

## 스핀-온-글라스 박막의 제조와 분석

임경란 · 최두진\* · 박선진

한국과학기술연구원 세라믹스 공정연구소

\*연세대학교 세라믹공학과

(1992년 5월 7일 접수)

### Preparation and Analysis of the SOG Films

Kyoung Ran Han, Doo Jin Choi\* and Sun-Jin Park

Ceramic Processing Lab., Korea Institute of Science and Technology

\*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received May 7, 1992)

#### 요 약

실리콘 wafer에 젖음성이 우수한 SOG 용액을  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 와  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ 를 산성에서 가수분해시켜 제조하였으며, 열처리 온도와 시간이 실리카 박막형성에 미치는 영향을 TG/DTA, FTIR, Ellipsometry로 조사하였으며, SOG 박막의 하소는  $600^\circ\text{C}$  1시간 이내에 종결되며,  $800^\circ\text{C}$ 에서는 계면산화 발생함을 알 수 있었다.  $600^\circ\text{C}$ 에서 30분 이상 열처리하여 예상외로 밀착력이 열산화막보다 월등히 나은 실리카 박막을 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

A SOG (spin on glass) solution with excellent wetting to Si wafers was prepared by acid-hydrolysis of  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  and  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ . The solution was spin coated on Si wafers, and effects of heat treatment of the film were characterized by TG/DTA, FTIR and Ellipsometry. Silica film was obtained by heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  within one hour, but heat treatment at  $800^\circ\text{C}$  caused interfacial oxidation of the silicon substrate. Unexpectedly silica films with much better adhesion were obtained by curing at  $600^\circ\text{C}$  for over 30 min. than those obtained by thermal oxidation.

#### 1. 서 론

실리카는 마이크로일렉트로닉스에서 절연층, diffusion mask, passivation layer 등으로 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. SOG에 의한 실리카 박막은 CVD나 고온 산화로 만든 실리카 층보다 그 치밀도가 낮아, SOG의 사용이 줄어들고 있었으나, 근래에 Very-Large-Scale-Integration(VLSI), Multi-Layer-Metal-Interconnection(MLMI)가 발달됨에 따라 소자의 평탄화 목적으로 SOG의 사용이 늘어나고 있다<sup>3)</sup>. 즉 chip의 크기가 작아지고, 소자의 선폴이  $1\mu\text{m}$  정도로 줄어들음에 따라, 좁고 깊은 회로 사이를 CVD 방법에 의한 실리카만으로는 잘 메우기가 힘들기 때문에 SOG와 CVD를 같이 사용하여 CVD/SOG/CVD의 복합 층으로 사용하고 있다. 그러므로, 평탄화용으로 SOG의

사용은 앞으로 계속 늘어날 것으로 기대된다.

상기한 SOG 용액은 일반적으로  $\text{Si}(\text{OR})_4$ 를  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  혹은  $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{iPr}$ )와 섞어 산성에서 가수분해와 축합반응을 통해 얻어지는  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 의 골격구조를 가지는 polysiloxane이나 silicate의 oligomer들이 알콜용매에 녹아있는 상태로 구성된다<sup>4-6)</sup>.

본 연구에서는 cyclo-oligomer를 만든다고 알려져 있는  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ 를  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 와 반응시켜 Si wafer에 우수한 밀착성을 나타내는 SOG 용액을 제조하여, spin coating으로 박막을 제조하고 그 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 실리카졸의 제조 및 SOG 박막 형성

실리카졸의 제조에 이용된 시약은 Tetraethoxysilane [Si(OEt)<sub>4</sub>, TEOS, 98% Fisher], 염산, dimethyldiethoxysilane(Me<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>, DMDE Aldrich Chemical)으로 정제 함이 없이 구입한대로 사용하였으며, 또한, 탈이온수를 사용하였다. 기판으로는 6" p-type(100) silicon wafer를 1"×1"로 잘라 반도체공업에 응용되는 세척방법에 준하여 세척하지 않고 단순히 먼지만 불어 낸 후 사용하였다.

실리카졸은 22.4 ml의 TEOS를 35 ml의 EtOH에 섞은 후 5.0 ml의 0.01 N HCl을 천천히 첨가하면서 교반하였고, 산용액의 첨가가 끝난 다음 실온에서 10분 정도 더 교반한 후 2시간 동안 reflux하여 제조하였다. SOG 용액은 위와같이 제조된 실리카졸에 9.0 ml의 DMDE를 첨가한 후 2시간 reflux하여 제조하였다. 이렇게 제조된 실리카졸은 감광막 스피너(photoresist-spinner)를 사용하여 일반 실험실 분위기하에서 1"×1" 실리콘 wafer 위에 0.2 μm filter를 통하여 한 두방울 떨어뜨린 후 4000 혹은 6000 rpm에서 30초 동안 회전시켜 코팅하였다. 코팅된 wafer는 바로 약 200°C의 hot plate에서 5분 정도 열처리한 후 다시 box furnace에서 온도범위 200°~800°C 및 15분 내지 4시간 사이에서 열처리한 후 꺼내어 공기중에서 냉각시켰다.

**2.2. 실리콘 열산화막 제조**

반도체 공업에 이용되는 세척방법에 의해 세척된 1"×1" 실리콘 wafer를 3-zone horizontal quartz tube furnace을 이용하여 고순도 산소를 분당 200 cm<sup>3</sup>로 흘리면서 1050°C에서 열산화시간을 변화시킴으로써 850~1300 Å의 두께를 가지는 실리콘 열산화막을 제조하였다.

**2.3. TGA와 DTA에 의한 분석**

실리카졸은 실온에서 용매를 날려 보냄으로써 실리카 겔로 되었다. 이것을 실온에서 건조시킨 후 100°C의 oven에서 하루동안 더 건조시킨 다음, 막자 사발에 갈아 분말을 만들어 Dupont 1090 TGA를 사용하여 흐르는 공기 분위기에서 10°C/분의 승온속도로 약 900°C까지 온도를 올리며 무게감량을 측정하였다. DTA는 KIST에서 만든 Innovative Thermal System을 사용하여 흐르는 공기 분위기에서 10°C/분의 승온속도로 약 900°C까지 온도를 올리며 변화를 관찰하였다.

**2.4. FTIR에 의한 분석**

Inconel coupon을 SOG 용액에 dip 코팅한 후 실온에서 건조한 시편의 반사스펙트럼을 Nicolet 740 FTIR 스펙트로미터를 사용하여 측정하였고, 이 시편을 600°C

에서 3, 30분 열처리한 후의 스펙트럼을 구하였다. 또한 비교를 위하여 상표화되어 있는 Silicafilm™(Emulsitone Co., Whippany, NJ, USA)을 600°C에서 30분 하소 후 FTIR을 측정하였다.

**2.5. 점도 측정**

Cannon-Fenske(Reverse-Flow) Viscometer을 이용하여 26°C에서 kinematic 점도를 측정하고, 여기에 농도를 곱하여 dynamic 점도를 얻었다.

**2.6. Scratch 밀착력 측정**

Acoustic emission scratch 시험기인 Revetest(스위스 시계 연구소 제작)을 사용하여 다이아몬드 tip의 반경이 100 μm인 표준 stylus를 써서 가중속도 10 N/분, chart speed 10 mm/분의 scratching 속도를 사용하여 밀착력을 측정하였다.

**2.7. SEM 관찰**

Acoustic emission signal의 변화로부터 밀착 파괴의 임계하중값을 결정하고, 이를 확인하기 위해 SEM으로 scratch 표면을 조사하였다.

**2.8. 박막의 두께와 굴절지수 측정**

Gaetner L117 Ellipsometer을 사용하여 6328Å 파장의 He-Ne laser을 이용하여 박막의 두께와 굴절지수를 얻었다.

**3. 실험결과 및 고찰**

**3.1. TGA/DTA의 분석**

본 실험에서 제조된 실리카졸(SOG 졸)은 점도가 26°C에서 1.463 cps인 맑은 용액이었으며, 이 용액을 실온, 그리고 100°C에서 건조하여 투명한 덩어리를 얻을 수 있었다. 이 건조된 SOG 겔의 TGA를 Si-CH<sub>3</sub> 결합이 포함되어 있는 실리카졸인 Silicafilm™, 그리고 TEOS 만으로부터 제조된 실리카졸을 건조하여 얻은 실리카겔들의 TGA와 Fig. 1에서 비교하였다.

Silicafilm과 TEOS로부터 얻은 실리카겔은 비슷한 모양의 TGA 곡선을 나타내며, Silicafilm의 경우 15.6 wt%, TEOS 겔의 경우 18.0 wt%의 무게감량을 볼 수 있다. 그러나 TEOS와 DMDE로부터 얻어진 SOG 겔의 TGA 곡선은 이들과 다른 모양을 나타내며 약 23%의 무게감량을 보여준다. 이러한 큰 파피변화에도 불구하고 dip 코팅하여 600°C에서 열처리한 박막에서 만배까지 확대

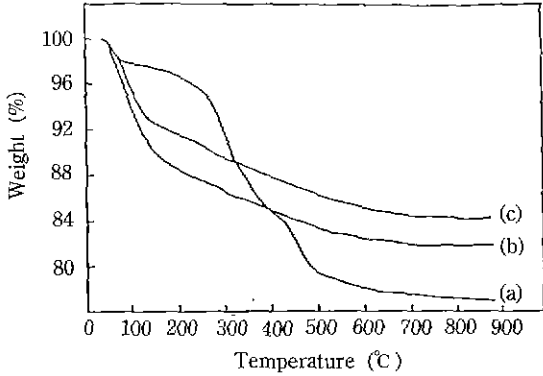


Fig. 1. TGA curves of silica gels prepared from: (a) TEOS and DMDE, (b) TEOS, and (c) Silicafilm™.

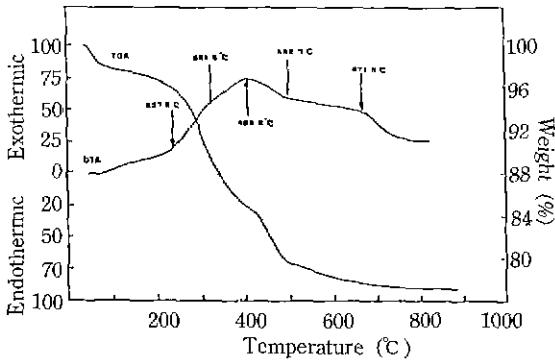


Fig. 2. TGA and DTA curves of SOG gel.

하여도 crack이 보이지 않았다. 실온에서부터 150°C까지의 무게감소를 보면 Silicafilm의 경우 약 6.5%, TEOS 겔의 경우 약 9.5% 그리고 SOG 겔의 경우 약 2.5%의 무게감소가 일어난다. 이는 SOG 겔이 다른 겔에 비해 습기 흡수가 훨씬 적게 일어남을 말해준다고 본다. 이 SOG 겔의 DTA 그래프를 TGA 그래프와 Fig. 2에 같이 도시하여, 상변이 온도를 보여주고 있다. 그래프와 기울기 변화로부터 SOG 겔이 열처리 온도 변화에 따라 5 단계의 변화를 거쳐 실리카로 변화하여감을 알 수 있다.

실리카겔이 낮은 온도에서 실리카로 변화하는 것이 바람직하나 Fig. 1에서 기울기의 교차점을 구해보면 TEOS 겔의 경우엔 약 580°C, Silicafilm의 경우엔 약 630°C, 그리고 SOG 겔의 경우엔 약 680°C에서 무게 상실이 더이상 일어나지 않음을 알 수 있는데, 이는 -Si-CH<sub>3</sub> group이 첨가됨에 따라 하소가 힘들어 저서, 하소온도 증가의 원인이 되는 것으로 고찰된다.

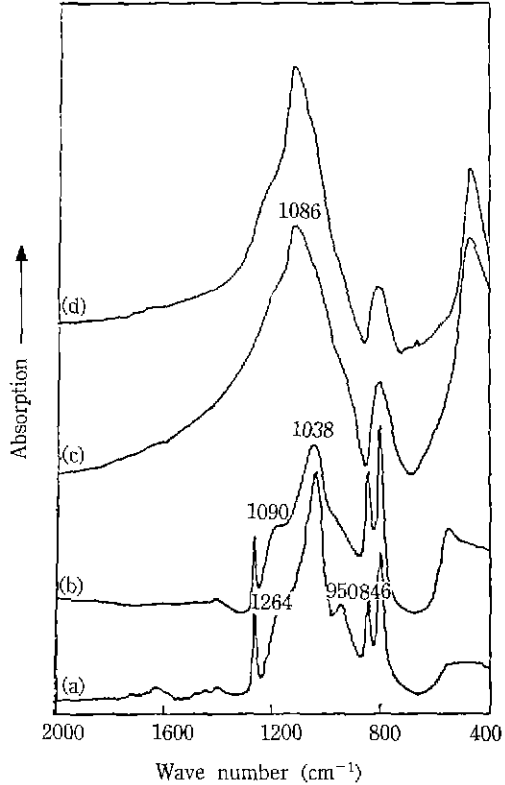


Fig. 3. Reflective FTIR spectra of SOG films cured at: (a) room temperature, (b) 600°C for 5 min, (c) 600°C for 30 min, and (d) silicafilm™ cured at 600°C for 30 min.

### 3.2. FTIR의 분석

SOG 졸을 inconel 조각에 dip coating하여 열처리 과정에 따른 IR의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 실리카 졸이 실리카겔로 된 후 순수한 실리카가 되기 위해서는 -Si-OEt에 의한 1050과 1090 cm<sup>-1</sup>의 peak가 없어지고 SiO<sub>2</sub>에 의한 1080 cm<sup>-1</sup>의 peak만 나타나야 한다<sup>8)</sup>.

실온에서 건조한 SOG film의 reflective IR에서 1262와 846 cm<sup>-1</sup>의 peak는 -Si-CH<sub>3</sub>에 의한 것이고 SOG 졸의 IR에 나타나는 1090과 1050 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 -Si-O의 sharp peak은 실온 건조에 의해 중합이 진행됨에 따라 -Si-O-Si에 해당하는 1038 cm<sup>-1</sup>의 비교적 넓고 강한 peak로 옮겨감을 알 수 있으며, 600°C에서 3분 열처리 하면 먼저 -Si-OH에 해당하는 950 cm<sup>-1</sup>의 peak가 줄어들고, 30분 열처리하면 1264와 846 cm<sup>-1</sup>의 peak이 없어짐은 -Si-CH<sub>3</sub>의 결합이 깨어지고, 1038 cm<sup>-1</sup>의 peak이 1086 cm<sup>-1</sup>로 옮겨감으로 SiO<sub>2</sub>가 생성됨을 알 수 있다.

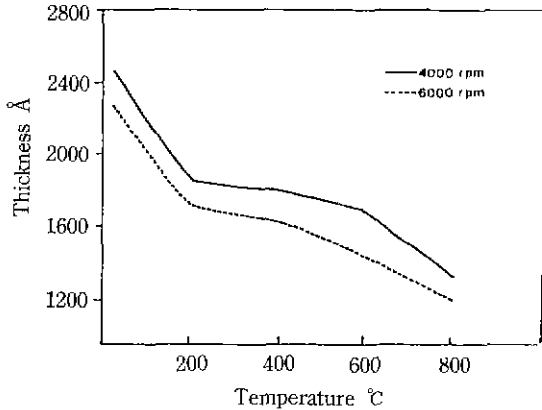


Fig. 4. Thickness of SOG films as a function of curing temperature for 15 min at different spin-rates.

이렇게 얻어진 SiO<sub>2</sub> IR은 Silicafilm을 하소하여 얻은 SiO<sub>2</sub>의 IR과 동일함을 알 수 있다. 즉 SOG film의 열처리온도 600°C 30분 이내에 이루어진다고 본다.

3.3. SOG 박막의 두께와 굴절지수의 관계

SOG 졸을 두께의 다른 회전속도, 4000, 6000 rpm으로 Si wafer 위에 회전 코팅하여 얻어진 박막의 두께와 curing 온도 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 실온에서 건조한 박막의 두께는 4000 rpm일 때 2460Å, 6000 rpm일 때 2260Å이었다. 이 SOG 박막을 공기중에서 200°C, 400°C, 600°C 그리고 800°C 에서 열처리하였을 때 예상했던대로 먼저 용매가 날아가고 유기물의 분해와 산화가 진행됨에 따라 박막의 두께가 거의 같은 경향으로 얇아짐을 알 수 있으며, 열처리 온도 및 시간에 따른 박막의 두께변화를 Fig. 5에 나타내었다. 두 경우 모두 비슷한 경향으로 열처리 온도와 시간에 따라서 두께가 얇아지며, 600°C 에서 1시간 열처리하여 얻은 두께는(1319Å for 4000 rpm, 1197Å for 6000 rpm) 3시간 더 열처리하여도 같은 두께이었으나, 800°C 에서 열처리하였을 때 두께가 줄어들지 않고, 오히려 증가함을 볼 수 있다. 이의 이론적 고찰을 위해, Deal과 Grove<sup>9)</sup>에 의해 제시된 열산화막 성장에 관한 일반해를 다음과 같이 도입하여,

$$x = \frac{A}{2} \left\{ \left[ 1 + \frac{(t+J)4B}{A^2} \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (1)$$

(여기서, X는 산화막의 두께, t는 고온에서의 산화시간, J는 초기산화막의 관련된 시간 이동, B는 포물선 성장 속도, B/A는 선성장속도에 해당한다.)

SOG 박막을 열산화막과 동일하다고 가정하고, 산화막

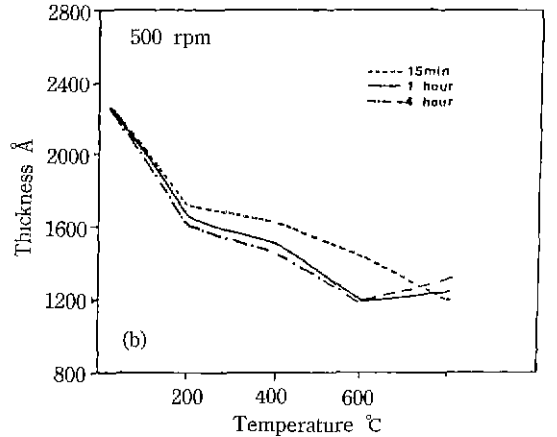
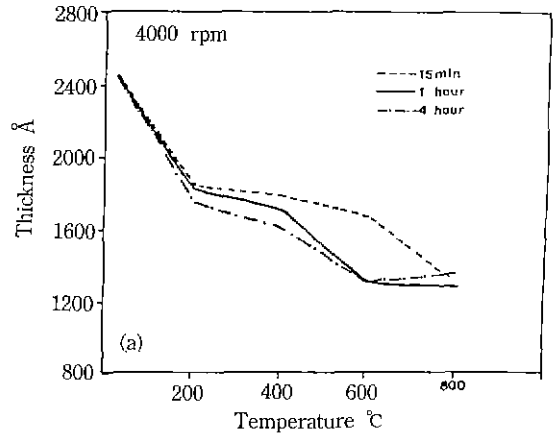


Fig. 5. Thickness of SOG film coated at: (a) 4000 rpm, (b) 6000 rpm as a function of curing temperature at different curing times.

두께가 1319Å일 때, 700°C 와 800°C 에서 4시간 산화 후 계면산화에 의한 두께증가를 계산해 보면, 각각 5Å와 70Å 정도의 두께증가가 예상되어 800°C 4시간 열처리 후 1389Å의 두께가 예측되었으나 실제로는 약 20Å 얇은 1367Å의 두께를 얻었다. 이는 SOG 박막을 통하여 일어나는 공기의 확산이 열산화막을 통하여 일어나는 공기의 확산보다 느린데 기인한다고 볼 수 있다. 600°C 에서는 확산 및 계면 산화에 의한 영향을 거의 받지 않기 때문에 열처리 시간에 따른 두께 감소는 SOG 박막 본연의 하소효과에 의한 것으로 600°C 에서 1시간 이내에 하소가 종결되는 것으로 고찰된다.

따라서 SOG 박막의 열처리 온도는 이미 고찰된 바와 같이 실리콘의 산화가 거의 일어나지 않는 600°C 정도에서 열처리하는 것이 바람직하며, SOG 박막의 두께가 공기 확산을 막기 위해서는 600°C 열처리 후 약 1200Å

**Table 1.** Influence of Curing Temperature and Time on Refractive Index

스핀속도(rpm)	4000			6000			
	시간	15분	1시간	4시간	15분	1시간	4시간
열처리온도(°C)							
200		1.482	1.479	1.459	1.460	1.466	1.459
400		1.473	1.456	1.455	1.458	1.456	1.445
600		1.459	1.450	1.447	1.451	1.455	1.455
800		1.461	1.465	1.439	1.468	1.448	1.436

**Table 2.** Relation Between Thickness of Thermal Oxide and Critical Load(열산화막은 1050°C, 200 cm<sup>3</sup>/분 고순도 산소분위기, 50~120분 제조)

두께(Å)	848.1	1000**	1074.7	1184.1	1290.0
밀착파괴시하중(N)*	10.90±1.13	4.54±0.25	10.34±1.17	8.22±0.63	8.00±0.42
Refractive Index	1.456			1.457	1.455

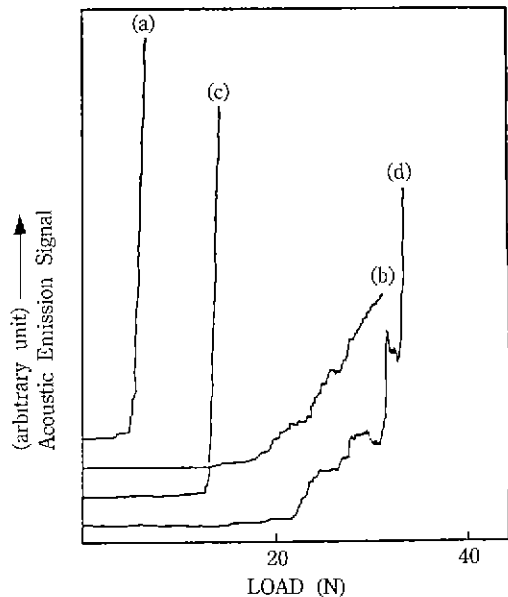
\*3-scratch test의 평균치, SEM 사진으로 확인; \*\*1000°C, 200 cm<sup>3</sup>/분 고순도 산소분위기, 2시간

이상이거나, 순수 질소분위기에서 열처리하여<sup>10)</sup> 유리에 nitridation에 일어나게 함으로써 공기 확산을 막을 수 있을 것이다. 이에 대한 연구는 진행중이다.

본 SOG 박막의 굴절지수는 Table 1에 표시되었으며, 400°C 이상에서 열처리한 박막의 굴절지수값은 열산화막이나 CVD SiO<sub>2</sub>의 굴절지수 1.456과 실험오차 범위내에서 같은 값을 보여주고 있다. 열처리 온도 및 시간중에 따른 굴절지수 변화는 열처리에 따른 밀도 및 조성의 변화와 관련 되는 것으로 생각된다. 400°C, 1시간 이상의 열처리로 SOG 겔이 거의 실리카(유리)로 빈하나, 미량의 Si-C나 C가 남아 있을 수 있다고 본다. 남아있는 미량의 Si-C나 C가 유전상수에 큰 영향을 미치지 않는한 SOG 졸을 낮은 온도의 열처리로 기관의 평탄화 목적으로 사용될 수 있다.

### 3.4. Scratch 밀착력 분석

전형적인 acoustic emission-load의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 반도체 공업에 응용되는 세척방법에 준하여 세척된 Si wafer를 1050°C 산소분위기(3-zone horizontal quartz tube furnace)에서 열처리 시간에 따라 얻어진 약 850~1300Å 두께의 열산화막은 약 8~11 N의 하중에서 밀착파괴시 발생하는 acoustic signal의 급증을 볼 수 있으나(Table 2), SOG 졸을 4000 rpm으로 회전 코팅한 후 600°C에서 15분간 열처리하여 얻어진 실리카 박막은 13.5 N, 6000 rpm으로 회전 코팅한 후 400°C에서 4시간 열처리한 박막은 15.0 N, 그리고 600°C에서 4시간 열처리한 박막은 12.8 N의 하중에서 밀착 파괴로 인한 acoustic signal이 발생하기 시작함을 알 수 있다. 밀착



**Fig. 6.** Acoustic emission-load graph of silica films produced by: (a) thermal oxidation at 1000°C for 2 hr in O<sub>2</sub> (1000Å). (b) spin-coating SOG solution at 4000 rpm followed by curing at 600°C for 15 min, (c) at 6000 rpm, 600°C for 4 h (1197 Å), and (d) at 6000 rpm, 400°C for 4 h.

력은 기관과 코팅 층간의 접착면에서 일어나는 현상으로 박막에서는 밀착력은 코팅층의 두께가 증가함에 따라 증가하나 크게 영향을 받지 않는다고 본다.

Scratch test에서는 밀착파괴시와 cohesion 파괴시 발생하는 acoustic signal, 그리고 기관의 불균일성으로 인

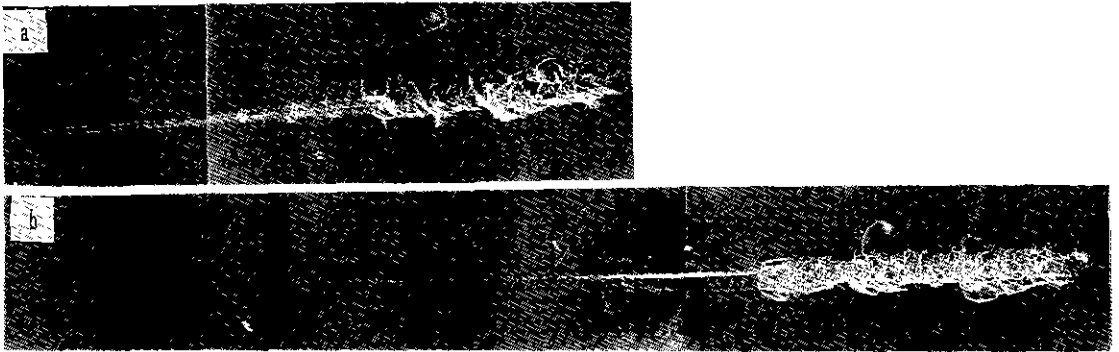


Fig. 7. SEM pictures of scratch channels of: (a) thermal oxide and (b) SOG film prepared as in Fig. 6(a) and (c), respectively.

해 발생하는 signal의 구별이 불가능하므로 이를 확인하기 위해 SEM으로 관찰하였고, 그 결과는 Fig. 7과 같다. 열산화막은 낮은 하중에서 밀착파괴가 일어나기 시작하고 crack의 진행이 크며 박막이 떨어져 나감을 볼 수 있으나, SOG에 의해 생성된 실리카 박막들은 밀착력 파괴가 높은 하중에서 시작되며 진행된 crack의 길이도 열산화막의 경우보다 짧으며, 파괴된 실리카도 훨씬 적게 떨어져 나감을 알 수 있다. 즉 SOG 졸로 만든 실리카 박막이 고온산화로 만든 실리카 박막보다 실리콘 기판에 밀착력이 우수함을 알 수 있다. 실리콘 열산화막이 생성될 때 Si-SiO<sub>2</sub>의 밀도 차이에 의한 약 120%의 부피 팽창이 동반되며, 이에 따라 compressive stress가 Z-방향으로 보완되나, 일부의 compressive stress는 남아 있다. 또한 산화로 인해 실리콘 표면에 Si-interstitial과 vacancy에 의한 oxidation-induced stacking faults(OSF)가 일어나 extrinsic stacking faults가 생긴다. 이러한 OSF의 길이와 밀도는 열산화 조건에 의존하며, 실리콘과 표면 가까이 interstitial-vacancy 사이의 평행에 의존한다고 알려졌다. 따라서 열산화로 인해 생기는 열산화막과 실리카 사이의 계면에서의 compressive stress, point defects, stacking faults가 실리콘 열산화막의 밀착력이 우수하지 못한 원인으로 간주된다<sup>14)</sup>.

이는 SOG 졸로 만든 실리카 코팅이 열산화막보다 적은 compressive stress와 적은 point defects 가진다고 생각되며, 또한 이는 앞의 공기 확산에 의한 실리콘 기판의 산화막 성장속도가 늦은 이유로도 설명된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Si(OEt)<sub>4</sub>와 Me<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>로부터 산을 촉매로 하여 SOG 졸을 제조하였으며, TGA와 DTA

분석 결과 온도 증가에 따라 5단계의 하소 과정을 거쳐 실리카(SiO<sub>2</sub>)를 형성함을 알 수 있었으며, FTIR, 박막의 열처리, 그리고 scratch test 결과로부터 SOG 졸을 실리콘 wafer에 단일 회전 코팅한 후 600°C에서 30분 내지 4시간 열처리하여 열산화막보다 밀착력이 우수한 약 1200~1300Å 두께의 실리카 박막을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 말씀

본 연구의 scratch 밀착력 실험을 행하여 주신 기계 연구소, 표면공학실의 이진환 박사님께 감사를 표합니다.

#### REFERENCES

1. R.R. Tummala, "Ceramics in Microelectronics", *Ceramics Int.*, **13**, 1 (1987).
2. C.P. Wong, "Electrical Performance and Reaction Kinetics of Silicone Gels," *J. Mater. Res.*, **5**, 756 (1990).
3. S.G. Shyu, J.J. Smith, S. Baskaran, and R.C. Buchanan, "Investigation of Processing Parameters on Stability of (SOG) Films on Patterned Si Wafers," in *Better Ceramics Through Chemistry III*, edited by C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (MRS, Pennsylvania, 1988) p. 767.
4. S. Sakka, "Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1463 (1985).
5. C.J. Brinker, "Sol→Gel→Glass: I. Gelation and Gel Structure," *J. Non-Cryst. Sol.*, **70**, 301 (1985).
6. S. Sakka, Y. Tanaka and T. Kokubo, "Hydrolysis and Polycondensation of Dimethyldiethoxysilane and Methyltriethoxysilane as Materials for the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Sol.*, **82**, 24 (1986).

7. T. Alvik and J. Dale, "Infrared and Raman Spectra of Cyclic Dimethylsiloxane Oligomers," *Acta. Chem. Scand.*, **25**, 2142 (1971).
8. A.a. Klune and M.e. Mullins, "Sol-gel Kinetics Followed by Cylindrical Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2559 (1991).
9. B.E. Deal and A.s. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
10. L.A. Carman and C.g. Pantano, "Dielectric Properties of Silicon Dioxide and Silicon-oxynitride Sol-Gel Thin Films," p. 187. in *Science of Ceramic Chemical Processing*, edited by L. L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons (1986).
11. G.J. Declerck, "Silicon Dioxide Properties," in *Microelectronic Materials and Processes*, edited by R.A. Levy (Kluwer Academic Publishers, 1989), p. 109-132.