

## 이온 주입에 의한 PET막의 표면경도변화 및 광 투과도 변화

박재원\* · 이재형 · 이재상 · 장동욱 · 최병호 · 한준희\*

대전시 유성구 덕진동 150번지, 한국원자력연구소, 핵물리공학팀  
\*대전시 유성구 도룡동 1번지, 한국 표준과학 연구원, 물질량표준부  
(논문접수일 : 2001년 1월 8일)

### Changes of the surface hardness and the light transmittance of PET film by ion implantations

J. W. Park,\* J. H. Lee, J. S. Lee, D. W. Chang, B. H. Choi, and J. H. Han\*

*Division of Nuclear Physico-Engineering Team, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P. O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600*

*\*Division of chemical metrology and materials evaluation,  
Korea Research Institute of Standards and Science P.O.Box. 102, Yusong, Taejeon 305-600*  
(Received January 8, 2001)

#### 요 약

투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate : PET) 막에 100 keV 이하의 에너지 범위에서 단독 또는 두 이온을 주입하여 표면의 경도 및 광투과도의 변화를 측정하였다. Nano-indentation 방법을 사용하여 표면의 경도를 측정할 결과, 표면에서 50 nm 깊이에서 최고 경도가 형성되었고 최고경도를 기준으로 질소 이온 단독으로 주입하였을 때 표면 경도는 약 3배 이상 향상됨과 동시에 광투과도는 550 nm(가시광선 영역) 이상의 파장에서 85% 이상, 300 nm 이하(자외선 영역)의 파장에서는 95% 이상의 빛을 차단하여 투명성 유지와 동시에 자외선 차단 효과가 있었다. 두 이온, 즉 He과 N, N과 C 이온들을 PET에 주입하였을 때 질소 단독으로 주입하였을 때보다도 표면의 경도는 훨씬 더 상승하였으며 N과 C 이온을 주입하였을 경우 가장 높았으며 약 5배 이상 더 상승하였다. 이 결과는 이온 주입에 의한 경도 향상은 일반적으로 고분자 재의 경우 교차결합(cross linking)이 기구로 고려되나 이중 이온 주입의 경우 교차결합 뿐만 아니라 주입이온간 또는 이온과 matrix 원소들간의 반응에 의한 경한 계층물 형성도 고려될 수 있음을 보여준다. N 및 C 이온을 주입하였을 경우 경도의 향상이 가장 컸는 이유는 교차결합 뿐만 아니라 주입이온간의 반응으로 매우 경한 C-N 화합물의 형성에 기인된 것으로 고려된다.

#### Abstract

Single or dual ion implantations were performed onto the transparent polyethylene terephthalate(PET) sheet, and the surface hardness and the light transmittance in the visual-UV range were examined. Nanoindentation showed that the surface hardness was the highest at about 50 nm depth from the surface and was increased by about 3 times when nitrogen ions were implanted with energy and dose of 90 keV and  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  respectively. When dual ions such as He+N and N+C ions were implanted into PET, the hardness was increased even more than the case only N ions were implanted. Especially, when PET were implanted with N+C dual ions, the surface hardness of PET increased 5 times more as compared to when implanted with N ions alone. The light at the 550 nm wavelength(visual range) transmitted more than 85%, which is close to that of as-received PET, and at the wavelength below 300 nm(UV range) the rays were absorbed more than 95% as traveling through the sheet. implying that there are processing parameters which the ion implanted PET maintains the transparency and absorbs the UV rays. It can be considered that the increase in the hardness of polymeric materials is attributed to not only cross linking but also forming hard inclusions such as hard C-N compounds, as evidenced by the formation of the highest hardness when both N and C ions are implanted onto PET.

## 1. 개 요

저 밀도, 전기절연성, 내 화학 반응 성, 성형 가공이 용이한 점등으로 고 분자재료는 산업적으로 높은 수요가 있으나, 연해서 쉽게 표면이 긁히는 단점은 그 적용을 제한하는 주요 원인으로 작용한다. 따라서 고분자재 원래의 성질은 그대로 유지한 채 표면의 내마모성을 증가시키면 산업적 적용 잠재력은 매우 증가할 것이라는 것은 잘 알려진 사실이다. 일반적으로 어떤 종류의 이온도 고분자 막에 주입하면 표면 경도가 증가하며 주입되는 이온의 에너지가 높을수록, 이온의 주입 량이 많을수록 이에 비례하여 향상된다 [1-4]. 또한 고분자재료에 여러 이온을 동시 또는 연속으로 주입하였을 때 단독으로 주입한 경우 보다 경도가 훨씬 더 상승한다고 알려진다 [4]. 그러나 이온의 주입 량이 너무 많아지면 고분자 표면의 분자 구조가 변형되고 제 3원소의 첨가로 인해 표면이 채색되어 빛의 투과 도에도 크게 영향을 미치게 된다 [4]. 그러므로 고분자 막의 투명성 유지와 표면 경화가 동시에 요구될 때 이온 에너지, 이온 량, 기체 이온의 종류 등 이온 주입 공정의 적절한 조절이 필요하다.

이온빔을 이용하여 고 분자재료의 표면 경도 향상, 표면 전도도 향상 [5,6], 채색, 광 투과도 조절 [3] 등은 부분적으로 많은 연구가 되어왔으나 산업적 적용의 경우가 다양하여 각각의 특성 변화에 대해 더 심도 있는 연구가 요구되며 또한 여러 가지 특성을 동시에 조절할 필요가 있을 때는 이온종류의 선택뿐만 아니라 에너지, 전류밀도 등 이온 주입 공정 변수를 구체적으로 고려한 연구개발이 또 요구된다. 본 연구는 산업적으로 광범위하게 사용되고 있는 PET막 표면의 경도를 여러 가지 이온으로 주입하였을 경우 어떻게 변화하는지와 이와 동시에 투명성을 유지하면서(가시광선의 투과 도를 약 85% 이상 유지) 자외선을 차단할 수 있는 방법이 있는지에 관해서 연구하였고, 산업적으로 널리 쓰이는 N 및 C 이온 및 질량이 적어서 같은 에너지에서도 보다 깊이 침투할 수 있는 He이온 등을 사용하여, 단독 또는 두 이온 즉 He+N, N+C 이온들을 여러 가지 에너지와 이온주입 량으로 PET에 주입하였을 때의 표면경도변화 및 기구, 그리고 광 투과성에 미

치는 제반 인자들에 관해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

산업용 투명한 PET (150×150×0.3 mm<sup>2</sup> 크기) 막에 N, C 이온 단독 및 He+N, 및 N+C 혼합 이온을 에너지 범위 50-100 keV, 이온 dose 1×10<sup>14</sup>-1×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>로 주입하였다. 사용한 이온은 N+, He+, C+ 이온들로서 이온원에서 전자빔 조사에 의해 발생한 플라즈마내의 여러종류의 이온들을 mass analyser를 통과시켜 1가 이온들만 선택한 후 주입 이온 량은 Faraday cage로 측정하여 결정하였으며, 면적 약 200 mm×200 mm로 빔을 scanning 하여 조사하였으며 작업 진공도 약 2×10<sup>-6</sup> torr에서 이온들을 주입하였다. nano-indentator를 사용 표면에서 깊이 매 4 nm 마다 경도 (Gpa)의 깊이 방향 변화를 측정후 산업적으로 고분자재료의 표면경도 측정에 자주 사용되는 연필 긁힘 시험을 하여 측정된 연필경도결과와 비교하였다. 사용한 연필은 B, HB, 1H, 2H, 3H, 4H 등으로 ASTM D 3363에 따라 PET막의 표면을 약 720 N의 힘을 가하여 긁은 후 육안으로 흠집이 있는지를 판단하여 연필 경도치를 결정하였다. 각 시험 편에 대해 자외선-가시광선 투과 시험기로 가시광선-자외선 범위 내에서의 광 투과율(흡수율)을 측정하여 경도향상과 광 투과성과의 상관 관계를 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 질소 이온 50 keV에서 90 keV 범위에서 1×10<sup>14</sup>-1×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>의 이온 량으로 PET에 주입하였을 때 표면경도의 깊이 방향 변화를 nano-indentor로 측정한 결과이다. 경도는 50 keV와 90 keV의 에너지를 비교할 때 90 keV의 에너지를 사용하였을 때 더 깊은 곳까지 변화하였음을 알 수 있다. 사용한 에너지 범위 내에서의 최고 경도는 약 50 nm 정도의 깊이에서 형성되었다. 경도상승을 최고의 경도치를 기준으로 비교할 때 50 keV, 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>의 이온 주입 조건에서는 주입전과 비교하여 거의 변화가 없다가 90keV, 1×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>의 이온 주입조건에서 약 3배 가량 더 상승하였다. 그림 1은 이미 알려진 바대로 [1-6] 이온 주입에 의한 표면경도상승은 같은 에너지에서

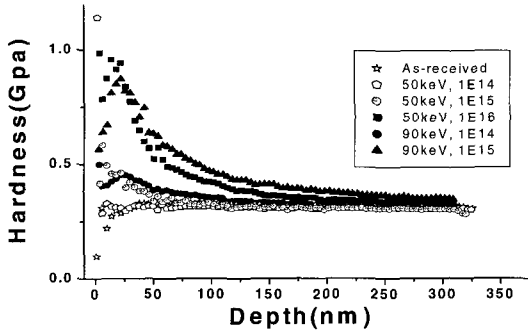
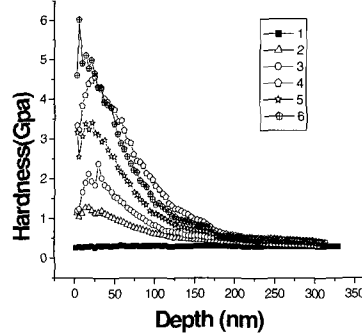


그림 1 PET 막에 질소이온을 에너지 50-90 keV, 이온량  $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  범위에서 주입하였을 경우의 nano-indenter로 측정된 표면에서부터의 경도 변화. 에너지가 높을수록, 이온량이 많을수록 경도는 더 상승함을 보여준다.



시편 번호	이온주입조건
1	As-received
2	He, 70keV, 2E15 + N, 70keV, 2E15
3	He, 100keV, 2E15 + N, 95keV, 4E15
4	He, 95keV, 4E15 + N, 95keV, 4E15
5	He, 90keV, 3E15 + N, 90keV, 3E15
6	N, 70keV, 5E15 + C, 70keV, 5E15

그림 2 두 이온을 연속으로 주입하였을 때 단독으로 주입한 경우 보다 경도가 더 상승하며, N+C 이온들을 PET에 주입하였을 때 단독으로 주입하였을 때와 비교하여 표면의 경도가 약 5배 가량 더 상승함을 보여준다.

주입 이온 량에 비례하며 같은 이온 량에는 이온 에너지가 높을수록 비례함을 보여 준다. 이온주입량  $10^{15} / \text{cm}^2$ 에서 50 keV에서 90 keV로 에너지를 상승 시켰을 때, 최고 경도의 증가는 약 0.5 Gpa에서 0.8 Gpa로 상승된 반면 50 keV의 에너지에서 이온량을 10배가량 증가 시킨 경우 경도는 약 1 Gpa로 상승하였다.

그림 2는 N와 He 그리고 N와 C 이온을 50-90 keV 에너지 범위로 연속으로 주입하였을 때의 표면에서 깊이 방향 경도 변화를 나타낸 것이다. He은 N 및 C 보다 질량이 적어 더 깊은 곳에 침투할 수 있다. 그러나 He 이온의 주입은 자체로 PET에 큰 변화를 주어 표면 경도를 상승시킨다기 보다는 다음에 주입된 질소에 의한 더 큰 변화를 위해 분위기를 조성용으로 조사한 것이다. 주입 이온량은 그림 1의 경도 변화를 보인 질소 이온 단독으로 주입한 경우보다 다소 높아 직접적인 비교는 어려우나 그림 1의 경우 보다 경도의 변화가 더 크며 경도가 훨씬 더 상승하였음을 보여준다. 특히 70 keV N+C 이온을 전체  $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 로 주입하였을 경우 최고 경도가 단독이온주입의 경우보다 약 5배 이상 더 상승함을 보인다. 질소 이온 단독 주입 일 경우 보다 에너지가 20 keV 높아 직접적인 비교는 되지 않으나 질소 이온을 50에서 90 keV로 상승 시켰을 때 의 경도 변화와 비교하면 혼합 이온 주입시의 경도 향상이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. He 이온을 70 keV,  $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 으로 주입한 후 N 이온을 같은 조건으로

연속하여 주입하였을 경우 질소 이온만을 50 keV,  $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 로 주입하였을 때와 비슷한 경도 상승을 보였다. He과 N 이온을 각각 95 keV,  $3 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 로 연속하여 주입하였을 경우 주입전 보다 약 10배 가량의 경도 상승이 있었으며 같은 조건에 이온 량을 각각  $4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 로 증가하였을 경우(전체 이온 량  $8 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ ) 약 15배 가량의 경도 상승이 있었다. N과 C 이온을 각각 70 keV,  $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 로 주입하였을 경우 최고 경도가 주입전과 비교 약 18배 가량 더 상승하였다. 그림 2에서도 그림 1과 마찬가지로 95 keV와 70 keV의 이온 에너지로 주입하였을 경우를 비교하면 최고 경도와 상관없이 경화 깊이가 95 keV 이온을 주입하였을 경우 더 증가한다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 N 이온을 투명한 PET막에 주입하였을 때 자외선-가시광선 영역에서의 빛의 투과도를 측정된 결과이다. 저 이온량( $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  이하)으로 주입하였을 경우 파장 550nm(가시광선 영역)에서의 광 투과 도는 약 85% 정도로 주입 전에 비해 별 차이가 없으나 이온량이  $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 에서 투과율은 크게 저하하여 투명성을 상실하게 된다. 300 nm 이하의 자외선 영역을 관찰하면 흡수율이 가시광선의 경우보다 훨씬 커진다는 것을 알 수 있다. 주입이온량이  $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  일 때 90 keV 에너지로 주입하였을 경우 50 keV 에너지에 비해 흡수율은 증가하였으나  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 에서는 50 keV가 90 keV로 주입하였을 때 자외선 흡수율은 더 크게 나타난다. 이는 실험에 사

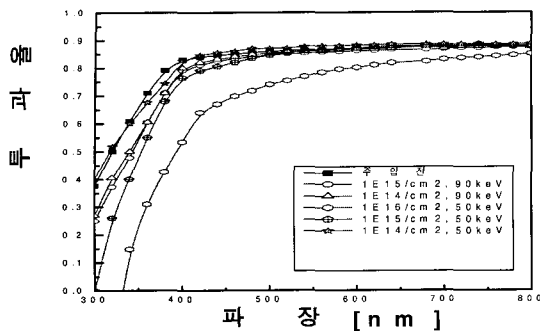


그림 3 50 keV의 질소 이온 1E15/cm<sup>2</sup>으로 주입했을 때 파장 300 nm의 자외선 영역에서 95% 이상의 차단효과와 600 nm의 가시광선영역에서 약 85% 이상의 투과도를 보임. 또한 주입 조건에 따라 색채의 변화도 수반되며 채색은 이온 종류에 따라 다르게 나타났다.(다른 예, Xe 이온 주입시 은회색으로 채색되었음)

용한 Faraday cage의 이온 flux 측정에 있어서의 불안정한 이유로도 생각할 수 있으나 주입이온의 깊이 차이 때문일 수도 있다. 즉, 90 keV를 사용하였을 때 근접표면에서 단위 부피 당 이온농도는 더 묽어질 수 있기 때문에 이러한 현상이 날 수 있다. 저 이온 량의 경우 주입 이온에 의한 투과도 변화 뿐 아니라 고분자 재료의 미세 조직의 변화 즉, chain scission이나 cross linking등이 광 투과도 변화에 기여하는 영향이 상대적으로 더 커질 수 있기 때문에 이러한 반대 현상이 생길 수도 있을 것이다. 그림 3은 사용한 PET 막의 경우 이온 량 1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>에서

가시광선의 투과 도는 별 변화가 없으나 자외선 흡수율은 300 nm에서 약 95%이상이 되어 투명한 고분자 재료의 투명성은 그리 변화시키지 않으면서 자외선의 흡수 효과가 있다는 것을 보여 준다.

표 1은 미소경도변화, 광 투과성, 그리고 연필 경도 측정 결과를 상호간에 비교할 수 있게 요약한 것이다. 미소경도의 변화만큼, 연필 경도의 변화가 비례하지 않는 것은 nano-indentation 방법은 극 표면의 경도변화를 나타내나 연필경도는 표면에 민감한 측정방법이 아니기 때문일 것이다. 즉, 각각의 측정 부피가 다르기 때문이며 또한 미소경도 측정은 기저 막의 효과가 거의 없는 데 반해 연필 경도 측정은 기저 막의 효과를 동반하기 때문에 측정결과의 불일치가 있다고 볼 수 있다. 초 미소 경도 측정결과 최고 경도가 주입 전에 비해 15배 이상 높은 경우도 연필 경도는 HB에서 4H로 증가하며 4H가 증가한계로 된 것은 측정부피 및 기저 막의 영향 때문인 걸로 사료된다.

고분자막에 이온을 주입하였을 경우 경도가 상승하는 것은 크게 두 가지의 기구가 고려되어왔다. 금속재료의 경우처럼 제 3원소의 첨가에 의한 강화 기구와 결합이 단절되면서 새로운 결합이 형성되는 교차 결합 등이 있으나 후자의 경우가 유력한 것으로 밝혀져 오고 있다. 즉, 결합이 단절된 상태의 고분자재료는 그 전보다 훨씬 약화되나 이어 교차결합이 발생하면 상당한 범위까지 결합의 연속성이 없어져 하나의 거대 분자로 형성되어 외력에 대한

표 1 이온 주입된 PET의 미소경도, 광 투과성 및 연필경도의 측정결과 요약.

주입조건			연필경도	초미소경도측정결과 Peak Hardness (Gpa at 30-50 nm)
이온종류	에너지(keV)	이온량(이온수/cm <sup>2</sup> )		
질소	50	1×10 <sup>14</sup>	2H	0.3
질소	50	1×10 <sup>15</sup>	3H	0.6
질소	50	1×10 <sup>16</sup>	3H	1.0
질소	90	1×10 <sup>14</sup>	2H	0.4
질소	90	1×10 <sup>15</sup>	2H	0.8
헬륨 + 질소	70	1×10 <sup>15</sup>	3H-4H	1.2
헬륨 + 질소	90	6×10 <sup>15</sup>	3H-4H	3.4
헬륨 + 질소	90	8×10 <sup>15</sup>	4H	4.5
질소 + 탄소	70	4×10 <sup>15</sup>	4H	5.2
주입전			B-HB	0.3

저항성이 증가한다는 것이 주된 기구로 인정되고 있다. 그러나 제 3원소의 첨가로 일어나는 재료 내부의 변화도 전혀 무시할 수는 없다. 즉 질소 이온을 주입하였을 경우 질소는 고분자를 형성하는 가장 주된 원소인 탄소와 결합하면 자체로 경도가 매우 높은 C-N 화합물을 형성한다. 이것이 증가하게 되면 경도 분율은 상승하게 되고 결국 표면이 경하게 되는 원인으로 작용할 수 있게 된다. 그림 2에서 질소와 탄소를 연속으로 PET에 주입하였을 경우 경도의 상승이 최대치를 보인 것은 바로 이 교차결합 이외에도 주입원소들끼리 그리고 주입 원소와 matrix 원소간의 반응으로 매우 경한 계재물이 형성되었다고도 고찰할 수 있다. 특히 C-N 화합물 중 화학양론 비 적인 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 형성하게 되면 다이아몬드와 비슷한 경도 약 8000 Hv를 지니게 된다. 따라서 고분자재료의 원래의 경도와 비교도 않 되게 높은 이 화합물의 형성이 증가하게 되면 그 만큼 표면의 경도는 증가하게 될 것이다.

Liu와 Cohen [7]은 beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(ionic bonding)에 Si 대신 C을 대체하여 격자상수, 체적탄성계수(B), 그리고 전자구조를 고려하여 pseudopotential total energy approach 방식으로 계산한 결과 다이아몬드와 비슷한 ~8000 Hv 정도(B : beta-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>=4.27, diamond=4.43)의 경도를 지닌 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 발표 한 후 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 박막을 제조하기 위해 지금까지 많은 시도가 있어 왔으나 지금까지 박막 증착에는 큰 성과는 없었다 [8-12]. C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 얻기 위한 일반적인 요구조건은 세 가지 즉, C는 sp<sup>3</sup>, N은 sp<sup>2</sup> 상태여야 하고, 탄소가 분자나 덩어리가 아닌 원자상태로 질소원자와 만나야 하고, 그리고 화학양론 비 적인 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 형성하기 위한 적당한 압축 응력 등이다. C와 N이온을 연속하여 주입하는 기술은 고 에너지 이온은 sp<sup>3</sup> C 또는 sp<sup>2</sup> N를 형성하기 용이하게 하며, 탄소나 질소의 미세 덩어리를 만들지 않고, 그리고 이온주입에 의해 모재 표면의 부피증가로 형성되는 압축잔류응력은 충분한 수의 sp<sup>2</sup> N 및 sp<sup>3</sup> C 원자들이 만났을 때 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 형성을 용이하게 한다. 이에 대한 효과는 금속재료에 주입하였을 경우 보다 더 명확하게 알 수 있다 [13,14]. 일반적으로 가공경화가 잘 되지 않는 pure copper에 이와 유사한 실험을 한 결과 N 및 C 이온을 단독으로 주입하였을 경우는 경도 변화가 거의

없을 반면 C 및 N 이온을 혼합하여 주입하였을 때 표면경도는 약 2배 가량 증가하였음이 밝혀졌다 [14]. XPS 분석 결과 C 및 N의 화학 결합 상태가 단독으로 주입하였을 때와 혼합으로 주입하였을 때 차이를 보였고 혼합이온 주입의 경우 C 및 N은 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 화학결합 구조를 보였음이 밝혀졌다 [14].

투명한 고분자 막에 이온을 주입하였을 경우 색깔이 변화하게 되는 PET의 경우 질소를 주입하였을 때 갈색으로 변하였으며, Xe 이온을 주입하였을 때는 은회색으로 변하였다. 이 결과는 이온종류에 따라 채색 조절이 가능하다는 것을 나타낸다. 이러한 육안적 색깔의 변화는 곧 바로 광투과성과 연계될 수 있으므로 이온의 종류에 따른 고분자 재료의 광투과성 변화에 대한 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

#### 4. 요약 및 결론

투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 막에 100 keV 이하의 에너지 범위에서 질소 이온 단독, 및 혼합이온(He+N, 및 N+C)을 에너지 범위 50-100 keV, 이온 dose 1×14-1×16/cm<sup>2</sup>로 주입한 후 nano-indentation 방법을 사용하여 표면의 경도를 측정된 결과, 모든 주입 조건에서 표면경도는 증가하였고, 최고경도는 표면에서 약 50-100 nm 깊이에서 형성되었다. 최고 경도를 기준으로 비교할 때, 혼합이온을 사용하였을 때 질소이온 단독주입보다 표면의 경도는 수배 이상 더 상승하였으며 특히 N+C 혼합이온을 사용하였을 경우 가장 높아 질소이온 단독주입에 비해 약 5배 이상 향상되었다. N+C 혼합이온을 사용하였을 경우의 경도 상승은 다른 이온과는 달리 교차결합 뿐만 아니라 경도가 대단히 높은 C-N화합물의 형성으로 사료된다. 각기 다른 경도를 가진 연필로 굵힘 경도를 측정된 결과 nano-indentation방법과는 다른 경도변화 경향을 보였는데, 이는 nano-indentation 방법은 극 표면의 경도변화를 측정하나 연필경도는 표면에 민감한 측정 방법이 아니기 때문에 두 방법간의 측정부피가 다른 이유 때문으로 고려된다.

질소이온을 여러 가지 주입조건으로 주입한 후 광 투과도를 측정된 결과 550 nm 이상(가시광선 영역)의 파장에서 85% 이상, 300 nm 이하(자외선 영역)

의 파장에서는 95% 이상의 빛을 차단하여 투명성 유지와 동시에 자외선차단 효과가 있었다. 광 투과성 변화는 주입 에너지보다는 이온 량에 의해 주로 영향을 받았으며 채색의 효과를 보였고, 채색경향은 이온 종류 및 주입 량에 따라 달랐다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 (과제번호 54520-99)에 의해 지원되었음.

### 참고 문헌

- [1] G. R. Rao, E. H. Lee, R. Bhattacharya, and A. W. McCormick, *J. Mater. Res.* **10**(1), 190 (Jan 1995).
- [2] E. H. Lee, M. B. Lewis, P. J. Blau, and L. K. Mansur, *J. Mater. Res.* **6**, 610 (1991).
- [3] W. Zhou, D. K. Sood, X. Yao, I. G. Brown, *Proceedings of the 8. Australian conference on nuclear technique of analysis*, 146 (Nov. 1993)
- [4] K. Sakamoto, *IONICS(Japan)*, **20**(3), 19(1994).
- [5] V. Svorcik, R. Endrst, V. Rybca, V. Hnatowicz, and F. Cerny, *J. Elecrttochemical Society*, **141**(2), 582 (1994).
- [6] V. Svorcik, V. Rybca, and V. Hnatowicz, *Materials Letters*, **19**(5-6), 329 (1994).
- [7] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- [8] C. Niu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber, *Science* **261**, 334 (1993).
- [9] T. Hughbanks and Y. Tian, *Solid State Com.* **96**(5) (1995)
- [10] A. Hofman, H. Geller, I. Gouzman, C. Cyterman, R. Brener, and M. Kenny, *Surface Coatings Technol.* **68/69**, 616 (1994)
- [11] S. Veprek, J. Weidmann, and F. Glatz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(6). 2914 (1995)
- [12] M. Okoshi, H. Kumagai, and K. Toyoda, *J. mater. Res.* **12**(12), 3376 (1997)
- [13] J. Jagielski, N. Moncoffre, P. Delichere, and G. Marest, *Journal of Materials Science* **34**, 2949 (1999)
- [14] J. W. Park, J. H. Lee, J. S. Lee, B. H. Choi, in preparation