

에어로졸 증착 공정을 통해 제작한 Al_2O_3 코팅층의 Al_2O_3 입자 크기에 따른 성막 메커니즘 연구

김익수¹, 조명연¹, 구상모¹, 이동원^{1,2}, 오종민¹ 

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 한국산업기술시험원 재료기술센터

Study of Deposition Mechanism of Al_2O_3 Films According to Al_2O_3 Particle Size via Aerosol Deposition Process

Ik-Soo Kim¹, Myung-Yeon Cho¹, Sang-Mo Koo¹, Dong-Won Lee^{1,2}, and Jong-Min Oh¹

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

² Material Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

(Received February 11, 2020; Revised February 17, 2020; Accepted February 20, 2020)

Abstract: Al_2O_3 powders with particle sizes of 0.35 μm , 0.5 μm , 1.5 μm , and 2.5 μm are deposited onto glass and Cu substrates using the aerosol deposition (AD) process. The deposition characteristics of Al_2O_3 films using those four types of Al_2O_3 powders are investigated to determine the influence of the particle size on the films. To observe detailed micro-structures of the films, the cross-section and surface morphology are observed. Then, the crystalline size and internal strain are calculated from X-ray diffraction peaks in order to confirm the hammering effect as well as the micro-strain during the AD deposition. From the above results, deposition mechanisms related to the particle size are studied. The results of this study indicate the optimal particle size and formation mechanisms for dense Al_2O_3 film with a smooth surface roughness as well as for a porous Al_2O_3 film with a rough surface roughness.

Keywords: Aerosol deposition, Different particle size, Deposition mechanism, Hammering effect, Internal strain, Dense Al_2O_3 coating, Porous Al_2O_3 coating

1. 서론

세라믹 물질들은 기계적 강도, 절연 특성 및 내부식성이 우수하여 널리 사용돼 왔다. 특히나, Al_2O_3 물질은 세라믹 물질들 중에서도 뛰어난 경도, 내마모성, 내부식성, 절연 특성 및 투명성을 갖는 물질로써 내마모성 재료, 광학 소자, 디스플레이 소자, 습도센서 또는

외부 불순물 및 부식 방지용 코팅재료로써 광범위하게 사용돼 왔다 [1-5].

Al_2O_3 코팅층을 형성하기 위하여 전자빔 기상 증착 방법(electron beam vapor deposition), 마그네트론 스퍼터링 방법(magnetron sputtering), 졸겔 방법(sol-gel method) 및 화학 기상 증착 방법(chemical vapor deposition) 등의 다양한 기존 공법들이 이용돼 왔다. 하지만 기존의 공정 방법들은 분당 수십 나노미터 수준의 매우 낮은 증착률, 기판과 증착 물질 간의 열팽창 계수 차이 및 고온 공정으로 인한 열적 확산 등의 다양한 문제점들을 갖고 있다 [2-6].

최근 상온 공정으로 세라믹 물질들을 사용하여 치밀

✉ Jong-Min Oh; jmOH@kw.ac.kr

한 코팅층으로 형성시킬 수 있는 에어로졸 증착(aerosol deposition, AD) 공정 방법이 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로 제안되어 오고 있다. AD 공정은 건조 분말상태의 세라믹 분말들이 주입된 가스를 통해 에어로졸화되고 기판 상에 미세 에어로졸 입자들이 분사되며 필름 형태로 결합하여 코팅층이 형성되는 매우 간단한 공정 방법으로 주입된 가스에 의해 운동에너지를 갖는 에어로졸 입자들이 분당 100~600 m/s의 속도로 기판에 부딪히는 과정에서 운동에너지가 일부 열에너지로 변환되는 과정을 통한 열적 결합에 의해 강한 결속력을 지니며 코팅층을 형성하는 것으로 보고되어 오고 있다 [6-9].

본 연구에서는 이러한 AD 공정을 통해 출발 원료 분말의 크기에 따라 제작된 Al_2O_3 코팅층의 성막 메커니즘에 대해 조사하기 위하여 서로 다른 입도 분포를 갖는 네 종류의 Al_2O_3 분말을 통해 제작된 필름의 성막 특성, 미세구조 및 결정성 분석을 통한 내부응력(internal-strain)을 계산하여 성막 된 Al_2O_3 코팅층의 형성 메커니즘에 대하여 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

파우더의 형태는 모두 무정형으로 동일한 파우더 형태 조건 하에서 네 종류의 서로 다른 입도 분포를 갖는 Al_2O_3 파우더가 출발 원료로 사용되어 AD 공정을 통해 코팅층의 증착이 이루어졌다. 사용된 AD 장비의 주요 구성은 챔버 내부의 불순물을 제거하고 에어로졸 챔버와 증착 챔버 간의 압력 차이를 일으켜 주는 진공 펌프, 출발 분말을 필름 증착을 위해 에어로졸화시켜 주는 장소인 에어로졸 챔버 그리고 생성된 에어로졸을 통해 실질적인 필름 증착이 이루어지는 증착 챔버로 구성된다. 먼저, 주입된 운송 가스에 의해 에어로졸이 형성되고 진동기를 통해 에어로졸이 더욱 풍부하게 발생되며 두 챔버 간의 압력 차이로 인해 발생된 에어로졸은 증착 챔버로 가속화되며 최종적으로 $10 \times 0.4 \text{ mm}^2$ 의 면적을 갖고 기판과 5 mm의 거리를 두고 위치한 SUS 노즐을 통과하면서 더욱 가속화되어 미리 고정시켜 놓은 유리 기판상에 분사된다. 분사되는 에어로졸 입자들은 시스템을 통해 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 의 설정된 증착 범위를 X-Y축을 따라 이동하며 증착된다. 본 실험의 구체적인 증착 조건은 표 1에 정리하였다. 또한, 동일한 실험 조건 하에서 증착된 Al_2O_3 코팅층의 특성평가를 위하여 분말 종류에 관계없이 모든 AD 실험 조건들을

Table 1. Experimental parameters and conditions of aerosol deposition process.

Parameters	Conditions
Starting powders	0.35 μm , 0.5 μm , 1.5 μm , and 2.5 μm
Substrate	Glass, Cu
Type of injected gas	N_2
Injected gas consumption	10 L/min
Working pressure	5.3~8.7 Torr
Size of nozzle orifice	$10 \times 0.4 \text{ mm}^2$
Deposition temperature	Room temperature
Vibration	300 rpm
Scanning number	5 scan
Total deposition time	5 min

동일하게 유지시켰다.

각 원료 분말의 평균 입도 사이즈 및 입도 분포를 분석하기 위해 입도 분석기(PSA, PartAn SI, MICROTRAC, USA)를 사용하였다. 분말의 형상 및 크기와 제조된 코팅층의 표면을 관찰하기 위해 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, MIRA3 XMU, TESCAN, USA)이 사용되었으며 원자력 현미경(AFM, XE-100, Park system, Korea)을 사용하여 코팅층의 3차원적인 표면 조도 및 거칠기를 분석하였다. Al_2O_3 코팅층의 결정성 분석을 위해 엑스레이 회절 분석(XRD, X'pert PRO, Panalytical)을 통해 결정구조를 확인하였으며, 분석 데이터로부터 결정립 크기와 내부응력을 각각 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

각기 다른 입도 분포를 갖는 Al_2O_3 출발 원료의 형상 및 평균 입자 사이즈에 대한 분석 결과가 그림 1에 나타나 있다. 그림 1(a)~(d)의 입도분석 결과로부터 평균 입도(median particle size, D_{50})가 각각 0.35 μm , 0.5 μm , 1.5 μm 및 2.5 μm 임을 확인할 수 있으며, 그림 1(a)~(d)의 SEM 형상을 통해 네 종류의 출발 원료 모두 무정형 형태임을 확인할 수 있다.

그림 2는 각기 다른 네 종류의 출발 원료(0.35 μm , 0.5 μm , 1.5 μm 및 2.5 μm)를 AD 공정 방법을 통해 증착 한 필름의 단면 형상을 SEM으로 관찰하고 증착률을 계산한 결과이다. SEM 단면 형상을 통해 네 종류의 분말을 이용하여 제작한 코팅층이 출발 원료의 서로 다른 입도 분포에 관계없이 성공적으로 성막 된 것을 확인할 수 있다. 반면에, 성막률의 경우에는 기존

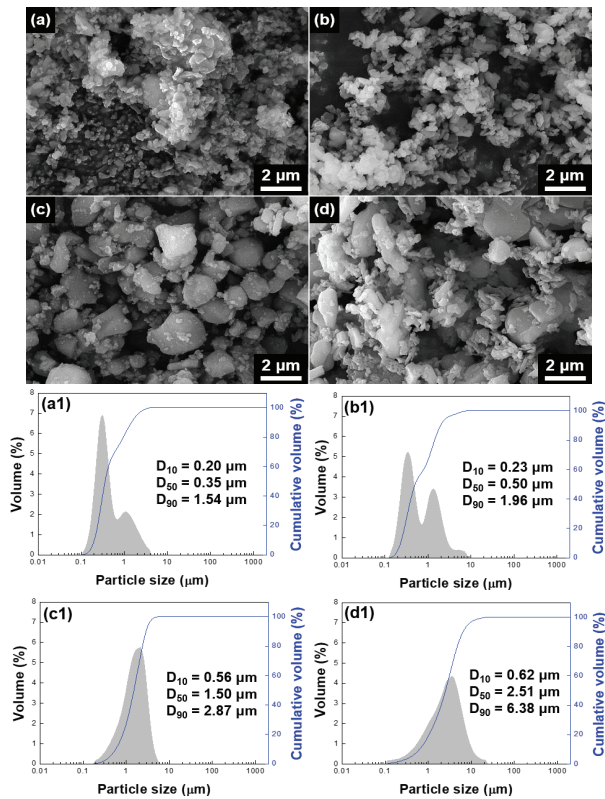


Fig. 1. SEM images of Al₂O₃ powders of (a) 0.35 μm, (b) 0.5 μm (c) 1.5 μm, and (d) 2.5 μm. Particle size analysis (PSA) about four types of Al₂O₃ powders of (a1) D₅₀ = 0.35 μm, (b1) D₅₀ = 0.5 μm, (c1) D₅₀ = 1.5 μm, and (d1) D₅₀ = 2.51 μm.

공법보다 높은 성막률을 보이지만, Al₂O₃ 출발 원료의 입도 분포에 따라 극명한 차이를 보이며 Al₂O₃ 입자 사이즈에 따른 코팅층의 성막 결과 0.35 μm와 1.5 μm의 분말을 사용했을 경우에는 각각 1.0 μm/min와 1.8 μm/min의 빠른 증착률을 보이며, 0.5 μm와 2.5 μm의 분말의 경우 각각 0.3 μm/min와 0.4 μm/min로 상대적으로 낮은 증착률을 나타내는 것을 그림 2(e)를 통해 확인할 수 있다. 일반적으로, AD 공정을 통해 성막 된 코팅층은 증착 과정 중에 운동에너지를 갖는 에어로졸 입자들이 기판에 부딪히며 두드려주는 망치 효과(hammering effect)로 인하여 점차 미세 입자로 깨지면서 강한 결합력을 갖는 치밀한 코팅층을 형성하게 된다 [10]. 상기 기본적인 성막원리로부터, 평균 입도가 0.35 μm인 분말의 경우, 작은 입자 크기로부터 기인하는 약한 운동에너지로 인해 충분히 분쇄되지 못한 입자들의 표면 부분에서의 결합이 주로 발생하여 1.0 μm/min의 빠른 증착률과 치밀하지 못한 단면 미세구조를 나타내는

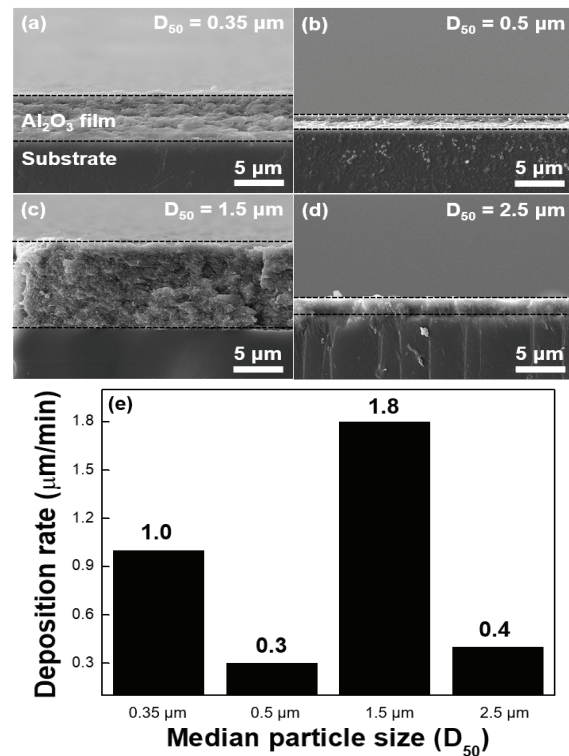


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of different Al₂O₃ particle sizes about (a) 0.35 μm, (b) 0.5 μm, (c) 1.5 μm, and (d) 2.5 μm. (e) Calculated deposition rates related on different particle sizes of Al₂O₃.

것으로 판단된다. 반면에, 평균 입도가 0.5 μm인 분말의 경우 개별 입자의 상대적으로 큰 운동에너지로 인해 에어로졸 입자가 두드려주는 힘이 강하게 작용하기 때문에 0.3 μm/min 증착률을 보임에도 치밀한 코팅층을 형성한 것을 확인할 수 있다. 또한, 평균 입도가 0.5 μm보다 큰 경우에는 입자 사이즈가 클수록 개별 입자의 운동에너지가 커져서 이로 인한 치밀한 코팅층을 형성할 것으로 예측되었으나, 평균 입도가 1.5 μm인 분말의 경우에 예측과는 다른 결과를 나타내었다. 이는, 출발 원료 분말의 크기가 클수록 입자 사이의 공극도 커지기 때문에 강한 망치 효과로 인해 에어로졸 입자의 분쇄가 잘 발생하였더라도 큰 공극을 완전히 채우지 못하고 치밀하지 못한 코팅층이 형성되었을 것으로 추측된다 [11]. 평균 입도가 2.5 μm인 분말의 경우에도 성막 초기에는 입자 사이의 큰 공극으로 인해 치밀하지 못한 코팅층을 형성하였을 것으로 예측 되나, 큰 크기의 입자로부터 에칭 효과(etching effect)까지도 함께 작용하여 치밀하게 형성되지 못한 코팅층을

깎아내며 치밀한 코팅층만을 형성하게 되었을 것으로 예측된다 [12,13].

Al_2O_3 분말의 평균 입도 분포에 따른 코팅층의 표면 형상을 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었으며, 이전 연구 결과와 같이 출발 원료의 입자 사이즈가 증가할수록 코팅층 표면에서 크레이터의 크기가 점차 증가한다는 것을 확인할 수 있다 [11]. 그림 3(a)의 경우, 너무 작은 입자 사이즈($D_{50} = 0.35 \mu\text{m}$)로 인하여 다수의 분쇄되지 못한 입자들이 코팅층 표면에서 관찰되며, 일부 응집된 입자들에 의해 발생하는 쿠션 효과(cushioning effect)도 입자들의 분쇄를 방해했을 것으로 추측된다 [14]. 그림 3(b)와 같이 평균 입도가 $0.5 \mu\text{m}$ 인 분말의 경우에도 일부 응집된 입자가 있지만, 큰 운동에너지를 갖고 지속적으로 코팅층의 표면을 두드려 다져주는 에어로졸 입자들에 의해 전반적인 코팅층 표면에서 잘 분쇄된 입자와 균일한 형태의 미세 크레이터를 갖게 된다. 반면에, 큰 입자 사이즈($D_{50} = 1.5 \mu\text{m}$)의 분말은 더욱 강하게 코팅층 표면을 두드려 주는 에어로졸 입자에 의해 분쇄되지 못한 입자들은 보이지 않으나, 큰 크기의 크레이터 및 공극이 그림 3(c)와 같이 코팅층 표면 전반에 걸쳐 관찰된다. 이는, 그림 2의 단면 형상으로부터 추측한 결과와 마찬가지로 큰 입자크기로부터 기인하는 입자 사이의 큰 공극을 분쇄된 에어로졸 입자들이 충분히 채워 주지 못한 채 코팅층이 형성된 것을 반증한다. 그림 3(d)에서 평균 입도가 가장 큰 $2.5 \mu\text{m}$ 의 분말을 사용했을 경우에도 코팅층의 표면에서 다수의 큰 크레이터가 관찰되지만, 그림 3(c)와 달리 공극은 관찰되지 않는다. 이러한 결과로부터, 아주 큰 입자 사이즈($D_{50} = 2.5 \mu\text{m}$)를 사용할 경우 너무 강한 망치 효과에 의해 야기되는 에칭 효과에 의해 강하게 결합

하지 못하고 다수의 공극이 존재하는 코팅층이 깎여 나가며 치밀한 코팅층만이 형성되었을 것으로 보인다.

측정된 표면 거칠기(Rms)값을 통해서도 알 수 있듯이 평균 입도가 $0.35 \mu\text{m}$ 인 분말의 경우 상대적으로 덜 치밀하고 일부 형성된 크레이터로 인해 60.2 nm 의 거친 표면조도를 나타내는 것을 그림 4(a)를 통해 확인할 수 있다. 평균 입도가 $0.5 \mu\text{m}$ 인 분말의 경우 코팅층 표면에서 크레이터들이 관찰되지만, 크레이터의 크기가 작고 깊이가 깊지 않으며, 에어로졸 입자들이 계속 코팅층을 두들겨 다져주었기 때문에 38.9 nm 로 가장 낮은 표면 Rms를 나타내며 표면조도가 개선된 것을 그림 4(b)를 통해 확인할 수 있다. 그림 4(c)에서 사용된 평균 입도가 $1.5 \mu\text{m}$ 인 분말의 경우 코팅층 표면에서 다수의 기공 및 표면 크레이터의 형성으로부터 102.5 nm 로 표면조도가 악화된 것을 확인할 수 있다. 그림 4(d)에서 큰 에어로졸 입자($D_{50} = 2.5 \mu\text{m}$)들이 발생시키는 에칭 효과에 의해 거친 코팅층의 표면을 일부 깎아내어 표면조도가 75.3 nm 로 개선되었지만, 큰 입자에 의해 형성되는 큰 크기의 표면 크레이터에 의해 많은 표면조도의 감소가 이루어지지는 못했다 [11,14,15].

그림 5는 입자 크기에 따라 증착된 Al_2O_3 코팅층의 결정구조를 확인하기 위해 Cu 기판 상에 증착된 코팅층의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 네 종류($0.35 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m}$ 및 $2.5 \mu\text{m}$)의 입자 크기에 따라 116면을 기준으로 각각 결정립 크기가 9.3 nm , 8.4 nm , 8.6 nm 및 9.1 nm 로 계산되었다. 계산된 결정립들의 크기로부터, 평균 입도가 $0.35 \mu\text{m}$ 인 분말의 경우 약한 망치효과뿐만 아니라 일부 응집된 입자에 의한 쿠션 효과가 에어로졸 입자들이 기판에 부딪

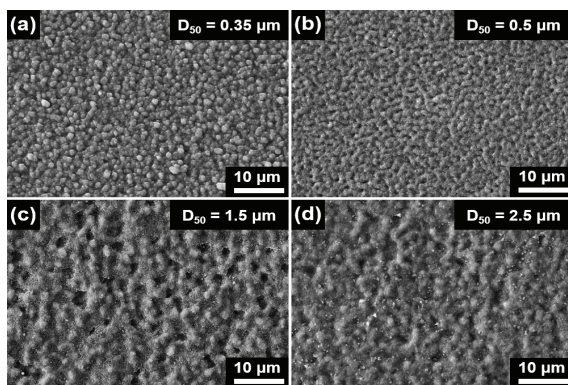


Fig. 3. Surface SEM images of 4-types of different Al_2O_3 particle sizes of (a) $0.35 \mu\text{m}$, (b) $0.5 \mu\text{m}$, (c) $1.5 \mu\text{m}$, and (d) $2.5 \mu\text{m}$.

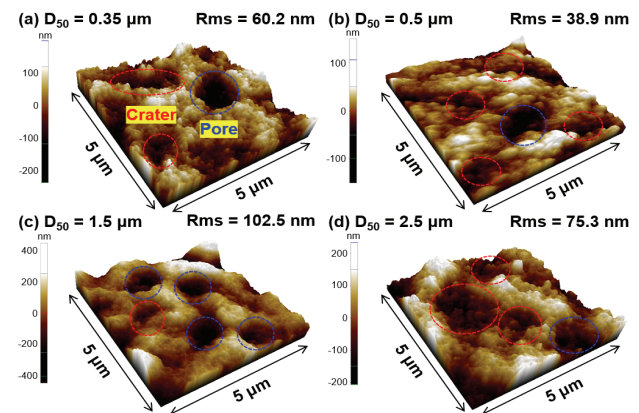


Fig. 4. Measured surface roughness of the Al_2O_3 films with different particle sizes of (a) $0.35 \mu\text{m}$, (b) $0.5 \mu\text{m}$, (c) $1.5 \mu\text{m}$, and (d) $2.5 \mu\text{m}$.

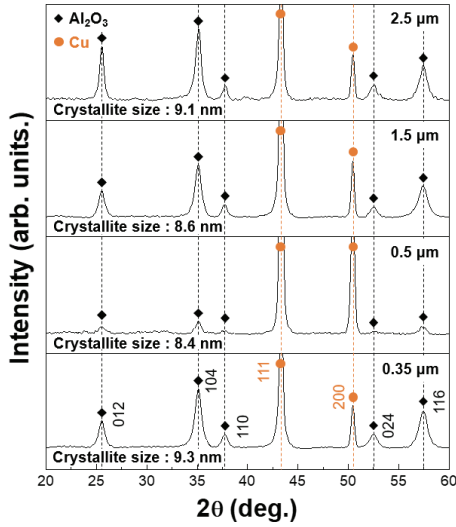


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of coated Al₂O₃ films using different particle sizes onto Cu substrate.

히는 순간 충격력을 더욱 감소시키기 때문에 9.3 nm의 큰 결정립 크기를 나타낸 것으로 생각된다. 평균 입도가 0.5 μm인 분말의 경우에도 일부 응집된 분말이 존재하지만, 강한 순간 충격력을 기반으로 응집이 풀리며 아주 작은 크기로 분쇄된 8.4 nm의 미세 결정립 입자들이 코팅층을 치밀하게 형성하였을 것으로 생각된다. 또한, 평균 입도가 1.5 μm인 분말의 경우에도 8.6 nm의 미세 결정립 크기를 나타내었으나, 미세 결정립들이 코팅층 내부에 존재하는 큰 기공을 충분히 채우지 못하여 치밀하지 못한 다공성막이 제작되었을 것으로 추측된다. 반면에, 가장 큰 입자 사이즈(D₅₀ = 2.5 μm)의 분말은 계산된 9.1 nm의 결정립 크기로부터, 망치 효과에 의한 에어로졸 입자가 기판에 부딪히고 분쇄되며 치밀한 코팅층이 형성되는 과정보다는 예칭 효과에 의해 강한 결합력을 갖지 못한 코팅층을 제거하며 치밀한 코팅층만을 형성하였을 것으로 충분히 추측해 볼 수 있다 [11,16].

AD 공정은 증착 과정 중 에어로졸이 기판에 충돌하며 미세 결정립 크기로의 분쇄와 동시에 소성변형 또한 발생하여 코팅층이 형성되게 된다. 따라서 내부응력 계산을 통해 코팅층의 형성 메커니즘에 소성 변형이 미치는 영향을 고찰하기 위해 Williamson-Hall (WH) 공식을 사용하였으며, WH 공식은 다음과 같다 [17].

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{t} + \frac{(\Delta d)}{d} 4 \sin \theta \quad (1)$$

Table 2. FWHM at the diffraction peaks according to Al₂O₃ particle size.

Diffraction planes	Particle size (μm)			
	0.35	0.5	1.5	2.5
(012)	0.780°	0.778°	0.782°	0.510°
(104)	0.821°	0.648°	0.799°	0.655°
(116)	1.041°	1.125°	1.106°	1.024°

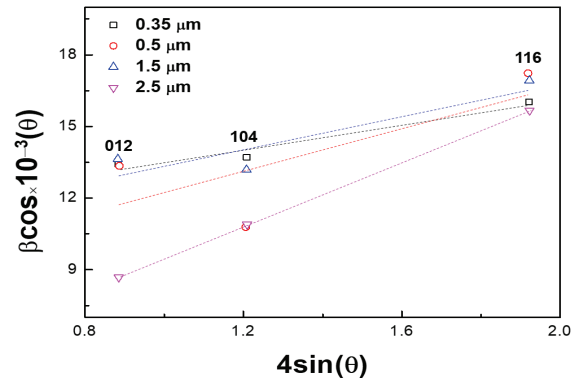


Fig. 6. Calculated strain of the deposited Al₂O₃ films according to different particle size.

공식 (1)에서 β는 XRD 피크의 최대 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이며, λ는 입사 X-ray의 파장, θ는 회절 각도, t는 결정립 크기이며 d는 면 간 거리이다. 또한, 입자 크기에 따라 증착된 코팅층의 XRD 분석 결과에 기초한 012, 104 및 116면에서의 β 각도 값을 표 2에 정리하였다. 상기의 공식으로부터, cos θ와 4 sin θ를 각각 함수의 y축과 x축으로 설정하고 기울기(Δd/d)의 계산을 통해 β값의 변화에 따른 내부 응력을 계산하였다.

네 종류(0.35 μm, 0.5 μm, 1.5 μm 및 2.5 μm)의 Al₂O₃ 출발 원료에 따라 계산된 코팅층의 내부응력은 각각 0.26%, 0.38%, 0.46% 및 0.67%로 계산되었으며, 그림 6에 나타나 있다. 계산된 내부응력의 결과로부터, 출발 원료의 입자 크기가 클수록 압축 변형이 더 크게 작용하여 입자들의 소성변형이 증가하며 코팅층을 형성하게 된다는 것을 의미한다.

종합적으로, 출발 원료 분말의 입자 사이즈에 따라서 다른 증착 메커니즘을 통한 코팅층의 성막이 이루어졌다. 평균 입도가 0.35 μm와 1.5 μm인 분말의 경우에는 빠른 성막률과 다공성 코팅층이 제작가능 하였으며, 평균 입도가 0.5 μm와 2.5 μm인 분말의 경우

에는 상대적으로 성막률은 낮지만 치밀한 코팅층이 성막 가능하였다. 따라서 출발 분말의 입자 사이즈를 선택하여 코팅층을 제작함으로써 치밀한 코팅층 및 다공성 코팅층을 필요로 하는 각 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

각기 다른 네 종류의 평균 입도 분포($D_{50} = 0.35 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m}$ 및 $2.5 \mu\text{m}$)를 갖는 Al_2O_3 출발 원료를 통해 입자 크기에 따라 제작된 코팅층의 형성 메커니즘을 조사하기 위해 동일한 AD 실험 조건하에서 미세구조 분석, 결정립 크기 계산 및 내부응력 계산하였다. 평균 입도가 $0.35 \mu\text{m}$ 로 가장 작은 분말의 경우 약한 운동에너지로 인해 충분히 분쇄되지 못한 입자들의 증착이 이루어져 $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 빠른 증착률과 치밀하지 못한 코팅층을 형성하였다. 반면에, 평균 입도가 $1.5 \mu\text{m}$ 로 큰 분말의 경우 강한 운동에너지로 인해 8.6 nm 의 미세 결정립을 갖는 입자로의 분쇄는 일어나지만, 입자 사이의 큰 공극을 충분히 채우지 못하여 $1.8 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 빠른 증착률을 보이며 다공성 코팅층을 형성하게 되었다. 따라서 $0.35 \mu\text{m}$ 와 $1.5 \mu\text{m}$ 의 분말은 큰 비표면적과 다공성 코팅층을 요구하는 습도센서의 감습막으로 충분히 응용될 여지가 있다. 평균 입도가 $0.5 \mu\text{m}$ 인 분말은 망치 효과를 기반으로 치밀한 코팅층 형성 및 38.9 nm 로 개선된 Rms를 통해 외부로부터 불순물을 차단하거나 내부로부터 열적 확산이 일어나는 것을 방지하는 기능성 코팅층으로 응용해 볼 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Jong-Min Oh

<https://orcid.org/0000-0001-6303-2876>

감사의 글

본 연구는 정부의 재원으로 한국연구재단 (과제 번호: 2018R1D1A1B07047515, 2018R1D1A1B07045295)과 산업통상자원부 소재부품 성장 동력 사업 (과제 번호: 20003540)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

REFERENCES

- [1] N. Seto, K. Endo, N. Sakamoto, S. Hirose, and J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1383 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0135-9>]
- [2] J. Akedo, *Mater. Sci. Forum*, **449**, 43 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43>]
- [3] R. K. Nahar and V. K. Khanna, *Sens. Actuators, B*, **46**, 35 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00323-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00323-7)]
- [4] P. J. Kelly and R. D. Arnell, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **17**, 945 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.581669>]
- [5] T. Hübert, S. Svoboda, and B. Oertel, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 487 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.014>]
- [6] C. W. Kim, J. H. Choi, H. J. Kim, D. W. Lee, C. Y. Hyun, and S. M. Nam, *Ceram. Int.*, **38**, 5621 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.003>]
- [7] S. M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, S. Wada, J. Akedo, and T. Tsurumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5414 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.5414>]
- [8] J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x>]
- [9] M. Lebedev, J. Akedo, and T. Ito, *J. Cryst. Growth*, **275**, e1301 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.109>]
- [10] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, and R. Moos, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.4416/JCST2015-00018>]
- [11] J. H. Park, D. S. Park, B. D. Hahn, J. J. Choi, J. Ryo, S. Y. Choi, J. Kim, W. H. Yoon, and C. Park, *Ceram. Int.*, **42**, 3584 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.009>]
- [12] J. G. Liang, E. S. Kim, C. Wang, M. Y. Cho, J. M. Oh, and N. Y. Kim, *Sens. Actuators, B*, **265**, 632 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.093>]
- [13] M. Y. Cho, D. W. Lee, W. J. Kim, Y. N. Kim, S. M. Koo, D. Lee, K. S. Moon, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **44**, 18736 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.103>]
- [14] M. Y. Cho, D. W. Lee, P. J. Ko, S. M. Koo, J. Kim, Y. K. Choi, and J. M. Oh, *Electron. Mater. Lett.*, **15**, 227 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-018-00111-w>]
- [15] I. S. Kim, P. J. Ko, M. Y. Cho, H. K. Kim, D. W. Lee, S. M. Koo, D. Lee, C. Park, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **45**, 20634 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.046>]
- [16] D. W. Lee, H. J. Kim, Y. H. Kim, Y. H. Yun, and S. M. Nam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3131 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x>]
- [17] D. W. Lee and J. M. Oh, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 235 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.4.235>]