

## 메모리소자를 위한 $Ti_{1-x}Al_xN$ 방지막의 산화 거동

박 상 식†  
상주대학교 신소재공학과

### Oxidation Behavior of $Ti_{1-x}Al_xN$ Barrier Layer for Memory Devices

Sang-Shik, Park†

Dept. of Materials Science and Engineering, Sangju National University  
386, Gajang-dong, Sangju, Kyungbuk, 742-711

(2002년 월 일 받음, 2002년 월 일 최종수정본 받음)

**Abstract**  $Ti_{1-x}Al_xN$  thin films as barrier layer for memory devices application were deposited by reactive magnetron sputtering. The crystallinity, micro-structure, oxidation resistance and oxidation mechanism of films were investigated as a function of Al content. Lattice parameter and grain size of thin films were decreased with increasing the Al content. Oxidation of the film with higher Al content is slow and then, total oxide thickness is thinner than that of lower Al content film. Oxide layer formed on the surface is  $AlTiNO$  layer. Oxidation of  $Ti_{1-x}Al_xN$  barrier layer is diffusion limited process and thickness of oxide layer with oxidation time increased with a parabolic law. The activation energy of oxygen diffusion,  $E_a$  and diffusion coefficient,  $D$  of  $Ti_{0.74}Al_{0.26}N$  film is 2.1eV and  $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ , respectively.  $Ti_{1-x}Al_xN$  barrier layer showed good oxidation resistance.

**Key words**:  $Ti_{1-x}Al_xN$  thin film, barrier layer, oxidation, sputtering

### 1. 서 론

TiN 박막은 높은 경도와, 양호한 내마모성 및 열 안정성으로 인하여 기계부품의 수명연장과 성능향상을 목적으로 PVD (physical vapor deposition) 혹은 CVD (chemical vapor deposition) 의 다양한 방법을 이용하여 절삭공구, 가공공구 등의 코팅과, 고유한 색상으로 인해 장식용 코팅에 널리 이용되어 왔으며<sup>1,2)</sup> 또 다른 주요 용도로는 양호한 전기전도성 및 열 안정성으로 인해 반도체 소자의 방지막 (barrier layer) 물질로 널리 이용되었다.<sup>3-5)</sup> 그런데 메모리소자의 capacitor에 고유전체 물질을 적용할 경우, 물질의 유전특성과 결정화 사이의 밀접한 관계로 인하여 600°C 이상의 고온 열처리 공정이 필요한데 TiN을 방지막 물질로 사용할 경우, TiN은 450°C 이상의 고온에서 Ti가 산화되어  $TiO_2$ 가 형성되어 접촉저항을 증가시키거나 Pt 등의 금속과 Si이 확산하여 결과적으로 고유전체 capacitor의 확산 방지막의 역할을 수행할 수 없다.<sup>6)</sup> 따라서 TiN에 새로운 금속원소(M)를 첨가하여 (Ti,M)N형의 삼원계 화합물을 만들어 이러한 문제점을 개선하려는 노력이 많이 진행되었고 이때 사용되는 금속원소로는 Al, Si, Zr, Nb 등이 해당된다.<sup>7-10)</sup> 이중 TiAlN는 양호한 내산화성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>11,12)</sup> 본 연구에서 진행한 반도체메모리 소자의 확산방지막 재료인 TiAlN는 NaCl 구조의 TiN에 Al이 Ti을 치환해 들어간 구조를 형성하고 있다. Ti에

비해 Al의 원자경이 작기 때문에 격자내 Al의 함량이 증가할수록 TiAlN 격자는 TiN 격자에 비해 더욱 작아지는 것으로 알려져 있다. 정상적으로 TiN과 AlN의 고용도 (solid solubility)는 1000°C에서 TiN에 2at% 이내로 극히 제한되는 것으로 알려져 있는데<sup>13)</sup> 기판온도 500°C에서 스퍼터링에 의해 제조된  $Ti_{1-x}Al_xN$  박막의 경우에는 x가 0.4까지의 Al 함량이 보고<sup>14)</sup>되기도 하며, 기판온도 400~450°C에서 arc evaporation에 의해 증착된 박막은 0.6~0.7의 범위까지 고용하는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해  $Ti_{1-x}Al_xN$  박막을 제조하였으며 TiN에 첨가되는 Al의 양을 조절하기 위하여 타겟에 인가되는 power를 변화시켜 다양한 조성의 박막을 제조하고 조성에 따른 박막의 결정성 및 미세구조에 미치는 영향을 파악하고 산화실험을 통하여  $Ti_{1-x}Al_xN$  박막의 조성 및 온도에 따른 산화기구를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

poly-Si 기판은 챔버에 장입전 2cmx2cm 크기로 절단하여 먼저 표면의 불순물 및 유기물을 제거하기 위하여 아세톤으로 3분간 초음파세척을 한 후 메틸알콜을 사용하여 2분간 2차 세척하였다. 그런 다음 자연산화막을 제거하기 위하여 10% HF 용액에 1분간 에칭한 후 DI water에 담가 5분간 초음파 세척기에서 세척하고 HF 10% 용액과 에틸알콜을 1:6으로 혼합한 용액에서 2차 에칭 후 고순도의 질

† E-mail: sspark@sangju.ac.kr

Table 1. Sputtering conditions for  $Ti_{1-x}Al_xN$  thin films preparation.

Substrate	Poly-Si wafer
Target	Ti, Al
Target-substrate distance	50mm
Base pressure of chamber	$5 \times 10^{-7}$ Torr
Working pressure	10mTorr
R.F. power	250W (Ti)
D.C. power	20~150W (Al)
Sputtering gas (Ar:N <sub>2</sub> )	10:1
Substrate temperature	400°C
Oxidation temperature	650~800°C(RTA)

소개스로 건조시켜 챔버에 장입하였다. 타겟은 2 inch 직경의 고순도 Ti과 Al을 사용하였으며 Ti 타겟에는 r.f. power를 고정시켜 인가하고 박막내 Al의 량을 조절하기 위해 Al 타겟에는 d.c. power를 변화시켜 인가하였다. 박막들은 300~400nm의 두께를 갖도록 증착시간을 조절하였고 제조된 박막들은 as-depo. 상태와 열처리된 박막을 비교하기 위하여 RTA (rapid thermal annealing system)를 이용하여 산소열처리를 실시하였는데 이때 로 내부를  $10^{-6}$ Torr 까지 펌핑한 후 산소를 1기압상태까지 충전시킨 상태에서 온도와 시간을 달리하여 박막들의 산화특성을 조사하였으며 상세한 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

증착된 박막의 결정 구조를 분석하기 위하여 x-ray diffractometer (XRD, Rigaku D/MAX-RC)를 이용하였고 증착층의 두께와 미세조직 관찰을 위해서 전계 방출 주사전자 현미경 (field emission scanning electron microscopy, TOPCON DS-130C)를 사용하였으며 박막의 조성을 확인하기 위하여 energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) 및 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS, NEC 3SDH)와 박막의 깊이 따른 조성 변화 및 계면특성을 조사하기 위하여 Auger electron spectroscopy (AES, V.G. Scientific MICROLAB-300R)를 이용하여 분석을 시도하였는데 RBS는 2.243 MeV의  $He^{++}$  ion beam energy를 사용하였고 AES는 0.3μA, 3kV의 조건에서 Ar ion을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Al 타겟에 인가되는 power를 변화시켜 다양한 조성을 갖는 박막을 제조하였다. 박막들의 저항값은 Al의 양이 증가할수록 증가하였지만 메모리소자에 적용 가능한 범위인 수 mΩ-cm이하의 값들을 보였다. Fig. 1은 조성을 달리하여 증착한 박막들의 XRD 패턴을 보이고 있는데 박막들은 전형적인 NaCl형의 구조를 보이며 주요 피크라 할 수 있는 (111)과 (200) 피크가 나타나고 있다. Al의 양이 증가할수록 각 피크의 위치가 고각 방향으로 이동함을 보이는데 이러한 결과는 이전의 보고<sup>14,16,17)</sup>들과 일치하는 것으로서 이는 Ti 원자를 치환하는 Al의 원자크기가 더 작아 Al의 양이 증가할수록 격자상수가 감소하기 때문이라고 할 수 있다.  $Ti_{1-x}Al_xN$ 에서 Al의 양, 즉 x값이 증가할수록 (111)

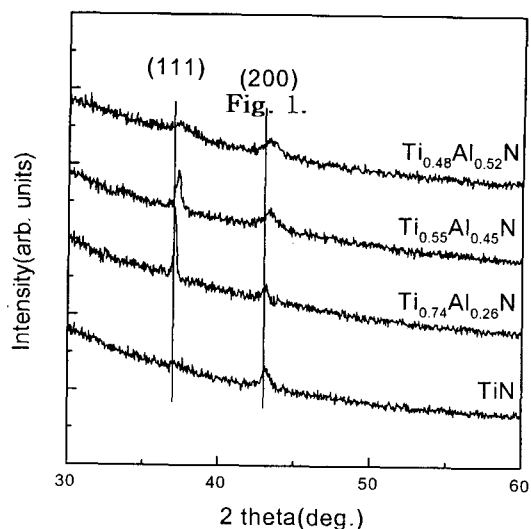


Fig. 1. XRD patterns of  $Ti_{1-x}Al_xN$  thin films with various Al content.

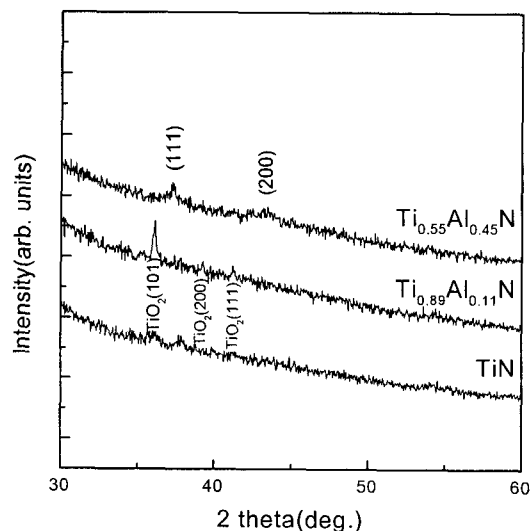


Fig. 2. XRD patterns of TiN film annealed at 650°C and  $Ti_{1-x}Al_xN$  films annealed at 800°C for 60min.

피크의 강도가 감소하는 경향을 보이고 (200) 피크의 FWHM (full width at half maximum)은 Al의 양이 증가할수록 커지고 있으며 0.52에 이르러서는 두 주요 피크의 강도가 작아지고 있는데 강도는 결정질 농도에 비례하기 때문에 Al의 양이 증가할수록 결정성이 감소되는 경향을 예측할 수 있다. 본 논문에서는 보이지 않았지만 SEM 단면 이미지로부터 x가 0~0.45의 범위까지는 주상정의 미세구조를 유지하다가 0.52에 이르러서는 주상정 구조가 완전히 사라지고 미세한 크기의 등축상 구조를 갖는 미세구조를 보였는데 이러한 미세구조의 변화가 XRD 피크의 변화를 가져온 것으로 보여진다.

Fig. 2는 Al 첨가량이 산화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 몇 가지 조성을 갖는 박막을 1시간 동안 산소분위기에서 열처리한 후 분석한 XRD 패턴이다. TiN 박막의 경우, TiAlN박막과 달리 650°C에서 열처리를 진행했음에도 불구하고 이미 보고된 바<sup>18)</sup>와 같이 Fig. 1에서 보인 (111)

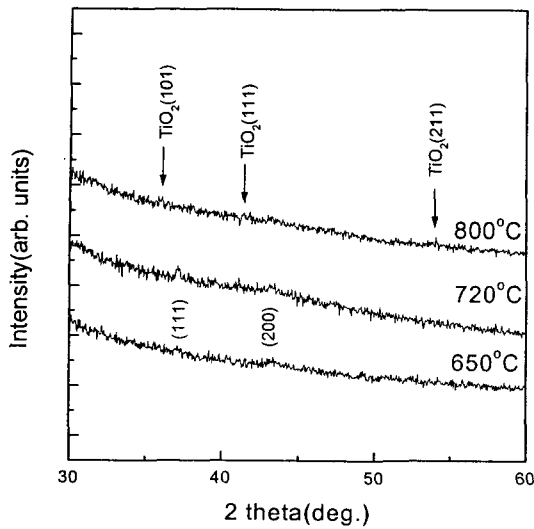


Fig. 3. XRD patterns of  $Ti_{0.74}Al_{0.26}N$  films annealed at various temperature for 60min.

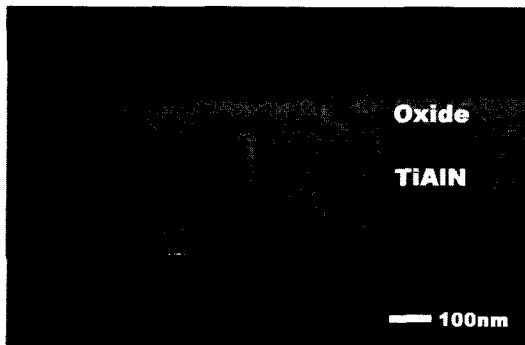


Fig. 4. SEM cross section images of  $Ti_{0.74}Al_{0.26}N$  films annealed at  $800^{\circ}C$  for 60min.

및 (200)의 피크는 완전히 사라지고 열처리 후 rutile 구조를 갖는  $TiO_2$  상으로 쉽게 변화됨을 알 수 있다.  $Ti_{0.89}Al_{0.11}N$ 과  $Ti_{0.55}Al_{0.45}N$  박막은  $800^{\circ}C$ 에서 열처리를 진행하였는데  $Ti_{0.89}Al_{0.11}N$ 의 경우  $TiO_2$ 의 피크가 분명히 나타나고 있어 산화가 많이 진행되었음을 예측하게 해주고 Al이 더 많이 첨가된  $Ti_{0.55}Al_{0.45}N$  박막의 경우 TiN (111)과 (200) 피크를 유지하고 있고  $TiO_2$  피크는 아주 작게 나타나고 있는데 이러한 결과는 Fig. 6의 AES data로써 확인되지만 Al의 양이 증가할수록 박막의 산화저항성이 증가하고 Al이 산화를 억제하는 역할을 하고 있음을 암시한다.

Fig. 3은 산화온도에 따른 박막의 산화정도를 확인하기 위하여  $Ti_{0.74}Al_{0.26}N$  박막을 650, 720 및  $800^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리 한 후 확인한 XRD 패턴이다. 650 및  $720^{\circ}C$ 에서는 intensity는 작지만 산화전의 (111) 및 (200) 피크를 유지하고 있는 반면  $800^{\circ}C$ 에 이르러서는 (111) 및 (200) 피크는 사라지고  $TiO_2$  피크가 보여지고 있다. 이러한 결과는  $720^{\circ}C$ 까지의 산화정도는 비교적 적는데  $800^{\circ}C$ 에 이르러서 일정두께 이상의 산화막이 형성되는 것으로 보여진다. 이러한 추론은 Fig. 4의 산화 후의 SEM 단면 이미지를 통해 확인되는데  $720^{\circ}C$ 까지는 새로운 산화층의 식별이 어려운 반면 그림에서 보인  $800^{\circ}C$ 에서 산화시킨 박막의

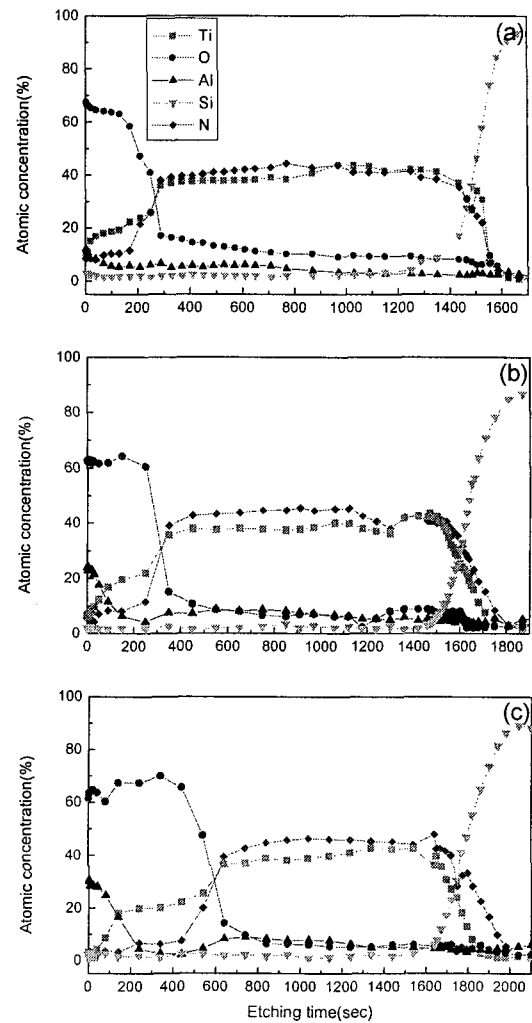


Fig. 5. AES depth profile of  $Ti_{0.74}Al_{0.26}N$  thin films annealed at (a)  $650^{\circ}C$ , (b)  $720^{\circ}C$  and (c)  $800^{\circ}C$  for 60min.

경우 표면부에 주상정 구조가 완전히 변화된 새로운 표면층(산화막)이 보여진다. Fig. 2 및 3의 결과로부터 박막내 Al의 증가가 내산화성을 증대시킬지라도 Al의 증가는 저항값의 증가를 동반하므로 메모리소자 제조 시 열처리조건에 따라 Al 양의 적절한 선택이 필요하다고 할 수 있다.

Fig. 5는  $Ti_{0.74}Al_{0.26}N$  박막을 650, 720,  $800^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리 한 후 분석한 AES depth profile이다. 온도가 증가할수록 산화물 층의 두께가 증가하고 있음을 알 수 있으며 온도가 증가함에 따라 Al이 표면층으로 더 많이 확산되어 나오고 있고 바로 아래는 Al이 크게 감소된 영역을 볼 수 있다.  $650^{\circ}C$ 의 경우 산화물 형태는 조성비에 있어 주로 Al이 적은  $TiO_2$  형태에 가깝고  $720^{\circ}C$  이상에서는  $Al_2O_3$ 와  $TiO_2$ 의 산화물 층 형태로 존재하는데  $800^{\circ}C$ 에 이르러서는 표면의  $Al_2O_3$ 층이 더 두꺼워짐을 보인다.  $Ti_{1-x}Al_xN$  박막의 산화실험 결과<sup>19-21)</sup>들이 대부분 고온( $750^{\circ}C$  이상) 산화 과정을 통해 표면으로의 Al 확산으로  $Al_2O_3$ 층이 형성됨을 보였는데, Fig. 5의 저온( $650^{\circ}C$ )에서의 산화 결과는  $TiO_2$ 의 형성이  $Al_2O_3$ 보다 용이함을 보인다. 이것은 Al의 확산속도가 온도에 크게 의존하며 산화온도에 따라

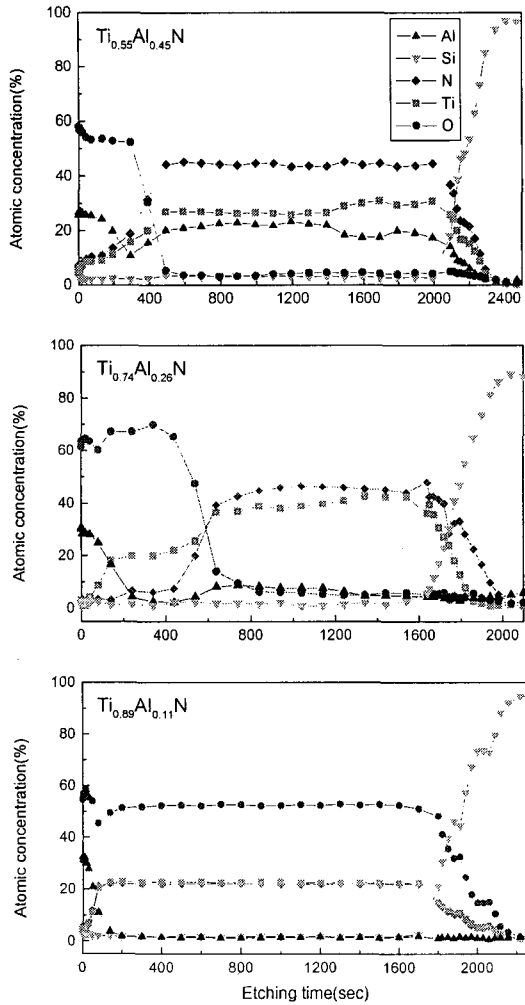


Fig. 6. AES depth profile of  $Ti_{1-x}Al_xN$  thin films annealed at  $800^{\circ}C$  for 60min.

표면에 형성되는 산화층이 달라짐을 보이는 결과이다. 1시간 동안 열처리된 박막에서 산화막의 두께도 온도에 따라 급격히 증가하는 것으로 보아 산소의 확산 또한 온도에 의존하여 급격히 증가한다고 할 수 있다.

Fig. 6은 TiN 격자내 Al의 양에 따른 산화거동을 확인하기 위하여 분석한 AES depth profile이다.  $Ti_{1-x}Al_xN$  박막에서 x값이 0.45, 0.26, 0.11을 갖는 박막을  $800^{\circ}C$ 에서 1시간동안 산소 열처리를 진행한 후의 결과인데 Al의 양이 증가할수록 산화물층의 두께가 얇아지는데  $Ti_{0.89}Al_{0.11}N$  박막의 경우 Al이 표면층으로 확산되어 나와 Al 산화물층을 형성하기는 하지만 산소가 Si 기판까지 확산하여 박막 전체가 산화물로 변하였음을 보인다. 이상의 결과는  $800^{\circ}C$ 에서 Al은  $TiO_2$ 층과 질화물층을 빠르게 확산하여  $Al_2O_3$ 층을 형성하는 반면 산소의  $Al_2O_3$ 층을 통한 내부로의 확산은 상대적으로 느림을 보이는 것이다.  $Al_2O_3$ 층이 두꺼워 질수록 산화는 더욱 느리게 진행됨을 의미하고  $TiO_2$ 층은  $Al_2O_3$ 층과 TiAlN의 계면에서 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 7은  $Ti_{0.70}Al_{0.30}N$  및  $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$  박막의  $800^{\circ}C$ 에서 산화시키기 전, 후의 RBS 스펙트럼을 보이고 있다. 열처리 전후의 스펙트럼으로부터 각 피크의 형태 및 폭이 달라지는데 이는 박막조성의 변화에 기인한다고 할 수 있으며, 열처리 동안 Al이 박막의 표면쪽으로 확산함을 보인 AES depth profile과 마찬가지로 표면층은 Al이 많은 층과 그 아래쪽으로 Al이 부족한 두 층으로 구성됨을 알 수 있다. 또한  $Ti_{1-x}Al_xN$  박막에서 산화물층의 두께로 판단해 볼 때 x값이 증가할수록 산화저항성이 증가함을 알 수 있다. RBS 분석결과, 표면 산화물층의 조성은  $AlTiNO$ 의 형태를 가져 완전한  $Al_2O_3$ 층은 아니나 주로 Al과 O가 차지하고 있는 것으로 미루어 Al 산화물이 표면층에 생성되어

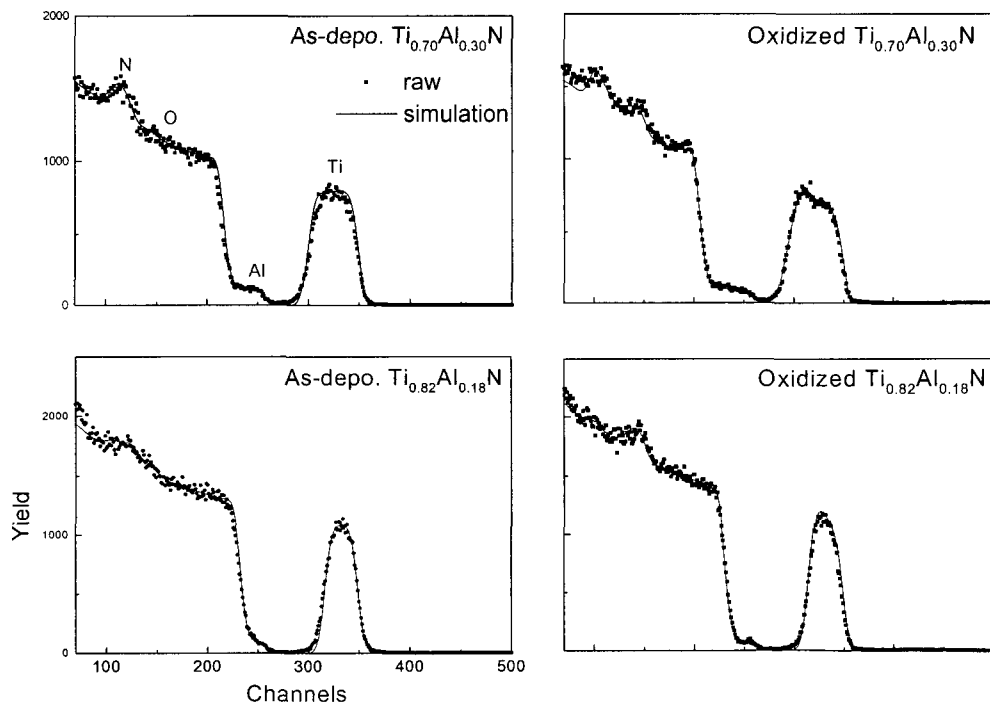


Fig. 7. RBS spectra of  $Ti_{0.70}Al_{0.30}N$  and  $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$  films before and after oxidation

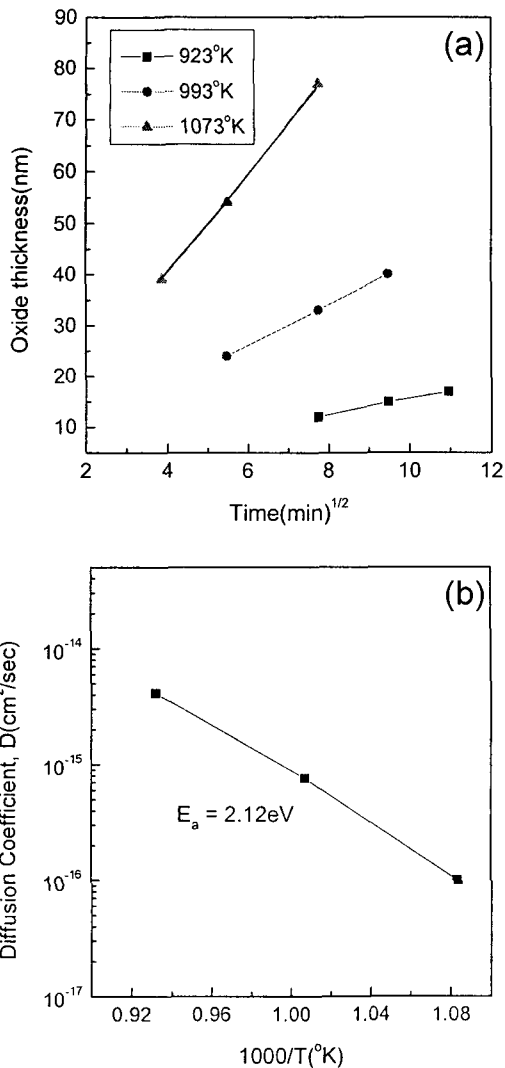


Fig. 8. (a) Dependence of the thickness of the oxide layer on oxidation time and (b) Arrhenius plot of diffusion coefficient of Ti<sub>0.74</sub>Al<sub>0.26</sub>N film.

산소의 확산을 지연시킨다고 이해 할 수 있다.

Fig. 8(a)는 Ti<sub>0.74</sub>Al<sub>0.26</sub>N 박막을 여러 산화온도에서 산화시간에 따라 형성된 산화층의 두께를 보이는 그림인데 923, 993, 1073 °K에서 얻어진 산화층의 두께는 온도가 증가함에 따라 급격히 증가함을 보이고 있다. x축은 산화시간의 평균제곱근으로 나타내었는데 산화층 두께는 거의 직선적으로 증가하고 있다. 이러한 결과는 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막은 TiN과 마찬가지로 포물선법칙 (parabolic law) 을 따름을 의미하며 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막의 산화가 확산제어과정 (diffusion limited process) 에 의해 진행됨을 의미한다. 포물선적인 산화과정에서 표면에 형성된 산화층의 두께는 아래 식과 같이 산화시간의 평균제곱근에 비례하며 확산계수 (diffusion coefficient) 는 활성화에너지 (activation energy) 와 온도의 함수로 표현될 수 있다.

$$d_{ox} = 2\sqrt{Dt} \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

여기에서,  $d_{ox}$  ; 산화물 두께,  $D$  ; 확산계수,  $t$  ; 산화시간,  $E_a$  ; 활성화에너지,  $k$  ; Boltzmann 상수,  $T$  ; 온도

(1) 식에서의 확산계수,  $D$ 는 Fig. 8(a)의 기울기로부터 계산될 수 있는데 923, 993, 1073 °K에서 얻어진 확산계수는 각각  $1 \times 10^{-16}$ ,  $7.6 \times 10^{-16}$  및  $4.12 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s의 값을 보였다. Wittmer 등의 보고<sup>18)</sup>에서 보인 TiN의 경우 923 °K에서 약  $2 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s의 값을 보여 같은 온도에서 얻어진 Ti<sub>0.74</sub>Al<sub>0.26</sub>N 박막의 경우와 큰 차이가 나는데 TiN의 경우 TiO<sub>2</sub>를, Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 복합 산화물층을 통한 산소의 확산계수라고 할 수 있으므로 표면 보호막인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막의 확산계수를 크게 한다고 할 수 있다. Fig. 8(b)는 (2) 식으로부터 활성화에너지를 구하기 위해 가로축을 역온도의 함수로 나타낸 Arrhenius plot이다. 1/T에 대한  $D$ 의 의존성은 열적으로 활성화된 과정을 의미하며 TiN의 산화에 대한 활성화에너지가 2.05eV 임이 보고<sup>18)</sup>되는데, 직선의 기울기로부터 얻어진 Ti<sub>0.74</sub>Al<sub>0.26</sub>N 박막의 활성화에너지 E<sub>a</sub>는 2.12eV의 약간 큰 값을 보였다.

#### 4. 결 론

메모리소자를 위한 확산방지막 물질로 다양한 조성의 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막을 제조하고 산화시켜 이들의 특성을 평가하였다. TiN 격자내에 Al의 첨가량이 증가할수록 격자상수가 감소하며 미세한 결정립을 가지고 성장하였다. 많은 양의 Al을 함유한 박막은 동일 산화온도에서도 Al량이 더 많은 산화층을 형성하고 산화반응을 지연시켜 전체의 산화층 두께가 감소한다. 고온에서 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막의 산화를 제한하는 요인은 박막의 내부에서 표면층으로 확산되어 나오는 Al으로 인해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>형태에 가까운 조성을 갖는 보호막이 표면층에 형성되기 때문이며 표면 산화물층의 조성은 AlTiNO의 형태를 가져 완전한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층으로 보기는 어렵다. 저온(650 °C) 산화 시에는 표면층에 TiO<sub>2</sub>의 형성이 용이하여 표면보호층을 형성하지 못한다. Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막의 산화기구는 확산지배과정이며 산화층의 두께는 산화시간의 포물선 법칙에 따라 증가하고 800 °C에서도 내산화성이 우수하였다. Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 박막은 TiN 박막에 비해 산화저항성이 크게 향상되어 확산방지막으로서 우수한 특성을 보이므로 이의 적용이 기대된다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Carney and D. Durham, J. Vac. Sci. Technol., **A17**, 2850 (1999).
2. J. Laimer, H. Stori and P. Rodhammer, Thin Solid Films, **191**, 77 (1990).
3. J.S. Chun, I. Petrov and J.E. Greene, J. Appl. Phys., **86** (7) 3633 (1999).
4. N. Yokoyama, K. Hinode and Y. Homma, J.

- Electrochem. Soc., **138**, 190 (1991).
5. R.I. Hedge, R.W. Fiordalice, E.O. Travis, and P. J. Tobin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**, 1287 (1993).
  6. S. Onishi, K. Ishihara, K. Ito, J. Kudo and K. Sakiyama, *IEEE IEDM*, **94**, 843 (1994).
  7. J. Kourtev and R. Pascova, *Vacuum*, **47(10)**, 1197 (1996).
  8. O. Knotek, W.D. Munz and T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5(4)**, 2173 (1987).
  9. O. Knotek, M. Bohmer and T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4(6)**, 2695 (1986).
  10. E. Vancoille, J.P. Celis and J.R. Roos, *Thin Solid Films*, **224**, 168 (1993).
  11. M. Zhou, Y. Makino, M. Nose and K. Nogi, *Thin Solid Films*, **339**, 203 (1999).
  12. M.C. Hugon, J.M. Desvignes, B. Agius, I.C. Vickridge, D.J. Kim and A.I. Kingon, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B161-163**, 578 (2000).
  13. J.S. Schuster and J. Bauer, *J. Solid State Chem.*, **53**, 260 (1984).
  14. U. Wahlström, L. Hultman, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, and J.E. Greene, *Thin Solid Films*, **235**, 62, (1993).
  15. Y. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 1749 (1992).
  16. K.H. Kim and S.H. Lee, *Thin Solid Films*, **283**, 165 (1996).
  17. S.H. Lee, B.J. Kim, H.H. Kim and J.J. Lee, *J. Appl. Phys.*, **80(3)**, 1469 (1996).
  18. M. Wittmer, J. Noser and H. Melchior, *J. Appl. Phys.*, **52(11)**, 6659 (1981).
  19. D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J. E. Sundgren and W. D. Munz, *J. Appl. Phys.*, **67(3)**, 1542 (1990).
  20. S. Hofmann, *Thin Solid Films*, **193-194**, 648 (1990).
  21. T. Ikeda and H. Satoh, *Thin Solid Films*, **195**, 99 (1991).