

DLC 박막의 전기전도성, 투과율 및 가스베리어 특성에 관한 연구

박새봄* · 김치환* · 김태규**†

*부산대학교 나노융합기술학과, **부산대학교 나노메카트로닉스공학과

Study on Electrical Conductivity, Transmittance and Gas Barrier Properties of DLC Thin Films

S. B. Park*, C. H. Kim*, T. G. Kim**†

*Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

Abstract In this study, the electrical conductivity, transmittance and gas barrier properties of diamond-like carbon (DLC) thin films were studied. DLC is an insulator, and has transmittance and oxygen gas barrier properties varying depending on the thickness of the thin film. Recently, many researchers have been trying to apply DLC properties to specific industrial conditions. The DLC thin films were deposited by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) process. The doping gas was used for the DLC film to have electrical conductivity, and the optimum conditions of transmittance and gas barrier properties were established by adjusting the gas ratio and DLC thickness. In order to improve the electrical conductivity of the DLC thin film, N₂ doping gas was used for CH₄ or C₂H₂ gas. Then, a heat treatment process was performed for 30 minutes in a box furnace set at 200°C. The lowest sheet resistance value of the DLC film was found to be 18.11 k Ω /cm². On the other hand, the maximum transmittance of the DLC film deposited on the PET substrate was 98.8%, and the minimum oxygen transmission rate (OTR) of the DLC film of C₂H₂ gas was 0.83.

(Received July 10, 2018; Revised July 20, 2018; Accepted July 29, 2018)

Key words : DLC, Amorphous carbon, RF-PECVD, Heat treatment, Conductivity, Transparent, OTR

1. 서 론

최근 LCD나 OLED와 같은 디스플레이 소자가 대형화, 고급화됨에 따라 고경도, 내마모성, 전기전도성 및 광 투과성의 성질을 고루 갖는 기능성 코팅 물질에 대한 관심이 많아지고 있다. 기능성 코팅 기술의 향상은 반도체, 디스플레이나 광학분야 시장에서 특히 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 디스플레이 산업에서 대표적인 분야중의 하나인 터치형 스마트폰의 진화는 플렉서블 디스플레이로 변화를 시도하고 있으며, 기존의 강화유리 기판에서 유연성 있는 Polymer 기판소재로 바뀌고 있다. Polymer 기판소재는 강화유리보다 경도가 낮아서 표면에 잦은 스크래치가 발생하므로 고경도 코팅물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있고 특히, DLC(Diamond Like Carbon)

코팅기술에 큰 관심이 모아지고 있다. DLC는 카본 필름의 일종으로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내부식성, 내마모성, 윤활성 및 우수한 광학적 특성을 지니고 있는 물질이다. DLC 박막의 결합 구조는 sp², sp³ 결합의 탄소들이 불규칙적으로 내부에 혼재되어 있는 비정질 카본(amorphous carbon)이라 칭한다. DLC 박막은 내부의 탄소결합 비율에 따라 그 물성이 크게 달라진다. 따라서 DLC 박막을 응용분야에 따라 적절한 결합비율로 조절함으로써 다양한 물성변화를 가질 수 있는 장점이 있다[2]. 최근에는 비정질 카본물질인 DLC 박막에 전기전도성 특성을 갖게 하는 다양한 연구가 Weili Zhang 등[3]에 의해서 활발하게 연구가 진행되고 있으며, 질소원소 및 다양한 가스도핑 방법으로 DLC 박막에 전기전도성 특성을 향상시키고 있다. 또한, 광학부품이나 플렉서

†Corresponding author. E-mail : tgkim@pusan.ac.kr

블 디스플레이 적용을 위해서 투과율이 우수한 투명 DLC 박막의 합성연구가 G.A. Abbas 등[4]이 연구한 바 있다. DLC 박막의 도핑원소 적용과 최적의 막 두께 조절로 90% 이상의 투과율을 얻을 수 있는 방안이 제시되고 있다. 한편, DLC 박막은 가스 배리어 특성이 우수한 것으로 알려져 있다[5]. 최근 Sekhar C. Ray 등[6]은 PET에 질소나 실리콘을 도핑하여 가스 배리어성을 향상 시키고자 하였다. PET는 투명하고 가벼우며 제조비용이 저렴하기 때문에 식품이나 과일용기 등에 많이 사용된다. 하지만 대부분의 Polymer 소재는 구조상 가스 배리어 특성이 나쁘기 때문에 자극적인 냄새를 풍기는 김치나 된장 등의 식품용기나 생맥주 등 가스밀봉을 유지해야 하는 용기로는 부적합하다. 이러한 가스 배리어 특성을 향상시키기 위한 연구로서 DLC 박막 등 다양한 표면코팅 연구가 활발하게 진행되고 있다[6]. 따라서 본 연구에서는 DLC 박막에 질소 도핑 공정과 DLC 박막 표면의 열처리공정을 실시하여 전기전도성 특성을 향상시키기 위한 연구를 수행하였고, DLC 박막을 형성하는 탄화수소(CH_4 또는 C_2H_2) 가스의 종류에 따라 PET 기판 상에 증착된 DLC 박막의 투과율 특성을 조사하였다. 또한, PET 기판에 DLC 박막을 증착하여 가스 배리어 특성을 연구하고 산업적 응용 가능성 등을 검토하였다.

2. 실험방법

전기전도성 DLC 박막증착은 RF-PECVD(Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition) 장치를 이용하여 합성하였다. DLC 박막의 주 원료gas는 탄화수소인 CH_4 와 C_2H_2 를 사용하였고, MFC(Mass flow controller)를 이용해 정확한 가스공급이 이루어지도록 하였다. 증착 시 챔버 내부 압력을 로터리 펌프와 터보펌프를 통해 균일한 진공 압력을 유지하여 가스 분압에 의한 균일한 박막합성이 이루어지도록 하였다. 증착에 사용된 기판소재는 P형의 실리콘(100) 웨이퍼와 텅스텐카바이드 시편이다. 실리콘 웨이퍼는 박막분석을 위해 사용하였고 텅스텐카바이드 시편은 박막의 밀착력, 경도 등을 분석하기 위해 사용하였다. 전처리 공정으로는 초음파 세척기를 이용한 습식세정 하였고, 12시간 저온건조기

에서 온풍건조 시킨 후 증착공정을 진행하였다. 증착을 진행하기 전 챔버 내의 초기 진공압력은 4.3×10^{-5} torr로 유지하였고 Ar 플라즈마를 이용해 기판 표면의 오염물질을 제거하였다. 이때 진공도는 2.0×10^{-2} torr로 유지시켰다. 표면처리 공정이 끝난 후 다시 진공도를 4.0×10^{-5} torr 까지 유지시킨 후 DLC 박막 반응가스를 주입하였다. 반응가스인 CH_4 또는 C_2H_2 의 유량은 100 sccm으로 고정하고 도핑가스인 N_2 의 유량을 10~50 sccm으로 변화시켰다. DLC 박막의 부착력을 향상시키기 위해서 Si 전구체인 HMDSO(Hexamethyldisiloxane)를 버퍼층으로 사용하였다. 전기전도성 DLC 박막의 증착 조건은 Table 1과 같다.

그리고 증착된 DLC 박막 샘플은 분위기 로에서 열처리공정을 진행하였으며, 열처리 온도는 아르곤가스 분위기 200°C에서 30분간 유지한 후 전기전도성 특성변화를 조사하였다.

또한, 투과율 향상을 위한 실험조건은 Table 2와 같으며, PET 기판소재를 사용하였다. 가시광선 영역대의 투과율을 향상시키기 위한 방법으로 DLC 박막 증착조건을 확립하고, DLC 박막의 주 원료gas인 CH_4 와 C_2H_2 의 차이, Gas mixture에 의한 최적의 조건 등으로 투과율을 향상시킬 수 있는 방안을 연구하였다.

DLC 박막의 가스배리어 특성실험은 산소투과율(Oxygen transmittance ratio; OTR) 측정방법으로 진행하였다. 0.1 mm 두께의 PET 기판에 DLC 박

Table 1. Conditions of DLC deposition for electrical conductivity

| Process | Process gas | Gas flow (sccm) | Power (W) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|
| Pre treatment | Ar | 50 | 300 |
| Buffer layer | HMDSO | 20 | 400 |
| DLC | $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ | 100/X | 400 |

Table 2. DLC deposition conditions for transparency

| Process | Process gas | Gas flow (sccm) | Power (W) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|
| Pre treatment | Ar | 50 | 200 |
| DLC films | $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ | 50/X | 200 |
| | CH_4/H_2 | 50/X | |

Table 3. Conditions of DLC deposition for oxygen gas barrier characteristics

| Process | Process gas | Gas flow (sccm) | Power (W) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|
| Pre treatment | Ar | 50 | 300 |
| Buffer layer | HMDSO | 20 | 300 |
| DLC films | CH ₄ /Ar | 80/X | 200 |
| | C ₂ H ₂ /Ar | 80/X | |

막을 증착하여 산소투과율을 정밀측정 하였다. PET 기판에 증착된 DLC 박막의 증착조건은 Table 3과 같다.

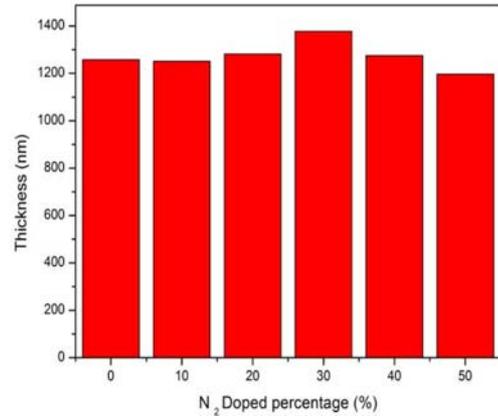
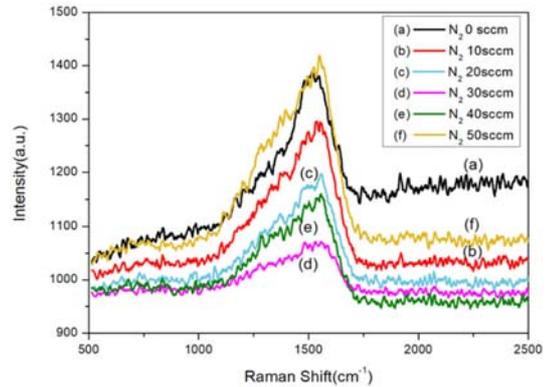
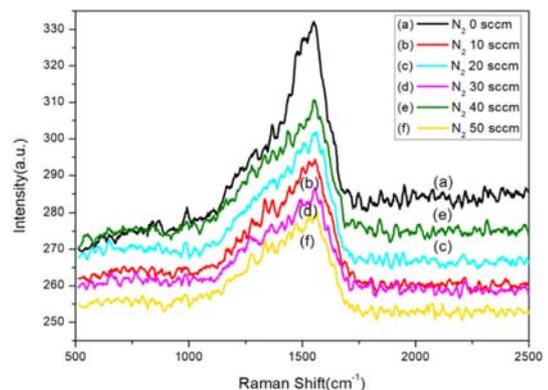
CH₄와 C₂H₂의 탄화수소가스의 차이와 버퍼층 유무에 따른 가스 배리어 특성을 분석하였으며, 버퍼층으로는 Si 전구체인 HMDSO를 사용하여 증착하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 DLC의 전기전도성 특성

증착된 DLC 박막의 두께는 SEM과 알파스텝(α -step)을 통해 정밀 측정하였으며 질소 도핑함량에 따른 박막두께를 Fig. 1에 나타내었다. 질소를 도핑하지 않았을 때의 박막두께는 평균 약 1251 nm였고, 도핑함량 10%에서 1250 nm, 20%에서 1281 nm, 30%에서 1377 nm, 40%에서 1275 nm, 50%에서 1196nm의 평균 박막두께로 측정되었다. 질소는 DLC 박막 증착 시 증착률에 큰 영향이 미치지 않음을 알 수 있었다.

열처리 전후 DLC 박막 시편의 질소 분율에 따른 라만결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 검출된 피크에 대하여 가우시안(Gaussian)법에 의해 넓은 피크를 분리(fitting)한 결과, 열처리하기 전의 질소 도핑 DLC 박막은 도핑하지 않은 DLC 박막과 마찬가지로 D peak과 G peak이 발견되었으나 I(D)/I(G) 값이 약 0.59로 증가한 것을 알 수 있다. 이는 질소도핑에 따른 C-N 결합이 넓은 라만 peak을 형성하는데 기인한다고 볼 수 있다. 또 질소 분율에 따른 I(D)/I(G) 비는 오차범위의 값으로 분율에 의한 탄소결합 비율의 차이는 없는 것으로 판단된다. 각 샘플들의 I(D)/I(G) 분율은 Table 4에 나타내었다. 질소의 도핑 분율을 증가하였을 때, 1490 cm⁻¹에서 peak이 넓어지는 것을 확인 할 수 있었는데

**Fig. 1.** Thickness of DLC Films as a function of nitrogen fraction.**Fig. 2.** Raman spectra of DLC films as a function of nitrogen fraction before heat treatment.**Fig. 3.** Raman spectra of DLC films as a function of nitrogen fraction after heat treatment.

이는 C-N을 나타내는 peak로 공정 중 질소를 혼합함으로써 DLC 박막 내부에 C-N결합이 증가했음을

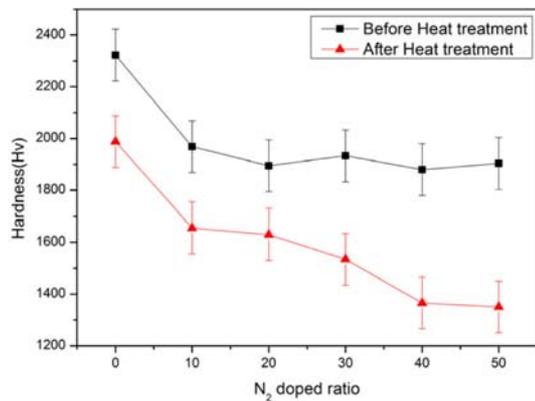
Table 4. Peak position of G peaks and I(D)/I(G) ratio as function of nitrogen fraction in DLC films

| N ₂ doped ratio (%) | Before heat treatment | | After heat treatment | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| | G peak position | I(D)/I(G) | G peak position | I(D)/I(G) |
| 0 | 1520.8 | 0.16 | 1534.0 | 0.33 |
| 10 | 1543.4 | 0.59 | 1552.0 | 0.81 |
| 20 | 1541.4 | 0.57 | 1548.2 | 0.68 |
| 30 | 1544.1 | 0.62 | 1546.1 | 0.68 |
| 40 | 1542.2 | 0.72 | 1560.7 | 0.94 |
| 50 | 1545.5 | 0.70 | 1546.4 | 0.79 |

알 수 있고 본 실험에서 수행한 질소도핑이 각 분을 별로 잘 진행되었음을 확인 할 수 있었다[7].

열처리를 진행한 DLC 박막 시험편의 라만분석결과는 열처리 전과 비교해 G peak이 두드러지는 현상을 알 수 있는데, 질소가 도핑된 시험편의 peak이 전반적으로 큰 파장 쪽으로 움직인 것을 볼 수가 있다. 이는 박막 내부의 결합에서 체인형태의 sp² 결합이 늘어났음을 의미한다. 질소를 도핑한 DLC 박막의 경우 질소를 도핑하지 않은 DLC 박막에 비해 peak의 움직임이 크고 G peak이 두드러지는 현상이 큰 것을 볼 수 있다. 이는 기존에 알려진 것과 같이 질소 도핑 DLC 박막이 기존의 DLC 박막보다 쉽게 흑연화가 된다는 것을 의미하며, 질소첨가에 의해 흑연의 영역이 증가했다고 할 수 있다. 열처리 전후의 시험편을 가우시안 법에 의한 peak를 분리한 결과 질소를 도핑하지 않은 DLC 박막의 I(D)/I(G) 비율이 0.33으로 증가하여 흑연의 성질이 강해진 것을 알 수 있다. I(D)/I(G) 비율의 증가는 질소를 도핑한 DLC 박막에서도 동일하게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 열처리 후의 라만에서 C-N peak이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 열처리를 통해 질소가 DLC 박막 내부에서 빠져나가고 있음을 나타낸다. 특히 이런 현상은 질소 분율이 30% 이상인 경우에서 두드러지게 나타나고 있다.

Fig. 4는 DLC 박막의 열처리 전후의 비커스경도값을 나노인텐터로 측정하여 나타내었다. 열처리 전의 경도값은 Hv 1900 후반대의 값을 나타내었고, 아르곤가스 분위기 200°C에서 30분간 유지한 열처리를 진행하면서 표면경도가 Hv 1600 수준으로 낮아짐을 알 수 있었다. 특히 질소를 도핑한 시험편의 경우는 두드러진 결과를 나타내었다. 열처리에 따른

**Fig. 4.** DLC hardness as function of nitrogen fraction in DLC films.

표면경도가 감소하는 것은 라만분석에서 알 수 있듯이 sp²의 비율이 늘어나서 생기는 현상으로 추론되며 질소 도핑시 박막 내부에 있던 질소의 함량에 따라 잔류응력을 감소시키며, 기존에 존재하던 C-N 결합이 C≡N 결합으로 전환하여 그에 따른 inter-link의 감소를 수반함으로써 DLC 박막의 표면경도가 감소하는 것으로 보인다.

Fig. 5는 질소도핑에 따른 DLC 박막의 면 저항 (sheet resistance) 값의 변화를 열처리 전후에 측정하여 나타내었다. 증착 시 질소도핑 분율이 늘어나면 면 저항이 감소하는 경향이 나타났고, 30% 이상에서는 면 저항 변화가 적음을 알 수 있었다. 열처리 공정 후에는 면 저항 값이 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었으나 질소도핑 분율이 50%에서는 열처리 전과 거의 같은 면 저항을 나타내었다.

이는 앞서 분석한 것과 같이 박막 내부의 N-H 결합이 다수 존재하고 있음을 알 수 있다. 질소 도핑 시 최소 면 저항은 26.71 kΩ/cm², 열처리 후의

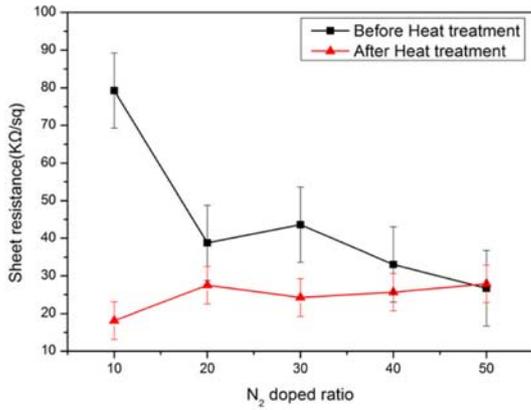


Fig. 5. DLC sheet resistance as function of nitrogen fraction in DLC films.

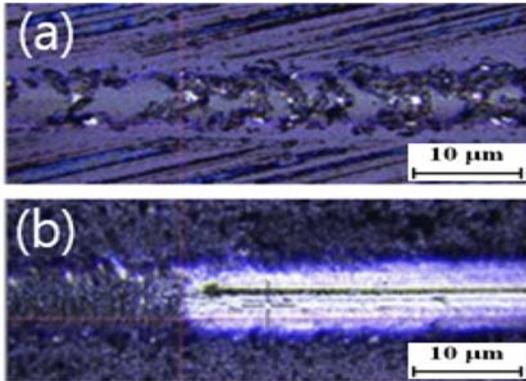


Fig. 6. Adhesion test of DLC films. (a) Scratching test Before the heat treatment, (b) Scratching test After heat treatment.

최소 면 저항은 18.11 kΩ/cm²로 각각 측정되었다. 이를 선 저항 값으로 환산하면 4.01 Ωcm와 2.72 Ωcm로 되고 문헌 Weili Zhang 등[3]의 결과값 보다 다소 높은 저항 값을 나타내었다. 이는 본 연구에서 DLC 박막 증착 시 질소와 탄소의 유도결합 에너지가 작아서 나타난 현상으로 판단된다. DLC 박막의 부착력은 스크래치 테스터를 이용하여 측정하였다. 열처리공정 전의 DLC 박막 시편의 부착력은 약 23 N으로 측정되었고, 열처리 공정 후에는 부착력이 14 N으로 대폭 감소하는 현상이 발생하여 열처리 온도에 따른 부착력이 크게 감소함을 알 수 있었다.

3.2 DLC의 투과율 특성

PET 기판에 증착된 DLC 박막의 투과율 측정은

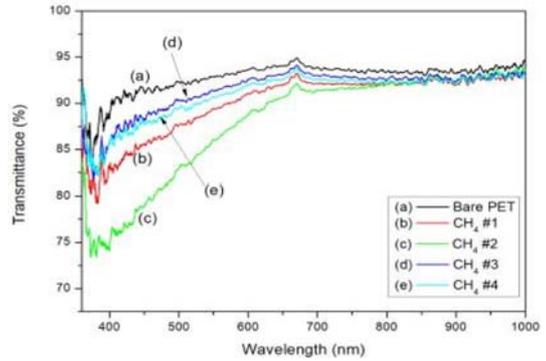


Fig. 7. Transmittance of DLC film which deposit with methane.

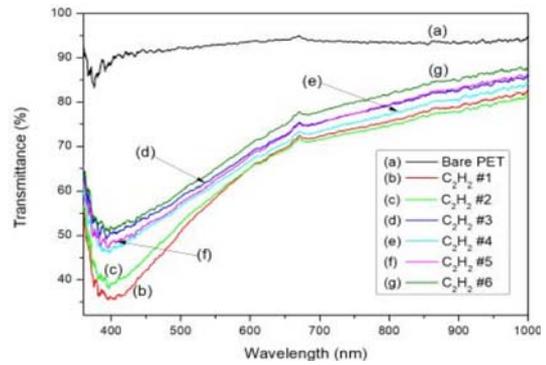


Fig. 8. Transmittance of DLC film which deposit with acetylene.

가시광선 범위에서 측정하였다.

Fig. 7은 CH₄를 반응가스로 이용한 DLC 박막의 투과율 결과이고, Fig. 8은 C₂H₂ 반응가스를 사용하였을 때의 DLC 박막의 투과율 결과이다. 대표적으로 550 nm 파장범위에서 Bare PET 필름의 투과율은 92.9%이고, CH₄를 이용한 DLC 박막의 경우 89.4%의 투과율을 나타내었다. CH₄+H₂ DLC 박막에서는 91.3%로 투과율이 증가하였다. 이는 Bare PET 필름대비 투과율 차이가 거의 없는 것으로 측정되었다. 그에 비해 C₂H₂ 가스를 사용한 DLC 박막의 경우 투과율이 59.4%로 CH₄와 비교하면 투과율이 월등히 낮게 측정되었다. 또한 C₂H₂+H₂ DLC 박막에도 투과율이 64.9%로 Bare PET 필름 대비 투과율이 월등히 낮게 나타났다. 이는 Yan-Yu Liao 등[8,9]의 투과율 87%의 결과와 비교하면 본 연구결과가 우수함을 알 수 있었다. 이는 수소가 투

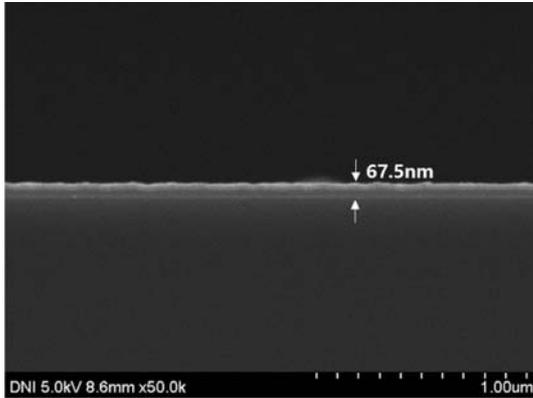


Fig. 9. SEM image of cross section of DLC film thickness by methane.

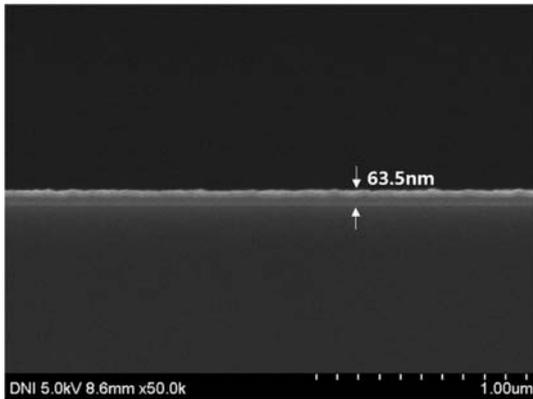


Fig. 10. SEM image of cross section of DLC film thickness by methane and hydrogen gas mixture.

과울 향상에 기여함을 알 수 있었다.

DLC 박막이 가시광선 영역에서 투과율이 감소하는 이유는 DLC 박막이 가지고 있는 결합에서 기인한다. DLC 박막에서 sp^2 결합을 의미하는 C=C 결합은 가시광선 영역대의 파장을 흡수하여 투과율을 감소시킨다. 본 연구에서는 수소를 첨가함으로써 DLC 박막 합성 시에 발생하는 C=C 결합을 억제해 C-C 결합을 유도 했다고 볼 수 있다.

CH_4 를 사용한 DLC 박막은 C_2H_2 를 사용한 DLC 박막의 투과율보다는 높게 나타났다. 이는 원료가스가 박막으로 합성되기 위해 라디칼로 분해 될 때 CH_4 와 달리 C_2H_x 형태로 분해되는 것으로 판단된다. PET에 증착된 DLC 박막 단면의 두께를 SEM 및 AFM으로 측정하여 Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에

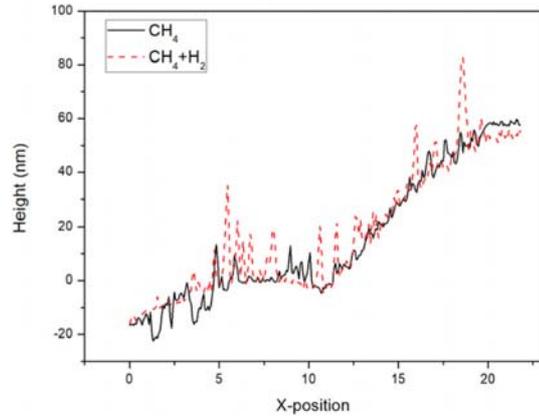


Fig. 11. AFM image of cross section of DLC film thickness by methane and hydrogen gas mixture.

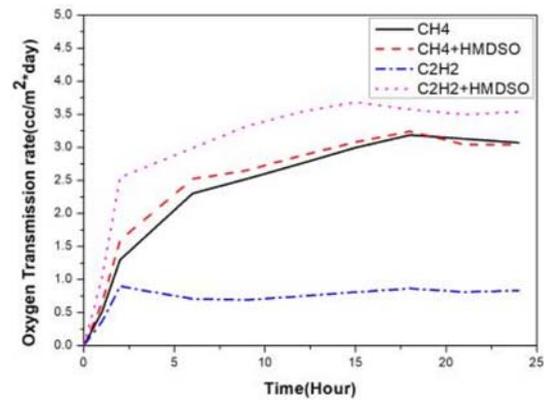


Fig. 12. OTR results for DLC films measured for 24 hours.

나타내었다. 수소의 첨가 유무에 따른 DLC 박막의 증착률을 박막의 두께로 확인하였다. 측정결과, 수소의 첨가 유무에 따라서는 DLC 박막의 두께차이가 나타나지 않아서 수소에 의한 DLC 박막의 증착률은 무관한 것으로 보인다. AFM으로 측정된 DLC 박막의 두께도 SEM 결과와 거의 유사한 결과를 나타냄을 확인하였다.

3.3 DLC의 가스배리어 특성

DLC 박막의 가스배리어성은 주로 산소투과율 (OTR) 측정으로 그 특성을 나타낸다. 산소투과율 측정은 24시간 동안 DLC 박막을 통과한 산소투과율로 나타내며, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 13은 평균 OTR 결과를 나타낸 그래프이다.

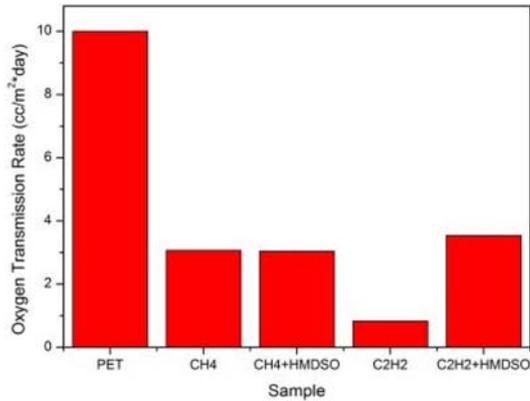


Fig. 13. Average OTR results for DLC films measured for 24 hours.

C₂H₂에 의한 DLC 박막의 산소투과율은 0.83 OTR로 가장 우수한 결과를 나타내었다. 이는 DLC 박막을 증착하기 전 PET의 OTR 값과 비교해 약 11.9배 우수한 결과이다. 그러나 CH₄를 사용한 DLC 박막의 산소투과율은 3.07 OTR로 나타났고, 탄화수소 가스의 종류에 따른 산소투과율의 차이가 있는 것으로 보인다. 또, S.C Ray 등[5]의 연구결과인 C₂H₂에 질소를 첨가한 DLC 박막의 산소투과율은 3.32 OTR 이므로 본 연구결과가 약 3.9배 이상 우수한 산소투과율 특성을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 DLC 박막의 특정물성을 얻기 위한 방법으로 DLC 박막의 증착공정 중 탄화수소가스와 도핑가스 분율 조절, 열처리공정 추가 및 막 두께 등을 조절하여 전기전도성, 투과율 및 가스 배리어 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DLC 증착공정에서 질소 도핑으로 전기전도성 특성을 향상시킬 수 있었으며, 질소 도핑 시 최소 면 저항 26.71 kΩ/cm²을 얻을 수 있었고, 다시 열처리 공정을 추가 함으로서 최소 면 저항 18.11

kΩ/cm² 을 얻을 수 있었다. 열처리 전후와 비교했을 때 약 32.2%의 면 저항 값이 감소됨을 알 수 있었다.

2. DLC 박막의 주 가스인 CH₄와 C₂H₂에 따른 박막의 투과율에서는 CH₄가 C₂H₂ 보다 투과율이 높게 나타났다. 이는 탄화수소 가스가 플라즈마에서 분해되는 라디칼의 영향으로 보인다.

3. DLC 박막의 주 가스인 CH₄에 H₂를 첨가함으로써 투과율을 PET 대비 98.3%로 향상시킬 수 있었으며, 이는 DLC 박막 내부에 C=C결합을 억제하고 C-H 결합의 합성을 유도한 결과로 판단된다.

4. DLC 박막의 산소투과율은 C₂H₂를 사용한 경우 0.83 OTR로 가장 낮은 산소투과율을 나타냄을 알 수 있었다.

References

1. 디스플레이 기능성 소재, Vol. 3 Issue 2 kisti market report (2013).
2. J. Robertson : Materials Science and Engineering, **37** (2002) 129.
3. Weili Zhang, Yiben Xia, Jianhua Ju, Linjun Wang, Zhijun Fang and Minglong Zhang : Solid State Communications, **126** (2003) 163-166.
4. G. A. Abbas, P. Papakonstantinou, T. I. T. Okpalugo, J. A. McLaughlin, J. Filik and E. Harkin-Jones : Thin Solid Films, **482** (2005) 201-206.
5. Masaki Nakaya, Akira Uedono and Atsushi Hotta : Coatings, **5** (2015) 987-1001.
6. Sekhar C. ray, D. Mukherjee, Sweety Sarma, G. Bhattacharya, A. Mathur, S. S. Roy and J. A. McLaughlin : Dia. Rel. Mater., **8** (2017) 56-63.
7. D. R. Tallant, J. E. Parmeter, M. P. Siegal and R. L. Simpson : Dia. Rel. Mater., **4** (1995) 191.
8. Yan-Yu Liao Wei-bo Liao, Cheng-Chun Jaing, Ya-Chen Chang, Cheng-Chung Lee and Chien-Cheng Kuo : Optical Interference Coatings (2016).
9. T. G. Kim etc. : Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, **22**(4) (2012) 190-193.