[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 12 (2004)

HFCVD법에 의한 CH_3OH/H_2O 다이아몬드 박막 제조에 수소가 미치는 영향

이권재† · 신재수* · 권기홍* · 이민수** · 고재귀

숭실대학교 물리학과
*대전대학교 전자재료과학과
**한남대학교 광 · 전자물리학과

Effect of H_2 on The Diamond Film Growth Mechanism by HFCVD Method Using CH_3OH/H_2O

Kwon- Jai Lee†, Jae- Soo Shin*, Ki-Hong Kwon*, Min- Soo Lee** and Jae-Gui Koh

Department of Physics, Soongsil University, Seoul 156-013
*Department of Electronic Materials Science, Daejeon University, Daejeon 300-716
**Department of Applied Optics and electromagnetics, Hannam University, Daejeon 309-791

(2004년 8월 26일 받음, 2004년 11월 22일 최종수정본 받음)

Abstract The diamond thin films was deposited on Si(100) substrate by Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) method using supplied the CH_3OH/H_2O mixtured gas with excess H_2 gas . The role of hydrogen ion as the growth mechanism of the diamond deposit was examined and compared the CH_3OH/H_2O with the CH_4/H_2. Pressures in the range of $1.1\sim290\times10^2$ Pa were applied and using 3.4~4.4 kw power. It was investigated by Scanning Electron Microscopy(SEM) and Raman spectroscopy. The H ion was etching the graphite and restrained from sp^3 to sp^2. But excess H_2 gas was not helped diamond deposit using CH_3OH/H_2O mixtured gas. It was shown that the role of hydrogen ion of deposited diamond films using CH_3OH/H_2O was different from CH_4/H_2.

Key words HFCVD method, diamond film, growth mechanism, CH_3OH/H_2O, excess H_2, CH_4/H_2.

1. 서 론

탄소는 결합 형태에 따라 sp^1, sp^2, sp^3 등의 여러 가지 hybridized bond 동소체로 존재한다. sp^3 bond는 다이아몬드라 불리우는 tetragonal bond를 이루며 탄소원자가 4개의 최인접 원자와 공유결합을 하고 있는 구조를 가지고 있다. 이러한 다이아몬드는 보석으로서의 가치뿐만 아니라 광학적 성질, 기계적 성질, 열적 특성, 내 화학성등 특성이 뛰어나 재료 공학적으로 많은 장점을 가지고 있다. 1975년 소련의 Deryagin group[1]에 의해 Chemical Vapor Deposition(CVD)이 발표되면서 다이아몬드 합성 제조공정의 단순화, 비용의 절감, 대면적의 합성 등이 가능하게 되자 공학적으로 응용하기 다양한 기술들이 개발되어 왔다.[2-7] 그러나 다이아몬드를 성장시키기 위해 사용되는 원료에 따른 성장 특성들이 변화하는 것은 이들에 대한 mechanism이 서로 다르다는 것을 말해주고 있다.

이들 성장 기구를 설명하기 위해 CH_3에 의한 성장,[8] C_2H_2에 의한 성장,[9,10] 수소 또는 산소에 의한 식각[11-15]과 모세관효과,[16,17] charge cluster model[18] 등 많은 성장기구가 제안되었으나 아직 명확하게 설명되고 있지 않다.

CH_4등을 원료로 하는 다이아몬드박막의 제조에서는 비다이아몬드상의 식각, CH bond에서의 H제거, 수소의 trapping 억제 등을 위해 과량의 수소가 필요하다고 알려져 있다.[19-24] CH_3OH/H_2O를 원료로 한 다이아몬드 박막제작은 CH_4/H_2를 사용할 때 보다 해리에너지가 낮아 더 낮은 온도에서 다이아몬드를 성장시킬 수 있다. 그러나 CH_3OH/H_2O를 원료로 사용한 다이아몬드 박막제작은 CH_4/H_2를 사용한 것과는 다른 제작 특성을 갖는다.[25,26] 따라서 이들 성장 기구를 규명하기 위해서 더 많은 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Hot Filament Chemical Vapor Deposition(HFCVD)법으로 CH_3OH/H_2O에 H_2를 첨가한 혼합

†E-Mail : jmul@ssu.ac.kr

Table 1. The condition of diamond deposition.

Gas flow rate	
CH_3OH (vol%)	10 - 29
H_2O (vol %)	3 - 30
H_2 (vol%)	60 - 87
Filament power (kW)	3.4 - 4.4
Total gas pressure (10^2 Pa)	1.1 - 290
Filament-substrate distance (mm)	7, 10
Substrate temperature (°C)	200, 600
Deposition time (min)	80

가스($CH_3OH/H_2O/H_2$)를 이용하여 filament의 power와 H_2에 의한 가스압력의 변화 등이(Table 1) 다이아몬드 박막 형성에 미치는 영향을 SEM과 Raman Spectra로 관찰하여 일반적으로 알려진 수소의 역할이 CH_3OH/H_2O를 원료로 사용한 다이아몬드 박막 성장 에도 적용되는지 CH_4/H_2를 사용한 경우와 비교분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치

HFCVD법으로 다이아몬드를 증착하기 위해 가스 반응관을 외경 380 mm, 높이 260 mm 원통형으로 stainless를 사용하여 제작하였다. 가스는 반응관 내부 위 뚜껑을 통해 공급되어 가스 flow가 위에서 아래쪽으로 형성되도록 하였고 OES를 측정하기 위해 직경 55 mm인 window를 3개 설치하여 측정용, 관측용으로 사용하였다. 반응관 위 부분에 길이 100 mm 외경 15 mm의 전극봉 2개를 달았고 두 전극봉에 구멍을 내어 필라멘트를 고정하여 사용하였다. 필라멘트는 직경 0.55 mm 텅스텐 선을 세 가닥으로 꼬아 직경 1.2 mm로 만들어진 직선 필라멘트를 구입한 후 이를 다시 직경 5 mm, 길이 20 mm 되게 4번 감아 solenoid 형태로 만들어 사용하였다. 필라멘트의 전원 공급은 power를 조절할 수 있도록 슬라이닥스를 사용하였다. 공급하는 가스양의 조절은 Dwyer 사의 flow meter를 사용하였고, 가스의 흐름이 안정될 때까지 기다린 후 필라멘트에 전원을 공급하였다. 필라멘트로 열을 가하면 반응관내의 압력은 증가하나 flow meter는 일정함을 유지하였다.

반응관내의 압력은 OKANO Works, LTD의 TVP 202 N22 model의 Pirani gauge를 사용하여 측정하였다. 기판은 silicon wafer(100)를 3×5 mm^2의 크기로 절단하여 사용하였으며, 핵 생성 자리를 증가시키기 위해 3~6 μm 다이아몬드 분말을 아세톤에 넣어 현탁액을 만들고 기판을 현탁액에 담근 후 초음파 세척기로 25분간 진동시켜 사용하였다. 필라멘트와 기판사이의 거리변화를 줄 수 있도록 기판 지지대를 만들었고, 온도조절이 가능하도록 기판 지지대 내부로 냉각수를 흐르도록 제작하였다. 기판의 온도 측정은 K-type 열전대를 이용하여 측정하였다. 본 실험에서 사용한 진공 system은 150 *l*/min의 배기 속도를 가진 rotary mechanical pump이며 최고 진공도가 0.8 Pa이었다.

2.2 박막제작 및 측정

$CH_3OH/H_2O/H_2$의 증착 과정은 전처리가 끝난 Si기판을 기판지지대 위에 paste를 사용하여 증착과정 중 가스 분출압이나 진공 purging 상태에서 시료가 기판을 이탈하지 않도록 잘 접착시킨 후 진공을 4.0 Pa까지 만들어 주었다. 원하는 진공도에 이르면 원하는 비율로 조정한 CH_3OH, H_2O를 동시에 공급한 후 H_2를 공급하여 증착하기 위한 압력에 도달한 후 flow meter가 안정화 될 때까지 가스를 흘렸다. Flow meter가 배출과 유입 가스의 비가 맞아 흐름에 변하지 않으면 필라멘트에 원하는 power까지 전류와 전압을 공급한다.

이때의 가스 비는 H_2 98~99 vol%, CH_3OH/H_2O 1~2 vol% 범위 내에서 조절하였는데 H_2를 98% 이상 넣어준 이유는 CH_4/H_2 혼합 가스의 다이아몬드 박막 증착 실험에서 CH_4/H_2의 비를 98:2로 공급하였을 때 좋은 다이아몬드를 얻는다는 보고서를 참고하였다. 이들의 연구에 의하면 상대적으로 많이 공급해준 H_2가 분해되어 H 원자가 과량 공급되므로 흑연을 효과적으로 etching 시킨다고 설명하였다.[19-24]

1시간 20분 동안 증착시켰으며 이때 필라멘트와 기판 사이의 거리는 7 mm, 10 mm, 기판의 온도는 200°C, 600°C였다. 제작된 시료는 표면에 붙어있는 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기로 5분 동안 세척하였다.

$CH_3OH/H_2/H_2O$의 수소농도와 필라멘트 power의 변화에 따른 다이아몬드 박막의 미세구조를 알아보기 위해 SEM을 사용하였고 Micro Raman 스펙트럼은 파장이 514.5 nm인 Ar^+ 레이저를 시료에 조사시켜 후방산란 방식으로 산란된 빛을 분광기(JoBin Ybon Co.)에 입사시켜 photon counting 방법으로 scanning 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $CH_3OH/H_2/H_2O$ 혼합 가스를 기판까지의 거리 7 mm, 증착압력 2000 Pa, CH_3OH 10 vol%, H_2O 3 vol%, H_2 87 vol%에 500W씩 power 증가에 따른 substrate의 온도를 200°C에서 고정시킨 결과이다. 이 실험은 다이아몬드 박막 제작에서 규명된 수소에 의한 성장기구가 $CH_3OH/H_2O/H_2$를 원료로 하는 다이아몬드박막 제작에서도 적용 될 것인가를 알기 위해 수행되었다. Fig. 1(a)는 필라멘트에 3420 W의 power를 인가하여 주었을 때의 그림으로 필라멘트의 열에 의해 CH_3OH가 분해반

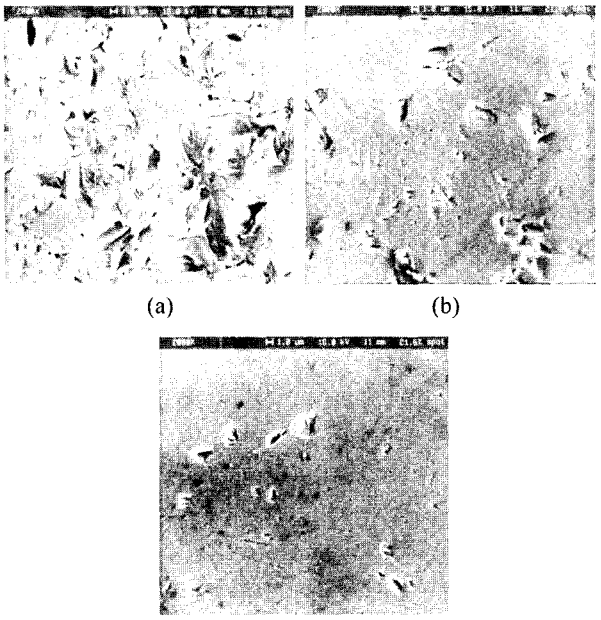

Fig. 1. The SEM images of deposit with power. (a) 3420 W, (b) 3920 W, (c) 4420 W.

응을 거쳐 생성된 graphite 성분(sp^2)들이 기판을 덮고 있음을 볼 수 있다. 이러한 graphite 성분은 cauliflower구조로 성장한 후 다시 다이아몬드구조인 sp^3로 성장하는 것으로 알려져 있다.[23] Fig. 1(b)는 필라멘트에 3920W를 가해 주었을 때의 그림이다. Power가 증가함에 따라 sp^2들이 Fig. 1(a) 일 때와 비교하여 상당량 제거되어 깨끗하여진 것을 볼 수 있다. Fig. 1(c)는 4420 W의 power를 가해 주었을 때의 그림으로 시료 표면을 덮고 있던 대부분의 graphite 성분이 제거된 것을 볼 수 있다. 이것은 power가 증가하면서 필라멘트로부터 열에너지를 얻은 입자의 운동이 활성화되면서 입자간 충돌 횟수가 증가하여 H_2가 원자화되는 확률이 늘어났으며, 또한 필라멘트로부터 열전자들의 방출이 증가하고 이 전자들이 다시 H_2의 분자들을 여기 시키게 되므로 power가 커짐에 비례하여 H 원자들이 많이 생성되어진다. 또한 power가 높아짐에 따라 탄소성분이 많이 분해 되었음에도 불과하고 오히려 기판에서는 다이아몬드 성분이외의 탄소성분이 사라진 것으로 보아 CH_4/H_2를 사용한 다이아몬드제작에서 이때 생성된 수소 이온들이 sp^2의 graphite 성분들을 효과적으로 식각하고 sp^2 구조의 생성을 막아 sp^3 구조의 생성을 도우며 표면 탄소의 dangling 결합 상태를 만족시켜 $sp^3 \rightarrow sp^2$로의 진행을 억제시켜 다이아몬드 박막으로 성장하는 것을 돕기 때문이라고 설명된다. 이러한 실험 결과는 CH_4/H_2에 대한 연구자들이 수소의 원자가 graphite성분을 etching하여 준다는 설명과 일치하였다.[19-24] 따라서 CH_4/H_2를 사용한 다이아몬드의 성장기구중 수소의 역할은 $CH_3OH/H_2/H_2O$를 원료로 하는 다이아몬드박막 제작에서도 잘 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2은 $CH_3OH/H_2/H_2O$의 혼합 가스에서 전체 압력비를 변화시켰을 때의 그림이다. 이 실험은 CH_4/H_2를 사용한 다이아몬드박막의 성장 과정에서 알려진 과량의 수소의 존재와 압력에 대한 성장과정이 $CH_3OH/H_2/H_2O$의 혼합 가스를 원료로 하였을 때도 잘 적용될 수 있는가를 알기 위해 행하여진 실험이다. 이 실험에서 압력은 (a) 1.1×10^2 Pa, (b) 3.9×10^2 Pa, (c) 2.9×10^3 Pa로 가해주었고 과량의 수소가 미치는 영향을 알기 위해 CH_3OH/H_2O의 양은 일정하게 하고 주로 수소를 과량으로 공급하여 압력을 조절하였다. 필라멘트로부터 기판까지의 거리는 10 mm이였고 필라멘트에는 3500 W의 power를 인가하여 주었다. 이때 기판의 온도는 600°C이었다. Fig. 2(a)은 1.1×10^2 Pa의 압력일 때 성장한 박막이다. 시료 전체가 아직 발달하지 않은 초기단계의 cauliflower구조의 박막이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(b)은 압력이 3.9×10^2 Pa 일 때의 박막으로 Fig. 2(a)보다는 cauliflower가 진행되어 있으나 아직 뚜렷한 cauliflower구조의 모습은 보이지 않는다. Fig. 2(c)은 전체 압력이 2.9×10^3 Pa 일 때의 그림으로 뚜렷하게 형성된 cauliflower구조를 볼 수 있다. 이러한 실험 결과를 보면 시편에 성장된 박막은 압력이 높아짐에 따라 점차 뚜렷한 cauliflower구조로 발달하여 가고 있음을 알 수 있어 CH_4/H_2를 사용한 다이아몬드박막의 성장과정과 같이 압력에 의한 다이아몬

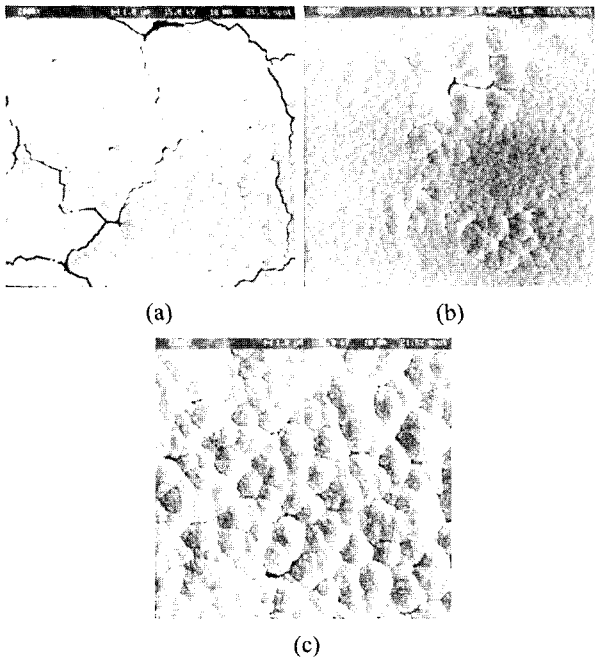

Fig. 2. The SEM images of deposit with pressure. (a) 1.1×10^2 Pa, (b) 3.9×10^2 Pa and (c) 2.9×10^3 Pa

드 성장기구는 동일함을 알 수 있다.

그러나 CH_4/H_2를 사용한 다이아몬드 성장과정에서 과량의 수소가 필수적인 요소로 작용한 것과 달리 본 실험에서 성장된 박막을(Fig. 2) 보면 cauliflower의 모습이 과량으로 첨가해준 수소의 양에 비해 과량의 수소원자 발생 효과를 동반하여 sp^2의 graphite 성분들을 효과적으로 식각하고, $sp^3 \rightarrow sp^2$로의 진행을 억제시켜 다이아몬드 박막으로 성장하도록 한 것으로 판단하기에는 그 형태의 변화가 미흡하다. 시료의 성장과정을 보면 오히려 과량의 수소원자에 의한 변화보다 필라멘트의 power에 의한 수소원자의 발생과 그때의 압력의 변화에 의한 cauliflower의 성장으로 설명하는 것이 자연스럽다. 따라서 $CH_3OH/H_2/H_2O$의 혼합 가스를 원료로 한 다이아몬드의 박막제조에서는 과량의 수소를 필요로 하지 않는 것으로 보아 CH_4/H_2를 사용한 다이아몬드박막의 성장기구와는 다른 성장 기구를 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3는 $CH_3OH/H_2/H_2O$ 혼합 가스에 500 W씩 power를 변화시켜 증착한 Raman data이다. Power가 3420 W 일 때의 그림을 보면 뚜렷한 peak가 존재하지 않고 1600 cm^{-1}에 약한 peak이 보이는 것으로 보아 다이아몬드는 형성이 되지 않고 주로 graphite 성분인 것을 알 수 있다.

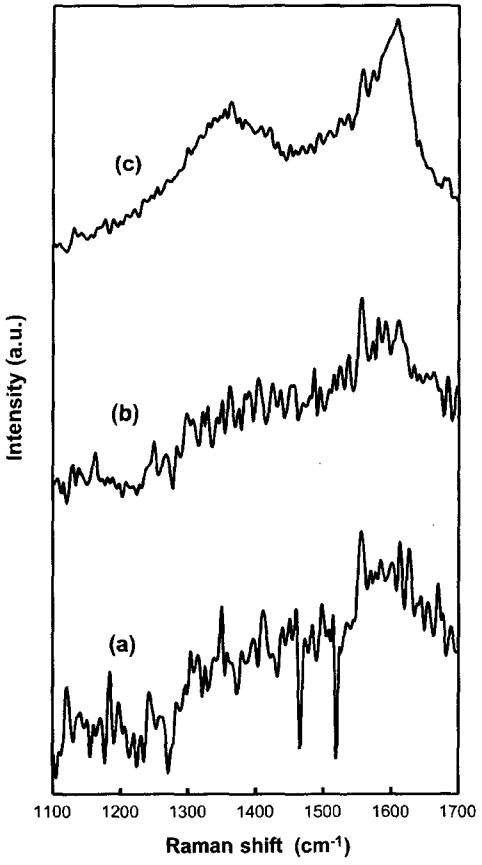

Fig. 3. Raman spectra of deposit films various power. (a) 3420 W, (b) 3920 W and (c) 4420 W

이것은 Fig. 1(a)의 SEM 그림에서 주로 sp^2성분(graphite)만을 볼 수 있는 결과와 일치한다. Power가 3920 W 일 때 Raman peak을 보면 1500~1600 cm^{-1}에서 peak을 볼 수 있는데 그림의 경향은 sp^3(DLC)의 전형적인 모습을 보이기 시작한다. 이것은 주로 sp^2가 형성된 박막 속에 작은 양의 sp^3(DLC)가 섞여 있을 때 나타난다. 이것은 Fig. 1(b)의 SEM 그림을 볼 때 sp^3성분의 새로운 형성과 sp^2성분이 H 원자들에 의해 더욱 많이 식각되고 새로운 sp^3 성분이 생성되었기 때문이다. Power가 4420 W 일 때의 그림을 보면 1300~1400 cm^{-1}에 새로운 peak가 나타난 것을 볼 수 있다. Fig. 1(c)를 보면 시료의 표면은 깨끗하여 다량의 graphite 성분은 제거된 것을 알 수 있다. 이때 시료에 남아 있는 성분이 sp^3 성분인 것으로 볼 때 4420 W에서 다이아몬드상이 많이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 power의 증가가 H를 많이 생성시켜 남아있는 탄소를 다량으로 식각하고 , sp^2 구조의 생성을 막고 sp^3의 생성을 도우며 표면 탄소의 dangling 결합상태를 만족 시켜 $sp^3 \rightarrow sp^2$로 진행하는 것을 억제시킨다는 설명이 $CH_3OH/H_2/H_2O$를 기반으로 하는 다이아몬드 성장기구에도 적용 될 수 있음을 나타낸다.

Fig. 4는 $CH_3OH/H_2/H_2O$ 혼합가스에서 전체 압력비를 변화시켜 주었을 때의 Raman data이다. 그림에서 보면 1.1×10^2 Pa 일 때 sp^3(DLC) peak이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 것은 Fig. 2(a)의 SEM 사진에서 잘 발달하지는 않았지만 미세하게 cauliflower 구조를 보이는 결과와 일치한다. 압력이 3.9×10^2 Pa 일 때의 Raman peak은 sp^3의 특징이 더욱 잘 나타나고 있는데 Fig. 2(b)의 SEM 사진을 볼 때 cauliflower 구조로 더욱 진행하였음을 나타낸다. 2.9×10^3 Pa 일 때의 Raman peak는 증착된 시료가 분명한 DLC구조임을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Fig. 2(c)에서 완전한 cauliflower를 확인 할 수 있는 것과 잘 일치한다.

압력이 높아질수록 sp^3 구조가 많이 발생하는 것으로 보아 압력에 대한 성장 기구는 동일한 것을 알 수 있다. Fig. 1(a)와 Fig. 3(a)의 시료는 비슷한 압력과 power를 가해준 시료로 같은 특성이 보여야 하나 전혀 다른 형태를 보이는 것은 기판의 온도가 다르기 때문에 나타난 결과라고 해석된다. 이 실험결과는 비 다이아몬드 상의 수소 원자에 대한 반응성이 다이아몬드에 비해 빠르고 식각 속도가 다이아몬드보다 흑연이 빨라 기판표면에 sp^3 구조인 다이아몬드 상이 상대적으로 많이 존재하게 되어 다이아몬드만 성장하게 하므로 과량의 수소가 필요하다는 이론이 CH_4/H_2 에 의한 다이아몬드 성장에서는 잘 적용되었지만 Fig. 4의 Raman spectra를 비교하여보면 Fig. 4(b)에 비해 Fig. 4(c)는 약 10배의 수소가 과량 공급되었으나 실제적으로 공급된 수소의 양에 비해 상대적

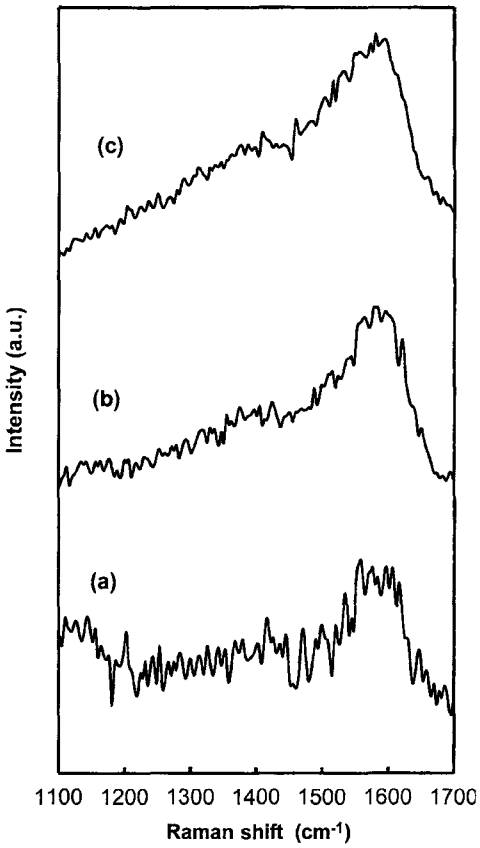

Fig. 4. Raman spectra of deposit films various pressure. (a) 1.1×10^2 Pa, (b) 3.9×10^2 Pa and (c) 2.9×10^3 Pa

으로 성장한 DLC의 양이 과량 공급하여준 수소의 양만큼 증가하지 않았다. 따라서 $CH_3OH/H_2/H_2O$ 실험에서는 과량의 수소의 작용에 의한 기존의 성장기구가 잘 적용되지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. H_2를 과량 주입하는 방법으로 H_2의 분압을 높여 1.1×10^2~2.9×10^3 Pa 압력을 가한 결과 DLC박막을 얻었다.

2. CH_3OH/H_2O에 수소를 과량 공급한 혼합가스 ($CH_3OH/H_2/H_2O$)를 이용한 다이아몬드 박막제작 에서 CH_4/H_2를 사용한 경우와 같이 수소에 의한 graphite 식각 작용을 확인 하였다.

3. $CH_3OH/H_2/H_2O$를 사용한 다이아몬드 박막제작에서는 CH_4/H_2를 사용한 경우와 달리 과량의 H_2 가스를 필요하지 않았다. 따라서 성장기구가 서로 다르다는 것을 알 수 있었다.

4. $CH_3OH/H_2/H_2O$를 사용한 다이아몬드 박막의 제작에 있어 압력이 높아질수록 더 많은 sp^3 구조가 생성된 것으로 보아 압력에 의한 성장 기구는 CH_4/H_2를 사용했을 때와 동일함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. V. Deryagin and D. B. Fedoseev, Sci. An., **233**, 102 (1975).
2. M. W. Geis, Proceedings of the IEEE., **79**(5), 669 (1991)
3. P. W. May. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **358**, 473 (2000).
4. A. J. Tessmer, L. S. Plano and D. L. Dreifus, Diamond and Related Material, **1**, 89 (1992).
5. K. Tsugawa, K. Kitatani and Hawarda, presented at Diamond, Greece, 2. Semtember **13-18**, 17 (1998)
6. A. Kromka, V. Malcher, J. Janik, V. Dubravcova, A. Satka and I. Cerven, ASDAM 2000, Smolenice Castle, Slovakia, **16-18**, 299 (2000)
7. M. Kadlecikova, J. Breza, M. Vesely, V. Luptakova, F. Balon, A. Vojackova, J. Janik and A. Kromka, ASDAM 2002, Smolenice Castle, Slovakia, **14-16**, 235 (2002)
8. S. J. Harris, A. M. Weiner and T. A. Perry, Appl. Phys. Lett., **53**, 1605 (1988).
9. T. Kawato and K. Kanda, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1429 (1987).
10. M. Frenklach and K. E. Spear. J. Mater. Res., **3**, 133 (1988).
11. J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko, J. Appl. phys., **39**, 2915 (1968).
12. S. P. Chanhan, J. C. Angus and N. C. Gardnet, ibid, **47**, 4746 (1976).
13. Z. Li. Tolt, L. Heatherly, RE. Clausing and CS. Feigerle, J. Appl. phys., **81**(3), 1536 (1997).
14. A. R. Badzian, T. Vadzian, R. Roy, R. Messiec and K. E. Spear, Mater. Res. Bull. **23**, 531 (1998).
15. Z. Yu, U. Karlsson and A. Flodstrom, Thin Solid Films, **342**(1-2), 74 (1999).
16. R. S. Tsang, P. W. May and M. N. R. Ashfold, Diamond and Relat. Mater., **8**, 242 (1999)
17. P. Badziagm, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis and N. R. Greiner, Nature, **343**, 244 (1990).
18. N. M. Hwang, H. W. Bahng and D. Y. Yoon, Diamond Rela. Mater, **1**, 191 (1992).
19. N. M. Hwang, J. H. Hahn and D. Y. Yoon, J. Cryst. Growth, **160**, 87 (1996).
20. F. G. Celli and J. E. Butler, Appl. Phys. Lett., **54**, 1031 (1989).
21. S. J. Harris, A. M. Weiner and T. A. perry, Appl. Phys. Lett., **53**, 1605 (1988).
22. K. C. pandey, phys. Rev., **B25**, 4338 (1992).
23. E. S. Machlin, J. Mater. Res., **3**, 958 (1988).
24. M. Flenklach, J. Appl. phys., **65**, 5142 (1989).
25. O. Matsumato and T. Katagiri, Thin Solid Films, **146**, 283 (1987).
26. K.-J. Lee and J.-G. Koh, Kor. J. of Mater. Res., **11**, 1014 (2001).
27. K.-J. Lee and J.-G. Koh and J.-S. Shin, Kor. J. of Mater. Res., **13**, 31 (2003).
28. M. Hiramatsu, H. Noda, H. Nagai, M. Shimakura and M. Nawata, Thin solid films, **332**(1-2), 136 (1998).