

TiN 기판위에 형성된 Cu막의 성장양상 및 막특성

권영재 · 이종무

인하대학교 금속공학과

Deposition Kinetics and Properties of Cu Films Deposited on the TiN Substrate

Youngiae Kwon and Chongmu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

초 록 CVD와 무전해 도금법을 이용하여 TiN 기판상에 구리막을 성장시켰고 그 각각에 대해 증착조건에 따른 성장막의 morphology, 성장기구 및 비저항, 막의 치밀성 등의 물리적 특성을 조사하였다. CVD 증착막의 결정립 크기와 입간의 기공은 막두께에 비례하여 커지는 경향을 나타내었으며 비저항은 $4.7\mu\Omega\text{cm}$ 으로 비교적 높은 값을 나타낸 반면, 무전해 구리막은 $2\mu\Omega\text{cm}$ 로 구리의 체적비저항 값과 거의 비슷한 것으로 나타났다. 무전해 도금막은 초기에는 layer-by-layer mode로 나중에는 island growth mode로 성장하는 경향을 보였다. CVD 구리막의 막질은 후열처리 분위기에 따라서도 상당한 차이를 보였으며, 활성화 에너지로부터 350°C 를 기준으로 증착기구가 변하는 것을 확인할 수 있었던 반면, 무전해 도금은 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도 구간에서 증착기구는 변하지 않았으나 도금 온도가 높을수록 막표면이 거칠어지는 경향을 나타내었다. 7:1 BHF 에칭 실험의 결과 무전해도금에 의한 구리막에 비해 CVD 구리막의 에칭속도가 더 빨랐으며 막질도 덜 치밀한 것으로 나타났다.

Abstract Cu films were deposited on TiN by CVD and electroless-plating, respectively, and their physical properties like deposition mechanism, morphology, resistivity, integrity for various deposition conditions were investigated. As the film thickness increases, the grain size and interparticle-voids of CVD Cu deposit tend to become larger, and resistivity is $4.7\mu\Omega\text{cm}$ which is by far higher than the Cu bulk resistivity, while the resistivity of electroless-plated Cu film was measured to be $2\mu\Omega\text{cm}$ which is similar to bulk resistivity of Cu. The electroless-plated Cu films tend to grow in the layer-by-layer mode firstly and in the island growth mode later on. Also the properties of CVD-Cu films strongly depend on post-anneal ambient. In Cu CVD, the reaction mechanism changes at about 350°C . In contrast, in Cu electroless-plating, the reaction mechanism does not change in the temperature range of $60\sim 80^\circ\text{C}$, but the surfaces of Cu plating films tend to become rougher. It has been found that the CVD-Cu film has higher etch rate and lower density than the electroless-plated Cu film.

1. 서 론

반도체 소자의 기술이 초고집적회로(ULSI) 시대에 접어들면서 회로가 수축을 거듭하여 배선의 폭(feature size)이 $0.5\mu\text{m}$ 이하로 줄어들어 따라 금속배선기술(metallization)의 중요성이 더욱 강조되고 있다¹⁾. 따라서 지금까지 배선재료로써 널리 사용되어 온 알루미늄(Al)이나 그 합금 등은 배선 폭이 계속하여 감소되면서 비저항이나 신뢰성(electro-migration, stress induced migration)등에서 새로운

한계를 느끼기 시작하였다.

Al을 주성분으로 하는 합금을 배선재료로 사용하면 회로의 수축에 의한 배선의 단면적 감소로 인해 배선의 단위길이당 전기저항이 크게 증가하게 된다. 따라서 이러한 단면적의 감소로 인해 단위면적당 최대 전류 밀도가 증가하게 되고, 그 결과 전류밀도의 영향을 크게 받는 모든 신뢰성 문제들이 더욱 악화될 것이다. 또한 Al의 비교적 높은 비저항($3\sim 4\mu\Omega\text{cm}$)에 기인하는 저항정전용량 지연시간(RC delay time)도 부담이 된다. 이러한 점에서 새

로운 배선재료로써 비저항이 매우 낮아서($2\mu\Omega\text{cm}$) 저항전정용량 지연시간이나 작동속도 면에서 더 우수하고, 원자량(63.5g)과 용점(1083°C)이 비교적 높아 장기신뢰성 면에서 더 좋은 특성을 보이며 게다가 기계적 특성도 비교적 우수한 구리(Cu)가 많은 관심을 끌고 있다²⁾.

그리고 ULSI 시대에서는 배선의 단차도포성(step coverage)이 더욱 문제가 될 것이기 때문에 스퍼터(sputter)증착 등의 물리적인 도포방법에 비해 이러한 문제를 개선시켜 줄 수 있는 화학증착법(CVD)의 이용이 널리 모색되고 있으며³⁾, 특히 유기화학 분야에서 선재(precursor)에 대한 연구가 집중적으로 진행됨에 따라 MOCVD(metalorganic CVD)가 새로운 metallization 방법으로 많은 관심을 끌고 있다⁴⁾. 또한 무전해 도금은 그 도금 방법상의 간단함과 비교적 저렴한 비용으로 양질의 금속막을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 세라믹이나 고분자 재료 등의 비전도성 기판 위에도 금속막을 성장시켜 줄 수 있다는 등의 장점으로 인해 전자산업에서도 지금까지 PCB(printed circuit board)등의 용도로 널리 사용되어 왔으며 근래에 들어 직접적으로 IC 회로에 응용하고자 하는 노력들을 많이 하고 있다⁵⁾.

지금까지 각기 다양한 종류의 기판상에 성장시킨 CVD와 무전해 도금막에 대한 연구가 많이 수행된 바 있으나 TiN 기판상에서의 구리막의 성장양상과 막특성에 관한 연구는 TiN의 확산방지막으로서의 실용성에 비추어 매우 불충분한 실정이다. 이에 본 연구에서는 MOCVD와 무전해 도금을 이용하여 TiN 기판상에 구리막을 성장시켰고 시간 및 온도를 공정조건으로 했을 때 그 두 종류의 구리막 각각에 대해 성장막의 morphology, 성장기구 및 비저항, 막의 치밀성등의 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시편의 제작공정은 다음과 같다. 먼저 직경 6in., 두께 625 μm 의 P형(100) Si 위에피상에 900Å의 TiN막을 반응성 스퍼터(reactive sputtering)법으로 증착한 후 구리 증착에 앞서 전 시편에 대해 Table 1⁶⁾

Table. 1 Composition of a Pd-HF activation solution⁶⁾

Species	Concentration
PdCl ₂	0.02g
HCl	0.1ml
Glacial acetic acid	50ml
DI water	25ml
HF	4ml

Table. 2 Composition of an Electroless Cu plating solution (Part A and B are mixed in equal volume prior to use)⁷⁾

Part A	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	10g/l
HCHO(37%)	60ml/l
CH ₃ OH	300ml/l
Part B	
NaOH	40g/l
KNa ₂ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	28g/l

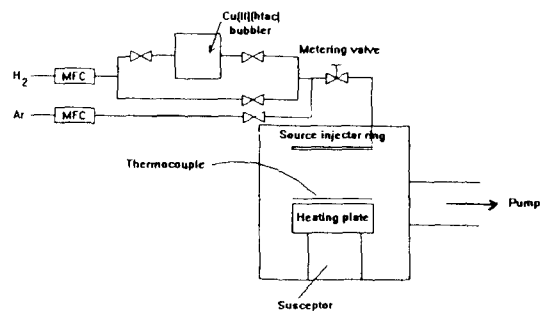


Fig. 1. Schematic diagram of the MOCVD system.

에 보인 것과 같은 활성화처리 용액에서 3분간 활성화 처리를 하였다. 이때 교반 처리는 하지 않고 그대로 용액 중에 침지하였다.

CVD 공정에서 구리의 증착원으로는 Aldrich사의 Cu(hfac)₂·H₂O를 사용하였다. Cu(hfac)₂·H₂O는 고체이기 때문에 유량 조절을 위해 반응로 바로 위에 메터링 밸브(metering valve)를 장치하고 이것을 사용하여 반응로 내의 압력을 일정하게 유지함으로써 전체의 유량을 일정하게 조절하였다. CVD 증착의 공정 조건은 다음과 같다. 기본 진공(base vacuum)은 1×10^{-4} torr로 유지하였으며, 기판 온도는 250~450 $^\circ\text{C}$, 선재의 가열 온도는 70 $^\circ\text{C}$, H₂의

유속은 100sccm, 그리고 전체 압력은 1.5torr로 하였다. 이어서 증착 후에 450°C의 H₂ 분위기에서 30분간 열처리를 실시하였다. 본 실험에서 사용한 CVD 장비의 개략도는 Fig. 1에 보인 바와 같다.

무전해 구리 도금에서는 Table 2⁷⁾에 보인 조성의 도금 용액에서 온도는 60°C~80°C로 유지하면서 5~60분간 도금을 해 주었다. 이때에도 교반처리는 따로 하지 않았다.

이상과 같은 공정 단계를 거쳐 준비된 시편들에 대해 주사전자현미경으로 표면형상(morphology)의 관찰과 두께 측정을 하였고, four-point probe를 사용하여 비저항을 측정하였다. 또한 glancing angle X-선 회절 분석기를 이용하여 막내에 존재하는 물질들의 상을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CVD 구리 증착의 특성

Fig. 2은 350°C에서 Cu(hfac)₃를 H₂로 환원시켜 TiN상에 성장시킨 CVD-구리막에 대한 SEM사진을 여러 증착시간(30, 60분)에 대해 보인 것이다. 사진에서 30분간 증착시킨 막의 단면도를 보면 CVD 금속막에서 전형적으로 나타나는 주상정의 결정립을 이루고 있는 것을 확인할 수 있는데, 증착시간이 증가함에 따라 주상의 결정립들은 증착시간 60분의 사진에서 보듯이 막두께 성장과 더불어 크기가 다소 커졌으며, 입간의 기공도 더 증가하는

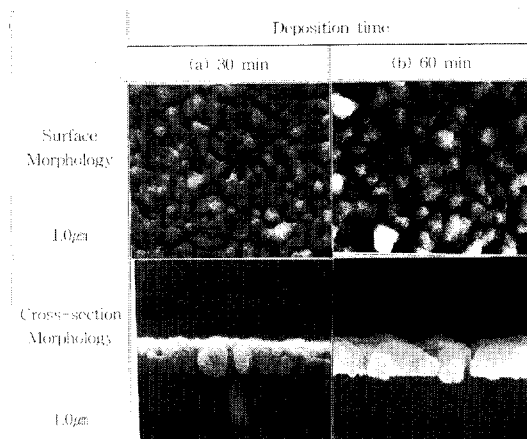


Fig. 2 SEM micrographs of the CVD-Cu on TiN for various deposition times.

경향을 보였다.(여기서 “기공”이란 국외 논문들에서 “interparticle void”로 명명된 바 있음) 이러한 사실은 TiSi₂상에 구리를 성장시킬 때 결정립의 크기와 기공이 막두께에 비례하였다는 Kim등의 보고⁸⁾와 유사한 결과이다. 그리고 증착시간에 따른 비저항을 비교하면 각기 30분과 60분에서 8μΩcm와 4.7μΩcm로 막두께가 증가함에 따라 비저항이 낮아지기는 하였으나 다른 논문의 결과들에 비해 상당히 높은 값을 보이고 있다. 일반적으로 박막의 비저항이 체적비저항보다 더 높은데, 그 원인으로서는 두께에 비해 상대적으로 큰 결정립들의 입계에 의한 전자산란이나 불순물의 영향, 특히 박막에서 더욱 두드러진 기공 등의 구조적인 결함 등에 의한 영향 등을 들 수 있다. 위에서 보듯이 본 실험에서는 막두께의 증가에 따라 결정립의 크기와 기공의 크기가 같이 증가함으로써 결정립과 기공에 의한 효과로서 상반된 결과를 보이고 있기 때문에 이렇게 비저항 값이 높은 원인은 입계에 의한 전자산란이나 기공등의 박막의 구조적인 결함에 의한 영향보다는 불순물의 오염에 의한 영향때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3는 250~450°C의 온도구간에서 CVD 구리의 증착속도를 온도의 함수로 나타낸 Arrhenius plot을 보인 것이며 Fig. 4는 온도에 따른 구리막의 증착양상의 변화를 나타내는 SEM 사진들이다. Fig. 3의 Arrhenius plot 으로부터 250~350°C의 온도구간에서의 활성화에너지는 약 10.1 Kcal/mole으로 계산되는

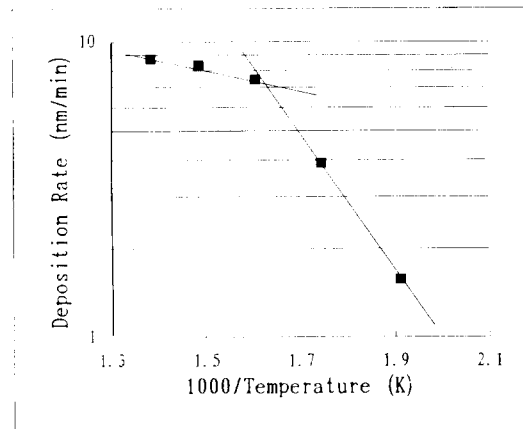


Fig. 3 Deposition rate of CVD-Cu film on TiN as a function of deposition temperature

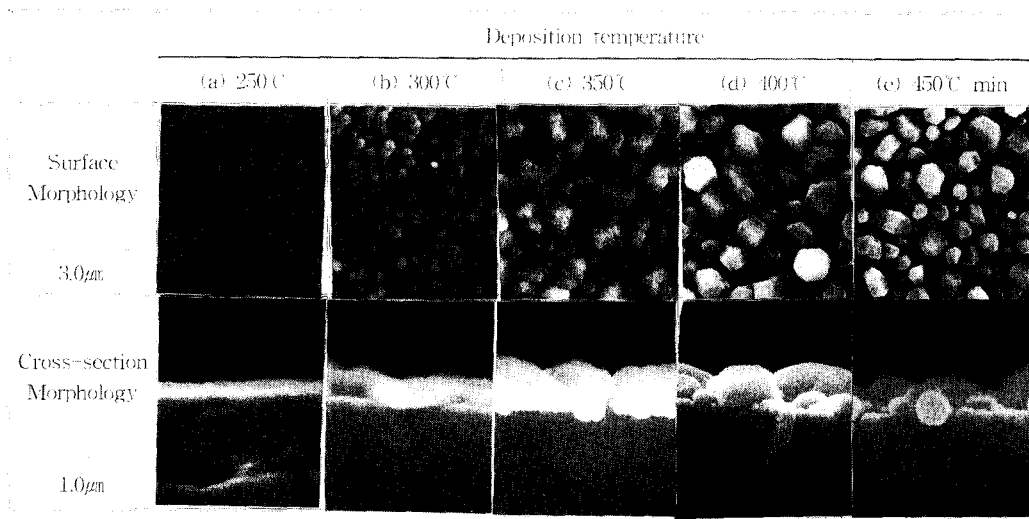


Fig. 4 SEM micrographs of the CVD-Cu film for various deposition temperature.

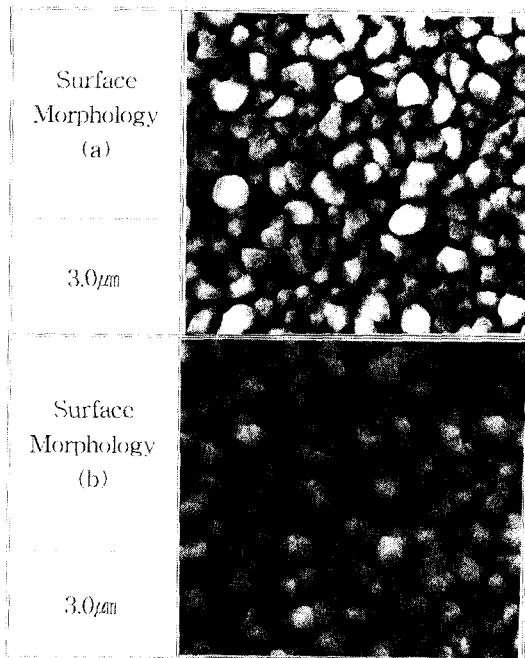


Fig. 5 The surface morphology of CVD-Cu films with post-annealing under various ambient. (deposition time : 60min)
(a) Ar anneal (b) H₂ anneal

데, 이는 같은 온도구간에서 18~15 Kcal/mole의 활성화에너지를 얻었다는 Awaya나 Kim등의 실험 결과들^{9, 10)}에 비해서 다소 낮은 값으로, 이러한 차이는 각기 사용한 선재의

종류에 기인한 것으로 보인다. 즉, 본 논문에서는 순수한 Cu(hfac)₂만을 사용한 Awaya나 Kim등과는 달리 수화물 형태의 선재를 사용하였는데, 이러한 수화물 형태의 Cu(hfac)₂는 순수한 화합물 상태일 때보다 구리증착시의 분해 온도가 더 낮은 것으로 알려져 있다⁹⁾. 따라서 Cu(hfac)₂·H₂O를 사용할 경우 시편표면에서 구리와 주위 ligand간의 분해반응이 쉽게 일어남으로 해서 본 실험에서는 활성화 에너지가 그다지 크지 않았던 것으로 생각된다.

또한 Fig. 3을 보면 350°C를 분기점으로 기울기가 달라지고 있는 것을 알 수 있는데, 즉 350°C이하의 10.1Kcal/mol에 비해, 상대적으로 증착온도가 고온인 영역에서는 1.5Kcal/mol의 값을 보였다. 이러한 차이는 각기 두 구역에서 증착반응의 기구가 다를 것을 의미하는 것으로 350°C 이하에서는 표면반응에 의한 증착기구(surface reaction rate limit region)가, 그 이상의 온도구간에서는 기상확산에 의한 물질 수송(gas phase mass transport rate limit region)이 전체 반응을 지배하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 사실은 360°C 에서 380°C 사이에서 증착기구가 표면반응 지배에서 물질 수송지배기구로 바뀌었다는 Kim등의 주장¹⁰⁾과 일치하고 있다. 그런데 일반적으로 표면반응지배 온도구간에서 좀 더 균일한 표면의 막을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있는데,

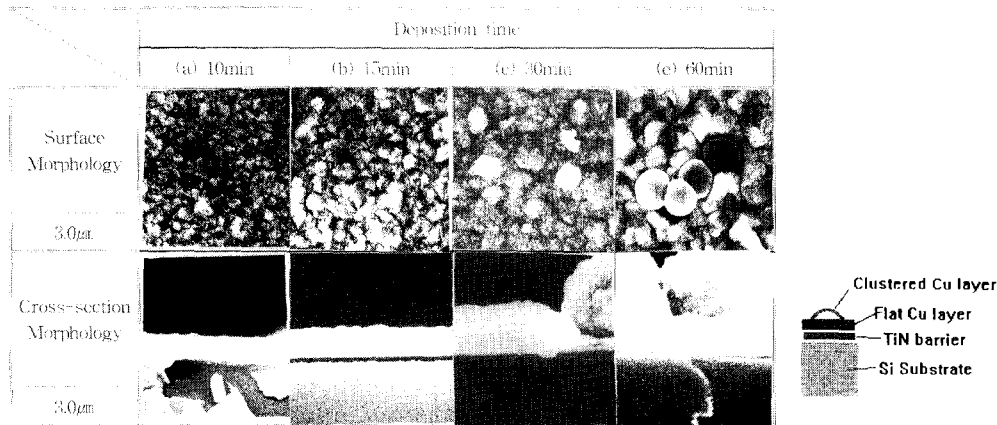


Fig. 6 SEM micrographs of the electroless-plated Cu film for various plating time.

Fig. 4를 보면, 350°C 에서 증착시킨 막과 400°C 이상에서 증착시킨 막의 균일성 면에서 큰 차이가 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 400°C 이상의 온도에서는 표면에서의 화학 반응속도가 충분히 빨라 기상으로부터 반응이 일어나는 위치로의 선재의 확산 속도에 의해 증착속도가 결정되므로 결정립의 수평방향 성장속도에 비해 수직방향으로의 성장속도가 더 크게 된다. 따라서 TiN상에 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 를 써서 구리를 증착할 때 성장속도를 가능한한 크게 하면서 균일한 표면의 막을 얻으려면 증착온도를 350°C 전후로 하는 것이 적당할 것이다. 특히 이 온도는 본 연구에 이어지는 후속 논문에서도¹³⁾ 언급하겠지만 선택적 증착이 가능한 최고 온도이기도 하다.

Fig. 5은 후열처리 분위기에 따른 CVD 구리막의 표면 morphology를 보여 주고 있다. Ar 분위기보다는 H_2 분위기에서 열처리한 쪽이 좀 더 연속적이며 매끄러운 것을 볼 수 있는데, 이러한 morphology에서의 차이는 막의 전기적 특성에도 영향을 미쳐 Ar과 H_2 분위기에서 각각 $1.0\Omega/\square$ 와 $0.25\Omega/\square$ 의 면저항을 나타내었다. 이러한 차이의 원인은 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. Awaya등이 주장⁹⁾한 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 의 증착반응을 보면 수화물 상태의 선재의 분해로부터 바로 구리가 얻어지는 것이 아니라 일단 CuO 등의 산화물이 표면에 생성되고 이어서 H_2 에 의해 각기 구리와 H_2O 로 환원증착이 일어난다고 한다. 또 이렇게 형성된 산화물들 외에 앞에서도 지적한 바 있지만

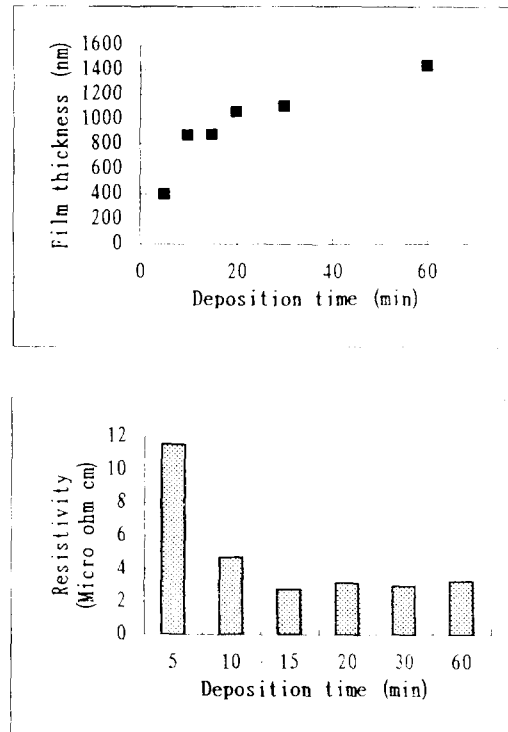


Fig. 7 Thickness and resistivity of electroless-plated Cu film as a function of deposition time.

CVD 반응중 이나 또는 후열처리중 개재된 산소원자들에 의해 표면의 산화가 더욱 촉진되었을 가능성이 있다. 따라서 후열처리를 Ar 분위기에서는 H_2 에 의한 연속적인 환원작용을 기대할 수 없으므로 이러한 산화물들이나 원자 상태의 산소에 의해서 표면에서 구리원

자들의 활발한 이동이 방해를 받거나 산화물 자체의 영향에 의하여 이러한 표면 morphology와 면저항 상의 차이가 생긴 것으로 생각된다.

3.2 무전해 구리도금의 특성

Fig. 6은 60°C에서 TiN위에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 를 HCHO로 환원하여 무전해 도금으로 얻은 구리막의 시간에 따른 증착양상의 변화를 보인 SEM 사진들이며 Fig. 7은 증착시간에 따른 막두께와 비저항의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6을 보면 15분까지 대체로 평탄하게 성장하던 막이 그 이후로 평평한 제 1층의 막 위에 큰 덩어리상(clustered)의 제 2층이 급격히 생성되는 것을 확인할 수 있었으며 이후로 도금시간이 더 길어짐에 따라 그 갯수와 크기도 비례하여 커졌다. 이런 덩어리상의 제 2층의 발생은 막내에 존재하는 응력에 기인하는 것으로 생각된다. 초기 10분 동안 무전해 구리막의 성장속도는 100nm/min대로 상당히 빠른 성장을 하는데, 이렇게 급격히 성장한 막 내에는 같은 온도에서 결정의 성장등으로 인한 밀도의 변화에 의해 성장응력(growth stress)이라 불리는 이축인장응력이 생기며, 이외에 계면에서 막과 기판간의 결정학적

차이에 의한 등축변형과 상호 부착정도의 관계에 의해서 등축응력이 발생하기도 한다¹¹⁾. 박막의 성장양상에 관한 Tu등의 이론적인 고찰¹²⁾에 따르면, 박막의 성장양상에는 막내에 존재하는 내부응력에 의한 변형 에너지와 표면 에너지와의 상관관계에 따라 막이 한층 한층 나란히 성장하는 방법과(Frank van der Merve mode)과 섬모양으로 고립되어 성장하는 방법(Volmer-Weber mode), 그리고 이 둘의 혼합 형태(Stranski-Krastanov mode)가 있다고 한다. 따라서 본 실험에서와 같은 이중막 형태의 성장양상은 두께 성장에 비례하여 증가하던 막내의 응력이 일정 두께에서 이완되기 시작함으로써 발생한 것으로, 이른바 Stranski-Krastanov의 성장양상을 따르는 것으로 생각된다.

막의 비저항은 막두께가 1 μ m를 넘어서면서 2 $\mu\Omega$ cm 내외로 일정해 졌으며, 그후로 증착시간이 증가해도 덩어리상의 제 2층 구조만이 더 발달할 뿐 비저항에는 변화가 없었다.

CVD와 무전해 도금막의 치밀성을 비교 조사하기 위하여 성막조건은 위와 동일하게 하고 각기 500nm로 성장시킨 구리막에 대해서 7:11 BHF 에칭을 실시하였다. 그 결과 CVD-

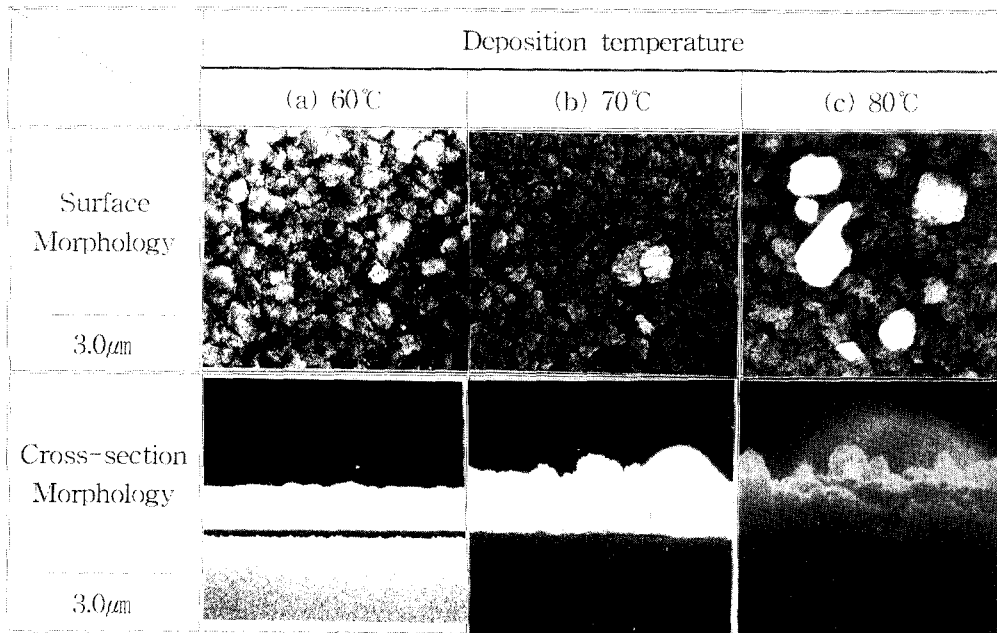


Fig. 8 SEM micrographs of the electroless-plated Cu film for various deposition temperature

구리막의 에칭속도는 4.9nm/min이었으며 SEM으로 표면을 관찰한 결과 상당히 입간 기공이 늘어났음을 확인할 수 있었던 반면, 무전해도금막은 3.7nm/min의 식각속도를 보였으며 에칭후에도 입간의 기공은 거의 관찰되지 않았다.

60~80°C의 온도범위에서 무전해 구리막의 활성화 에너지는 2.4Kcal/mol로 온도에 따른 전반적인 증착속도의 변화는 그리 크지 않았으나 Fig. 8의 SEM 사진으로부터도 확인할 수 있듯이 표면의 morphology에는 큰 차이가 있었다. 상대적으로 온도가 높아질 수록 표면이 거칠어지는 경향을 나타내었는데, 이때 도금액의 조성은 온도에 관계없이 일정하므로 이러한 변화는 무전해도금에서의 주요변수중의 하나인 도금 온도와 최적 pH와의 관계에 기인한 것으로 보인다. Cho등의 보고⁶⁾에 따르면 무전해도금시 각 온도마다 도금액의 최적 pH값이 있으며 무전해 구리도금의 경우 60°C에서는 11.8 정도였다가 온도가 높아질 수록 점차로 약알칼리 쪽으로 변한다 한다. Table 2의 도금액 조성은 60°C에서 pH 12로 최적치에 가장 가까웠다가 온도가 올라감에 따라 점차로 실제 도금액의 pH와 최적 pH와의 범위가 더욱 벌어졌다. 따라서 무전해도금막의 표면 morphology는 도금액의 온도와 그때의 pH에 민감한 영향을 받음을 알 수 있었다.

4. 결 론

각기 CVD와 무전해 도금을 이용하여 TiN 상에 구리막을 성장시키는 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

CVD 구리막의 결정립은 주상정의 형태를 나타내었으며 막두께가 증가함에 따라 결정립의 크기와 입간의 기공도 비례하여 커졌다. 60분간 증착시킨 CVD 구리막의 두께는 550nm이었으며 막이 부분적으로 산화된 결과 비저항이 4.7 $\Omega\mu\text{cm}$ 로 비교적 높은 값을 나타내었다. CVD 구리막의 활성화에너지는 350°C를 기점으로 그 이상에서는 1.5Kcal/mol, 그 이하에서는 10.1Kcal/mol이었으며, 400°C 이상의 고온에서는 표면이 상당히 거칠어지는 경향을 보였다. 후열처리 분위기도 막질에 상당히 큰 영향을 미쳤으며, H₂ 분위기에서 열

처리하는 것이 Ar 분위기에서 하는 것보다 더 좋은 막질을 얻을 수 있었다.

무전해 도금막은 두께가 1 μm 를 넘어서면서 평평하게 성장하던 제1층의 막위에 덩어리상 결정립들의 발생이 크게 늘어나기 시작하였으며 도금 시간이 증가할 수록 그 발생은 더욱 두드러졌다. 또한 무전해 구리막의 표면상태는 온도가 증가할수록 급격히 표면이 거칠어졌으며, 무전해 구리막의 비저항은 2 $\Omega\mu\text{cm}$ 로 CVD 구리막의 4.7 $\Omega\mu\text{cm}$ 보다 훨씬 낮았다. 그리고 BHF 에칭속도 (CVD 구리막 : 4.9nm/min, 무전해 구리막 : 3.7nm/min)와 SEM에 의한 표면 관찰로부터도 확인할 수 있듯이 무전해도금막이 훨씬 더 치밀하였다.

후 기

본 논문은 '94년도 교육부 반도체 분야 학술연구조성비에 의한 연구비 지원과 RETC-AM의 논문출판비 지원에 의하여 출판되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. T. Panousis, D. P. Favreau, S. M. Merchant, V. Ryan and E. A. Dein, Advanced Metallization for ULSI Applications, edited by Virendra V. S. Rana, R. V. Joshi and I. Ohdomari (MRS, Pittsburgh, 1992) pp.3.
2. Alain E. Kaloyers and Michael E. Fury, MRS bulletin, 18(6), pp.22 (1993).
3. A. Sherman, "Chemical Vapor Deposition for Microelectronics, pp. 114, Noyes Publications, New Jersey USA (1987)."
4. S. P. Muraka, "in Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI Application 1990", edited by G. C. Smith and R. Bluementhal (MRS, Pittsburgh, 1991) pp. 179.
5. James S. H. Cho, Ho-Kyu Kang, S Simon Wong, and Y. Shacham-Diamond, MRS Bulletin, 18(6), pp.33 (1993).
6. C.H. Ting, M. Paunovic, and G. Chiu, J. Electrochem. Soc., 136(2), pp.462 (1989).
7. Richard Sard, J. Electrochem. Soc., 117(7), pp.864 (1970).
8. D. H. Kim, Robert H. Wentorf, and Wil-

- liam N. Gill, J. Electrochem. Soc., 140(11), pp.3273 (1993).
9. N. Awaya and Y. Arita, in Advanced Metallization for ULSI Applications, edited by V. Rana, R.V. Joshi, and I. Ohdomari (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V7, Pittsburgh, PA, 1992) pp.345.
10. D. H. Kim, Robert H. Wentorf, and William N. Gill, J. Electrochem. Soc., 140(11), pp.3267 (1993).
11. W. D. Nix, Met. Trans. A, Vol. 20, pp.2217 (1989).
12. K. N. Tu, J. W. Mayer, and Leonard C. Feldmann, "Electric Thin Film Science", Macmillian Publishing Co., New York, USA, pp.157 (1992).
13. to be published in Kor. J. Mat. Res.