

## Ti/Si의 조성비율이 다른 타겟을 이용한 sputtered Ti-Si-N 박막의 증착특성 연구

박상기 · 강봉주 · 양희정 · 이원희 · 이은구\* · 김희재\*\* · 이재갑

국민대학교 금속재료공학부  
\*조선대학교 금속재료공학부  
\*\*군사과학기술대학원 재료과학과

### Deposition Characteristics of Ti-Si-N Films Deposited by Radio Frequency Reactive Sputtering of Various Ratio of Ti/Si Targets in an N<sub>2</sub>/Ar Ambient

S.G. Park, B.J. Kang, H.J. Yang, W.H. Lee, E.G. Lee\*, H.J. Kim\*\* and J.G. Lee

School of Metallurgical and Material Engineering, Kookmin University 861-1 Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul, 136-702

\*Department of Materials Science and Engineering, Chosun University 375, Seosuk-Dong, Dong-Gu, Kwangju, 501-759

\*\*Department of Material Science, Advanced Institute of Military Science and Technology Seoul 139-799

(2000년 4월 27일 받음, 2001년 6월 19일 최종수정본 받음)

**초 록** Ti과 Si의 비가 서로 다른 종류의 타겟을 Ar/N<sub>2</sub>의 혼합기체를 사용하여 rf magnetron sputtering 방법으로 증착된 Ti-Si-N 박막의 증착특성에 대해 연구하였다. Ti-Si-N 박막의 조성과 증착률은 각 타겟 Ti/Si의 비율과 증착시의 질소기체의 유량에 따라 크게 변화하였다. 이것은 Ti과 Si의 nitriding 정도의 차이로 인한 서로 다른 sputter yield에 의한 것으로 나타났다. Si이 비교적 적게 포함된 Ti-Si-N 박막은 증착시부터 박막내 TiN의 결정화가 일어났으며, 낮은 비저항을 나타내었다. N의 함량의 증가는 박막의 밀도와 압축응력을 증가시켜 Ti-Si-N 박막의 확산방지 능력에 큰 영향을 미치는 인자로 나타났다. 본 연구에서 N<sub>2</sub>의 유량과 타겟의 Ti/Si비율을 조절함으로써 효율적인 확산방지막인 Ti-Si-N 박막의 공정조건을 확립할 수 있었다.

**Abstract** We have investigated the deposition characteristics of Ti-Si-N films obtained by rf magnetron sputtering with ratios of Ti/Si targets in an Ar/N<sub>2</sub> gas mixture. The growth rate and stoichiometry dependence of the Ti-Si-N films on the ratio of Ti/Si and N<sub>2</sub> flow rate ratio were found to be due to the different nitriding rate of Ti and Si targets. Additionally, their different sputtering yield of nitrated Ti and Si make a reason as well. Lowering Si content in the film favored the formation of crystalline TiN, leading to the low resistivity. Increasing N content led to the Ti-Si-N films having a higher density and compressive stress, suggesting that the N content in the film is one of the most important factors determining the diffusion barrier characteristics. In the current work, the optimum process conditions for the formation of efficient diffusion barrier of Ti-Si-N film has successfully obtained by manipulating the Ti/Si ratio of target and N<sub>2</sub> flow rate ratio.

**Key words** : Ti-S-N, sputter, diffusion barrier

## 1. 서 론

소자의 집적화가 가속화됨에 따라 현재 배선재료로 널리 사용되는 Al보다 낮은 비저항값을 가지면서 electromigration에 대한 높은 저항을 나타내는 Cu 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 현재 Cu 배선 공정을 확보하기 위하여 Cu 확산을 억제 할 수 있는 우수한 확산억제막의 개발이 활발하게 이루어지고 있다.<sup>1~3)</sup>

지금까지 연구된 바에 의하면 (Ti,W,Mo,Ta)-Si-N의 삼원계 화합물이 가장 효율적인 확산억제막인 것으로 알려져 있다.<sup>4~7)</sup> 이 중에서 Ti-Si-N 화합물은 현재 널리 쓰이고 있는 TiN 확산방지막의 연장선상에서 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 기존의 Cu 배선공정과도 가장 적합한 재료로 인식되고 있다. 이와 같은 삼원계 화합물의 확산억제

능력과 비저항의 변화는 조성에 큰 영향을 받고 있으며, 다양한 조성 변화는 삼원계 화합물 연구에 필수적으로 인식되고 있다. 본 연구에서는 스퍼터 방법을 이용하여 Ti-Si-N 화합물을 증착하였고, 다양한 조성변화를 이루기 위하여 두 가지 종류의 타겟(Ti,TiSi<sub>2</sub>) 위에 Si 또는 Ti 조각을 올려 놓고 스퍼터를 실시하여 N<sub>2</sub>/Ar 유량비의 변화가 조성, 증착률에 미치는 영향을 조사하였고, 이에 대한 반응기구를 제시하였다. 또한 조성의 변화에 따라 변하는 비저항, 밀도, 응력들도 본 논문에서 함께 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 기판은 P-type (100) Si wafer로 증착전에 HF:탈이온 수(1:10) 수용액에 native oxide를 제거하기 위하여 10초간 담가 두었으며 유기물 제거를 위해

아세톤으로 세척 후 질소 기체로 기판을 말린 후에 박막을 증착하였다.

Ti-Si-N박막의 증착은 4가지 다른 타겟(a: 2"-TiSi<sub>2</sub> 타겟, b: 2"-Ti 타겟위에 Si chip(2cm×2cm, c: 2"-TiSi<sub>2</sub> 타겟위에 Ti chip(2cm×2cm), d: 2"-Ti타겟위에 Si chip(1cm×1cm))을 이용하여 타겟의 Ti/Si비에 변화를 주어 Ti/Si의 비가 다른 4가지 종류의 target을 사용하였다. 또한 혼합기체의 N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>)의 비를 변화시켜 증착된 Ti-Si-N박막의 N의 함량을 조절하였다. 이때, 챔버 내의 초기 진공도는 2×10<sup>-6</sup> torr 이하로 유지하였으며, 증착시의 압력은 4 mtorr로 고정하였다. 증착과위는 RF 180W, 타겟과 시편거리는 4cm이다.

이 시편들에 대해 4 point probe를 사용하여 열처리후의 Ti-Si-N의 면저항을 측정하였다. 또한 3° glancing angle XRD(X-ray Diffractometer)를 사용하여 Ti-Si-N박막의 열처리에 따른 결정화도 및 생성된 상들을 분석하였으며, RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)분석을 통하여 박막의 조성과 밀도 변화를 조사하였다.<sup>7)</sup> 그리고 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하여 박막의 조성변화와 박막내의 불순물 농도를 조사하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 박막의 표면상태를 관찰하였고, surface profilometer를 사용하여 박막의 두께 및 Ti-Si-N박막에 대한 stress를 측정하였다. 또한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 박막 표면의 결합형태를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

4가지 다른 조성의 타겟(Ti/Si 비율)에 대해 혼합기체 내의 질소분압을 변화시키면서 다양한 조성의 Ti-Si-N박막을 증착시켰고, RBS로 분석된 조성을 그림 1에 나타내었다. 박막의 Ti/Si의 비는 타겟의 종류에 따라 차이를 보였으며, 증착시의 혼합기체내의 질소유량비 [N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>)]가 증가할수록 박막내의 N의 함량은 증가하였다. 또한 N의 함량이 증가됨에 따라 박막의 Si/Ti 비율이 증가되는 경향을 나타내었다.

그림 2는 각 타겟의 질소유량비에 따른 증착률을 나타낸 결과이다. 증착률은 타겟의 종류에 크게 영향을 받아, Ti 타겟(b,d)을 사용한 경우 TiSi<sub>2</sub> 타겟(a,c)에 비하여 비교적 높은 증착률을 나타내었다. N<sub>2</sub>의 유량을 증가시킨 경우 Ti이 차지하는 면적비가 큰 타겟(c,d)일수록 증착률이 크게 감소되었다. TiSi<sub>2</sub> 타겟을 사용한 경우에 낮은 증착률이 얻어진 것은 낮은 sputter yield에 기인하고, 이와 같은 낮은 스퍼터율은 TiSi<sub>2</sub> 내에서 Ti와 Si 사이의 보다 높은 결합력에 기인하는 것으로 이해된다. 또한 Ti 량이 증가할수록 증착률이 N<sub>2</sub> 유량 증가에 큰 영향을 받고 있는 것은 N<sub>2</sub>에 의하여 일어나는 Ti, Si의 nitride화가 각각의 원소들에 대하여 다른 정도로 일어나며, 이에 따라 sputter yield도 다른 값을 가질 것으로 이해된다. 그러므로 본 연구에서는 이에 대한 원인을 알아보기 위하여 Ti 타겟과 Si 타겟 각각의 질소유량변화에 따른 증착특성과 이에 대한 원인을 조

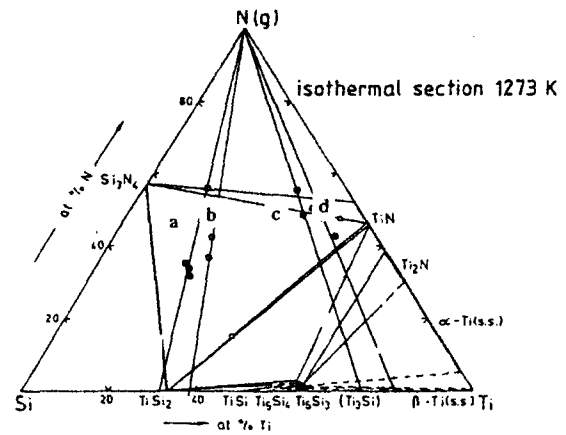


Fig. 1. Ternary phase diagram of Ti-Si-N films deposited using four different targets at various N<sub>2</sub> flow rate [N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>)] (a:TiSi<sub>2</sub>target, b:Si piece(2cm×2cm) on Ti target, c:Ti piece(2cm×2cm) on TiSi<sub>2</sub> target, d:Si piece(1cm×1cm) on Ti target.)

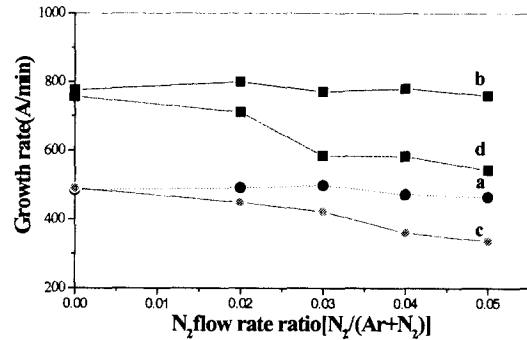


Fig. 2. Growth rate variation of Ti-Si-N films deposited using four different targets at various N<sub>2</sub> flow rate of N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>). (a: TiSi<sub>2</sub> target, b: Si piece(2cm×2cm) on Ti target, c: Ti piece(2cm×2cm) on TiSi<sub>2</sub> target, d: Si piece(1cm×1cm) on Ti target.)

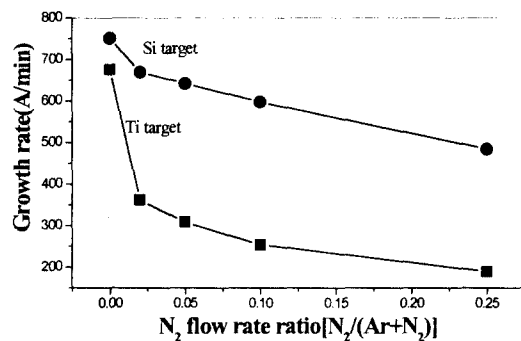


Fig. 3. Growth rate variation of TiN(■) and SiN<sub>x</sub>(●) films deposited using two different targets at various N<sub>2</sub> flow rate of N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>).

사하였다. 그림 3은 Ti 타겟과 Si 타겟의 질소분압에 따른 증착률을 나타낸 결과이다. 질소기체를 첨가하지 않고 Ar만을 이용하여 Ti와 Si를 증착시킨 경우는 비슷한 증착률을 보이고 있으나, 혼합기체내의 질소유량비가 증가함에 따라 SiN에 비해 TiN의 증착률이 급격하게 감소하고 있

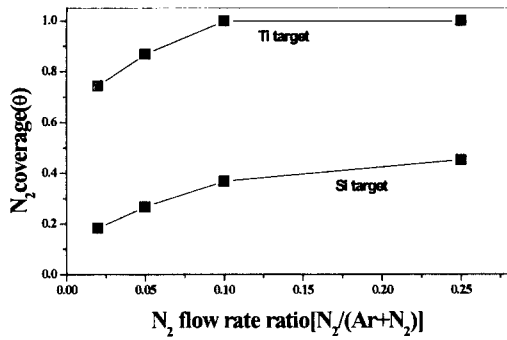


Fig. 4. N<sub>2</sub> coverage on Ti and Si target obtained at various N<sub>2</sub> flow rate of N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>).

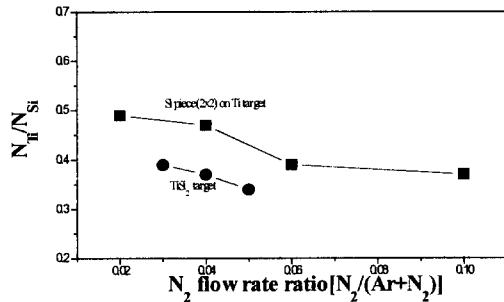


Fig. 5. The ratio of Ti and Si contents in Ti-Si-N films deposited using two different targets at various N<sub>2</sub> flow rate of N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>).

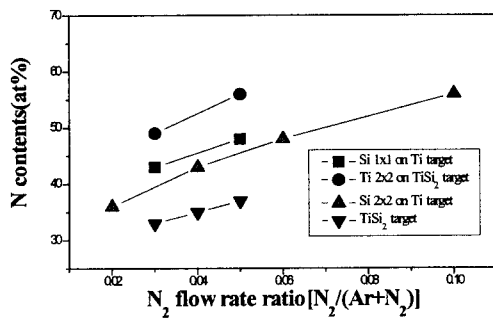


Fig. 6. Variation of N content in TiN and SiNx films deposited using four different targets at various N<sub>2</sub> flow rate of N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>).

다. 이러한 질소유량비 증가에 따른 증착물의 다른 거동은 타겟 표면의 질소 표면점유율 (coverage) 의 차이로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 N<sub>2</sub> 유량에 따라 달라지는 nitriding 정도와 각 원소들에 대한 sputter yield를 고려하여 식 (1), (2) 와 같은 증착률에 관한 식을 제시하였다.<sup>8)</sup> 즉 타겟에 주입되는 Ar<sup>+</sup> 이온유량과 하나의 Ar<sup>+</sup> 이온에 의하여 타겟으로부터 sputter 된 원자들에 대한 곱이 기관 위에서의 증착률로 고려하였다.

$$R_{TiN} = S[F_{TiN} Y_{TiN} \theta_N^{Ti} + F_{Ti} Y_{Ti} (1 - \theta_N^{Ti})] \quad (1)$$

$$R_{SiNx} = S[F_{SiNx} Y_{SiNx} \theta_N^{Si} + F_{Si} Y_{Si} (1 - \theta_N^{Si})] \quad (2)$$

여기서 R은 증착률, S는 sputter 밀도로서 타겟에 가해지는 Ar<sup>+</sup> 이온의 유량을 나타내고, Y는 각 물질의 sputter yield로서 sputter power가 300V에서 Y<sub>Ti</sub>, Y<sub>Si</sub> = 0.3, Y<sub>TiN</sub>, Y<sub>SiNx</sub> = 0.1값을 취하였다. θ는 타겟의 소기체에 의한 표면점유율 (coverage) 을, F는 하나의 원자(또는 분자)가 증착될 때 증가되는 두께를 나타내는 것으로, F<sub>TiN</sub> = 1.98 × 10<sup>-23</sup>cm<sup>3</sup>/molecule, F<sub>Ti</sub> = 1.76 × 10<sup>-23</sup>cm<sup>3</sup>/atom, F<sub>SiNx</sub> = 2.49 × 10<sup>-23</sup>cm<sup>3</sup>/molecule, F<sub>Si</sub> = 1.99 × 10<sup>-23</sup>cm<sup>3</sup>/atom의 값을 대입하여 물질에 대한 차이를 보정하였다. 각 질소유량에 대한 Ti-Si-N박막에 함유된 N의 양은 RBS를 이용하여 조사하였고, 이 결과와 식 (1), (2)를 이용하여 θ<sub>N</sub>값을 구하였다. S값은 질소가스를 쓰지 않는 순수 Ar가스상태에서 구한 값으로 S<sub>TiN</sub> = 2.133 × 10<sup>16</sup>, S<sub>SiN</sub> = 2.124 × 10<sup>16</sup>이다. 그림 4는 이렇게 하여 구한 θ<sub>N</sub>값의 질소유량비에 따른 변화를 나타낸 결과이다. Ti 타겟은 적은 양(질소유량비 0.02)의 질소유량에서도 0.7정도의 표면점유율 (θ<sub>N</sub>)을 보였으며, 질소유량비 0.10에서는 표면점유율 (θ<sub>N</sub>)이 포화상태에 도달한 것으로 나타났다. 이에 반해 Si 타겟은 혼합기체내의 질소유량비가 증가할수록 표면점유율 (θ<sub>N</sub>)은 질소유량비 0.02에서 0.2정도이며 점차적으로 질소유량비가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 Ti와 Si 타겟의 서로 다른 표면점유율 (θ<sub>N</sub>)로 인해 Ti/Si의 비율이 큰 타겟에서는 Ti-Si-N 박막 증착률이 크게 나타나며 질소유량 증가에 따른 증착률 감소는 적게 나타난 것으로 판단된다. 그림 5는 각 타겟에 대한 질소유량비에 따른 Ti-Si-N박막에 포함된 Ti/Si의 비율을 나타낸 결과이다. 위에서 살펴본 것과 같이 Ti과 Si의 nitridation의 차이로 인한 증착률 차이로 질소유량비가 증가할수록 박막에 포함되는 Ti/Si비는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 같은 질소유량에서 Ti과 Si nitridation의 차이로 타겟의 Ti/Si의 비에 따라 박막에 포함되는 N의 양도 다르게 나타났다.

그림 6은 각 타겟에 대한 질소유량비에 따른 Ti-Si-N박막의 질소함량을 RBS분석을 이용하여 나타낸 결과이다. Ti과 Si의 nitriding 정도의 차이로 인해 Ti/Si의 비율이 큰 타겟에서 증착된 박막일수록 같은 질소유량에서 N의 양이 많이 포함되었으며 질소유량이 증가할수록 박막내에 포함되는 N의 양은 증가하였다.

그림 7은 각 타겟에 대한 질소유량비에 따른 박막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. Ti이 많이 포함된 시편 (line c, d)은 비저항이 낮았으며 낮은 질소유량비에서 타겟의 nitriding이 상당히 진행되었기 때문에 질소유량이 계속 증가하여도 비저항은 크게 증가하지 않았다. 하지만 Ti/Si비가 큰 타겟에서 증착된 시편 (b)은 질소유량이 증가하면서 Si의 nitridation이 계속적으로 증가하기 때문에 비저항이 급격하게 증가하였으며 전체적으로 높은 비저항을 나타내었다. 또한 이것은 그림 8에 나타난 박막의 XRD 조사에서 알 수 있듯이 Ti가 많이 포함된 시편은 증착상태부터 TiN의 결정화가 일어나 비교적 비저항이 낮게 나타났지만 Ti에 비해 Si이 많이 증착된 시편은 TiN이 결정화가 일어나지 않아 비정질구조를 형성하고 있었다.

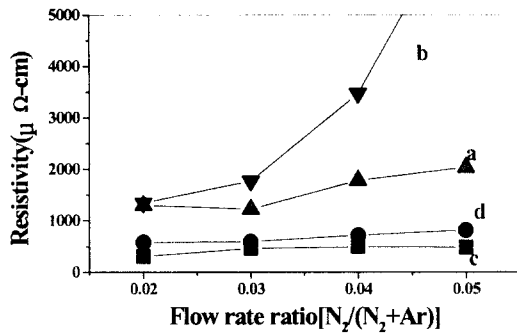


Fig. 7. Resistivity variation of Ti-Si-N films deposited using four different targets at various N<sub>2</sub> flow rate of N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>). (a: TiSi<sub>2</sub>target, b:Si piece(2cm×2cm) on Ti target, c:Ti piece(2cm×2cm) on TiSi<sub>2</sub> target, d:Si piece(1cm×1cm) on Ti target)

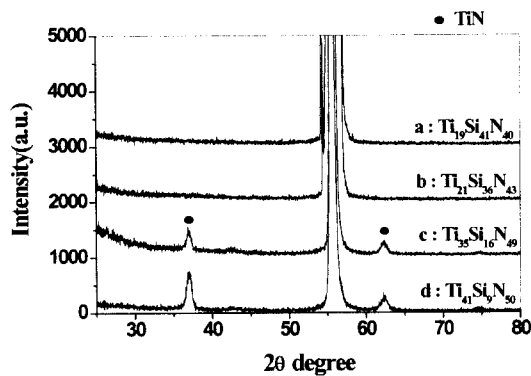


Fig. 8. XRD patterns of Ti-Si-N films deposited using four different targets at the N<sub>2</sub> flow rate ratio of 0.04.

그림 9는 Si이 과다한 Ti<sub>21</sub>Si<sub>36</sub>N<sub>43</sub> 박막과 Si이 적은 Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>의 박막내에 존재하고 있는 Ti, Si, N의 결합형태를 조사한 XPS분석 결과이다. 또한 TiN 결합에 대한 reference peak을 확보하기 위하여 sputter TiN을 함께 분석하였다. Ti 2p peak의 narrow scan으로부터 Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>이 주로 TiN으로 구성되어 있음을 알 수 있고, 이와 같은 결과는 XRD 분석에 의하여 얻어진 TiN 결정 peak과 잘 일치하고 있다. Ti<sub>21</sub>Si<sub>36</sub>N<sub>43</sub>의 경우는 Ti<sub>2p</sub> 3/2 peak intensity의 감소와 FWHM 값의 증가로 인한 peak broadening 현상이 관찰되어 적은 양의 TiN이 존재하는 것으로 판단된다. Si 2p peak의 narrow scan을 살펴보면 Ti<sub>21</sub>Si<sub>36</sub>N<sub>43</sub>은 Si이 주로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 결합되어 있고 N과 결합하지 않는 Si은 excess Si 또는 TiSi<sub>x</sub> 형태로 존재하는 것으로 판단되며, Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>의 경우는 매우 적은 양의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결합이 관찰되었다. N 1s peak의 narrow scan으로부터 Ti<sub>21</sub>Si<sub>36</sub>N<sub>43</sub>박막내의 N은 주로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결합형태를 보이며 상대적으로 매우 적은 양의 TiN이 관찰되었다. 이에 비하여 Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>박막내에서의 N은 주로 TiN 형태로 결합되어 있고 매우 적은 양의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결합형태를 유지함을 알 수 있었다. 이와 같은 분석결과로부터 각 박막내에 형성되어 있는 결합형태를 정리하면 Ti<sub>21</sub>Si<sub>36</sub>N<sub>43</sub>은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+ excess Si(또는 TiSi<sub>x</sub>)+ TiN, Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>은 TiN + 약간의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 구성되어 있음을 알 수 있

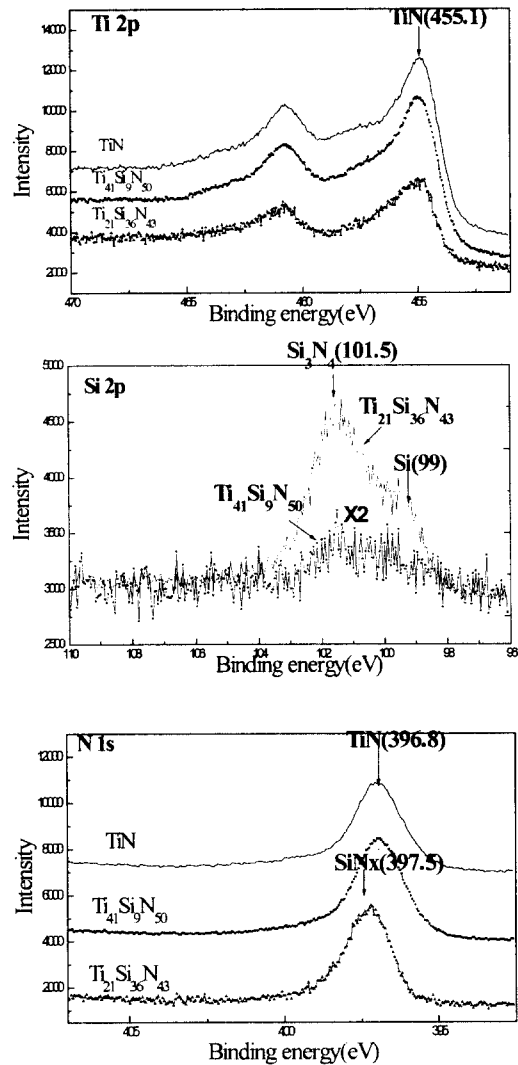


Fig. 9. XPS narrow scan spectra of (a) Ti 2p, (b) Si 2p and (c) N 1s of Ti-Si-N films.

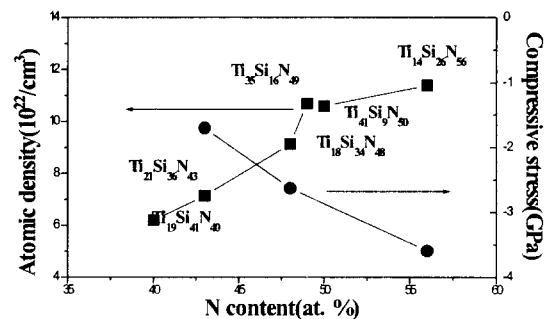


Fig. 10. The density(■) and compressive stress(●) of Ti-Si-N films as a function of N content.

다. Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>의 낮은 비저항은 결정성 TiN이 존재하는데 기인함을 알 수 있고, TiN 내부에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 어떤 형태로 존재하는가에 따라 확산억제 능력에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

그림 10은 N의 양에 따른 박막의 밀도와 응력을 조사한 결과이다. Ti-Si-N 박막에 N의 함량이 증가하면서 밀도

는 증가하였고 stress는 N의 함량이 증가하면서 박막에 압축응력이 크게 걸렸다. 이러한 경향을 박막의 확산억제 능력과 비교하여 생각해 본다면 N의 함량이 증가할수록 Ti-Si-N박막의 밀도의 증가로 인하여 Cu에 대한 확산방지 능력이 향상되고 있다고 판단된다. 그러나 과도한 N의 함량 (>55%)의 경우에는 Ti-Si-N박막에 압축응력이 크게 인가되어 확산방지 능력 저하를 초래하는 것으로 이해된다.

#### 4. 결 론

Ti, TiSi<sub>2</sub> 타겟과 Ti 또는 Si 조각을 이용하여 다양한 조성의 reactive sputtered Ti-Si-N박막을 형성시켰다. 박막의 증착률은 TiSi<sub>2</sub> 타겟에 비하여 Ti 타겟을 사용한 경우 높은 증착률을 보였으며, N<sub>2</sub> 유량이 증가함에 따라 감소하는 경향이 있었다. N<sub>2</sub> 유량의 증가에 따른 증착률 감소는 타겟에서 Ti/Si 면적비가 증가함에 따라 커졌으며, 이는 Ti이 같은 질소유량에 대하여 nitridation정도가 Si보다 크기 때문이며, 결과적으로 N<sub>2</sub> 유량이 증가함에 따라 박막에서의 Ti/Si의 비율이 상대적으로 증가하였고, Si의 비가 큰 타겟에서는 동일한 N<sub>2</sub> 유량에 대하여 질소의 함량은 적게 나타났다. 박막의 비저항은 Ti-Si-N의 조성에 따라 큰 차이를 보여, Si함량이 증가할수록, Ti함량이 감소할수록 크게 나타났으며 박막의 밀도는 N함량의 증가에 따라 증가하였다. Si rich 박막 (Ti<sub>21</sub>Si<sub>36</sub>N<sub>43</sub>)의 경우는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + excess Si(또는 TiSi<sub>2</sub>) + TiN, Ti rich 박막 (Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>)의 경우는 TiN + 약간의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 구성되어 있음을 XPS분석결과로부터 알 수 있었다. Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>의 낮은 비저항은 결정성 TiN이 존재하는데 기인함을 알 수 있고, TiN 내부에 Si이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 형태로 존재함으로써 확산억제 능력을 크게 향상시킬

것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 시행한 차세대 집적회로용 저저항 배선 및 contact 형성에 관한 연구(KOSEF 과제번호 96-0300-16-01-3) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사함을 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. N.Awaya and Y.Arita, J.Electron.Mater. **21**, p959 (1992).
2. J. D. McBrayer, In "Diffusion of metals in silicon dioxide," DARPA, MDA 901-82-k-0412, (1983).
3. T. Iijima, Y. Shimooka, G. Minamihaba, T. Kawanoue, H. Tamura, VMIC Conference ISMIC, 106/96/0168(c), P(1996).
4. X. Sun, J. S. Reid, E. Kolawa, and M-A. Nicolet, J. Appl. Phys, vol. **81** No.2, (656), (1997).
5. E. Kolawa, J. M. Molarius, C. W. Nieh, and M-A. Nicolet, J. Vac. Sci. Technol. **A 8**(3), (3006), (1990).
6. A. Hirata, T. Hosoya, K. Machida, H. Takaoka, and H. Akiya, J. Electrochem. Soc., vol.**143**, No. 11, (3747), (1996).
7. 박상기, 이재갑, 한국재료학회지, 제9권, 제5호, p 503, (1999).
8. W. Tsai, J. Fair, D. Hodul, J. Electrochem. Soc., vol. **139**, No.7, (1992).