

## 미립액상법을 위한 PECVD 반응로설계

정용선, 오근호

한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133-791

## Reactor design of PECVD system using a liquid aerosol feed method

Yong-Sun Chung and Keun Ho Auh

*Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약  $YBa_2Cu_3O_x$  고온 초전도체 상을 MgO 단결정위에 증착시키기 위하여 액상의 에어로졸 입자를 저온 플라즈마의 화학증기 증착로안에 유입하였다. 플라즈마의 분포를 조절하기 위한 반응로의 설계에 따라 초전도체상의 미세구조가 변화하는 양상을 관찰하였으며, 이때 증착기관 위에서 관찰되는 입자들의 생성원인에 대하여 고찰하였다. 입자생성의 주된 원인으로서는 불안정한 플라즈마의 분포와 출발원료의 낮은 기화속도에 기인하는 것으로 나타났다. 또한 증착속도는 출발원료가 기화되는 곳으로부터 멀어질수록 급격히 감소하는 것으로 밝혀졌다.

Abstract The high- $T_c$  superconducting phase,  $YBa_2Cu_3O_x$ , was deposited on the single crystal MgO substrate, using a liquid aerosol feed method in a plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) reactor. The effect of the plasma distribution depending on the design of a reactor was studied by the analysis of the microstructures of thin films. The particles landed were frequently observed on the films and the two causes that were responsible for the particle deposition were explained. The particles were deposited by the unstable and non-uniform plasma and the low evaporation rate of the precursors. Also, the thin film deposition rate decreased significantly as the distance between the evaporating location and the substrate increased.

## 1. 서 론

Wu[1]에 의해  $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO) 고온 초전도상이 1987년에 보고된 이후 이 새로운 물질을 응용하기 위하여 여러 가지의 방법들이 시도되었다. 그 중 하나가 고온초전도체를 bulk 형태로 사용하려는 연구와 박막 형태로 사용하고자 하는 연구가 대표적이다. 특히 후·박막형태는 빠른 시일 내에 여러 분야의 전자부품 재료로써 이용될 가능성이 커서 다양한 형태로 집중적인 연구의 대상이 되어 왔었다. 예컨대 plasma spray[2,3]는 넓고 복잡한 형태의 후막을 빠른 증착속도로 형성할 수 있다는 점에서 유리하지만, 분사 증착 과정 중에 고온초전도 상이 완전하게 형성되지 못하여 초전도 특성을 발현시키기 위해서 후처리단계를 필요로 한다. 또한, 후막내에 비정질상이나 균열 등의 구조결합들이 많이 생성되어 초전도체 특성이 좋지 못한 단점이 있다. e-beam evaporation의 경우[4,5], 일반적으로 낮은 온도와 기압 하에서 박막이 생성되지만 낮은 증착온도로 인하여 불규칙한 비정질의 박막이 주로 형성되어 다른 박막증착법에 비하여 유리한 점을 제시하지 못하고 있다. Laser ablation의 경우[6,7] 고온초전도 물질의 증기가 단속적인 laser에 의해 형성되기 때문에 원하는 조성의 박막을 형성하기 쉽고, 이 방법으로 제조된 박막의 초전도체 특성이 우수하지만 e-beam evaporation과 같이 증착공정이 끝난 다음, 초전도의 특성발현을 위한 후처리단계가 요구된다. 일반적으로 이 방법은 좋은 특성의 박막을 얻을 수 있으나 공정장비가 비싸고 큰 면적의 증착이 어려운 문제점이 있다.

앞에서 언급한 후·박막공정법보다 많은 연구의 대상이 되어온 공정법이 sputtering

이나 화학증기증착(CVD) 방법이라 할 수 있는데 이중 sputtering 방법[8,9]은 간편하고 넓은 면적에 걸쳐서 박막을 형성할 수 있으나 증착장치내의 기하학적인 배치모양에 의해 영향을 많이 받고 있으며 target 재료와 기관사이에 방해물이 없어야 하며, 증착도중에 선택적인 sputtering에 의해 target 자체의 화학적 조성변화가 일어날 수 있는 단점이 있다.

화학기상증착법[10,11]은 가장 많이 사용하는 방법으로 형성된 박막의 특성 또한 우수한 편이다. 이 방법에 의하면 박막 조성의 조절이 간편하고 증착속도도 높은 편이며 기관의 크기 및 위치에 대한 제약이 비교적 적은 편이어서 타 방법에 비해 많은 장점을 갖고 있으나, YBCO 고온초전도상의 경우 Ba 성분의 증기압이 낮기 때문에[12,13] 조성조절이 어려워 생성된 박막의 조성이 달라지는 경우가 많다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 반응로안에서 출발원료를 기화시키는 방법이 필요하게 되었으며, 이러한 방법중 출발원료를 미세분말 혹은 액상상태로 반응로내에 직접 투입하여 기화시키는 방법이 시도되었다[10,14].

## 2. 실험방법

플라즈마 반응로 안에 YBCO 고온초전도체의 증기상을 공급하기 위하여 출발물질을 용매에 녹여 미립의 액상형태로 투입하는 에어로졸(aerosol) 방법이 사용되었다. 에어로졸을 생성시키기 위하여 DeVilbiss 회사에서 제작된 Ultra-NEB 099HD 초음파분무기를 사용하였다. 초음파분무기는 1.63 MHz에서 작동하였으며, 생성된 미립액상 에어로졸의 크기는 지름이  $0.5 \sim 5 \mu m$  정도였다. 실험결

과 에어로졸의 생성속도가 분무기 chamber 내의 용액의 양에 의해 많은 영향을 받는다. 이로 관찰되었기 때문에 출발용액의 양에 따른 증착속도의 변화를 방지하기 위하여 항상 초기용량 150 cm<sup>3</sup>으로 시작하였으며, 또한 분무기의 transducer에 가해지는 전력을 모든 실험동안 일정하게 유지하였다.

플라즈마를 생성시키기 위하여 2.87 MHz에서 작동하는 r. f. generator (J. S. Betts Co. 제작, 50 kW)를 사용하였으며 이때 사용한 working coil은 외경 0.95 cm의 구리관을 6회 감아서 만든 내경이 7 cm, 폭이 9 cm 크기이었다. 내경 4.5 cm, 길이 97 cm의 석영유리관을 반응로로 사용하였으며 초음파 분무기에서 생성된 미립액상을 반응로 내로 수송하기 위하여 산소가 혼합된 argon 가스를 사용하였으며, 플라즈마 화학증기 증착 장치의 개략도는 기발표된 문헌에 자세히 설명되어 있다[15].

증착기판을 특정온도로 가열시키기 위하여 2.5×2.5×0.5 cm<sup>3</sup> 크기의 stainless steel block을 susceptor로 사용하였으며, 기판을 놓기 위하여 susceptor 표면에 1.5×1.5×0.12 cm<sup>3</sup> 크기의 사각형 홈을 만든 후 석영 반응로 안에 유입되어 들어오는 가스에 대하여 13° 가량 각도로 배치하였다. Susceptor가 증착기판을 가열시키는 역할이외에도 argon 플라즈마를 쉽게 생성시키는 역할을 하기 때문에, 즉 r. f. 에너지에 의해 susceptor가 먼저 가열되면 이 부근의 가스들도 가열되면서 플라즈마가 생성되기 시작하여 다른 부분으로 확산되므로 susceptor의 표면을 깨끗이 유지해야 할 필요성이 있다. 증착기판은 acetone과 ethanol로 세척된 후에 반응로내에 투입되었으며 증착반응이 시작되기 전에 20 분 정도 플라즈마 속에 노출시킴으로써 증착기판 온도의 안정화 및 플라즈마 sputtering

에 의한 표면의 청결화가 시도되었다.

Thermocouple에 의한 기판의 표면온도 측정이 r. f. 에너지 때문에 어려웠으며 optical pyrometer에 의한 susceptor 온도측정도 플라즈마의 영향이 명확하지 않았으므로, 직경 0.05 mm, 길이 2 mm이하 크기의 Ag wire (순도 99.999 %)를 r. f. 에너지의 영향을 적게 받도록 증착기판 위에 배치한 후 Micro-optical Pyrometer (Pyrometer Instrument사 제작)로 온도의 용융점을 측정하였으며 이를 기준으로 하여 각 증착온도를 보정하였다. 증착실험은 증착반응기구를 이해하기 위하여 30분 동안 행한 후, 진공펌프의 작동을 중지시키고 susceptor의 온도를 낮추었다. 이때의 증착기판의 냉각속도는 비교적 빠른 편이었지만 증착된 박막의 전기적 특성을 측정할 경우이외에는 재열처리 과정 없이 미세구조를 관찰하였다. 증착에 관계된 각 실험조건들 중 산소분압은 10 torr, 증착 압력(total pressure)은 53 torr, 기판의 온도는 880 °C 이었다.

박막의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM (Hitachi S-800)을 사용하였으며, 박막의 화학조성분석을 위해서는 KEVEX Energy Dispersive X-ray(EDX) Microanalysis를, 상 분석 및 성장방향 결정을 위해서는 Philips Automated Powder Diffractometer를 사용하였다. 또한 각 출발원료의 열적 변화를 측정하기 위해 Thermogravimetric Analysis (TGA)를 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응로 설계

일반적인 Plasma-enhanced CVD 방법에

액상의 에어로졸 형태로 출발원료를 투입하고자 할 때는 고상입자를 사용하는 경우와는 달리, 실험장치에 여러 가지의 변화가 요구된다. 첫째, 많은 양의 물 혹은 용제(solvent)가 반응로 안에 유입되므로 반응로 내의 압력유지 및 진공펌프 보호를 위해서 용량이 큰 liquid nitrogen cold trap이 필요하며, cold trap의 입구 부분에서 수분응고를 방지하기 위해서 trap속에 baffle을 설치하여 수분이 넓은 면적에 걸쳐서 균일하게 응고될 수 있도록 해야 한다. 그렇지 않으면 수분이 한곳에 집중적으로 응고되어 가스의 흐름을 막아서 결국에는 반응로의 압력이 증가하면서 플라즈마가 소멸하게 된다.

액상의 에어로졸이 기화될 때, 그 부근의 압력이 국부적으로 높아지기 때문에 에어로졸 부근의 플라즈마가 불안정해져서 압력이 낮은 쪽으로 움직이므로 플라즈마의 분포가 불균일 해진다. 이러한 플라즈마의 안정성을 향상시키기 위해 폭 2.5 cm의 stainless steel strip을 석영 반응로 위에 감은 후 접지시켰으며 이 방법으로 플라즈마 형성영역을 working coil과 strip 사이로 국한시킬 수 있었다(Fig. 1 참고). 즉, 플라즈마 영역의 크기와 위치가 r. f. 에너지에 관계없이 coil-strip 간으로 제한되었으며, 이로 인해 플라즈마의 안정성을 향상시킬 수 있었을 뿐만 아니라, 플라즈마로부터 압력 gauge를 보호할 수 있었다. 이러한 방법을 사용하지 않을 경우에는, 반응로내의 압력이 낮아짐에 따라 형성된 플라즈마가 coil을 중심으로 반응로 전체로 확대되어 가므로 증착기판의 온도와 증착반응 영역을 독립적으로 조절할 수 없었다. 특히 플라즈마가 coil-strip에 의해 제한된 공간 내에 묶여 있지 않은 경우에는, 에어로졸이 플라즈마와 반응하는 첫부분의 압력이 에어로졸의 기화로 인해 증가하게 되면

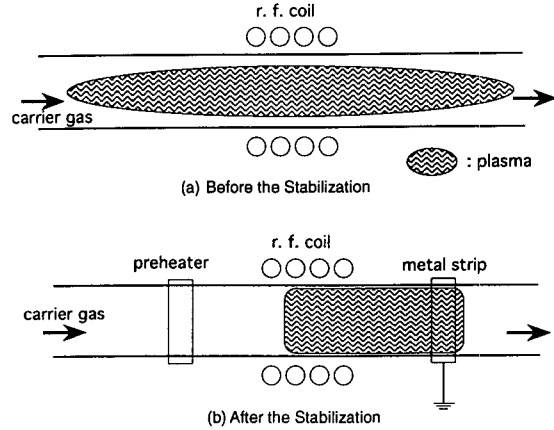


Fig. 1. Modification of the plasma zone using a grounded metal strip (a) before the stabilization and (b) after the stabilization.

플라즈마가 압력이 낮은 쪽으로 쉽게 이동하게 되어 기화가 진행 중이던 액상 혹은 고상의 미립자들이 기화되지 못하고 증착기판 위에 도달하게 될 확률이 높아진다. 이렇게 생성된 박막은 particle deposition의 양상을 나타내게 되어 미세구조의 방향이 선택적으로 형성되지 않을 뿐만 아니라 치밀한 박막을 이룰 수 없게 되어 초전도체의 전기적 특성이 매우 나빠게 된다. 플라즈마 분포변화에 따른 증착된 상의 미세구조 변화의 대표적인 현미경 사진이 Fig. 2에 나타나 있다.

Susceptor의 온도는 coil과 susceptor 사이의 거리 및 r. f. 에너지에 의해 결정이 된다. 즉, r. f. 에너지가 커질수록, 그리고 거리가 짧아질수록 온도가 높아진다. 반응로내에 에어로졸이 투입되기 시작하면, r. f. coil 부근의 플라즈마가 약간 불안정해져서 진동 혹은 회전하는 것 같은 양상을 보이게 되지만 나머지 부분은 안정된 양상을 계속 유지한다.

에어로졸이 반응로 내에 흘러들어 오는 양

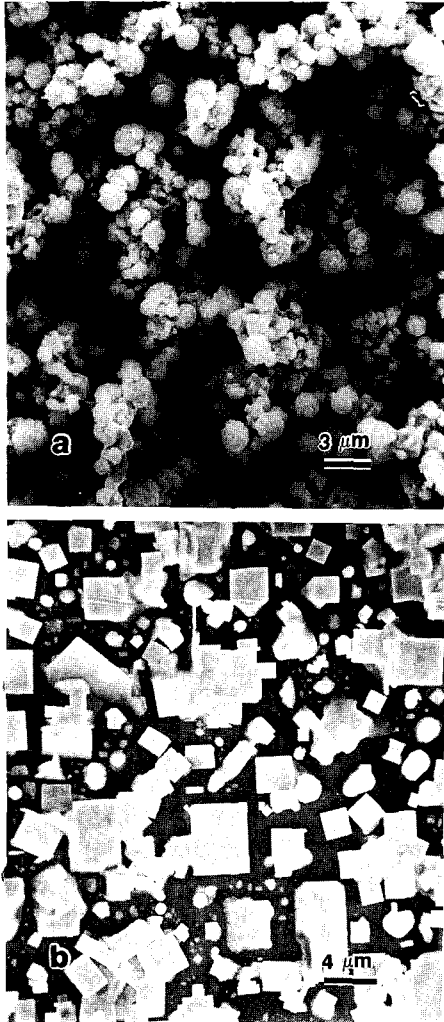


Fig. 2. Typical micrographs of the films, showing the effect of a grounded metal strip on the microstructures (a) before the modification and (b) after the modification.

상은 반응로 시작 부분에서 내경 변화에 의한 turbulent 흐름으로 유입되지만 곧 laminar 흐름 양상으로 변화됨이 관찰되었으며, particle Reynolds number를 계산한 결과에 따르면, 그 값이  $7 \times 10^{-4}$  정도이어서 lami-

nar 흐름 양상임을 확인할 수 있었다. 특히, 많은 양의 에어로졸이 반응로 내에 유입될 경우 가스 진행 방향으로 플라즈마 내부에 터널이 형성되는데, 이는 에어로졸의 기화에 의해 국부적으로 압력이 높아져서 플라즈마가 소멸된 현상으로 이 경우 에어로졸이 고상 입자로 변화되어 기관 위에 착상하게 되는 원인을 제공하게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위해서는 액상의 미립자가 플라즈마와 직접 반응하기보다는 고상의 미립자로 변화시킨 다음 플라즈마와 반응시키는 것이 바람직하다. 이를 위해 이미 앞에서 언급한 것과 유사한 형태의 금속 strip을 coil전에 배치하여 r. f. 에너지로 가열함으로써 이 예열대 부분을 지나는 액상 미립자를 건조시킬 수 있으나, 현재 예열대 부분의 온도분포가 정확하게 분석되지 않아 그 효과를 측정하기가 어려운 상태이다.

### 3.2. $YBa_2Cu_3O_x$ 상 증착실험

YBCO상 증착을 위해 Y-nitrate, Ba-acetylacetonate, Cu-nitrate를 각각  $2.7 \times 10^{-4}$  mole,  $2.8 \times 10^{-4}$  mole,  $2.5 \times 10^{-4}$  mole씩 150 ml의 benzoic acid 용액(0.2 w/o)속에 용해시킨 후 에어로졸 생성에 사용하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 금속 strip을 사용하지 않은 경우 액상의 미분말이 완전히 기화되지 못한 상태로 기관 위에 착상한 후 기관의 열에너지에 의해 고상반상이 일어나지만, 금속 strip을 사용한 경우 대부분의 에어로졸 입자가 기화하여 MgO 기관 위에 증착된 양상을 보이며, 입자 크기가 큰 경우에는 완전히 기화되지 않은 부분이 기관 위에 착상되는 양상을 보이고 있다. 플라즈마 속을 에어로졸 입자가 통과하였음에도 불구하고 완전히 기화되지 못하는 원인을 다음과 같이

들 수 있다. 첫째, 플라즈마와의 반응시간, 즉 플라즈마 통과시간이 기화속도에 비해 짧아서 혹은 입자크기가 커서 완전히 기화되지 못하는 경우이고, 둘째로 에어로졸 특히 액상의 에어로졸이 플라즈마를 접하게 될 때 극히 일부 지역에만 압력이 증가하게 되는데 에어로졸의 유동양상이 laminar인 경우 뒤이은 에어로졸이 동일한 궤적을 따라 움직이게 되므로 압력이 높아진 일부지역이 계속 같은 압력을 유지하거나 혹은 더욱 압력이 증가하게 된다. 이로 인하여 working coil과 금속 strip에 의해 양끝이 고정되어 있는 plasma의 내부에 플라즈마가 존재하지 않는 터널이 형성된다. 이러한 터널 내로 이동하는 에어로졸 입자는 간접적인 열에너지로만 기화되므로 기화속도가 떨어지게 되고, 기관 부근에 도달한 완전히 기화되지 못한 고상의 입자들은 thermophoresis효과에 의해 상대적으로 온도가 높은 플라즈마 영역에서 온도가 낮은 기관위로 이동하여 착상하게 된다. 실험에 의하면 에어로졸의 유입량이 큰 경우 플라즈마 내의 터널 형성이 관측되어 주로 후자의 원인에 의해 입자가 기관에 착상되는 것으로 사료된다.

Coil과 기관간의 거리를 조금 더 길게하여 플라즈마와 에어로졸의 반응시간이 증착에 미치는 영향을 살펴보았으나, coil에 가까운 부분에서 증착속도가 최대를 나타냈으며 플라즈마 시작부분과 기관의 거리가 멀어지게 되면 증착속도는 급격히 감소하고 플라즈마에 의한 침식현상이 심해지는 경우가 발생하였다. Fig. 3은 그 한예로서, 금속 strip부분에 배치된 다결정 알루미늄 기관에 증착이 아닌 plasma cleaning현상이 일어남을 보여주고 있다. 즉, 증착속도보다 플라즈마에 의한 sputtering속도가 커서 다결정 알루미늄 기관의 거친 표면이 선택적으로 깎여나감을

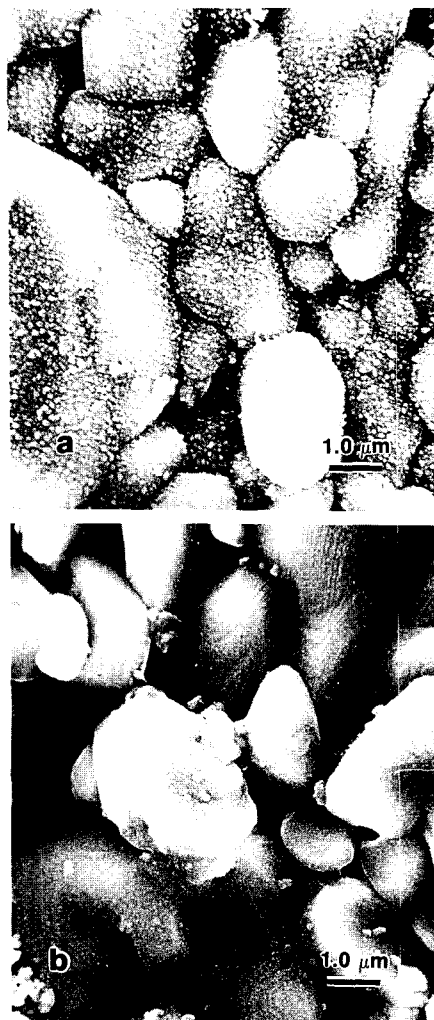


Fig. 3. Surface morphology of a polycrystalline alumina substrate (a) before and (b) after a deposition run.

을 볼 수 있다.

기관 위에 착상되어 있는 입자들의 성분을 분석하기 위하여 EDX를 사용한 결과, 대부분의 경우에 초기용액 성분에 비하여 Yttrium 성분이 매우 높은 것으로 나타났다. TGA분석 결과에 따르면, 3가지 출발물질중 Y-nitrate의 열분해 온도가 제일 높은 것으로 나타났으며( $\sim 500$  °C), 이의 영향을 살펴

보기 위해 Y-trifluoroacetylacetonate(TFA)를 Y 공급원으로 사용하여 증착실험을 시도해 보았다. 사용한 용액의 조성은 Y, Ba, Cu가 각각  $1.7 \times 10^{-4}$  mole,  $3.3 \times 10^{-4}$  mole,  $5.2 \times 10^{-4}$  mole 이었고 이 때의 용매는 ethanol이 첨가된 benzoic acid를 사용하였으며 산소분압은 10 torr, 기판온도는 770°C이었다. 그러나 용액 중에 포함된 유기용매 때문에 증착과정중 유효한 산소분압은 10 torr 이하일 것으로 추정되며, 이러한 사실은 Fig. 2의 시편이 880°C에서 증착되었다는 사실과 비교하여 확인될 수 있었다. Fig. 4에 증착된 박막의 미세구조 사진을 나타내었으며, Fig. 2와 비교할 때 착상된 입자의 수가 상당히 줄어들었음을 볼 수 있으며 YBCO상이 더욱 평탄해지고 상들간의 연결이 매우 향상되어 있음을 알 수 있는데, 이는 Feenstra 등[16]에 의해 예상된 사실과 일치한다.

플라즈마와의 반응시간을 길게하여 에어로졸 입자를 완전히 기화시키기 위해 working coil뒤에 배치한 금속 strip을 앞으로 옮겨

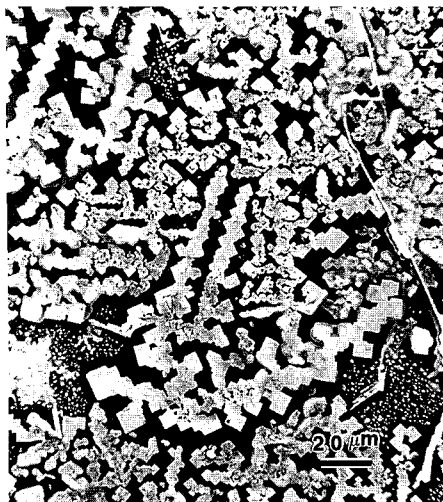


Fig. 4. Microstructure of the film produced from a solution of Yttrium TFA as the Yttrium source.

플라즈마가 working coil 앞부분에 형성되도록 하고, 기판을 working coil 뒷부분에 그대로 위치하도록 하는 Remote Plasma Enhanced CVD (RPECVD) 방법을 사용하였다(Fig. 5 참고). 이때에 기화된 증기들이 기판에 집중적으로 증착될 수 있도록 유도관(Pyrex funnel)을 사용하였으며, plasma initiator는 r. f. 에너지에 의해 가열되어 플라즈마를 형성시킨 후에는 working coil로부터 먼 곳으로 이동시켰다. 증착실험은 1시간동안 행하였으나 증착속도가 매우 낮아 미세구조 분석이 어려울 정도이었다. 증착속도가 낮은 원인으로서는 첫째, 대부분의 에어로졸 입자가 플라즈마 영역의 처음 부분에서 기화되어 농도가 높아져서 상대적으로 농도가 0에 가까운 반응로 벽이나 유도관 벽으로 확산되어 증착하게 되므로 기판이 있는 영역에서는 농도가 매우 낮아져 증착속도가 작아지는 것으로 사료된다. 둘째로 플라즈마에 의해 여기된 증기 상들이 플라즈마밖에 존재할 때, 여기상태의 수명이 매우 짧아져서 증착속도가 낮아질 수 있다[17,18]. 이러한 사실은 플라즈마 영역이 끝나는 부근에서 유도관 내부 벽에의 증착도 끝나는 것에 의해 확인할 수 있다. 그러므로 액상의 에어로졸을 사용하여 증착하고자 할 때는 기판이 플라즈마 영역내에 위치하여야 하며 에어로졸이 기화되는 곳과 기판간의 거리가 길지 않아야 한다. 또한 출발물질들의 기화속도(혹은 분해

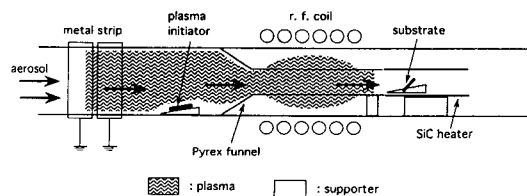


Fig. 5. Schematic diagram of a reaction chamber for a RPECVD system.

온도)가 유사하여야만 증착상의 성분조절이 용이하게 된다.

XRD와 EDX 분석결과, particle deposition된 기판은 결정의 방향이 일정하지 않았으며 Cu-성분이 출발성분에 비해 낮은 것으로 나타났다. 그 외의 증기증착된 기판들은 결정의 방향이 선택적(c-axis)으로 형성된 YBCO상으로 밝혀졌다.

#### 4. 결론

액상의 에어로졸 미립자를 저온 플라즈마 반응로 내에 유입하여 박막증착을 하고자 할 경우 기화 증기압력에 의한 플라즈마의 불안정성을 방지하는 것이 필수적이다. 접지된 금속 strip을 사용함으로써 이러한 플라즈마의 안정성을 높일 수 있었을 뿐만 아니라, 플라즈마의 영역과 기판의 온도를 각각 독립적으로 조절할 수 있었다. 기판 위에 착상되는 고상입자의 생성 원인으로써 2가지를 밝혀냈다. 주된 원인은 첫째로, 플라즈마 내부에 국부적으로 높은 압력에 의해 터널이 생성되었을 때 이 부분을 통과하는 에어로졸의 기화속도가 낮아져서 완전히 기화되지 못한 고상입자가 기판 위에 도달하게 되며, 둘째로 입자의 크기 혹은 플라즈마와의 반응시간이 짧은 경우 고상의 입자가 기판 위에 착상하게 된다.

액상 에어로졸을 이용한 플라즈마 증착방법은 증기의 증착속도와 플라즈마의 침식속도가 경쟁적인 상관관계를 맺고 있는데, 출발성분의 기화가 일어나는 부분에서부터 기판까지의 거리가 멀어질수록 증착속도가 급격히 떨어지므로 에어로졸의 기화속도에 따른 증착장소의 선정이 박막의 미세구조에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

#### 참고 문헌

- [ 1 ] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. (1987) 908.
- [ 2 ] J.J. Cuomo, C.R. Guarnieri, S.A. Shivashanker, R.A. Roy, D.S. Yee and R. Rosenberg, Adv. Ceram. Mater. Vol. 2 (1987) 422.
- [ 3 ] W.T. Elam, J.P. Kirkl R.A. Neiser and E.F. Skelton, Adv. Ceram. Mater. Vol. 2 (1987) 411.
- [ 4 ] B. Oh, M. Naito, S. Arnason, P. Rosenthal, R. Barton, M.R. Beasley, T.H. Geballe, R.H. Hammond and A. Kapitulnik, Appl. Phys. Lett. Vol. 51 (1987) 852.
- [ 5 ] T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27 (1988) L91.
- [ 6 ] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. Mclean and M. Croft, Appl. Phys. Lett. Vol. 51 (1987) 619.
- [ 7 ] T. Venkatesan, X.D. Wu, B. Dutta, D.M. Hwang, A. Inam, M.S. Hedge, C.C. Chang, L. Nazar and B. Wilkens, Appl. Phys. Lett. Vol. 54 (1989) 581.
- [ 8 ] X.X. Xi, G. Linker, O. Meyer, E. Nold, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithley, B. Strehlau, F. Weschenfelder and J. Greek, Condensed Matter Vol. 74 (1989) 13.



- [ 9 ] P. Madakson, J.J. Cuomo, D.S. Yee, R.A. Roy and G. Scilla, *J. Appl. Phys.* Vol. 63 (1988) 2046.
- [10] W.J. Lackey, J.A. Hanigofsky, M.J. Shapiro, W.B. Carter, D.N. Hill, E.K. Barefield, E.A. Judson, D.F. O'Brien, Y.S. Chung, T.S. Moss and K.L. More, In Proc. 11th Inter. Conf. on Chemical Vapor deposition (1990) 195.
- [11] H. Ohnishi, Y. Kusakabe, M. Kobayashi, S. Hoshinouchi, H. Harima and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 29 (1990) 1070.
- [12] S. Matauno, F. Uchikawa and K. Yoshizaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 29 (1990) L947.
- [13] H. Zama and S. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 29 (1990) L1072.
- [14] Y.S. Chung, K.H. Auh and D.N. Hill, *Materials Letters* 27 (1996) 201.
- [15] Y.S. Chung, D.N. Hill, W.B. Carter and W.J. Lackey, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 79 (1996) 673.
- [16] R. Feenstra, T.B. Lindemer, J.D. Budai and M.D. Galloway, *J. Appl. Phys.* Vol. 69 (1991) 6569.
- [17] C.V. Deshpandey and R.F. Bunshah, In AIP Conf. Proc. (1986) 33.
- [18] K.K. Yee, In Proc. 5th Conf. Chem. Vap. Depos. (1975) 283.