

RuO₂ 박막의 제조와 물성*

서동주 · 이재연 · 김건호**

조선대학교 물리교육과, 광주 501-759, **경상대학교 물리학과, 진주 660-701
(1994년 9월 16일 접수)

Fabrication and Physical Properties of RuO₂ Thin Films

Dong Ju Seo, Jae Youn Lee and Kun Ho Kim**

Department of Physics Education, Chosun University, Kwangju 501-759

**Department of Physics, Gyeongsang National University, Chinju 660-701

(Received October 16, 1994)

요 약 - 용액분무법으로 RuO₂ 박막을 석영 기판위에 성장시켰다. RuO₂ 박막의 결정구조는 정방 구조이며 격자상수 $a_0=4.508$ Å, $c_0=3.092$ Å이었다. RuO₂ 박막은 금속성 전도성을 나타냈다. RuO₂ 박막의 광흡수도는 후열처리함에 따라 증가하였고 박막의 광흡수도의 최소값은 후열처리 온도에 의존하지 않으며 에너지로 환산하면 ~ 2.0 eV로 거의 일정하였다. RuO₂ 박막의 후열처리의 온도와 후열처리 분위기가 기판위에 성장된 RuO₂ 박막의 표면형태, grain 크기, grain 경계폭, 전기적 특성 등에 영향을 미쳤다. RuO₂ 박막이 실험실내의 공기중에 노출됨으로서 시료의 표면에 S와 C가 물리 흡착되었으며 sputtering시간이 증가함에 따라 Ar⁺ 이온 빔의 충격으로 RuO₂가 부분적으로 환원되어 O 원자의 피크 대 피크 높이가 감소하여 O/Ru의 피크 높이의 비가 낮게 관측되었다.

Abstract - RuO₂ thin films were deposited on the quartz substrates by the spray pyrolysis method. The x-ray diffraction patterns showed that the structure of the RuO₂ thin film was a tetragonal with the lattice parameter $a_0=4.508$ Å and $c_0=3.092$ Å. The temperature dependence of resistivity of the samples showed that the RuO₂ thin film was metallic. The optical absorption of the RuO₂ films were increased with post-annealing the samples. The minimum values of the optical absorption were not depend on the post-annealing temperature and were nearly constant with ~ 2 eV. The post-annealing temperature and atmosphere were affected on the surface morphology, grain size, grain boundary width, and the electrical properties of the RuO₂ film. The surface of RuO₂ films exposed to laboratory air indicated that sulfur and carbon are absorbed on the surface. RuO₂ is partially reduced by the Ar⁺ ion beam bombardment depending upon the sputtering time, giving rise to a low O/Ru peak height ratio in RuO₂.

1. 서 론

RuO₂는 전기전도도가 좋고 화학 조성을 만족하는 산화물로서 결정구조는 rutile 구조를 이루며 실온에서 RuO₂ 단결정의 비저항은 $\sim 36 \mu\Omega\text{cm}$ 이다[1]. 많은 산화물 중에서 산이나 알칼리에도 강하여 화학적으로 안정한 물질로 알려져 있으며 diffusion barrier 특성이

*본 연구는 조선대학교 학술연구비(CRF93-032)지원에 의해 수행되었음

좋다[2, 3, 4, 5]. 이러한 성질 때문에 RuO₂는 thin film resistor, 집적회로의 접촉 물질, interconnect 물질, diffusion barrier로써 이용이 가능하다. RuO₂ 단결정의 광학적, 전기적 특성의 이론적, 실험적 해석은 RuO₂ 단결정의 에너지 띠 구조와 전도성을 설명할 수 있다. 일반적으로 전도성 산화물(RuO₂, IrO₂, VO₂, CrO₂, ReO₂)에서 전도대는 금속 원자의 d-상태에 의하여 이루어지며 산소 2p-상태의 가전자대에 의하여 에너지 갭으로 분리되어 있다. RuO₂는 4개의 d-상태의 전자들

갖고 있으며 이들 전자들은 전도대의 낮은 d_1 부분만을 채우고 있으며 100 K 이상의 온도에서 RuO₂ 단결정의 비저항은 주로 전자-포논 산란에 기인하는 것으로 알려져 있다[6]. L. F. Mattheiss[7]는 RuO₂ 단결정의 띠 구조를 이론적으로 계산하였고, F. H. Pollak 등[8]은 RuO₂ 단결정의 광흡수 스펙트럼을 측정하여 interband와 intraband 구조를 연구하여 보고하였다. RuO₂ 단결정의 반사율은 130~2500 nm 넓은 광영역에서 연구되었지만 RuO₂ 박막의 광투과율은 300~400 nm, 410~480 nm 영역에서만 H. L. Park 등[9]에 의하여 이루어 졌다. RuO₂ 박막을 성장시키는 방법에는 sputtering[3, 4, 5, 10, 11], MOCVD[12], CVD[13], 진공증착법[9] 등이 이용되고 있지만, 박막의 미세구조와 전기비저항에 관한 연구는 그다지 많지 않고 용액분무법에 의하여 성장된 RuO₂ 박막의 물성에 관한 보고는 거의 없다.

본 연구에서는 용액분무법으로 RuO₂ 박막을 석영 기판위에 성장시켜 박막의 성장 온도, 열처리 온도와 열처리 분위기에 따른 결정구조를 조사하였고, 가시광선과 근적외선 영역에서 RuO₂ 박막의 광흡수로부터 광학적 특성을 규명하였고, Van der Pauw법으로 실온에서 Hall 효과를 측정하여 RuO₂ 박막 시료의 전기적 특성을 측정하였으며, SEM으로 박막의 표면 형태와 미세구조를 관찰하였고 AES를 사용하여 RuO₂ 박막의 화학적 조성, 깊이 분포에 따른 원자의 농도비를 측정하였다.

2. 실험

2.1. RuO₂ 박막 성장

본 실험실에서 제작한 spray pyrolysis 장치[14]를 사용하여 RuO₂ 박막을 분무법으로 석영 기판위에 성장시켰다. RuO₂ 박막 성장시 사용한 시약은 RuCl₃ (Aldrich, 99.9%)이며 2차 증류수에 녹여 0.01 M의 분무 용액을 만들어 전기로 내부의 기판 지지대 위에 있는 석영 기판의 온도를 400~500°C로 일정하게 유지하면서 이미 제조된 분무 용액을 분무한 후 냉각시키면 석영 기판위에 RuO₂ 박막이 성장되었다. 이때 성장된 박막의 두께는 1000~2000 Å이었다. As deposit된 RuO₂ 박막을 600~800°C의 온도 범위 내에서 O₂, N₂, Ar, 공기 중에서 후열처리하여 측정용 시료로 사용하였다.

2.2. 측정 장치 및 방법

2.2.1. X-선 회절

As-deposit된 RuO₂ 박막의 후열처리 온도와 분위기에 따른 결정 구조와 격자 상수를 조사하기 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku, Geiger Flex, Japan)를 사용하여 2θ를 20°~70°까지 변화시키면서 X-선 회절 무늬의 세기를 기록하였다. 이때 사용한 X-선은 Cu Kα(1.5418 Å), 가속 전압은 35 kV, 전류는 15 mA, full scale은 1000 cps 조건으로 실온에서 측정하였다.

2.2.2. Hall효과

As-deposit된 RuO₂ 박막의 후열처리 온도에 따른 전기적 특성을 조사하기 위하여 실온에서 Van der Pauw법으로 Hall효과를 측정하였고, 또한 시료를 저온 장치(Air product, APDB)의 cold finger에 고정하고 시료의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 시료의 비저항의 변화를 IBM PC를 이용하여 기록하였다. 이때 인가된 자기장은 2000 Gauss였다.

2.2.3. 광흡수 측정

As-deposit된 RuO₂ 박막의 후열처리 온도 변화에 따른 광흡수특성 측정은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 200~3200 nm 영역에서 실온에서 측정하였고 IBM PC를 이용하여 자동적으로 기록하였다.

2.2.4. Scanning Electron Microscope (SEM)

후열처리 온도에 따른 RuO₂는 박막의 표면형태와 미세구조를 조사하기 위하여 JEOL사의 JSM 840A형의 SEM을 사용하여 시료를 sample holder에 부착하고 가속전압 10 kV, 전자 빔의 전류를 0.01 μA로 시료에 주사하면서 실온에서 측정하였다.

2.2.5. Auger Electron Spectroscopy (AES)

RuO₂ 박막의 화학적 조성, 깊이에 따른 Ru과 O 원자의 농도를 측정하기 위하여 AES(Riber사, LAS 600형)를 사용하였다. Auger spectrum을 얻을 때 입사 전자 비임의 에너지는 3 keV, 비임의 전류는 301 μA로 하였으며 파형의 변화에 민감하도록 CMA의 외부 원통에 2.2 V 피크-피크의 정현 전압으로 변조시켰다. Depth profile은 0.4 μA, 3 kV의 Ar⁺ 이온을 시료 표면과 45° 각도로 입사시켜 표면을 sputtering시키면서 Auger spectrum을 측정하여 sputtering시간에 대한 Ru과 O 원자의 농도 변화를 피크 대 피크 높이의 비로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RuO₂ 박막의 구조

용액분무법으로 성장시킨 RuO₂ 박막을 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C의 온도에서 산소 분위기에서 10분 동안 열처리한 시료를 회절각 2θ을 20°~70°까지 변화시키면서 기록한 X-선 회절 무늬는 그림 1과 같다. 그림 1은 흐르는 산소 분위기에서 열처리한 시료의 X-선 회절무늬로서 (110), (101), (200), (211), (002), (112), (301)면의 피크가 뚜렷하게 성장됨을 알 수 있고, JCPDS 카드(21-1172)의 X-선 회절무늬와 비교한 결과 잘 일치하였으며 X-선 회절무늬의 피크의 세기는 대체적으로 후열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였고 성장된 RuO₂ 박막은 정방구조의 다결정 박막임을 알 수 있었다. RuO₂ 박막의 격자상수 a₀와 c₀값은 그림 1의 회절 무늬로부터 면간격 d와 Miller지수(hkl)를 이용하여 RuO₂의 격자상수 a₀와 c₀값을 구하고, Nelson-Riley 보정식과 최소자승법으로 결정된 격자상수 a₀=4.508 Å, c₀=3.092 Å였다. 이 결과는

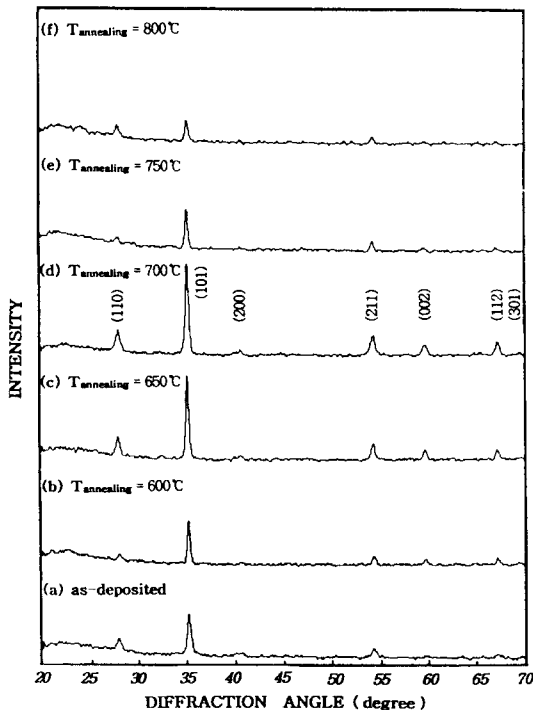


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of RuO₂ films annealed in O₂.

M. W. Shafer[15] 등이 RuO₂ 단결정과 powder를 이용하여 구한 a₀=4.4901 Å, c₀=3.1056 Å과 T. S. Kalkur[16] 등이 reactive sputtering에 의해 Si wafer 위에 성장시킨 RuO₂ 박막의 X-선 회절무늬로부터 구한 격자상수 a₀=4.4902 Å, c₀=3.1059 Å과 비교한 결과 거의 일치하였다. 또한 N₂, Ar, 공기 중에서 각각 10분 동안 후열처리한 시료의 X-선 회절무늬는 산소 가스 분위기에서 후열처리한 X-선 회절 무늬와 비교한 결과 큰 차이는 없었는데, 이와 같은 결과는 용액분무법으로 석영 기판위에 성장된 RuO₂ 박막의 후열처리의 분위기가 RuO₂ 박막의 결정성에 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다. 산소 가스 분위기에서 700°C로 후열처리한 시료의 X-선 회절무늬 피크가 다른 가스 분위기에서 열처리한 시료의 회절무늬의 피크보다 예리한 점으로 보아 후열처리의 온도가 증가함에 따라 다결정 RuO₂ 박막의 grain이 결정화가 잘 되었음을 알 수 있었다. 그러므로 본 연구에서 RuO₂ 박막의 결정화 온도는 700°C가 적당하다고 판단된다.

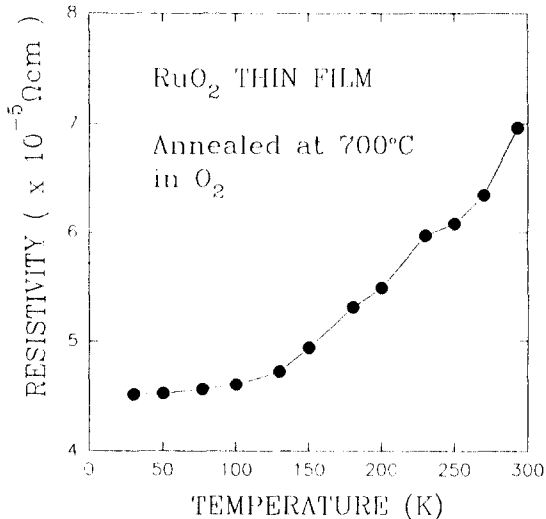
3.2. Hall 효과

용액분무법에 의해서 성장된 RuO₂ 박막의 열처리 온도에 따른 Hall효과를 Van der Pauw 법으로 실온(293 K)에서 측정한 결과 Hall계수, 비저항, 이동도, 운반자농도는 표 1과 같다. 표 1에서 열처리 온도의 변화에 따른 비저항의 값은 15~30×10⁻⁵ Ωcm이었는데 이 값은 bulk RuO₂의 비저항보다 높은 값이다. 이 결과는 J. L. Vossen[17] 등이 d. c. reactive sputtering에 의해 성장시킨 RuO₂ 박막의 비저항 20~30×10⁻⁵ Ωcm과 비교하면 잘 일치하였다. 산소 분위기에서 700°C로 후열처리한 RuO₂ 박막의 비저항의 온도의존성을 측정한 결과는 그림 2와 같다. 그림 2에서 온도가 증가함에 따라 시료의 비저항이 증가함을 알 수 있는데, 이 결과는 본 실험에서 성장시킨 RuO₂ 박막은 금속성 전도성을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 L. Krusin-Elbaum[18]이 reactive sputtering에 의해 성장시킨 RuO₂ 박막의 전기적 비저항이 금속성을 나타내며 150 K 이상의 온도 영역에서 선형적으로 증가한다는 사실과 비교한 결과 잘 일치하며, 이와 같은 특성은 전자-포논 산란에 기인하는 것으로 판단된다.

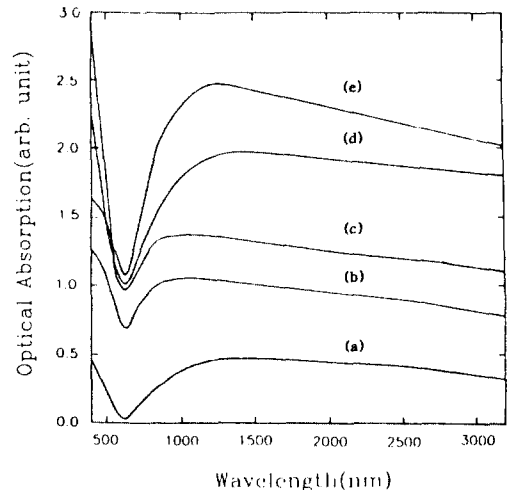
3.3. 광학적 특성

Table 1. The results of Hall effect measurement

Ann.Temp.	R _H (×10 ⁻⁸ cm ³ /C)	ρ(×10 ⁻⁵ Ω-cm)	μ _H (×10 ⁻³ cm ² /V.sec)	n(×10 ²⁴ cm ⁻³)
as-grown	- 65.45	17.79	3.67	11.21
650°C	- 109.08	16.74	6.51	6.74
700°C	- 145.62	19.68	7.39	5.05
750°C	- 163.28	31.01	5.26	4.50
800°C	- 120.85	21.31	5.71	6.81

**Fig. 2.** Temperature dependence of resistivity of RuO₂ films annealed at 700°C in O₂.

As-deposit된 RuO₂ 박막을 흐르는 산소 분위기에서 600~750°C의 온도 범위에서 10분간 후열처리한 박막의 광흡수 스펙트럼은 그림 3과 같다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c), (d), (e)는 각각 as-deposited, 750°C, 700°C, 600°C, 650°C로 열처리한 RuO₂ 박막의 광흡수도인데 후열처리에 따라 광흡수도가 증가함을 알 수 있고, RuO₂ 박막의 광흡수도의 최소값은 박막의 후열처리 온도에 의존하지 않으며 그 값을 에너지로 환산하면 ~2.0 eV로 거의 일정하였다. 이 결과는 M. C. Canart-Martin 등[3]이 d. c. reactive sputtering으로 성장시킨 RuO₂ 박막의 광흡수도의 최소값이 ~2.0 eV의 에너지 영역에서 관측되었는데 이것과 비교하면 잘 일치하였다. RuO₂ 박막의 광흡수 스펙트럼은 후열처리 온도에 관계없이 200~625 nm 영역에서는 박막에 입사한 빛의 파장이 증가함에 따라 광흡수도가 급격하게 감소하며 625~

**Fig. 3.** Optical absorption spectra of RuO₂ films annealed in O₂. (a) as-deposited, (b) 750°C, (c) 700°C, (d) 600°C, (e) 650°C

1000 nm 영역에서는 급격히 증가하였고, 1000~3200 nm 영역에서는 RuO₂ 박막의 광흡수도가 서서히 감소하였다. 이것은 valence d 전자들의 산란과 후열처리의 온도가 증가함에 따라 RuO₂ 박막내의 산소 결핍에 기인하는 것으로 판단된다. 가시광선 영역에서 RuO₂ 단결정의 광학적 특성은 O 원자 p-상태에서 Ru 원자 d-상태로 interband 전이(p-d transition)에 의하여 결정되는 반면 근적외선 영역에서는 Ru 원자의 d-상태에서 Ru 원자의 d-상태로의 intraband 전이(d-d transition)가 강하다. 금속에서 intraband와 interband의 전이가 분리된 스펙트럼의 영역에서 일어난다면 금속의 유전상수는 자유 상태와 속박 상태로 나누어진다[17].

$$\epsilon_1 = \epsilon_1^f + \epsilon_1^b \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_2^f + \epsilon_2^b \quad (2)$$

여기서 ϵ_1^b 와 ϵ_2^b 는 속박 상태의 유전상수이고 ϵ_1^f 와 ϵ_2^f 는 Drude 모형을 만족하는 자유 상태의 유전상수이다. interband 전이의 가장 낮은 에너지 E_c 는 $\epsilon_1=0$ 일 때 $h\nu$ 대 $\log|\epsilon_1|$ 의 그림에서 최소값으로 나타나는 점의 에너지이다.

3.4. SEM 분석

As-deposit된 RuO_2 박막을 흐르는 산소 분위기에서 $650\sim 750^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 10분간 후열처리한 박막의 표면을 SEM으로 관찰한 결과는 그림 4와 같다. 그림 4 (a)는 As-deposit된 RuO_2 박막의 표면사진으로 grain이 둥근 모양으로 기판위에 균일하게 성장되어 있음을 알 수 있고 grain의 크기는 $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 였는데 grain 경계 폭이 크고 약하게 결합되어 있음을 알 수 있다. (b), (c), (d)는 650°C , 700°C , 750°C 열처리한 박막의 표면사진으로서 grain은 둥근 모양으로 기판위에 균일하게 성장되었고 grain의 크기는 as-deposit된 박막의 경우보다 더 작지만 grain 경계 폭이 작고 조밀하고 강하게 결합되어 있기 때문에 전기전도도가 더 좋다고 판단된다. 이것은 RuO_2 박막의 후열처리의 온도와 후열처리 분위기가 기판위에 성

장된 RuO_2 박막의 표면형태, grain 크기, grain 경계 폭, RuO_2 박막의 전기적 특성에 영향을 미친다고 할 수 있다.

3.5. AES분석

석영 기판위에 성장된 RuO_2 박막을 산소분위기에서 700°C 로 열처리 한 시료의 Auger spectrum은 그림 5와 같다. 그림 5(a)는 as-prepared된 RuO_2 박막의 Auger spectrum이다. 그림 5(a)에서 전자 에너지 150 eV 피크는 Ru(MNN) 150 eV와 S(LMN) 152 eV 피크가, 270 eV 피크에서는 C(KLL) 272 eV와 Ru(MNN) 273 eV 피크가 중첩되어 있는 것으로 관측되었는데, 이것은 시료가 실험실내의 공기중에 노출되어 RuO_2 박막의 표면에 S와 C가 흡착되어 있음을 알 수 있다. 이 시료가 4~12분 동안 고진공내에서 전자충격(electron bombardment)을 받음에 따라 Auger spectrum의 S와 C 피크는 감소하는 반면 Ru 피크가 증가하는 것으로 보아 박막의 표면으로부터 S와 C 원자가 탈착됨을 알 수 있었다. 그림 5(b)는 12분 동안 전자충격을 받은 시료의 표면을 4분 동안 Ar^+ 이온으로 sputtering시킨 후 얻은 Auger spectrum으로서 S와 C

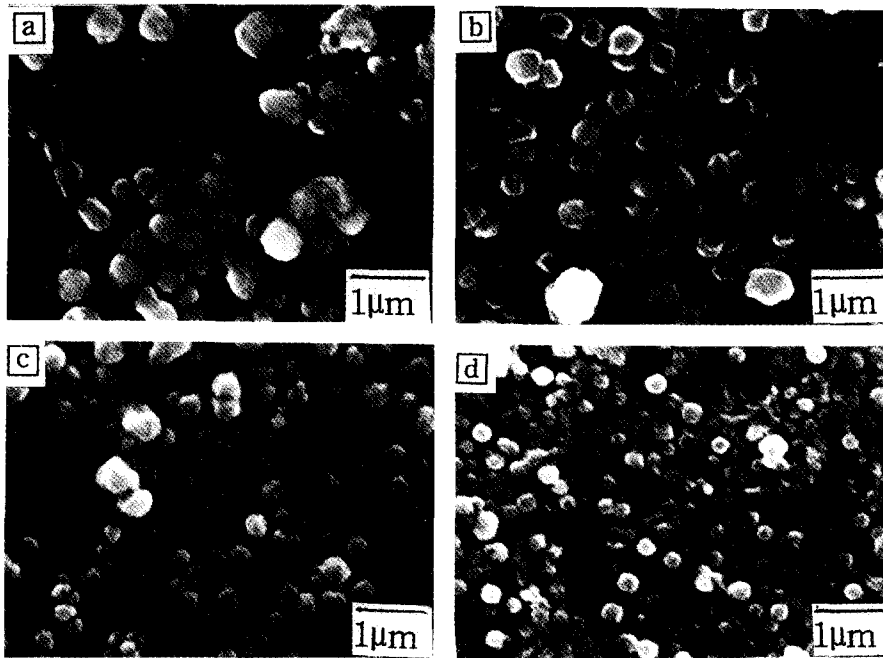


Fig. 4. SEM photograph of RuO_2 films annealed in O_2 . (a) as-deposited, (b) 650°C , (c) 700°C , (d) 750°C

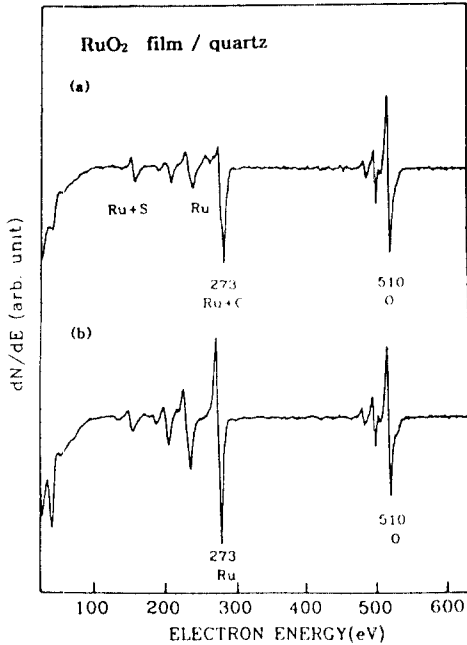


Fig. 5. AES spectra of RuO₂ film/quartz. (a) as-prepared, (b) after Ar⁺ ion sputtering for 4 min.

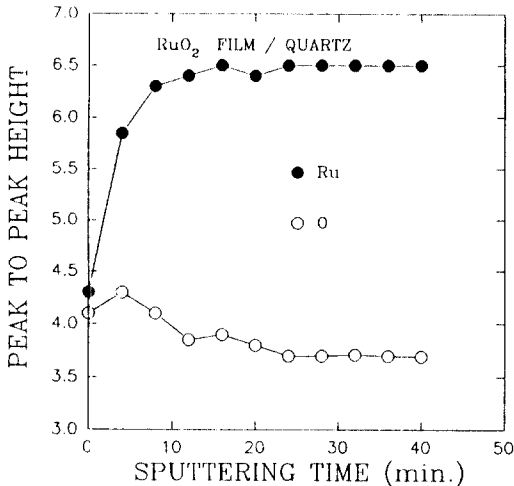


Fig. 6. Depth profile of RuO₂ film/quartz.

원자가 탈착된 깨끗한 Ru과 O의 피크가 나타났는데 Ru 피크의 세기는 증가하는 반면 O 피크의 세기는 감소함을 알 수 있다. 그림 6은 sputtering 시간의 변화에 따른 Ru과 O원자의 피크 대 피크 높이(peak to peak height)를 나타낸 것이다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 sputtering 시간이 증가함에 따라서 Ru

원자의 피크 대 피크 높이는 거의 변하지 않았고 O 원자의 피크 대 피크 높이는 약간 감소함을 알 수 있다. 이것은 그림 5에 나타난 바와 같이 sputtering하기 전후의 O 피크의 세기를 비교하면 O 피크의 세기가 감소함으로 RuO₂ 박막의 표면으로부터 O 원자가 탈착되어 Ar⁺ 이온 빔의 충격에 의하여 RuO₂가 부분적으로 환원된다고 할 수 있으며 O 원자의 피크 대 피크 높이가 감소하여 O/Ru의 피크 높이의 비(peak height ratio)가 약간 낮게 관측되었다. 이 결과는 R. P. Frankenthal[19] 등이 dipping pyrolysis법으로 Ti 기판위에 성장시킨 RuO₂ 박막의 AES 측정 결과와 일치하였는데 SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)나 ICP(Inductively Coupled Plasma Photoemission Spectroscopy)를 이용하여 시료를 정량분석한 후 비교하면 좋은 결과가 기대된다.

4. 결 론

용액분무법으로 석영 기판위에 RuO₂ 박막을 성장시켜 후열처리 온도에 따른 결정구조와 격자상수를 XRD로 조사하였고, 상온에서 Hall 효과를 Van der Pauw법으로 측정하여 전기적 특성을 조사하였다. UV-NIR spectrophotometer로 광흡수도를 측정하였으며, SEM과 AES를 이용하여 박막의 표면형태와 미세구조, 화학적 조성, 깊이 분포에 따른 Ru과 O원자의 농도를 분석한 결과 결론은 다음과 같다.

1. RuO₂ 박막의 결정 구조는 정방구조이며, 격자상수 $a_0 = 4.508 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.092 \text{ \AA}$ 이었다.
2. 용액분무법으로 성장시킨 RuO₂ 박막은 금속성 전도성을 나타냈고, Hall계수, 비저항, 이동도, 운반자 농도는 실온에서 각각 $-100 \sim -170 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{C}$, $15 \sim 30 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$, $5 \sim 10 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $4 \sim 7 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.
3. RuO₂ 박막의 광흡수도는 후열처리함에 따라 증가하였고 박막의 광흡수도의 최소값이 후열처리 온도에 의존하지 않으며 그 값을 에너지로 환산하면 $\sim 2.0 \text{ eV}$ 로 거의 일정하였다.
4. RuO₂ 박막의 후열처리의 온도와 후열처리 분위기는 기판위에 성장된 RuO₂ 박막의 표면형태, grain 크기, grain 경계폭, 전기적 특성 등에 영향을 미친다.
5. AES 실험 결과 RuO₂ 박막이 공기중에 노출됨으로서 시료의 표면에 S와 C가 물리흡착되며 sputte-

ring시간에 따라서 Ar^+ 이온 빔의 충격에 의하여 RuO_2 가 부분적으로 환원되어 O 원자의 피크 대 피크 높이가 감소하여 O/Ru의 피크 높이의 비가 낮게 관측되었다.

참고문헌

1. W. D. Ryden, W. A. Reed and E. S. Greiner, *Phys. Rev.* **B6**, 2089 (1972).
2. Y. S. Huang, H. L. Park and F. H. Pollak, *Mat. Res. Bull.* **17**, 1305 (1982).
3. M. C. Carnot-Martin, Y. Canivez, R. Declercq, L. D. Laude and M. Wautelet, *Thin Solid Films* **92**, 323 (1982).
4. K. L. Jiao, Q. X. Jia and W. A. Anderson, *Thin Solid Films* **227**, 59 (1993).
5. E. Kolawa, F. C. T. So, E. T-S. Pan and M-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 854 (1987).
6. W. D. Ryden, A. W. Lawson and C. C. Sartain, *Phys. Rev.* **B1**, 1494 (1970).
7. L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* **13**, 2433 (1976).
8. A. K. Geol, G. Skorinko and F. H. Pollak, *Solid State Commun.* **39**, 245 (1981).
9. H. L. Park, C. H. Chung, C. H. Kim and H. S. Kim, *J. Mat. Sci. Lett.* **6**, 1093 (1987).
10. E. Kolawa, F. C. T. So, E. T-S. Pan and M-A. Nicolet, *Thin Solid Films* **173**, 217 (1989).
11. M. Takeuchi, K. Miwada and H. Nagasaka, *Appl. Surf. Sci.* **11**, 298 (1982).
12. P. Triggs, C. A. Georg and F. Levy, *Mat. Res. Bull.* **17**, 671 (1982).
13. C. W. Nieh, E. Kolawa, F. C. T. So and M-A. Nicolet, *Mater. Lett.* **6**, 177 (1988).
14. D. J. Seo and K. H. Kim, *J. K. Vac. Soc.* **1**, 389 (1992).
15. M. W. Shafer, R. A. Figat, B. Olson, S. J. Laplaca and J. Angilello, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1625 (1979).
16. J. S. Kalkur and Y. C. Lu, *Thin Solid Films* **205**, 266 (1991).
17. A. Belkind, Z. Orban, J. L. Vossen and J. A. Woolam, *Thin Solid Films* **207**, 242 (1992).
18. L. Krusin-Elbaum, *Thin Solid Films* **169**, 17 (1989).
19. R. G. Vadimsky, R. P. Frankenthal and D. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2017 (1979).