

## 티타니움 실리사이드 박막의 열안정성에 미치는 기판 실리콘막의 영향

김영욱 · 이내인 · 고종우 · 김일권 · 안성태 · 이종식\* · 송세안\*

삼성전자(주) 반도체부문 기반기술센터

\*삼성종합기술원 시험분석실

### Effect of Underlying Poly-Silicon on the Thermal Stability of the Ti-silicide Film

Y.W. Kim, N.I. Lee, J.W. Ko, I.K. Kim, S.T. Ahn, J.S. Lee\*, and S.A. Song\*

R & D Center, Semiconductor Business, Samsung Electronics Co.

\*Materials Analysis Lab., Samsung Adv. Inst. of Tech.

초 록 실리콘박막의 상부에 고상반응에 의해 형성된  $TiSi_2$  박막의 응집 거동에 미치는 기판 실리콘의 영향을 조사했다. 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 증착상태 또는 어닐링한 상태에서  $TiSi_2$ 를 형성시키고 900°C 열처리에 따른  $TiSi_2$ 의 면저항값의 변화를 조사하고 XRD, SEM 및 TEM에 의한 실리콘의 조직관찰을 행했다.  $TiSi_2$  응집은 어몰퍼스실리콘 위의 경우가 더욱 심했다. 폴리실리콘을 어닐링하면  $TiSi_2$ 의 응집은 억제되며 고온에서 어닐링할수록 그 효과가 현저했다. 이는 폴리실리콘의 입도 변화보다는 증착시 존재하는 결함들이 열처리에 의해 감소된 때문이다. 폴리실리콘의 경우는 어닐링 전후에 상관없이 <110> 집합조직인 주상정 조직을 갖고 있다. 어몰퍼스실리콘을 결정화시킨 경우는 <111> 집합조직을 갖는 등축정 조직을 나타내었다. 실리콘의 표면에너지가 낮은 <111>면이  $TiSi_2$  막의 하부 폴리실리콘에 많이 존재할수록 응집은 촉진된다.

**Abstract** To investigate the effect of underlying Si on the thermal stability of the  $TiSi_2$  film,  $TiSi_2$  films obtained by the solid-state reaction of the Ti film on as-deposited or on heat-treated poly-silicon and amorphous-silicon were annealed at 900°C for various times. The poly-Si film was evaluated by XRD, SEM and TEM. The thermal stability of the  $TiSi_2$  film was evaluated by measuring the sheet resistance and microstructural evolution during furnace annealing. Agglomeration of the  $TiSi_2$  film occurred more on amorphous-Si than on poly-Si. The thermal stability of the  $TiSi_2$  film was improved by annealing poly-Si. The Si layer crystallized from amorphous-Si has an equiaxed structure with the <111> preferred orientation whereas for as-deposited poly-Si has a columnar structure with the <110> orientation. Better thermal stability of the  $TiSi_2$  film can be obtained by the higher surface energy of underlying poly-Si.

## I. 서 론

티타니움 실리사이드(이하  $TiSi_2$ 로 표기)는 고융점 실리사이드 중에서 가장 낮은 저항을 나타낸다. 따라서, ULSI(Ultra Large Scale Integration) 반도체소자에서 고농도로 도핑(doping)된 폴리실리콘 게이트(poly-silicon gate)와 적층구조로서 사용되어 트랜지스터의 동작속도를 빠르게 할 수 있다는 점에서 매우 유망한 재료이다<sup>1)</sup>.  $TiSi_2$ 막의 형성법은 실리콘 위에 형성된 고순도 티타니움 박막을 550°C 이상에서 고상반응에 의해 형성시키는 방법과  $TiSi_2$  막을 직접 실리콘위에 스퍼터법이나 화

학증착법에 의해 형성시키는 방법으로 대별할 수 있으며, 전자의 방법이 반도체소자의 제조에 가장 많이 사용되고 있다<sup>2)</sup>. 그러나 저저항의 장점에도 불구하고 향후 ULSI 소자에 적용에는  $TiSi_2$  박막을 사용할 수 있는 고온공정의 한계가 있어 그 적용이 어려운 상황이다. 즉,  $TiSi_2$  박막은 약 900°C 정도의 온도 이상에서 수십분이상 유지시 응집(agglomeration)과 같은 심한 형상의 변화가 일어나 게이트 배선의 저항이 증가하는 열적 불안정의 문제가 있다<sup>3)</sup>.  $TiSi_2$  박막을 반도체소자에 적용하기 위해서는 응집거동에 대한 이해와 열적 불안정의 개선이 중요하다.

TiSi<sub>2</sub>막의 응집은 막형성과정<sup>4~6)</sup>, 상부에 적층되는 절연막의 막종류 또는 스트레스<sup>7)</sup>, 기판 실리콘의 상태<sup>6)</sup> 및 유지온도와 관련이 있다. Ti 실리사이드의 박막에 함유되는 미량 가스원소 중 질소는 응집현상을 억제시키나 산소는 심각한 형상의 열화를 가져온다<sup>4~5)</sup>. 따라서 실리콘 표면에 존재하는 자연 산화막의 제거와 산소 분압이 낮은 조건 하에서의 Ti 박막의 증착 또는 실리사이드막의 형성으로 TiSi<sub>2</sub>막의 열적 불안정을 억제할 수 있다<sup>9)</sup>. 또 TiSi<sub>2</sub>막의 막두께가 얇을수록, 입도가 클수록 입계에너지가 클수록, TiSi<sub>2</sub>와 기판 폴리실리콘과의 계면에너지가 작을수록, 응집이 쉽게 발생한다고 알려져 있다<sup>9)</sup>. 그러나, 기판 폴리실리콘과 TiSi<sub>2</sub>막의 계면이 TiSi<sub>2</sub>막의 열적 안정성에 밀접한 관련이 있다고 보고되고 있으나, 실험적으로 그 거동을 조사한 예는 적다. 본 연구에서는 폴리실리콘막 위에 형성시킨 TiSi<sub>2</sub>막에 대해 고온에서의 응집거동과 하지 폴리실리콘의 조직 특히 배향과의 상관관계를 실험적으로 조사했다.

## II. 실험 방법

그림 1에 실험순서를 도식적으로 나타내었다. 6인치 웨이퍼 위에 11nm 두께의 실리콘 산화막을 950°C의 산소분위기에서 산화에 의해 성장시켰다. 그후 250nm 두께의 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘(amorphous-Si)을 625°C와 540°C에서 각각 증착하였다. 이때 실리콘막의 형성은 SiH<sub>4</sub> 가스를 사용하여 저압화학증착법(low temperature chemical vapor deposition; LPCVD)에 의해 진행되었다. 폴리실리콘의 어닐링과 어몰퍼스실리콘의 결정화를 위한 어닐링을 850°C, 900°C 및 950°C의 질소 분위기에서 각각 실시하였다. 그후 99% H<sub>2</sub>O : 1% HF의 용액으로 실리콘 표면에 형성된 자연산화막을 제거하고 마그네트론(magnetron) 스퍼터법에 의해 티타늄 박막을 증착했다. 이때 초기진공은 10<sup>-7</sup>torr이하로 유지했고 7mtorr의 아르곤 분위기에서 플라즈마를 형성시켜 200°C에서 증착했다. 그 후 실리사이드 반응을 아르곤 분위기에서 850°C 20초 조건으로 RTP(rapid thermal processor) 장비에서 실시했다. 면저항의 측정으로부터 형성된 실리사이드의 구조는 안정상의 C54

구조임이 확인되었다. 후속 열처리를 실시할 때 TiSi<sub>2</sub>막의 산화를 방지하기 위해 그 위에 상압화학증착법 (AP-CVD)으로 SiO<sub>2</sub>막을 150nm 두께로 400°C에서 형성시켰다. 그후 900°C에서 응집 거동을 조사하기 위한 열처리를 질소 분위기에서 진행하였다. 응집 거동은 TiSi<sub>2</sub>막의 면저항 변화, 주사현미경 (SEM) 조직 관찰로 확인하였으며 열처리에 따른 폴리실리콘의 거동은 투과전자현미경 (TEM) 조직 관찰과 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴의 조사를 통해 검토하였다.

- P-type (100) Si wafer
- Wet cleaning for removing native oxide
- Growth of SiO<sub>2</sub>
- Deposition of poly-Si or amorphous-Si films
- Annealing (850-950°C, N<sub>2</sub>)
- Evaluation by SEM, TEM and XRD
- Wet cleaning for removing native oxide
- Sputtering of Ti (30nm)
- Silicidation in RTP (850°C, 20sec, Ar)
- Measurement of sheet resistance
- Deposition of AP-CVD SiO<sub>2</sub> film (150nm)
- Post heat treatment (900°C, 30-120min)
- Measurement of sheet resistance and observation by SEM and TEM

Fig. 1. Experimental sequence.

## III. 결과 및 고찰

폴리실리콘의 결정방위를 달리해 주기 위해 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 증착하여 열처리를 하였다. LPCVD에 의해 형성되는 폴리실리콘의 집합조직(texture)에 대해서는 증착 온도나 SiH<sub>4</sub> 가스의 분압과 같은 증착조건외의 함수로서 많이 조사되어 있다<sup>8)</sup>. 580°C~700°C에서 형성된 실리콘막의 집합조직은 <110>로 주로 보고되고 있고, 600°C 이하의 경우 <311> 집합조직도 관찰된 바가 있다고 알려져 있다<sup>8-12)</sup>. 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘의 천이온도는 약 580~600°C로 보고되고 있다<sup>8)</sup>. 본 실험에서 625°C와 540°C에서 증착된 실리콘박막의 X선 회절 패턴을 그림 2에 나타내었다. 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘이 형성된 것을 알 수 있다. 일반적으로 실리콘

분말 시료의 X선 회절 패턴의 경우  $\langle 111 \rangle$  피크(peak)가 주 피크이며  $\langle 220 \rangle$  피크의 강도는  $\langle 111 \rangle$  피크의 약 60% 정도이다. 폴리실리콘의  $\langle 220 \rangle$  피크가  $\langle 111 \rangle$ 에 비해 훨씬 큰 것으로부터 625°C에서 형성된 폴리실리콘은  $\langle 110 \rangle$ 의 우선방위를 갖고 있다고 할 수 있다.

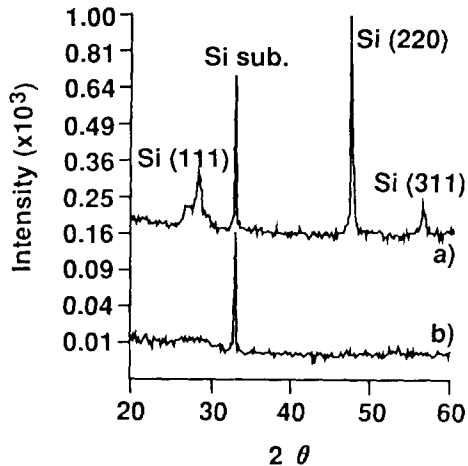


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Si films deposited by LPCVD at a) 625°C and b) 540°C.

그림 3에 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 기관층으로 할 경우, 그 위에 형성된  $\text{TiSi}_2$ 막의 SEM 사진을 나타내었다. 약 60nm의  $\text{TiSi}_2$ 막이 형성된 것을 알 수 있다. 이  $\text{TiSi}_2$ 막의 어닐링(annealing)전의 면저항  $R_0$ 값과 어닐링 후의 면저항  $R$ 값의 비  $R/R_0$ 를 900°C 어닐링 시간의 함수로 그림 4에 나타내었다. 폴리실리콘의 경우에 비해 어몰퍼스실리콘이 마지막인 경우  $\text{TiSi}_2$ 막의 면저항 변화가 크다. 즉, 어몰퍼스실리콘 위에서 형성된  $\text{TiSi}_2$ 막이 쉽게 열화됨을 알 수 있다.

그림 5는 폴리실리콘 위에  $\text{TiSi}_2$ 가 형성된 경우 열처리 조건에 따른  $\text{TiSi}_2$ 의 형상의 변화를 나타낸 것이다. 900°C, 30분에서는  $\text{TiSi}_2$ 와 폴리실리콘의 계면에 groove가 존재하고 900°C 90분에서는 폴리실리콘에 의해 분리된 섬모양(island)의  $\text{TiSi}_2$ 가 형성된 것을 확인할 수 있다. 어몰퍼스실리콘 위에  $\text{TiSi}_2$ 가 형성된 경우 열처리 조건에 따른  $\text{TiSi}_2$ 의 모양변화를 그림 6에 나타내었다. 900°C, 30분에서 이미  $\text{TiSi}_2$ 의 island가 형성되고, 900°C, 90분의 경우 응집이 심한 것을 관찰할 수 있다.

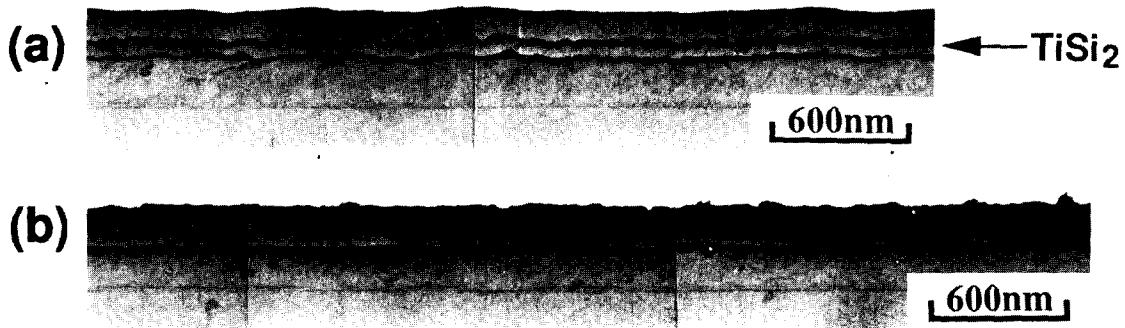


Fig. 3. Cross-sectional SEM micrographs of  $\text{TiSi}_2$  films formed on a) poly-Si and b) amorphous-Si.

증착 상태의 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 어닐링함으로서 서로 다른 집합조직을 갖는 폴리실리콘을 얻을 수 있었다. 그림 7에 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 900°C에서 30분간 어닐링한 후 얻어진 폴리실리콘의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 폴리실리콘으로 증착된 막의 경우는  $\langle 220 \rangle$  피크가 강도가 그림 2의 경우와 큰 차이 없이  $\langle 110 \rangle$  우선방위가 그대로 유지되고 있다. 그러나 어몰퍼스실

리콘을 결정화시킨 폴리실리콘에서는 Si  $\langle 111 \rangle$ 의 집합조직이 얻어진 것을 알 수 있다. 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 850°C~950°C에서 열처리한 경우도 그림 7과 유사한 회절 패턴이 얻어졌다.

그림 8은 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 950°C에서 어닐링 처리하여  $\text{TiSi}_2$ 를 그 위에 형성시킨 경우 단면 TEM 사진이다. 폴리실리콘을 어닐링 처리한 경우는 일반적으로 증착

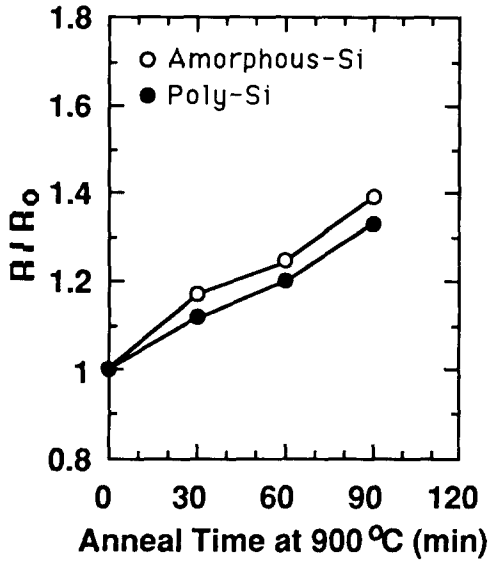


Fig. 4. The changes of the ratio of sheet resistance,  $R/R_0$ , with annealing time at 900°C, where  $R_0$  and  $R$  are sheet resistances of the  $TiSi_2$  film before and after annealing, respectively.

상태에서 관찰되는 주상정(columnar)의 구조를 갖고 있고 어몰퍼스실리콘을 결정화시킨 경우는 불규칙한 형태의 등축정(equiaxed)의 구조를 갖고 있다. 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 열처리할 경우 실리콘의 입도를 X선 회절 피크의 반치폭으로부터 구했다. <220> 피크로부터 계산한 폴리실리콘막의 경우, 증착상태에서 약 70nm, 어닐링 후는 약 65nm 정도였으며 회절강도의 비인  $I_{220}/I_{111}$ 은 어닐링 전후에 약 15 정도로 큰 변화가 없었다. 어몰퍼스실리콘의 경우는 결정화된 후 <111> 피크에서 계산한 입도가 36~37nm 정도였으며  $I_{220}/I_{111}$ 은 약 0.21이었다.

그림 9에  $TiSi_2$ 를 형성하기 전에 900°C, 950°C에서 각각 어닐링 한 폴리실리콘과 결정화시킨 폴리실리콘의  $R/R_0$  값들의 900°C에서 유지시간에 따른 변화를 나타내었다. 폴리실리콘의 경우보다 어몰퍼스실리콘의 경우가 어닐링에 따른  $R/R_0$  변화가 크다. 또 증착상

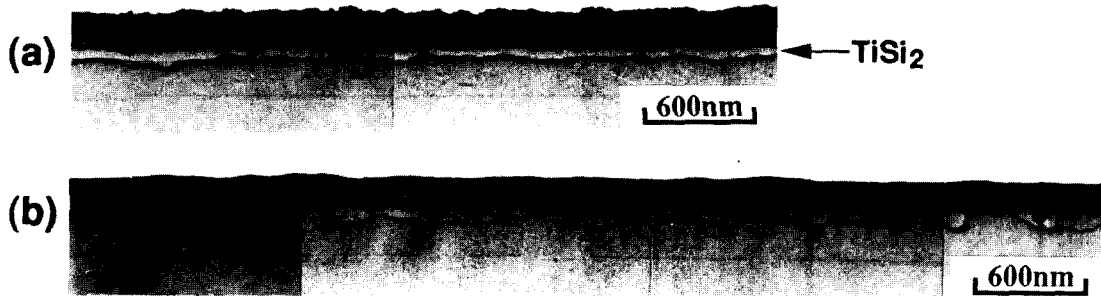


Fig. 5. Cross-sectional SEM micrographs showing morphological changes of  $TiSi_2$  films formed on as-deposited poly-Si after annealing at 900°C for a) 30 minutes and b) 90 minutes.

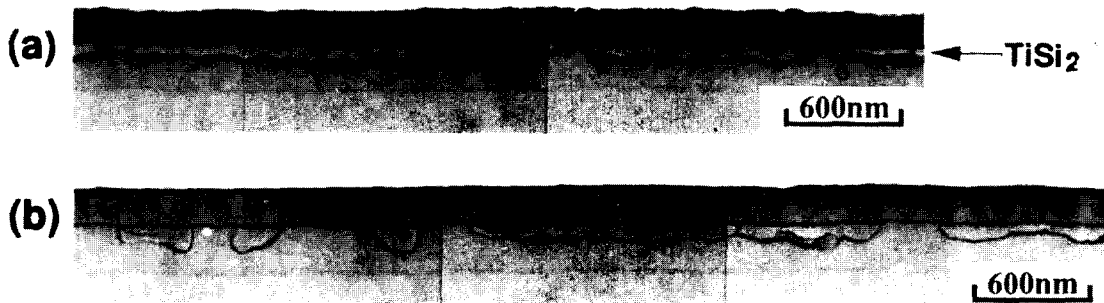


Fig. 6. Cross-sectional SEM micrographs showing morphological changes of  $TiSi_2$  films formed on as-deposited amorphous-Si after annealing at 900°C for a) 30 minutes and b) 90 minutes.

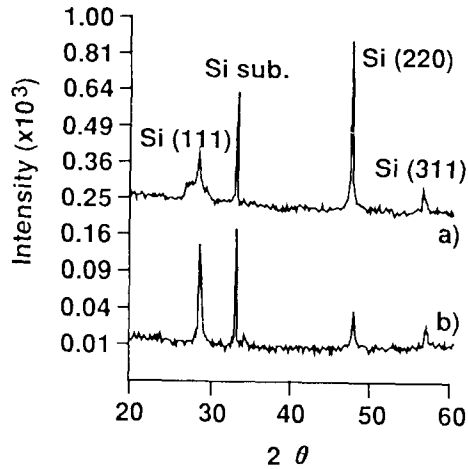


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of a) poly-Si and b) amorphous-Si after annealing at 900°C for 30 minutes.

태의 막을 어닐링하는 온도가 높을 수록 그 차는 더욱 커짐을 알 수 있다. 그림 10에 폴리실리콘을 어닐링할 경우 미세조직의 변화를 나타내었다. 증착상태의 폴리실리콘에서는 microtwin이 다량 관찰되고 있으나 어닐링 온

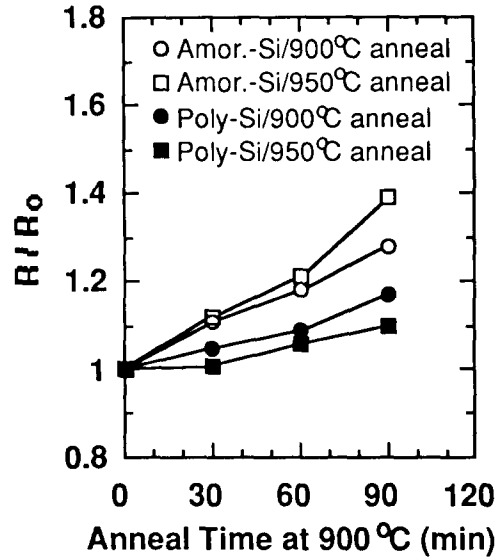


Fig. 9. The changes of the value of  $R/R_0$  with annealing time at 900°C for  $TiSi_2$  films on poly-Si. The poly-Si films were obtained from as-deposited poly-Si and amorphous-Si by annealing at 900°C or 950°C.

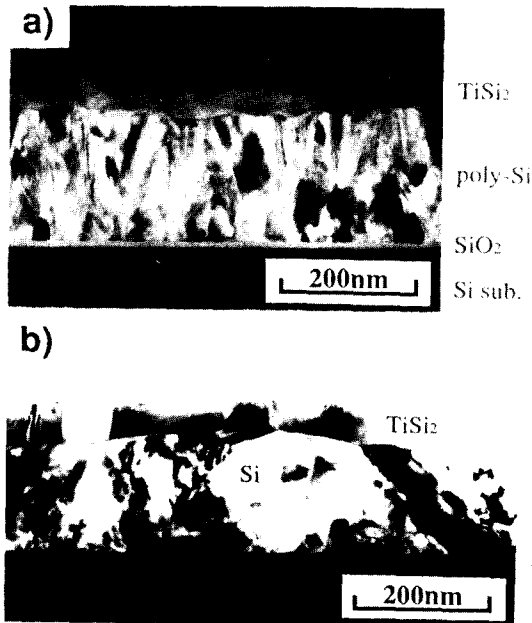


Fig. 8. Cross-sectional TEM micrographs of poly-Si annealed at 950°C for a) as-deposited poly-Si and b) amorphous-Si.

도가 증가할수록 이들 결함이 적다. 따라서, 증착막의 어닐링 처리는 실리콘내의 결함을 감소시키는 효과가 있는 것을 알 수 있다. 또 어닐링온도에 따른 실리콘 결정입도의 변화는 매우 적은 것을 알 수 있다. 따라서, 실리사이드막의 형성전에 폴리실리콘이 충분히 어닐링된다면 증착시 도입되는 microtwin과 같은 결함의 효과가 적어  $TiSi_2$ 막의 응집에 미치는 폴리실리콘의 결정방위의 효과가 더욱 현저하게 나타날 수 있다. 즉 그림 8에서 어몰퍼스실리콘과 폴리실리콘 각각의 경우 어닐링 온도가 높을수록  $TiSi_2$ 막의  $R/R_0$ 값의 변화폭이 크게 다름을 이해할 수 있고  $\langle 110 \rangle$  배향의 경우가  $\langle 111 \rangle$  배향의 경우보다  $TiSi_2$ 의 저항변화가 적음을 알 수 있다.

그림 11과 그림 12에 각각 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 어닐링한 후 그 위에 형성시킨  $TiSi_2$ 막을 900°C에서 유지시킨  $TiSi_2$ 막의 형성변화를 나타내었다. 폴리실리콘을 어닐링한 경우가 어몰퍼스실리콘을 어닐링시켜 결정화시킨 폴리실리콘의 경우가 그 위에 형성된

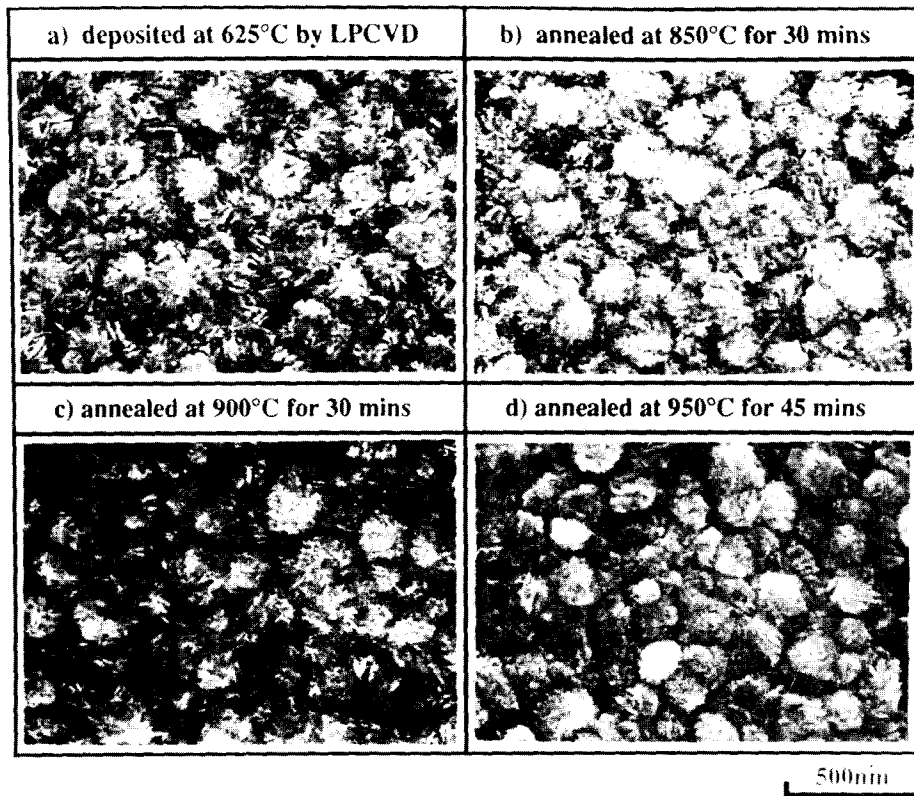


Fig. 10. SEM micrographs showing reduction of microtwins in grains of poly-Si by annealing.

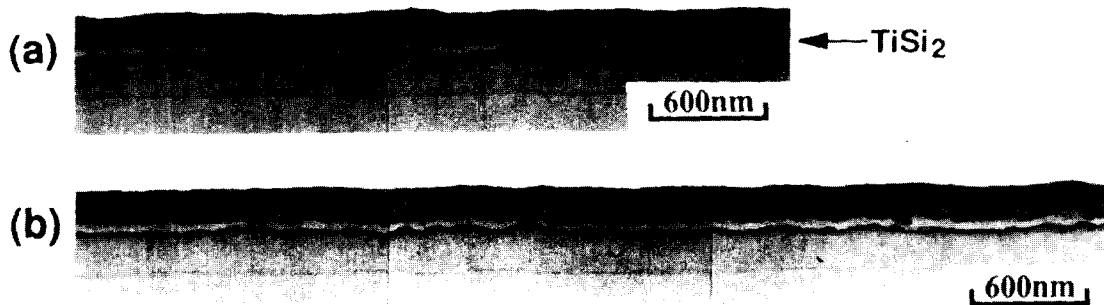


Fig. 11. Cross-sectional SEM micrographs of  $TiSi_2$  films annealed at  $900^\circ C$  for a) 30 minutes and b) 90 minutes on poly-Si annealed at  $950^\circ C$ .

$TiSi_2$ 막의 응집이 현저히 적음을 알 수 있다.

고온에서 어닐링하면  $TiSi_2$ 의 입계에서 groove가 형성된다<sup>13)</sup>. 이 groove는 그림 13 a)에 도식적으로 나타낸 것과 같이  $TiSi_2$ 의 입계와 하부 폴리실리콘과  $TiSi_2$ 의 계면이 만

나는 groove roots에서의 국부적인 에너지 평형에 의해 결정된다<sup>14)</sup>. 최근 Nolan 등은 응집된 island의 형성에 미치는 기판 재료의 표면 에너지( $\gamma_{sub}$ ),  $TiSi_2$ 의 표면에너지( $\gamma_s$ ) 및 계면 에너지( $\gamma_i$ )의 효과에 대한 검토를 한 바 있다.

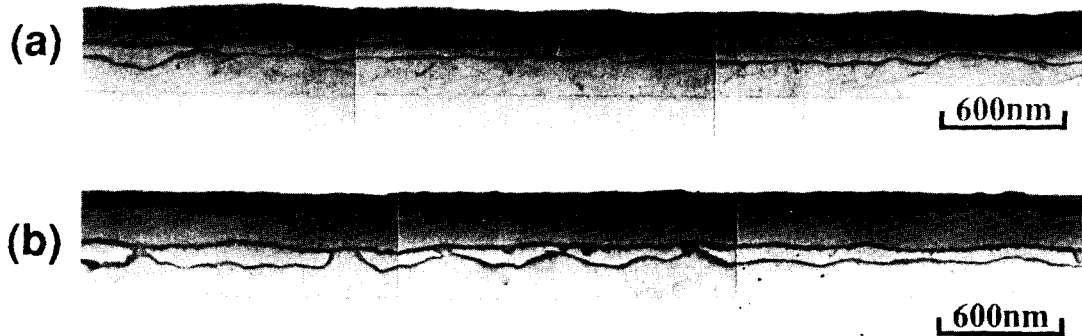


Fig. 12. Cross-sectional SEM micrographs of  $\text{TiSi}_2$  films annealed at  $900^\circ\text{C}$  for a) 30 minutes and b) 90 minutes on amorphous-Si annealed at  $950^\circ\text{C}$ .

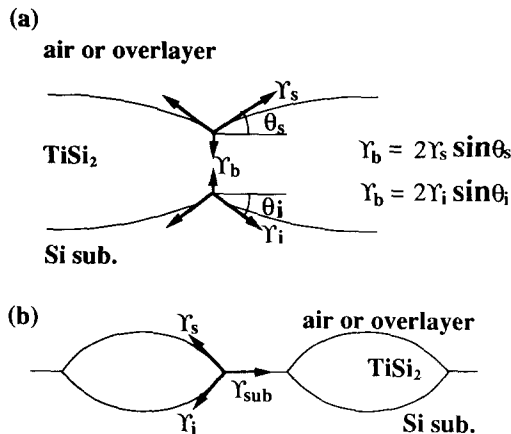


Fig. 13. Schematic diagrams showing a) energy balance at a grain boundary groove of the  $\text{TiSi}_2$  film on Si substrate and b) energy balance after island formation of  $\text{TiSi}_2$  films.

그림 13 b)와 같이  $\text{TiSi}_2$ 가 고온에서 렌즈 모양으로 island를 형성시켰다고 가정하면,  $r_{sub}$ 가  $r_s$ 와  $r_i$ 보다 큰 경우는  $\text{TiSi}_2$ 막은 분리되지 않고 서로 연결된 상태로 될 것이다<sup>15,16)</sup>. 이에 반해  $r_{sub} \ll r_s$ 인 경우는  $\text{TiSi}_2$ 막은 island들로 분리되고  $\text{TiSi}_2$ 막과  $\text{TiSi}_2$ 막 사이에 실리콘이 성장된 모양 형성이 용이할 것으로 사료된다<sup>15,17)</sup>. 실리콘의 표면에너지는  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ 의 경우 각각  $1.21$ ,  $1.51\text{J/m}^2$ 으로 보고되고 있다<sup>18)</sup>. 즉  $\text{TiSi}_2$ 의 하지인 폴리실리콘의 우선방위 관점에서 보면  $\text{TiSi}_2$ 의 열적 안정성에 폴리실리콘의 표면에너지가 영향을 줄을 확인할 수 있고 보다 높은 표면에너지를 갖는 폴리실리콘 위

에서  $\text{TiSi}_2$ 막의 내열성이 우수하다.

#### IV. 결 론

폴리실리콘막의 상부에 고상반응에 의해 형성된  $\text{TiSi}_2$  박막에 있어서 고온에서 응집거동에 미치는 하부 폴리실리콘의 영향을 조사했다. 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘을 증착상태와 어닐링한 상태에서  $\text{TiSi}_2$ 를 형성시키고  $900^\circ\text{C}$  어닐링 시  $\text{TiSi}_2$ 의 면저항과 조직의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

1. 폴리실리콘과 어몰퍼스실리콘의 위에서 형성된  $\text{TiSi}_2$ 막의 응집은 어몰퍼스실리콘위의 경우가 더욱 심했다.
2. 폴리실리콘을 어닐링하면  $\text{TiSi}_2$ 의 응집은 억제되며 고온에서 어닐링할수록 그 효과가 현저했다. 이는 폴리실리콘의 입도 변화보다는 증착시 존재하는 결함들이 열처리에 의해 감소된 때문이다.
3. 폴리실리콘의 경우는 어닐링 전후에 상관없이  $\langle 110 \rangle$  집합조직인 주상정 조직을 갖고 있다. 이에반해, 어몰퍼스실리콘을 결정화시킨 경우는  $\langle 111 \rangle$  집합조직을 갖는 등축정 조직 나타내었다.
4. 실리콘의 표면에너지가 낮은  $\langle 111 \rangle$ 면이  $\text{TiSi}_2$ 막의 하부 폴리실리콘에 많이 존재할수록 응집은 촉진된다.

#### References

1. C.K. Lau, Y.C. See, D.B. Scott, J.M. Bridges, S.M. Perna, and R.D. Davis,

- IEDM Tech. Dig., 714 (1982)
2. S.P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press. Inc., Florida, U.S. A., (1983)
  3. C.Y. Ting, F.M. d'Heurle, S.S. Iyer, and P. M. Fryer, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1621 (1986)
  4. T. Yoshida, S. Ogawa, S. Okuda, T. Kouzaki, and K. Tsukamoto, *Proc. MRS Int'l. Meeting on Adv. Mater.* 10, 473 (1989)
  5. S. Ogawa, T. Yoshida, and T. Kouzaki, *Appl. Phys. Lett.* 56, 725 (1990)
  6. T.P. Nolan, R. Sinclair, and R. Beyers, *J. Appl. Phys.* 71, 720 (1992)
  7. 김영욱, 고종우, 이내인, 김일권, 박순오, 안성태, 이문용, 이종길, *한국재료학회지*, 3, 12 (1993)
  8. P. Joubert, B. Loisel, Y. Chouan, and L. Haji, *J. Electrochem. Soc.* 134, 2541 (1987)
  9. T. I. Kamins and T.R. Cass, *Thin Solid Films* 16, 147 (1973)
  10. T.I. Kamins, *J. Electrochem. Soc.* 127, 686 (1980)
  11. E. Kinsbron, M. Magarino, N. Proust, and K. Zellama, *Appl. Phys. Lett.* 42, 835 (1983)
  12. R. Bisaro, J. Magarino, N. Proust, and K. Zellama, *J. Appl. Phys.*, 59, 1167 (1986)
  13. W.W. Mullins and P.G. Shewmon, *Acta Metall.* 7, 163 (1959)
  14. W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* 28, 333 (1957)
  15. D.J. Srolovitz and S. A. Safran, *J. Appl. Phys.* 60, 247 (1986)
  16. K.T. Miller, F.F. Lange, and D.B. Marshall, *J. Mater. Res.* 5, 151 (1990)
  17. E. Jiran and C.V. Thompson, *J. Elect. Mater.* 19, 1153 (1990)
  18. R.J. Jaccodine, *J. Electrochem. Soc.* 110, 524 (1963)