[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 4, No. 2 (1994)

플라즈마 화학증착법에 의해 형성된 Diamondlike Carbon 박막의 광학적 특성에 미치는 수소가스의 영향

김 한·주 승 기
서울대학교 금속공학과

Effects of Hydrogen Gas on the Optical Properties of Diamondlike Carbon Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Han Kim, Seung-Ki Joo
Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University

초 록 메탄가스를 반응가스로 하여 플라즈마 화학증착법으로 Diamondlike Carbon(DLC) 박막 제작시 박막의 광학적 특성에 미치는 수소가스의 영향을 조사하였다. 수소가스를 보조가스로 사용하는 경우는 불활성가스인 아르곤이나 헬륨의 경우와는 달리 인가전력의 변화에 따라 수소가스의 역할이 다르게 나타났다. Optical band gap의 변화와 FT-IR 분석결과로부터 수소가스에 의한 C-H 결합의 화학적인 에칭과 스퍼터링 및 수소의 박막 내로의 주입 가능성을 예측하고 이를 아르곤과 헬륨을 보조가스로 사용한 경우와 비교하여 그 타당성을 확인하였다.

Abstract Diamondlike carbon thin film have been fabricated using methane as a reactive gas by plasma enhanced chemical vapor deposition. Effects of hydrogen gas on the optical properties of the thin film has been investigated. When the hydrogen was used as a secondary gas, the role of hydrogen changed with deposition power unlike inert gases such as Ar and He. From the changes of optical band gap and FT-IR analysis, it was predicted that the chemical etching, sputtering of C-H bond by hydrogen and the implantation of hydrogen into the thin film could occur. The validity of the possibilities was confirmed by examining the effect of secondary gases such as Ar and He.

1. 서 론

Diamondlike carbon 박막은 독특한 특성과 여러가지 응용 가능성으로 인하여 현재 많은 관심과 활발한 연구가 이루어지고 있다[1~3]. 특히 높은 경도와 내마모성을 이용한 자기기록매체의 보호코팅, 화학적 침식에 대한 저항성을 이용한 내부식 코팅, 적외선 영역에서의 투과성을 이용한 적외선 창의 보호코팅, 2.0 근처의 굴절률을 이용한 태양전지에서의 무반사 코팅, 높은 열전도도를 이용한 열방사 코팅 등에 응용이 기대되고 있다[4~6]. DLC 박막은 박막 제조시 제조방법이나 제조 변수에 따라 미세구조, 조성 등이 변하게 되며, 그 이유로 인해 밀도, 굴절률, optical band gap, 미소경도, 저항 값 등이 넓은 범위를 가지게 된다. 따라서 제조변수를 잘 조절하면 응용목적에 맞는 독특한 특성을 얻을 수 있는 장점이 있다.

플라즈마 화학증착법에 의하여 DLC 박막을 증착할 때는 원료가스로 탄화수소 가스를 사용하기 때문에 DLC 박막 내에는 많은 양의 수소가 포함된다. 일반적으로 DLC 박막은 탄화수소의 종류 및 제조조건에 따라 20~60 원자퍼센트 정도의 수소를 함유하게 되며 수소의 양이 증가하면 optical band gap과 비저항이 커지고 밀도 및 미소경도 값이 작아지는 것으로 알려져 있다[3,7~10]. 또, DLC 박막 내의 수소의 함량 중 약 30% 정도가 결합하고 있지 않은 상태로 존재한다고 보고되고 있으나[11]

수소의 존재 상태가 DLC 박막의 물성에 어떤 영향을 미치는지는 아직 불명확하다. 원료가스로 주로 사용하는 메탄가스는 플라즈마 내에서 분해되어 여러가지 탄화수소 이온 및 반응기(radical)로 존재하게 되는데 플라즈마 모델링이나 질량 분광학(mass spectroscopy) 연구에 의하며 DLC 박막의 증착에 가장 큰 기여를 하는 것은 CH_3 반응기인 것으로 알려져 있다[12~14]. 플라즈마 화학증착법에 의하여 DLC 박막을 증착할 때는 RF 전원이 인가되는 음극 위에서 박막이 증착되므로 플라즈마 내에 존재하는 여러가지 이온들에 의한 충돌 효과가 DLC 박막의 특성에 중요한 영향을 미치게 된다. 따라서 메탄가스와 같이 사용되는 보조가스의 역할도 중요하다. 대개 보조가스로 사용하는 수소와 아르곤가스는 탄화수소의 이온과 질량과 크기가 다른 관계로 박막의 성장과 특성에 다른 영향을 미칠 것으로 생각된다. 특히 수소가스는 아르곤가스와는 달리 탄화수소 가스와 함께 화학반응에 참여할 수 있는 원소로서 플라즈마 내에 수소의 양이 증가하면 DLC 박막 내의 수소의 양이 변함에 따라 DLC 박막의 특성 변화를 가져올 것으로 예상되나 아직까지 체계적인 연구가 없었다.

따라서 본 연구에서는 메탄가스를 사용하여 플라즈마 화학증착법으로 DLC 박막 제작시 수소가스 첨가에 따른 박막의 C-H 결합농도의 변화를 관찰하여 DLC 박막의 광학적 특성에 미치는 수소가스의 영향을 예측하였으며 아울러 아르곤과 헬륨을 보조가스로 사용한 경우와 비교하여 위의 예측을 검증하였다.

2. 실험방법

DLC 박막은 여러 문헌에서 보고된 전형적인 플라즈마 화학증착법을 이용하여 증착하였다[11]. 원료가스인 탄화수소 가스는 메탄가스를 사용하였으며 수소가스 첨가시에는 메탄가스와 수소가스를 5 : 5, 1 : 9의 비율로 혼합하였으며 증착압력은 모두 100mTorr로 동일하였다. 보조가스로 아르곤과 헬륨을 사용할 때에는 1 : 9로 혼합하였으며 증착압력은 역시 100mTorr로 고정하였다. 기판이 놓이는 아랫전극에 RF 전원이 인가되고 증착 도중 기판이 냉각수로 냉각되도록 증착조를 설계하였다. 초기진공은 1×10^{-5}Torr 이하였고 RF 인가전력은 10~200watt의 범위에서 DLC 박막을 증착하였다. 기판은 실리콘(100) 단결정 웨이퍼를 사용하였으며 투과도를 측정할 시편은 석영기판에 증착하였다. 박막의 두께는 대개 500~1000Å 정도였으나 FT-IR 분석을 위한 시편은 두께가 약 1.2~1.5㎛이었다. 모든 기판은 증착 전에 50mTorr, 100W의 조건에서 아르곤 플라즈마를 이용하여 건식세척하였다. 박막의 두께는 기판 위에 덮개 유리를 놓고 증착한 후 α-step으로 측정하였으며 이 결과로부터 증착속도를 계산하였다. DLC 박막의 optical band gap은 HEWLETT PACKARD 8452A Diode Array UV/VIS 분광계를 이용하여 투과도를 측정한 후 Tauc의 관계식[15]으로부터 계산하였다. 제작된 DLC 박막의 탄소와 수소원자 사이의 결합구조를 알아보기 위하여 FT-IR분석을 하였다. FT-IR 분석은 BOMEM DA8 MS FT-IR 분광계를 사용하였으며 측정 범위는 400~4000cm^{-1}, 분해능은 2cm^{-1}로 측정하였고 탐지기는 MCT(Mercury Cadmium Tellurium)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 메탄가스에 수소가스를 첨가하였을 때 인가전력에 따른 증착속도의 변화를 수

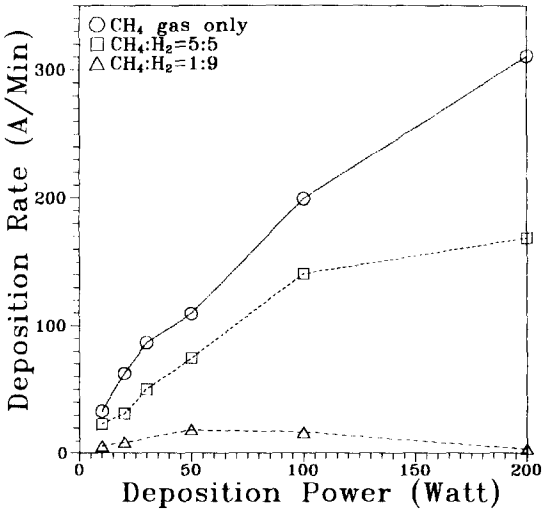

Fig. 1. Effects of hydrogen gas on the changes of deposition rate of DLC thin films with respect to deposition power.

소가스를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 나타내었다. 메탄가스에 수소가스가 첨가될수록 증착속도가 현저히 감소하였다. 메탄가스만 사용했을 때에는 인가전력이 증가할수록 증착속도는 계속 증가하였지만 CH_4 : H_2의 비가 5 : 5인 경우는 100W부터 증착속도의 증가폭이 둔화되었으며 1 : 9에서는 50W부터 증착속도가 감소하기 시작하였다.

Fig. 2에 아르곤과 헬륨을 각각 보조가스로 사용한 경우 인가전력에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다. 아르곤의 경우는 인가전력이 증가할수록 증착속도가 일방적으로 감소하여 30W에서는 증착이 거의 이루어지지 않았으며 헬륨의 경우는 증착속도의 변화양상이 수소의 경우와 거의 동일하였으나 전체적으로 증착속도가 수소의 경우보다 높게 나타났다. DLC 박막은 일반적인 플라즈마 화학증착법과는 달리 음극 위에서 증착이 되므로 증착되는 이온들의 에너지가 커지면 증착과 동시에 스퍼터링이 일어나게 된다. 따라서 증착되는 이온들에 의한 스퍼터링 효과는 박막의 증착속도를 감소시키게 되며 보조 가스를 사용한 경우에 메탄가스만 사용했을 때와는 달리 증착속도가 감소하는 현상을 보이는 것도 보조가스가 증착에 기여하지 않고 오직 DLC 박막을 스퍼터링하는 역할을 하기 때문으로 생각된다. 또 스퍼터링의 효과는 보조가스의 크기 및 분자량에 의존할 것이므로 아르곤은 30W의 낮은 인가전력에서도 증착속도의 감소 현상이 뚜렷하게 나타나는데 비하여 수소나 헬륨의 경우는 질량과 크기가 워낙 작기 때문에 200W에서야 비로소 증착속도의 감소 경향이 뚜렷해지는 것으로 보인다. 서론에서도 언급했듯이 수소가스는 아르곤이나 헬륨과는 다르게 DLC 박막과의 화학적인 반응이 가능하며 증착속도의 변화에서 그 가능성을 관찰할 수 있다. 즉, 수소가스 사용시 헬륨의 경우보다 전체적으로 증착속도가 낮게 나타났는데 그 이유는 DLC 박막의 증착에 가장 큰 기여를 하는 CH_3반응기가 박막의 표면이나 플라즈마 내에서 수소와 결합하여 다시 메탄가스가 되는 반응이 촉진되어[15] 증착에 기여하지 못하는 CH_3 반응기의 양이 많아지기 때문으로 판단된다.

메탄가스에 수소가스를 첨가한 경우에 인가

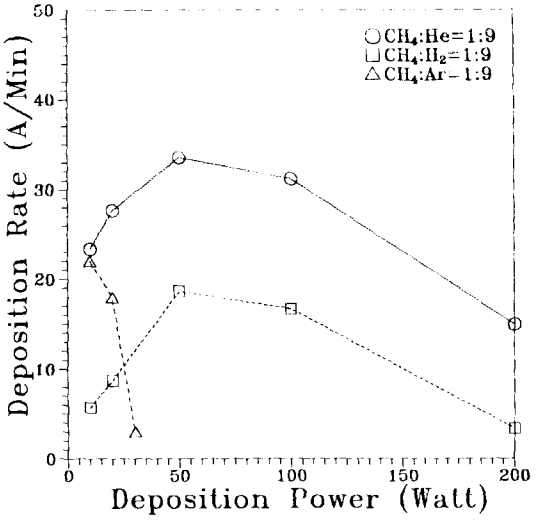

Fig. 2. Effects of secondary gas on the changes of deposition rate of DLC thin films with respect to deposition power.

전력에 따른 DLC 박막의 optical band gap의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. CH_4 : H_2의 비가 5 : 5인 경우는 메탄가스만 사용했을 때와 비교하여 optical band gap의 차이가 거의 없었다. 그러나 1 : 9인 경우는 optical band gap의 차이를 보였으며 변화 양상도 다르게 나타났다. 10W에서는 1.8eV로 감소하였으나 20W와 50W

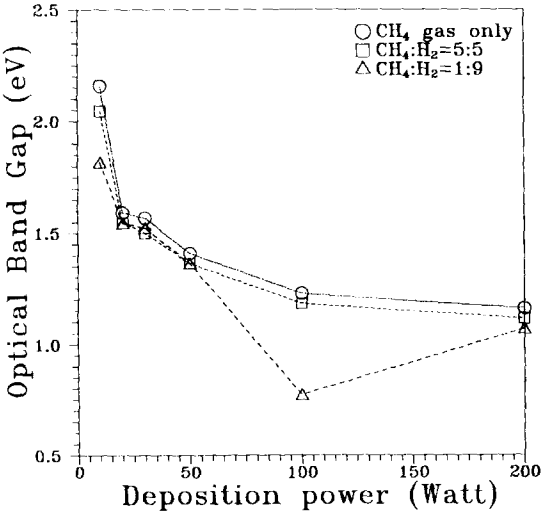

Fig. 3. Effects of hydrogen gas on the changes of optical band gap of DLC thin films with respect to deposition power.

에서는 optical band gap의 차이를 보이지 않았다. 또, 100W의 경우는 약 0.8eV로 감소하였으나 200W에서는 100W에 비하여 오히려 optical band gap이 증가하였다.

Fig.4에 CH_4 : H_2의 비가 1 : 9인 경우에 인가전력에 따른 C-H 결합농도의 변화를 메탄가스만 사용한 경우와 비교하여 나타내었다. DLC 박막의 FT-IR 스펙트럼에서 2900cm^{-1} 부근의 피크 크기는 C-H 결합농도를 나타내는 것으로 이 피크의 크기가 작아질수록 DLC 박막의 optical band gap이 감소한다고 알려져 있다.[17-20] Fig.4의 (a), (b), (c), (d)가 메탄가스만 사용한 경우 인가전력의 변화에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화인데 인가전력이 증가할수록 C-H 결합에 의한 피크의 크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 2900cm^{-1} 근처의 피크는 여러 가지 다른 종류의 C-H결합에 대한 피크로 이루어져 있는데 Fig.4의 (a)에 잘

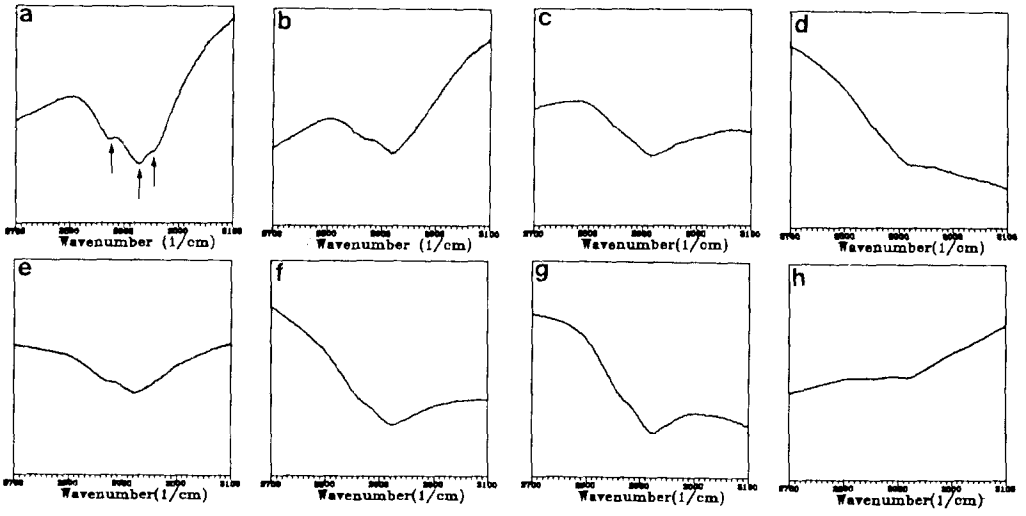

Fig. 4. Effects of hydrogen gas on the changes of FT-IR spectra of DLC thin films with respect to deposition power.

(a) 10W, (b) 20W, (c) 50W, (d) 100W(CH_4, 100mTorr)

(e) 10W, (f) 20W, (g) 50W, (h) 100W(CH_4 : H_2=1 : 9, 100mTorr)

나타나 있다. Fig.4의 (a)는 메탄가스만 사용하고 10W에서 증착한 경우인데 대체적으로 2875cm^{-1}, 2920cm^{-1}, 2960cm^{-1}의 파수에서 (화살표로 표시한 부분) 피크가 나타나며 이는 각각 sp^3CH_3(대칭), sp^3 CH_2(비대칭), sp^3 CH_3(비대칭)에 의한 것이다[17-21]. 그러나 20W 이상의 인가전력에서는 (Fig.4의 (b), (c), (d)) 2875cm^{-1}와 2960cm^{-1}에서 보였던 sp^3 CH_3에 의한 피크가 사라지고 동시에 2920cm^{-1}의 CH_2에 대한 피크의 크기도 감소하였는데 이는 DLC 박막 내의 C-H 결합농도가 낮아지는 것을 의미하며 Fig.3의 optical band gap의 변화와 일치하는 결과이다. 인가전력이 증가할수록 DLC 박막 내의 C-H 결합농도가 낮아지는 것은 Spencer의 모델로[22] 설명이 가능하다. E. G. Spencer 등은 인가전력이 증가할수록 증착에 참여하는 탄화수소 이온의 에너지가 증가하여 박막 내에 존재하는 C-H 결합이 끊어지면서 DLC 박막이 성장하기 때문에 C-H 결합농도가 낮아진다고 설명하였다. 실제로 C-H 결합에너지는 337.2KJ/mol로서 C-C 결합에너지인 607KJ/mol보다 훨씬 작기 때문에[23] C-H 결합의 파괴가 선행될 것이다.

Optical band gap이 감소하는 10W의 경우에 Fig.4의 (a)에서는 뚜렷히 나타났던 CH_3에 대한 피크가 사라지고 2920cm^{-1}의 CH_2에 대한 피크의 크기도 크게 감소하였으며 100W에서는 2900cm^{-1} 근처의 C-H 결합에 대한 피크가 거의 소멸되었다. 그러나 optical band gap의 변화가 거의 없는 20W와 50W에서는

스펙트럼의 뚜렷한 변화가 없었다. 100W에서 optical band gap의 감소는 증착속도의 변화와 관련지어 설명할 수 있다. Fig.1과 Fig.2에서도 알 수 있듯이 100W는 보조가스로 사용한 수소가스에 의해 DLC 박막의 스퍼터링 효과가 본격적으로 나타나 계속적으로 증가하던 증착속도가 감소하기 시작하는 인가전력이다. 따라서 수소가스에 의한 DLC 박막의 스퍼터링과 동시에 C-H 결합의 파괴가 일어나 optical band gap이 1eV 이하로 감소한다고 할 수 있다.

그러나 10W에서의 optical band gap의 감소는 100W에서와 같은 이유로 설명하기 어려운데 그 이유는 10W와 100W사이의 인가전력에서는 optical band gap의 차이를 보이지 않았으며 아울러 수소가스의 질량과 크기가 아주 작기 때문에 10W의 낮은 인가전력에서는 수소에 의한 C-H 결합의 파괴가 일어날 확률이 거의 없기 때문이다. 따라서 10W에서는 수소에 의한 화학적인 에칭 반응으로 인해 DLC 박막 내의 C-H 결합농도가 낮아지면서 optical band gap이 감소하는 것으로 생각된다. 여러가지 C-H 결합 중에서 CH_3의 형태가 수소와 결합하여 메탄가스가 되는 반응이 가장 쉽게 일어날 수 있으므로 DLC 박막내의 CH_3농도가 제일 높은 10W에서 수소에 의한 에칭 효과가 잘 나타날 것으로 예측되며 Fig. 4의 (a)와 (e)를 비교하면 CH_3 농도의 감소를 확인할 수 있다. 수소가스에 의한 화학적인 에칭반응은 a-SiC : H 박막의 경우 실험적으로는 어느 정도 검증된 사실이다. 플라즈마 화학증착법을 이용하여 메탄과 SiH_4의 혼합가스로부터 a-SiC : H 박막을 제작하면 메탄가스에서 분해된 CH_3 반응기가 그대로 박막에 존재하여 a-Si : H 박막보다 광전기적(photoelectric) 특성이 저하되는 것으로 알려져 있다[24]. A. Matsuda 등은[25] 메탄과 SiH_4의 혼합가스에 수소가스를 희석하면 a-SiC : H 박막의 광전기적 특성이 향상되는 것을 관찰하고 이를 수소가스에 의하여 박막 내의 CH_3 반응기가 화학적으로 에칭되기 때문으로 보고한 바 있다. 그러나 20W와 50W에서는 Fig.4의 (b)와 (c)에서도 알 수 있듯이 증착되는 탄화수소 이온의 충돌에 의해 C-H 결합의 대부분이 CH_2의 형태로 존재하기 때문에 수소에 의한 에칭 효과가 감소하여 optical band gap의 차이를 보이지 않는다고 생각된다.

CH_4 : H_2의 비가 1 : 9인 경우에 나타나는 특이한 현상은 200W에서 optical band gap이 다시 증가하는 것이다. DLC 박막의 optical band gap과 C-H 결합농도의 밀접한 관계로부터 보조가스로 첨가한 수소가 이온화 되어 에너지가 커지면 박막 내로 주입(implantation)되고 이 중 일부가 탄소원자와 반응하여 C-H 결합을 형성하기 때문에 optical band gap이 증가하는 것으로 생각된다. E. Vietzke 등은[26] 가속된 수소이온을 DLC 박막과 충돌시킬 때 박막 표면에 탄화수소 형태의 화합물이 생성된다고 보고하였는데 이 결과로부터 200W의 높은 인가전력에서 수소이온에 의한 C-H 결합의 형성 가능성을 뒷받침할 수 있다.

Fig.5에 보조가스로 불활성 기체인 아르곤과 헬륨을 사용했을 때 인가전력에 따른 optical band gap의 변화를 수소의 경우와 비교하여 나타내었다. 아르곤과 헬륨의 경우는 수소의 경우와 달리 10W에서 optical band gap의 차이를 보이지 않았으며 인가전력이 증가할수록 optical band gap이 계속적으로 감소하였다. 이는 아르곤과 헬륨이 불활성 가스이므로 화학적인 에칭에 의한 optical band gap의 감소나 수소이온의 주입에 따른 optical band

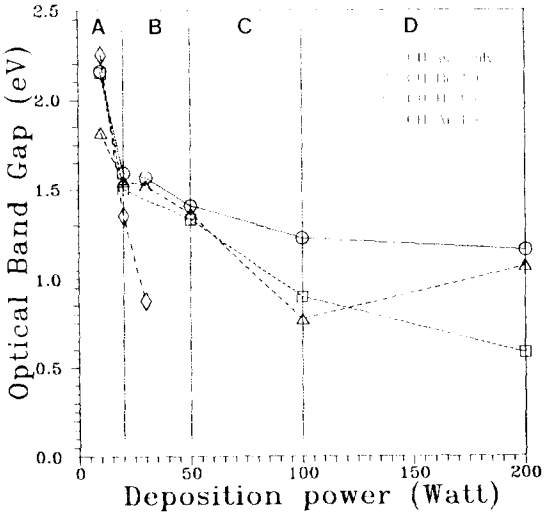

Fig. 5. Effects of secondary gas on the changes of optical band gap of DLC thin films with respect to deposition power.

gap의 증가 현상이 일어날 수 없기 때문일 것이다. 아울러 보조가스를 사용한 경우의 optical band gap의 변화는 Fig. 2의 증착 속도의 변화와 완전히 일치하여 보조가스에 의한 스퍼터링의 증가로 증착속도가 감소하는 인가전력에서 메탄가스만 사용한 경우에는 관찰할 수 없었던 1 eV 이하의 낮은 optical band gap을 나타내었다.

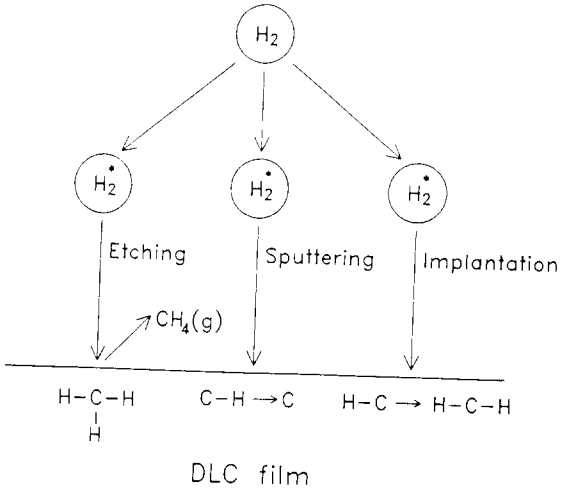

Fig. 6. Schematic diagram of the effects of hydrogen gas on the C-H bonding concentration in DLC thin films.

일련의 결과에서 수소를 보조가스로 사용한 경우는 DLC 박막과의 물리적인 스퍼터링이나 화학적인 에칭 반응이 모두 일어나며 인가전력의 크기에 따라 수소의 역할이 다르게 나타나는 것을 알 수 있으며 인가전력에 따른 수소가스의 역할을 네 영역으로 나누어 Fig.5에 표시하였으며 수소의 역할에 대한 모식도를 Fig.6에 나타내었다. 인가전력이 낮은 A 영역에서는 스퍼터링은 일어나지 않고 주로 화학적인 에칭반응에 의하여 박막 내의 C-H 결합농도가 낮아지게 된다. 이 현상은 아르곤이나 헬륨을 보조가스로 사용한 경우, optical band gap의 변화가 없는 것과 10W에서 CH_3 농도가 가장 높게 나타난 FT-IR 분석결과로부터 유추할 수 있다. C 영역은 수소가스에 의한 스퍼터링으로 박막 내의 C-H 결합이 파괴되는 영역으로 증착속도의 변화나 크기와 질량이 비슷한 헬륨의 경우에도 100W에서 optical band gap이 크게 감소한 사실이 이를 뒷받침 해 준다. D 영역은 수소이온의 에너지가 너무 커지면 박막 내로 주입되면서 C-H 결합을 이루어 optical band gap이 다시 증가하는 영역으로 헬륨의 경우에는 optical band gap이 일방적으로 감소하는 사실이 위의 예상을 가능하게 한다. 그러나 B 영역은 수소가스에 의에 C-H 결합농도가 변하지 않은 구간으로 스퍼터링이 일어나기에는 인가전력이 낮고 박막 내에 CH_3 결합농도가 A 영역에 비하여 낮은 관계로 화학적인 에칭의 효과도 감소하기 때문에 optical band gap의 차이가 거의 없는 것으로 생각된다.

4. 결 론

메탄가스를 반응가스로 하여 플라즈마 화학증착법으로 DLC 박막 제작시 박막의 광학적 특성에 미치는 수소가스의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 불활성가스인 아르곤이나 헬륨을 보조가스로 사용하면 인가전력이 증가함에 따라 optical band gap이 일방적으로 감소하였고 또한 감소속도가 크게 증가하여 메탄가스만 사용한 경우에는 관찰할 수 없었던 1 eV 이하의 낮은 optical band gap을 나타내기도 하였다. 그러나 수소가스를 보조가스로 사용한 경우는 인가전력의 크기에 따라 수소의 역할이 다르게 나타났다. Optical band gap의 변화와 FT-IR 분석결과 및 아르곤과 헬륨을 보조가스로 사용한 비교실험을 통하여 수소가스에 의한 C-H 결합의 화학적 에칭 및 스퍼터링과 수소의 박막 내로의 주입 가능성을 예측할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 RETCAM의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Wagner and P. Lautenschlager : J. Appl. Phys., 59, 2044(1986)
2. V. J. Kapoor, M. J. Mirtich and B. A. Banks : J. Vac. Sci. Technol., A4(3), 1013 (1986)
3. S. Poawer, R. Kalish, M. Adel and V. Richter : J. Appl. Phys., 61(9), 4492

(1987)
4. T. Mori and Y. Namba : J. Vac. Sci. Technol., A(1), 23(1983)
5. D. R. Mckenzie, R. C. Mcphedram, L. C. Botten, N. Savvides and R. P. Netterfield : Appl. Opt., 21, 3615(1982)
6. H. Kurokawa, T. Mitani and T. Yonezawa : IEEE Transactions on Magnetics, Mag-23, 5(1987)
7. P. V. Koeppe, V. J. Kopoor, M. J. Mirtich, B. A. Banks and D. A. Gulino : J. Vac. Sci. Technol., A(3), 2327(1983)
8. M. J. Mirtich, D. M. Swec and J. C. Angus : Thin Solid Films, 131, 245(1983)
9. F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark : J. Vac. Sci. Technol., A(3), 605 (1985)
10. A. Grill, B. S. Meyerson and V. V. Patel : IBM J. RES. DEVELOP., 34(6), 849 (1990)
11. J. C. Angus, P. Koidle and S. Domitz : Plasma Deposited Thin Films, pp. 89, J. Mort and F. Jansen, CRC Press Inc., Florida(1986)
12. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano : J. Phys. D, 17, 1727(1984)
13. G. Smolinsky and M. J. Vasile : Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 16, 137(1975)
14. G. L. Vandentop, M. Kawasaki, R. M. Nix, I. G. Brown, M. Salmeron and G. A. Somorjai : Phys. Rev. B, 41, 3200(1990)
15. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu : Phys. Status Solidi., 15, 627(1966)
16. A. Tabata, S. Fujii, Y. Suzuoki, T. Mizutani and M. Ieda : J. Phys. D. 23, 316 (1990)
17. R. Memming : Thin Solid Films, 143, 279 (1986)
18. P. Couderc and Y. Catherine : Thin Solid Films, 146, 93(1987)
19. J. Gonzalez-Hernandez, B. S. Chao and D. A. Pawlik : J. Vac. Sci. Technol., A(7), 2332(1989)
20. H. Kim, I. O. Hwang and S. K. Joo : J. Korean Ins. Met. & Mater., 31(1), 32(1993)
21. H. C. Tsai and D. B. Bogy : J. Vac. Sci. Technol., A(5), 3287(1987)
22. E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Samsalone : Appl. Phys. Lett., 29, 118(1976)
23. R. C. Weast : CRC Handbook of Chemical and Physics, J2nd ed., pp. F-158
24. A, Matsuda : J. Appl. Phys., 60, 4025 (1986)
25. A, Matsuda and K. Tanaka : J. Non Cryst. Solids, 97&98, 1367(1987)
26. E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Philipps, G. Esser, P. Wienhold and J. Winter : J. Nucl. Mater., 145/147, 443(1987)