

## DC Magnetron 반응성 스퍼터링 방법을 이용한 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 막의 증착조건에 관한 연구

조성동·백경욱

한국과학기술원 재료공학과

### A Study on the Deposition Condition for Stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films by DC Magnetron Reactive Sputtering Technique

Sung-dong Cho and Kyung-wook Paik

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering,  
373-1 Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701

(1999년 2월 1일 받음, 1999년 4월 8일 최종수정본 받음)

**초 록** DC Magnetron 반응성 스퍼터링 방법을 이용해 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 막을 얻을 수 있는 증착조건에 대해 연구하였다. DC power와 Ar 가스 유량을 각각 200 W와 60 sccm으로 고정된 상태에서 O<sub>2</sub> 가스 유량을 달리하여 박막을 증착하였다. O<sub>2</sub> 가스 20sccm 이상의 조건에서는 모두 비정질이며 굴절률은 약 2.1, 유전상수는 약 25인 Tantalum oxide 막을 얻을 수 있었는데, 그 중에서 커패시터 유전체로서의 성질은 O<sub>2</sub> 가스 유량이 50 sccm일 때 가장 우수하였다. 이것은 RBS를 통해 표준시편과 비교하여 분석한 결과 이 조건에서 증착된 박막의 조성이 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 가장 가깝기 때문으로 설명될 수 있었다. XPS를 통해 분석된 결과도 이 조건에서 증착된 박막이 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>라는 것을 확인시켜주었다. 플라즈마의 최대전압은 O<sub>2</sub> 가스 유량이 30 sccm일 때 나타났는데 이는 최대전압 조건에서 stoichiometric 막을 얻을 수 있다고 제안한 Schiller의 주장이 정확하지 않다는 것을 보여주며, stoichiometric 막을 얻기 위해서는 최대전압조건보다 더 많은 산소가 필요한 것으로 생각된다. 최적조건에서 증착된 박막으로 만들어진 커패시터의 누설전류는 전기장 0.5 MV/cm에서  $1 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>이었으며, 항복전기장세기는 2 MV/cm 이상이었다.

**Abstract** The deposition condition to obtain stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, which is still controversial, using DC magnetron reactive sputtering was studied. The films were deposited by varying O<sub>2</sub> gas flow rate with sputtering power and Ar gas flow rate of 200W and 60 sccm fixed. At the conditions of O<sub>2</sub> gas flow rate over 20 sccm, amorphous Tantalum oxide films with the refractive index of 2.1 and dielectric constant of 25 were deposited. Among those films, the capacitors dielectric properties of the film deposited at the condition of O<sub>2</sub> gas flow rate 50 sccm was best, the leakage current was  $1 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> at the electric field strength of 0.5 MV/cm and the breakdown field strength was over 2.0 MV/cm. This result could be explained from the analysis comparing with a standard sample using RBS because the composition of the film deposited at this condition was closest to the stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The result of XPS analysis convinced that this film was stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film. A maximum cathode voltage was observed when O<sub>2</sub> gas flow rate was 30 sccm. This shows that the Schiller's proposition that one can obtain stoichiometric films at the condition of maximum cathode voltage is not correct and more oxygen than that of the maximum voltage condition is necessary to deposit the stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films.

### 1. 서 론

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 유전상수가 25로 높고 다른 전기적 특성도 좋으며 열적, 화학적으로도 안정하기 때문에 SiO<sub>2</sub>를 대체할 수 있는 커패시터의 유전체로써, DRAM (dynamic random access memory) 커패시터나 MCM (multichip module)의 decoupling 커패시터와 같은 응용에서 많이 연구되어왔다. 이러한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 증착하는 방법으로는 음극산화법(anodization), 반응성 스퍼터링 (reactive sputtering), 열산화법 (thermal oxidation), 화학기상증착법 (chemical vapor deposition) 같은 여러 가지 방법이 있다.<sup>1~4)</sup>

이중에서도 DC Magnetron 반응성 스퍼터링 방법은 낮

은 온도에서 비교적 간단하게 박막을 증착할 수 있는 장점이 있기 때문에 폴리머가 포함되어있는 MCM 시스템과 같이 300 °C 이하의 저온 공정이 요구되는 응용분야에 특히 적합하다.<sup>2)</sup>

그런데 반응성 스퍼터링 방법을 이용한 막의 증착에 있어 가장 큰 어려움은 높은 증착속도로 stoichiometric 막을 얻을 수 있는 공정조건을 찾아내는 일이다. 몇몇 연구자들에 의해 반응성 스퍼터링의 증착 공정에 대한 연구 결과가 발표되었지만 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 얻을 수 있는 증착 조건에 대해서는 서로 다른 제안을 하였으며 지금까지도 확실한 결론이 나오지 못한 상태다. 이러한 제안 중에서도 눈에 띄는 것은 Schiller의 연구로 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스의 비를 변화

시키며 Tantalum oxide를 증착하여 증착된 막의 성질과 타겟 전압을 연관시켰는데, 이 때 플라즈마의 V-I 특성에서 음극전압이 최대가 되는 조건을 최적조건의 기준으로 삼을 수 있다고 제안하였다.<sup>5)</sup> 그러나 최근 K. Chen은 Schiller가 제시한 '최대 음극전압' 조건보다 산소가 조금 더 많은 조건에서 가장 특성이 좋은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 커패시터를 얻을 수 있었다고 보고하였다.<sup>2)</sup> 최적 공정조건을 찾는 데 있어 어려움을 더해 주는 다른 한가지는 증착된 박막의 성분분석에 있다. AES나 XPS와 같은 조성분석 방법은 표면분석 방법으로 막의 전체적인 조성이나 성분을 알기 위해서는 동시에 막을 에칭하면서 분석을 해야만 한다. 이런 경우 일단 에칭이 시작되면 스퍼터링 속도가 다름으로 인한 선택적 스퍼터링 (preferential sputtering) 현상 때문에 원래 막의 성분 상태와는 다른 상태가 되어 정량적인 분석은 어렵게 된다.<sup>6)</sup> 이에 비해 RBS 방법은 비파괴적이며 비교적 정확한 방법이지만 각 원소에 따라 정확성이 다르므로 그 결과 자체만으로 정확한 정량분석은 어렵다. 앞에서 언급한 두 사람의 연구에서도 정량분석의 어려움 때문에 증착된 박막이 정말 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 막인지에 대해서는 충분한 근거가 제시되지 못하였다.

이처럼 여러가지 기술적인 중요성에도 불구하고 확실한 결론을 맺지 못하고 있는 상황 때문에 반응성 스퍼터링 방법으로 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>막을 얻을 수 있는 증착조건에 관한 연구는 더욱 필요하다. 따라서 본 연구에서는 DC Magnetron 반응성 스퍼터링 방법을 이용하여 다른 증착 조건 변수들은 고정하고 산소분압을 달리한 여러 가지 조건에서 Tantalum oxide막을 증착하고 그 막의 특성을 평가하여, stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 막을 얻을 수 있는 최적 증착 조건에 대한 기준을 제시하고자 한다. 특히, 조성분석에 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>막이라는 것이 확인된 표준시편을 이용하여 여러 가지 조건에서 증착된 막과 비교하여 분석하였으며 이를 통해 stoichiometric 막이 얻어지는 증착조건을 검증할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 실험에 사용된 스퍼터링 장비의 개략도이다. 각각의 MFC를 통해 조절된 Ar과 O<sub>2</sub>가스가 혼합되어 chamber 안으로 들어온다. 음극 타겟은 순도 99.9%, 직경 3 inch, 두께 1/8 inch의 탄탈륨 금속 plate를 사용하였다. 스퍼터링 중에 발생하는 과열을 방지하기 위해 타겟과 기판 뒤에는 냉각수가 흐르도록 설계되었으며 증착 중 특별한 열 처리는 하지 않았다.

Tantalum oxide막의 증착을 위한 스퍼터링 조건을 표 1에 정리하였다. 증착 전 base pressure는  $2 \times 10^{-6}$  Torr 이하로 하였다. 반응가스로는 Ar과 O<sub>2</sub>를 이용하였는데 Ar의 유량은 60 sccm으로 고정하고 O<sub>2</sub>가스의 양을 0에서 90 sccm까지 달리하여 박막을 증착하였다. 이때의 working pressure는 O<sub>2</sub>가스의 양에 따라  $5 \times 10^{-3}$ 에서  $1 \times 10^{-2}$  Torr까지 변화하였다. 스퍼터링 power는 모두 200 W로 하였는데, 플라즈마가 점화된 후 전원장치 (power supply

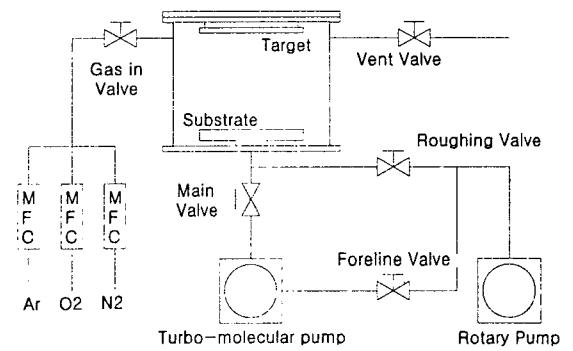


Fig. 1. Reactive sputtering system.

Table 1. The deposition conditions of Ta-oxide films

Deposition parameter	Condition
Base pressure	$< 2 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	5~10 m Torr
target	Ta (99.9%)
Target power	DC 200 W
Ar/O <sub>2</sub> ratio (sccm)	60 fixed/ 0,10,20,30, 40,50,60,70,90
Substrate-target distance	9 cm
Substrate bias	No

unit)의 전압 다이얼을 플라즈마의 전압이 더 이상 증가하지 않을 때까지 올린 후 전류를 조정하여 맞추었으며, 이때에 전원장치가 음극에 가해주는 전압을 관찰하여 플라즈마의 특성을 살펴보는데 이용하였다.

Tantalum oxide 박막의 특성을 살펴보기 위해서 실리콘 웨이퍼 위에 Tantalum oxide 박막을 증착하였다. 두께와 굴절률은 ellipsometer를 이용하여 측정하였고 측정된 두께를 통해 증착속도를 계산하였다. 결정성은 XRD를 통해 조사하였다. 성분분석은 RBS와 XPS를 이용하였는데, 비교분석을 위해 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 표준 시편을 사용하였다. 이 표준시편은 한국표준과학연구원에서 Ion-beam sputtering방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>막을 증착한 것으로 증착 중 in-situ XPS를 통해 정량분석이 된 것이다.

여러 가지 조건에서 증착된 박막의 전기적 특성을 알아보기 위해 MIM (Metal-Insulator-Metal) 구조의 커패시터를 실리콘 웨이퍼 위에 증착하였다. 하부전극은 알루미늄을 스퍼터링 방법으로 증착하였으며, 상부전극은 shadow 마스크를 이용, 반지름 2mm의 원형 알루미늄을 evaporation 방법으로 증착하였다. 이때 Al과 Tantalum oxide의 두께는 각각 5000 Å, 3000 Å으로 하였다. 이와 같은 커패시터의 구조를 가지고 C-V 측정과 I-V 측정을 통해 커패시턴스, 유전손실, 누설전류, 항복전기장세기과 같은 전기적 성질을 관찰하였다.

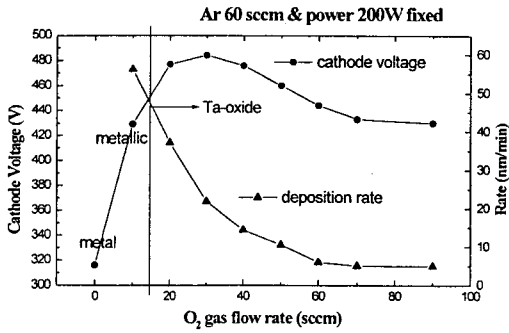


Fig. 2. Changes of deposition rate and cathode voltage with O<sub>2</sub> gas flow rate.

### 3. 결과 및 고찰

스퍼터링 power 200 W, Ar 가스 유량 60 sccm에서 산소 가스의 유량 변화에 따른 음극전압과 증착속도의 변화를 그림 2에 나타내었다. 음극전압은 산소 가스의 양이 30 sccm일 때 최대를 보였으며, 증착속도는 산소 가스의 유량이 커짐에 따라 점점 감소하여 일정한 값에 가까워지는 거동을 보였다.

산소를 이용한 탄탈륨 타겟의 반응성 스퍼터링에서 실제로 스퍼터링이 되는 물질은 금속 탄탈륨이 아니라 타겟의 표면에 생성되는 Tantalum oxide의 산화막으로 알려져 있으며<sup>7)</sup> 위의 실험결과는 이와 밀접한 관련이 있다. 음극전압의 경우 산소유량 30 sccm이하에서 산소의 유량이 증가함에 따라 음극전압이 증가하는 것은 타겟 표면에 형성된 산화막으로 인해 전류가 감소했기 때문이며, 산소유량 30 sccm이상에서 산소유량 증가에 따른 음극전압의 감소는 O<sub>2</sub>가스의 증가에 따라 O<sub>2</sub>가스 이온화가 증가하여 플라즈마 내의 이온 밀도가 늘어나 전류가 증가했기 때문으로 생각된다. 산소 유량이 증가함에 따라 증착속도가 감소하는 것은 타겟표면에 산화막의 형성으로 스퍼터링 yield가 감소하는 것과 증가된 가스가 스퍼터링된 입자들이 기판에 증착되는 것을 방해하기 때문으로 생각된다. 결과적으로 산소유량 10 sccm의 경우 금속성의 불투명한 박막이 생성되었으며, 그 이상의 조건에서는 모두 투명한 Tantalum oxide 박막

을 얻을 수 있었다. XRD분석결과 산소유량 20 sccm이상의 조건에서 증착된 박막은 모두 비정질이었다. 막의 굴절률은 2.05~2.15정도의 분포를 보였으며 산소분압에 따른 특별한 경향은 관찰할 수 없었다.

위의 여러 가지 조건에서 Tantalum oxide막을 증착하여 만든 MIM 구조의 커패시터를 가지고 전기적 특성을 측정할 결과를 표2에 정리하였다. 유전상수는 커패시턴스와 ellipsometer를 사용해 측정한 두께를 통해 계산된 것으로 대부분의 박막이 24~25로 bulk Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 유전상수인 25에 가까운 값을 보였다. 유전손실의 경우 많은 차이는 없었지만 'O<sub>2</sub>가스유량 50 sccm'의 조건에서 증착된 박막이 가장 작았다. 누설전류와 항복전기장세기는 각 조건에 따라 많은 차이를 보였는데 역시 'O<sub>2</sub>가스유량 50 sccm'의 조건에서 증착된 박막이 2 MV/cm이상의 항복강도를 보이며, 누설전류는 0.5 MV/cm의 전기장에서 1.68 × 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>로 가장 낮았다. 이상의 결과를 토대로 보면 커패시터의 유전체로서 가장 좋은 전기적 특성을 보인 조건은 200 W, Ar 가스 유량 60 sccm에서 'O<sub>2</sub>가스유량 50 sccm'의 조건이었다. 이는 플라즈마의 V-I특성에서 최대음극전압을 보였던 'O<sub>2</sub>가스 유량 30 sccm' 보다 산소가 더 많은 조건으로 K. Chen의 결과와 비슷한 것이다.<sup>2)</sup>

이와 같이 최대음극전압 조건인 'O<sub>2</sub>가스 유량 30 sccm'이 아니라 'O<sub>2</sub>가스 유량 50 sccm'에서 증착된 박막이 가장 좋은 커패시터의 특성을 보인 것은 다음의 성분분석을 통해 이해할 수 있었다. 그림3은 성분분석의 비교를 위해 이용한 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>표준시편의 RBS 실험결과로 실선은 실험치이며 점선은 simulation결과이다. RBS 분석결과 표준시편의 O/Ta의 원자비는 2.946으로 이상적인 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 값 2.5보다 컸으며 이는 박막에 산소가 더 많이 검출됐음을 의미할 수 있다. 그러나 오히려 이런 원자비 차이는 RBS 분석의 에러로 무거운 원소인 Ta에 비해 O의 정량분석이 정확하지 않기 때문으로 다른 많은 문헌에서도 비슷한 결과가 보고되었다.<sup>8~10)</sup> 그림4는 200 W의 <Ar 60/O<sub>2</sub> 20>, <Ar 60/O<sub>2</sub> 50>, <Ar 60/O<sub>2</sub> 90> 세가지 조건에서 증착된 박막의 RBS 분석결과를 정리한 것이다. 산소가스 유량이 많을수록 증착된 박막에 포함된 산소의 비는 증가하는

Table 2. Electrical properties of the Ta-oxide capacitors deposited at various conditions

Deposition condition	Dielectric loss (at 100 kHz)	Dielectric constant		Leakage current (A/cm <sup>2</sup> )		Breakdown percentage(%)	
		100 kHz	1 MHz	0.5 MV/cm	1.0 MV/cm	1 MV/cm	2 MV/cm
60/20	0.0124	25.52	25.27	7.294 E-6	6.636 E-5	12.5	50
60/30	0.0075	25.62	25.18	3.872 E-5	2.850 E-4	10	10
60/40	0.0050	24.81	24.31	2.410 E-7	4.425 E-6	0	0
60/50	0.0022	24.76	24.43	1.670 E-8	4.450 E-7	0	0
60/60	0.0022	24.73	24.57	1.981 E-7	1.216 E-6	30	40
60/70	0.0045	25.00	24.79	1.246 E-6	9.665 E-6	60	60
60/90	0.0077	23.90	23.69	5.028 E-7	2.094 E-5	10	30

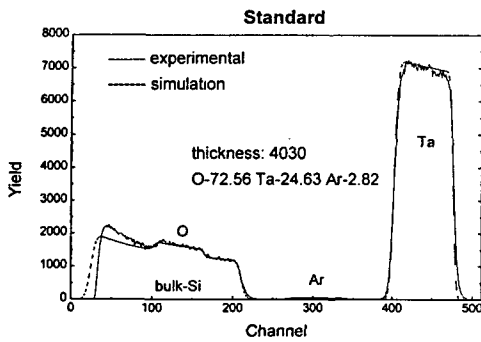


Fig. 3. RBS analysis of the stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> standard sample.

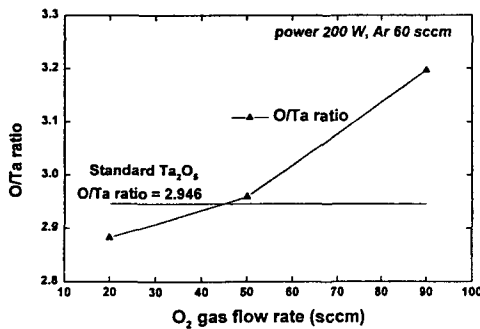
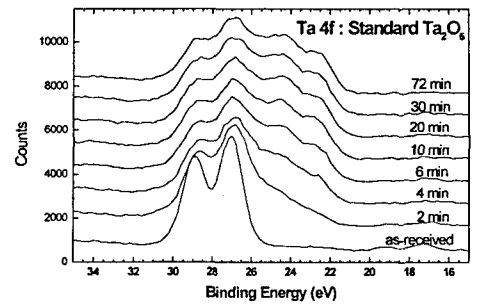


Fig. 4. O/Ta ratio calculated from RBS analysis results of the films deposited at three different conditions.

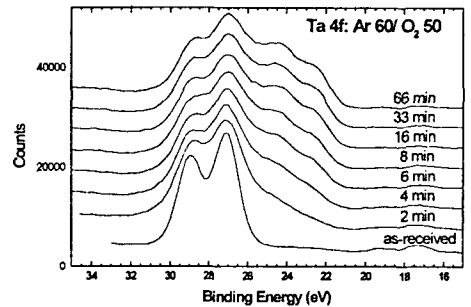
모습을 볼 수 있었다. 이는 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 얻을 수 있는 증착조건이 있음을 암시하는데, 산소가스 20 sccm의 조건에서 증착된 박막은 표준시편에 비해 산소가 적었으며 산소가스 90 sccm에서 증착된 박막은 표준시편보다 산소가 상당히 많았다. 그런데 산소가스 50 sccm의 조건에서 증착된 박막은 표준시편의 O/Ta 원자비에 상당히 근접해 있었다. 이를 통해 볼 때 200 W, Ar 가스 유량 60 sccm에서는 산소유량을 50 sccm으로 하였을 때 stoichiometry에 가장 가까운 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 얻을 수 있으며 앞에서 설명한 바와 같이 이 조건에서 증착된 박막의 커패시터로서의 성질이 가장 좋은 결과를 얻었던 것도 이 때문이라 할 수 있다.

따라서 최대음극전압이 되는 조건에서 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 얻을 수 있다는 Schiller의 제안은 정확하지 않으며 이 실험결과와 K. Chen의 결과로 미루어 볼 때 최대 음극전압인 조건보다 산소가 더 많이 들어갔을 때 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>막을 얻을 수 있는 것으로 생각된다. 최적 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>박막을 얻을 수 있는 산소의 양은 여러가지 스퍼터링 조건, 즉 Ar가스의 양, 스퍼터링 power 등에 따라 달라질 것으로 생각되며 이에 대한 연구는 현재 진행중이다.

증착된 박막의 화학적 결합상태를 확인하기 위한 XPS 분석 결과를 그림5에 나타내었다. 그림5의 (a)는 표준시편의 depth-profile 분석결과이며 (b)는 200 W, <Ar 60/O<sub>2</sub> 50>의 조건에서 증착된 박막의 분석결과로 Ta 4f peak의 스퍼터링되지 않은 상태와 스퍼터링 시간이 늘어남



(a)



(b)

Fig. 5. High resolution XPS spectrum during depth profiling for Ta of (a) standard Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film deposited at the <Ar 60/O<sub>2</sub> 50> condition

에 따른 상태 변화를 보여주고 있다. 분석 중 발생하는 하전효과는 O 1s의 결합에너지를 통해 보정해주었다. 두 시편 모두 스퍼터링을 하지 않은 상태에서는 29.9 eV와 27.0 eV의 위치에 각각 peak가 보였는데 이는 Ta 4f<sub>5/2</sub>와 4f<sub>7/2</sub>에 해당하는 것으로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 해당하는 것이다.<sup>2,11,12)</sup> 에칭 시간이 늘어남에 따라 새로운 peak가 나타나고 peak가 퍼지는 현상이 나타났는데 이는 많이 보고된 것으로<sup>2,13,14)</sup> 선택적 스퍼터링에 의해 Ta보다 O가 더 잘 스퍼터링되어 환원이 된 낮은 산화상태의 Ta이 생성되기 때문으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 두 시편의 분석 결과를 비교해보면 peak의 위치와 모양이 대략적으로 일치하는 것을 볼 수 있다. 따라서 이 XPS 결과는 증착된 박막이 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>임을 뒷받침해주고 있다.

이상의 RBS결과와 XPS분석을 종합해 볼 때, 200 W <Ar 60/O<sub>2</sub> 50>의 조건에서 증착된 박막은 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

스퍼터링 power 200 W, Ar 가스 유량 60 sccm에서 산소가스의 유량을 변화시키며 Tantalum oxide 박막을 증착한 결과 산소가스유량이 50 sccm일 때 증착된 박막이 가장 우수한 커패시터의 성질을 보였다. 이는 RBS와 XPS를 이용하여 표준시편의 조성과 비교분석한 결과 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 가장 가까웠기 때문임이 확인되었다. 최대 음극전압이 나타났던 조건은 산소가스 유량이 30 sccm일 때였는

데 실제 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 얻어진 산소가스유량 조건과는 차이가 있었다. 따라서 최대 음극전압 조건보다 산소가 더 많이 들어가야만 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 얻을 수 있는 것으로 생각된다. 이는 이제껏 알려진 최대음극전압 조건에서 stoichiometric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>막을 얻을 수 있다는 제안과는 다른 결과이다.

#### 감사의 글

본 연구에 standard Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample을 제공하여 주신 한국표준과학연구원(KRISS)의 김경중 박사님께 감사드리며, 아울러 본 연구는 과학기술정책연구원(STEPI)의 국제공동과제 연구비로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

1. David Nelms, Richard Ulrich, Leonard Schaper, and Sadie Reeder, *Proc.of 48<sup>th</sup> ECTC*, May, 247 (1998)
2. K. Chen, M. Nielsen, G.R. Yang, E.J. Rymaszewski, and T.M. Lu, *J.Electronic Materials*, 26, 397 (1997)
3. G.S. Oehrlein, *J. Appl. Phys.*, 59, 1587 (1986)
4. Fu-Chien Chiu, Jenn-Jyh Wang, Joseph Ya-min Lee, and Shich Chuan Wu, *J. Appl. Phys.*, 81, 6911 (1997)
5. S. Schiller, U. Heisig, K. Steninfelder, and J. Strumpfel, *Thin Solid Films*, 63, 369 (1979)
6. Dae Won Moon and Kyung Joong Kim, *Appl.Phys. Lett.*, 62, 3094 (1993)
7. T.M. Reith and P.J. Ficalora, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1, 1362 (1983)
8. J.L. Autran, P. Paillet, J.L. Leray, and R.A.B. Devine, *Sensors and Actuators A*, 51, 5 (1995)
9. Yoshiki Chubachi and Kazushi Aoyama, *Jpn.J.Appl. Phys.*, 30, 1442 (1991)
10. S. Roberts, J. Ryan, and L. Nesbit, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1405 (1986)
11. Sung Wook Park and Ho Bin Im, *Thin Solid Films*, 207, 258 (1992)
12. J.E. Moulder, et.al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*
13. Yoji Imai, Akio Watanabe, Masakazu Mukaida, Kazuo Osato, Tatsuo Tsunoda, Tetsuya Kameyama, and Kenzo Fukuda, *Thin Solid Films*, 261, 76 (1995)
14. X.M. Wu, P.K. Wu, T.-M. Lu, and E.J. Rymaszewski, *Appl.Phys.Lett.*, 62, 3264 (1993)