

고주파 마그네트론 반응성 스퍼터링에 의해 제조한 TiO₂ 박막의 미세조직과 광학적 특성

노광현 · 박 원 · 최 건 · 안종천

전남대학교 공과대학 금속공학과

The microstructure and optical properties of TiO₂ thin film by rf magnetron reactive sputtering

Kwang-Hyun Ro, Won Park, Geon Choe and Jong-Chun Ahn

Dept. of metallurgical engineering at chonnam national university

초 록 고주파 마그네트론 반응성 스퍼터링(rf magnetron reactive sputtering)으로 티타늄산화물 박막을 제조하여 산소비율에 따른 반응성 스퍼터링의 증착기구를 조사하고 산소비율 및 기판온도에 따른 산화물 조성의 변화, 미세조직, 광학적 특성의 변화를 연구하였다. 기존의 진공기상증착법으로 증착만 박막에 비해, 금속타겟을 사용하여 높은 증착속도를 얻을 수 있는 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 성막한 티타늄산화물 박막은 치밀도가 우수하여 높은 굴절률 (2.06)과 높은 광투과율을 보였다. 상온에서 성막된 티타늄 산화물박막의 경우, 산소비율이 낮은 조건에서는 다결정형의 조직을 보였으나 산소비율이 높은 경우에는 비정질조직을 나타냈으며, 기판온도가 300°C 이상에서는 산소비율에 상관없이 다결정형의 조직을 나타냈다. 하지만 산소비율이 임계값이상에서는 박막의 조성, 증착속도 등이 거의 변하지 않는 안정된 증착조건을 보였다. 30% 이상의 산소비율의 반응성 스퍼터링의 조건에서는 TiO₂의 조성의 박막으로 성장하여 약 3.82-3.87 eV의 band gap을 나타냈으며 기판온도의 증가에 따라 비정질 TiO₂에서 다결정 TiO₂으로 조직의 변화를 보여 광투과도도 약간 증가하는 경향을 나타냈다.

Abstract Titanium oxide thin films were deposited by rf magnetron reactive sputtering with variations in sputtering parameters such as oxygen flow ratio and substrate temperature. Deposition Kinetics of Ti-O thin films was studied with varying oxygen ratio and changed from metallic state to oxide state as a function of the sputtering rate of Ti target and its oxidation rate. Ti-O thin films deposited by rf magnetron reactive sputtering exhibited a high refractive index of 2.06 with high transmittance at various wavelengths, as compared to the films deposited by evaporation method. Ti-O films deposited with low oxygen ratio at room temperature showed a polycrystalline structure with nanoscale morphology, while those deposited with high oxygen ratio showed heterogeneous amorphous structure. However, the films deposited at elevated substrate temperatures showed polycrystalline structure regardless of oxygen flow ratio. At oxygen ratio higher than 30%, the deposition rate and the film composition remained nearly constant with increasing oxygen ratio. TiO₂ thin films of Anatase phase showed transmittance higher than 98% and were highly dense without pin hole. (Received August 7, 1996)

1. 서 론

티타늄 산화물 박막은 화학적으로 매우 안정하고 기계적 표면경도가 우수하여 코팅용 박막으로 활용될 뿐 아니라, 가시광선 및 근적외선 영역에서 우수한 광투과도와 높은 굴절률을 가지므로 반사방지용막(antireflection), 전장하에서 색상이 변하여 EC(Electrochromic) 표시소자, 또한 유전률상수가 커서 반도체 메모리 캐패시터용 박막, 산소농도에 따라 전기저항이 변하는 전도도변화형 자동차용 산소센서등으로 이용될 수 있는 매우 활용도가 높은 재료이다. 티타늄산화물 박막을 제조하기 위한 방법으로는 졸겔방법¹⁾, 반응성 진공증착법²⁾, 화학기상증착법³⁾, 스퍼터링 방법⁴⁾ 등이 알려져 있지만, 이러한 여러 방법중에서 반응성 마그네트론 증착방법은 금속타겟을 사용하여 높은 증착속도를

얻을 수 있으며, 낮은기판온도를 유지할 수 있고, 박막의 조성을 제어할 수 있는 장점들을 가지고 있어 상업적 대량 생산의 높은 가능성을 가지고 있다.

일반적으로 티타늄 산화물박막을 금속 Ti 타겟을 사용하여 아르곤과 산소의 혼합가스를 이용한 반응성 스퍼터링으로 성막시, 박막의 조직과 광학적 특성은 박막의 성막조건 즉 스퍼터 압력, 기판 bias, 기판온도 등에 따라 달라짐이 보고된 바 있지만⁵⁾, 반응성 스퍼터링의 주된 변수인 산소비율에 따른 미세조직과 조성, 광학적 특성의 변화를 체계적으로 연구한 결과는 찾아 보기가 힘들다. 따라서 본 논문에서는 Ti타겟을 이용한 반응성 스퍼터링시 산소비율에 따른 타겟의 증착형태의 변화 즉 금속형에서 산화물형으로의 변화를 조사하고 산소비율 및 기판온도에 따른 산화물 조성의 변화, 미세조직, 광학적특성의 상관관계를 보고하고

자 한다. 본 연구에서는 고주파 마그네트론 반응성 스퍼터링에 의해 티타늄 산화물 박막을 제조하여 종래의 보고된 박막보다 우수한 굴절률, 높은 광학적 투과도, 치밀도가 뛰어난 티타늄산화물 박막을 제조하였다.

2. 실험 방법

TiO_x의 산화물박막을 순도 99.9%, 101.6mm 지름의 원형 Ti금속타겟을 사용하여 고주파 마그네트론 반응성 스퍼터링으로 증착하였다. 기관으로는 코닝 7059의 유리기관을 아세톤, 알코올등으로 세척하여 사용하였으며 산화물 박막의 조성을 제어하기 위해 플라즈마내의 산소분압을 아르곤에 대한 산소의 흐름비(flow ratio)를 mks사의 질량흐름조절계(mass flow controller)로 정밀하게 조절하였다. 스퍼터링의 초기진공도는 약 1×10⁻⁶Torr, 스퍼터 압력은 5mTorr, RF 파워워는 300 W, 아르곤 흐름속도는 50 sccm, 아르곤에 대한 산소흐름비는 0%에서 36%까지 변화하였으며 기관가열온도는 상온에서 400℃까지 조절하였다.

200 nm에서 80 nm에 걸쳐 티타늄산화물 박막의 광과장에 따른 광투과도를 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer)를 이용하여 측정하였으며 박막의 굴절율(n)과 흡수상수(k)는 각 과장에서 최대투과율과 최소투과율을 측정하여 다음의 Swanepoel식으로 계산하였다¹²⁾.

$$n = \{N + (N^2 - s^2)^{1/2}\}^{1/2}$$

$$N = 2s(T_v - T_m) / (T_v T_m) + (s^2 + 1) / 2$$

T_v : 최대투과율,
T_m : 최소투과율 (일정한 과장에서)
s : 기관굴절율

$k = \alpha\lambda / 4\pi$, $\alpha = -\ln(x)d$, 여기서 x는 기관의 박막과 기관의 굴절율, 최대투과율에 의해 얻어진 값으로 표현된다. 박막의 band gap은 박막의 흡수율을 계산하고 과장에 따라 plot하여 얻었다. 산소비율, 기관온도변화에 따른 티타늄산화물 박막의 결정배향성 변화는 X선회절기의 CuK α 의 특성X선을 이용하여 조사하였다. 또한 미세조직의 분석을 위해 투과전자현미경을 이용하여 200 kV의 가속전압하에서 박막의 명시야상, 암시야상, 회절패턴을 얻었으며, 산소비율 및 기관온도가 다른 각 시편의 조성 및 화학적 결합 상태를 박막표면에서 내부로 약 200 nm 에칭한 후 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)의 AlK α 를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ti타겟을 이용한 고주파 반응성 마그네트론 스퍼터링에서 산소비율 즉 산소분압의 증가에 따른 박막의 증착속도의 변화를 보여준다. 일반적으로 반응성 스퍼터링에서 증착속도는 타겟의 산화속도와 스퍼터링 속도의 상대적인 비율에 의해 결정되며 타겟표면의 산화물 두께변화율(dx/dt)은 다음의 식으로 주어진다.

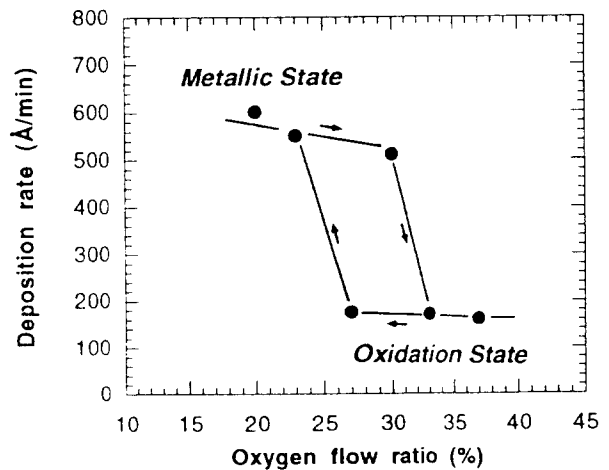


Fig. 1. Change in deposition rate of reactively sputtered Ti-O films with oxygen flow ratio.

$$dx/dt = R_{ox} - R_{sp}; R_{ox} = \text{oxidation rate}, R_{sp} = \text{sputtering rate of target phase}$$

따라서 산소분압이 임계값이하에서는 타겟의 스퍼터속도가 산화속도를 능가하여 타겟의 산화가 전혀 일어나지 않는 금속형 상태로 존재하고, 반면에 임계값이상에서는 타겟의 산화속도가 지배적인 산화물형 영역이 된다. 산소비율이 낮은 금속형 상태의 타겟조건에서는 산화물의 형성은 기관에 도착한 금속원자와 산소의 반응에 의해서 일어나며, 반면에 산화물형의 타겟 조건에서는 타겟표면에서의 산화물 형성이 지배적으로 일어나기 때문에 Ti타겟이 금속형에서 산화물형으로의 증착형태가 변함에 따라 타겟 임피던스가 약 20% 감소하는 결과를 초래하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 플라즈마내의 산소비율이 30% 이상인 경우에는 타겟 산화성이 우세하여 증착속도가 현저히 감소하고 그 이상의 높은 산소비율에 상관없이 일정한 속도를 유지하다가 산소비율을 줄이면 타겟의 금속형 상태로의 천이에 의해 증착속도가 다시 증가하는 데 그 천이영역이 처음 관찰되었던 산소비율보다 더 낮은 산소비율에서 나타나는 이력현상을 보여준다. 이는 이미 타겟표면이 산화된 것을 예칭하는데 더 낮은 산소분압이 필요하기 때문인 것으로 ITO의 반응성 스퍼터링에서 보고된 이력현상과 일치하고 있다¹³⁾. 이러한 이력현상은 산소비율에 따른 타겟의 임피던스 변화에 의해서도 같은 결과를 나타낸다. 산소비율이 증가함에 따라 금속형 타겟의 영역에서의 높은 증착속도는 산화물형 영역에서 약 1/3로 감소하였으나 3.7 W/cm²의 power density 조건에서 17 nm/min의 높은 증착속도를 나타내었다. 이러한 결과는 Ti-O 화합물 타겟을 사용하여 증착하였을 때 얻어지는 매우 느린 증착속도와 높은 기관 온도의 결과와 비교된다.

Fig. 2는 기관가열 없이 상온에서 산소비율이 다른 조건에서 증착한 티타늄산화물 박막의 x선 회절패턴을 보여준다. 산소비율이 낮은 금속형상태에서 성장한 티타늄산화물

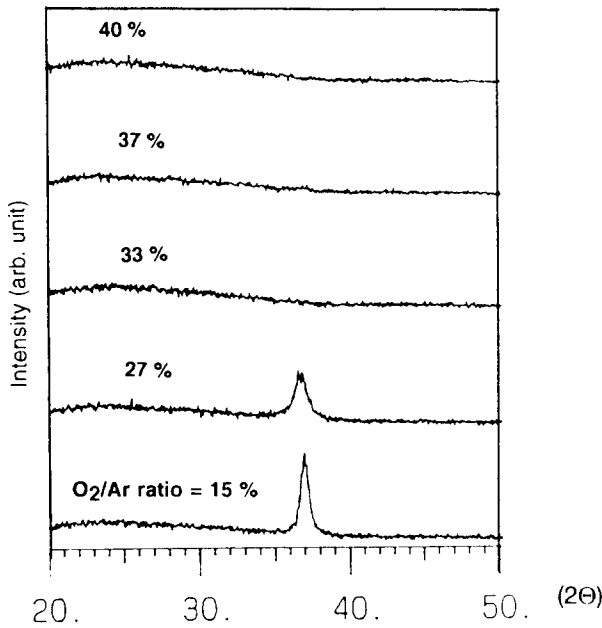


Fig. 2. Change in X-ray diffraction spectra with oxygen flow ratio for Ti-O films sputtered at room temperature.

Fig. 3은 산소비율 10%의 조건에서 기판온도의 변화에 따라 증착한 티타늄산화물의 투과전자현미경 미세조직 및 전자회절패턴을 보여준다. 타겟에서의 Ti 스퍼터링 속도가 산화물형성 속도보다 우세한 조건에서는 기판 온도에 상관 없이 미세한 Ti의 다결정상의 조직을 보여 주고 있다. 따라서 산소는(XPS 분석결과 상당량의 산소가 검출됨) 침입형으로 Ti에 고용되는 형태로 존재하며 이는 Ti타겟의 산화물 형성속도가 우세한 조건에서 성장한 박막의 비정질 조직과 매우 대조적인 것으로 흥미로운 결과로 사료된다. 상온에서 증착한 박막의 경우 초미세형의 약 10 nm이하의 Ti 다결정 결정립으로 나타났으며, 기판온도가 300℃ 및 400℃인 경우에는 결정립크기가 약 20 nm의 크기로 증가하였고 결정배향성도 다양하여 여러상이 복합적으로 나타나는 결과를 보였다. 이는 기판온도가 증가하는 경우에 기판에 도달하는 원자의 quenching효과가 감소하고 기판에서의 증착 원자 표면 이동도(surface mobility)가 증가하여 결정의 우선 성장방향(preferred orientation)의 다양성과 결정립성장을 조장하는 결과를 가져올 수 있기 때문이다. 이러한 효과는 임계값이상의 산소비율 조건에서 증착한 티타

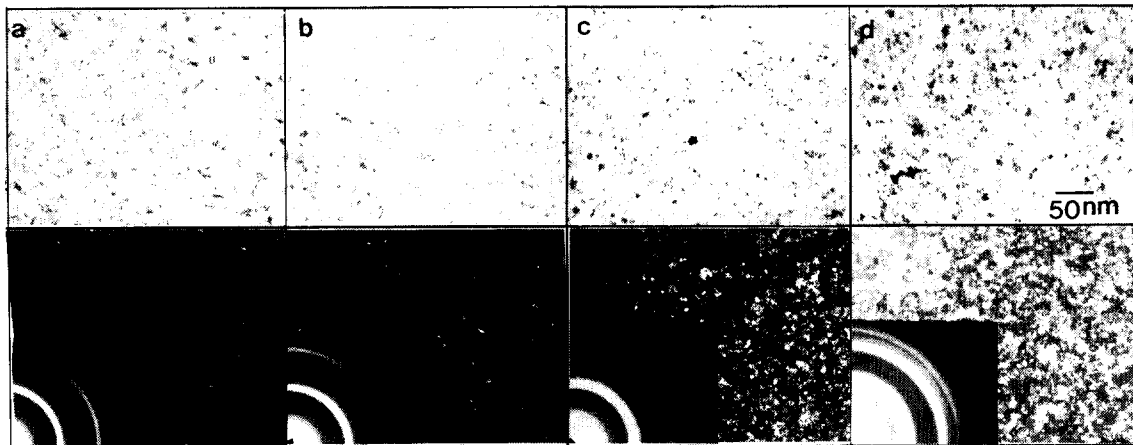


Fig. 3. TEM micrographs showing microstructure (top: bright field, bottom: dark field images) and diffraction pattern of Ti-O films sputtered at different substrate temperatures with oxygen flow ratio of 10%. (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 300°C and (d) 400°C.

박막은 다결정형으로 성장하였으며 산소비율이 증가함에 따라 결정립크기가 감소하다가 임계값 산소비율인 30% 이상의 값에서는 비정질형의 조직을 보였다. 산소비율이 낮은 조건에서는 Ti타겟의 스퍼터속도가 높고 산화물형성이 낮아서 금속형 Ti의 증착이 이루어져 hcp Ti의 상이 나타나지만, 높은 산소비율 즉 Ti의 산화물 형성속도(oxidation rate)가 Ti원자의 스퍼터링속도(sputtering rate)보다 높은 조건에서는 타겟에서 형성된 높은 응점의 티타늄산화물 상이 기판에 응축함에 따라 훨씬 높은 quenching효과를 가져와 비정질상의 형성을 조장하는 것으로 해석된다. 이러한 결과는 이미 보고된 질화물의 반응성 스퍼터링에서 나타나는 조직의 변화와 일치하고 있다¹⁴.

늄산화물 박막의 경우 매우 뚜렷하게 나타난다. Fig. 4는 산소비율 33%의 조건에서 기판온도의 변화에 따른 티타늄산화물의 투과전자현미경조직의 변화를 보여주고 있다. X선회절패턴에서 이미 나타난 것처럼 상온에서 증착한 티타늄산화물 박막은 투과전자현미경조직에서도 비정질의 조직을 보였으며 Fig. 5에 나타난 바와 같이 촛점조건에 따라 상의 이미지가 변화하는 phase contrast를 보였다. 어둡고 또는 밝게 나타나는 화상 관찰은 박막의 성장시 기판에 도달한 원자가 상호선택적인 결합(pair ordering)에 의해 특정방향으로 우선적으로 성장해 국부적인 조성의 변화와 원자밀도의 차이를 조래하고 초미세한 주상형의 불균일한 비정질형상(heterogeneous amorphous morphology)을 나

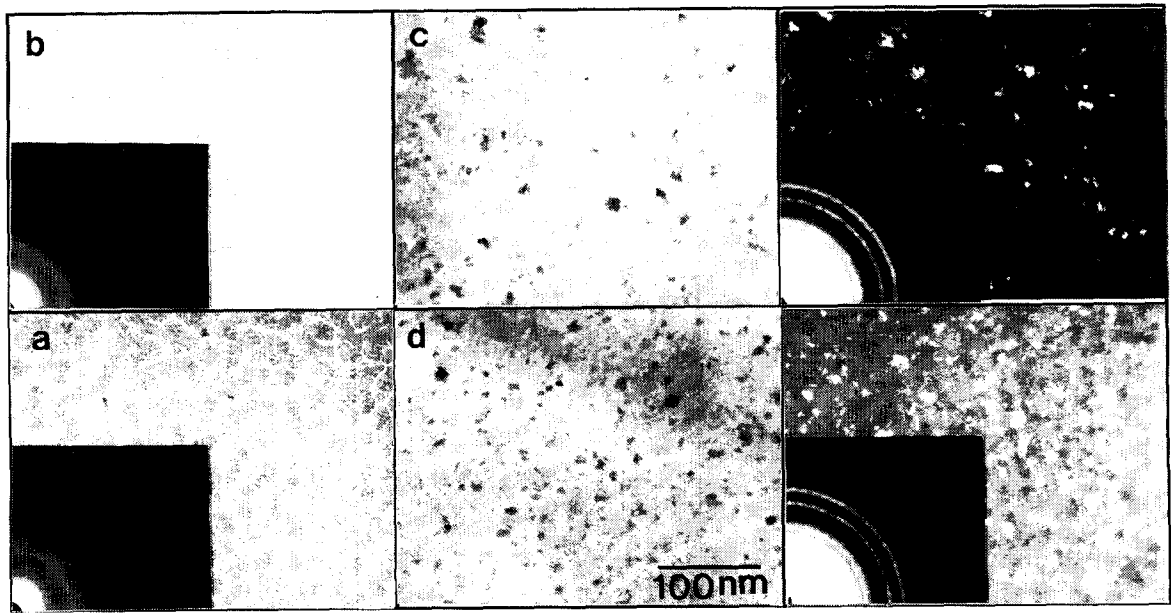


Fig. 4. TEM micrographs showing change in microstructure and diffraction pattern of Ti-O films (oxygen flow ratio=33%) with different substrate temperatures: (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 300°C and (d) 400°C

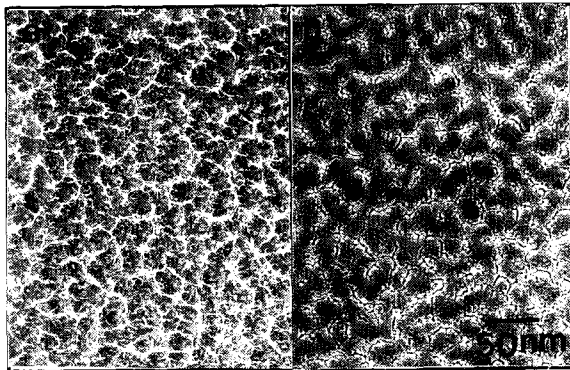


Fig. 5. TEM contrast reversal of reactively sputtered amorphous TiO₂ films(oxygen flow ratio = 33%): (a) overfocused and (b) underfocused.

타내기 때문인 것으로 해석된다. 이러한 불균일한 비정질 박막은 Co계의 합금박막에서 자기적 이방성(anisotropy)과 관련하여 연구가 된 바 있다¹¹. 기판 온도가 200°C로 증가함에 따라 상온박막의 불균일한 거미줄형상의 비정질조직은 아주 미세한 크기의 다소 균일한 비정질상으로 변화하다가 {Fig. 4의 (b)}, 기판 온도가 300°C에 이르러서는 약 20 nm 결정립 크기의 다결정형의 조직으로 변화하였으며 {Fig. 4의 (c)}, 400°C에서는 결정립크기가 더욱 성장하는 결과를 보여 주었다. 전자회절패턴의 모형의 분석결과, 300°C 및 400°C에서 성장한 티타늄산화물 박막은 Anatase상의 TiO₂의 강한 (101)결정과 (103), (200), (105) 결정들이 약하게 혼합되어 나타났다.

Fig. 6은 상온에서 여러 산소비율의 조건에서 증착한 티타늄산화물의 x선 광전자 분광기 스펙트럼을 보여주고 있다. 박막의 표면은 아르곤으로 에칭하여 각 박막의 약

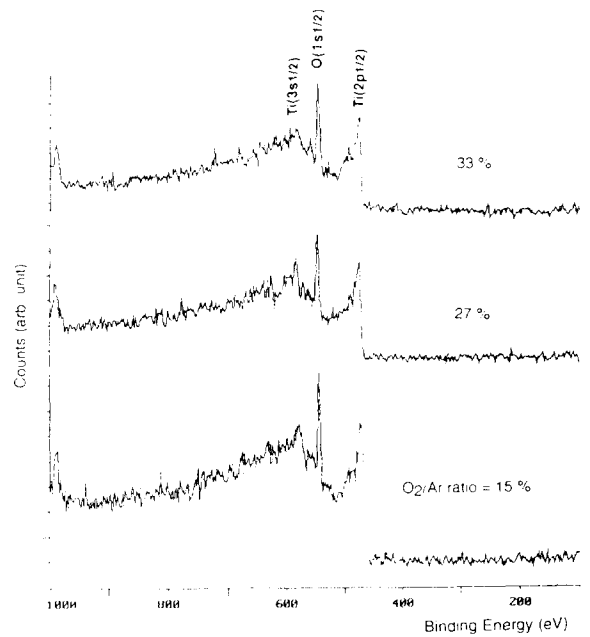


Fig. 6. Change in XPS spectra with oxygen flow ratio for Ti-O films sputtered at room temperature.

20nm 내부를 조사하였으며 Ti2p, Ti3s, O1s 위치의 스펙트럼 형상과 크기를 비교하였다. 산소비율이 15% 즉 금속형 상태의 타겟조건에서 증착한 시편은 산화물형 타겟조건에서 증착한 시편보다 Ti3s 피크가 강하게 나타났으며 Ti2p의 폭은 비교적 좁게 관찰되었다. 이는 산소비율의 증가에 따른 결정형상태에서 비정질형으로 조직의 변화와 Ti 원자 주위에 근접한 산소원자의 결합상태의 변화에 따른 스펙트럼의 변화에 의한 것으로 추측된다. 그림 7은 산소(1s)와 티타늄원자(2p)의 상대적인 피크면적비의 변화를 산소비

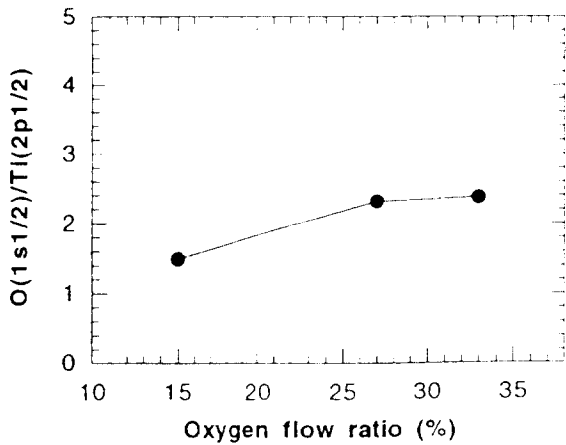


Fig. 7. Change in O/Ti ratio with oxygen flow ratio of reactively sputtered Ti-O films at room temperature.

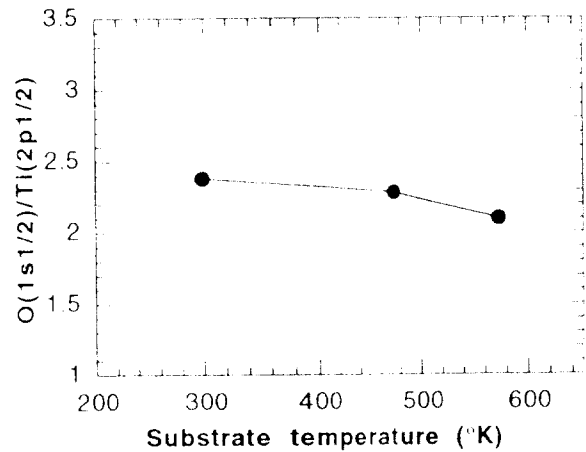


Fig. 9. Change in O/Ti ratio with substrate temperature for reactively sputtered Ti-O films (oxygen flow ratio = 33%).

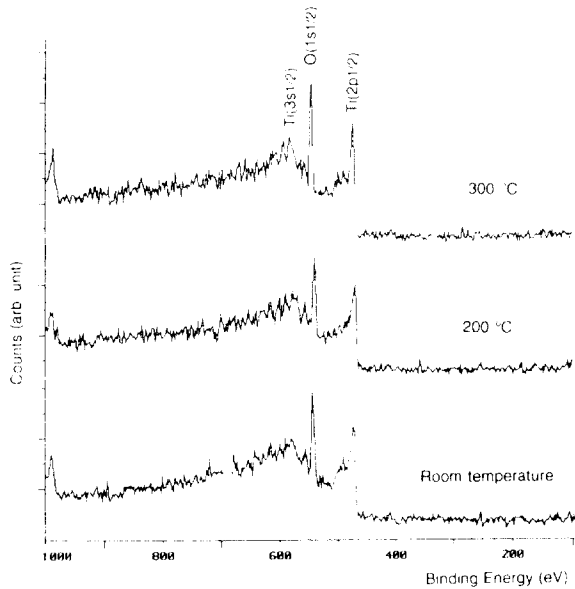


Fig. 8. XPS spectra of TiO₂ films (oxygen flow ratio = 33%) sputtered at different substrate temperature.

율의 변화에 따라 나타난 것이다. 산소비율이 증가함에 따라 박막의 산소량이 증가하여 피크강도비가 약 2를 초과하는 경향을 보이지만 산소비율의 임계값 이상에서는 크게 변화하지 않고 있다. 이는 Ti 타겟의 산화속도가 스퍼터속도를 증가하는 영역에서는 산소의 비율이 증가하여도 티타늄 산화물 박막의 조성에는 크게 기여하지 못한다는 것을 의미한다. 즉 임계값 이상에서의 산소비율 변화는 타겟의 산화 속도에 변화를 주지 못하여 박막의 증착속도, 미세조직, 조성 및 광특성이 크게 달라지지 않은 결과를 초래한다.

Fig. 8은 산소비율 33%에서 기판온도의 변화에 따른 티타늄 산화물 박막의 x선 광전자 분광기 스펙트럼의 변화를 보여준다. 상온과 200°C에서 증착한 시편의 경우에 비해 300°C에서 증착한 시편은 비교적 폭이 좁아져 Ti2p의 피

Table 1. Optical constants(*n* and *k* at 640 nm) and band gap (*E_g*) of TiO₂ films sputtered under various conditions.

Oxygen flow ratio (%)	Substrate Temp.(°C)	<i>n</i>	<i>k</i> (× 10 ⁻²)	<i>E_g</i> (eV)
30%	room temp.	2.64	6.7	3.82
37%	room temp.	2.61	2.2	3.82
27%	200	2.63	5.8	3.77
30%	200	2.61	3.3	3.87
37%	200	2.61	3.3	3.87
30%	300	2.63	2.4	3.83
37%	300	2.63	2.3	3.86
30%	400	2.62	3.6	3.86

크를 나타내었다. 이는 투과전자현미경 결과에서 나타난 바와 같이 비정질형에서 결정형으로서의 조직변화에 따라 앞의 결과와 유사하게 스펙트럼의 형상이 달라진 것으로 해석된다. Fig. 9는 산소원자와 티타늄원자의 스펙트럼면적의 상대적인 비율 기판온도에 따라 나타난 것이다. 기판온도가 증가함에 따라 박막내의 산소량의 변화에 대한 결과에 따르면, 가장 증착압에 의해 증착한 TiO₂의 경우에는 기판온도가 증가함에 따라 산소량의 감소와 함께 광투과도가 감소하였으며, DC 마그네트론 증착법으로 성장한 TiO₂의 경우에는 반대의 결과가 발표된 바 있다¹¹. 일반적으로 산소원자의 응축(condensation) 정도는 온도가 상승하는 경우에 감소하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있기 때문에¹², 본 연구에서 관찰된 미세한 산소량의 감소는 높은 기판온도에 의해 산소원자의 기판부착력의 실질적인 감소에 의한 것으로 이해된다. 하지만 다음의 광투과도결과에 나타난 바와 같이, 기판온도가 증가하면 산소량에 관계없이 광투과도는 약간 증가하는 경향을 보였다.

표 1은 산소비율 및 기판온도가 다른 조건에서 증착된 티

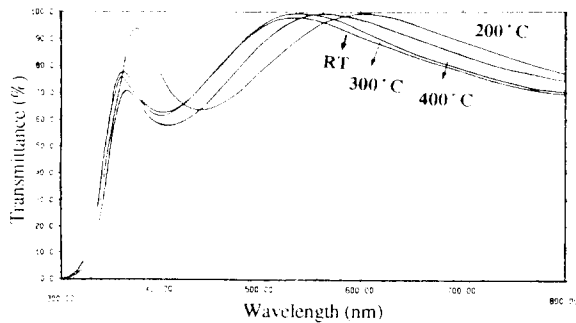


Fig. 10. Optical transmittance of reactively sputtered TiO_2 films (oxygen flow ratio=30%) at different substrate temperature.

타늄산화물박막의 광학계수와 band gap을 보여준다. 상온에서 산소비율이 30%와 37%인 시편의 경우, 산소비율에 상관없이 2.61 또는 2.62의 높은 굴절율을 보였으나 산소비율이 37%인 박막이 광투과도가 약간 더 높게 관찰되었다. 약 320 nm의 파장에서 광투과도는 거의 관찰되지 않았으며 band gap은 약 3.82 eV로써 Geraghty가 보고한 비정질 TiO_2 의 3.76 eV와 매우 유사한 값으로 관찰되었으며¹⁵⁾, Meng이 보고한 3.30 eV보다는 높은 값을 보였다. Meng의 박막의 경우는 TiO_2 의 화학량론 조성보다 산소의 양이 약간 낮기 때문에 band gap이 낮게 측정된 것으로 이해된다. 표1에 나타난 바와 같이 산소비율이 임계값(금속형에서 산화물형으로의 천이값) 이상에서는 산소비율이나 기판온도의 변화에 상관없이 굴절율과 흡수계수가 거의 변화하지 않고 band gap도 3.82에서 약간 변화하는 일정한 값을 보여주고 있다. Fig. 10은 산소비율 30%, 다른 기판온도에서 성장한 티타늄 산화물박막의 파장에 따른 광투과도의 변화를 보여준다. 기판온도가 상온에서 200°C로 증가함에 따라 최대 광투과율이 증가하고 또한 단파장에서 굴절율도 우수하게 나타났으며 그 이상의 기판온도에서는 광투과율이 크게 달라지지 않았다. 200°C 이상의 기판온도에서 증착한 TiO_2 박막의 경우, 기판을 보정한 박막의 순수 최대 투과도가 가시광선 영역에서 약 98%를 웃도는 우수한 광투과도를 나타내었다. 본 실험에서 고주파마그네트론 반응성 스퍼터링으로 성장된 TiO_2 의 박막은 높은 굴절율과 함께 우수한 광투과도를 갖는 것으로 측정되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 티타늄산화물박막을 산소비율 및 기판온도를 변화시키며 고주파 마그네트론 반응성 스퍼터링으로 제조하여 광학적특성, 미세구조, 화학적 특성을 조사하였다. 티타늄산화물박막의 증착시 산소비율의 증가에 따라 박막의 증착형태가 Ti타겟의 금속형에서 산화물형으로 변화하여 박막의 증착속도가 크게 감소하였으며 성장된 박막의 구조도 결정형에서 비정질형으로 변화하는 결과를 보였다. 타겟이 일단 산화물형으로 천이되는 산소비율의 이상값에

서는, 성장된 티타늄산화물의 조성이 산소비율에 크게 좌우되지 않는 안정된 증착형태를 가졌으며 상온에서 성장된 티타늄산화물 TiO_2 의 굴절율은 약 2.62의 높은 값을 보이는 치밀한 비정질형의 미세조직을 보였다. 기판온도의 증가에 따라, 임계값이상의 산소비율에서는 비정질형에서 초미세 다결정형으로 박막의 구조가 변화하였고 동시에 박막의 최대투과율도 증가하는 추세를 보였으며, 임계값이하의 산소비율에서는 상온의 Ti 다결정형 결정립의 크기가 증가하는 결과를 보였다. 기판온도가 300°C, 산소비율이 30% 이상의 조건에서는 Anatase상의 TiO_2 의 조직과 함께 박막의 순수투과도 98%이상의 pin hole이 없는 양질의 TiO_2 박막을 제조할 수 있었으며 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법은 고품질 티타늄산화물박막의 제조에 매우 유용한 방법으로 활용될 수 있으리라 기대된다.

참 고 문 헌

1. K. A. Vorotiov, E. V. Orlova and V. I. Petrovsky, *Thin Solid Films*, **207**, p180 (1992).
2. L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka and S. Sakka, *Thin Solid Films*, **219**, p18 (1992).
3. H. K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter, *Appl. Opt.*, **15**, p2986 (1976).
4. G. Atanassov, R. Thielch and D. Popov, *Thin Solid Films*, **223**, p288 (1993).
5. J. P. Lu, J. Wang and R. Raj, *Thin Solid Films*, **204**, L13 (1991).
6. S. R. Kurtz and R. G. Gordong, *Thin Solid Films*, **147**, p167 (1987).
7. A. R. Nyalesh and L. Holland, *J. Vac. Sci. Technol.*, **40**, p1389 (1982).
8. M. M. Yang, *J. Appl. Phys.*, **62**, p1035 (1987).
9. K. G. Geraghty and L. F. Donaghey, *Thin Solid Films*, **40**, 375 (1977).
10. L. Meng and M. P. dos Santos, *Thin Solid Films*, **226**, p22 (1993).
11. L. Meng, M. Andritschky and M. P. dos Santos, *Thin Solid Films*, **223**, p242 (1993).
12. R. Swanepoel, *J. Phys. E*, **16**, p1214 (1983).
13. A. Mjorstsberg, I. Hamberg, and C. G. Granquist, *Thin Solid Films*, **72**, 469 (1980).
14. 최건, *대한금속학회지* 31(11), 1457 (1993).
15. A. P. Valanju, I. S. Jeong, D. T. Kim, and R. M. Walser, *J. Appl. Phys.* **64**, 5443 (1988).
16. N. N. Rao, M. A. Murthy and S. Mohan, *Thin Solid Films*, **176**, p181 (1989).
17. E. Ritter, *J. Vac. Sci. Technol.* **2**, p225 (1966).
18. K. G. Geraghty and L. F. Donaghey, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, p1203 (1976).