

TiO₂ 박막의 증착거동에 미치는 스퍼터링 공정변수의 영향

김을수, 이건환, 권식철, 안효준**

**한국기계연구원

*경상대학교 금속재료공학과

Effect of Sputtering Parameter on the Deposition Behavior of TiO₂ Thin Film

Eul-Soo Kim, Gun-Hwan Lee, Sik-choi Kwon, Hyo-Jun Ahn**

* Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea

** Dept. of Metallurgical & Materials Engineering, Gyeongsang National University,
Chirju 660-701, Korea

ABSTRACT

TiO₂ thin films were deposited by DC reactive magnetron sputtering with variations in sputtering parameter such as Ar and O₂ flow rate, DC power, substrate temperature and magnetic field. Deposition rate, crystal structure, chemical bond of TiO₂ films on the deposition conditions were investigated by Alpha-step, X-ray Diffractometer(XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS). When the DC power was applied at 500watt, deposition rate of TiO₂ film was about 480Å/min. TiO₂ films coated under the deposition condition of 15sccm Ar and 7~10sccm O₂ flow rate was only observed anatase phase. With increasing substrate temperature from RT to 300°C, crystal orientation of TiO₂ films variously became.

주요기술용어 : TiO₂ thin films(티타늄산화물 박막), Magnetron sputtering(마그네트론 스퍼터링), Anatase phase(아나타제 상), Hydrogen production(수소 생산)

1. 서 론

TiO₂ 박막은 약 3.2eV¹⁾의 밴드갭 에너지를 가지며, 높은 굴절율과 화학적 안정성 및 높은 유전상수 값을 가지므로 광학²⁾ 및 반도체 메모리 분야 등에 응용되고 있으며, 전기 화학적인 산화·환원 반응에 의한 색상변화를 일으키므로

Electrochromic 표시소자로 응용되고 있다. 또한 최근에는 TiO₂ 박막의 광촉매 특성을 이용하여 유리나 타일 표면의 self-cleaning 코팅이나 수소 생산에 활용하려는 연구^{3,4)}이 진행되고 있다. 이러한 특징을 가지는 TiO₂ 박막은 anatase, rutile, brookite의 세 가지 결정구조⁵⁾를 가지며, 이중 anatase상은 300°C 이하의 저온에서 형성되며 광

촉매 특성이 가장 우수하다고 보고되었다^{6,7)}. TiO₂ 박막의 제조방법으로는 졸-겔법⁸⁻¹⁰⁾, 반응성 진공증착법¹¹⁾, 화학기상증착법¹²⁾, 스퍼터링법¹³⁻¹⁷⁾ 등이 개발되어 있으며, 이중 스퍼터링법은 저온에서 anatase 및 rutile TiO₂ 박막 제조가 가능^{18,19)}하고, 화학양론비 조절이 용이하며, 대면적 균일 코팅 제조가 가능²⁰⁾하므로 산업적 응용 가치가 높다는 특징을 가지고 있다.

스퍼터링법을 이용한 TiO₂ 박막 제조방법으로는 크게 순 Ti 타겟을 사용하는 DC 반응성 스퍼터링법과 산화물 Ti 타겟을 사용하는 RF 스퍼터링법이 있다. RF 스퍼터링법을 이용한 TiO₂ 박막 증착에 대한 많은 보고^{21,22)}가 있었으며, 최진호등은³⁾ DC반응성스퍼터링법으로는 anatase나 rutile 같은 결정질 TiO₂박막은 얻지 못하였다고 보고하였다. 따라서 RF 스퍼터링법보다는 증착속도가 빠른 DC 스퍼터링법으로 rutile TiO₂ 박막을 제조할 수 있는 조건을 조사하는 것이 필요하다. 특히 스퍼터링 공정변수에 따른 anatase TiO₂ 박막의 증착속도에 대한 연구는 매우 미비한 상태이다.

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 anatase TiO₂ 박막을 증착할 수 있는 조건을 조사하고, 스퍼터링시 공정변수인 DC power, Ar 및

O₂ 유량 속도, 타겟 표면 자장 세기, 기판 온도에 따른 TiO₂ 박막의 증착거동을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

스퍼터 코팅된 TiO₂ 박막의 증착거동을 조사하기 위해 두께 0.5mm의 Corning 7059 글라스 기판을 30mm×30mm 크기로 절단하여 사용하였다. 챔버 장입 전 아세톤과 알코올로 각각 20분간 초음파 세척을 행하여 시편 표면에 존재하는 유기물 등을 제거한 뒤 압축공기로 건조하였다.

Fig. 1은 TiO₂ 박막 증착을 위해 사용된 DC reactive magnetron sputtering 장치의 개략도이다. 타겟은 고순도(99.99%) Ti 타겟을 사용하였으며, 타겟과 기판사이의 거리는 45mm로 유지하였다. 초기 압력은 로터리 펌프와 터보분자 펌프를 이용하여 3×10⁻⁶Torr까지 유지 시켰다. 스퍼터 코팅시 타겟에 인가된 DC power은 200~500W로 변화시켰고, Ar과 O₂ 가스의 유량속도는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 각각 18~30sccm과 4~10sccm범위까지 변화시켰다. 타겟 표면 자장 세기는 타겟 뒤편의 챔버 외부에서 자석(Magnet)을 탈·부착함으로써 170~340 Gauss까지 변화시켰다.

스퍼터된 TiO₂ 박막의 두께는 Tencor사의 α-step 500 Surface Profiler를 사용하여 측정하였고, 스퍼터링 공정변수에 따른 TiO₂ 박막의 결정구조, 화학결합 상태 변화를 X-ray Diffractometer(XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)등을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DC power의 영향

DC power에 따른 TiO₂ 박막의 증착속도 거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2는 6sccm O₂ 유량속도에서 Ar 가스를 각각 30sccm과 18sccm의 두 조건으로 하여 전력에 따른 증착속도 거동을 조사한 결과이다. 두 Ar 유

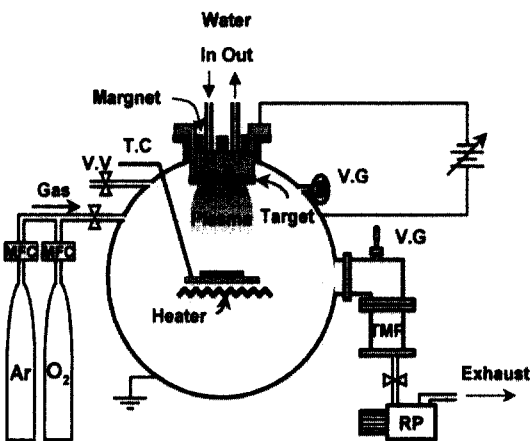


Fig. 1. Schematic diagram of the DC magnetron sputtering.

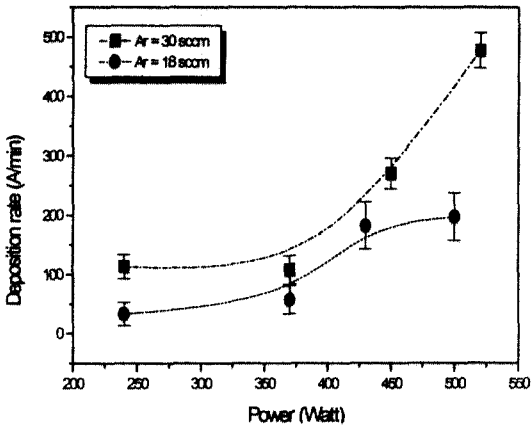


Fig. 2. Deposition rate of TiO₂ films with applied DC power under the condition of 6 sccm O₂ flow rate.

량조건에서 전력이 증가할수록 증착속도가 증가하였고, 18sccm 보다 30sccm의 Ar 유량속도에서 높은 증착속도를 나타냈다. 특히 30sccm Ar 유량 조건에서 520watt의 전력이 인가될 경우 약 480 Å/min의 증착속도를 나타내었으며, 이 값은 Perry²³⁾등이 고속 reactive sputtering법으로 6sccm O₂ 유량속도에서 증착한 TiO₂ 박막의 증착속도인 260 Å/min 보다 약 2배정도의 높은 값을 나타냈다. 전력이 증가할수록 증착속도가 증가하는 이유는 전력 증가에 따른 sputtering yield 증가 즉, 플라즈마 밀도 증가에 기인하는 일반적인 현상으로 생각된다. 또한 Ar 유량속도가 클수록 증착속도가 증가하는 원인 역시 스퍼터링 가스 증가에 따른 플라즈마 밀도증가 때문인 것으로 사료된다.

DC power에 따른 TiO₂ 박막의 결정성 및 결정 구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 시험을 행하였으며, 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)와 (b)는 Fig. 2의 두 Ar 유량속도 조건에서 증착된 시편들을 X-선 회절 시험한 결과이다. 30sccm Ar 유량속도에서 증착된 시편의 경우가 18sccm Ar 유량속도에서 증착된 시편 보다 TiO₂ 박막의 결정성이 우수하였다. 또한 30sccm Ar 유량속도의 경우 인가된 DC power(240~

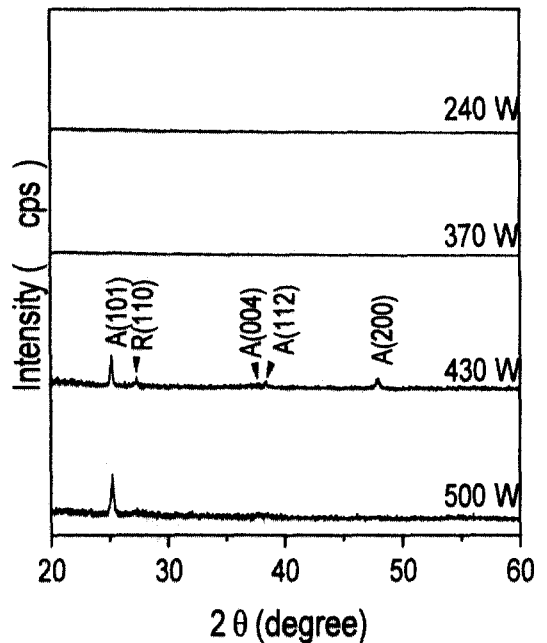
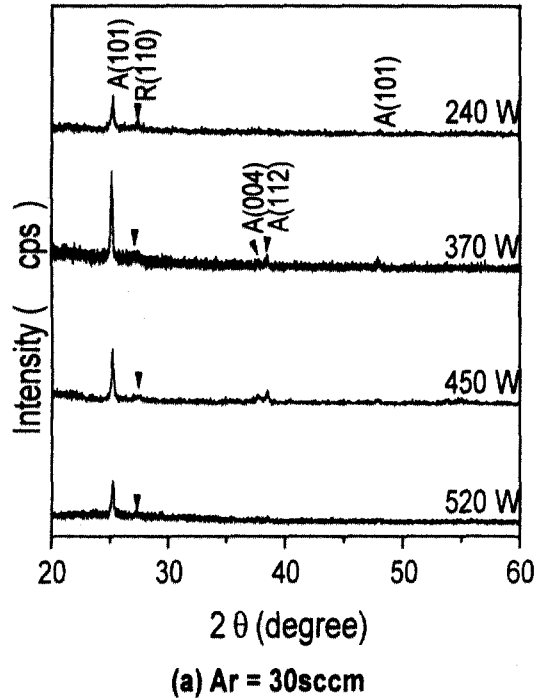


Fig. 3. XRD patterns of TiO₂ films with applied DC power under the condition of 6sccm O₂ flow rate.

520watt)의 변화에 관계없이 대부분의 anatase 상과 약한 rutile 피크가 관찰되었다. 그러나 18sccm Ar 유량속도에서 240watt와 370watt의 DC power으로 증착된 시편들은 TiO₂의 결정질 피크가 관찰되지 않았다. 이는 240watt와 370watt로 증착된 시편들의 막 두께가 각각 3900Å과 6800Å 정도로 매우 얇기 때문에 X-선 회절 시험 결과 비정질 유리 기판의 강도가 박막의 피크 강도보다 상대적으로 높게 나타남으로서 TiO₂ 박막의 피크가 관찰되지 않은 것으로 생각된다.

DC power 변화에 따라 증착된 TiO₂ 박막의 화학결합 상태를 조사하기 위하여 XPS 시험을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4는 Ar 유량속도 30sccm, O₂ 유량속도 6sccm 조건에서 520watt와 370watt의 DC power을 인가하여 증착된 시편들의 XPS 스펙트럼 결과이다. 520watt와 370watt의 두 경우에서 인가된 DC power 변화에 따른 결합에너지(Binding energy) 변화는 관찰되지 않았으며, 스펙트럼 분석결과 조사된 피크는 Ti 2p_{1/2}와 Ti 2p_{3/2}으로 해

석할 수 있다. 520watt의 경우 각각의 결합에너지는 463.975eV와 458.275eV였고, 370watt의 경우에는 464.025eV와 458.25eV였다. 이 값이 TiO₂의 Binding energy인 464.34eV와 458.8eV에 잘 일치하는 것으로 보아 전형적인 TiO₂ 박막이 형성되었음을 알 수 있다.

3.2 O₂ 유량속도의 영향

O₂ 유량속도 변화에 따른 TiO₂ 박막의 증착속도 거동을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5는 30sccm의 Ar 유량속도와 370watt의 전력 조건에서 O₂ 유량속도를 6sccm~10sccm까지 변화시키면서 증착속도를 조사한 결과이다. 6sccm의 O₂ 유량속도에서 약 107Å/min의 증착속도를 나타내었으며, O₂ 유량속도가 증가할수록 증착속도가 감소하여 10sccm O₂ 유량속도에서 약 47Å/min의 증착속도를 나타냈다.

반응 가스가 증가할수록 증착속도가 감소하는 것은 DC 반응성 스퍼터링에서 일반적으로 나타

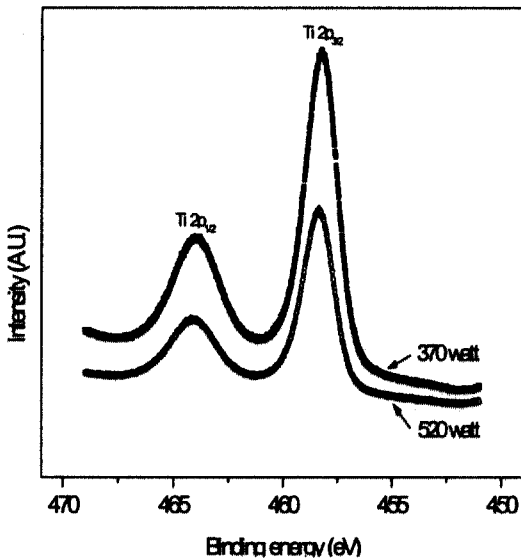


Fig. 4. XPS spectra of TiO₂ film with applied DC power under the condition of 30sccm Ar flow rate, 6sccm O₂ flow rate.

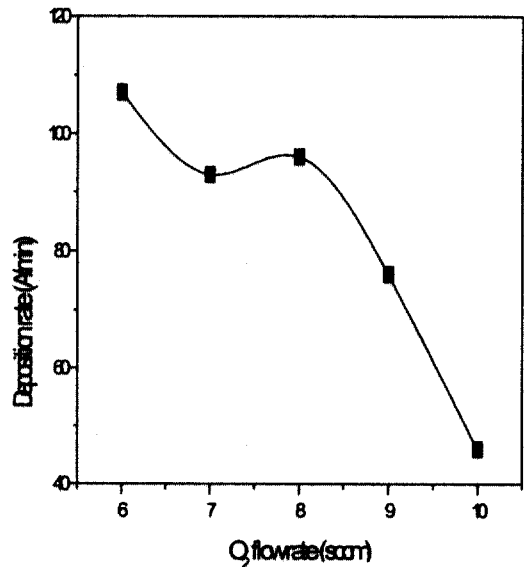


Fig. 5. Deposition rate of TiO₂ films with O₂ flow rate under the condition of 30sccm Ar flow rate, 370watt DC power.

나는 타겟 표면 poisoning 현상 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에 사용된 Ti(순도 99.99%) 타겟은 산소와의 반응성이 매우 큰 재료이다. 그러므로 O₂ 유량속도가 6sccm에서 10sccm으로 증가함에 따라 Ti 타겟 표면에 보다 많은 양의 Ti-O 산화물이 형성 될 것으로 생각된다. 또한 Ti 산화물의 결합에너지가 순수한 Ti의 결합에너지 보다 더 크다. 따라서 Ti 산화물 스퍼터링시 보다 큰 에너지의 이온들이 타겟 표면에 가해짐으로서 증착이 되기 때문에 오히려 증착속도가 감소하는 것으로 사료된다.

O₂ 유량속도에 따른 결정구조 변화를 조사하기 위해 X-선 회절 시험을 시행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6은 Fig. 5의 O₂ 유량속도를 공정변수로 하여 증착된 시편들을 X-선 회절 시험한 결과이다. 6sccm의 O₂ 유량속도 조건에서 증착된 TiO₂ 박막은 우선 성장방위인 anatase (101) 피크와 약한 rutile (110) 피크가 관찰되었다. 그러나 그 이

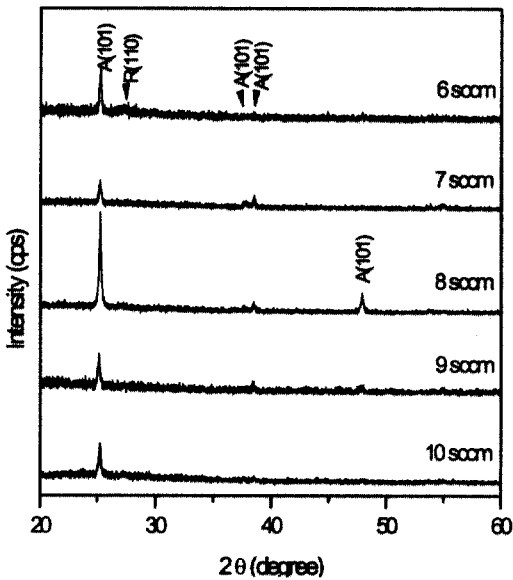


Fig. 6. XRD patterns of TiO₂ films with O₂ flow rate under the condition of 30sccm Ar flow rate, 370watt DC power.

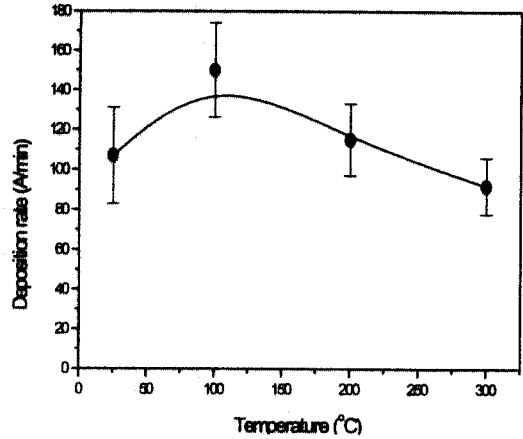


Fig. 7. Deposition rate of TiO₂ films with substrate temperature under the condition of 30sccm Ar flow rate, 6sccm O₂ flow rate, 370watt DC power.

상의 O₂ 유량속도(7sccm~10sccm)에서는 (101)의 우선 성장방위를 가지는 anatase 피크만이 관찰되었다. 그중, 8sccm의 O₂ 유량속도에서 증착된 시편에서는 anatase (101) 피크의 강도가 가장 강하게 나타났으며, 그 이상의 O₂ 유량속도인 9sccm과 10sccm의 경우에는 피크의 강도가 약해짐이 관찰되었다. 이는 9sccm과 10sccm에서 증착된 박막의 두께가 약 1μm이하로 매우 얇기 때문에, X-선 회절 시험 결과 기관으로 사용된 유리의 비정질 피크가 8sccm O₂ 유량속도의 경우보다 상대적으로 강하게 나타나고, 그 결과 anatase (101) 피크의 강도가 약하게 나타나는 것으로 사료된다.

3.3 기관 온도의 영향

기관 온도 변화에 따른 TiO₂ 박막의 증착속도 거동을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7은 Ar 유량속도 30sccm, O₂ 유량속도 9sccm, DC power 370watt 조건에서 기관 온도를 각각 상온, 100°C, 200°C, 300°C로 변화시켜 증착된 TiO₂ 박막의 증착속도이다.

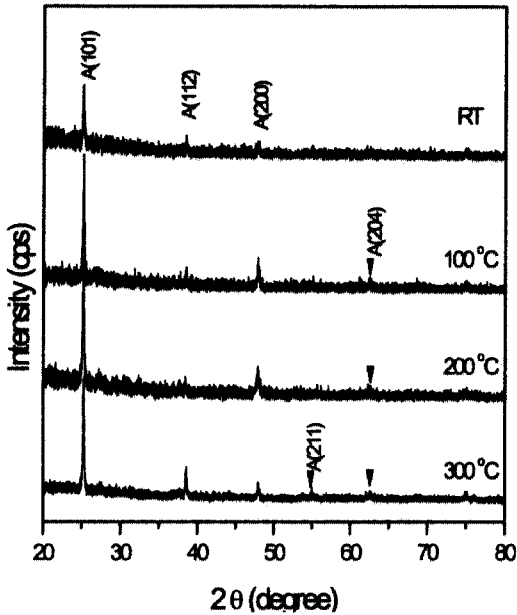


Fig. 8. XRD patterns of TiO₂ films with substrate temperature under the condition of 30sccm Ar flow rate, 6sccm O₂ flow rate, 370watt DC power.

기판 온도가 상온에서 100°C로 증가할수록 증착속도가 증가하는 거동과 100°C 이상의 온도에서 기판 온도가 증가할수록 증착속도가 감소하는 두 가지 증착거동을 나타냈다.

기판 온도가 증가할수록 증착속도가 증가하는 것은 증착공정이 확산지배(diffusion-controlled) 거동을 하기 때문으로 사료된다. 즉, 기판 온도가 증가함에 따라 증착된 입자들의 확산속도가 증가하게 되고, 그 결과 핵생성 속도가 증가함으로써 증착속도가 증가한 것으로 생각된다. 그러나 100°C 이상의 기판온도에서는 기판온도가 증가할수록 증착속도가 감소하는 거동을 나타냈다. 이러한 경향은 Abduev 등²⁴⁾이 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 Zn 산화물 박막에서도 유사한 증착거동을 보였으며, 그 원인은 기판 온도 증가에 따른 증착된 입자들의 열적탈착(thermodesorption) 현상 때문이라고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 관찰된 증착속도 감소 거동 또한 기판 온도가 증

가함에 따라 스퍼터된 입자들이 증발되거나 결합이 분해되는 열적탈착 현상으로 증착속도에 기여하지 못하는 것으로 사료된다.

기판 온도 변화에 따라 증착된 시편의 결정성 및 결정구조 거동을 조사하기 위해 X-선 회절 시험을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8은 그림 7의 시편에 대한 X-선 회절 시험 결과이다. 기판 온도 변화(상온~300°C)에 관계없이 (101)의 우선 성장방위를 갖는 anatase 상만이 관찰되었다. 또한 기판 온도가 증가할수록 결정배향성이 다양화되었다. Ro 등²⁵⁾은 RF 반응성 스퍼터링법으로 TiO₂ 박막을 증착하여 기판 온도 변화에 따른 결정배향성을 투과전자현미경으로 조사한 결과, 기판온도가 증가함에 따라 결정배향성이 다양화된다. 그 원인은 기판 온도가 증가함에 따라 기판에 도달하는 원자의 quenching 효과가 감소하고 기판에서의 증착 원자 표면 이동도가 증가하기 때문이라고 보고하였다. 따라서, 본 연구에서 기판 온도가 증가함에 따라 결정배향성이 다양해지는 원인 역시, 기판 온도 증가에 따른 스퍼터 원자의 quenching 효과 감소와 증착된 원자의 표면 이동도 증가 때문이

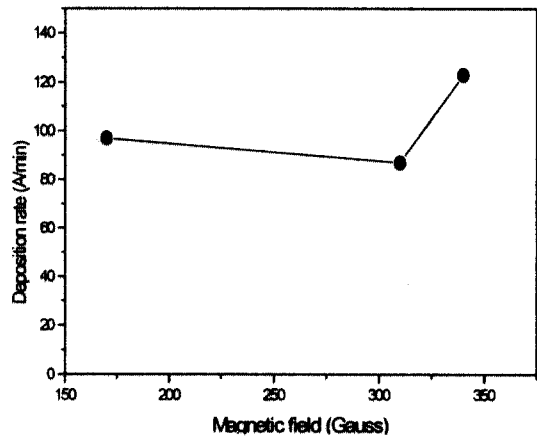


Fig. 9. Deposition rate of TiO₂ films with strength of magnetic field under the condition of 30 sccm Ar flow rate, 9sccm O₂ flow rate, 450watt DC power.

라고 생각된다.

3.4 타겟 표면 자장 세기의 영향

타겟 표면 자장의 세기 변화에 따른 TiO₂ 박막의 증착속도 거동을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9는 30sccm의 Ar 유량속도와 9sccm의 O₂ 유량속도, 450watt의 DC power 조건에서 자장의 세기를 각각 170G, 310G, 340G로 변화시킴으로서 증착속도를 조사하였다. 자장의 세기가 170G에서 310G로 증가할수록 증착속도는 감소하는 거동을 나타냈으나, 310G에서 340G로 자장 세기가 증가할수록 증착속도가 증가하는 거동을 나타냈다.

일반적으로 스퍼터 코팅시 타겟 표면 자장의 세기가 증가할수록 전자의 이동거리가 증가하게 되고, 그 결과 이온화 확률이 증가하기 때문에 증착속도가 증가하게 된다. 그러나 본 연구에서는 타겟 표면 자장의 세기가 170G에서 310G로 증가

할수록 증착속도가 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 타겟 표면 자장의 세기 증가에 따른 이온화 확률 증가로 보다 많은 양이온(Ar⁺)들이 타겟 표면에 충돌함으로써, 타겟 표면의 온도 상승 효과를 초래한 것으로 생각된다. 이러한 온도 상승 효과는 Ti 타겟과 반응가스인 산소와의 산화물 형성속도를 높임으로서 증착속도를 감소시키는 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 즉, 타겟 표면 자장 세기가 증가함으로써 스퍼터링 속도보다 Ti 산화물 형성 속도가 빠르기 때문에 증착속도가 감소한 것으로 판단된다. 그러나 자장의 세기가 310G에서 340G로 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 이유는 340G에서의 자장 세기가 인가될 때, 스퍼터링 속도가 Ti 산화물 형성 속도보다 빠르게 진행됨으로서 증착속도가 증가하는 것으로 생각된다.

타겟 표면 자장의 세기 변화에 따른 결정구조 변화를 조사하기 위해서 X-선 회절 시험을 행하였으며, 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10은 Fig. 9의 타겟 표면 자장 세기 변화에 따라 증착된 시편을 X-선 회절 시험한 결과이다. 자장의 세기가 170G에서 340 G로 증가함에 따라 우선 성장방위인 anatase (101) 피크의 강도가 증가하였다. Okimura 등²⁶⁾은 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 TiO₂ 박막을 증착하였으며, 스퍼터링시 기판 아래에 보조 마그네트를 설치하여 Ar⁺의 Current를 증가시킴으로써 rutile (110)의 X-선 회절 피크 강도를 증가시켰다고 보고하였다. 따라서, 본 연구에서 타겟 표면 자장의 세기가 증가할수록 anatase (101) 피크의 강도가 증가되는 원인 또한 타겟 표면 자장 세기 증가에 따른 Ar⁺의 current 증가 때문인 것으로 사료된다.

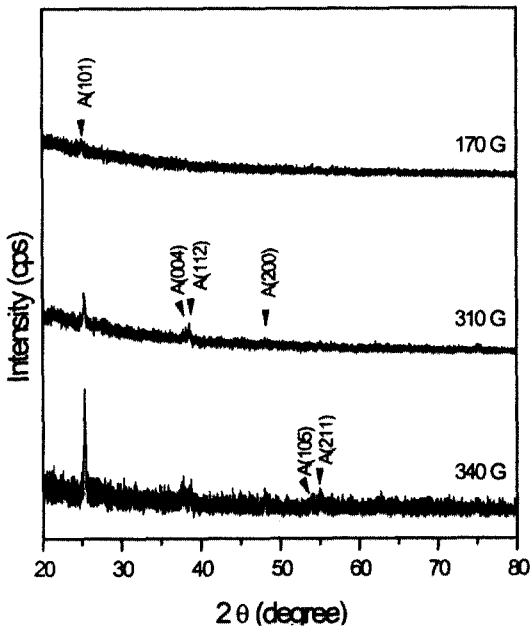


Fig. 10. XRD patterns of TiO₂ films with strength of magnetic field under the condition of 30sccm Ar flowrate, 9sccm O₂ flow rate, 450 watt DC power.

4. 결 론

DC reactive magnetron sputtering법으로 공정 변수를 변화시킴으로서 anatase TiO₂ 박막을 증착하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 20~30%의 O₂/Ar 유량조건으로 제조된 TiO₂ 박막의 증착속도는 인가된 전력이 증가할수록 증가하였으며, 30sccm의 Ar과 6sccm의 O₂ 유량속도에서 520watt의 전력이 인가될 때 약 480Å/min의 최대 증착속도를 얻었으며, XPS 분석결과 전형적인 TiO₂ 박막임을 확인할 수 있었다.
- 2) 30sccm의 Ar과 370watt의 전력조건에서 증착된 TiO₂ 박막은 O₂ 유량속도가 증가할수록 증착속도가 증가하였으며, X-선 회절 시험 결과 7~10sccm의 O₂ 유량속도에서 (101)의 우선 성장배향성을 갖는 anatase TiO₂ 박막을 형성할 수 있었다.
- 3) 450watt의 전력과 30%의 O₂/Ar 유량조건에서 타겟 표면 자장의 세기(170G~340G)가 증가할수록 증착된 TiO₂ 박막은 우선 성장방위인 anatase (101)의 결정 배향성을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) Gerischer. H., Topics in Applied Physics, Vol. 31, 1979, pp. 115.
- 2) D. Anslax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer, Berlin, 1967.
- 3) I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima, Chem. Lett., Vol. 8, 1994, 723.
- 4) H. Matsubara, M. Takada, S. Koyama, K. Hashimoto and A. Fujishima, ibid., Vol. 9, 1995, pp. 767.
- 5) P. J. Martin, J. Mater. Science, Vol. 21, 1986, pp. 1.
- 6) A. Sclafani, L. Palmisano, and E. Davi, New J. Chem. Vol. 14, 1990, pp. 265.
- 7) V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, L. Marchese, G. Martra, and F. Miano, Vol. 69, 1991, pp. 323.
- 8) K. A. Vorotiov, E. V. Orlova and V. I. Petrovsky, Thin Solid Films, Vol. 219, 1992,

- pp. 180.
- 9) L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka and S. Sakka, Thin Solid Films, Vol. 219, 1992, pp. 18.
- 10) Y. Paz and A. Heller, J. Mater. Res., Vol. 12, 1997, pp. 2759.
- 11) G. Atanassov, R. Thielch and D. Popov, Thin Solid Films, Vol. 223, 1993, pp. 288.
- 12) G. K. Boschloo, A. Goossens, and J. Schoonman, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, 1997, pp. 1311.
- 13) J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, G. Teschner, A. Zmelty, J. Non-Crystalline Solids Vol. 218, 1997, pp. 262.
- 14) P. Alexandrov, J. Koprinarova, and D. Todorov, Vacuum. Vol. 47, 1996, pp. 1333.
- 15) M. Kitao, Y. Oshima, and K. Urabe, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, 1997, pp. 4423.
- 16) K. Okimura, N. Maeda, A. Shibata, Thin Solid Films, Vol. 281, 1996, pp. 427.
- 17) K. H. Ro, W. Park, G. Choe and J. C. Ahn, Korea J. Mater. Res., Vol. 7, 1997, pp. 21-26.
- 18) K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi and K. Tsnchida, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, 1995, pp. 4950.
- 19) K. Okimura, N. Maeda and A. Shibata, Thin Solid Films, Vol. 281, 1996, pp. 427.
- 20) G. Braüer, W. Dicken, J. Szczyrbowski, G. Teschner and A. Zmelty, Proc. of the 3rd ISSP, Tokyo, Vol. 63, 1995.
- 21) D. Wicaksana, A. KObayashi and A. Kinbara, J. Vac. Sci. Technol., Vol 10A, 1992, pp. 1479.
- 22) P. Löble, M. Huppertz and D. Mergel, Thin Solid Films, Vol. 251, 1994, pp. 72.

- 23) F. Perry, A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 94, 1997, pp. 339.
- 24) A. Kh. Abduev, A. M. Magomedov and Sh. O. Shakhshaev, *Inorganic Materials*, Vol. 33, 1997, pp. 282-284.
- 25) K. H. Ro, W. Park, G. Choe and J. C. Ahn, *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 7, 1997, pp. 21-26.
- 26) K. Okimura and A. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, 1997, pp. 4917.