

유기금속 화학 기상증착법으로 실리콘 기판위에 증착된 질소치환 TiO₂ 박막의 특성분석

이동현* · 조용수** · 이월인*** · 이전국 · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹스 연구부
(1994년 8월 22일 접수)

Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Thin Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Dong Heon Lee*, Yong Soo Cho**, Woul In Yi***,
Jeon Kook Lee and Hyung Jin Jung

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received August 22, 1994)

요 약

Ti(OCH(CH₃)₂)₄(titanium tetraisopropoxide, TTIP)와 N₂O를 출발 물질로 사용한 유기금속 화학 기상증착법에 의해 산소가 질소로 일부 치환된 TiO₂ 박막을 실리콘 단결정위에 성장시켰다. 성장된 박막의 결정 구조는 X선 회절분석 결과 anatase TiO₂의 형태를 지녔으며, 기판온도가 360°C 와 380°C 에서는 (101) 면만이 관찰되고, 이 온도 이상에서는 (200) 면도 관찰되었다. Raman spectroscopy 분석 결과 X선 회절 분석결과와 마찬가지로 박막의 구조는 anatase 구조였으며, rutile상과 fcc TiN이나 hcp TiN의 구조는 관찰할 수 없었다. 기판온도 변화에 따른 Raman 산란의 근본적인 변화는 없었지만, 194.5 cm⁻¹의 피크는 온도 증가에 따라 커지며, 모든 박막에서 143.0 cm⁻¹의 강도가 커짐을 알 수 있었다. 박막의 결정크기는 slow-scan X선 회절 분석을 통해 결정되었으며, 증착 온도 증가에 따라 49.2 nm에서 63.9 nm로 증가하였다. 박막의 굴절율은 증착 온도가 증가함에 따라 2.40에서 2.55로 증가함을 보였다. X선 광전자 스펙트럼 분석 결과 박막의 표면은 Ti 2s, Ti 2p, C 1s, O 1s, O 2s만이 관찰되었다. 표면의 정량 분석을 통해 박막의 조성이 TiO_{1.98}임을 알 수 있었고, 내부는 Ti 2s, Ti 2p, O 1s, O 2s, N 1s, N 2s가 관찰되므로, 산소 자리에 질소가 치환되어 Ti-N 결합이 존재함을 알 수 있었다. Ti-N 결합으로 인해 Ti 2p에서 satellite 구조가 관찰되며, Ti-N 2p_{1/2}의 결합 에너지의 위치 및 정량 분석결과로 TiN_x의 조성은 TiN_{1.0}에 근접함을 알 수 있었다. Ti 2p준위는 4개, 5개 혹은 6개의 Gauss 함수의 합으로 표시될 수 있으며, 이중 6개의 Gauss 함수의 합으로 표시되는 경우가 합당하다고 보여졌다. Auger electron spectroscopy 분석 결과 박막 내부의 조성은 전체 두께내에서 큰 변화를 관찰할 수 없었으며, 실리콘과의 계면에는 실리콘 산화물이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 박막의 조성식은 (TiO₂)_{1-x}·(TiN)_x 혹은 TiO_{2-3x}N_x로 표시될 수 있고 본 실험의 조건에서는 x가 0.21~0.16 정도임이 확인되었다.

ABSTRACT

TiO₂ thin films with the substitution of oxygen with nitrogen were deposited on silicon substrate by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) using Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (titanium tetraisopropoxide, TTIP) and N₂O as source materials. X-ray diffraction (XRD) results indicated that the crystal structure of the deposited thin films was anatase TiO₂ with only (101) plane observed at the deposition temperatures of 360°C and 380°C, and with (101) and (200) plane at above 400°C. Raman spectroscopic results indicated that the crystal structure was anatase TiO₂ in accordance with the XRD results without any rutile, fcc TiN, or hcp TiN structure. No

*Author to whom correspondence should be addressed

**NYSCC at Alfred

***명지대학교 전자공학과

fundamental difference was observed with temperature increase, but the peak intensity at 194.5 cm^{-1} increased with strong intensity at 143.0 cm^{-1} for all samples. The crystalline size of the films varied from 49.2 nm to 63.9 nm with increasing temperature as determined by slow-scan XRD experiments. The refractive index of the films increased from 2.40 to 2.55 as temperature increased. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study showed only Ti 2s, Ti 2p, C 1s, O 1s and O 2s peaks at the surface of the film. The composition of the surface was estimated to be $\text{TiO}_{1.98}$ from the quantitative analysis. In the bulk of the film Ti 2s, Ti 2p, O 1s, O 2s, N 1s and N 2s were detected, and Ti-N bonding was observed due to the substitution of oxygen with nitrogen. A satellite structure was observed in the Ti 2p due to the Ti-N bonding, and the composition of titanium nitride was determined to be about $\text{TiN}_{1.0}$ from the position of the binding energy of Ti-N $2p_{3/2}$ and the quantitative analysis. The spectrum of Ti 2p energy level could be the sum of a 4, 5, or 6 Gaussian curve reconstruction, and the case of the sum of the 6 Gaussian curve reconstruction was physically most meaningful. From the results of Auger electron spectroscopy (AES), it was known that the composition was not varied significantly throughout the whole thickness of the film, and silicon oxide was not observed at the interface between the film and the substrate. The composition of the film was possibly $(\text{TiO}_2)_{1-x}(\text{TiN})_x$ or $\text{TiO}_{2-2x}\text{N}_x$, and in this experimental condition x was found to be about 0.21-0.16.

1. 서 론

TiO_2 박막은 가시 및 적외선 영역에서의 높은 투과성 및 굴절률, 비화학 양론에서 기인하는 반도체성, 그리고 높은 유전 상수 및 물리 화학적 안정성으로 인하여, 광학 박막소자¹⁾, 태양에너지 변환소자의 전극²⁾ 및 금속-산화물-반도체 전계형 트랜지스터³⁾(MOSFET; metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor) 등에 광범위하게 응용될 가능성이 있어 널리 연구되고 있다. 제조방법도 다양하여, 유기금속 화학 기상 증착법⁴⁾, 스퍼터링^{5,6)}, 졸-겔법⁷⁾, 플라즈마를 이용하는 증착법⁸⁾ 등이 있다. 이러한 제조방법중 유기금속 화학 기상증착법은 널리 연구되고 있는데, 이는 step coverage가 좋은 박막을 비교적 저온에서 증착시킬 수 있고, 박막의 화학 양론도 조절이 가능하기 때문이다.

TiO_2 박막에 관한 문헌은 대부분 rutile 구조에 관한 것이고, anatase 구조에 관한 문헌은 적은 편이다. 이러한 anatase 구조를 갖는 박막의 연구는 실용적으로나 학문적으로도 흥미를 끌고 있는데, 이는 지금까지 anatase의 물성이 rutile의 물성과 유사하리라는 추측과는 달리 그 물성의 상이점이 발견되기 때문이다. 이러한 연구에서 최근 anatase 박막의 온도 안정성⁹⁾ 및 단결정에서의 n형 전하이동에 관한 논문¹⁰⁾들이 발표되고 있다.

최근 들어 박막 재료의 음이온을 치환하여 그 물성을 변화시키려는 연구가 활발히 진행되고 있는데, 이중 micro battery용 titanium oxysulfide¹¹⁾, flash memory용 silicon oxynitride¹²⁾ 등이 주목을 받고 있다. Titanium oxysulfide는 기존의 titanium sulfide보다 매우 낮은 필도를 갖을 수 있어 상온에서 사용가능한 positive electrode로 사용될 수 있다. Silicon oxynitride의 경우 고품위

MOS용에서 필수적인 dopant 확산에 대한 resistance가 높고 interface trap density가 매우 낮아 기존의 silicon dioxide보다 우수한 물성을 나타낸다. 본 논문의 목적은 이러한 음이온 치환을 TiO_2 에 응용하여 산소가 질소로 치환된 anatase TiO_2 의 구조적 특징을 이해하는데 있다. 아울러 현재 활발한 연구가 진행중인 VLSI용 TiN 재료¹³⁾의 표면에 존재하는 oxynitride층의 연구¹⁴⁾에도 기여하는 목적도 갖고 있다.

따라서 본 논문에서는 유기금속 화학 기상 증착법을 이용하여 p형 실리콘 (100) 기판위에 질소로 치환된 TiO_2 박막을 증착하고 구조 분석을 위하여 X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 및 Auger electron spectroscopy(AES)를 사용하였다.

XPS와 AES는 H와 He원소만 제외하고는 0.1 at%의 sensitivity로 모든 원소에 대한 검출이 가능하다. EPMA와는 달리 XPS와 AES는 원소번호가 낮은 light element에 대한 sensitivity가 높아 oxygen과 특히 nitrogen의 검출에 매우 유용하다. 본 실험에 사용된 AES는 scanning Auger microscopy(SAM)이 가능한 것으로 fine focused electron beam(50 nm)을 갖아 elemental mapping은 물론 point 및 line scan도 가능하다. XPS의 lateral resolution은 이보다는 낮아 $150 \mu\text{m}$ 정도이다. Inelastic mean free path로 알 수 있는 in-depth에 관한 정보는 광전자나 Auger전자의 경우 모두 약 1 nm 정도 이므로, 이를 argon ion sputter와 병행하는 경우 박막의 전체두께에 대해 high resolution 분석을 행할 수 있다. 이 경우 XPS보다는 AES가 유리한데, 이는 분석되는 면적을 작게하여 nonuniform sputter removal을 방지할 수 있기 때문이다.

이 두가지의 분석방법은 Rutherford backscattering spectroscopy(RBS)와는 달리 화학 결합 상태를 알아낼 수 있으므로, 단순한 조성분석이 아닌 물리적인 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 화학결합에 대한 정보는 XPS에서는 core level peak에서의 chemical shift를 정량적으로 관찰할 수 있으므로 비교적 용이하다. 그러나 AES를 사용할 경우 보통 매우 복잡한 과정을 거치게 된다. 또한 XPS에서는 signal-to-noise ratio가 AES보다 높으며, AES에서는 정량분석시 derivative mode(dN(E)/dE)를 사용해야 하므로 XPS가 정량분석에 유리하다. 그러나 AES는 고유한 특성으로 depth profiling의 경우 압도적으로 유리하다. 그러므로 본 논문에서는 XPS는 화학 결합에 대한 정보를 얻는데 사용되었고, 이를 바탕으로 AES의 depth profiling을 하여, 질소로 일부 치환된 anatase TiO₂박막을 characterization하고자 한다.

2. 실험방법

사용된 기판은 보론이 도핑된 p-형 (100) Si 웨이퍼였으며, 저항은 2~5 Ohm·cm이었다. 사용된 출발물질은 Ti(OCH(CH₃)₂)₄(titanium tetraisopropoxide, TTIP)과 N₂O가 사용되었다. Titanium alkoxide를 사용하는 반응 공정의 반응물 및 생성물은 TiCl₄를 사용하는 열화학 공정의 반응물, 생성물보다 부식 및 독성이 적으며, TTIP는 TiO₂ 박막의 metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)에서 티타늄의 출발 원료중 가장 휘발성이 강하므로¹⁵⁾ 본 실험에 사용되었다. TTIP의 운반 기체로는 질소 가스가 사용되었으며, 기판의 가열은 halogen 램프를 사용하였다. TTIP의 온도는 35°C로 유지되었으며 질소 운반기체와 N₂O기체의 유량속도는 각각 500 sccm으로 고정되었다. 기판의 온도는 360°C, 380°C, 400°C 및 420°C로 변화시켰다.

박막의 두께 및 굴절 지수는 6328 Å의 파장을 갖는 He-Ne laser를 이용한 monochromatic ellipsometer를 사용하여 측정하였다. XRD 분석은 step scanning 기능을 갖는 diffractometer를 사용하여 행해졌으며, monochrometer를 이용하여 K_α line을 제거하고 K_α line만을 사용했다. 상확인을 위한 normal scan은 step scanning을 이용하여 θ-2θ scan mode로 수행되었고, slow-scan XRD 실험에서는 24°에서 27°의 구간을 step size 0.005°, step time 2 sec의 조건으로 scanning하였다. Raman 분극 측정에는 5245 Å의 파장을 갖는 Ar⁺ 이온 레이저가 사용되었다. 이때의 excitation power는 100 mW로 고정되었으며, polarized scattered beam은 back-scattering 모

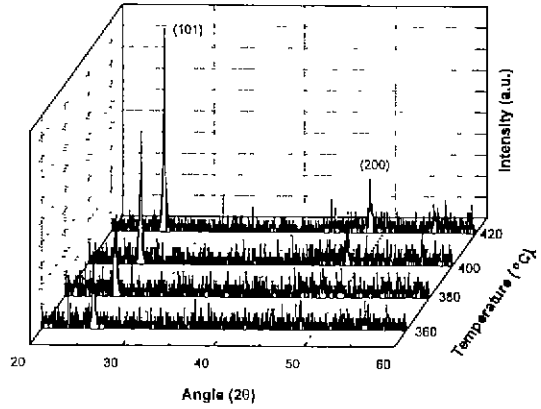


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the thin films deposited at (a) 360°C, (b) 380°C, (c) 400°C, and (d) 420°C. The crystal structure is anatase TiO₂, and no other structure such as rutile or TiN can be observed.

드로 측정되었다. 산란된 광선은 double monochrometer의 slit에 focus되고 표준적인 photon counting 기술을 사용하여 검출되었다.

XPS 분석은 Al K_α radiation(hv=1486.6 eV)을 사용하는 S-Probe ESCA Model 2803-S를 이용하여 행하여졌다. Spot size는 250×1000 μm로 고정되었고, 박막의 etching을 위하여 4.0 eV의 flood gun이 사용되었다. 데이터의 curve fitting은 컴퓨터 프로그램을 이용하여 Gaussian curve를 기본으로 하되 constraint는 부가하지 않았다. AES 분석은 Perkin-Elmer Model PHI 670을 사용하여 행해졌고, voltage 10 kV, current 25 nA, diameter 8000 nm를 갖는 beam을 이용하여, cylindrical mirror analyser(CMA)를 사용하여 신호를 검출하였다. 시편의 etching을 위하여 Ar gas를 사용하며 ion energy가 4 kV인 ion gun을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 서로 다른 온도에서 Si(100) 기판에 증착된 박막의 X선 회절 분석결과를 볼 수 있다. 기판온도가 360°C 과 380°C 일 때는 25.67° 부근의 피크만이 관찰된다. 기판온도가 400°C 이상이 되면 25.67° 부근의 피크가 크게 관찰되며 48.45° 부근의 피크도 관찰된다. 이러한 구조는 다른 문헌에서도 보고되고 있듯이¹⁶⁾ anatase TiO₂의 구조이며, 25.67°의 피크는 (101), 48.45°의 피크는 (200)면의 피크이다. XRD 결과, rutile 구조나 TiN 구조의 피크는 관찰되지 않는다. 이러한 결과는

박막의 결정구조가 anatase TiO₂임을 보여주고 있다.

강한 (101)피크와 약한 (200)피크가 관찰됨으로써 Si (100)위에 증착된 anatase박막은 선택방위(preferred orientation)를 이루고 있음을 알 수 있다. Anatase TiO₂ 박막은 스테인레스 스틸이나 유리 기판위에서는 기판 표면에 a축 수직 방향으로, 알루미늄 기판위에서는 선택방위없이 성장한다는 보고⁹⁾가 있다. 그러나, Meng 등⁵⁾과 Tang 등¹⁷⁾은 유리나 쿼츠 기판위에서도 anatase TiO₂의 강한 (101)피크를 관찰해 본 연구의 결과와 일치한다. 또한, 이들은 약한 (200) 회절 피크와 (004), (112), (211) 피크 등을 관찰하였는데, 이러한 피크들은 Fig. 1에서는 관찰되지 않는다. 그러므로 Si (100)에서는 400°C 미만에서는 (101) 방위가 우선되며, 400°C 이상의 온도에서는 이와 함께 (200) 방위도 우선된다.

그러나 이러한 (101) 선택방위는 결정성을 나타낸다 고도 할 수 있다. 일반적으로 기판온도가 증가하면 박막의 결정성이 좋아지는 경향이 있다. 360°C 에서 관찰되는 (101)피크는 Battison 등⁹⁾이 주장한 바와 마찬가지로 random orientation 구조의 주 피크로도 생각되어질 수 있다. 이러한 가정하에서 온도 증가에 따른 (200)피크의 관찰은 온도 증가에 따른 단순한 결정성의 증가의 결과이며, 선택방위 그 자체와는 연관이 없다고도 할 수 있다. 그러나 이러한 가정하에서도 (101)피크와 (200)피크만이 관찰된다는 사실은 또 다른 결론을 유도하는 데, 이는 random orientation 구조에서의 (200)의 상대 피크강도는 35, (004)의 상대 피크강도는 20이므로¹⁶⁾, 기판온도가 400°C 이상일 때 구조가 random orientation 이라면 (200)과 함께 약한 강도의 (004)피크라도 관찰되어야 한다.

이상과 같은 (101)면으로의 선택방위는 일반적인 기판과의 격자일치(lattice matching)나 분역일치(domain matching)를 고려함으로써 설명될 수 있다. 이 두가지의 영향이 전체 에너지에 기여하며, 일반적으로 격자일치에 관련되는 에너지 항은 계면의 결합특성과 연관되는 화학 에너지이고, 분역일치에 관련되는 에너지 항은 격자 뒤틀림(lattice distortion)에서 기인하여 misfit dislocation 이나 coherency strain의 형태로 나타나는 스트레인 에너지이다. Si는 cubic 구조를 갖고 있으며 격자상수는 5.4309 Å이고, anatase 구조의 TiO₂의 격자상수는 3.7852 Å이다. 이러한 큰 격자상수의 차이로 인하여 현재까지의 문헌중 Si (100) 기판위에서의 epitaxial growth는 보고 되고 있지않다. 그러나 이러한 접근방식은 지나치게 단순하므로 X-ray pole figure method와 electron diffraction pattern의 결과와 화학 에너지와 스트레인 에너지

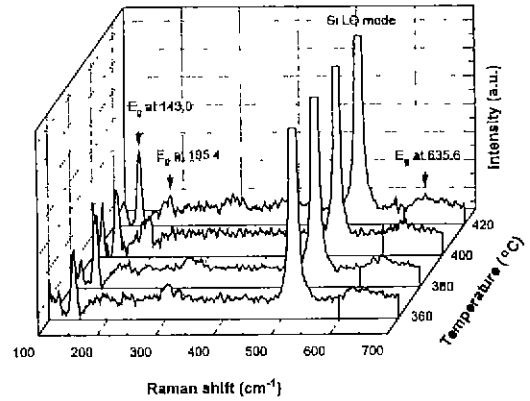


Fig. 2. Raman spectroscopy of the thin films deposited at (a) 360°C, (b) 380°C, (c) 400°C, and (d) 420°C.

항의 정량적인 계산이 뒷받침되어야 한다.

Fig. 2에서는 박막의 Raman 산란실험 결과를 볼 수 있다. 사용된 실리콘 기판이 (100) 방위를 갖아 522.5 cm⁻¹에서의 Si의 LO(longitudinal-optical) 모드가 관찰되고 있다. Anatase는 tetragonal system으로 space group이 D_{4h}¹⁹(I₄/amd), 한 unit cell에 4개의 formula가 존재하며, 격자 상수는 a=3.785 Å, c=9.514 Å이다. Rutile은 tetragonal system으로 symmetry group이 D_{2h}¹⁹(P₄/mnm), 한 unit cell에 2개의 formula가 존재하며, 격자 상수는 a=4.593 Å, c=2.958 Å이다. Anatase에서 rutile로의 phase transition시에는 anatase의 Raman active mode 중 143 cm⁻¹에서 관찰되는 매우 강도가 큰 피크가 사라지게 되므로 이를 anatase TiO₂의 finger print로 사용할 수 있다. 일반적으로 factor group 분석에 의하면 anatase 정방정 단위격자(tetragonal unit cell)에서는 15개의 optical mode가 허용된다¹⁸⁾. Anatase의 vibration fundamentals는 다음과 같이 분류될 수 있다.

$$T = A_{1g}(R) + 2B_{1g}(R) + B_{2u} + 3E_g(R) + E_g(IR)$$

여기서 R은 Raman 활성모드를, IR은 infrared 활성모드를 나타낸다.

Fig. 2에는 이중 현 실험에서 관찰되는 3개의 Raman 활성 모드가 표시되어 있다. 모든 시편에 있어서 143.0 cm⁻¹의 피크의 강도는 매우 큼을 볼 수 있는데, 이는 soft force constant와 관련된 O-Ti-O bending mode의 E_g 모드이다¹⁹⁾. 값이 낮은 force constant는 그 거리가 3.04 Å 정도인 두 개의 산소 원자사이의 약한 척력 작용의 결과이다. 이러한 soft mode의 높은 Raman 산란 효율은 이 진동과 관련하여 분극성이 매우 강하게 변

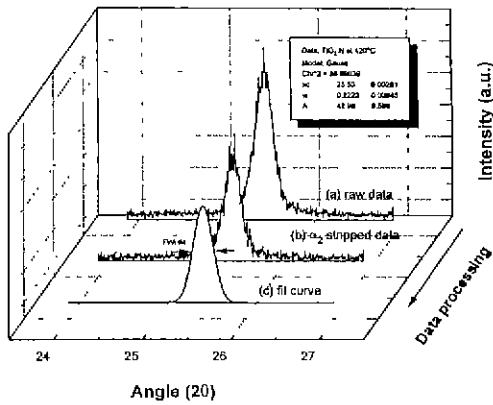


Fig. 3. Slow-scan x-ray diffraction patterns of the thin film deposited at 420°C in pure N₂O atmosphere, representing (a) raw data, (b) α₂ stripped data, and (c) fit curve from a one Gaussian reconstruction.

한다는 것을 나타낸다^{17,20}. 195.4 cm⁻¹과 635.6 cm⁻¹에서의 피크는 매우 약하게 관찰된다. 398 cm⁻¹에서의 E_g 모드는 관찰되지 않으며, Si LO 모드와의 overlap으로 인하여 513 cm⁻¹에서의 A_{1g}와 B_{1g} 모드도 관찰되지 않는다. 증착 온도 변화에 따른 피크이동은 관찰되지 않으나, 증착온도가 증가되면 195.4 cm⁻¹의 E_g 모드의 피크 강도가 증가된다. 모든 온도에서 rutile 구조에서 관찰되는 447 cm⁻¹의 E_g 모드^{21,22}는 관찰되지 않으므로 이 온도에서의 결정구조는 anatase 구조임을 알 수 있다.

결정립의 크기를 결정하기 위하여 slow-scan mode로 XRD 실험을 행하였다. Fig. 3에서는 그 결과를 볼 수 있는데, (a)는 측정된 상태의 raw data이며, 이를 α₂ stripping한 후의 결과는 (b)이고, 이를 다시 Gauss 함수로 fitting한 결과가 (c)이다. K_{α1} line은 1.54060 Å의 파장을 갖는 K_{α1} line과 1.54468 Å의 파장을 갖는 K_{α2} line으로 구성되며, K_{α1} line과 K_{α2} line의 강도비는 2 : 1이므로 측정된 피크에서 이 관계를 이용하여 (b)와 같이 α₂ stripping한다. 이를 하나의 Gauss함수로 fitting하고 이 Gauss함수에서 기기상의 line broadening을 감안하여 full-width at half-maximum(FWHM)을 구하게 된다. 이를 다음과 같은 Sherrer의 공식에 대입하면 결정립의 크기를 구할 수 있다²³.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

이중, D는 시편의 결정립의 크기, λ는 K_{α1} line의 파장, B는 기기상의 line broadening이 감안된 피크의 폭, θ는

Table 1. Calculation Results of the Crystalline Sizes from Sherrer's Formula. FWHM Values were Measured from Gaussian Curve Fits of α₂ Stripped Data

Substrate Temperature (°C)	Crystalline size (nm)	Thickness (Å)
360	49.2	552
380	63.9	583
400	66.8	777
420	68.3	934

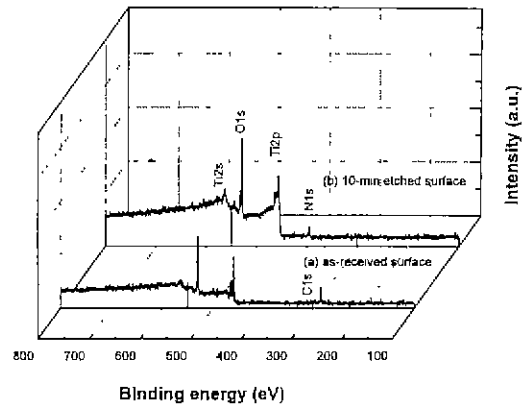


Fig. 4. X-ray photoelectron spectrum of (a) the as-received surface and (b) 10-min etched surface of the thin film deposited at 420°C. In the case of (a), nitrogen peak is not observed, and the carbon peak is probably due to surface contamination. In the case of (b), nitrogen peak is found without any detectable carbon peak.

Bragg diffraction angle이다. 이 공식을 사용하여 결정립의 크기를 구하는 방법은 strain을 무시하므로, 실제 strain이 존재하는 시편은 실제 결정립의 크기와 다르게 나올 수 있다. 시편의 homogeneous strain 및 분역구조와 관련되는 local strain의 존재를 무시하고 본 실험의 데이터에 위의 공식을 적용시킨 결과를 Table 1에 나타내었다. 온도가 360°C에서 380°C로 증가함에 따라 결정립의 크기는 49.2 nm에서 63.9 nm로 증가하며, 이 이상의 온도에서는 크게 증가하지 않는다 그러나 실제로 관찰되는 FWHM의 변화는 단순히 온도의 영향으로 인한 결정립 크기의 증가라고 해석되기에는 어려움이 있다. 일반적으로 박막의 미세구조는 두께에 의해서도 영향을 받으며 선택방위로 성장할 때에는 분역구조에 의한 영향도 무시할 수 없다. 그러므로 FWHM이 증착온도에

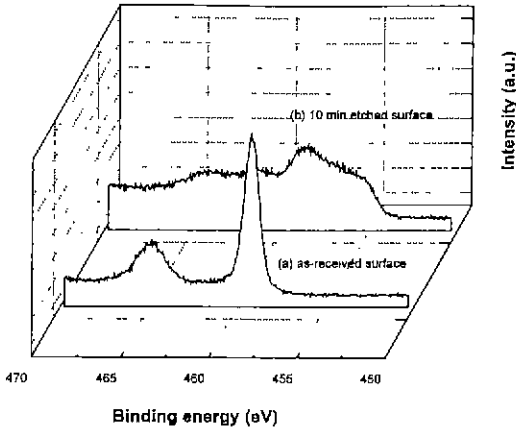


Fig. 5. X-ray photoelectron spectra of the thin film deposited at 420°C for (a) the as-received surface and (b) the surface of the film etched for 10 min.

따라 변화하는 것은 결정립의 크기변화 및 분역구조에서 발생하는 local strain의 복합적인 결과라 할 수 있다.

Fig. 4에서는 420°C 에서 증착된 박막의 as-received surface(Fig 4(a))와 10 min 동안 sputter etching(Fig 4 (b))을 거친 후의 XPS 결과를 볼 수 있다. As-received surface의 경우 Ti 2s, Ti 2p, O 1s, C 1s 등을 볼 수 있고 N 1s는 관찰되지 않는다. 285.09 eV에서 관찰되는 C 1s는 이 피크의 위치가 표면 탄소의 전형적인 위치 이므로²⁰⁾, 박막의 표면 오염으로 인하여 발생된 것으로 생각되며, (b)에서는 더 이상 관찰되지 않는다. 10 min 동안 etching된 시편의 표면에서는 Ti 2s, Ti 2p, O 1s, N 1s 등을 관찰할 수 있는데, N 1s의 피크가 관찰되며, Ti 2p의 모양이 달라지므로, Ti-N 결합이 존재하리라는 추측을 해볼 수 있다.

Fig. 5에서는 Ti 2p core level의 high resolution XPS의 결과를 볼 수 있는데, 박막의 표면과 내부의 피크모양이 완전히 다름을 알 수 있다. 표면의 피크는 Ti 2p_{1/2}과 Ti 2p_{3/2}으로 해석할 수 있으며, 각각 464.53 eV와 458.86 eV에 위치하며 두 피크간의 에너지 차이는 5.67 eV이다. Ti 2p_{2/1}의 결합 에너지는 다른 문헌들²⁵⁻²⁶⁾과 일치하고 있다. 그러므로 표면층에는 TiO₂만이 존재하고 TiN은 존재하지 않는다. Fig. 5의 (b)에서 볼 수 있듯이 박막 내부의 high resolution XPS는 표면층과는 다른 모습을 보여준다. Ti 2p_{1/2}과 Ti 2p_{3/2} 사이에 broad한 모양을 관찰할 수 있는데, 이는 TiO₂에서의 Ti의 원자가가 +4에서 질소치환에 따라 다른 원자가로 변함을 나타내는 데, 주로 +3가로 변화됨을 볼 수 있다.

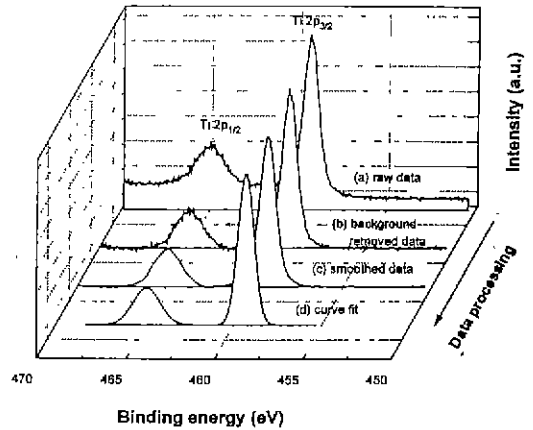


Fig. 6. X-ray photoelectron spectra of the thin film deposited at 420°C, representing (a) raw data, (b) background removed data, (c) smoothed data, (d) curve fit from a Gaussian peak reconstruction. Background removal was done by using Shirley's method with smoothing by Savitzky-Golay method.

표면에 존재하는 TiO₂의 비화학양론을 알아보기 위하여 XPS 정량분석을 행하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 먼저 raw data의 background를 제거시킨다. Background removal은 부정확하게 실행될 경우 피크의 왜곡을 발생시키므로 주의를 기울여야한다. 가장 손쉬운 방법은 스펙트럼 피크의 처음과 마지막 값을 잇는 직선으로 그려지는 linear background를 제거하는 방법이다. 그러나 실제로는 inelastic electron ejection process로 인하여 background는 non-linear하게 된다. 이러한 non-linear background subtraction을 행하는 가장 흔한 방법은 Shirley's method³⁰⁾라는 방법이며, 이를 적용시킨 결과를 Fig. 6의 (b)에서 볼 수 있다. Fig. 6의 (c)에서는 smoothing한 결과를 볼 수 있는데, smoothing procedure는 Savitzky와 Golay가 제안한 방법³¹⁾에 따랐다. 이와 같이 background removal과 smoothing을 거쳐 이를 Gaussian function에 의해 curve fitting한 결과가 Fig. 6의 (d)이다. 이러한 과정으로 Ti 2p_{1/2}, Ti 2p_{3/2}, O 1s 및 O 2s의 면적을 구해 정량분석의 자료로 삼는다. 측정되는 시편의 조성이 균일하다고 가정하면 특정한 피크에서의 초당 광전자의 수는 다음과 같다.

$$I = n f \sigma \theta y \lambda A T$$

여기서, n은 단위 부피당 원소의 수, f는 photon/cm²·sec로 표시되는 x-ray flux, σ는 단위 부피당 특정한 ato-

mic orbital의 photoelectric cross-section, θ 는 angular efficiency factor, y 는 광전자 형성과 관련되는 과정의 효율, λ 는 광전자의 mean free path, A 는 광전자가 검출되는 면적, T 는 방출되는 전자의 detection efficiency를 나타낸다. 위의 식을 다시 쓰면,

$$n = I / (\phi \theta y \lambda A T)$$

와 같이되는데, 이 식의 분모는 각 기기마다 다르고 원소마다 다르므로 이를 atomic sensitivity factor, S 라고 한다. 두개의 원소로부터의 피크를 고려하여, 다음식과 같이 정량 분석에 이용되는 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2}$$

이를 일반적으로 i 개의 원소에 적용하면, 다음식과 같이 특정한 원소 x 의 atomic fraction을 구할 수 있다.

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}$$

그러므로 각 피크의 면적과 측정 기기의 회사에서 제공되는 atomic sensitivity factor를 알면 atomic fraction에 관한 정보를 얻을 수 있다. 위의 공식을 박막의 표면에서 관찰되는 Ti 2p, O1s, O2s의 피크면적을 atomic fraction으로 환산하면, 그 조성은 TiO_{1.98}로 약간의 비화학 양론이 존재함을 알 수 있다.

박막을 10 min 동안 etching한 박막 내부의 high resolution XPS 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. Fig. 6에서 행한 data processing 과정을 거쳐, curve fit을 한 결과, Ti 2p는 각각 4, 5, 6, 또는 10개의 Gauss curve의 합으로 표시될 수 있다. Ti 2p가 4개의 Gauss curve의 합으로 재구성될 경우, Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 Ti-O에 의한 피크 2개, Ti-N에 의한 피크 2개로 구성될 수 있다. 이 경우 각 피크의 위치는 455.1 eV, 457.9 eV, 461.0 eV 및 463.4 eV가되며, 457.9 eV와 463.4 eV에서의 피크는 Ti와 O의 결합에 의한 Ti 2p_{3/2}과 Ti 2p_{1/2}의 피크이며, 455.1 eV와 461.0 eV의 피크는 Ti와 N의 결합에 의한 Ti 2p_{3/2}과 Ti 2p_{1/2}의 피크로 생각할 수 있다(이후 Ti-O에 의한 Ti 2p_{1/2}과 Ti 2p_{3/2}의 피크는 Ti-O 2p_{1/2}과 Ti-O 2p_{3/2}, Ti-N에 의한 Ti 2p_{1/2}과 Ti 2p_{3/2}의 피크는 Ti-N 2p_{1/2}과 Ti-N 2p_{3/2}라고 명명한다.). 이는 Ti-N 2p_{3/2}에 관한 다른 보고의 피크위치^{28,32-39}와 어느 정도 일치하고 있다. 그러나 이 경우 456.5 eV 부근에서의 fit이 smoothed data와 잘 맞고 있지 않다. 따라서 이 부근에 하나의 피크가 더 있을 수 있으며, 5개의 Gauss curve의 합으로 재구성될

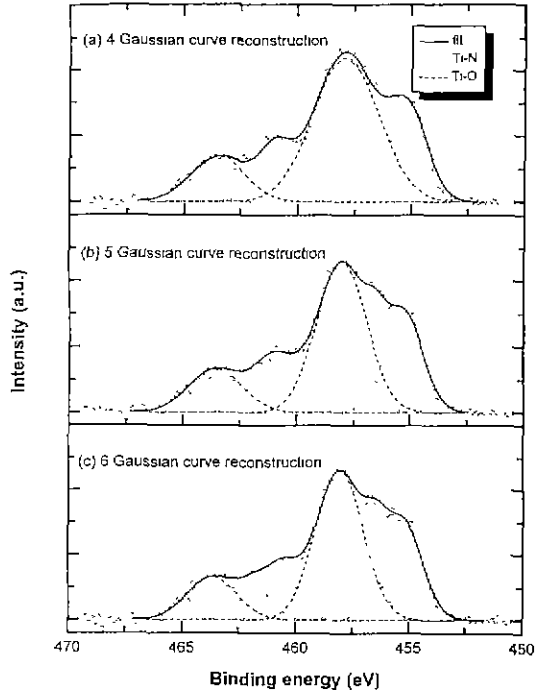


Fig. 7. X-ray photoelectron spectra of the Ti 2p core level for the etched surface of the thin film deposited at 420°C. The curve fit is the sum of (a) a four Gaussian peak, (b) a five Gaussian peak, and (c) a six Gaussian peak reconstruction with no constraints imposed upon the fit.

경우 (b)에서와 같이 피크의 위치는 455.3 eV, 456.5 eV, 458.0 eV, 461.0 eV 및 463.6 eV로 결정된다. 이중 458.0 eV와 463.6 eV는 Ti-O 2p_{3/2}과 Ti-O 2p_{1/2}에 의한 것으로 해석될 수 있다. 4개 혹은 5개의 Gauss curve의 합으로 표시될 때는 Ti-N 2p_{3/2}의 피크위치가 455.1 eV나 455.3 eV로 큰 차이를 보이지 않는다.

Delfino 등의 보고³⁵에 따르면, hcp TiN_{0.3}에서 fcc TiN_{1.0}으로의 전이에는 박막의 불연속성이 수반되므로 Ti 2p의 splitting energy나 Ti-N 2p_{3/2}의 binding energy상의 불연속성이 관찰된다. 이들은 sputtering gas mixture에 40%의 N₂가 존재할 때는 Ti 2p_{3/2}의 binding energy가 454.8 eV이고, 20% N₂일 경우는 455.14 eV에서 Ti 2p_{3/2}를 관찰했다. 그러므로 Ti 2p_{3/2}의 위치가 454.8 eV일 때는 hcp TiN_{0.3}, 455.14 eV 이상은 fcc TiN_{1.0}으로 생각할 수 있다. Fig. 7의 결과에 따르면 Ti 2p_{3/2}의 binding energy가 455.1 eV나 455.3 eV이므로 이는 fcc TiN_{1.0}으로 생각된다.

Fig. 7에서 관찰되는 TiN의 조성을 TiN_{1.0}으로 생각한다면 TiN_{1.0}에서 관찰되는 satellite structure를 고려해야

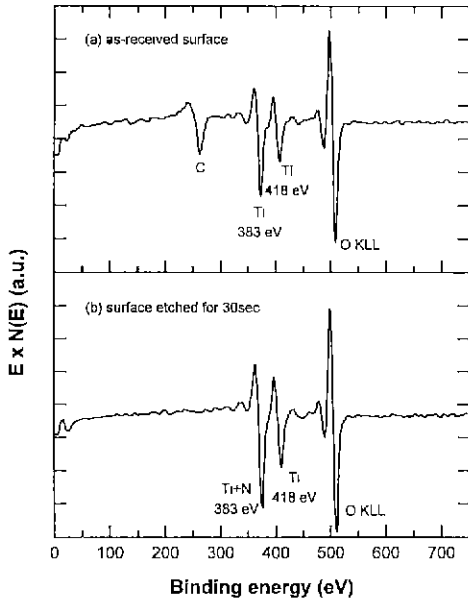


Fig. 8. Auger electron spectra of (a) the as-received surface and (b) the surface etched for 30 sec. In the spectrum of the 30-sec etched surface, analysing the composition is made difficult by the overlap of the main nitrogen Auger peak $KL_{23}L_{23}$ (at 383 eV) with the Auger peaks of $L_3M_{23}M_{23}$ and $L_3M_{23}N_{23}$ of titanium.

한다. 즉, $TiN_{1.0}$ 의 Ti-N 2p는 Ti-N $2p_{1/2}$ 과 Ti-N $2p_{3/2}$ 외에 이들에 수반되는 satellite structure가 관찰되어야 하므로^{35,40,41} Ti-N 2p는 2개나 3개의 Gauss curve가 아닌 4개의 Gauss curve로 구성되어 Fig. 7(c)와 같이 박막의 Ti 2p는 모두 6개의 Gauss curve의 합으로 구성됨이 타당하다. 10개의 Gauss curve의 합으로 구성된 경우 2개의 Ti-O 2p 피크를 제외한 Ti-N에 의한 피크의 개수는 8개가 되는데, 이는 물리적으로 의미가 없고^{35,38}, 단지 수학적으로만 가능한 경우이다.

그러므로, 박막의 내부에 존재하는 Ti-N 결합은 $TiN_{1.0}$ 의 결합과 매우 밀접하며, 6개의 Gauss 함수의 합으로 Ti 2p core level의 스펙트럼이 표시될 수 있다. Fig. 7(c)에 기초하여 O 1s, O 2s, N 1s 및 N 2s의 XPS 결과를 각각의 atomic sensitivity factor를 고려하여 정량 분석한 결과 TiN의 조성은 $TiN_{1.03}$ 으로 밝혀졌으며, TiO_2 와 TiN의 합으로 표시되는 전체 조성은 $TiO_{1.58} N_{0.21}$ 로 추정된다.

Fig. 8은 420°C에서 증착된 박막의 AES 결과로 (a)는 as-received surface의 스펙트럼이고 (b)는 30 sec 동안 etching한 후의 스펙트럼이다. 표면에서는 탄소의 존재가

확인된다. TiO_2 에 대한 AES는 간단한 편이지만 Fig. 8(b)에서 보고 있는 바와 같이 Ti $L_3M_{23}M_{23}$ 와 N $KL_{23}L_{23}$ 의 피크가 383 eV에서 겹치게 되므로 TiN에 대한 AES는 매우 어렵다^{42,43}. 그러므로 TiN의 AES는 대부분 XPS나 Rutherford backscattering spectroscopy(RBS) 혹은 특히 질소검출에 유리한 elastic recoil detection(ERD) 등과 함께 쓰이고 있다. 이러한 peak overlap으로 인하여 (a)의 스펙트럼을 XPS와 연결시켜 생각하지 않으면 표면층에 질소가 존재하는가는 결정할 수 없다. 본 논문의 XPS 결과에서는 표면층은 TiO_2 로 구성되어 있으므로 (a)의 스펙트럼은 TiO_2 에 의한 것으로 해석되어야 한다.

AES를 사용하여 TiN의 조성을 알아내는 방법에는 여러 가지가 있다. 이중 대표적인 방법은 Sundgren 등⁴⁴이 사용한 것으로, 이들은 382 eV 피크의 positive excursion에서 N component를 알아내고 418 eV 피크의 negative excursion에서 Ti component를 알아내는 방법을 취하고 있다. 한편, Dawson과 Tzatzov⁴⁵는 418 eV의 full peak-to-peak amplitude를 측정함으로써 Ti intensity를 계산했다. N intensity는 overlap되는 부분의 면적에서 Ti intensity를 뺀으로써 계산되었다. 이 부분은 Ti 금속의 LMM/LMV 전이의 peak-to-peak height ratio를 측정함으로써 계산되는 418 eV의 Ti intensity에 비례하게 된다. Bender 등⁴⁶과 Burrow 등⁴⁷은 이들 방법의 상호 비교를 하였고, Hoffman⁴⁸은 Ti 표준 시편을 통한 비교적 간단한 방법을 제시하였다. 따라서 본 논문에서는 다음과 같이 먼저 TiN만의 contribution에 의한 Ti $L_3M_{23}M_{23}$ 와 Ti $L_3M_{23}M_{45}$ 를 뽑아내고, TiN의 조성을 분석하기 위해서 Hoffman 방법을 기초로 하여 다음과 같은 방법을 사용하였다.

1. 표면의 조성은 XPS에서 볼 수 있는 바와 마찬가지로 TiO_2 만으로 구성되어 있으므로 이를 TiO_2 의 표준으로 한다.
2. 503 eV에서 관찰되는 O KLL에 의한 피크는 TiO_2 에 의해서만 영향을 받는다고 가정하고 1단계의 표준의 Ti $L_3M_{23}M_{23}$, Ti $L_3M_{23}M_{45}$, O KLL의 피크 상대강도의 비가 그대로 유지된다고 가정한다. 그러므로 관찰된 peak height에서 표준 O KLL : Ti $L_3M_{23}M_{23}$: Ti $L_3M_{23}M_{45}$ 의 강도비에 해당하는 값을 빼면, TiN에 의한 contribution만을 취할 수 있다.
3. 이중 Ti $L_3M_{23}M_{45}$ 는 N과 겹치지 않으므로 Ti 금속의 표준 curve에서 구한 Ti $L_3M_{23}M_{23}$: Ti $L_3M_{23}M_{45}$ 의 상대강도비⁴⁹를 적용시키면, N만의 contribution을 취할 수 있어 각각의 정량 분석이 가능해진다.

이러한 방법으로 AES 정량 분석을 행한 결과를 Fig. 9

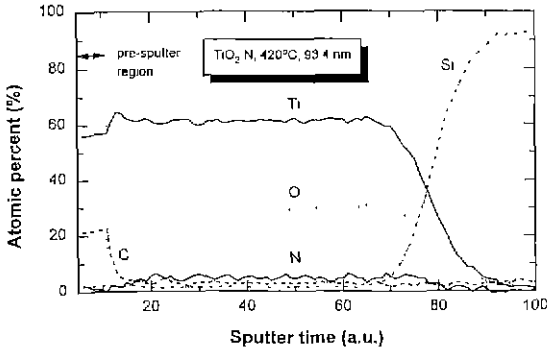


Fig. 9. AES depth profile of the film deposited at 420 °C. SiO_x layer is not observed at the interface, and the interfacial layer is assumed to be TiO_xN_y.

에서 볼 수 있다. 표면에서는 carbon이 다량 검출되거나 박막의 내부에서는 거의 볼 수 없다. XPS의 결과와 마찬가지로 TiN의 조성은 TiN_{1.0}에 근접하고 TiO₂와 TiN의 상대 존재비로 박막의 조성을 구하면 TiO_{1.68} N_{0.16}으로 계산된다. Si와의 계면에서는 SiO_x의 존재는 없으며 대신 비화학양론의 TiO_x 및 TiN_x의 존재가 예견된다. 이러한 계면층은 매우 broad하게 분포된다.

그러나 XPS나 AES 실험시 flood gun 및 Ar ion sputter gun을 이용한 etching을 하여 박막 내부의 화학결합 및 조성을 측정하였는데, 이때는 TiO₂의 sputter etching rate이 TiN의 그것보다 빠르므로 실제의 조성은 XPS나 AES의 분석 결과보다 질소의 양이 적을 수 있다. 그러므로 질소의 정확한 상대량을 알기 위해서는 RBS와 ERD에 의한 보정이 필요하리라 생각된다.

4. 결 론

N₂O와 TTIP를 사용한 TiO₂의 MOCVD 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험의 기판 온도변화 영역에서는 XRD 실험 결과 anatase상만이 존재하며, 기판의 온도가 증가함에 따라 (101)면으로 배향되며, (200)면도 관찰된다. 질소치환에 따른 피크의 이동은 보이지 않는다.
2. Raman spectroscopy 결과 195.4 cm⁻¹과 635.6 cm⁻¹에서의 피크는 매우 약하게 관찰된다. 398 cm⁻¹에서의 E_g 모드는 관찰되지 않으며, Si LO 모드로 인하여 513 cm⁻¹에서의 A_{1g}와 B_{1g} 모드도 관찰되지 않는다. 증착 온도변화에 따른 피크이동은 관찰되지 않으며, 증착 온도 증가에 따라 195.4 cm⁻¹의 E_g 피크 강도가 증가된다. Ru-

the 구조에서 관찰되는 447 cm⁻¹의 E_g 모드는 관찰되지 않으므로 이 온도에서의 결정구조는 anatase 구조임을 알 수 있다. 또한 anatase구조의 특징인 143 cm⁻¹의 피크가 강하게 관찰되며, 질소치환에 따른 피크변화는 관찰할 수 없었다.

3. Slow-scan XRD를 사용하여 (101)면의 피크에서 K_{α2} line에 의한 contribution을 제하고 Gauss 함수로 fitting하여 얻어진 FWHM을 사용하여 계산된 결정립의 크기는 50~70 nm 정도이다.

4. XPS 결과 N이 치환되어 Ti의 원자가가 변화하며 Ti 2p core level의 스펙트럼은 6개의 Gauss 함수의 합으로 표시될 수 있으며, 이때 fcc TiN의 특징인 satellite structure가 관찰된다. 표면의 조성은 TiO_{1.98}이며 박막 내부에 존재하는 Ti-N 결합은 화학양론적 TiN의 결합과 유사하다. 정량분석 결과 TiN의 조성은 TiN_{1.03}으로 밝혀졌으며, TiO₂와 TiN의 합으로 표시되는 전체 조성은 TiO_{1.53} N_{0.21}로 추정된다.

5. AES 결과 박막의 내부의 조성은 일정하여 변화가 없었으며, 박막의 조성은 XPS와의 결과와는 약간 다른 TiO_{1.68} N_{0.16}으로 계산되었다. Si와의 계면에는 명확하게 정의되지 않는 broad한 계면이 있음이 밝혀졌으며, 이는 SiO_x의 형태는 아니고 TiO_xN_y의 형태라 추정된다. 일반적인 oxynitride에서 발견되는 계면층의 N segregation은 보여지지 않는다. 정량분석 결과 oxide와 nitride 자체의 조성은 XPS의 결과와 일치하나 그 존재 상대비는 약간 다른 결과를 보인다.

REFERENCES

1. K.H. Guenther, "Physical and Chemical Aspects in the Application of Thin Films on Optical Elements," *Appl. Optics*, **23**(20), 3612-3632 (1984).
2. Y. Takahashi, K. Tsuda, K. Sugiyama, H. Minoura, D. Makino, and M. Tsuiki, "Chemical Vapor Deposition of TiO₂ Films Using an Organometallic Process and its Photoelectrochemical Behaviour," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1051-1057 (1981).
3. W.D. Brown, and W.W. Grannemann, "C-V Characteristics of Metal-Titanium Dioxide-Silicon Capacitors," *Solid State Electron.*, **21**, 837-846 (1978).
4. K.L. Sieferting and G. L. Griffin, "Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO₂ from Titanium Isopropoxide," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 814-818 (1990).
5. L. Meng, and M.P. Santos, "Investigations of Titanium Oxide Films Deposited by D.C Reactive Magnetron Sputtering in Different Sputtering Pressures," *Thin*

- Solid Films*, **226**, 22-29 (1993)
6. M.M. Yang, "Titanium-Oxide Films Made by RF Diode Sputtering from a Compound Target," *J. Appl Phys.*, **62**(3), 1035-1041 (1987)
 7. K.A. Vorotilov, E.V. Orlova, and V.I. Petrovsky, "Sol-Gel TiO₂ Thin Films on Silicon Substrates," *Thin Solid Films*, **207**, 180-184 (1992).
 8. H.J. Frenck, W. Kulisch, M. Kuhr, and R. Kassing, "Deposition of TiO₂ Thin Films by Plasma-Enhanced Decomposition of Tetraisopropyltitanate," *Thin Solid Films*, **201**, 327-335 (1991).
 9. G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, and A. Marigo, "Influence of Substrate on Structural Properties of TiO₂ Thin Films Obtained via MOCVD," *Thin Solid Films*, **239**, 186-191 (1994).
 10. L. Forro, O. Chauvt, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Lévy, "High Mobility n-type Charge Carriers in Large Single Crystals of Anatase (TiO₂)," *J. Appl. Phys.*, **75**(1), 633-635 (1987)
 11. G. Meunier, R. Doroy, and A. Levasseur, "New Amorphous Titanium Oxysulfides Obtained in the Form of Thin Films," *Thin Solid Films*, **205**, 213-217 (1991).
 12. S.K. Lai, J. Lee, and V.K. Dham, "Electrical Properties of Nitrided-Oxide Systems For Use in Gate Dielectrics and EEPROM," *IEDM Tech. Dig.*, 190-193 (1983).
 13. A. Weber, R. Nikulski, C.P. Klages, M.E. Gross, W.L. Brown, E. Dons, and R.M. Charatan, "Low temperature Deposition of TiN Using Tetrakis(dimethylamido)-Titanium in an Electron Cyclotron Resonance Plasma Process," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(3), 849-852 (1994).
 14. H.G. Tompkins, "Oxidation of Titanium Nitride in Room Air and in Dry O₂," *J. Appl Phys.*, **70**(7), 3876-3880 (1991).
 15. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Guar, pp. 63 in *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
 16. Joint Committee on Power Diffraction Standards, JC-PDS Power Diffraction File, Swarthmore, PA, Card 21-1272 (1980).
 17. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P.E. Schmid, and F. Lévy, "Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Thin Films," *J. Appl Phys.*, **75**(4), 2042-2047 (1994).
 18. I.R. Beattie, and T.R. Gilson, "Single Crystal Laser Raman Spectroscopy," *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **307**, 407-429 (1968).
 19. T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman Spectrum of Anatase, TiO₂," *J. Raman Spectrosc.*, **7**(6), 321-324 (1978).
 20. H. Berger, H. Tang, and F. Lévy, "Growth and Raman Spectroscopic Characterization of TiO₂ Anatase Single Crystals," *J. Crystal Growth*, **130**, 108-112 (1993).
 21. A. Turkovi, M. Ivanda, A. Dra ner, V. Vrane a, and M. Per in, "Raman Spectroscopy of Thermally Annealed TiO₂ Thin Films," *Thin Solid Films*, **198**, 199-205 (1991).
 22. S.P.S. Porto, P.A. Fleury, and T.C. Damen, "Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂," *Phys. Rev.*, **154**(2), 522-526 (1967).
 23. B.D. Cullity, pp. 284-285 in *Elements of X-ray Diffraction* (2nd edition), Addison-Wesley, MA, 1978.
 24. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, pp. 41 in *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (2nd edition), Perkin-Elmer Corp., MN, 1992.
 25. J.A. Schreifels, D.N. Belton, J.M. White, and R.L. Hance, "Thermal Desorption of H₂ and CO on Pt/TiO₂," *Chem. Phys. Lett.* **90**(4), 261-264 (1982).
 26. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, pp. 73 in *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (2nd edition), Perkin-Elmer Corp., MN, 1992.
 27. C.M. Greenlief, J.M. White, C.S. Ko, and R.J. Gorte, "An XPS Investigation of TiO₂ Thin Films on Polycrystalline Pt," *J. Phys. Chem.*, **89**, 5025-5028 (1985).
 28. C.D. Wagner, L.H. Gale, and R.H. Raymond, "Two-Dimensional Chemical State Plots: A Standardized Set for Use in Identifying Chemical States by X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Anal. Chem.*, **51**(4), 466-482 (1987).
 29. D. Briggs and M.P. Seah, pp. 493-495 in *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1983.
 30. D.A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold," *Phys. Rev.*, **B5**(12), 4709-4714 (1972).
 31. A. Savitzky and M.J. E. Golay, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures," *Anal. Chem.*, **36**(8), 1627-1639 (1964).
 32. L. Porte, L. Roux, and J. Hanus, "Vacancy Effects in the X-Ray Photoelectron Spectra of TiN_x," *Phys. Rev.*, **B28**(6), 3214-3224 (1983).
 33. L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, and C. Nordling, "Charge Transfer in Transition Metal Carbides and Related Compounds Studied by ECSA," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1835-1847 (1969).
 34. A. Katz, A. Feingolg, S. Nakahara, S.J. Pearton, E. Lane, M. Geva, F.A. Stevie, and K. Jones, "The Influence of Ammonia on Rapid-Thermal Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposited TiN_x Films from Tetrakis (Dimethylamido) Titanium Precursor onto InP," *J. Appl. Phys.*, **71**(2), 993-1000 (1992).
 35. M. Delfino, J.A. Fair, and D. Hodul, "X-Ray Photoemission Spectra of Reactively Sputtered TiN," *J. Appl*

- Phys.*, **71**(12), 6079-6085 (1992).
36. H. Höchst, R.D. Bringans, P. Steiner, and Th. Wolf, "Photoemission Study of the Electronic Structure of Stoichiometric and Substoichiometric TiN and ZrN," *Phys. Rev.*, **B25**(12), 7183-7191 (1982).
 37. L. Pengxing, Z. Meihua, Q. Xuan, L. Xongfang, and Y. Fan, "The Structures and Interfaces of TiN Films Prepared by Hollow Cathode Discharge Ion Plating Technique," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(2), 187-190 (1987).
 38. M.J. Vasile, A.B. Emerson, and F.A. Baiocchi, "The Characterization of Titanium Nitride by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Rutherford Backscattering," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(1), 99-105 (1990).
 39. C. Ernsberger, J. Nickerson, T. Smith, A.E. Miller, and D. Banks, "Low Temperature Oxidation Behavior of Reactively Sputtered TiN by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Contact Resistance Measurements," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2784-2788 (1987).
 40. K.S. Robinson and P.M.A. Sherwood, "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Surface of Sputter Ion Plated Films," *Surf. Interface Anal.*, **6**, 261-266 (1989).
 41. K. Sato, M. Mohri, T. Yamashina, and K. Yabe, "Preparation of Titanium Nitride onto Molybdenum, Stainless Steel and Carbon by Gas Absorption and Reactive R.F. Sputtering," *J. Nucl. Mater.*, **103 & 104**, 273-278 (1981).
 42. P. Panjan, B. Navinšek, A. Žabkar, J. Fišer, and A. Zalar, "Characterization of TiN_x and ZrN_x Multilayered Structures by Auger Electron Spectroscopy," *Vacuum*, **40**(1/2), 81-84 (1990).
 43. J.L. Vignes, J.P. Langeron, G.I. Grigorov, I.N. Martev, and M.V. Stoyanova, "Quantitative Auger Electron Spectroscopic Analysis of Titanium Nitrides," *Vacuum*, **42**(1/2), 151-153 (1991).
 44. J.E. Sundgren, B.O. Johansson, and S.E. Karlsson, "Kinetics of Nitride Formation on Titanium Targets During Reactive Sputtering," *Surf. Sci.*, **128**, 265-280 (1983).
 45. P.T. Dawson and K.K. Tzatzov, "Quantitative Auger Electron Analysis of Titanium Nitrides," *Surf. Sci.*, **149**, 105-118 (1985).
 46. H. Bender, J. Portillo, and W. Vandervorst, "Quantitative AES and XPS Investigation of Magnetron Sputtered TiN_x Films," *Surf. Interface Anal.*, **14**, 337-346 (1989).
 47. B.J. Burrow, A.E. Morgan, and R.C. Ellwanger, "A Correlation of Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and Rutherford Backscattering Spectrometry Measurement on Sputter-Deposited Titanium Nitride Thin Films," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2463-2469 (1987).
 48. S. Hofmann, "Characterization of Nitride Coating by Auger Electron Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 2789-2796 (1987).
 49. L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, and R.E. Weber, pp. 73 in Handbook of Auger Electron Spectroscopy (2nd edition), Perkin-Elmer Corp., MN, 1978