

# Multitarget Bias Cosputter 증착에 의한 $\text{CoSi}_2$ 층의 저온정합성장 및 상전이에 관한 연구

박상욱 · 최정동 · 곽준섭 · 지웅준 · 백홍구  
연세대학교 금속공학과

## A Study on the Low Temperature Epitaxial Growth of $\text{CoSi}_2$ Layer by Multitarget Bias Cosputter Deposition and Phase Sequence

Sang-Wook Park, Jeong-Dong Choi, Jun-Sub Kwak, Eung-Joon Chi and Hong-Koo Baik  
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

**초 록** Multitarget bias cosputter deposition(MBCD)에 의해 저온( $200^\circ\text{C}$ )에서  $\text{NaCl}(100)$  상에 정합  $\text{CoSi}_2$ 를 성장시켰다. X-선회절과 투과전자현미경에 의해 증착온도와 기판 bias전압에 따른 각각 silicide의 상전이와 결정성을 관찰하였다. Metal induced crystallization(MIC)과 self bias효과에 의해  $200^\circ\text{C}$ 에서 기판전압을 인가하지 않은 경우에도 결정질 Si이 성장하였다. 이 MIC현상을 이론 및 실험적으로 고찰하였다. 관찰된 상전이는  $\text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$ 로서 유효생성열법칙에 의해 예측된 상전이와 일치하였다. 기판bias전압 인가시 발생한 이온충돌에 의한 충돌연쇄혼합(collisional cascade mixing), 성장박막 표면의 in-situ cleaning, 핵생성처(nucleation site)의 증가로 인하여 상전이,  $\text{CoSi}(111)$  우선방위, 결정성은 증착온도에 비해 기판bias전압에 더 큰 영향을 받았다.  $200^\circ\text{C}$ 에서 기판 bias전압을 증가시키기에 따라 이온충돌에 의한 결정입성장이 관찰되었으며, 이를 이온충돌파괴(ion bombardment dissociation)모델에 의해 해석하였다.  $200^\circ\text{C}$ 에서의 기판bias전압증가에 따른 결정성변화를 정량적으로 고찰하기 위해 Langmuir탐침을 이용하여  $E_A$ ,  $\alpha(V_s)$ 를 계산하였다.

**ABSTRACT** Epitaxial  $\text{CoSi}_2$  layer has been grown on  $\text{NaCl}(100)$  substrate at low deposition temperature( $200^\circ\text{C}$ ) by multitarget bias cosputter deposition(MBCD). The phase sequence and crystallinity of deposited silicide as a function of deposition temperature and substrate bias voltage were studied by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM) analysis. Crystalline Si was grown at  $200^\circ\text{C}$  by metal induced crystallization(MIC) and self bias effect. In addition to, the MIC was analyzed both theoretically and experimentally. The observed phase sequence was  $\text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$  and was in good agreement with that predicted by effective heat of formation rule. The phase sequence, the  $\text{CoSi}(111)$  preferred orientation, and the crystallinity had stronger dependence on the substrate bias voltage than the deposition temperature due to the collisional cascade mixing, the in-situ cleaning, and the increase in the number of nucleation sites by ion bombardment of growing surface. Grain growth induced by ion bombardment was observed with increasing substrate bias voltage at  $200^\circ\text{C}$  and was interpreted with ion bombardment dissociation model. The parameters of  $E_A$  and  $\alpha(V_s)$  were chosen to properly quantify the ion bombardment effect on the variation in crystallinity at  $200^\circ\text{C}$  with increasing substrate bias voltage using Langmuir probe.

### 1. 서 론

Si기판에 성장시킨 다결정 silicide는 ohmic 접합, Schottky장벽접합, interconnect층의 소재로 이용되고 있다. 그러나 다결정 silicide의

전기전도도, 열적안정성, 계면성질의 재현성이 소자의 고집적화에 부적합 하게 되어 Si기판 상에서의 정합silicide의 성장이 주요연구 대상이 되어왔다.<sup>1)</sup>

정합silicide중  $\text{CoSi}_2$ 는 Si과 유사한 격자구

조( $\text{CaF}_2$ )를 갖고, Si과의 격자부정합(1.2%)이 적으며, 우수한 열적안정성 및 최저의 전기저항( $10\text{--}20\ \mu\Omega\text{cm}$ )을 갖는다. 더우기 Si기판/정합 $\text{CoSi}_2$ 층/Si정합층 형태의 적층구조를 이용하여 base transit time을 급격히 감소시킬 수 있는 metal base 트랜지스터의 제조가 가능하므로 특히 많은 연구의 대상이 되고 있다.<sup>2,3)</sup>

기존까지는 molecular beam epitaxy(MBE), 고상정합성장방법에 의해 정합 $\text{CoSi}_2$ 를 성장시켰으며, MBE의 경우 높은 증착온도로 인한 intrinsic dopant의 outdiffusion 및 autodoping, 정합층내의 과다한 열응력 누적, 장치의 고가, 고상정합성장방법의 경우 정합  $\text{CoSi}_2$ 층의 측면성장, 성장층의 큰 표면거칠기, 성장두께의 불균일등 여러 문제점이 대두되었다. 또한 고상정합성장방법의 경우 비정질층 구성원소의 확산경로가 되는 물질전달 중간층이 이용되므로 공정이 다소 복잡하고,<sup>4)</sup> 소자의 전기적성질이 가장 큰 영향을 미치는  $\text{CoSi}_2$ 층/Si기판 계면의 불균일성 때문에 MBE에 의한 정합  $\text{CoSi}_2$ 층의 성장이 선호되고 있다.

그러나 MBE에 의한  $\text{CoSi}_2$ 층의 정합성장시위에서 언급한 문제점들이 대두되었고, 이 문제점들은 공통적으로 높은 증착온도에 기인된 것이므로 정합층 성장시 저에너지의 이온을 동시에 조사시켜 정합성장 온도를 저하시키는 것이 해결책으로 제시되었다. 저에너지 이온 조사를 이용한 저온성장법에는 ionized cluster beam deposition(ICBD), ion beam sputter deposition(IBSD), ion beam assisted deposition(IBAD)등이 있다.

본 연구에서는 다음과 같은 장점이 있는 multitarget bias cosputter deposition(이하 MBCD)에 의해 정합 $\text{CoSi}_2$ 층의 저온성장실험을 수행하였다. 첫째, 단일 플라즈마와 mosaic타겟을 이용한 화합물 증착시 mosaic 타겟 구성소재간의 2차전자발생수율의 차이로 인하여 화합물 화학조성비의 조절이 어려운 반면에, MBCD의 경우 독립된 타겟전력 인가로 형성된 분리 플라즈마를 이용하여 증착화합물 구성원소의 상대적 증착속도를 조절할 수 있으므로 화합물 화학조성비를 폭넓고 재현성있게 조절할 수 있다.<sup>5)</sup> 둘째, 증착시 기판에 음전압을 인가하게 되면 플라즈마내의

양이온은 음전압에 비례하는 일정에너지를 갖고 증착원자에 충돌되며, 충돌시 발생하는 양이온과 증착원자간의 상호작용<sup>6,7)</sup>에 의해 증착원자의 이동도가 증가하고, 표면에 물리흡착된 불순물의 우선적 제거효과가 존재하게 된다. 따라서 박막성장 초기단계의 핵생성 및 성장 kinetics가 변화되고, 화합물형성 반응이 촉진되어 박막의 물리, 화학, 기계적 성질이 크게 개선된다.<sup>8)</sup>

따라서 본 연구에서는 위의 장점을 나타내는 MBCD에 의해 MBE에 의한  $\text{CoSi}_2$ 층의 정합성장시 보고된 정합성장온도에 비해 낮은 증착온도에서 정합 $\text{CoSi}_2$ 층을 성장시켰고 X-선회절(XRD), 투과전자현미경(TEM)분석에 의해 기판온도, 기판bias전압에 따른 상전이와 결정성변화를 관찰하였다. 유효생성열법칙에 의해 상전이를 예측하였으며, Langmuir탐침법에 의해 증착박막의 결정성변화에 대한 이온충돌의 영향을 정량적으로 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 MBCD장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 진공배기장치는 확산펌

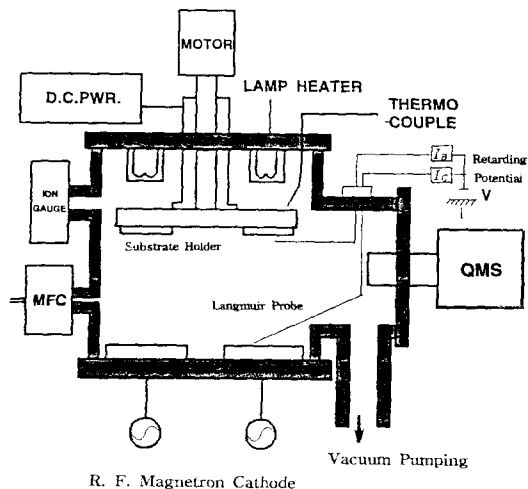


Fig. 1. Schematic diagram of multitarget bias cosputter deposition system.

프와 rotary펌프로 구성되었다. 확산펌프에 액체 질소 trap을 설치하여 펌프기름의 역류에 의한 증착박막의 오염을 최소화하였다. Quadrupole mass spectrometer(VG-QMS)를 이용하여 진공용기내에 존재하는  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ 의 분압

을 측정하였고 이들의 분압이 가장 적은 조건에서 증착실험을 수행하였다. Cerac사의 Co(99.99%)와 Si(99.999%) target을 두개의 R.F 마그네트론타겟 지지판에 장착하였고, 13.56MHz의 300W, 500W R.F전력공급기에 의해 두 타겟에 일정전력을 인가하여 플라즈마를 형성하였다. 결정성변화에 대한 이온충돌의 영향을 정량적으로 관찰하기 위해 Langmuir 탐침을 이용하여 일정 retarding 전위 하에서 이온 수집전류, floating 전위를 측정하였다. 작동기체는 고순도 Ar(99.999%)으로서 MFC에 의해 유량이 조절되었다.

TEM분석을 위해 단결정 NaCl(100)상에 1000Å, XRD분석을 위해 slide glass상에 1000Å, Auger분석을 위해 (100)Si wafer상에 3000Å의 Co-silicide를 증착시켰다. TEM 분석용 기판으로서 단결정 NaCl을 사용한 이유는 격자상수(Si: 5.43070Å, NaCl: 5.64056Å) 및 열팽창계수(Si: 4.6 × 10<sup>-6</sup>/°C, NaCl: 4.0 × 10<sup>-6</sup>/°C)가 Si와 유사하여 Si기판상에서의 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장 가능성을 간접적으로 평가할 수 있고, plane view TEM관찰을 위한 free standing 시료의 준비가 쉽기 때문이다.

slide glass, Si웨이퍼를 기판으로 사용시 trichloroethylene, acetone, ethylalcohol에 단계적으로 침지시킨 상태에서 초음파세척에 의해 기판의 화학적인 전처리작업을 행하였고, 질소 blowing법에 의해 기판을 건조시켰다. 단결정 NaCl을 기판으로 이용하기 위해 대기중에서 (100)벽계면을 형성시키고 ethylalcohol에 세척후 질소 blowing법에 의해 건조시켰다. 화학적인 기판의 전처리작업 후에도 기판에 존재할 수 있는 산화물, 무기물을 제거하기 위해 기판온도 200°C, 기판bias전압 -400V, 조업압력 4 × 10<sup>-2</sup>Torr의 조건에서 15분동안 기판의 pre-sputtering을 실시하였다.

초기압력 및 조업압력은 각각 7 × 10<sup>-7</sup>Torr, 5 × 10<sup>-3</sup>Torr이며, 조업압력에서 Co와 Si의 원자조성비가 1 : 2가 되도록 두 타겟의 R.F전력을 고정시키고 증착온도(이하 T<sub>d</sub>), 기판bias전압(이하 V<sub>b</sub>)을 주요변수로 하여 Co-silicide 증착실험을 수행하였다. Co-silicide의 증착과 증착두께의 균일화를 위해 기판holder를 20rpm으로 회전시켰고, 고정된 R.F target전력 및 기판 holder회전속도하에서 Co와 Si의 증착속도

는 각각 0.44Å/sec, 1Å/sec였다. 기판온도는 기판으로부터 수직으로 5cm높이에 위치한 3개의 halogen lamp(2.25kW)에 의해 상승되었고, proportional integrated derivative(PID)방식 온도제어기와 기판으로부터 수직으로 2mm높이에 위치한 alumel-chromel열전대에 의해 위의 온도로 조절되었다.

D.C전력공급기(1000V, 500mA)를 이용하여 V<sub>s</sub>를 인가하였으며, Ar이온 에너지를 결정짓는 V<sub>s</sub>는 인가기판전압(V<sub>a</sub>)과 self bias전압(V<sub>s,b</sub>)을 고려하여 (1)식으로 정의하였다.

$$V_s = V_p - V_a = (V_p - V_f) + V_f - V_a = V_{s,b} + V_f - V_a \dots\dots\dots(1)$$

V<sub>p</sub> : 플라즈마전위, V<sub>f</sub> : floating 전위

기판holder를 floating 탐침으로 이용하여 10V의 floating 전위를 측정하였고, V<sub>s,b</sub>는 V<sub>p</sub>와 V<sub>f</sub>의 차로써 본 연구와 같은 13.56MHz R.F. diode sputtering system, 5mTorr의 Ar압력 조건에 대하여 보고된 바와 같이 10V로 고려하였다.<sup>9)</sup> 따라서 V<sub>a</sub>가 음전위이므로 V<sub>s</sub>는 V<sub>p</sub>에 V<sub>a</sub>를 더한 것으로 정의되며, 20V의 V<sub>p</sub>에 V<sub>a</sub>를 더한 것이 V<sub>s</sub>가 된다.

증착된 박막에 대하여 상전이 및 결정성을 관찰하기 위해 각각 XRD(Philips PW-1710), TEM(Hitachi H-600)분석을 수행하였고, 증착 박막의 원자조성비를 결정하고 깊이방향으로의 농도분포를 관찰하기 위해 Auger(Perkin Elmer SAM PHI-595)분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

R.F 타겟전력을 고정시켰을 경우의 증착된 Co-silicide의 Auger depth profile 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Co와 Si의 원자조성비는 약

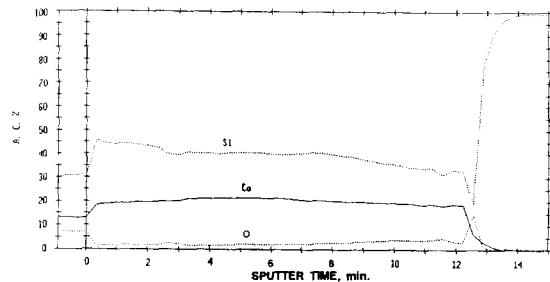


Fig. 2. Auger depth profile of Co-silicide deposited in the controlled target power.

Table 1. Deposition temperature of crystalline Si conventionally reported.

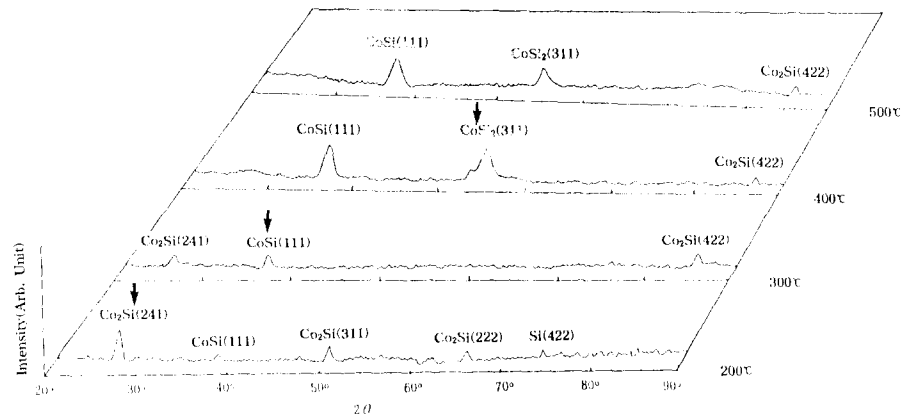
deposition method	deposition temperature(°C)
IBSD <sup>1</sup>	250
mercury triode bias sputter deposition <sup>2</sup>	300
CVD <sup>3</sup>	750
bias sputter deposition <sup>4</sup>	300
PECVD <sup>5</sup>	500
APCVD <sup>6</sup>	650
APCVD <sup>7</sup>	580
electron beam evaporation <sup>8</sup>	300

1. C. Schwebel et al., J. Vac. Sci. Technol. B(4), 1153 (1986)
2. C. K. Whener et al., J. Appl. Phys. 64(12) 15, 6754 (1988)
3. L. M. Garverick et al., J. Appl. Phys. 62(8) 15, 3398 (1987)

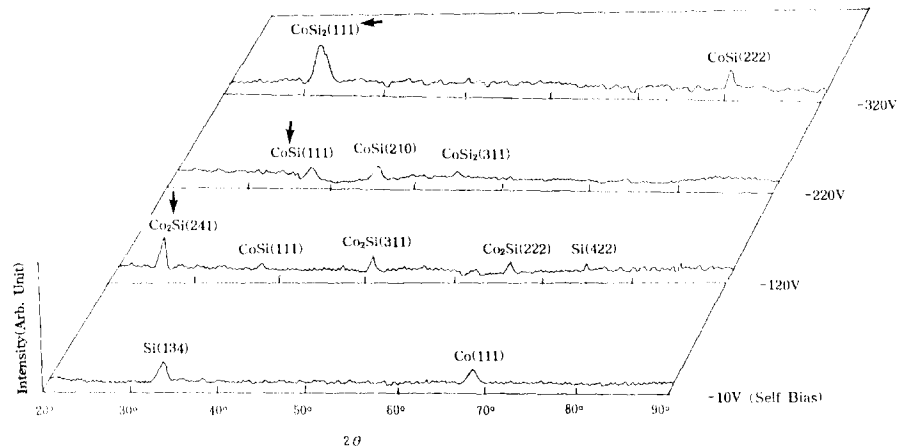
4. T. Ohmi et al., J. Appl. Phys. 66(10) 15, 4766 (1989)
5. Y. Hirai et al., Appl. Phys. Lett. 42(8), 701 (1983)
6. J. R. Troxell et al., Electronic Device Letter 7 (11), 597 (1986)
7. Akio Mimiura et al., Electronic Device Letter 9 (6), 290 (1988)
8. W. Schmolla et al., Soli State Electronics 32(5), 391 (1989)

1 : 2(0.33Co)이며, 깊이방향으로 균일한 농도 분포를 나타내었다.

$T_d$ 와  $V_s$ 에 따른 상전이에 대한 XRD분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 200°C에서 기판전압이 인가되지 않은 조건에서도 결정질 Si이 관찰되었으며, 기존에 보고된 결정질 Si의 증착온도를 Table 1에 나타내었다. 실험방법 및



(a)



(b)

Fig. 3. XRD patterns showing phase sequence as a function of (a)  $T_d$  at -120V and (b)  $-V_s$  at 200°C

결정질Si 증착온도 선정기준의 차이가 있지만, 결정질Si 증착온도는 본 연구에서 관찰된 온도보다 높은 범위이다. 기존에 보고된 온도보다 낮은 온도에서 결정질Si이 성장한 이유는 MIC<sup>(10)</sup>와 self bias 효과<sup>(11)</sup>로 설명될 수 있다.

순수한 비정질Si의 결정화 온도는 627°C이며, 결정화 온도가 비정질Si내의 금속용질농도에 따라 변화되는 것을 MIC라 한다. 단범위규칙도를 갖는 비정질Si이 결정화되기 위해서는 단범위결합이 파괴된 후 결정Si이 핵생성되어야 한다. 이러한 관점에서 S·F·Gong<sup>(10)</sup>이 결정화온도의 금속용질농도에 대한 의존성을 단범위결합의 파괴에 요구되는 활성화에너지에 연관지어 열역학적으로 정량화하였다.

MIC를 확인하기 위해 결정질Si가 관찰된 200°C, -10V에서 순수Si만을 증착시킨 후 TEM분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 동일조건에서 0.33Co조성으로 증착된 결정질Si이 관찰된데 반하여 Si만의 증착시 비정질Si가 관찰된 결과로부터 MIC를 확인하였다. 이론 및 실험적으로 고찰된 결정화온도의 Co농도에 대한 의존성을 Fig. 5에 제시하였으며, 결정화온도는 differenzial scanning calorimetry(DSC) 및 XRD분석에 의해 측정된 것이다.<sup>(12)</sup> 결정화온도변화의 경향성은 실험치와 계산치간에 큰 차이를 보였으며, 이는 MIC모델이 결정화온도의 변화를 열역학적으로 고려하였을뿐, 주요 속도론적인자인 확산도, 응력 및 편석등을 고려하지 않았기 때문인 것으로 예상된다. 0.33Co 이

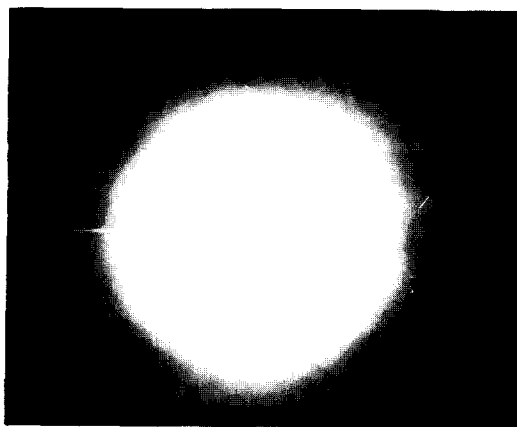


Fig. 4. Electron diffraction pattern of pure Si deposited at 200°C -10V(self bias).

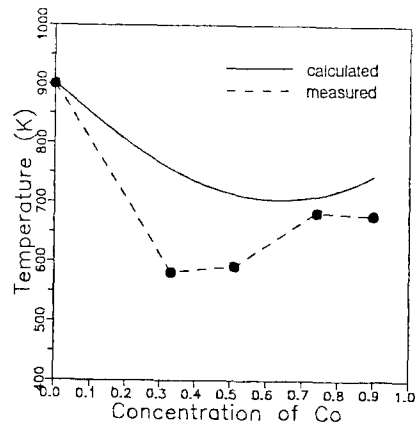


Fig. 5. Dependence of Si crystallization temperature on Co concentration.

의 농도범위에서는 결정화온도가 Co농도의 증가에 따라 감소하게 되며, 이는 Co원자의 Si격자로의 침입으로 Si결합의 파괴에 요구되는 활성화에너지가 감소하기 때문이다. 그러나 0.33Co 이상의 농도범위에서는 침입된 Co와 Si원자의 상호작용에 의해 Si결합파괴에 요구되는 활성화에너지가 증가하므로 결정화온도는 증가하게 된다. DSC분석, Kissinger plot에 의해 Co농도에 따른 결정화활성화 에너지를 계산한 결과 활성화에너지 변화와 결정화온도의 변화가 잘 일치하였다.<sup>(12)</sup>

0.33Co에서 MIC효과에 의한 결정화온도는 약 309°C이며 MBCD실험시 결정질Si이 관찰된 온도는 200°C이다. 이와 같이 MBCD실험시 결정질 Si의 성장온도가 MIC를 고려한 결정화온도보다 낮은 것은 self bias효과 때문이다. 즉 전기적 접지상태의 표면이 플라즈마와 접촉하게 되면 표면에서 플라즈마sheath가 형성되며 플라즈마전위는 플라즈마sheath내에서 플라즈마전위에 대하여 음전위로 급격히 변화된다. 따라서 기판전압을 인가하지 않은 경우에도 플라즈마sheath를 통한 플라즈마 전위구배에 의해 플라즈마 내의 Ar이온은 전위구배에 비례하는 에너지를 갖고 증착원자와 충돌하게 되며,<sup>(11)</sup> 충돌로 인한 증착원자의 이동도 증가에 의해 MIC를 고려한 결정화온도보다 낮은 온도에서 결정질 Si이 성장한 것으로 예

상된다. G. K. Whener<sup>13)</sup>, K. C. Cadien등<sup>14)</sup>은 각각 sputtering 증착법에 의한 Si층의 정합성장, (GaSb)<sub>1-x</sub>(Ge)<sub>x</sub> 화합물층의 성장시 self bias 효과를 고려한 바 있다.

T<sub>d</sub>와 V<sub>s</sub>에 따른 상전이(→로 표시)는 Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub>이며, 유효생성열법칙<sup>15)</sup>에 의해 예측된 상전이와 일치하였다. 유효생성열은 생성열을 조성의 함수로 나타낸 것으로 금속/Si계, 금속/금속계의 열처리 및 이온선회합에 의한 화합물 생성시 초기상 생성과 상전이를 예측하기 위해 이용된다. 유효생성열(ΔH<sub>f</sub>)이란 제한원소의 유효농도(C<sub>e</sub>)에 대한 제한원소의 화합물농도(C<sub>c</sub>)의 비를 화합물생성열(ΔH<sub>f</sub>)에 곱한 것으로 (2)식으로 정의된다.

$$\Delta H_f = \Delta H_f^0 \times \left( \frac{C_e}{C_c} \right) \dots\dots\dots(2)$$

유효농도는 이원계 평형상태도에 제시된 최저온도의 공정점조성이다. 이와 같이 유효농도를 간주하는 이유는 반응계면에서 원자들의 이동도가 가장 크고, 가장 효율적인 혼합이 일어나는 조성이 최저온도의 공정점조성이기 때문이며, 이에대한 근거는 이미 A. M. Brown등<sup>16)</sup>에 의해 밝혀진 바 있다. 동시증착에 의한 화합물박막 성장시 반응계면은 island 및 증착층간의 계면으로 고려할 수 있고, K. Markert등<sup>17)</sup>은 동시증발법에 의한 AgAu 화합물 생성시 화합물생성 거동을 island 및 증착층간의 계면에서 Ag, Au원자의 상호작용의 관점에서 고찰하였다. 제한원소는 유효농도로부터 화합물이 생성될때 공급이 필요한 원소를 일컫는다. 유효농도와 제한원소가 결정된 경우 초기상은 유효농도에서 가장 큰 음의 ΔH<sub>f</sub>를 갖는 상이며, 두번째 상은 반응하지 않고 잔류하는 원소쪽으로 가장 큰 음의 ΔH<sub>f</sub>를 갖는 상이다.

Fig. 6에 나타낸 Co-Si계의 평형상태도<sup>18)</sup>로부터 공정점온도가 1190°C로 가장 낮은 Co<sub>0.77</sub>Si<sub>0.23</sub>가 유효농도이며, Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>등이 생성가능한 화합물임을 알 수 있다. 각 화합물에 대한 유효생성열값과 조성에 따른 유효생성열값의 변화를 각각 Table 2와 Fig. 7에 제시하였다. 유효농도에서 Co<sub>2</sub>Si가 가장 큰 음의 ΔH<sub>f</sub>를 나타내므로 초기상으로 성장하게 되며, 잔류원소인 Si쪽으로 가장 큰 음의 ΔH<sub>f</sub>를 나타내는 CoSi가 두번째의 상으로 성

장하며, 제한원소인 Si의 공급이 이루어져 CoSi<sub>2</sub>가 최종상으로 성장하게 되므로 Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub>의 상전이를 나타내게 된다.

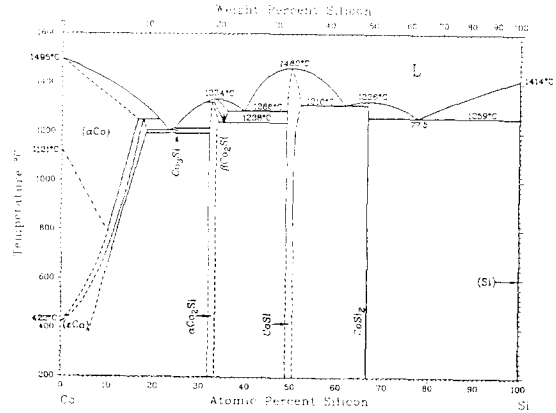


Fig. 6. Phase diagram of Co-Si system<sup>18)</sup>.

Table 2. Data used in the calculation of ΔH<sub>f</sub>

compound	composition Co/Si	limiting element	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup>	ΔH <sub>f</sub> <sup>1</sup>
(kcal/g.atom)				
lowest eut.=	0.770/0.230			
CoSi <sub>2</sub>	0.333/0.667	Si	- 8.2	-2.83
CoSi	0.500/0.500	Si	-12.0	-5.52
Co <sub>2</sub> Si	0.667/0.333	Si	- 9.2	-6.35

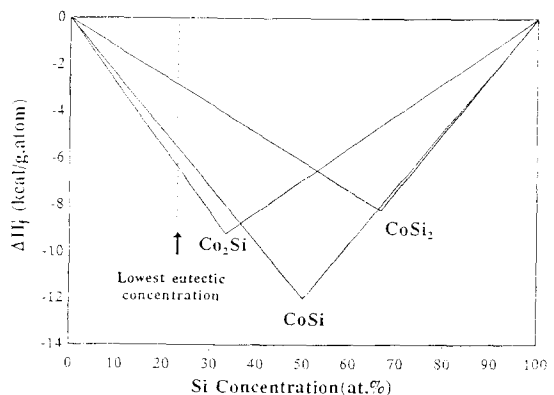


Fig. 7. Variation of ΔH<sub>f</sub> as a function of Si concentration.

상전이가 우선방위에 대한 T<sub>d</sub>와 V<sub>s</sub>의 영향을 개략적으로 설명하기 위해 Fig. 8에 XRD 분석결과를 정리하여 제시하였다. T<sub>d</sub>의 변화시 여러상이 공존하면서 상전이가 진행되고, V<sub>s</sub>의 변화시 T<sub>d</sub>의 변화시에 비해 보다 적은

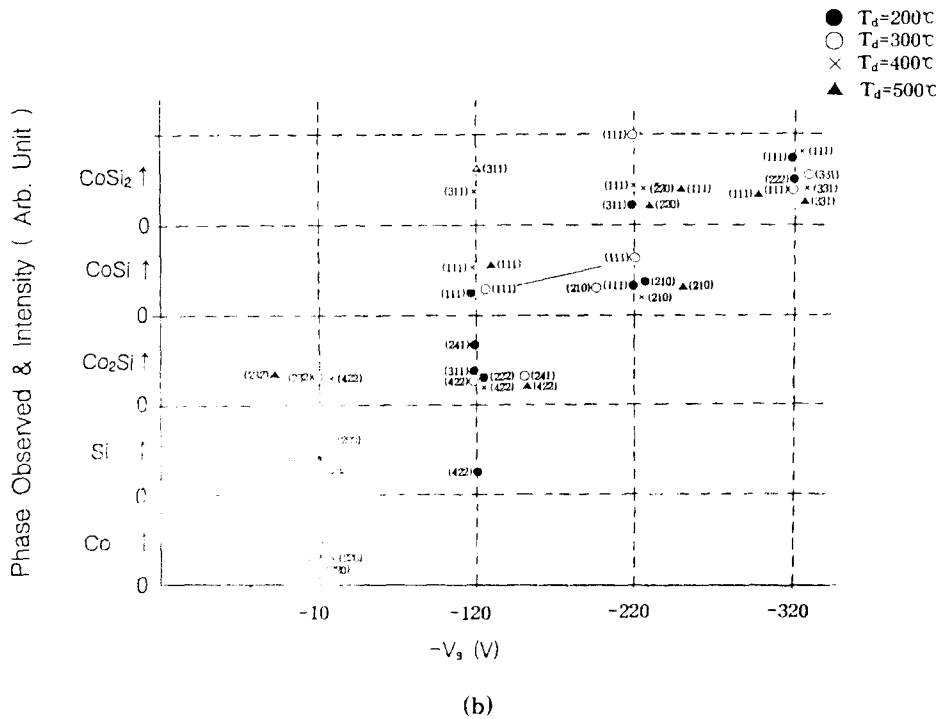
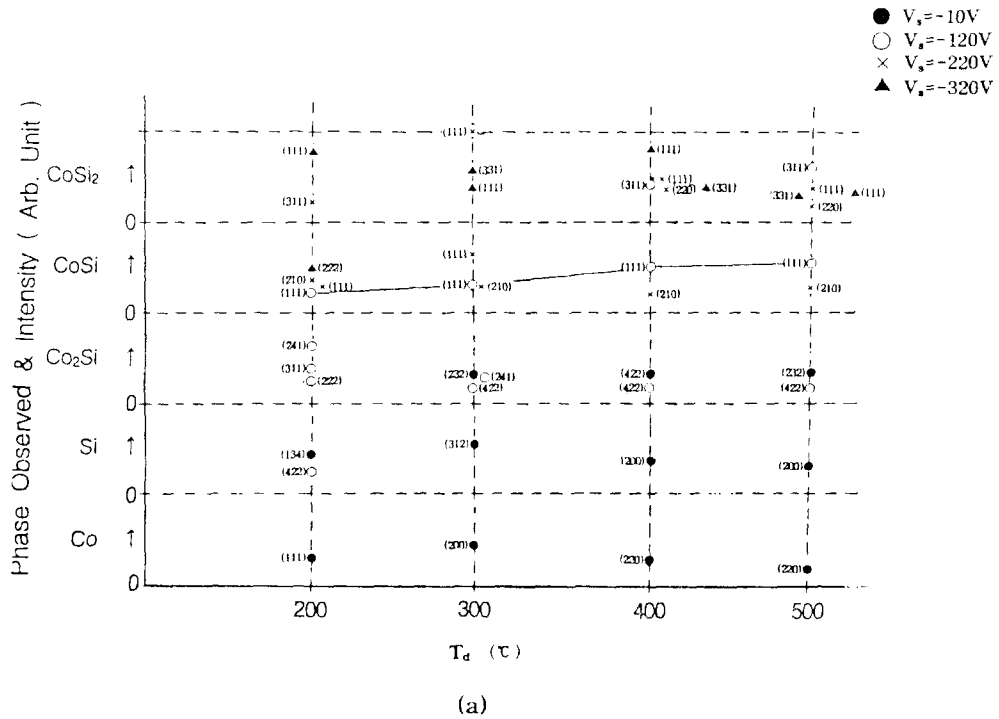


Fig. 8. Schematic illustration of XRD patterns showing the effect of (a)  $T_d$  and (b)  $-V_b$  on phase sequence and  $CoSi(111)$  preferred orientation.

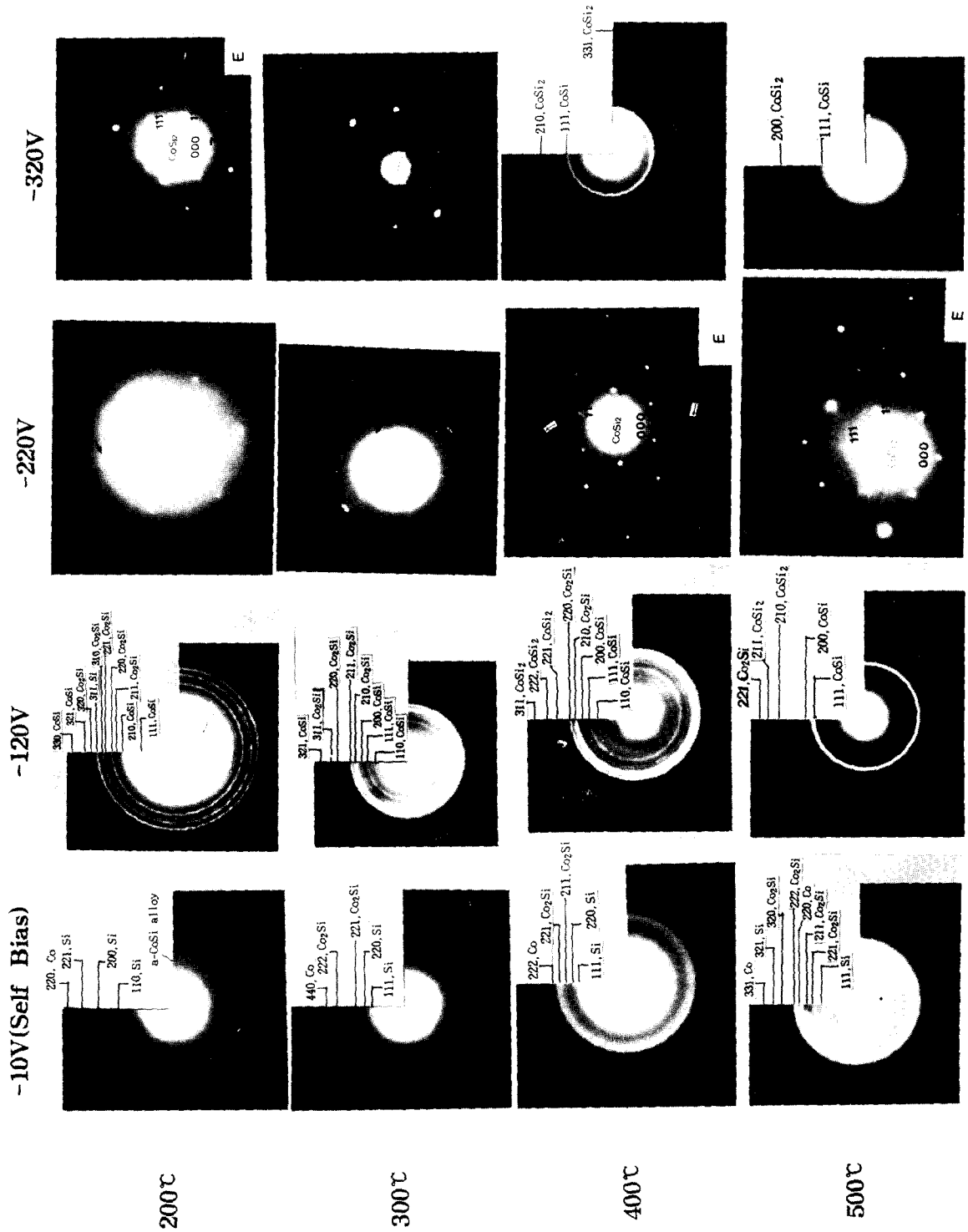


Fig. 9. Electron diffraction patterns showing variation in crystallinity as a function of  $T_a$  and  $-V_b$ .



수의 상이 공존하면서 상전이가 진행되었다. 따라서 정성적이지만 V<sub>s</sub>의 상전이에 대한 영향이 T<sub>d</sub>의 영향보다 더 현저하다고 말할 수 있으며, 이는 V<sub>s</sub>인가에 따른 이온과 증착원자의 상호작용에 의해 충돌연쇄혼합, 표면청정, 핵생성위치의 증가의 효과가 발생하여 한상에서 다른 상으로의 전이시 요구되는 활성화 에너지장벽이 쉽게 극복되기 때문이다. 또한 CoSi(111) 우선방위 형성의 T<sub>d</sub>, V<sub>s</sub>에 따른 변화를 Fig. 8에 제시된 CoSi(111)의 회절강도 변화, Fig. 9 제시된 CoSi(111) 전자회절강도의 변화로부터 관찰될 수 있다. 우선방위 역시 V<sub>s</sub>에 더 큰 영향을 받았으며, 이는 우선방위 형성기구의 비교를 통해 설명될 수 있다. 즉 T<sub>d</sub>의 변화시 증착원자는 주어진 증착온도에 상응하는 이동도를 갖고 열역학적으로 안정한 결정격자 위치로 이동하여 우선방위가 형성되는데 반하여, V<sub>s</sub>의 변화시 이온과 증착원자의 충돌로 인하여 최초밀면에서 발생한 plastic flow에 의해 우선방위가 형성되기 때문이다. 일반적으로 증착시에 이온충돌을 받게 되면 증착된 박막은 압축응력에 놓이게 되며, 압축응력이 증착소재의 항복점보다 크게 되면 박막에 작용된 압축응력을 감소시키기 위해 최초밀면에서 plastic flow가 발생하여 우선방위가 형성된다.<sup>19)</sup>

T<sub>d</sub>와 V<sub>s</sub>에 따른 결정성변화를 나타내는 TEM분석의 결과를 Fig.9에 나타내었다. 일정 V<sub>s</sub>에서 T<sub>d</sub>를 증가시켰을 경우를 관찰해보면, -10V에서는 결정화가 진행됨에 따라 전자회절상은 퍼진 환무늬에 예리한 환무늬로 변화하며, -120V에서는 결정입이 성장함에 따라 전자회절환의 수가 감소하였다. -220V에서는 퍼진 환과 점이 혼재된 전자회절무늬가 단결정으로부터의 전자회절 특성인 점무늬로 변화되었으며, 400℃에서 관찰된 extra spot(→로 표시)은 결정화의 증가에 따라 500℃에서 관찰되지 않았다. -320V에서는 증착원자의 과도한 이동도로 인해 결정성이 저하하므로 점무늬가 퍼진 환무늬로 변화되었다. 한편 200℃, 300℃에서 V<sub>s</sub>의 증가시 결정성이 급격히 변화함에 따라 퍼진 환무늬가 예리한 환무늬로 거쳐 점무늬를 변화되었고, 400℃, 500℃에서 V<sub>s</sub>의 증가시 퍼진 환무늬가 점무늬로 변화된 후 T<sub>d</sub>변화의 경우와 동일하게 과도한

이동도로 인해 결정성이 저하하므로 퍼진 환무늬로 변화되었다. 전자회절무늬는 T<sub>d</sub>의 변화보다 V<sub>s</sub>의 변화시 더 현저하게 변화되었고, 이로부터 결정성 역시 V<sub>s</sub>에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

CoSi<sub>2</sub>단결정 회절무늬가 관찰된 조건(E로 표시)이 각각 (200℃ -320V), (400℃ -220V), (500℃ -220V)이므로 CoSi<sub>2</sub>층의 정합 성장에 요구되는 최소온도를 200℃로 결정하였으며, 기존에 보고된 MBE에 의한 CaSi<sub>2</sub>층의 정합성장 온도는 500℃~650℃이다.<sup>20,21)</sup> 이와 같이 기존에 보고된 증착온도에 비해 낮은 증착온도에서 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장이 가능한 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다.

증착박막의 결정화는 두 확산공정의 지배를 받는다. 첫째는 기관에서의 응축시에 발생하는 증착원자의 표면확산이고, 둘째는 증착층간의 체확산(bulk diffusion)으로 두 확산공정은 박막의 결정화시 증착원자의 부분적 재배열에 크게 영향을 미친다.<sup>22)</sup> 두 확산공정은 증착원자의 열적여기 과정으로 기관온도에 지수함수적 비례관계를 갖는다. 이러한 관점에서 MBE의 550-650℃ 조건에 비해 200℃ 조건에서는 증착원자의 표면확산도 및 체확산도가 매우 적을 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 정합성장이 가능한 이유는 (3)식<sup>23)</sup>에서 보는바와 같이 증착원자의 표면확산 및 체확산에 요구되는 활성화에너지장벽이 이온충돌에 의해 저온에서도 극복되어 증착원자들의 정합적 재배열이 가능하기 때문이다.

$$T_c = \frac{Q_d}{K_B \ln(A/R)} \dots \dots \dots (3)$$

T<sub>c</sub> : 정합성장온도    K<sub>B</sub> : Boltzman상수  
 Q<sub>d</sub> : 확산활성화 에너지 R : 증착속도  
 A : 상수

S. Wang 등<sup>24)</sup>은 (3)식을 이용하여 reactive sputtering 증착에 의한 초전도 YBCO층의 정합성장시 정합성장온도의 저하를 설명하였다.

이러한 정성적 해석을 보충하기 위해 200℃에서 V<sub>s</sub>증가에 따른 결정성변화를 P. Ziemann이 제안한 모델<sup>25)</sup>을 이용하여 E<sub>av</sub>, α(V<sub>s</sub>)를 실험적으로 계산함으로써 정량적으로 관찰하였다.

E<sub>av</sub>은 (4)식과 같이 정의된다.

$$E_{av} = e \cdot V_s \cdot J_A \dots \dots \dots (4)$$

$$J_{Ar} = \frac{1}{\alpha(V_c)t} \cdot \frac{I_B}{I_C} \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{R}{\alpha(V_c)I_C} = \frac{\lambda t}{\rho e A_s} \cdot \frac{\alpha(V_s)}{\rho e A_s} \cdot \frac{I_B}{\alpha(V_c)I_C} \dots\dots\dots(6)$$

- $E_{Ar}$  : 충돌 Ar이온이 박막에 전달한 에너지/도달된 Co, Si원자의 수(eV/atoms)
- $e$  : 전자전하(C)
- $V_s$  : 기관bias전압(V)
- $J_{Ar}$  : 박막에 충돌된 Ar이온의 수/도달된 Co, Si원자의 수
- $\alpha(V_c)$  : 타겟전압에 따른 스퍼터수율(원자수/eV)
- $t$  : 물질전달합수
- $I_B$  : bias전류( $\mu$ A)
- $I_C$  : 타겟전류( $\mu$ A)
- $R$  : 증착속도( $\text{\AA}/\text{sec}$ )
- $\lambda$  : Co, Si원자의 sticking계수
- $\rho$  : Co, Si의 원자수 밀도(원자수/cm<sup>3</sup>)
- $A_s$  : 기관면적(cm<sup>2</sup>)
- $\alpha(V_s)$  : 기관bias전압에 따른 resputter수율(원자수/eV)

물론  $E_{Ar}$ 은 플라즈마sheath내에서 Ar이온의 비탄성충돌에 의해 변화될 수 있으며, J. W. Coburn<sup>26)</sup>은 13.56MHz R.F방전에 의한 Ar 플라즈마를 이용하여  $E_{Ar}$ 의 변화를 고찰하여  $\pm 10V$ 의 변화를 구하였다. 그러나 플라즈마 sheath두께(보통  $10^{-3} - 10^{-1}mm$ )<sup>27)</sup>와 본 연구의 조업압력하에서 Ar원자의 평균자유행로(5mm이상)<sup>28)</sup>를 고려해볼때, 플라즈마sheath내에서 비탄성 충돌이 매우 적으므로  $E_{Ar}$ 의 변화는 적을 것으로 예상된다.  $\alpha(V_c)$ 는 기존의 자료<sup>29)</sup>로부터 구하였고,  $I_B$ 와  $I_C$ 는 Langmuir탐침을 이용하여 측정하였다. (7)식<sup>30)</sup>과 같이 정의되는  $\lambda$ 를 실험적으로 계산한 후 (6)식을 이용한  $R/\alpha(V_c)I_C$  vs  $I_B/\alpha(V_c)I_C$  도표의 y절편으로부터  $t$ 를 구하였다.

$$\lambda = \frac{dM/dt}{M} \dots\dots\dots(7)$$

$$M = 3.51 \times 10^{22} (MT)^{-1/2} P \dots\dots\dots(8)$$

- $dM/dt$  : instantaneous mass deposit
- $M$  : 증착원자의 충돌율( $gcm^{-2}s^{-1}$ )
- $M$  : 분자량( $g/mol$ )

또한  $J_a$ 는 (9), (10)식과 같이 정의되므로  $J_a$

vs  $J_{Ar}$  plot의 기울기로부터  $\alpha(V_s)$ 를 구하였으며, 실험적으로 계산된  $\lambda$ 는  $J_a$  vs.  $J_{Ar}$  plot의 절편으로부터 구한  $\lambda$ 와 잘 일치하였다.<sup>12)</sup>

$$J_a = \lambda - \alpha(V_s)J_{Ar} \dots\dots\dots(9)$$

$$J_a = \frac{\rho e A_s}{\alpha(V_c)t} \cdot \frac{R}{I_C} \dots\dots\dots(10)$$

$J_a$  : 증착원자수/도달원자수

Fig. 10에  $V_s$ 에 따른  $E_{Ar}$ ,  $\alpha(V_s)$ 를 나타내었다.  $V_s$ 의 증가에 따라 이온에너지가 증가하므로  $E_{Ar}$ 은 증가하며, 증착원자의 이동도가 증가하여 shadowing효과<sup>32)</sup>가 감소하므로  $\alpha(V_s)$ 는 감소하게 된다. 따라서 TEM분석결과에서 제시된 바와 같이 박막의 결정성은  $V_s$ 증가에 따라 현저히 향상되었으며, 단결정  $CoSi_2$ 의

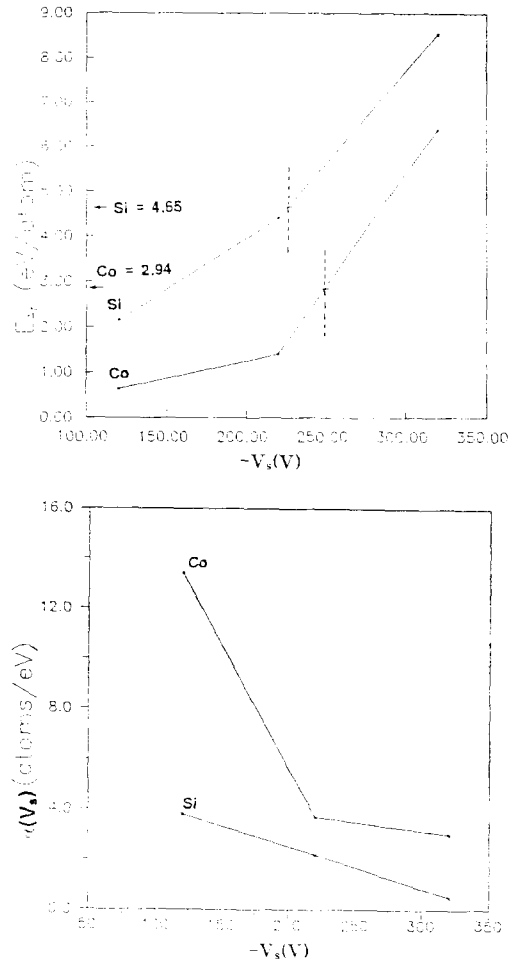


Fig. 10. Dependence of  $E_{Ar}$  and  $\alpha(V_s)$  on  $V_s$  at 200 °C explaining the low temperature epitaxial growth of  $CoSi_2$  layer.

회절상이 관찰된 320V에서 Co와 Si의 E<sub>v</sub>는 각각 6.40eV/atom, 8.53eV/atom이다. Co와 Si의 결정질고체에서의 자기확산에 요구되는 활성화에너지는 각각 2.94eV, 4.65eV이다.<sup>33)</sup> 그러나 결정질고체 내에서의 자기확산과는 달리 증착에 의한 결정화의 경우 무질서하게 기관에 도달된 증착원자들이 표면확산 및 체확산에 의해 가장 안정한 상태의 결정적자위치로

이동함에 의해 결정화가 이루어지므로 비정질 내에서의 자기확산이 고려되어야 한다. 비정질 내에서의 자기확산도는 결정질내에서보다 크며, Gupta 등<sup>34)</sup>은 비정질내에서의 자기확산 활성화에너지는 결정질내에서의 자기확산 활성화에너지보다 10% 적다고 보고하였다. 이를 고려하면 증착 Co, Si의 자기확산 활성화에너지는 각각 2.65eV, 4.12eV이다. 따라서 -320V

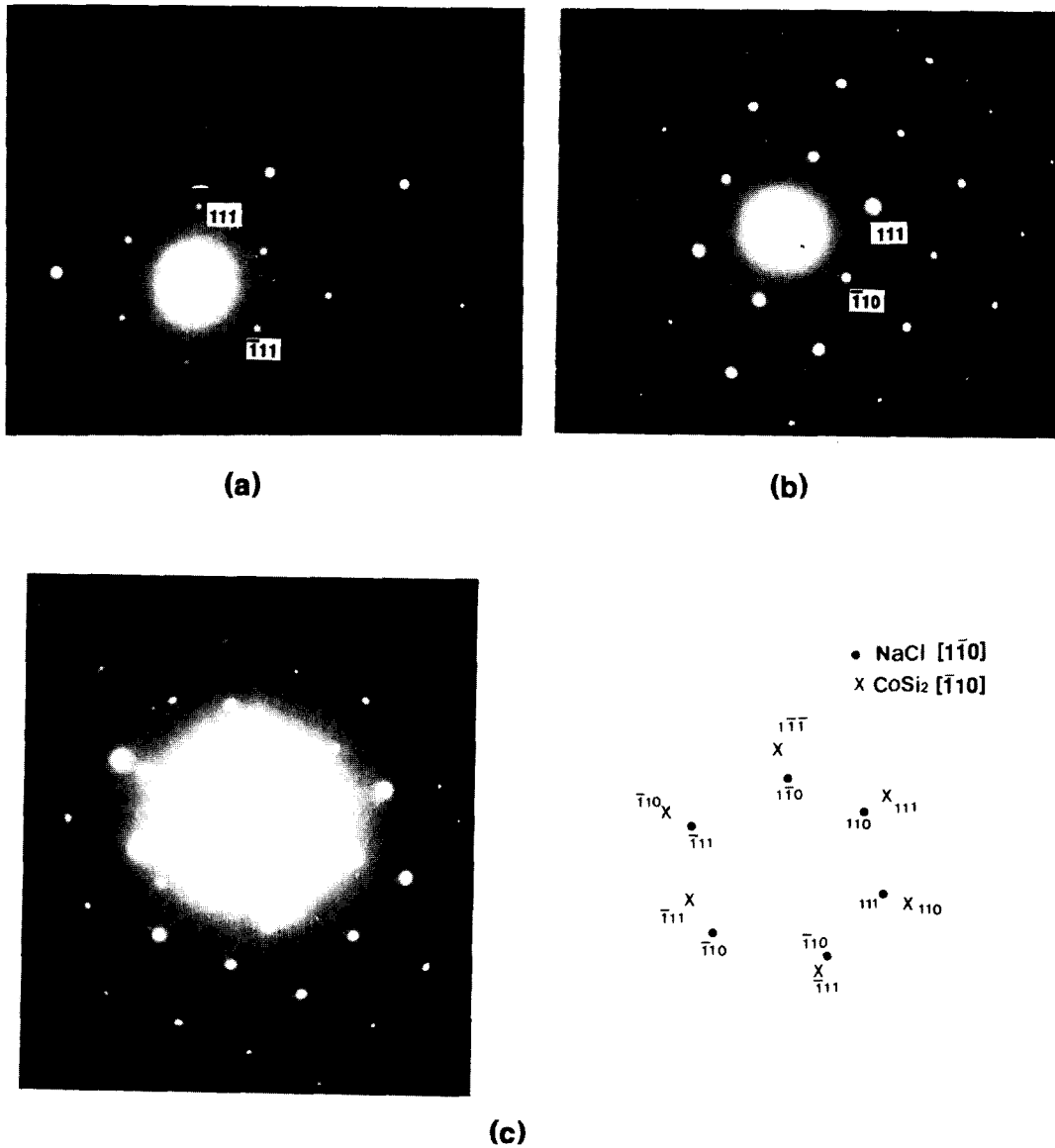


Fig. 11. Electron diffraction patterns showing epitaxial relation between CoSi<sub>2</sub> deposited at 200°C -320V and NaCl layer.

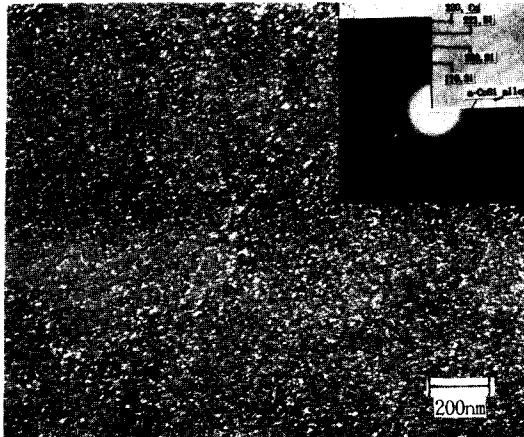
(a), (b) E. D. P. from CoSi<sub>2</sub> and NaCl layer respectively  
 (c) mixed E. D. P. from CoSi<sub>2</sub> and NaCl layer

에서  $E_A$ 은 증착Co, Si원자의 자기확산 활성화에너지보다 크므로 증착원자의 재배열을 가능하게 하는데 충분하며, 증착원자재배열 파괴의 척도라 할 수 있는  $\alpha(V)$ 도  $-320V$ 에서 최소값을 나타내므로  $-320V$ 에서 저온정합성장이 가능한 것으로 판단된다.

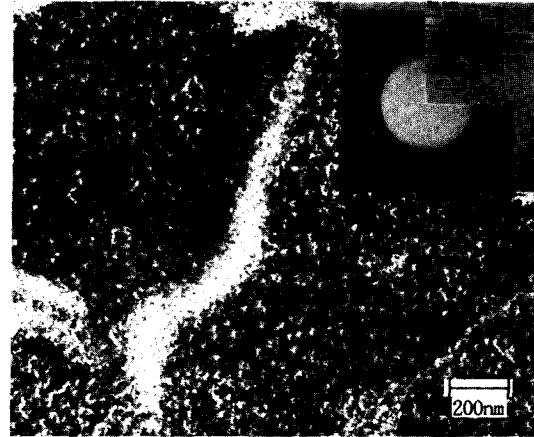
한편 정합성장이 가능하기 위해서는 증착원자의 정합적 재배열을 방해하는 O, C등의 불순물이 증착분위기 내에 적어야 하므로  $10^{-7}Torr$  이상의 초고진공조건이 요구된다. 그러나 본 연구의 경우 초고진공조건보다 다소 저하된 진공조건에서도  $CoSi_2$ 층의 정합성장이 가능한 이유는 표면흡착불순물의 우선적 resputtering에 의한

성장박막표면의 in-situ cleaning 효과 때문이다. 즉 일정에너지의 Ar이온 충돌시 성장박막표면에 물리흡착된 불순물원자간의 결합에너지가 화학흡착된 Co, Si원자간의 결합에너지보다 적으므로 불순물원자의 우선적 resputtering이 발생하여 성장박막 표면으로부터 정합성장을 방해하는 불순물이 제거된다.<sup>33, 36) J.M.Gibson 등<sup>37)</sup>은  $CoSi_2$ 의 정합성장시  $10^{-7}Torr$ 의 진공도에서 단결정  $CoSi_2$ 층이 성장되고,  $10^{-9}Torr$ 의 진공도에서 단결정 $CoSi_2$ 층이 성장된 것을 관찰하므로 정합성장에 대한 불순물의 영향을 보고한 바 있다.</sup>

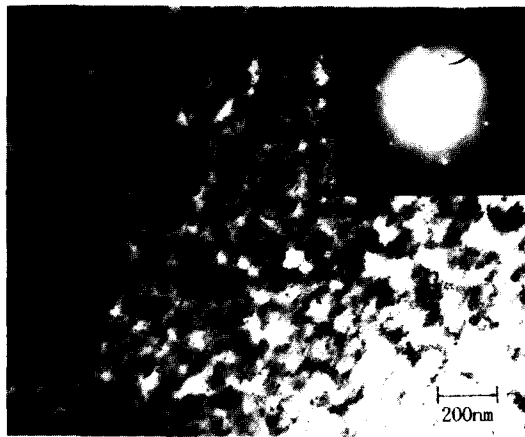
$200^{\circ}C$ ,  $-320V$ 에서 성장된  $CoSi_2$ 단결정층



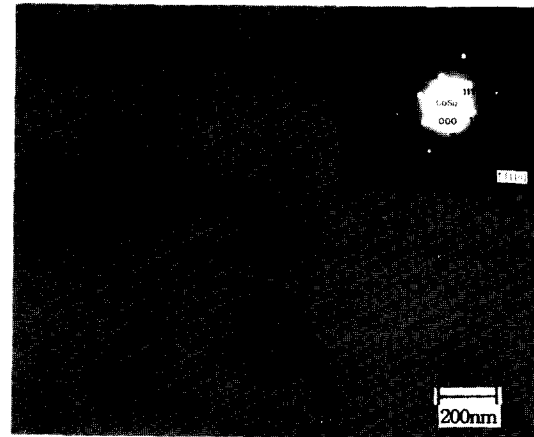
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 12. Plane view bright field image showing ion bombardment induced grain growth at  $200^{\circ}C$   
(a)  $-10V$  (b)  $-120V$  (c)  $-220V$  (d)  $-320$

과 NaCl 단결정 기관간의 정합관계를 나타내는 TEM 분석결과를 Fig. 11에 제시하였다. Fig. 11 (a), (b)는 CoSi<sub>2</sub>층과 NaCl층의 복합회절상(c)로부터 CoSi<sub>2</sub>와 NaCl만의 회절상을 분리해내기 위한 전자회절상이다. (c)의 회절상에는 NaCl층의 회절상( $|\bar{1}\bar{1}0|$  zone axis,  $\bullet$ 로 표기)과 NaCl층과 정합관계를 갖는 CoSi<sub>2</sub>층( $|\bar{1}\bar{1}0|$  zone axis,  $\times$ 로 표기)의 회절상이 나타나 있으며, CoSi<sub>2</sub>층으로부터의 회절점과 NaCl층으로부터의 회절점이 인접하게 위치하는 것은 double diffraction에 기인된 것이다.<sup>36)</sup> (c)의 회절상을 분석한 결과 CoSi<sub>2</sub>층과 NaCl기관과의 정합관계는 CoSi<sub>2</sub> $[\bar{1}\bar{1}0//NaCl[\bar{1}\bar{1}1]$ , CoSi<sub>2</sub> $(\bar{1}\bar{1}0)//NaCl(\bar{1}\bar{1}0)$ 였다. 한편 200°C에서 V<sub>b</sub>를 증가시킨 경우 이온충돌에 의한 결정입성장이 관찰되었으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. -10V에서는 결정입 크기가 매우 미세하며, 그 결과 diffused ring pattern이 관찰되었다. V<sub>b</sub>가 -120V에서 -220V로 변화됨에 따라 결정입 크기는 약 50nm에서 100nm로 증가하였으며, 전자회절상은 예리한 환부대에서 환과 점이 혼재된 무리로 변화되었다. -320V에서는 단결정박막이 성장됨에 따라 결정입이 관찰되지 않았으며, 단결정으로부터의 전자회절시 나타나는 전형적인 점무리가 관찰되었다. 이온충돌에 의한 결정입성장은 이온충돌파괴(ion bombardment dissociation)모델에 의해 설명될 수 있다. Cluster형성시 이온충돌에 의해 cluster구성원자가 cluster로부터 분리되는 것을 이온충돌파괴라 하며, 분리된 원자들의 인접 cluster로의 이동도를 결정입성장 및 성장방식 변화의 주요인자로 고려한 것이 이온충돌파괴 모델이다. Muller<sup>37)</sup>는 분리원자들의 이동도가 이온충돌로 인한 것이기 때문에 충돌이동도로 정의하고, 물리적으로 증착원자와 기관표면간의 상호작용이 발생한 첫번째 위치와 최종적으로 흡착된 위치간의 거리로 해석함으로써 박막의 여러 성질변화를 예측하였다. 또한 C. H. Choi 등<sup>38)</sup>은 triode ion assisted deposition (TRIAD)에 의해 Si(100)상에서 InAs층의 정합성장시 정합성장방식이 3각원자 성장방식에서 2차원적 성장방식으로 변화되는 원인을 이온충돌에 의한 cluster로부터의 원자분리 및 원자이동으로 보고한바 있다.

Langmur-Frenkel이론에 의한 cluster반경

에 따른 자유에너지변화<sup>39)</sup>를 Fig. 13에 제시하였다. 평균 cluster반경이 임계 cluster반경 r\*에 근접한다고 가정해 보자. 이온충돌에 의해 cluster로부터 단일원자라도 분리된다면 cluster반경은 r\*보다 작게 되며, 열역학적으로 cluster로부터 원자들이 분리되는 것이 안정하게 된다. Cluster로부터 분리된 원자들은 r\*에 근접한 cluster반경을 갖는 인접cluster로 이동하게 되며, 인접cluster로 단일원자라도 이동해 가면 원자의 유입을 받은 인접cluster의 크기는 r\*보다 커지게 되어 cluster는 자유 에너지를 낮추기 위해 성장하게 된다. 낮은 증착온도에서 이온보조증착이 수행되는 경우 이온충돌에 의해 분리된 원자들의 인접 cluster로의 이동도가 결정입성장시 주요인자로 작용하며, 이동도는 V<sub>b</sub>에 비례하므로 V<sub>b</sub>의 증가에 따라 결정입은 성장하게 된다.

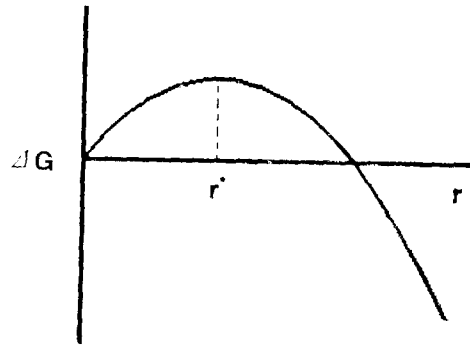


Fig. 13. Free energy change as a function of cluster radius.

### 5. 결 론

MBCD에 의해 기존의 MBE에 의한 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장시 보고된 정합성장온도(550°C ~ 650°C)에 비해 훨씬 낮은 200°C에서 정합 CoSi<sub>2</sub>층을 성장시켰으며, 정합관계는 CoSi<sub>2</sub> $[\bar{1}\bar{1}0//NaCl[\bar{1}\bar{1}1]$ , CoSi<sub>2</sub> $(\bar{1}\bar{1}0)//NaCl(\bar{1}\bar{1}0)$ 였다. 상전이는 Co<sub>2</sub>Si→CoSi→CoSi<sub>2</sub>로서 유효생성 열법칙에 의해 예측된 상전이의 일치하였으며, 이온충돌에 의한 충돌인쇄혼합, in-situ cleaning, 핵생성척의 증가에 의해 상전이, 우선방위, 결정성등이 현저히 변화하였다. 200°C에서 V<sub>b</sub>의 증가에 따라 이온충돌에 의한 결정입성장이 관찰되었으며, 이를 이온충돌파괴

모델을 이용하여 해석하였다. 또한 Langmuir 탐침을 이용하여 200°C에서의  $V_s$  증가에 따른 결정성변화를 정량적으로 관찰한 결과, -320V에서  $E_{Ar}$ 이 증착 Co, Si 원자의 자기화산 활성화에너지보다 크며, 증착원자의 정합적재 배열의 파괴적도라 할 수 있는  $\alpha(V_s)$ 도 최소값을 나타냄에 따라  $CoSi_2$ 층의 저온정합성장이 가능함을 인지하였다. MIC, self bias 효과에 의해 200°C에서 결정질 Si이 성장하였고, 0.33Co이하의 조성에서 Si격자에 침입된 Co원자에 의해 비정질Si의 결합과괴에 요구되는 활성화에너지가 감소하므로 결정화온도가 감소하였으며, 0.33Co이상의 조성에서 침입된 Co원자와 Si원자의 상호작용으로 인해 비정질Si의 결합과괴에 요구되는 활성화에너지가 증가하여 결정화온도는 증가하였다.

### 참 고 문 헌

1. S. P. Muraka, J. Vac. Sci. Technol., 17, 775 (1980)
2. S.S. Lau, J. Appl. Phys., 49, 4005 (1978)
3. J. C. Hensel, Appl. Phys. Lett., 48 (2) 15, 151 (1985)
4. S. P. Muraka *Silicides for VLSI Applications*, pp. 164-176, Academic Press, INC., New York, (1983).
5. J. E. Greene, C. E. Wickersham, J. Appl. Phys., 47 (6), 2289 (1976).
6. Karl Heinz Muller, J. Appl. Phys., 59 (8) 15, 2803 (1986).
7. Karl Heinz Muller, J. Vac. Sci. Technol., A4 (2), 184 (1986).
8. J. E. Greene, S. A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol., 21 (2), 285 (1982).
9. James H. Comfort, J. Appl. Phys., 62 (8) 15, 3388 (1987).
10. S. F. Gong, H. T. G. Hentzell, J. Appl. Phys., 68 (9) 1, 4542 (1990).
11. Brain Chapman, *Glow Discharge Processes*, Ch. 3, John Wiley and Sons, INC., New York, (1980)
12. S. W. Park, H. K. Baik, A Study on the Growth of Epitaxial  $CoSi_2$  Layer by Multitarget Bias Cosputter Deposition, The Korean Institute of Metals and Materials, Spring Meeting, Ulsan Univ., Korea, 1993.
13. G. K. Wehner, J. Appl. Phys., 64 (12) 15, 6754 (1988).
14. K. C. Cadien, B. C. Muddle, and J. E. Greene, J. Appl. Phys., 55 (12) 15, 4177 (1984).
15. R. Pretorius, A. M. Vredenberg, and F. W. Saris, J. Appl. Phys., 70, 3636 (1991).
16. A. M. Brown, M. F. Ashby, Acta Metall., 24, 1088 (1980).
17. K. Markert, P. Dolle, J. W. Niemantsverdriet, and K. Wandelt, J. Vac. Sci. Technol., A6 (3), 1752 (1988).
18. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., Vol. 2, pp. 1238, Alloy Phase Diagram International Commission, (1986).
19. B. Window, F. Sharples, and N. Savvides, J. Vac. Sci. Technol., A6 (4), 2333 (1988).
20. J. C. Bean, J. M. Poate, Appl. Phys. Lett., 37 (7) 1,643 (1980)
21. R. T. Tung, J. C. Bean, Appl. Phys. Lett., 40 (8) 15, 684 (1982).
22. E. Klokholm, B. S. Berry, J. Electrochem. Soc., 115, 823 (1968).
23. Ludmila Eckertova, *Physics of Thin films*, 2nd ed., Ch. 4, Plenum Press, New York, (1986).
24. Shozheng Wang, Guangcheng Xing, *Thin Films and Beam Solid Interactions* edited by Huang, pp.21, Elsevier Science Publishers B. V., (1991).
25. P. Ziemann, E. Kay, J. Vac. Sci. Technol., 21 (3) 828 (1982).
26. J. W. Coubrn, E. Kay, J. Appl. Phys., 43, 4965 (1972).
27. Orland Auciello, Daniel L. Flamm, *Plasma Diagnostics*, Vol.2, pp.164, Academic Press, INC., San Diego, (1989).
28. Brain Chapman, *Glow Discharge Processes*, pp.352, John Wiley and Sons, INC., New York, (1980).
29. Brain Chapman, *Glow Discharge Processes*, pp.379-380, John Wiley and Sons, INC., New York (1980).
30. Leon I. Maissel, Reinhard Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, pp.8-15, McGraw

- Hill INC., New York, (1970).
31. B. Lewis, J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, pp.2, Academic Press, INC., London, (1978).
  32. Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, pp.225, Academic Express, INC., New York, (1992).
  33. S. P. Muraka, *Silicides for VLSI Applications*, pp.90-91, Academic Press, INC., New York, (1983).
  34. D. Gupta, K. N. Tu, and K. W. Asai, *Phy. Rev. Lett.*, 12, 35 (1975).
  35. J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 349 (1982).
  36. H. F. Winters, P. Sigmund, *J. appl. Phy.*, 45, 4760 (1974).
  37. J. M. Gibson, J. C. Bean, *Thin Films and Interfaces*, edited by P. S. Ho and K. N. Tu, *MRS Vol. 10*, pp.101, North-Holland, New York, (1982).
  38. J. W. Edington, *Electron Diffraction in the Electron Microscope, Monograph Two*, pp.58-61, Macmillan, London, (1975).
  39. Karl Heinz Muller, *Surf. Sci. Lett.*, L375, 184 (1987).
  40. C. H. Choi, L. Hultman, and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8 (3), 1587 (1989)