

## TDEAT와 NH<sub>3</sub> 예비혼합 처리가 MOCVD TiN 형성에 미치는 영향

김지용 · 이 재갑 · 박상준\* · 신현국\*\*

국민대학교 금속재료공학과

\*(주) 아펙스

\*\* (주) 유피 케미칼

### Effect of Premixing of TDEAT and NH<sub>3</sub> on TiN Formation

Jiyong Kim, Jaegab Lee, Sangjoon Park\* and Hyunkook Shin\*\*

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Kookmin University, 861-1, Joenneng-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul, 136-702

APEX Co. Ltd., 128, Chuckbuk-Ri, Namyi-Myun, Chongwon-Kun, Chungbuk, 368-810

Ultra Pure Chemical Inc., Jang Yeon Bldg, 320-5 Wonchun-Dong, Paldal-Ku, Suwon, Kyunkido

(1997년 3월 14일 받음, 1997년 5월 19일 최종수정본 받음)

**초 록** TDEAT(Ti[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)와 NH<sub>3</sub> 반응기체를 이용하여 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) TiN 박막을 형성하였다. 반응기체들은 chamber 내에 주입하기 전에 적절한 기상반응을 유도시켜 주었으며, TiN박막 형성에 미치는 예비혼합 효과를 관찰하였다. 두 반응기체의 예비혼합을 이용하여 낮은 탄소의 함유와 함께 ~800 μΩ·cm의 비교적 낮은 비저항을 나타내었다. 또한 NH<sub>3</sub>의 유량 증가에 따라 도포성이 상당히 증가되고 있는데 이같은 도포성 향상 효과는 기상반응에 의하여 형성되는 중간상의 낮은 흡착계수에 기인하는 것으로 여겨진다. QMS(Quadruple Mass Spectrometer) 분석을 이용하여 두가지 경쟁적 반응을 포함한 전체 반응식을 제시하였다. TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합증착원의 경우 particle이 관찰되지 않았으며 이것은 기상반응의 정도를 효과적으로 조절한다에 기인하는 것으로 여겨진다. 결과적으로 반응기체의 예비혼합은 막질 및 도포성 개선과 함께 particle 생성억제에 매우 효율적인 방법임을 알 수 있었다.

**Abstract** MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)TiN has been prepared from TDEAT(Tetrakis Diethylamido Titanium) and NH<sub>3</sub>. The two reactants were premixed in the gas delivery line and then introduced into the reaction chamber. The premixing of the reactants was designed to allow the gas-phase reaction in the gas delivery line, which may be required to produce carbon-free TiN. The results revealed that the use of the premixing of two reactants allowed the deposition of TiN films with low level of carbon and oxygen contamination plus relatively low resistivities(~800 μΩ·cm). In addition, increasing the flow rate ratio of NH<sub>3</sub> to TDEAT improved the conformality significantly, probably due to the low sticking coefficient of the intermediates(e.g., adduct) generated from the gas phase reaction. Based on the QMS(Quadruple Mass Spectrometer) analysis, the overall reactions were proposed to include two competitive reactions. Noted that the particle generation was not observed for the TDEAT/NH<sub>3</sub> binary chemistry, partly due to the effective confinement of gas phase reaction in the gas line and partly due to the effective control of the gas phase reaction itself. Consequently, the use of the premixing of the reactants could be a promising method for deposition of low resistivity TiN films with high step-coverage and no particle generation.

### 1. 서 론

우수한 재료적 특성을 가지고 있는 TiN박막은 집적회로에서 알루미늄 배선과 텅스텐 배선에 대한 확산 억제 및 접착층으로 널리 이용되고 있으며 일반적으로 PVD(Physical Vapor Deposition)방법을 이용하여 증착되고 있다. 반도체 소자의 미세화가 가속되면서 종래의 PVD방법으로는 급격하게 작아지고 있는 접촉창 및 비어창의 하단을 확산방지에 충분한 두께의 TiN층으로 증착시키는데 한계를 드러내고 있어, 도포성이 우수한 TiN공정 개발이 절대적으로 요구되고 있다<sup>1-5</sup>). 향상된 도포성을 얻기 위하여 현재 화학 증착방법을 이용한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있어, 우수한 도포성의 TiN박막 증착에 성공하고 있다<sup>6,7</sup>). 그러

나 증착된 박막에 비교적 많은 탄소가 함유되어 높은 비저항을 나타내고 있으며 더욱이 대기중에 노출시킨 경우 시간에 따라 비저항이 계속적으로 증가하는 문제를 드러내고 있어 막질에 대한 의문과 함께 검토가 요구되고 있다.

CVD TiN공정은 사용되는 precursor에 따라 크게 세가지(TiCl<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>, metal organic precursor, metal organic precursor + NH<sub>3</sub>)로 나누어지고 있다. TiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>반응성 기체를 이용한 경우에는 우수한 도포성과 함께 우수한 막질의 TiN박막의 증착이 이루어지고 있다. 그러나 양질의 막형성에 필요한 높은 공정 온도는 via 적용을 어렵게하고, 더욱이 기상반응에 의하여 형성되는 adduct는 particle의 원천으로 작용되어 이에 대한 적절한 대책이 요구된다<sup>8-10</sup>. 이에 반하여 metal organic precursor를 이용한 경우에는 단

Table 1. TiN 증착실험의 변수들

Chemistry	Variables (Range)
TDEAT	Substrate temp : 250~375°C Pressure : 0.5~5 Torr Flow rate(He) : 100~400 sccm
TDEAT+NH <sub>3</sub>	Substrate temp : 300~350°C NH <sub>3</sub> /TDEAT flow rate ratio : 1~30 Pressure : 1 Torr

일 증착원과 함께 낮은 증착온도가 적용되어 particle생성 억제에 매우 용이하다. 또한 낮은 온도에서 비교적 우수한 도포성을 확보할 수 있어 via에 적용하기에 유리한 장점을 가지고 있다. 그러나 과도한 불순물 함유, 높은 비저항, 불안정한 막질은 안정성있는 metallization형성에 문제를 일으킬 가능성을 보유하고 있어 이에대한 개선이 요구되고 있다<sup>11)</sup>. 이와같은 문제들에 대한 해결을 위하여 metal organic precursor에 NH<sub>3</sub>를 첨가한 공정에 대한 개발이 이루어지고 있다<sup>12)</sup>. 혼합 증착원을 이용하는 경우에는 낮은 증착 온도에서 현저한 막질의 개선이 이루어지고 있으며, 결과적으로 via적용에 유리한 장점을 가지고 있다. 그러나 NH<sub>3</sub>첨가는 기상반응에 의한 particle생성을 쉽게하고, 도포성의 현저한 저하가 일어나 이에대한 해결이 요구되고 있다.

본 연구에서는 TDEAT단일 증착원을 이용하여 박막 특성 및 도포성에 대한 기본실험을 실시하였고, 계속적으로 TDEAT/NH<sub>3</sub>혼합증착원을 이용한 실험을 실시하여 막질 개선 및 도포성, 반응기구의 변화를 검토하였다. 특히 본 실험에서는 TDEAT와 NH<sub>3</sub>를 예비혼합시켜 적절한 기상반응을 유도한 후에 chamber내부로 주입하여 예비혼합에서 일어나는 반응정도가 막질 및 도포성들에 미치는 효과를 관찰하고, 반응기구를 고찰하였다<sup>12, 13)</sup>. 또한 chamber내부의 공정 압력을 1Torr이하로 조절토록하여 particle생성에 대한 효율적 제어를 이룩하도록 하였다.

2. 실험 방법

TiN박막의 증착은 process chamber내부가 대기중에 노출되는 것을 방지하기 위하여 load-lock chamber가 설치된 MOCVD장치에서 1000 Å 산화막이 성장된 4" Si-wafer 위에 이루어졌다. 초기 진공도는 2 × 10<sup>-6</sup> torr 이하로 압력을 낮추어 주었다. 증착원 운반가스관은 증착원의 응결을 방지하기 위하여 가열시켜 주었으며, NH<sub>3</sub>가스관도 가열하여 온도의 급작스런 변화를 피하고자 하였다. 또한 Bubbler전단에 baratron gauge를 설치하여 운반가스의 압력과 process chamber안으로 흘러 들어가는 유기금속 증착원의 유량을 계산할 수 있도록 하였다. 이와함께 chamber하단에 설치되어 있는 QMS(Quadruple Mass Spectrometer)를 이용하여 TiN반응에서 발생하는 반응부산물과 chamber내의 leak를 조사하였다. 실험에서 사용된 TDEAT증착원의 순도는 99.9995% 이상, 반응기체로 사용된 NH<sub>3</sub>와 운반기체로 사용된 He의 순도는 각각 99.9995%, 99.9999% 이상이 유지되었다. 또한 NH<sub>3</sub>의 경우

mass flow controller전단에 NH<sub>3</sub> 정제기를 설치하여 산소에 대한 오염을 줄이고자 하였다. 본 실험에서 실시한 실험 변수에 대한 범위는 Table 1에 나타나 있으며, 도포성에 대한 변화는 0.5µm직경의 aspect ratio가 2.0인 접촉창을 보유한 Si-wafer를 이용하여 조사하였다.

증착된 박막의 비저항은 four-point probe를 이용하여 측정하였고 두께는 surface profilometer를 주로 사용하였다. 접촉창에서의 도포성을 조사하기 위해서는SEM(Scanning Electron Microscope)이 이용되었으며 박막내의 함유된 불순물(탄소, 산소)의 함량과 분포도는 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하여 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

성장률

Fig. 1은 substrate의 온도에 따라 달라지는 TiN성장률을 조사한 결과이다. TDEAT 단일 증착원을 사용한 경우에는 온도의 증가에 따라 TiN증착률이 0.6 eV의 활성화에너지를 보이면서 증가하고 있다. 이에 비하여 NH<sub>3</sub>첨가는 증착률을 현저하게 감소시키고 있으며, 활성화에너지도 0.3 eV로 낮은 값을 보이고 있다.

이와같이 NH<sub>3</sub>를 첨가함에 따라 증착률이 감소되는 현상은 기상반응에 의하여 증착에 참여하는 Ti증착원들이 감소한데 기인하는 것으로 판단된다. NH<sub>3</sub>유량변화도 TiN성장률에 영향을 미치고 있으며, 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 2는 기판온도 325°C에서 15분간 증착한 TiN박막의 두께를 나타낸 결과로서 약간의 NH<sub>3</sub>첨가에도 성장률이 급격히 떨어지고 있으며, 계속적으로 증가시킨 NH<sub>3</sub>유량에 대하여 성장률이 서서히 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. 기상반응에 의한 Ti증착원의 소모는 NH<sub>3</sub>유량 증가에 따라 커질 것으로 기대된다.

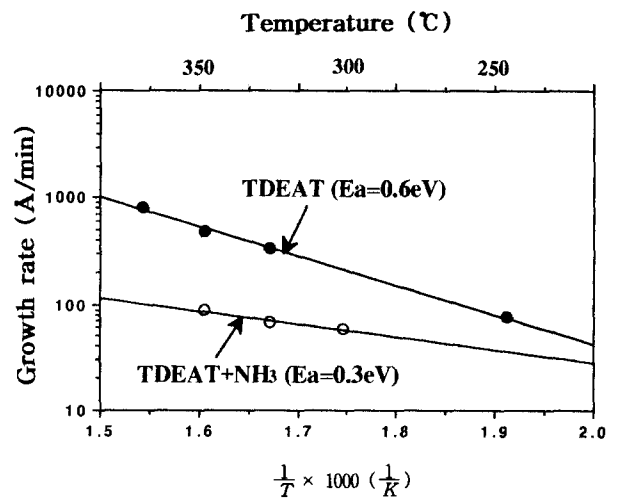


Fig. 1. TiN growth rate as a function of deposition temperature.

비저항

NH<sub>3</sub>의 첨가는 증착률 뿐만 아니라 Fig. 3과 같이 비저항 값에 큰 영향을 미치고 있다. NH<sub>3</sub>유량이 증가함에 따라 비

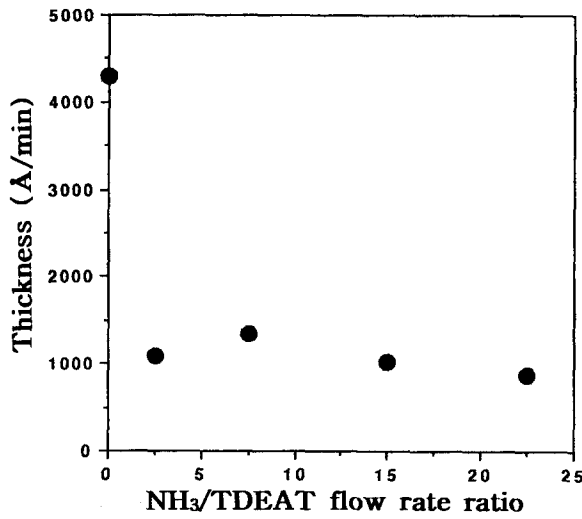


Fig. 2. Dependence of the thickness of TiN deposited at 350°C, for 15min on NH<sub>3</sub>/TDEAT flow rate ratios.

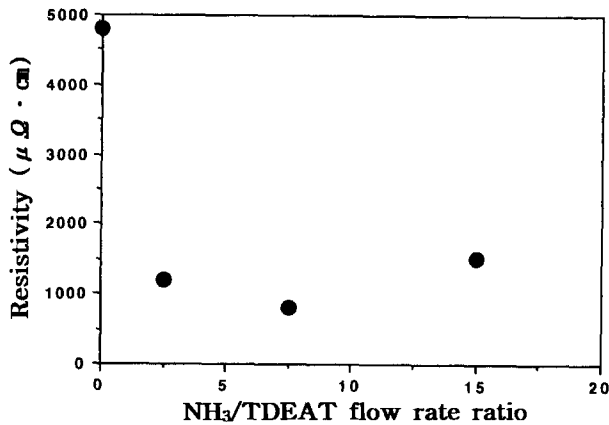


Fig. 3. Dependence of the resistivity of TiN deposited at 350°C, for 15min on NH<sub>3</sub>/TDEAT flow rate ratios.

저항 값은 감소되어 800 μΩ·cm의 최소값을 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 보여 주고 있다. 이 결과로부터 막질 개선을 극대화 할 수 있는 적정 유량비가 존재함을 알 수 있으며, 이같은 사실은 두가지 이상의 반응이 경쟁적으로 일어나면서 막질개선에 다르게 효과를 미치는데 기인하는 것으로 판단된다.

**박막의 안정성**

일반적으로 MOCVD TiN은 증착후 공기중에 노출시킨 경우에는 시간에 따라 저항이 증가하는 특성을 보이고 있다. 이는 MOCVD TiN박막이 비교적 치밀하지 못한 조직으로 이루어져 있어 막내로 산소의 확산을 용이하게 하며, 동시에 Ti이 탄소나 질소와 비교적 느슨한 결합을 유지하고 있어 확산되어 들어오는 산소를 Ti이 쉽게 getter하는데 기인하는 것으로 이해되고 있다. 그러므로 이와같은 저밀도 특성은 metal에 대한 확산제어 능력 및 안정성에 부정적인 영향을 미칠 것으로 여겨지고 있으며, 이에 대한 개선을 위한 여러 가지 방법들이 이용되고 있다. Fig. 4는 NH<sub>3</sub>유량에 따른 증착후 박막의 비저항 변화를 조사한 결과이다. TDEAT 단일 증착원을 이용하여 증착된 박막과 비저항이

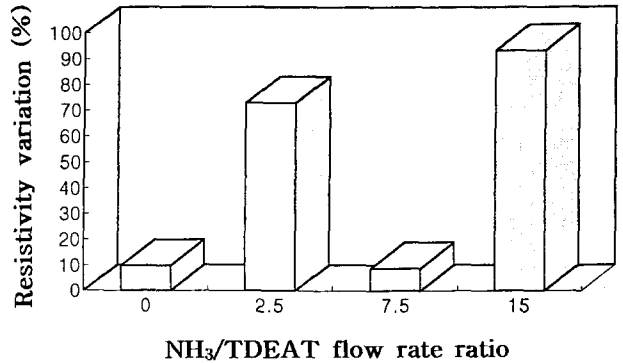


Fig. 4. The variation in resistivity of TiN films as a function of NH<sub>3</sub> flow rate. (Resistivity variation(%) =  $\frac{R_f - R_i}{R_i} \times 100$ , where R<sub>f</sub> is the resistivity of as-deposited TiN, R<sub>i</sub> is TiN resistivity in 20days after exposing to air.)

가장 낮았던 NH<sub>3</sub>유량비에서 증착된 TiN박막은 공기 중에서 매우 안정된 특성을 보여 주고 있으며, 다른 비율에서 얻어진 TiN박막에서는 비저항의 증가가 관찰되고 있다. 이와같은 막질의 안정성은 막막내의 불순물 함유량과 밀접한 관계를 가지고 있으므로 다음과 같은 AES분석을 실시하여 막내의 불순물을 조사하였다.

**불순물 함량**

Fig. 5는 단일 증착원을 이용하여 증착된 박막과 NH<sub>3</sub>를 첨가하여 얻어진 안정된 박막에 대하여 AES분석을 실시한 결과들이다. 단일증착원을 사용하여 증착한 박막의 경우는 30at%에 달하는 탄소와 매우 적은 산소가 검출되고 있어 공기중으로부터 수분의 흡수가 거의 일어나지 않았다는 것을 알 수 있고, 이 사실은 TDMAAT로 증착한 박막에서 발견되는 높은 산소농도(약 10at%)와 비교하여 볼 때 박막의 안정성과 일치되는 결과이다. 그러나 표면에서의 산소 농도가 높은 값을 유지하면서, 막내로 상당한 깊이에 까지 확산된 것은 주의를 요하는 결과이다. 왜냐하면 박막의 두께가 얇아질 경우 비저항의 급격한 증가가 우려되고 막질의 특성이 달라질 위험이 예상되기 때문이다. NH<sub>3</sub>를 첨가하여 증착된 박막에서는 소량의 산소와 함께 약 8at% 정도의 탄소가 검출되고 있다. 이 결과로부터 NH<sub>3</sub>첨가가 탄소 감소에 매우 효과적임을 알 수 있으며 이 같은 낮은 탄소 함량은 현저한 비저항 감소의 원인으로 이해되어 지고 있다.

또한 단일 증착원을 이용한 경우와 같이 매우 낮은 산소의 농도가 검출되고 있으며, 이 결과는 박막의 공기중에서의 안정성과 일치하는 결과라고 볼 수 있다. 또한 특기할 만한 것은 단일 증착원에 비하여 표면에 산소의 농도가 매우 적음을 알 수 있어 표면 산소 농도 제어에 매우 효과적일 것으로 기대된다. 표면에 존재하는 산소는 계속적으로 실시되는 metallization공정에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히 MOCVD Cu박막 형성 공정이 계속될 경우에는 TiN표면상태는 Cu핵생성 뿐만아니라 집적력에 큰 영향을 미칠 것으로 기대되어, 이에대한 제어가 크게 요구되어지고 있다.

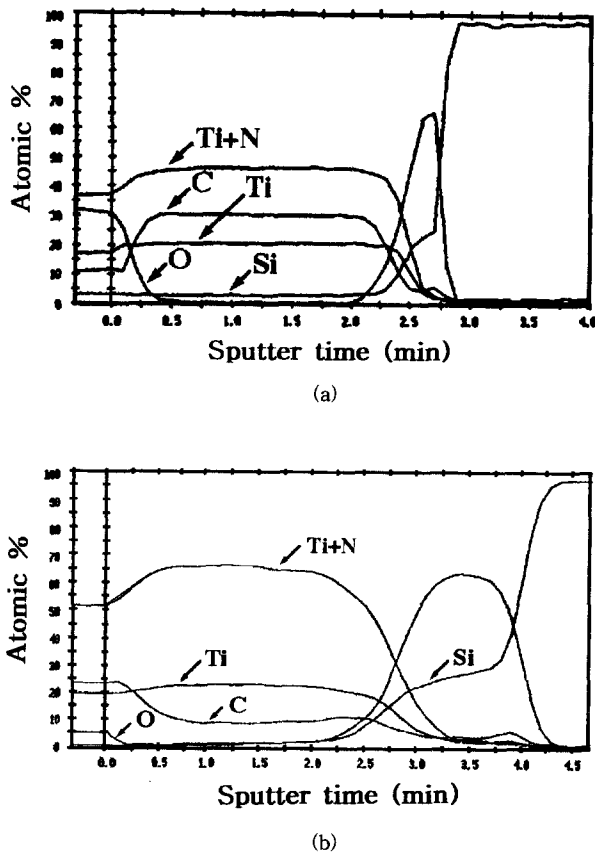


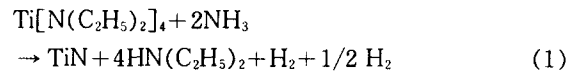
Fig. 5. AES depth profiles of TiN films deposited from (a) TDEAT single source and (b) TDEAT/NH<sub>3</sub> binary source, respectively.

**도포성**

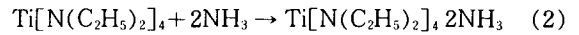
NH<sub>3</sub>유량이 도포성에 미치는 효과는 Fig. 6과 같이 조사되었다. 여기에서 특기할 만한 것은 NH<sub>3</sub>유량이 증가됨에 따라 도포성이 현저하게 증가된다는 사실이다. 이같은 결과는 Novellus의 발표와 상반되는 결과로써 premixing 처리가 이같은 차이를 일으키는 것으로 여겨지고 있다. 증착된 도포형상들을 살펴보면 단일 증착원을 이용한 경우에는 contact 입구에 overhang이 형성되어있는 것을 알 수 있다. 그리고 이같은 overhang은 NH<sub>3</sub>유량비가 증가함에 따라 현저하게 감소되면서 도포성 향상이 이루어지고 있다. Contact 입구의 overhang형성은 sputter 증착에서 쉽게 발견되는 모습으로 반응물의 높은 sticking coefficient가 주된 원인으로 알려지고 있다. 그러므로 NH<sub>3</sub> 유량의 증가에 따라 도포성이 향상되는 원인으로는 premixing 처리에 의하여 형성되는 중간상들의 낮은 sticking coefficient 값에 기인하는 것으로 여겨지고 있다. 즉 premixing 처리에 의하여 생성되는 낮은 sticking coefficient의 중간상(예 : 고체 착화합물)들이 TiN 증착에 주된 반응원으로 참가하여 도포성을 크게 향상시키는 것으로 이해될 수 있다. 이같은 이해는 다음과 같은 증착기구에 대한 고려로부터 보다 잘 설명될 수 있다.

기상에서의 주된 반응으로 고려될 수 있는 것은 NH<sub>3</sub>에 의하여 TDEAT들의 ligand들이 차례로 치환되는 transamination 반응과 adduct 형성반응들을 생각할 수 있다. 식

(1)과 같은 transamination 반응은 기상 또는 기관위에서 단계적으로 진행될 것을 기대된다.



또한 이때 형성되는 중간상들은 비교적 높은 sticking coefficient 값을 나타낼 것으로 기대되며, 결과적으로 낮은 도포성을 보이는 TiN 박막이 증착될 것이다. (R.L. Jackson의 논문 참조)<sup>12)</sup> Transamination 반응의 주된 기상반응은 비교적 높은 온도(>200°C)를 나타내는 기관 표면 위의 thermal boundary layer 내에서 활발하게 이루어질 것이고, 이러한 열적 경계지역은 particle 형성에도 큰 영향을 미칠 것으로 이해된다. 반면에 식(2)와 같은 adduct 형성반응은 비교적 낮은 온도에서 쉽게 일어날 것으로 기대되어, 낮은 온도(~100°C)가 유지되는 premixing 지역에서 주된 반응으로 진행될 것이다.



이와 같이 형성된 고체 adduct는 낮은 sticking coefficient를 가지면서 도포성 향상에 크게 기여할 것으로 판단되며, 표면에서 식(3)과 같은 분해반응이 일어나면서 양질의 TiN이 형성될 것으로 예상된다.

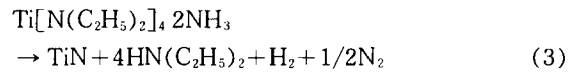
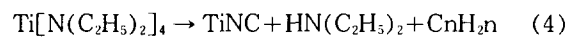


Fig. 7(a)는 질량분광계(QMS)를 이용하여 TDEAT 단일 증착원을 사용한 경우와 혼합증착원을 이용하여 TiN을 증착시킨 경우에 얻어진 mass spectra이다. 단일증착원을 이용한 경우에는 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>에 해당하는 pattern과 HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>에 해당하는 peak들이 검출이 되고 있다. 이 결과와 AES 분석 결과를 종합하면 단일 증착원을 사용한 경우에는 다음과 같은 주 반응이 우세하게 일어날 것으로 사료된다.



NH<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 변화되는 spectra는 Fig. 7(b)에 나타나 있다. NH<sub>3</sub>첨가에 따라 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>에 관련된 peak들이 현저하게 감소되면서, HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>의 spectra들이 증가되는 경향을 보여주고 있다. 이 같은 결과는 (1)식과 같은 transamination 반응과 (3)식의 adduct 분해반응들이 TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합증착원을 사용한 경우, 전체 주요 반응으로 진행되고 있음을 지지해 주고 있으며 이와같은 사실을 종합할 적에 본 실험조건하에서는 위의 두가지 반응이 동시에, 경쟁적으로 일어나고 있으며, premixing 처리 조건에 따라 우세한 반응이 결정될 것이다. 또한 각각의 반응에서 얻어지는 막질들의 비저항은 다를것으로 기대되며 NH<sub>3</sub>유량에 따라 비저항이 감소하다가 증가하는 것은 두 반응이 경쟁적으로 일어나는데 기인하는 것으로 사료된다.

**Particle 생성**

SEM 또는 광학 현미경을 이용하여 증착된 TiN 표면을

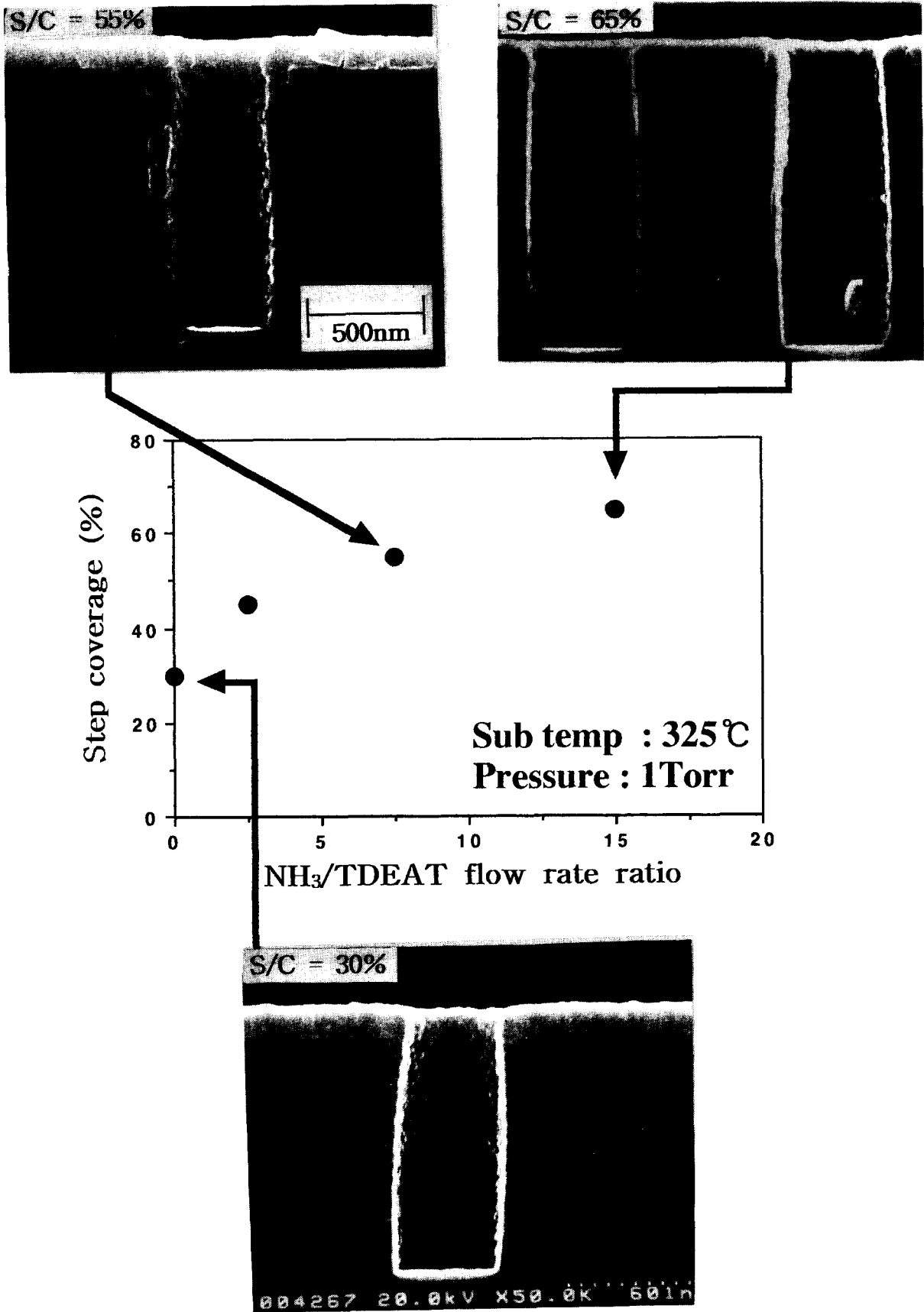


Fig. 6. Effects of NH<sub>3</sub>/TDEAT flow rate ratios on conformality. (Step coverage(%) =  $\frac{\text{contact 하단의 두께}}{\text{contact 표면의 두께}} \times 100(\%)$ )

관찰한 바에 의하면 뚜렷한 particle들이 관찰이 되지 않아, premixing방법이 particle제어에 효율적임을 알 수 있었

다. 그러나, 이 개념을 실제 공정에 적용하기 위하여는 pre-mixing처리에 대한 실험이 더 진행되어 particle제어기구,

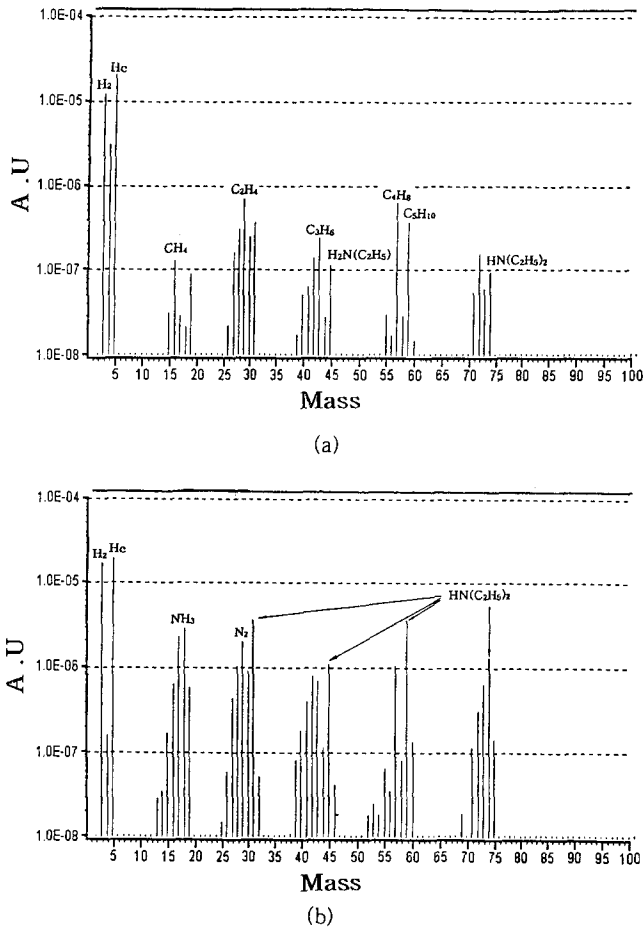


Fig. 7. QMS spectra of TiN films : (a) TDEAT and (b) TDEAT /NH<sub>3</sub>.

반응, gas flow pattern들에 대한 이해가 함께 이루어져야 한다.

#### 4. 결 론

TDEAT 증착원에 NH<sub>3</sub>를 premixing하는 방법을 이용하여 NH<sub>3</sub>첨가가 막질, 도포성, 반응성에 미치는 효과를 조사하였다. 반응기체들을 반응 chamber내에 주입하기 전에 기상반응을 유도하는 방법은 막질개선에 매우 효과적이었다. NH<sub>3</sub>/TDEAT반응기체의 비율이 7.5에서 800μQ·cm의 낮은 비저항값을 얻을 수 있었으며 공기중에서 비저항이 변하지 않는 박막특성을 얻을 수 있었다. NH<sub>3</sub>가 첨가된 안정된 박막에 대해 AES분석을 실시한 결과 약 8at% 정도의 탄소가 검출되고 있음을 알 수 있었고 이것은 NH<sub>3</sub>의 첨가가 탄소 감소에 매우 효과적임을 증명하는 결과라고 생각되어진다. 또한 NH<sub>3</sub>의 첨가는 TiN의 성장률을 현저하게 감소시켰으며 이는 기상반응에 의한 결과라고 여겨진다. 특히할만한 것은 NH<sub>3</sub> 유량 증가에 따라 도포성이 획기적으로 증진되고 있다는 사실이다. 이와같은 도포성 향상은 기상반응에 의하여 형성되는 adduct의 낮은 sticking coefficient에 기인하는 것으로 여겨지고 있다. 또한 부분적인 기상반응을 premixing지역에 국한을 시키고 동시에 낮은 공정압력을 이용함으로써 particle생성을 효율적으로 억제할 수 있었다.

반응부산물에 대한 QMS(Quadruple Mass Spectrometer)분석과 도포성조사 결과로부터 NH<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 transamination반응과 함께 adduct분해 반응이 양질의 TiN형성에 주반응을 이룰 것으로 제시하였다.

결과적으로 본 실험에서 처음으로 시도한 반응기체들의 premixing처리는 막질 개선에 효율적이었고, 종전의 TDEAT/NH<sub>3</sub>공정에서 문제되었던 낮은 도포성을 현저하게 증가시키면서 효율적인 particle억제를 이룩할 수 있어 차세대 소자의 contact 및 via에 적용할 수 있는 새로운 방법이 될 수 있는 가능성을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육부의 1996년도 연구비 지원(연구과제번호 : ISRC 96-E-1037)으로 수행된 과제이며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. W. Sinke, G.P.A. Frijink, and F.W. Saris, Appl. Phys. Lett., **47**(5), 471(1985).
2. I. Suni, M. Blomberg, and J. Saarihahti, J. Vac. Sci. Technol., A, Vol. **3**, No. 6, 2233(1985).
3. T. Hara, A. Yamanoue, H. Iio, K. Inoue, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 1581(1991).
4. Y. Inoue, S. Tanimoto, K. Tsujimura, T. Yamashita, Y. Ibara, Y. Yamashita, and K. Yoneda, J. Electrochem. Soc., **141**, 1056(1994).
5. A. Kohlhase, M. Man, and W. Palmer, J. Appl. Phys., **65**(6), 2464(1989).
6. J.G. Lee, J.H. Kim, H.K. Shin, S.J. Park, S.J. Yun, G.H. Kim, 1996 MRS., Spring Meeting, San Francisco, CA, 1996(to be published).
7. I.J. Raaijmaker and R.C. Ellwanger in Advanced Metallization for ULSI Applications, edited by T.S. Cale and F.B. Pintchovski (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, 1993), 325(1993).
8. J. Laimer, H. Stori, and P. Rodhammer, J. Vac. Sci. Technol., **A 7**, 2952(1989)
9. J. Laimer, H. Stori, and P. Rodhammer, Thin Solid films., **191**, 77(1990)
10. K.H. M. Sanders and G. Verspui, Thin Solid films., **161**, L87(1988)
11. J.T. Hillman, M.J. Rice Jr, D.W. Studiner, R.F. Foster, and R.W. Fiordalice, IEEE/VLSI Multilevel Interconnection Conference., 246(1992)
12. R.L. Jackson, E.J. Mcinerney, B. Roberts, J. Strupp, A. Velaga, S. Patel, and L. Halliday, Advanced metallization for ULSI Applications in 1994, 223 (1994)
13. M.J. Buiting, A.F. Otterloo, and A.H. Montree, J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.2, 500(1991).