

SIMS와 GDMS를 이용한 구리와 탄탈 박막내의 주요불순물 분석

임재원* · Minoru Isshiki

동북대학 다원물질과학연구소
(2004년 2월 26일 접수)

Analysis of dominant impurities in Cu and Ta films using SIMS and GDMS

Jae-Won Lim* and Minoru Isshiki

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
(Received February 26, 2004)

요 약

본 논문은 구리와 탄탈 박막내에 불순물로서 함유되기 쉬운 수소와 탄소, 그리고 산소 원소에 대해 이차이온 질량분석기(secondary ion mass spectrometry)와 글로우방전 질량분석기(glow discharge mass spectrometry)를 이용하여 분석하였고, 이들의 분석결과에 대해서 고찰하였다. 구리와 탄탈 박막은 실리콘 기판 위에 비질량 분리형 이온빔 증착장비를 이용하여 기판 바이어스를 걸지 않은 경우와 -50 V(구리 박막) 또는 -125 V(탄탈 박막)의 기판 바이어스를 걸은 상태에서 증착하였다. 세슘 이온빔을 이용하여 분석한 SIMS 결과에서, 기판 바이어스를 걸지 않은 경우, 상당히 많은 피크들이 강하게 관찰되었는데 이는 위의 주요불순물들의 결합에 의한 상태로 검출된 것으로 이들 주요불순물들의 조합에 의해 가능한 질량번호를 산출하여 SIMS 결과의 모든 피크들을 해석할 수 있었다. 또한, 박막 내의 주요불순물들의 정량적인 GDMS 분석에 의해 SIMS 결과와의 일치성을 확인할 수 있었다.

주제어 : 이온빔 증착, 구리, 탄탈, 불순물, 기판 바이어스, 이차이온 질량분석, 글로우방전 질량분석

Abstract

Secondary ion mass spectrometry(SIMS) and glow discharge mass spectrometry(GDMS) were used to determine the impurity concentrations of hydrogen, carbon, and oxygen elements in the Cu and Ta films, and the results of SIMS and GDMS analysis were carefully considered. The Cu and Ta films were deposited on Si (100) substrates at zero substrate bias voltage and a substrate bias voltage of -50 V(Cu films) or -125 V(Ta films) using a non-mass separated ion beam deposition method. As a result of SIMS with Cs⁺ ion beam, in the case of the Cu and Ta films deposited without the substrate bias voltage, many strong peaks were observed, which is considered to be detected as a the cluster state such as CxHx, OxHx, CxOxHx. All the peaks of SIMS results could be interpreted by the combination of these dominant impurities. Moreover, it was confirmed that the quantitative results of GDMS analysis were accordant to the SIMS results.

Key Words : ion beam deposition, copper, tantalum, impurity, bias voltage, secondary ion mass spectrometry, glow discharge mass spectrometry

1. 서 론

ULSI(ultra large-scale integration)의 초고집적화와 초고속화에 따라 기존의 알루미늄합금의 배선재료를 대체하는 구리는 비저항값이 알루미늄에 비하여 상당히 낮으며 전기적 이동(electromigration)에 대한 우수한 내성을 가지고 있어서 현재 실용화되어지고 있는 실정이다[1]. 하지만, 구리의 박막화에 있어서는 구리 벌크의 비저항값($1.67\mu\Omega\text{cm}$)에 가까운 가능한 한 낮은 비저항값을 갖는 구리박막을 제작하는 것이 필요하게 된다. 구리박막의 비저항값의 감소시키기 위해서는 불순물이 적은 고순도의 구리박막의 제조가 필요하게 되는데, 고순도의 구리 벌크의 경우 구리 표면의 산화를 억제시키고 안정화시키는데 효과가 있다고 보고된 바 있다[2]. 그럼에도 불구하고, 지금까지 보고된 구리박막의 특성에 관한 문헌들 중 구리박막내의 미량불순물의 분석과 순도에 관한 문헌은 거의 보고되지 않았으며, 특히 비저항값에 가장 영향을 미치는 원소중의 하나인 산소 불순물에 관한 문헌은 보고된 바 없다. 일반적으로 박막을 증착시킬 경우, 박막내에 들어가기 쉬운 불순물로서는 수소와 탄소, 그리고 산소를 들 수 있는데, 지금까지 이러한 불순물들에 대한 분석연구가 아직 이루어지지 않은 관계로 본 실험에서는 박막 내의 주요불순물들인 수소와, 탄소, 그리고 산소에 대한 분석과 이에 대한 고찰이 이루어 질 것이다. 또한 확산 방지막으로써 사용되는 탄탈 박막의 경우도 구리 박막과 마찬가지로 주요불순물의 분석에 주안점을 두었다.

박막내의 주요불순물의 분석을 위해 사용되어진 분석장비는 이차이온 질량분석기(secondary ion mass spectrometry : SIMS)와 글로우방전 질량분석기(Glow Discharge Mass Spectrometry : GDMS)였으며, 특히 수소의 경우 SIMS에 의해서만 분석이 가능한 것으로 알고 있다. SIMS는 고 에너지(수 KeV ~ 20 KeV)의 일차이온을 시료표면에 주사함으로써 스퍼터링된 이차이온을 질량분석계에 의해 질량 대 전하의 비(m/e)에 따라 검출하는 장비로 표면에서부터 방출되는 모든 양이온과 음이온을 이용하여 미량원소의 정성·정량분석에 유용하게 쓰이고 있다. 또한 최근, 원소의 분석분야에는 미량원소분석의 정확도

를 높이는 것이 요구되어지는데, GDMS는 다른 질량분석법에 비해 약 0.01ppm 단위까지 수소를 제외한 대부분의 원소들의 농도에 대해 정량적인 분석을 가능하게 하는 분석법으로 알려져 있으며, 분석 시료에 대한 어떤 화학적 과정을 거치지 않고 고체상태의 직접적인 분석이 가능하므로 상당히 유용하다[3,4]. 따라서, 본 논문에서는 SIMS와 GDMS를 이용하여 구리 및 탄탈 박막내의 주요불순물의 농도 분석과 이들의 분석결과에 대한 고찰에 주안점을 두었다.

2. 실험 방법

본 실험에서 이용된 비질량 분리형 이온빔 증착 장비의 개략도와 설명은 이미 다른 논문에서 자세히 보고되었다[5]. 간단히 설명하자면, 고진공($3 \times 10^{-5}\text{Pa}$)챔버 내에 고주파 스퍼터타입 이온 소스가 있으며 이것은 플라즈마 여기용 고주파 구리 코일(5 turns, 57.5mm inner diameter)과 그 중심부에 봉상형 탄탈 타겟(99.99%)으로 구성되어 있다. 실리콘(100)기판은 아세톤으로 초음파 세척한 후, 5% 불산(HF)용액으로 표면 산화막을 제거하였다. 실리콘 기판과 타겟의 거리는 35mm부터 150mm까지 조절가능하나 증착 속도를 향상을 위해 가장 가까운 거리인 35mm에서 10분간 박막을 증착하였다. 증착방법으로는 고순도(99.9995%)의 아르곤 가스를 주입시켜 9Pa을 유지시킨 후, 고주파 전원(260W)에 의해 아르곤 플라즈마를 생성시킨다. 이때 직류 마이너스 전압을 구리(-300 V) 및 탄탈 타겟(-500 V)에 걸어서 이온화된 아르곤에 의해 구리 또는 탄탈 타겟이 스퍼터링 되고 스퍼터링 현상에 의해 방출된 구리 또는 탄탈 중성원자와 이온, 또는 아르곤 입자들이 실리콘 기판에 증착되어진다. 또한 음의 기판 바이어스를 걸어줌으로써 이온화된 구리 또는 탄탈 이온들의 증착이 가속화되어진다. 음의 기판 바이어스에 관해서는 구리 박막의 경우 -50 V에서 탄탈 박막의 경우 -125 V에서 증착하였는데 이는 이전의 실험결과에서 각각 가장 우수한 특성을 나타냈던 기판 바이어스를 이용한 것이다[5,6]. 비저항측정은 Van der Pauw 방법[7]으로 인듐전극을 가지고 측정하였으며, 박막내의 불순물 농도를 알기

위해 SIMS(ULVAC-PHI SIMS 6600)와 GDMS(VG elemental VG-9000)를 이용하였다. SIMS 및 GDMS 분석시의 조건을 표 1과 2에 나타내었다. 또한, SIMS 분석시, 시료 표면의 산화층의 영향을 배제하기 위하여 모든 시료에 대해 2분 스퍼터링을 한 후 질량 분석을 하였다.

표 1. Analytical conditions of secondary ion mass spectrometry.

Primary ion source	Cs ⁺
Measured secondary ions (Secondary ion with high yield)	Negative ions (H, C, O etc)
Acceleration voltage	5 kV
Beam current	30 nA(Cu), 50 nA(Ta)
Measured area	500 μm×500 μm

표 2. Analytical conditions of glow discharge mass spectrometry.

dc GDMS	Working conditions
Cell type	Mega Flat cell
Crater diameter/mm	15
Acceleration voltage	8 kV
Glow discharge potential	0.5 kV
Sample current	3 mA
Calibration/RSF set	Standard set
Point in peak scan	60
DAC step in peak scan	6
Faraday int. time/ms	160
Daly int. time/ms	200

3. 결과 및 고찰

그림 1은 세슘(Cs⁺) 이온빔을 이용한 경우의 SIMS의 분석결과로서, (a) 구리 타겟과, (b) 0 V와 (c) -50 V에서 증착된 구리 박막내의 불순물 농도분포를 나타낸 것이다. 세슘 이온빔에 의해 방출된 이차 음이온들을 검출한 것으로 불순물들의 농도는 구리 원소의 농도를 기준으로 상대적인 값으로 나

타낸 것이다. SIMS 분석에 있어서, 표면에서 스퍼터링 현상에 의해 방출되는 각각의 이차이온들에 대한 상대적인 이온화율은 분석시 사용되는 이온빔의 종류(Cs⁺, O₂⁺, O⁺, Ar⁺ 등)에 의해 상당히 달라진다. 본 실험에서 분석하기 위한 주요불순물인 수소, 탄소 그리고 산소 원소들은, Stroms 등 [8]의 실험결과에 의하면, 세슘 이온빔을 이용할 경우가 산소 이온빔의 경우보다 훨씬 높은 이온화율(대략 수소와 탄소는 1000배 이상, 산소는 10000배 이상)을 얻을

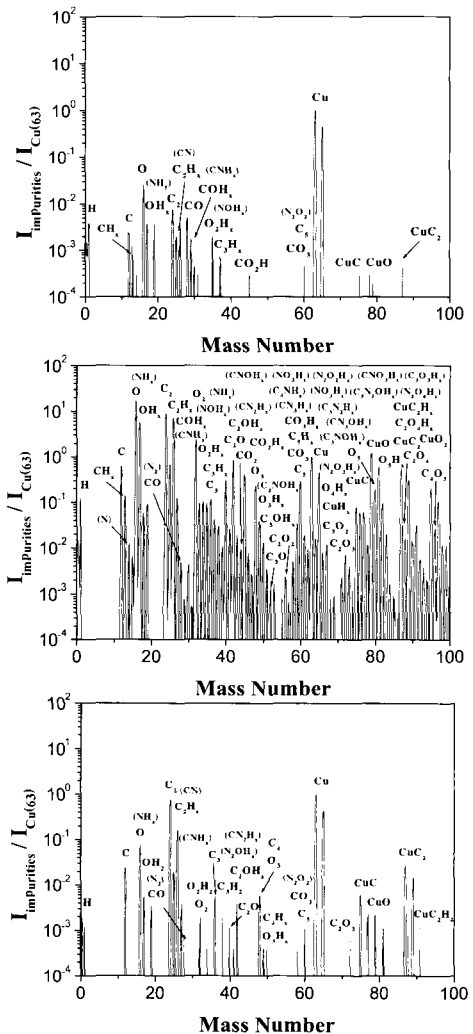


그림 1. SIMS results with Cs⁺ ion beam of the Cu target and the Cu films deposited at (a) Vs = 0 V and (b) Vs = -50 V.

수 있어 보다 정확한 분석이 가능하므로 데이터의 신뢰성을 높일 수 있다고 본다. 따라서, 본 실험에서는 세슘 이온빔을 이용하여 박막내의 주요 불순물 분석을 하였으며 분석한 결과를 주의 깊게 고찰하였다. 그림 1(a)는 구리 타겟의 경우로 수소, 탄소, 산소 그리고 구리 이차이온과의 결합상태에 의한 불순물들로 SIMS 분석에 의해 검출된 피크들을 해석할 수 있는데 전체적으로 상당히 낮은 농도분포를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 그림 1(b)에서 보듯이, 기판 바이어스를 걸지 않은 구리 박막의 경우, 구리 타겟에 비해 전체적으로 불순물의 농도가 급격히 증가되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과에 대해서, 이전에 보고된 논문[9]에서는 각각의 질량번호에 주안점을 두어 그 질량에 맞는 불순물로서 해석을 하였는데, 예를 들면, 질량번호 28번은 실리콘, 40번은 칼슘 또는 아르곤등과 같이 가장 가능성이 큰 원소로 분석되었다. 하지만, SIMS 분석에 이어서 GDMS에 의한 불순물들의 정량적인 분석을 해 본 결과, SIMS 결과에서 보였던 거의 대부분의 질량번호에서 높게 나왔던 불순물의 농도증가는 일치하지 않았고, 즉 주요불순물 이외의 다른 불순물들의 양은 실제로 그다지 많이 증가하지 않았으며 다만 탄소와 산소 불순물의 뚜렷한 증가만 확인되었다. 표 3에 불순물의 농도변화가 뚜렷한

탄소와 질소, 그리고 산소에 대한 GDMS의 분석결과를 나타내었다. 따라서, 0 V에서 증착된 구리 박막의 전체적인 불순물들의 농도증가는 각각의 불순물들의 실제적인 농도증가에 의한 결과가 아닌, 수소와 탄소, 그리고 산소의 결합에 의한 상태로 검출된 경우의 농도 증가라고 분석하게 되었다. 표 4에 기판 바이어스에 따른 구리 박막의 비저항값의 변화를 나타냈었다[6]. 위의 SIMS와 GDMS의 분석으로부터, 박막의 증착시, 불순물로서 탄소와 산소의 농도증가가 현저하게 관찰된 것을 알 수 있었는데, 표 4에서 보듯이, 0 V에서 증착된 구리 박막의 비저항값이 상당히 높았던 것은 기본적으로 증착된 박막의 밀도 및 구조적 문제에 기인하지만, 박막 내에 함유된 불순물인 탄소와 산소의 영향 또한 배제할 수 없다고 판단한다. 보고된 문헌에 따르면[10], 특히 산소의 경우 구리의 비저항값을 증가시키는데 가장 큰 영향을 주는 원소중의 하나로써 알려져 있으며, 실온에서의 구리 벌크의 경우, 만약 구리내부에 100 ppm의 산소가 고용되어 있다면 구리의 비저항값을 0.2 $\mu\Omega$ cm 이상 증가시킨다고 보고되었다. 이러한 영향은 박막의 경우에도 적용될 수 있으며 GDMS의 분석에서 0 V에서 증착된 구리 박막은 약 93 ppm의 산소가 검출된 것으로 보아서 비저항값에 대한 산소 불순물만의 영향도 작지 않다고 판단된다.

표 3. Impurity concentrations of the Cu target and the Cu films deposited at VS = 0 and -50 V.

Isotope	Cu target	Cu film (0V)	Cu film (-50V)
12C	4.62	118	20
14N	0.32	12.6	1.54
16O	0.20	93	2.62
Purity (mass %)	≈ 99.9994%	≈ 99.9766%	≈ 99.9968%
Purity (mass %) (except C,N,O)	≈ 99.9999%	≈ 99.9989%	≈ 99.9992%

GDMS 분석에 의한 정량적인 결과에 기인하여 이전 SIMS의 분석결과를 재해석하는 계기가 되었는데, 수소(1), 탄소(12), 산소(16), 그리고 구리(63과 65)의 질량번호의 조합에 의해 가능한 질량번호를 산출하여 SIMS결과의 피크들과 맞추어 본 결과 이전에 해석되지 않았던 피크들을 포함해서 모든 피크들이 해석 가능하게 되었다. 이와 같이 수소와 탄소 및 산소의 조합에 의해 박막내의 불순물들을 해석한 예는 아직까지 보고된 바 없으며 이후 SIMS의 분석결과에 대한 해석으로서 상당히 유용한 자료가 될 것으로 판단된다. 특히, 기판 바이어스를 걸지 않은 구리 박막의 경우에는 수소 불순물의 농도가 높은 관계로 탄소와 산소의 조합에 의해 검출되는 피크들에 수소질량의 첨가에 의한 피크들이 뒤를 이어 계속 관찰됨으로써 전체적으로 상당한 불순물들이 포함되어 있는 것으로 잘못 해석되었었다. 물론, 박막의 증착시 위의 주요불순물 이외의

표 4. Resistivity change of the Cu films as a function of the negative substrate bias voltage.

	Cu film (0 V)	Cu film (-50 V)	Cu film (-100 V)	Cu film (-150 V)	Cu film (-200 V)
Resistivity ($\mu\Omega$ cm)	4.93 ±0.34	1.87 ±0.10	2.07 ±0.14	2.32 ±0.16	3.24 ±0.22

다른 불순물들도 박막내에서 약간 증가한다는 것이 GDMS의 분석결과에서 알 수 있었지만, 주요불순물에 비해 대부분 0.1ppm 이하의 상당히 작은 양이 포함되어 있는 관계로 SIMS 결과의 해석시 배제해도 큰 문제점은 없을 것으로 판단된다. 반면에, SIMS 분석시에 질소 원소의 경우는 세슘 또는 산소 이온빔을 이용할지라도 이온화율이 너무 낮기 때문에 거의 검출되지 않을 것으로 판단되지만, GDMS 분석에서 박막내에 수 ppm 이상 함유되어 있는 것을 확인 할 수 있었고 SIMS 분석시 다른 이

온과의 결합상태로의 검출가능성을 배제할 수 없으므로, 그림 1과 2에서 괄호 안의 질량해석으로 첨가하였다. 이에 비하여, -50 V에서 증착된 구리 박막의 경우는 전체적으로 피크의 강도가 상당히 감소해 있음을 알 수 있는데, 이는 수소와 탄소, 그리고 산소의 함유량의 감소에 의한 결과로써 해석될 수 있다. 표 3의 결과에서도 보이듯이, 탄소는 118ppm에서 20ppm으로 산소는 93ppm에서 2.62ppm으로 줄었음을 알 수 있다. SIMS 분석결과에서도 수소의 농도가 급격히 감소해 있는 것을 알 수 있으므로, 음의 기관 바이어스에 의한 이러한 주요불순물들의 감소에 의해 결국 고순도의 박막이 증착된 것을 알 수 있다. 음의 기관 바이어스에 의한 불순물 원소의 농도 감소에 대한 자세한 고찰은 이미 다른 문헌에서 보고되었는데[11], 이는 증착중의 이온화 과정인 페닝 이온화 효과(Penning ionization effect)와 구리 이온들에 의한 기관 표면에서의 클리닝 효과에 의한 것으로 설명되었다.

구리 박막의 경우와 마찬가지로, 탄탈 박막의 경우도 비슷한 거동을 보였는데 이에 대한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2는 세슘(Cs^+) 이온빔의 SIMS 분석결과로써, (a) 탄탈 타겟과, (b) 0 V와 (c) -125 V에서 증착된 탄탈 박막내의 불순물 농도분포를 나타내고 있다. 탄탈 타겟과 탄탈 박막의 경우, 앞서 구리의 경우와는 달리 수소 불순물의 농도 변화가 다르게 나타나고 있는 것을 알 수 있는데, 그림 2(a)의 탄탈 타겟의 경우가 가장 높은 피크 강도를 보이며 박막으로 증착되었을 경우에 오히려 피크 강도가 줄어드는 현상을 보이고 있다. 탄탈 타겟으로 사용된 탄탈 벌크는 용해에 의한 방법으로 제조되었다고 생각되는데, 이 경우 탄탈은 고순도 구리와는 달리 근본적으로 수소와의 친화력이 강한 금속이므로 상당히 많은 수소를 함유하게 되므로, SIMS 분석시 높은 농도가 관찰된 것으로 사료된다. 이에 비해서, 탄탈 박막의 경우는, 용해에 의한 방법이 아닌 고진공 상태에서 증착되기 때문에 탄탈 타겟에 함유된 만큼 많은 수소가 함유되지 않았던 것으로 보여지나, 보다 정확한 원인에 대한 고찰을 필요로 하고 있다.

탄소와 산소 불순물의 경우는 구리의 경우와 같은 거동을 보인다는 것을 알 수 있는데, 기관 바이

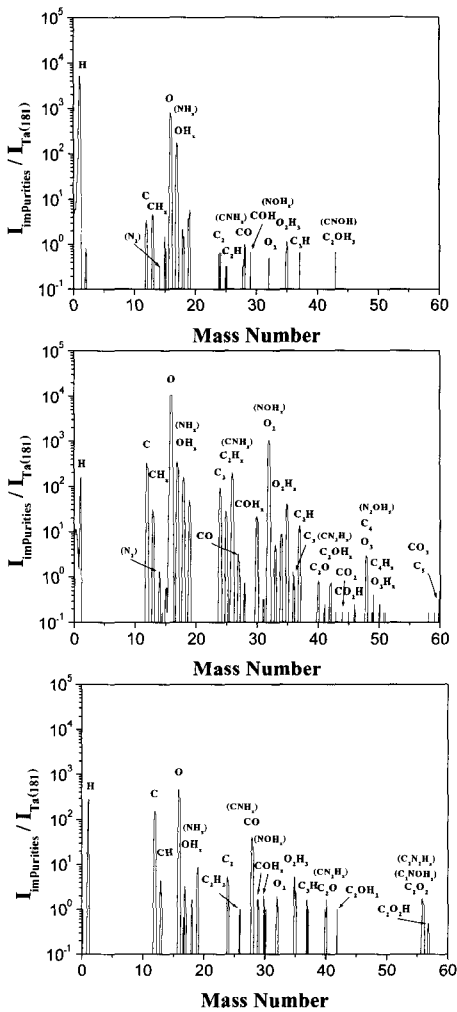


그림 2. SIMS results with Cs^+ ion beam of the Ta target and the Ta films deposited at (a) $V_s = 0$ V and (b) $V_s = -125$ V.

표 5. Impurity concentrations of the Ta target and the Ta films deposited at VS = 0 and -125 V.

Isotope	Ta target	Ta film (0V)	Ta film (-125V)
12C	0.98	1879	251
14N	0.40	5.74	3.75
16O	22.3	7789	30.9
Purity (mass %)	≈99.996 %	≈98.589 %	≈99.944 %
Purity (mass %) (except C,N,O)	≈99.998 %	≈99.557 %	≈99.973 %

어스를 걸지 않은 경우의 탄탈 박막 및 -125 V에서 증착된 박막에서도 위에서 고찰된 주요불순물에 의한 조합에 의해 모든 피크들의 해석이 가능하게 되었다. 이러한 SIMS의 결과를 확인하기 위해서, 탄탈 타겟과 탄탈 박막에 대해서도 GDMS에 의해 정량적인 분석을 하였으며 이를 표 5에 나타내었다. 표에서 보듯이, 기관 바이어스를 걸지 않은 탄탈 박막의 경우 탄소(1879ppm)와 산소(7789ppm)의 양이 탄탈 타겟에 비해 뚜렷이 증가하였고 -125 V의 기관 바이어스를 걸어줌으로써 위의 불순물들이 급격히 감소하였는데 특히 산소 불순물의 양(30.9ppm)은 SIMS 분석시에도 보였듯이 탄탈 타겟에 근접할 만큼 감소된 것을 확인할 수 있었다.

GDMS 분석에서는 수소 불순물의 검출이 불가능하므로, 수소 이외의 검출되었던 불순물들의 총량으로부터 구리 및 탄탈 타겟과 박막들의 순도를 구할 수 있었는데, 표 3과 5의 아래 부분에 표시되었다. 구리의 경우는 시판되는 공칭순도(가스성분을 제외한 순도) 99.9999%의 원료를 타겟으로 사용했고 탄탈의 경우는 공칭순도 99.99% 이상의 원료를 타겟으로 사용했었다. GDMS 결과에서 보듯이 구리 타겟은 99.9994%, 기관 바이어스를 걸지 않은 구리 박막은 99.9766%, 그리고 -50 V에서 증착된 구리 박막은 99.9968%로써 기관 바이어스에 의해 순도가 증가한다는 것을 확인 할 수 있다. 여기서 본 실험에서 주안점을 두었던 주요불순물을 배제했을 경우의 순도를 계산해보면, 순서대로 99.9999%, 99.9989% 그리고 99.9992%가 되므로 박막 증착시 순도에 직접적인 영향을 주는 불순물들은 탄소와 산소 같은 주요불순물이라는 것을 알 수 있고 이러한 불순물들

을 증착시에 함유되지 않도록 하는 연구가 이루어져야한다고 생각된다. 마찬가지로, 탄탈의 경우도 위의 주요불순물의 배제에 의해 순도가 상당히 증가하게 되므로 본 실험에서와 마찬가지로 기관 바이어스를 걸어주는 방법과 같이 주요불순물 유입을 억제시키는 연구가 박막의 순도증가에 직접적으로 영향을 미칠 것으로 판단된다.

4. 결 론

박막의 증착시 구리와 탄탈 박막내에 불순물로서 함유되기 쉬운 수소와 탄소, 그리고 산소 원소에 대해 SIMS와 GDMS를 이용하여 주요불순물들의 농도를 분석하였고 이들의 분석결과에 대해서 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기관 바이어스를 걸지 않은 박막의 SIMS의 분석결과에서, 상당히 많은 피크들이 강하게 관찰된 이유는 실질적인 모든 불순물들의 농도 증가에 기인한 것이 아닌 위의 주요불순물들의 결합에 의한 상태로 검출됐기 때문이라는 것을 알 수 있었다.
2. GDMS의 정량적인 분석결과로부터 박막내에 불순물의 증가는 주로 탄소와 산소 원소에 의한 것으로 확인되었고, 위의 주요불순물들의 조합에 의해 이전 SIMS결과에서 해석되지 않았던 피크들을 포함해서 모든 피크들의 해석이 가능하게 되었다.
3. 박막의 전체순도를 가장 영향을 주는 불순물들은 GDMS의 결과에서 탄소와 산소 같은 주요불순물임을 알 수 있었고 이들 주요불순물 유입을 억제시키는 연구가 박막의 순도증가에 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

[1] C. A. Chang and C. K. Hu, Appl. Phys. Lett. **57**, 617 (1990).
 [2] M. O'Reilly, X. Jiang, J. T. Beechinor, S. Lynch, C. Ni Dheasuna, J. C. Patterson, and G. M. Grean, Appl. Surf. Sci. **91**, 152 (1995).

- [3] M. Van Straaten, K. Swenters, R. Gijbels, J. Verlinden and E. Adriaenssens, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1389 (1994).
- [4] J. S. Becker and H. -J. Dietze, *Spectrochim. Acta Part B* **53**, 1475 (1998).
- [5] 임재원, 배준우, M. Isshiki, *한국진공학회지* **12**, 174 (2003).
- [6] 임재원, M. Isshiki, *대한금속·재료학회지* **41**, 525 (2003).
- [7] L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [8] H. A. Stroms, K. F. Brown, and J. D. Stein, *Anal. Chem.* **49**, 2023 (1977).
- [9] 임재원, M. Isshiki, *대한금속·재료학회지* **42**, 212 (2004).
- [10] P. Gregory, A. J. Bangay, and T. L. Bird, *Metallurgia* **71**, 207 (1965).
- [11] 임재원, 배준우, M. Isshiki, *한국진공학회지* **13**, 22 (2004) 인쇄중.