

## 원자층 증착법으로 성장한 HfO<sub>2</sub> 박막의 제조

김희철 · 김민완 · 김형수 · 김혁중 · 손우근 · 정봉교\* · 김석환 · 이상우 · 최병호<sup>†</sup>  
금오공과대학교 신소재시스템공학부  
\*LG. Philips Displays 설계실

## Preparation of Hafnium Oxide Thin Films grown by Atomic Layer Deposition

Hie-Chul Kim, Min-Wan Kim, Hyung-Su Kim, Hyug-Jong Kim, Woo-Keun Sohn,  
Bong-Kyo Jeong\*, Suk-Wan Kim, Sang-Woo Lee and Byung-Ho Choi<sup>†</sup>

School of Advanced Materials and Systems Engineering, Kumoh National Institute of Technology,  
Gumi 730-701, Korea

\*LG. Philips Displays, Design Department, Gumi 730-030

(2005년 1월 3일 받음, 2005년 4월 19일 최종수정본 받음)

**Abstract** The growth of hafnium oxide thin films by atomic layer deposition was investigated in the temperature range of 175-350°C using Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> as precursors. A self-limiting growth of 0.6 Å/cycle was achieved at the substrate temperature of 240-280°C. The films were amorphous and very smooth (0.76-0.80 nm) as examined by X-ray diffractometer and atomic force microscopy, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed that the films grown at 300°C was almost stoichiometric. Electrical measurements performed on MoW/HfO<sub>2</sub>(20 nm)/Si MOS structures exhibited high dielectric constant (~17) and a remarkably low leakage current density of at an applied field of 1.5-6.2×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> MV/cm, probably due to the stoichiometry of the films.

**Key words** ALD(Atomic Layer Deposition), Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, hafnium oxide, dielectric constant.

### 1. 서 론

반도체의 집적도가 증가하면서 고유전체 물질의 필요성으로 이제까지 사용되어 왔던 SiO<sub>2</sub>막보다 유전상수가 큰 재료로 대체하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지는 SiO<sub>2</sub>의 두께를 20-30Å 수준까지 감소시켜 왔으나 차세대 나노 소자에서는 이보다 더욱 얇은 두께를 요구한다. 그러나 이러한 두께 감소는 게이트 누설전류, B 침투 및 폴리실리콘 게이트의 공핍 효과 등의 문제점을 나타내어, 그 두께의 감소에 한계를 보이고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 한계를 극복하기 위해 절연성이 뛰어나고 유전율이 높으며 유전 손실이 적은 고유전율 재료의 개발이 시급하게 요구되고 있다. 이러한 고유전율 재료로는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>2)</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>3)</sup> ZrO<sub>2</sub>,<sup>4)</sup> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>5)</sup> HfO<sub>2</sub><sup>6)</sup> 등이 거론되고 있으며 그 중 HfO<sub>2</sub>는 열적, 화학적 안정성이 높으며 높은 유전 상수와 상대적으로 높은 굴절률 계수 및 넓은 band gap을 가지며 다양한 방법으로 증착이 가능하다는 면에서 주목받고 있다.<sup>7)</sup> 본 연구진은 Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>를

precursor로 사용하여 Photo-ALD법으로 제조한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막에 관한 연구도 이미 발표하였다.<sup>8,9)</sup> HfO<sub>2</sub>박막의 증착은 RF and DC sputtering,<sup>10)</sup> Sol-Gel process,<sup>11)</sup> Thermal CVD and MOCVD,<sup>12)</sup> LPCVD,<sup>13)</sup> Photo-assisted CVD<sup>14)</sup> 등에 의한 연구가 발표되었다. ALD법에 의한 HfO<sub>2</sub> 박막의 제조는 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O(or O<sub>3</sub>),<sup>15,16)</sup> HfCl<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O,<sup>17)</sup> HfI<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O,<sup>18)</sup> HfI<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub><sup>19)</sup> 그리고, Hf[N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (TEMAH)와 H<sub>2</sub>O<sup>20)</sup>를 precursor로 이용한 연구가 발표되었다.

본 연구에서는 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub>를 precursor와 reactant gas로 사용하는 ALD법에 의해 HfO<sub>2</sub> 박막을 제조하고 박막의 구조, 광학 및 전기적 특성 등을 분석하였다.

### 2. 실험 방법

ALD 시스템을 이용한 본 실험에 사용된 MO소스로는 액체상태의 금속 유기물인 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>를 사용하였고 기체상태로 반응조 내부로의 공급을 위해 Ar가스를 carrier gas로 하는 bubbling방식을 사용하였다.<sup>8)</sup> 또한 소스 용기는 액상 소스의 증기압을 높여 기화를 용이하게 하기

<sup>†</sup>E-Mail : choibh@kumoh.ac.kr

위하여 line heater로 가열하여 40°C로 유지하였다. N-type Si(100) wafer와 quartz를 기판으로 사용하였다. Si wafer 상의 자연 산화막을 제거하기 위하여 HF cleaning (HF : D.I. water = 1 : 10, 60초) 처리를 하였으며, quartz 기판은 유기물 등의 오염 물질을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올 및 증류수를 사용하여 초음파 세척을 한 후 N<sub>2</sub> 가스로 건조하고 즉시 반응조에 장착하였다. 샘플 장입 후 로터리 펌프를 사용하여 초기 진공을 3×10<sup>-2</sup> torr로 펌핑한 후 오염 물질의 제거를 위하여 반응조 온도를 280°C로 설정하여 Ar purge를 하면서 preheating을 행하였다. ALD 공정 온도(process window)에서 소스, 반응성 가스 및 purge 가스(Ar)의 유량에 따른 증착률을 측정하였고 이를 토대로 sequence를 결정하였다. purge 가스(Ar) 주입량을 50 sccm, carrier 가스(Ar) 주입량을 5 sccm 그리고, 반응성 가스(O<sub>2</sub>) 주입량을 3 sccm으로 고정하였다. 그리고 반응조 내부로 공급하고 반응조의 온도를 metal heater를 통하여 175°C에서 350°C까지 변화하였으며 이를 측정하여 ALD 공정 구간을 결정하였다. 순차적인 가스의 공급은 컴퓨터 프로그래밍을 통하여 이루어졌으며 이 때 작업압력은 ~1 torr이었다.

HfO<sub>2</sub> 박막의 결정성 분석을 위하여 XRD(D5005, Bruker-AXS)으로 분석을 행하였다. HfO<sub>2</sub> 박막내의 불순물, 화학양론 조성 및 계면특성을 분석하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(VG MT-5000, VG Instrument)를 이용하여 정성, 정량 분석을 행하였다. 광학적 특성을 분석하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer(UV 20300, Schmidt Unicam)를 이용하여 200-800 nm의 파장 대에서 transmittance를 측정하고 variable angle spectroscopic ellipsometer를 이용하여 300-800 nm의 파장 대에서 굴절률과 흡수계수를 측정하였다. HfO<sub>2</sub> 박막의 표면 거칠기 및 표면 굴곡을 관찰하기 위하여 Atomic force microscopy(AFM, Autoprobe M5, Veeco)를 이용하여 평균 거칠기 상태를 확인하였으며, Field emission scanning electron microscopy(FESEM, JSM-6500F, JEOL)를 사용하여 박막의 표면 상태를 관찰하였다. 증착된 HfO<sub>2</sub> 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 MoW/HfO<sub>2</sub>/Si MOS 구조를 제작하여 HP4140B를 사용하여 current-voltage(I-V) 특성을 측정하고 LCR meter(HP4284A precision)를 사용하여 capacitance-voltage(C-V)특성을 측정하였다. 상부전극으로 사용한 MoW은 100×100 μm의 크기로 sputtering법에 의해 제작하였으며, 이 때 HfO<sub>2</sub>의 증착 두께는 20 nm이다. C-V 측정에 사용된 주파수는 100 kHz이었으며 측정전압의 범위는 -5 V에서 5 V까지로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)-(d)는 ALD의 최적의 sequence를 결정하기

위해 공정변수를 달리하여 행하여진 결과이다. Fig. 1(a)는 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 주입시간에 따른 성장률을 나타낸다. HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 1.3초 이상 주입하였을 때 약 0.6 Å/cycle의 일정한 성장률을 얻을 수 있었다. Fig. 1(b)는 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 Ar purge 시간에 따른 성장률을 나타낸다. Ar purge 시간이 4초 이상 되었을 때 약 0.6 Å/cycle의 일정한 성장률이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 이는 4초 이상의 시간에서 충분한 purge가 이루어짐과 동시에 그 이상의 시간에서 화학 흡착된 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 Ar purge에 의해 다시 탈착되지 않음을 의미한다. Fig. 1(c)는 O<sub>2</sub> 주입시간에 따른 성장률을 나타낸다. O<sub>2</sub>의 주입 시간은 1.3초 이상에서 성장률이 0.6 Å/cycle로 일정하게 나타났다. Fig. 1(d)는 O<sub>2</sub> purge 시간에 따른 성장률을 나타낸다. 5초 이상 주입했을 때 0.6 Å/cycle의 일정한 성장률이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 위와 같은 결과로부터 최적의 sequence를 결정하면 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1.3초, purge 4초, O<sub>2</sub> 1.3초, 그리고 O<sub>2</sub> purge 5초임을 알 수 있었다.

Fig. 2는 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 가스를 사용하여 ALD법으로 성장시킨 박막의 온도에 따른 성장률과 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 열분해(thermal decomposition)에 의한 성장률을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 박막의 성장률은 기판온도에 따라 크게 변하는 것을 볼 수 있다. 240-280°C의 기판온도 영역에서 각각 0.6 Å/cycle의 일정한 성장률을 가지는 ALD 공정 구간을 확인할 수 있었다. 240°C 이하의 온도영역에서는 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 화학적 흡착이 기판의 흡착 자리를 완전히 충족시키지 못하기 때문에 즉, 흡착에 필요한 활성화 에너지를 열에너지로 충족시키지 못함으로써 온도증가에 따라 성장률이 서서히 증가하였고, ALD 온도 영역에서는 소스의 화학적 흡착에 의해 서만 성장률이 결정되는 자기 제한적(self-limiting) 메커니즘에 의하여 일정한 성장률을 나타내었다. 또한, HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>만을 반응조 안으로 주입하였을 때, 300°C 이상의 온도에서 본격적인 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 열분해가 일어남을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 ALD에서 나타나는 300°C 이상의 온도 영역에서 성장률이 급격히 증가하는 이유는 HfN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 열분해의 영향임을 알 수 있었다.

증착된 박막의 화학양론조성 및 계면분석을 위하여 XPS를 이용하여 O/Hf 조성비와 박막의 깊이에 따른 각 원소의 결합에너지 분석을 행하였다. Fig. 3은 기판온도 270°C에서 약 20 nm의 두께로 성장시킨 HfO<sub>2</sub> 박막의 XPS 분석을 행한 결과이다. 그림에서 보듯이 각각 Hf 4f, Hf 4d, Hf 4p 그리고 O 1s의 peak가 발견되었으며, 각각 peak의 위치는 결합에너지가 약 17 eV, 214 eV, 383-441 eV 그리고 531 eV였다. 이러한 결과에서 HfO<sub>2</sub> 박막이 증착된 것을 확인할 수 있었다. 또한 약 285 eV 위

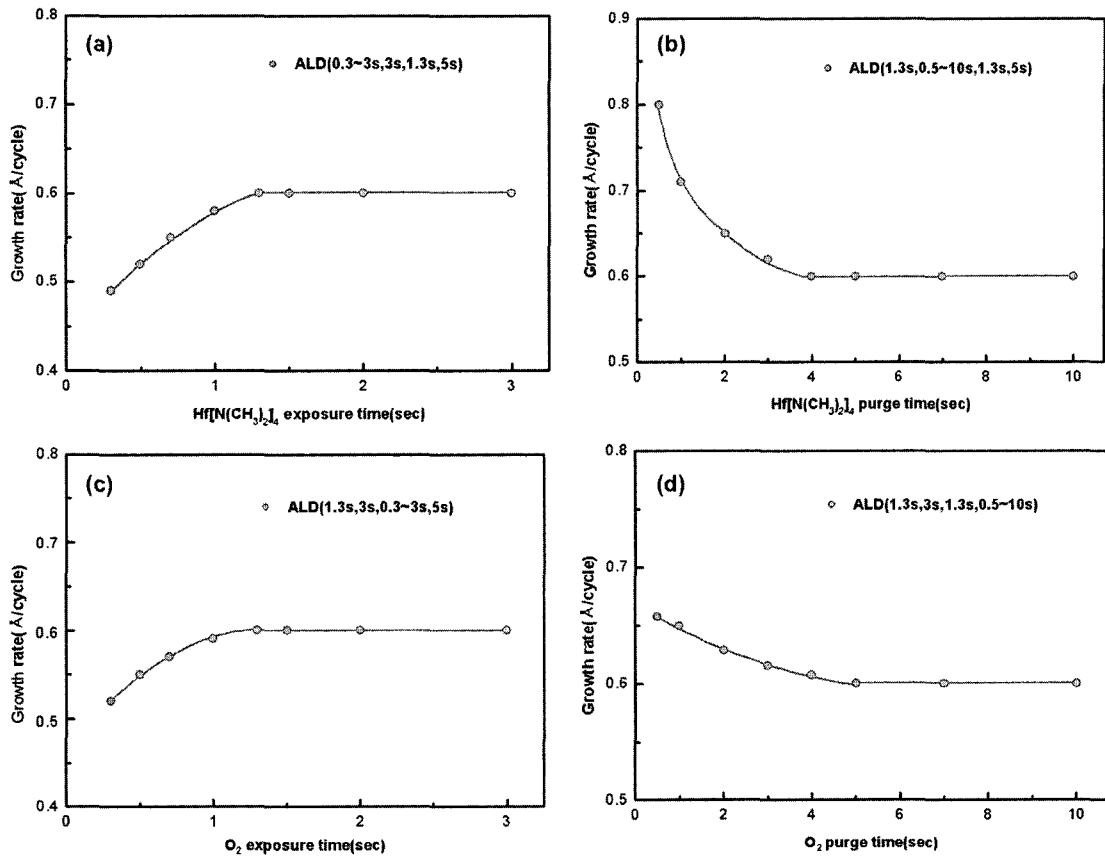


Fig. 1(a). The growth rate as a function of Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> pulse times for the films grown at 270°C, (b). The growth rate as a function of first Ar purge times for the films grown at 270°C, (c). The growth rate as a function of O<sub>2</sub> pulse times for the films grown at 270°C, (d). The growth rate as a function of second Ar purge times for the films grown at 270°C.

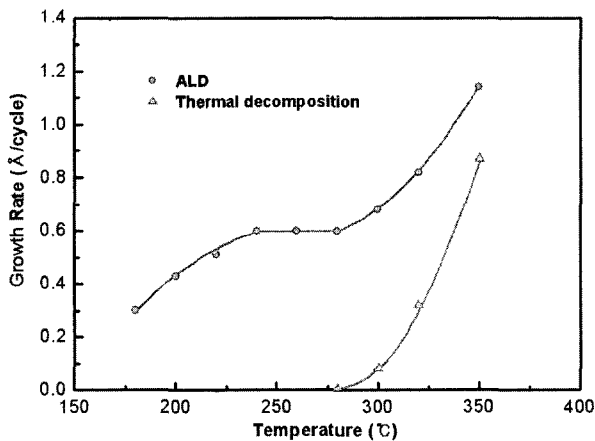


Fig. 2. The growth rate as a function of substrate temperatures.

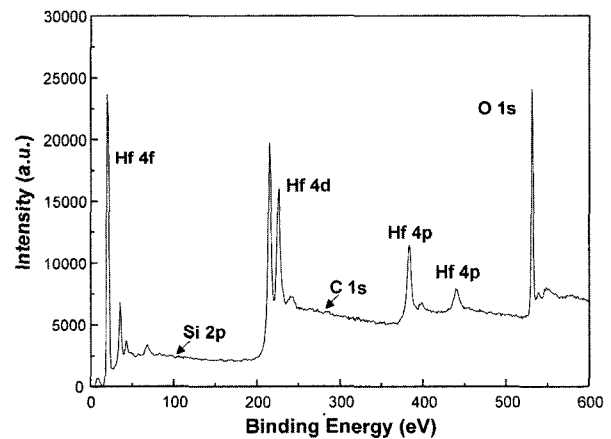


Fig. 3. XPS data of the film grown at the substrate temperature of 270°C.

치에서 나타나는 C 1s peak은 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 HfO<sub>2</sub> 박막내에 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>소스로부터 잔존할 수 있는 C, N등이 박막내에 거의 존재하지 않음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4는 기판온도를 달리하여 ALD법으로 증착시킨 박

막의 XPS를 분석한 결과이다. 증착된 박막의 화학결합 상태를 나타내는 O/Hf의 정량비는 온도가 250, 270, 280, 300°C로 증가함에 따라 1.813, 1.966, 1.971 그리고 1.989이었다. 200°C에서 280°C까지는 약간의 oxygen deficient한 화학 상태를 나타내었고 300°C의 온도에서는

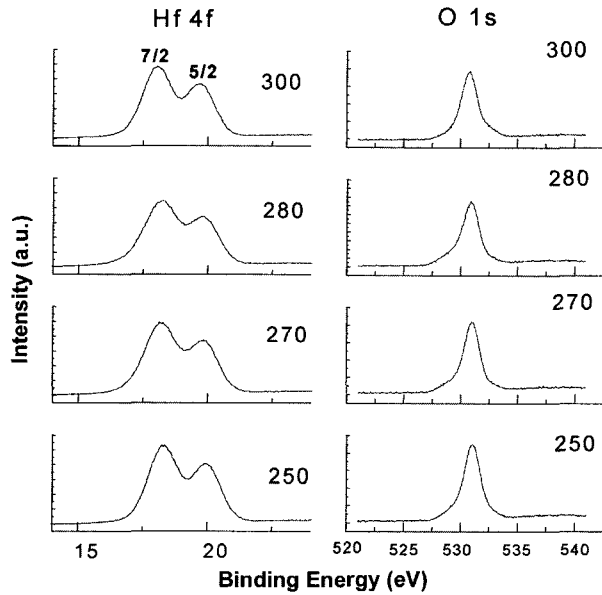


Fig. 4. Hf 4f and O 1s XPS data of the films grown at various temperatures.

HfO<sub>2</sub> 박막의 화학양론 조성인 2에 매우 근접한 화학양론 조성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Y. Ohshita 등이 Hf[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>를 사용하고 CVD법으로 증착하여 얻은 1.5에 비하여 화학 양론적으로 우수한 박막임을 알 수 있었다.

N-type Si(100) 기판 위에 HfO<sub>2</sub> 박막을 ALD법으로 기판의 온도를 달리하여 성장시킨 후 열처리 온도에 따른 결정성을 XRD를 이용하여 분석하였다. 250-300°C의 기판온도 범위에서 증착한 모든 박막의 결정성은 비정질 상태였다. 또한 이 범위에서 AFM을 이용하여 HfO<sub>2</sub> 박막의 표면 거칠기를 측정된 결과, 250°C 이상의 ALD 공정 구간 사이에서 증착한 HfO<sub>2</sub> 박막의 RMS-roughness는 평균 0.76-0.80 nm임을 확인할 수 있다. 250°C 미만에서는 ALD의 특징인 자기 제한적 반응이 충분히 일어나지 못하므로 상대적으로 거친 표면특성을 보이고 있다.

Fig. 5는 파장에 따른 HfO<sub>2</sub> 박막(10 nm)의 투과도 값을 나타내고 있다. 가시광 영역에서 약 85%의 높은 투과도를 보이고 있다. 또한 굴절률 값들의 분포와 기판온도를 달리하였을 때 막의 굴절률을 측정하였다. 그 결과 기판온도가 증가함에 따라 굴절률 값은 550 nm 파장에서 1.96에서 2.1로 증가하고 있다. 특히 열분해가 시작될 것으로 예상되는 300°C에서도 굴절률은 큰 변화를 보이지 않고 있다. 굴절률은 막의 밀도에 큰 영향을 받는다. 그러므로 300°C에서도 막의 구조적 특성은 그다지 변화하지 않았다는 것을 알 수 있다. 그러나 XPS측정에서는 300°C에서 증착한 박막이 가장 화학정량적인 특성을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

ALD법으로 증착한 HfO<sub>2</sub> 박막의 전기적 특성을 확인

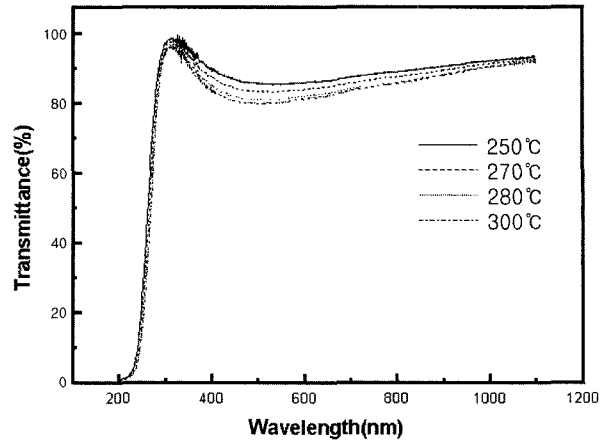


Fig. 5. Transmittance spectra of HfO<sub>2</sub> films grown by ALD with various substrate temperatures.

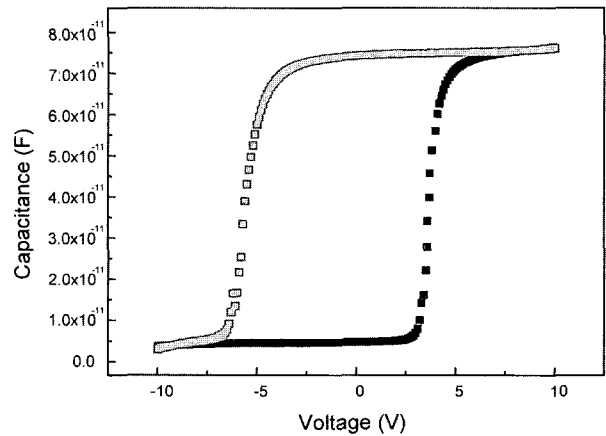


Fig. 6. Capacitance-voltage characteristic of HfO<sub>2</sub> films grown at 270°C.

하기 위하여 MOS구조의 소자를 제작하였다. HF-etched Si위에 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 소스를 270°C 온도에서 막을 증착한 후 100 kHz주파수에서 C-V분석을 행하였다. 그 결과 Fig. 6에서 보이듯 capacitance는 75pF 이었으며, 이로부터 계산한 HfO<sub>2</sub> 박막의 유전율은 약 17이었다. 이는 기존에 보고된 ALD법의 precursor HfI<sub>4</sub>의 경우는 14, HfCl<sub>4</sub>는 14<sup>21)</sup> 등과 비교해 높은 수치를 보이고 있다.

Fig. 7은 기판온도 변화에 따른 시편의 누설전류 특성을 나타낸 것으로 ALD 공정 구간인 240-280°C 사이에서는 일정한 값을 유지하다가 열분해가 시작되는 300°C 부근에서는 약간 향상된 수치를 나타내고 있다. 누설전류는 1.5-6.2×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> at 1 MV/cm의 값으로써 이러한 수치는 precursor로써 HfCl<sub>4</sub>를 사용한 ALD의 2.06×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>,<sup>22)</sup> Hf[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>를 사용한 PE-MOCVD의 8×10<sup>-5</sup>와 3×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>,<sup>23)</sup> Hf(OBu)<sub>4</sub>를 사용한 Photo-CVD의 1×10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>,<sup>24)</sup> Ion beam sputtering의 3.09×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup><sup>25)</sup> 등 다른 소스 및 증착법을 사용한 실험보

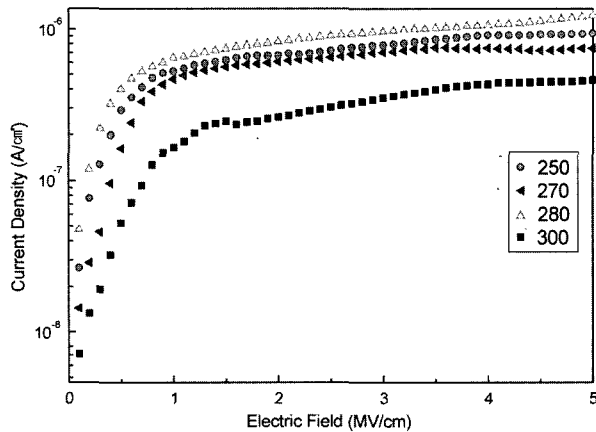


Fig. 7. Leakage current density vs. applied electric field for as-grown hafnium oxide films at various substrate temperatures.

다 우수한 누설전류 특성을 나타내고 있다. 이러한 결과는 첫째로 ALD 구간에서 1.81~1.99 사이의 우수한 화학양론 조성을 보이고 있기 때문인 것으로 추정된다. 보통 산화물의 전기전도도는 화학양론에 가까울수록 전기전도도의 활성화 에너지가 증가되는 것으로 보고되고 있다.<sup>26)</sup> 특히 ALD와 열분해에 의한 막의 증착특성이 동시에 나타나는 300°C에서 보다 낮은 누설전류 특성을 보이고 있는 것은 정량화학양론에 가장 가까운 값을 갖기 때문인 것으로 추정된다.

Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>를 precursor로 사용하여 ALD법으로 HfO<sub>2</sub> 박막을 제조하여 박막의 구조, 광학 및 전기적 특성을 측정된 결과를 요약한 것이 Table 1과 같다.

#### 4. 결 론

ALD법으로 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>를 사용하여 HfO<sub>2</sub> 박막을 제조한 결과는 아래와 같다.

- 1) ALD 최적 process sequence는 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 1.3초, purge 4초, O<sub>2</sub> 1.3초, O<sub>2</sub> purge 5초였다.
- 2) ALD 공정구간은 기판온도 240-280°C이었으며 일정 성장률은 0.6Å/cycle 이었다.
- 3) XPS 분석 결과 ALD 공정구간의 HfO<sub>2</sub> 박막은 정량화학비가 1.813-1.989이었다.

4) 표면 거칠기(rms)는 0.76-0.80 nm이었으며 비정질 상태인 것으로 분석되었다.

5) 가시광 영역의 투과도는 약 85%이었으며 굴절률(파장 550 nm에서)은 1.96-2.10이었다.

6) MOS 구조에서의 HfO<sub>2</sub>의 누설전류는  $1.5-6.2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> at 1 MV/cm이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년도 금오공대 연구비로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. S. Momose, M. Ono, T. Yoshitomi, T. Ohguro, S.-I. Nakamura, M. Saito and H. Iwai, IEEE Trans. Electron Dev., **43**, 1233 (1996).
2. D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, Nature, **399**, 758 (1999).
3. J.-Y. Zhang, I.W. Boyd, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly and J. -P. senateur, J. Non-Cryst. Solids, **303**, 134 (2002).
4. W.-J. Qi, R. Nieh, B. H. Lee, L. Kang, Y. Jeon and J. C. Lee, Phys. Lett., **77**, 3269 (2000).
5. S. K. Kang, D. H. Ko, E. H. Kim, M. H. Cho and C. N. Whang, Thin Solid Films, **353**, 8 (1999).
6. B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh and J.C. Lee, Appl. Phys. Lett., **76**, 1926 (2000).
7. K.J. Hubbard and D.G. Schlom, J. Mater. Tes., **11**, 2757 (1996).
8. Y.-H. Lee, J.-C. Kwak, B.-S. Gang, H.-C. Kim, B.-H. Choi, B.-K. Jeong, S.-H. Park and K.-H. Lee, J. Electrochem. Soc., **151**(1) C52 (2004).
9. J.-C. Kwak, Y.-H. Lee and B.-H. Choi, Appli. Surf. Sci., **230**, 249 (2004).
10. W. D. Sprou, M. E. Graham, M.S. Wong and P. J. Rudnik, Surf. Coat. Technol., **89**, 10 (1997).
11. T. Nishide, S. Honda, M. Matsuura and M. Ide, Thin Solid Films, **371**, 61 (2000).
12. R. C. Smith, T. Ma, N. hoilien, L. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Colombo, J. Toberts, S. A. Campbell and W. L. Gladfelter, Adv. Mater. Opt. Electron., **10**, 105 (2000).
13. Y. Oshita, A. Ogura, A. Hoshino, T. Suzuki, S. Hiirō and H. Machida, J. Cryst. Growth, **235**, 365 (2002).

Table 1. Some characteristics and properties of hafnium oxide films as a function of substrate temperatures

Substrate temperature (°C)	N (at 550 nm)	K (extinction coefficient)	Composition (O/Hf)	Crystalline phase	RMS (nm) (film thickness : 20±2 nm)	Leakage current (A/cm <sup>2</sup> at 1 MV/cm)
250	1.96	0.00146	1.813	Amorphous	0.76	$5.1 \times 10^{-7}$
270	2.05	0.00172	1.911	Amorphous	0.77	$4.4 \times 10^{-7}$
280	2.03	0.00182	1.920	Amorphous	0.76	$6.2 \times 10^{-7}$
300	2.10	0.00184	1.989	Amorphous	0.80	$1.5 \times 10^{-7}$

14. Q. Fang, J.-Y. Zhang, Z. M. Wang, J. X. Wu, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, T. L. Leedham, H. Davies, M. A. Audier, C. Jimenez and J.-P. senateur, Ian w. Boyd. *Thin Solid Films*, **427**, 391 (2003).
15. M. Cho, H. B. Park, J. Park, S. W. Lee and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 26 (2003).
16. M. Cho, D. S. Jeong, J. Park, H. B. Park, S. W. Lee, T. J. Park and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 24 (2004).
17. O. Sneh, R. B. Clark-Phelps, A. R. Londergan, J. Winkler and T. E. Seidel, *Thin Solid Films*, **402**, 248 (2002).
18. J. Aarik, J. Sundqvist, A. Aidla, J. Lu, T. Sajavaara, K. Kukli and A. Harsta, *Thin Solid Films*, **418**, 69 (2002).
19. J. Sundqvist, A. Harsta, J. Aarik, K. Kukli and A. Aidla, *Thin Solid Films*, **427**, 147 (2003).
20. S. Tamimoto, M. Matsui, K. Kamisako, K. Kuroiwa and Y. Tarui, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 320 (1992).
21. G. Scarel, S. Spiga, C. Wiemer, G. Tallarida, S. Ferrari and M. Fanciulli, *Materials Science and Engineering, B* **109**, 11 (2004).
22. T. Lee, J. Ahn, J. Oh and Y. Kim, *Korean J. Phys. Soc.*, **42**, 272 (2003).
23. K.-J. Choi, W.-C. Shin and S.-G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, F18, (2002).
24. Q. Fang, J. Y. Zhang, Z. M. Wang, G. He, J. Yu and Ian W. Boyd, *Microelectronic Engineering*, **1**, (2002).
25. D. Han, J. Kang, C. Lin and R. Han, *Microelectronic Engineering*, **66**, 643 (2003).
26. W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", p.660-664, John Wiley & Sons, Inc., (1960).