

Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용한 산화탄탈륨 막의 원자층 증착 및 특성

송헌정 · 심규찬 · 이춘수* · 강상원

한국과학기술원 재료공학과

*지니텍(주)

Atomic Layer Deposition and Characterization of Tantalum Oxide Films Using Ta(OC₂H₅)₅ and NH₃

Hyun-Jung Song · Kew-Chan Shim · Chun-Su Lee* and Sang-Won Kang

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 373-1,
Kusong-Dong, Yusong-Gu, Taejeon, 305-701

*Genitech, Inc. 1694-5 Shinil-Dong, Taeduck-Gu, Taejeon, 306-230

(1998년 6월 22일 받음, 1998년 8월 20일 최종수정본 받음)

초 록 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용하여 Cycle-CVD법으로 산화탄탈륨 막을 증착하였다. Cycle-CVD법에서는 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 순차적으로 반응로 내부에 주입하고, Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃ 사이에 불활성 기체를 주입한다. 하나의 cycle은 Ta(OC₂H₅)₅ 주입, Ar 주입, NH₃ 주입, Ar 주입의 네 단계로 이루어진다. Cycle-CVD법으로 산화탄탈륨 막을 증착할 때, 온도 250~280℃에서 박막의 증착 기구는 원자층 증착(Atomic Layer Deposition: ALD)이었다. 265℃에서 Ta(OC₂H₅)₅:Ar:NH₃:Ar의 한 cycle에서 각 단계의 주입 시간을 1~60초:5초:5초:5초로 Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간을 변화시키면서 산화탄탈륨 막을 Cycle-CVD법으로 증착하였다. Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간이 20초 이상에서는 주입 시간이 증가하여도 cycle 당 두께가 1.5 Å/cycle로 일정하였다. 265℃에서 증착된 박막의 누설 전류는 2 MV/cm에서 2×10⁻² A/cm² 이었고 열처리후의 산화탄탈륨 막의 누설 전류값은 10⁻⁴ A/cm² 이하로 감소하였다. 증착한 산화탄탈륨 막의 성분을 Auger 전자 분광법으로 분석하였다. 265℃에서 증착한 막의 성분은 탄탈륨 33 at%, 산소 50 at%, 탄소 5 at%, 질소 12 at% 이었으며 900℃, O₂ 300torr에서 10분 동안 열처리한 박막은 탄탈륨 33 at% 산소 60 at% 탄소 4 at%, 질소 3 at%이었다. 박막의 열처리 온도가 높을수록 불순물인 탄소와 질소의 박막 내 잔류량이 감소하였다. 열처리 후의 박막은 O/Ta 화학정량비가 증가하였으며 Ta의 4f_{7/5}와 4f_{5/2}의 결합 강도가 열처리 전 박막보다 증가하였다. 열처리 후 누설 전류가 감소하는 것은 불순물 감소와 화학정량비 개선 및 Ta-O 결합 강도의 증가에 의한 것으로 생각된다.

Abstract Tantalum oxide films were deposited using Ta(OC₂H₅)₅ and NH₃ by Cycle-CVD. The deposition characteristics and properties of tantalum oxide films after annealing were studied. Cycle-CVD consists of sequential injection of Ta(OC₂H₅)₅, Ar, NH₃ and Ar so the homogenous reaction between Ta(OC₂H₅)₅ and NH₃ can be suppressed by the separation of Ta(OC₂H₅)₅ and NH₃. The deposition mechanism of tantalum oxide film is Atomic Layer Deposition (ALD) for 250~280℃ using Cycle-CVD. When the Ta(OC₂H₅)₅ injection time was changed for 1~60 seconds, the thickness per cycle was saturated to 1.5 Å/cycle above 20 second of Ta(OC₂H₅)₅ injection time at 265℃. The leakage current density of as-deposited film was 2×10⁻² A/cm² at 2 MV/cm and it was decreased below 10⁻⁴ A/cm² after annealing using Rapid Thermal Annealing(RTA). Carbon content was 5 at%, nitrogen content was 12 at% and oxygen content was 50 at% for as-deposited film. After annealing in O₂ 300torr for 10 minutes, the contents of impurities of carbon and nitrogen were reduced and oxygen was increased proportional to annealing temperature. Carbon content was 4 at%, nitrogen content was 3 at% and oxygen content was 60 at% after annealing at 900℃. In XPS analysis the Ta 4f_{7/5} and 4f_{5/2} peaks were shifted to higher energy after annealing. The bonding energy of Ta-O was increased after annealing. The decrease of leakage current after annealing is considered to be due to the reduction of impurity of carbon and nitrogen, the improvement of the stoichiometry of tantalum oxide and the increase of chemical bond energy of Ta-O in the tantalum oxide films.

1. 서 론

DRAM 커패시터의 유전 박막용 물질로는 현재 Si₃N₄/SiO₂(NO)가 사용되고 있으나, 유전 상수(ε_r(SiO₂)=3.9, ε_r(Si₃N₄)=7) 값이 낮아서 256Mbit급 이상의 DRAM 커패시터 유전 박막으로는 사용하기에 어려움이 있다. 따라서

NO보다 높은 유전상수를 가지는 여러 물질들, 예를 들면 Ta₂O₅, BST, PZT등을 커패시터에 사용하고자 하는 연구들이 진행중이다. 현재, BST는 200 이상의 높은 유전 상수값을 얻을 수 있으나, 전극의 선정, 전극과의 반응 등 문제가 있으며 PZT는 강유전체로서 유전상수가 매우 크나, 정확한 조성비를 가지는 박막의 증착이 어렵고, 박막의 피

로 특성때문에 공정에 적용하기 힘들다.

산화탄탈륨 막은 유전 상수값이 25~30정도로 크며, CVD 증착시 우수한 step coverage를 가져서 현재 256Mbit급 DRAM 커패시터용으로 연구가 진행되고 있다. 기존에 연구되었던 산화탄탈륨 막의 증착 방법은 스퍼터링,¹⁾ LP-CVD,²⁾ PE-CVD,³⁾ Photo-CVD⁴⁾ 등이 있다. 스퍼터링은 전기적 특성이 좋은 박막을 얻을수 있으나 step coverage가 좋지 않으므로, CVD를 이용한 박막 증착으로 주로 연구가 이루어지고 있다. LP-CVD는 증착 조건 조절이 용이하나 증착 온도가 400℃ 이상의 고온으로서 Si 기판과 산화탄탈륨 막 사이에 SiO₂층이 생성되는 단점이 있다. PE-CVD나 photo-CVD는 LP-CVD보다 낮은 온도에서 증착이 가능하나, 기판이 손상을 받기 쉬우며 증착 조건의 조절이 어렵다.

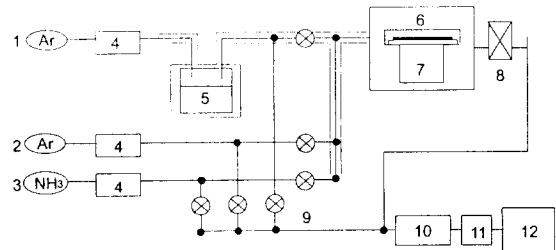
본 연구에서는 Ta(OC₂H₅)₅를 소스로 사용하고 NH₃를 반응 기체로 하여 산화탄탈륨 막을 Cycle-CVD법으로 증착하였다. Ta(OC₂H₅)₅를 소스로 사용하여 기판 온도 300℃ 이상에서 산화탄탈륨 막을 증착하는 경우, 산화탄탈륨 막은 주로 Ta(OC₂H₅)₅의 열분해에 의하여 증착되었다.⁵⁾ 그러므로 본 연구에서는 O₂ 기체 대신, MO 소스의 증착온도를 낮출수 있는 NH₃를 반응 기체로 사용하여 일반적인 CVD 증착 온도인 400℃보다 낮은 온도에서 산화탄탈륨 막을 증착하고자 하였다. Cycle-CVD법에서는 증착에 사용되는 소스와 반응 기체를 소스, 불활성 기체, 반응 기체 순으로 차례로 공급하여 기상 반응을 방지하고 박막을 화학 흡착을 이용하여 증착할 수 있으므로 한 cycle 당의 증착 두께를 원자층 단위로 조절할 수 있다.^{6~10)} Ta(OC₂H₅)₅ : Ar : NH₃ : Ar의 순서로 반응로에 공급시키며, Ta(OC₂H₅)₅ : Ar : NH₃ : Ar의 4단계를 한 cycle이라고 한다.⁵⁾ 산화탄탈륨 막을 Cycle-CVD법으로 증착시 증착 조건에 따른 특성 변화와 박막의 열처리 전후의 물성 변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃을 사용하여 산화탄탈륨 막을 증착하였다. Ta(OC₂H₅)₅ reservoir의 온도는 135℃이며, 이 때의 Ta(OC₂H₅)₅의 증기압은 0.058torr이다. Ta(OC₂H₅)₅가 지나는 라인 온도는 180℃로, 라인을 지나는 동안의 기체 응축을 방지하기 위하여 reservoir 온도 135℃보다 높은 온도로 유지하였다. 실험 조건은 표 1에 나타내었다. 그림 1은 실험에 사용된 장비의 개략도이다. 장비는 기체 라인계와 반응로, 진공계로 구성되어 있다. 반응로에 들어가는 기체는 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃, Ar의 세가지이다. Ar은 Ta(OC₂H₅)₅의 운반 기체와 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃의 분리를 위한 purge 기체의 두가지 용도로 사용하였다. Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃ 주입 사이에 Ar을 반응로에 주입하는 것은 첫째, 소스와 반응 기체가 서로 기상에서 만나는 것을 방지하고, 기판에 흡착하지 못한 잔여 기체와 반응 부산물들을 기판위에서 제거하기 위한 것이다. 그림 1에서, 반응로에 들어가는 Ta(OC₂H₅)₅과 NH₃, Ar 라인에는 by-pass가 연결되어 있다. Cycle-CVD법으로 증착하는 경우에서, by-pass의

Table 1. Deposition conditions of tantalum oxide films

Deposition parameters	Conditions
Source	Ta(OC ₂ H ₅) ₅
Carrier gas	Ar 100 sccm
Reaction gas	NH ₃ 100 sccm
Purge gas	Ar 100 sccm
Deposition temperature	225~390℃
Deposition pressure	7.5 torr
Ta(OC ₂ H ₅) ₅ reservoir temperature	135℃
Ta(OC ₂ H ₅) ₅ line temperature	180℃
Substrate	n-type Si(100)



- 1. Ar as carrier gas
- 2. Ar as purge gas
- 3. NH₃ reaction gas
- 4. MFC
- 5. Ta(OC₂H₅)₅
- 6. quartz reactor
- 7. substrate heater
- 8. throttle valve
- 9. by-pass
- 10. furnace
- 11. trap
- 12. mechanical pump

Fig. 1. Schematic diagram of Cycle-CVD system.

용도는 밸브의 개폐에 따른 반응로 내부 압력의 흔들림을 최소화하는 것이다. Ta(OC₂H₅)₅를 반응로에 주입하는 단계일 때, 운반 기체가 Ta(OC₂H₅)₅를 지나 반응로로 공급되며, 이 때 다른 라인들은 반응로 쪽의 밸브는 닫히고 by-pass 쪽의 밸브가 열려 by-pass로 기체가 흐른다. Ar이나 NH₃ 주입단계에서도 마찬가지로 그 단계의 해당되는 라인의 반응로 쪽 밸브가 열리고 다른 라인들은 by-pass 쪽 밸브가 열린다. 그러므로, 각 라인에서 기체는 항상 같은 양이 흐르고, 반응로에도 일정한 양의 유량이 흐르게 되어 반응로 내부 압력을 일정하게 유지할 수 있다.

Cycle-CVD법을 이용한 산화탄탈륨 막의 증착 기구를 알아보기 위하여 Ta(OC₂H₅)₅ 열분해 증착, Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 동시에 주입하는 일반적인 CVD, Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 번갈아 주입하는 Cycle-CVD의 세가지 방법으로 증착하였다. Ta(OC₂H₅)₅ 열분해 증착의 경우, Ta(OC₂H₅)₅을 30분동안 100sccm의 유량으로 흘리면서 증착하였다. Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃ 동시 주입 CVD 실험에서는 각각을 100sccm 흘리면서 30분동안 증착하였다. Cycle-CVD법으로 증착시, sequence는 Ta(OC₂H₅)₅ : Ar : NH₃ : Ar이 1~60초 : 5초 : 5초 : 5초로서, Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간을 1~60초로 변화시키면서 증착하였다.

증착된 박막은 급속 열처리(Rapid Thermal Annealing)를 이용하여 열처리 하였다. 열처리 조건은 산소 분위기에서 300torr, 10분이었고, 온도는 600, 700, 800, 900℃였다.

Evaporator를 이용하여 박막 위에 Al을 지름 1mm, 두께 1 μ m인 원형으로 증착하여 Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) 커패시터 구조를 만들었다. I-V를 측정하여 누설 전류를 측정하였다.

박막의 두께는 ellipsometer를 사용하여 측정하였다. 성분 분석은 Auger 분광분석법(Auger Electron Spectroscopy)을 이용하였으며, 입사 전자빔 전압은 5keV, 조절 전압은 4 V였고, Ar 스퍼터링시 전압은 5 keV, 전류는 100 μ A였다. 화학 구조는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

기판의 온도를 225~390 $^{\circ}$ C로 변화시키면서 Ta(OC₂H₅)₅ 열분해 증착 실험을 하였다. 기판 온도 280 $^{\circ}$ C 이상에서 산화탄탈륨 막이 증착되었으며, 그림 2에서 '△'으로 표시하였다. Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 동시 주입하는 일반 CVD 증착에서는 기판 온도 250 $^{\circ}$ C 이상에서 산화탄탈륨 막이 증착되었으며, 그림 2에서 '□'으로 나타내었다. 열분해 증착과 일반 CVD 증착에서는 기판의 온도가 증가함에 따라서 박막의 두께가 증가하였으며 이는 기존의 연구결과들에서 보고된 바 있다.^{11~13)} 250, 265, 275 $^{\circ}$ C에서 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 분리하여 주입하는 Cycle-CVD법으로 산화탄탈륨 막을 증착하였다. 250~280 $^{\circ}$ C의 범위에서 Cycle-CVD법으로 박막을 증착하였을 때에 cycle 당 증착 두께를 그림 2에서 '●'으로 나타내었다. Cycle당 두께는 온도의 증가와는 상관없이 대략 1.5 \AA /cycle이었다. 그림 2에서, 250 $^{\circ}$ C는 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃의 CVD 증착이 일어날 수 있는 최소 온도이며 280 $^{\circ}$ C는 Ta(OC₂H₅)₅만의 열분해 증착이 일어나기 시작하는 최소 온도이다. 박막을 원자층 증착시키기 위해서는 기판 표면에 소스 분자가 화학 흡착되어 표면 포화(surface saturation)가 되어야 하므로,^{6~10)} Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용한 Cycle-CVD에서 원자층 증착 온도 범위(ALD temperature window)⁸⁾는 250~280 $^{\circ}$ C이다.

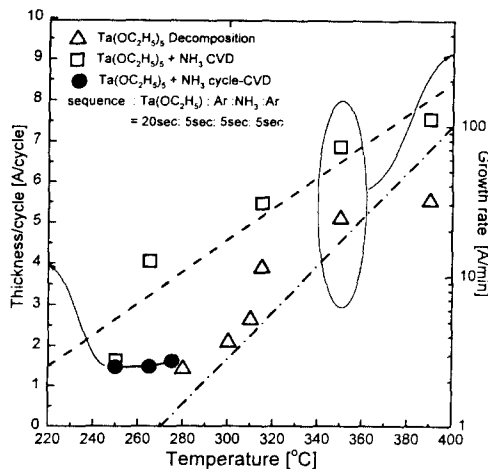


Fig. 2. Deposition characteristics tantalum oxide films. Tantalum oxide films were deposited by Ta(OC₂H₅)₅ single CVD, conventional CVD and Cycle-CVD.

원자층 증착 온도 범위와 CVD 증착 온도에서의 박막 증착 기구를 비교하기 위하여, Cycle-CVD법으로 250, 265, 315 $^{\circ}$ C에서 Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간을 변화시키면서 증착 특성을 살펴보았다. 그 결과는 그림 3과 같다. 315 $^{\circ}$ C에서 증착하였을 경우 Ta(OC₂H₅)₅ 주입시간이 증가함에 따라 cycle 당 박막 두께가 선형적으로 증가하는 양상을 나타내었다. 315 $^{\circ}$ C에서는 Ta(OC₂H₅)₅의 열분해 증착으로 인해 Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간이 길수록 증착이 많이 되기 때문이다.^{11~13)} 250, 265 $^{\circ}$ C에서 증착하였을 경우, Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간이 20초 이하일 경우, 주입시간이 증가함에 따라서 cycle 당 두께가 증가하였으나 주입 시간이 20초 이상에서는 1.5 \AA /cycle로 일정하게 되었다. Cycle당 두께가 1.5 \AA /cycle이므로 cycle 숫자를 조정함으로써 박막의 두께를 \AA 단위로 조절할 수 있었다. 온도 범위 250~280 $^{\circ}$ C에서만 cycle 동안 증착 기구는 다음과 같다. 먼저 Ta(OC₂H₅)₅가 기판에 주입되면, 열분해에 의한 증착은 일어나지 않는 온도이므로, 기판에 Ta(OC₂H₅)₅ 분자가 흡착한다. Ta(OC₂H₅)₅의 화학 흡착량은 단분자층까지만 가능하며 이를 표면 포화라고 한다. 다음 단계에 주입되는 Ar purge시간동안 화학 흡착된 Ta(OC₂H₅)₅ 분자를 제외한 잔류 Ta(OC₂H₅)₅ 분자들은 반응로 밖으로 빠져나간다. 다음 NH₃ 주입 단계에서, 기판에 화학 흡착한 Ta(OC₂H₅)₅ 분자는 NH₃와 반응하여 한층의 산화탄탈륨 막을 기판위에 형성한다. 다음의 Ar purge 주입 단계에서 반응부산물과 반응에 참여하지 못한 NH₃는 제거된다. 따라서 한 cycle 동안 증착되는 산화탄탈륨 막의 두께는 Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간동안 화학 흡착되는 Ta(OC₂H₅)₅의 양에 의하여 결정된다. 그러므로 Ta(OC₂H₅)₅의 주입시간이 충분하여 기판 표면의 모든 흡착 site에 Ta(OC₂H₅)₅가 화학 흡착되었다면, Ta(OC₂H₅)₅의 주입시간이 증가하여도 더 이상의 화학 흡착은 일어나지 않으며, cycle 당 두께는 일정하게 된다.^{6~10)} 박막의 증착을 원자층 단위로 조절할 수 있으므로, 원자층 증착(Atomic Layer Deposition : ALD)이라고 한다.^{6~10)} 250~280 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용하여 Cycle-

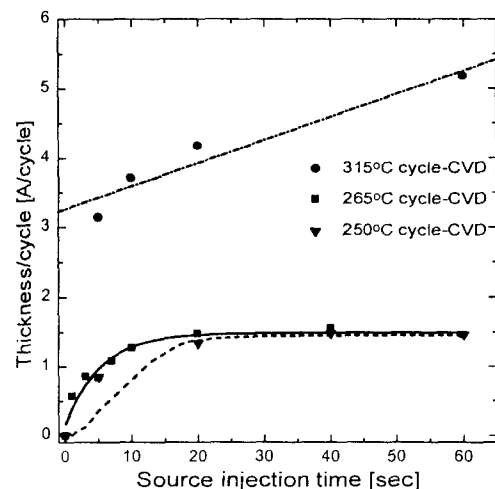


Fig. 3. Deposition thickness per cycle when Ta(OC₂H₅)₅ injection time was varied from 1~60 seconds at 250, 265, 315 $^{\circ}$ C

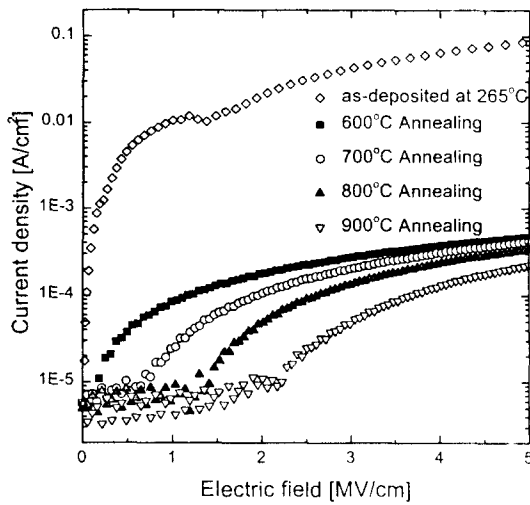


Fig. 4. Dependence of leakage current density on applied electric field of as-deposited tantalum oxide films at 265°C and annealed films at 600, 700, 800, 900°C. Annealing in O₂ 300 torr, 10 minutes

CVD법으로 증착시킨 박막의 cycle 당 두께가 소스의 공급 시간을 20초 이상으로 증가해도 일정하였으므로 산화탄탈륨 막의 증착 기구가 원자층 증착이라고 사료된다.

박막의 열처리에 의한 누설 전류 향상 효과를 알아 보기 위하여 열처리 전후의 누설 전류를 측정하였다. 열처리 전, 2 MV/cm에서 누설 전류는 2×10^{-2} A/cm²이었으나, 열처리 후에는 2 MV/cm에서 10^{-4} A/cm²이하로 감소하였으며 이때 산화탄탈륨 막의 두께는 100Å 이었다. 그림 4에서 265°C에서 증착시킨 박막과, 각각의 온도에서 열처리한 박막의 누설 전류를 나타내었다. 박막의 열처리 온도가 증가할수록 누설 전류 값은 감소하였다.^{14, 16~20)}

열처리 온도의 증가에 따른 누설 전류의 감소의 원인을 알아보기 위하여 박막의 성분 분석을 하였다. 산화탄탈륨 막의 누설 전류는 박막 내 불순물에 의존한다는 것이 알려져 있다.^{14~16)} 265°C에서 증착된 박막과 열처리한 박막을 Auger 분광분석법을 이용한 성분 분석을 하였으며, 그 결과는 그림 5와 같다. 265°C에서 증착된 박막의 성분 분석 결과는 탄탈륨 33 at%, 산소 50 at%, 탄소 5 at%, 질소 12 at%였다. 증착된 박막을 열처리하고 난 후 박막 내 탄소와 질소가 감소하였다. 열처리 온도가 600°C일 경우 탄탈륨 33 at%, 산소 56 at%, 탄소 5 at%, 질소 5 at%이었으며, 900°C일 경우는 탄탈륨 33 at%, 산소 60 at%, 탄소 4 at%, 질소 3 at%으로서 열처리 온도가 높을수록 불순물의 함량이 감소하였다.^{14, 16~20)}

또한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 박막의 화학적 구조를 연구하였다. 그림 6은 열처리 전후의 산화탄탈륨 막의 탄탈륨 원자의 XPS분석 결과이다. 박막의 4f_{5/2}와 4f_{7/2} 결합 에너지는 열처리 전보다 열처리한 이후의 박막에서 증가하였으며, 이는 성분 분석 결과에서 열처리전 박막의 Ta : O의 화학정량비가 2 : 5가 아니었으나, 열처리 동안 산소 분율이 증가한 결과와 일치한다. 따라서 열처리 후 누설 전류의 감소는 불순물, 특히 질

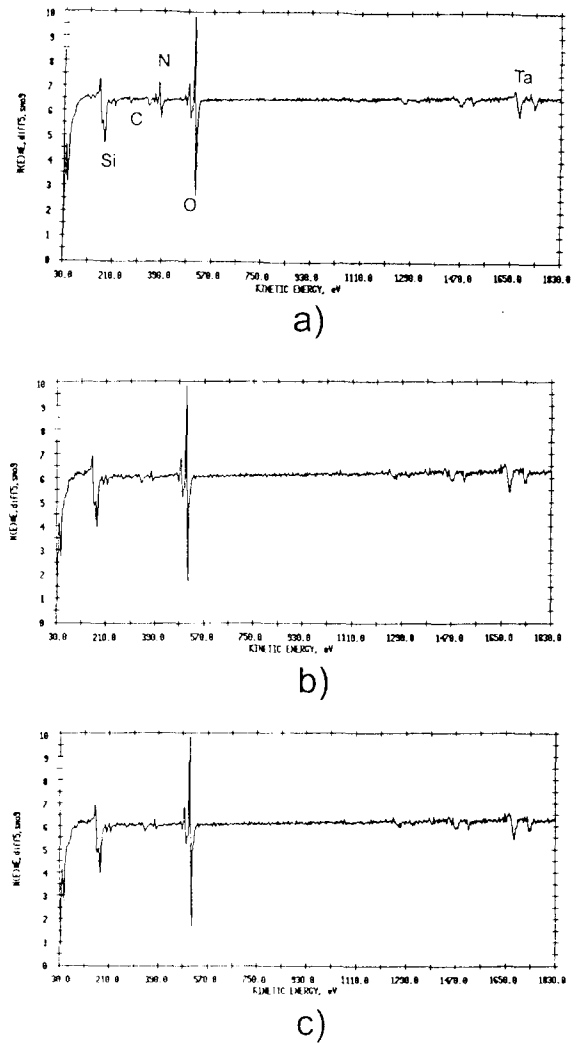


Fig. 5. AES(Auger Electron Spectroscopy) spectrum of tantalum oxide films

- a) as deposited film at 265°C with sequence 20sec:5sec:5sec:5sec
- b) annealed film in O₂ 300torr at 600°C for 10min
- c) annealed film in O₂ 300torr at 900°C for 10min

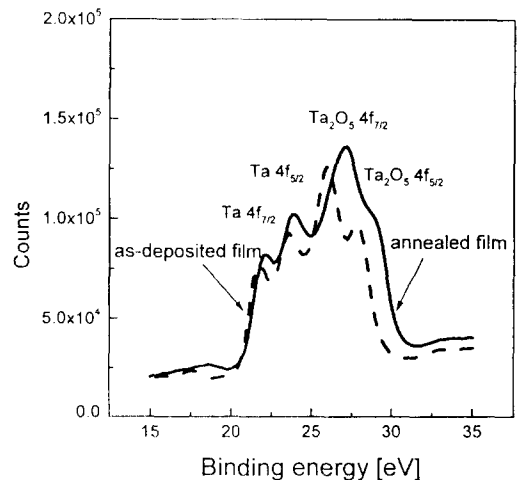


Fig. 6. XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy) spectra of Ta in tantalum oxide films: As-deposited film at 265°C and annealed in O₂ 300torr, 800°C

소의 감소^{14, 16~20}) 및 박막의 화학정량비 개선 효과^{14, 20})와 Ta-O의 결합강도 증가¹³)에서 기인한다고 생각된다.

4. 결 론

Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용하여 Cycle-CVD법으로 산화탄탈륨 막을 증착하였다. 온도 범위 250~280℃에서 소스인 Ta(OC₂H₅)₅의 공급 시간이 20초 이상에서 cycle 당 두께가 1.5Å으로 수렴하였으며 증착 기구는 원자층 증착(ALD)이었다. 265℃에서 증착시킨 박막의 2 MV/cm에서의 누설 전류는 2×10⁻² A/cm² 이었으나, 600℃ 이상에서 열처리 후에는 2 MV/cm에서 10⁻⁴ A/cm²이하로 감소하였다. 박막의 열처리 온도는 600, 700, 800, 900℃로, 온도가 증가함에 따라서 누설 전류 값이 감소하였다. 성분 분석 결과 265℃에서 증착된 박막은 탄탈륨 33 at%, 산소 50 at%, 탄소 5 at%, 질소 12 at%로 구성되어 있었으며 600℃에서 열처리 한 박막은 탄탈륨 33 at%, 산소 56 at%, 탄소 5 at%, 질소 5 at%, 900℃의 경우 탄탈륨 33 at%, 산소 60 at%, 탄소 4 at%, 질소 3 at%로 구성되었다. 열처리 온도가 높을수록 박막 내 불순물 양이 감소하였다. 열처리를 한 박막은 Ta-O 결합 강도가 증가함을 확인하였다. 열처리동안의 박막의 불순물 감소와 화학정량비 개선, Ta-O 결합 강도 증가로 인하여 열처리 후의 누설 전류가 감소하는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. S. Seki, T. Unagami and B. Tsujiyama, J. Electrochem. Soc., **132**(1), 199(1985)
2. K.W. Kwon, C.S. Kang, S.O. Park, H.K. Kang and S.T. Ahn, IEEE Trans. Elec. Dev. **43**(6), 919(1996)
3. H.S. Moon, J.S. Lee, S.W. Han, J.W. park, J.H. Lee, S.K. Yang and H.H. Park, J. Mat. Sci. **29**, 3372 (1994)
4. K. Yamagishi and Y. Tarui, Jpn. Jn. Appl. Phys., **25**(4), L306(1986)
5. Kaupo Kukli, Mikko Ritala and Markku Leskela, J. Electrochem. Soc., **142**(5), 1670(1995)

6. 민재식, 손영웅, 강원구, 강상원, 한국재료학회지, **8**(5), 377(1998)
7. S.M. George, A.W. Ott and J.W. Klaus, Jn. Phys. Chem. **100**, 13121(1996)
8. Marian M. Herman, Appl. Sur. Sci. **112**, 122(1997)
9. M.A. Tischler, Atomic Layer Epitaxy, 121, edited by T. Suntola and M. Simpson, Blackie and Son, England(1990)
10. J. Aarik, K. Kukli A. Aidla and L. Pung, Appl. Sur. Sci. **103**, 331(1996)
11. M. Matusui, S. Oka, K. Yamagishi, K. Kuroiwa and Y. Tarui, Jpn. J. Appl. Phys. **27**(4), 506(1988)
12. K. Yamagishi and Y. Tarui, Jpn. J. Appl. Phys. **25**(4), L306(1986)
13. H.S. Moon, J.S. Lee, S.W. Han, J.W. Park, J.H. Lee, S.K. Yang and H.H. Park, J. Mat. Sci. **29**, 3372(94)
14. T. Ayoyama, S. Saida, Y. Okayama, M. Fujisaki, K. Imai and T. Arikado, J. Electrochem. Soc. **143**(3), 977(1996)
15. John G. Simmons, Physical Review **155**(3), 657(1967)
16. W.S. Law, T.S. Tan, N.P. Sandlen and B.S. Page, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 757(95)
17. S. Kamiyama, H. Suzuki, pierre-yves Lesaichere and A. Ishitani, IEICE Trans. Electron E77-C(3), 379(1994)
18. P.A. Murawala, M. Sawai, T. Tatsuta, O. Tsuji and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1B), 368(1993)
19. S. Kamiyama, H. Suzuki, H. Watanabe, A. Sakai, H. Kimura and J. Mizuki, J. Electrochem. Soc. **141**(5), 1246(1994)
20. G.S. Ohehrlein, F.M. d'Heurle and A. Reisman, J. Appl. Phys. **55**(10), 3715(1984)