와 상호 검증시키고 및 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 계면상의 화학결합 상태 (실리사이드 (Zr-Si), 실리케이트 (Zr-Si-O) 형성 여부)에 대한 연구가 추가로 진행되어야 한다고 생각한다.

Fig. 6은 ZrO_2 박막의 결정화도 및 구조를 평가한 결

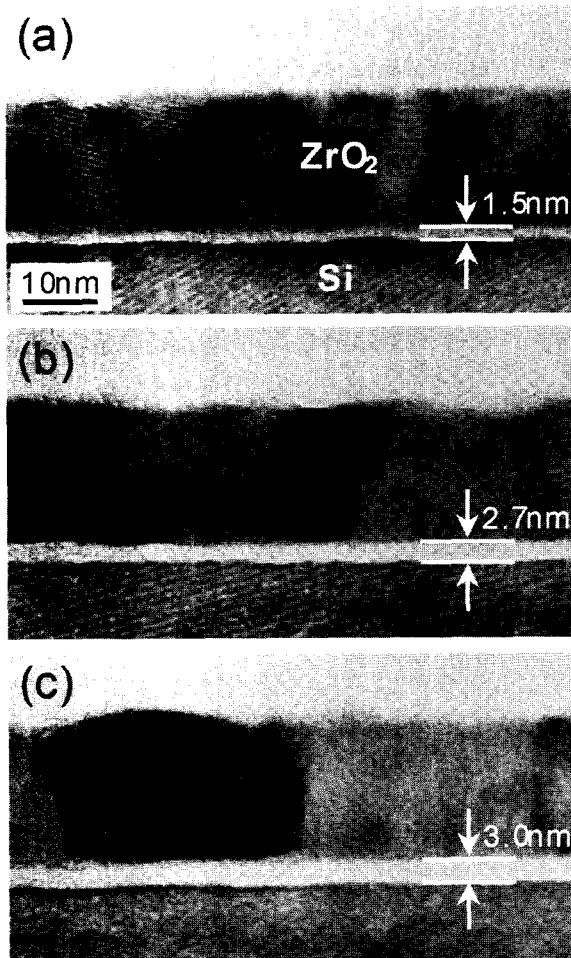


Fig. 4. Cross-sectional HRTEM images of ZrO_2 dielectric films deposited by ALCVD on the Si substrate. (a), (b) and (c) correspond to the specimens as-deposited, annealed at 600°C and annealed at 800°C , respectively.

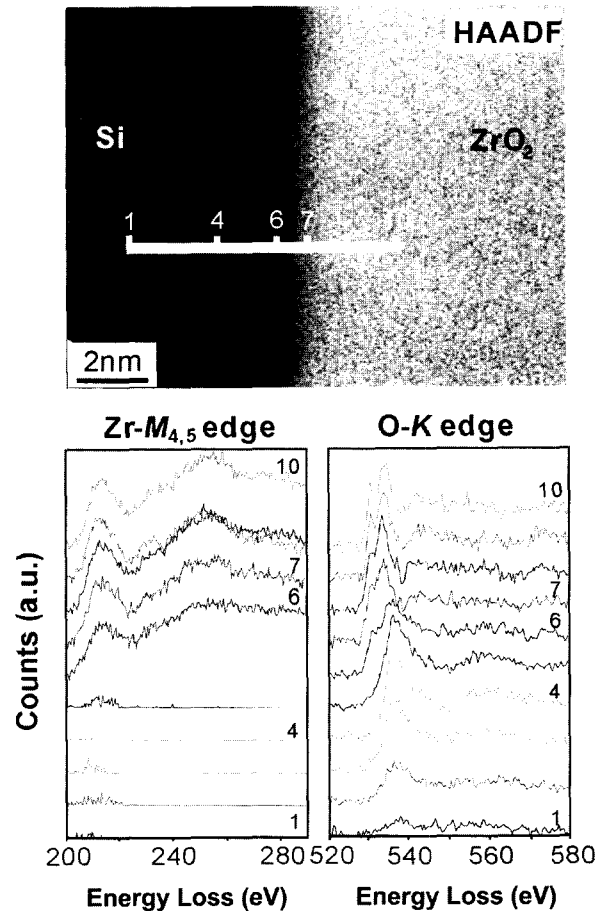


Fig. 5. HAADF image obtained from the same thermally treated specimen as Fig. 4(c), and series of Zr- $M_{4,5}$ and O-K edge EELS spectra taken along the white line marked in the HAADF image.

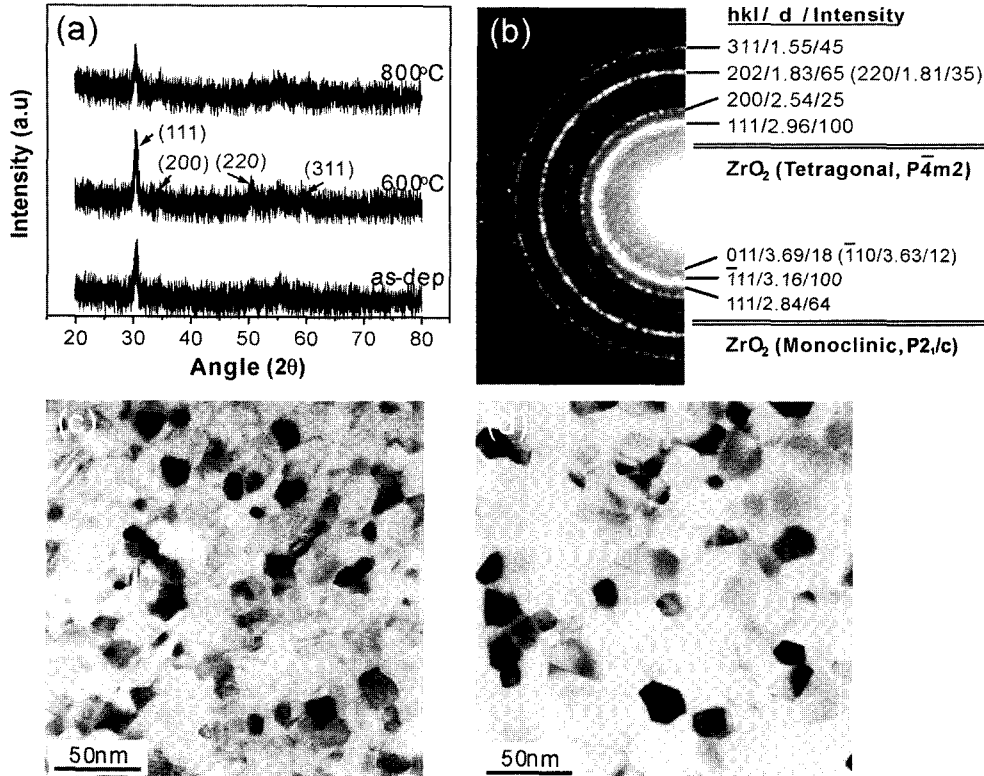


Fig. 6. (a) XRD grazing incident angle diffraction spectra obtained from ZrO₂ dielectric films. (b) and (d) Electron diffraction pattern and TEM image obtained from the plan-view specimen annealed at 800°C. The plan-view TEM image of Fig. 6(c) was obtained from the as-deposited specimen.

과로서, Fig. 6(a)의 X선 회절 결과에서 열처리 전에 이미 결정화가 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었으며, 박막의 두께가 Al₂O₃의 경우보다 두꺼워 X선 회절분석을 이용한 상 분석이 가능할 정도의 회절 피크가 관찰되었고, 기본적으로 정방정(tetragonal, 공간군 P4m2: JCPDS 17-0923)의 구조로 평가되었다. 한편, Fig. 6(b)의 평면시료에서 촬영된 전자회절도형으로부터 약한 반사의 상 분석을 실시한 결과 단사정(monoclinic, 공간군 P2₁/c: JCPDS 36-0420)의 상들도 존재한다는 것이 확인되었다. 그리고 열처리에 따른 결정립 성장은 거의 이루어지지 않았으며 평균 결정 크기는 ~20 nm임을 평면 TEM 상으로부터 측정되었다. Fig. 7은 열처리가 진행된 시료에서 촬영된 평면 HRTEM상과 푸리에 변환한 도형을 나타내었다. 푸리에 변환 도형의 면 지수 결정 결과 각각 정방정(P4m2) 과 단사정(P2₁/c) 임을 재확인할 수 있었다. 이 결과는 Copel 등의 보고²²⁾와도 일치하는 결과이다.

4. 결 론

ALCVD법에 의해 Si 기판 위에 증착된 Al₂O₃와 ZrO₂ 유전 박막의 결정학적 특성 및 계면 구조에 대하여 평가한 결과는 다음과 같이 정리된다.

(1) Al₂O₃ 박막은 열처리 전에 비정질 구조를 갖지만, 열처리에 의해서 결정화가 진행되었으며 그 구조는 입방정(cubic, 공간군 Fd3m: JCPDS 77-0396) 또는 정방정

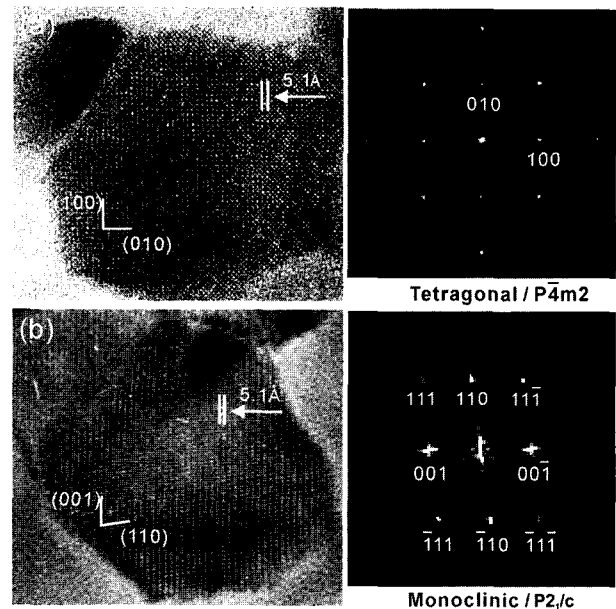


Fig. 7. Plan-view HRTEM images and their digital diffractograms obtained from the ZrO₂ dielectric film annealed at 800°C. The grains of (a) and (b) correspond to the tetragonal and monoclinic phases, respectively.

(tetragonal, 공간군 P4m2: JCPDS 46-1131)의 구조로 평가되었다. 반면에 ZrO₂의 경우는 열처리에 무관하게 증착 시부터 결정화가 진행되어 정방정(tetragonal, 공간군 P4m2: JCPDS 17-0923)과 단사정(monoclinic, 공간군

P2₁/c: JCPDS 36-0420)이 혼재하는 구조로 형성되었다.

(2) 유전 박막과 Si 기판의 계면에 형성되어 있는 SiO_x 계의 산화막의 두께는 Al₂O₃와 ZrO₂ 박막 모두 열처리 온도의 증가와 함께 증가하였다. 또한 열처리에 따라 ZrO₂ 박막은 두께의 변화가 없었지만 Al₂O₃ 박막은 결정화 진행과 함께 감소하는 경향을 보였다.

(3) Al₂O₃ 박막과 Si 기판 사이에 계면은 핵 생성을 위해 증착된 SiO₂ 층과 열처리 후 재 성장한 계면층으로 구성되어 있었다. 그리고 Al₂O₃ 박막 내에 Si이 분포하는 것이 관찰되었으며 Al₂O₃ 결정 구조 안에 Si이 고용된 구조로 추정하였다. ZrO₂/Si 박막 구조에서는 ZrO₂ 박막과 SiO₂ 계면에 상호 확산된 층의 존재를 확인할 수 있었으며, Zr 원자가 Si 기판쪽으로 확산되었을 가능성이 관찰되었다. 이와 같은 박막 내 조성의 분포 및 계면 반응은 실제 게이트 유전 물질로 적용 시 유전 특성(전기적 특성)을 크게 좌우하므로 공정개발을 위한 기초자료로 의미가 있다고 생각된다.

감사의 글

본 연구의 진행상에서 Al₂O₃/Si 및 ZrO₂/Si의 계면 구조 평가를 위하여, FE-TEM 을 이용한 EDS 면 분석과 HAADF-EELS 분석 결과를 제공하고, 데이터의 해석상에서 유용한 의견을 준 JEOL사의 가와사키 마사히로 박사(Dr. Masahiro Kawasaki)께 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. P. Singer, *Semicond. Int.* **23**, 66 (2000).
2. J. Baliga, *Semicond. Int.* **23**, 83 (2000).
3. G. S. Higashi and C. G. Flemming, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1963 (1989).
4. E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug and M. A. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 176 (2000).
5. D. G. Park, H. J. Cho, K. Y. Lim, C. Lim, I. S. Yeo, J. S. Roh and J. W. Park, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6275 (2001).
6. G. B. Alers, D. J. Werder, Y. Chabal, H. C. Lu, E. P. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson and R. S. Urdahl, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1517 (1998).
7. I. C. Kizilyalli, R. P. S. Huang and P. K. Roy, *IEEE Electron Device Lett.* **19**, 423 (1998).
8. J. Shappir, A. Anis and I. Pinsky, *IEEE Trans. Electron Devices* **33**, 442 (1986).
9. M. Copel, M. A. Gribelyuk and E. Gusev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 436 (2000).
10. K. Y. Lim, D. G. Park, H. J. Cho, J. J. Kim, J. M. Yang, I. S. Choi, I. S. Yeo and J. W. Park, *J. Appl. Phys.*, **91**, 414 (2002).
11. L. Kang, Y. Jeon, K. Onishi, B. H. Lee, W.-J. Qi, R. Nieh, S. Gopalan and J. C. Lee, *VLSI Tech. Symp.* 2000, 44.
12. G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5243 (2001).
13. D. Shindo and K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, Chapt. 1, Springer-Verlag, Tokyo (1998).
14. D. Shindo and T. Oikawa, *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, Chapt. 4, Springer-Verlag, Tokyo (2002).
15. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* 2nd edn., Plenum, New York (1996).
16. M. Kawasaki, T. Oikawa, K. Ibe, K. H. Park and M. Shiojiri, *J. Electron Microsc.* **47**, 335 (1998).
17. J. M. Yang, S. Lee, J. C. Park, D. W. Lee, T. K. Lee, J. T. Choi, S. Y. Lee, M. Kawasaki and T. Oikawa, *J. Appl. Phys.* **93**, 855 (2003).
18. D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999).
19. O. Renault, L. G. Gosset, D. Rouchon and A. Ermolieff, *J. Vac. Sci. Technol.* **A20**(6), 1867 (2002).
20. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics* 2nd edn., John Wiley & Sons, New York (1976).
21. Diffraction data, JCPDS file (1999).
22. M. Copel, M. A. Gribelyuk and E. P. Gusev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 436 (2000).