

중성리간드(L)가 (hfac)Cu(I)L 전구체의 특성 및 구리 MOCVD 공정에 미치는 영향

최경근 · 김경원* · 이시우

포항공과대학 화학공학과 정보전자재료화학연구소
*현대전자산업주식회사

Effect of Neutral Ligand (L) on the Precursor Characteristics of (hfac)Cu(I)L and on Cu MOCVD Process

K. K. Choi, K. W. Kim* and S. W. Rhee

Laboratory for Advanced Materials Processing (LAMP), Department of Chemical Engineering,
Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang, 790-784, Korea
*Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.

(2000년 9월 30일 받음, 2001년 1월 11일 최종수정본 받음)

초 록 (hfac)Cu(I)L 구리 1가 전구체의 경우 L의 종류에 따라 여러 화합물이 존재하며 L이 전구체의 특성 및 증착에 미치는 영향을 규명하였다. 이때 중성리간드는 ATMS (allyltrimethylsilane), VTMS (vinyltri-methylsilane), VCH (vinylcyclohexane), MP (4-methyl-1-pentene), ACP (allylcyclopentane), DMB (3,3-dimethyl-1-butene) 등의 alkene류이었다. hfacCu(I)L 전구체는 TG-DSC 분석에서 관찰된 Cu(I)-L 분해 온도가 낮으면 100°C 이하의 저온 증착이 가능하였고 저온에서 낮은 박막 비저항 값을 얻을 수 있었다. 또한 이 분해온도가 높은 전구체 일수록 열적으로 안정함을 일정 시간 가열평가를 통해 알 수 있었다. 약 125~175°C 증착온도에서는 중성리간드의 종류에 무관하게 증착된 구리 박막의 비저항값이 거의 비슷하였고 약 225°C 이상의 증착온도에서는 박막의 비저항이 중성리간드의 분자량의 크기에 비례하여 증가하였다. 전구체의 증기압은 중성리간드의 끓는점과 가장 밀접한 관계가 있으며 중성리간드의 끓는점이 낮으면 낮을수록 증기압은 높았다.

Abstract The effect of neutral ligand (L) on the precursor characteristics of (hfac)Cu(I)-L and on Cu MOCVD process was studied. The neutral ligands of (hac)Cu(I)-L, such as ATMS(allyltrimethylsilane), VTMS(vinyltrimethylsilane), VCH(vinylcyclohexane), MP(4-methyl-1-pentene), ACP(allylcyclopentane), and DMB(3,3-dimethyl-1-butene) were investigated. When the dissociation temperature of Cu(I)-L bond is low, low temperature deposition below 100°C is possible and the resistivity of the film is low. But thermal stability of the precursor is low in this case. The resistivity is almost the same regardless of L at the deposition temperature range of 125~175°C. The resistivity is increased as the molecular weight of L becomes higher above 225°C. The vapor pressure of the precursor was closely related to the boiling point of L, the lower the boiling point of L, the higher the vapor pressure.

Key words : copper, MOCVD, precursor, metalization, vapor pressure

1. 서 론

반도체 소자가 고집적화 됨에 따라 동작 주파수는 계속적으로 증가하고 반도체 소자의 신호전송지연시간은 소자의 미세화에 따라 0.18 μ m급 이하 소자에서는 주로 배선지연에 의해 지배된다.¹⁾ 이에 따라 Al 합금보다는 낮은 저항과 원자 이동(migration) 내성이 큰 배선재료가 요구된다. 일반적으로 Cu 박막은 low-k 절연막과 함께 향후 BEOL (Back End of Line) 공정에 damascene 기술로 채택되어 사용될 것으로 예측되고 있다.²⁾ Cu 박막 증착 기술로는 현재 physical vapor deposition (PVD), electroplating, chemical vapor deposition (CVD) 등이 있지만, 이중 Cu CVD 증착 기술은 미세 구조를 채우는 plug 특성이 우수해 향후 plug와 wire를 동시에 하는 dual damascene

기술에서 가장 적용 가능한 기술이다. 이때 일반적으로 MO (metal organic) CVD를 위한 Cu 전구체는 우수한 증발 특성을 가져야 하며, 열적으로 안정하고 저온에서 고순도의 금속을 얻을 수 있어야 한다.³⁾ 특히 증착 반응이 일어나는 분해 온도가 공급에 사용되는 증발 온도 보다 충분히 높아 전구체 공급과 조절이 용이해야 한다.

현재 가장 많이 연구되고 있는 구리 1가 전구체는 일반적으로 XCu(I)L 구조를 가지고 있으며 X 자리에 음이온 리간드로 증기압이 높고 안정한 β -diketonate 그룹을 선택하여 사용하고 있다. 이 가운데 hexafluoroacetylacetonate (hfac)는 전기음성도가 큰 CF₃가 치환되어 올리고머의 형성을 막아주고 금속과 산소의 결합이 약화되므로 증기압을 높일 수 있어 많이 연구되고 있다. 중성리간드 L은 낮은 산화 상태의 구리 이온을 안정화시키는 역할을 한다. XCu

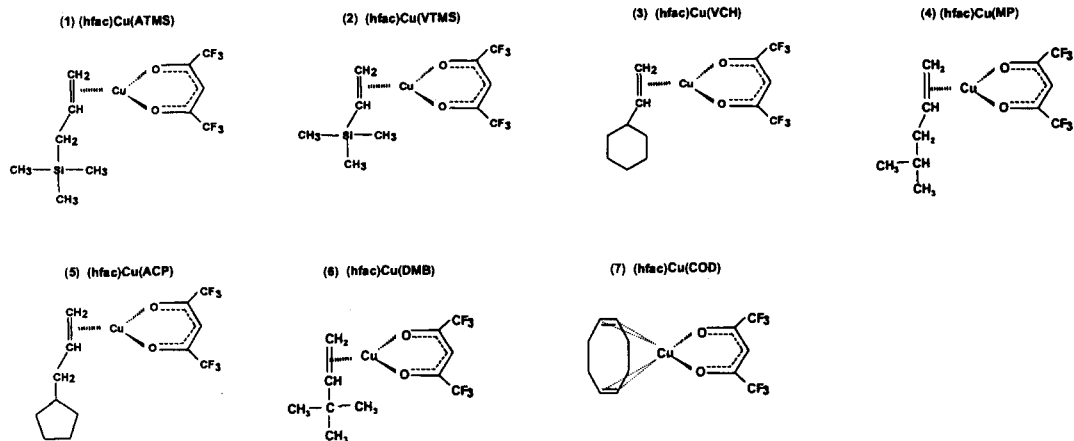
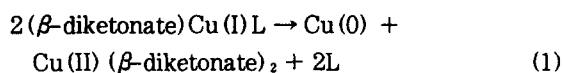


Fig. 1. The molecular structure of copper presursor.

(I)L의 전구체는 중성리간드를 바꿔 전구체의 물리적인 상태(고상 또는 액상)를 결정지을 수 있고, 증기압과 열적 안정성 같은 물리적, 화학적인 특성 또한 바꿀 수 있는 것으로 알려졌다.^{4~6)} 특히 동일한 β -diketonate (일 예: hfac)를 사용하더라도 Lewis base의 종류에 따라서 Cu(I)-L 결합의 세기와 분자 전체의 특성이 바뀌어 증기압, 증착온도, 열적 안정성 등 물리적, 화학적인 특성이 매우 다르다고 알려져 있다.^{3,6)} 따라서 현재까지 (hfac)Cu(I)L 화합물에서 L의 종류를 변화시키며 많은 연구자들이 실험을 하였다. 그러나 중성리간드인 L에 따라 발생하는 전구체 자체의 특성 변화와 L이 구리 증착 공정에 미치는 영향에 대한 연구는 현재 미비하다. 일반적으로 구리(I) 전구체는 아래 1식과 같은 열 불균등화반응(thermal disproportionation)에 의해 증착되기 때문에 순수한 구리 박막을 얻을 수 있는 장점이 있어 많은 연구가 지속되고 있다.



본 실험에서는 중성리간드 변화에 따른 전구체 자체의 특성 변화와 증착 특성 변화의 차이점을 규명하고자 한다. Cu(I)-L 결합이 끊어지는 온도가 박막 증착에 미치는 영향과 L의 분자량이 전구체 및 박막 증착에 미치는 영향을 살펴보고 L변화에 따른 구리 박막의 특성과 공정 window 변화가 나타난 이유와 원인을 규명하고자 하였다. 지금까지 개발된 여러 1가 구리 전구체 중 ATMS(allyltrimethylsilane)⁷⁾, VTMS(vinyltrimethylsilane), VCH(vinylcyclohexane)⁸⁾, MP(4-methyl-1-pentene)⁹⁾, ACP(allylcyclopentane)¹⁰⁾, DMB(3,3-dimethyl-1-butene)^{6,9)} 등의 alkene류와 COD(cyclooctadiene)에 대해 중점적으로 연구하였다. 그림 1은 이들 전구체의 분자구조식을 보여 준다.

2. 실험 방법

1가 구리 전구체에 대한 분자의 전체적인 구조와 순도는 핵자기 공명(NMR(nuclear magnetic resonance)),

Bruker Aspect 300) 분광법으로 측정하였고 전구체의 열적 거동을 측정하기 위해 DSC(differential scanning calorimetry)-TGA(thermogravimetric analysis)(STA 1500, Rheometric사)를 이용하였다. 이때 DSC-TG 분석은 질소 분위기(40mL/min)에서 15°C/min으로 온도를 올리면서 측정하였다. 중성리간드가 구리 증착에 미치는 효과는 여러 Cu(I) 전구체를 동일 증착조건에서 PVD TiN 막 위에 증착하여 증착 온도에 따른 박막의 증착 속도와 비저항을 측정하였다. 이때 구리 박막의 증착 조건은 증착 압력이 0.3 Torr, 아르곤 수송기체의 유량이 50sccm, bubbler 온도는 45°C로, 도입 라인(도입부)의 온도는 55°C로 고정시켰다.

증착된 박막의 두께는 SEM(scanning electron microscopy) 관찰과 무게 변화로 측정하였고, 면저항은 4 point probe(Chang-Min, SR1000)로, 박막의 거칠기는 AFM(atomic force microscope)으로 측정하였다. 박막의 순도는 AES(Auger electron spectroscopy)와 SIMS(secondary ion mass spectroscopy)로 측정하였다. 박막의 성분 및 박막 구성 원소의 결합 상태는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전구체 특성 평가

TG-DSC 분석을 통해 전구체의 열적 안정성을 평가할 수 있었고 중성리간드와 구리 원자 사이의 결합력을 확인할 수 있었다. 표 1에는 실험 결과를 정리하였으며 일부 결과는 이미 보고된 바 있다.^{5,6)} 표 1에서 얻은 Cu(I) 전구체의 분해온도는 DSC곡선에서 첫 번째 흡열 피크로부터 얻어졌으며 이 피크는 중성리간드의 분리를 나타낸다. 이 온도는 중성 리간드의 열적 안정성과 관계가 있음을 일정 시간 가열 평가를 통해 확인할 수 있었다. 이 온도가 높으면 높을수록 열적 안정성이 높은 것으로 판단되었다. 그리고 앞에서 언급하였듯이 1가 전구체에 의한 구리 박막은 열 불균등화반응(thermal disproportionation)(식 1)에 의해 구리 박막이 얻어지며 이때 Cu(hfac)₂가 생성된다. 그러므로 Cu(hfac)₂ 전구체 자체에 대한 열분석 역시 중요하다. 그

Table 1. Temperature of Cu(I)-L bond dissociation, molecular weight and boiling temperature of a neutral ligand for different copper precursors.

Neutral ligand	Cu(I)-L bond breaking temp.(°C)	Molecular weight (g/mol)	Boiling point(°C)
ATMS	53	114	84
VTMS	63	100	55
VCH	72	110	128
MP	80	84	53
ACP	82	110	125
DMB	88	84	41
COD	108	108	150
VTMOS	-	148	123

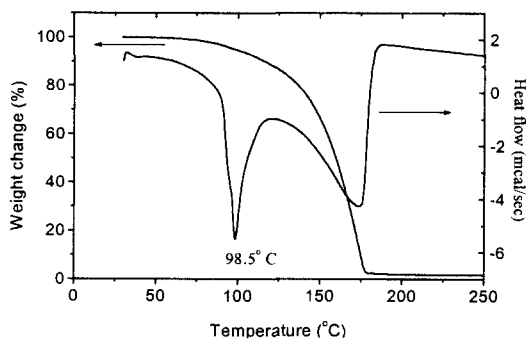


Fig. 2. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of Cu(hfac)₂.

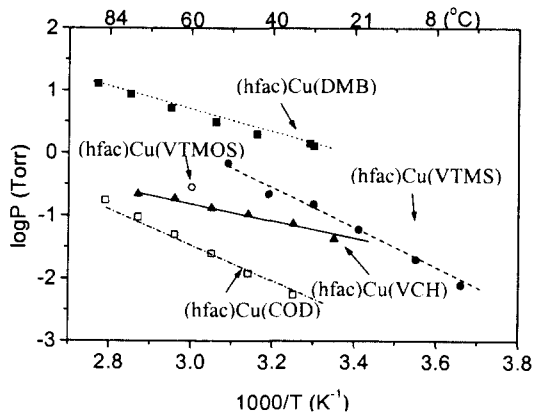


Fig. 3. The vapor pressure of copper precursor, (hfac)Cu(DMB), (hfac)Cu(VTMS), (hfac)Cu(VCH), (hfac)Cu(VTMS) and (hfac)Cu(COD).

림 2는 Cu(hfac)₂의 TG-DSC 분석 결과를 보여 주고 있다. 그림 2에서 Cu(hfac)₂ 전구체는 약 93°C에서 증발하기 시작해 93~134°C 범위에서 흡열 피크를 보였고 약 180°C에서 거의 대부분 증발하였다. 98°C 부근에서의 첫 번째 흡열 피크는 고상(solid)의 전구체가 녹는 것으로 사료된다. 이 온도는 보고된 Cu(hfac)₂의 녹는점인 98~99°C와 일치하였다.¹¹⁾ TG-DSC 분석결과 Cu(hfac)₂ 전구체는 Cu-hfac 결합의 분해가 없이 거의 모두 증발됨을 확인하였다. 이때 증발 에너지는 15.9kcal/mol로 이 값은 D. Temple 등¹²⁾의 log P와 1/T의 관계로부터 얻은 증발 엔

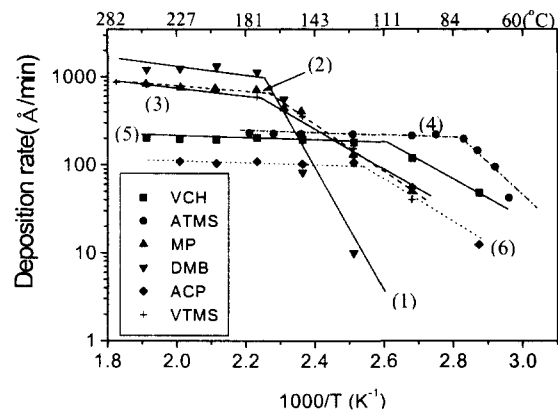


Fig. 4. Deposition rate of the copper film as a function of the deposition temperature with different precursors : (1) (hfac)Cu(DMB), (2) (hfac)Cu(MP), (3) (hfac)Cu(VTMS), (4) (hfac)Cu(ATMS), (5) (hfac)Cu(VCH), (6) (hfac)Cu(ACP).

탈피(enthalpy) 값인 15.0kcal/mol과 거의 비슷하였다. 이처럼 1가 전구체와 Cu(hfac)₂의 열분석을 통해 1가 전구체는 먼저 중성리간드인 L이 분해된 후 Cu(hfac)₂, L, 그리고 이들 혼합물이 증발된 후 고체 구리만 남는 것으로 사료된다.

그림 3은 온도에 따른 구리 전구체의 증기압을 보여주고 있다. 그림 3에서 (hfac)Cu(I)(DMB)⁶⁾와 (hfac)Cu(I)(VCH)는 직접 측정된 결과이고 (hfac)Cu(I)(VTMS), (hfac)Cu(I)(COD), (hfac)Cu(I)(VTMOS=vinyltrimethoxysilane)는 참고문헌^{3,13)} 결과이다.

3.2 중성리간드(L)가 전구체 및 박막 증착에 미치는 효과

본 실험에서는 종래에 발표된 실험 결과⁵⁾와 본 실험을 통해 얻은 결과를 종합 정리하여 Cu(I)-L의 분해온도가 박막의 증착속도와 비저항에 미치는 영향을 조사하였다. 이때 (hfac)Cu(I)(ATMS)⁷⁾, (hfac)Cu(I)(VCH)⁸⁾, (hfac)Cu(I)(MP)⁹⁾, (hfac)Cu(I)(ACP)¹⁰⁾는 종래 발표 결과를 참조하였고 (hfac)Cu(I)(VTMS)와 (hfac)Cu(I)(DMB)는 직접 실험하였다. 그림 4에는 여러 전구체를 이용하여 증착한 구리 박막의 증착 속도를 나타내었다. 그림 4와 표 1에서 중성리간드가 끊어지는 온도가 낮은 전구체일수록 저온에서 증착이 가능함을 알 수 있었으며, 중성리간드의

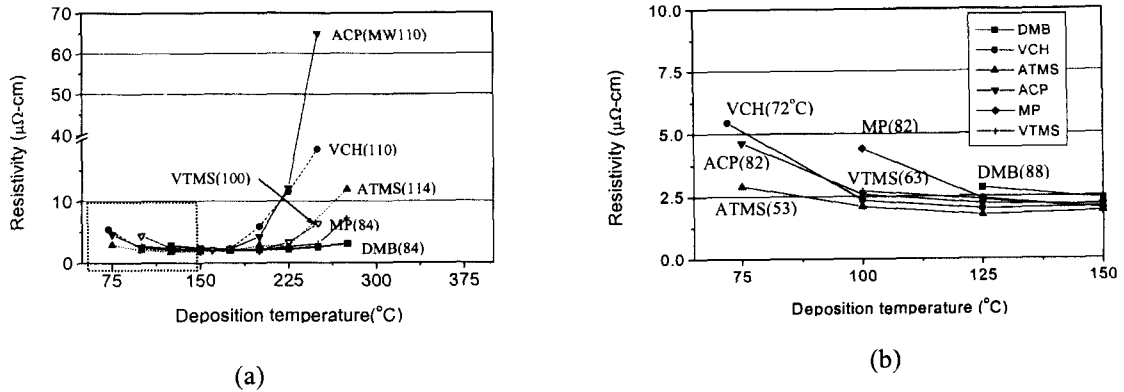


Fig. 5. Resistivity of the copper film as a function of the deposition temperature with different precursors (a) all temperatures range, and (b) lower temperature range.

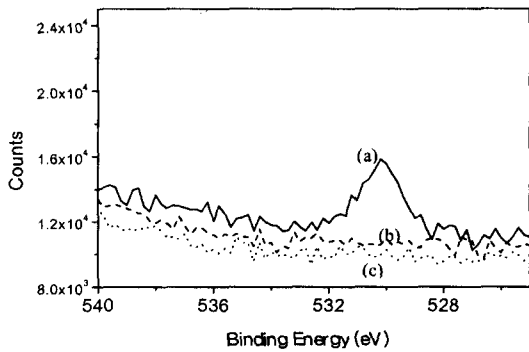


Fig. 6. O1s spectra of hfac in copper film at the deposition temperature of (a) 100°C, (b) 150°C, and (c) 275°C.

분해온도가 가장 낮은 (hfac)Cu(I) (ATMS) 전구체의 경우 가장 낮은 온도에서 증착이 가능하였다. 그림 5는 여러 전구체를 이용해 증착한 구리 박막의 비저항 값을 정리하였다. 이때 박막의 두께는 약 5000 Å 이었으며 100°C 이하 온도에서는 박막의 증착속도가 매우 낮고 실험의 재현성이 떨어져 정확히 두께를 맞출 수 없었다. 그림 5(b)는 그림 5(a)의 상자 부분을 다시 확대하였다. 그림 5(a)에서 괄호안의 값은 중성리간드의 분자량이고, 그림 5(b)에서 괄호안의 값은 TG-DSC 분석에서 얻은 중성리간드가 분리되는 온도를 나타내었다. 그림 5(a)에서 약 125~175°C의 증착온도 범위에서는 중성리간드의 종류에 무관하게 비저항값이 비슷함을 알 수 있으며 증착온도 약 225°C 이상에서는 중성리간드의 분자량의 크기가 클수록 박막의 비저항이 증가함을 알 수 있다. 증착온도 100°C 이하 온도에서는 그림 5(b)에서 알 수 있듯이 중성리간드의 끊어지는 온도가 낮은 전구체일수록 비저항 값이 낮아졌다.

그림 6은 각각의 증착온도에서 증착된 구리 박막을 XPS로 분석한 결과이다. 그림 6(a)는 증착온도가 100°C 일 때, 그림 6(b)는 150°C 일 때, 그림 6(c)는 275°C 일 때의 표면에서 약 1000 Å 정도 식각 한 후 XPS를 분석한 결과로 O1s XPS 피크를 보여주고 있다. 증착온도가 100°C 일 때 530.6eV 부근 (FWHM=2.15eV)에서 sharp한 O1s 피크가 관찰되었는데 참고문헌¹⁴⁾에 의하면 이 피크는 hfac

의 O-C 결합 때문에 나타나는 피크로 알려졌다. 이 분석 결과로부터 증착온도가 낮을 경우 박막 내에 hfac이 함유됨을 확인할 수 있었다. 그러나 중성리간드의 함유 여부는 XPS로 정확히 관찰할 수 없었다.

그림 7은 각각의 증착 온도에서 박막 깊이에 따른 SIMS 분석 결과이다. 증착 온도 100°C에서 증착된 박막 내의 C, O, F 불순물이 150°C에서 증착된 박막에서 보다 많음을 알 수 있었다. XPS와 SIMS 분석 결과를 종합해 볼 때 100°C 이하의 저온 증착 조건에서는 C, O, F 모두의 농도가 높아진 것으로 보아 박막 내에 hfac이 다량 함유된 것으로 사료된다. 이때 hfac은 아마도 Cu(I)-hfac, hfacCu(I) L, Cu(II) (hfac)₂의 화합물로 존재 할 것으로 예상된다.

이상의 실험 결과로부터 중성리간드의 분리온도가 낮은 전구체의 경우 약 100°C 이하의 저온에서 생성된 박막의 비저항값이 낮음을 알 수 있다. 중성리간드의 분해온도가 높은 (hfac)Cu(I) (DMB) 전구체의 경우 구리 박막의 증착속도가 매우 낮고 비저항 값이 5(μΩ-cm) 이상으로 상당히 높았다. 이는 100°C 이하의 저온에서는 열 비균등화 반응이 거의 일어나지 않고 박막 내에 hfac이나 중성리간드가 다량 함유되기 때문으로 사료된다. TG-DSC에서 관찰된 Cu(I)-L 분해 온도는 전구체의 열적 안정성에 영향을 미치는 인자임을 알 수 있으며 증착 특성을 결정하는 주요 변수임을 알 수 있다. Cu(I)-L의 분해 온도가 낮으면 저온 증착이 가능하며 100°C 이하의 저온에서 낮은 비저항 값을 얻을 수 있었다. 그러나 이러한 전구체는 상대적으로 보관 안정성이 떨어지며 기상에서 쉽게 분해될 가능성 높다.

앞의 그림 5(a)에서 알 수 있듯이 약 225°C 이상의 증착 온도에서는 중성리간드의 분자량의 크기에 따라 박막의 비저항이 비례하여 증가한다. 이는 hfac의 분해보다는 고온에서 L의 분해로 인한 불순물 영향인 것으로 사료된다. 그림 8은 (hfac)Cu(I) (VCH) 전구체를 사용해 증착된 구리 박막의 깊이에 따른 SIMS 분석한 결과이다. 증착 온도가 증가함에 따라 박막 내에 C, O 농도가 상당히 증가함을 알 수 있다. 이 SIMS 분석 결과와 앞의 Cu(hfac)₂의 TG-DSC 분석 결과는 증착온도가 증가함에 따라 hfac의 분해보다는 L의 분해로 인해 박막 내에 C, O 등의 불순물이 함

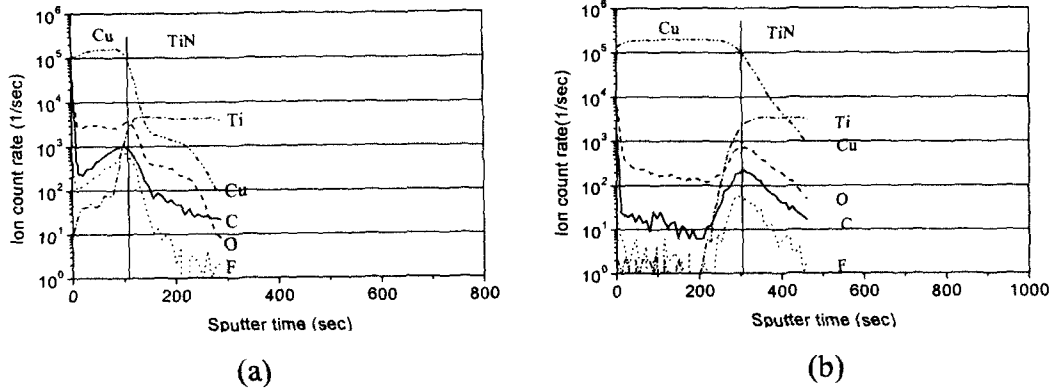


Fig. 7. SIMS depth profiles of copper films with (hfac)Cu(DMB) at the deposition temperature of (a) 100°C, and (b) 150°C.

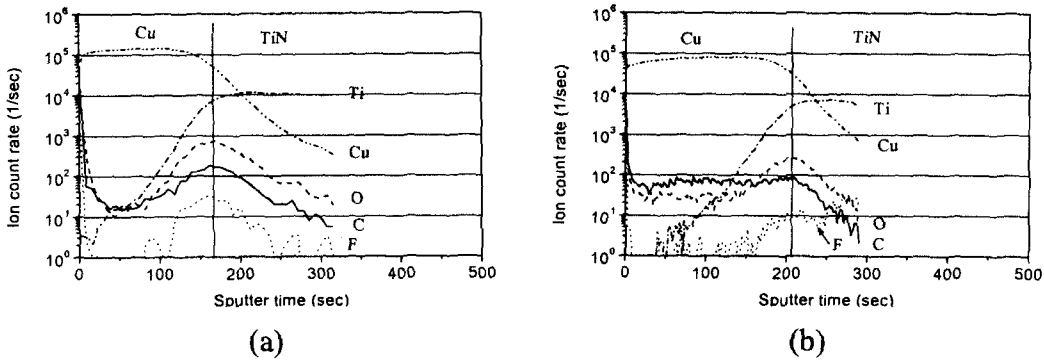


Fig. 8. SIMS depth profiles of copper films with (hfac)Cu(VCH) at the deposition temperature of (a) 175°C, and (b) 225°C.

유되어 비저항이 증가함을 입증한다.

그림 3은 온도에 따른 구리 전구체의 증기압을 보여주고 있다. 그림 3과 표 1에서 중성리간드의 끓는점은 증기압에 영향을 줌을 알 수 있다. 중성리간드의 끓는점이 가장 낮은 (hfac)Cu(I) (DMB)의 경우 가장 높은 증기압을 가짐을 알 수 있고 끓는점이 높은 (hfac)Cu(I) (VCH)의 경우 증기압이 현저히 낮음을 알 수 있다. 발표 자료¹⁵⁾에 의하면 전구체가 높은 휘발도를 갖기 위해서는 중성리간드가 작은 원자로 구성되어야 한다고 보고된 바 있다. 일반적으로 동일 유기물에서 분자 표면적 (molecular surface area)이 크면 클수록 분자간의 인력이 커진다. 그러므로 끓는점은 사슬(chain)이 길어질수록 올라가고 사슬이 가지(branch)가 있고 모양이 구형이 될수록 내려가는 것으로 알려졌다.¹⁶⁾ 본 실험 결과에 의하면 1가 전구체의 경우 보다 높은 휘발 특성을 갖기 위해서는 중성리간드가 끓는점이 낮고 분자량이 작아야 함을 알 수 있었다. 또한 이때 증기압은 전구체 유입량과 비례 관계¹⁷⁾가 있기 때문에 증기압이 높으면 증착속도가 높음을 그림 4에서 알 수 있다. 증기압이 가장 높은 (hfac)Cu(I) (DMB)의 경우 가장 높은 증착속도를 갖음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험을 통해 TG-DSC에서 관찰된 1가 구리 전구체의 Cu(I)-L 분해 온도는 전구체의 열적 안정성에 미치는 요소이며 process window를 결정하는 중요 변수임을 알

수 있었다. Cu(I)-L 분해 온도가 낮을수록 저온에서 증착이 가능하며 비저항 값이 낮았으며 이 분해온도가 높은 전구체 일수록 열적으로 안정하였다. L 변화에 따른 박막의 비저항을 관찰한 결과 약 125~175°C 증착온도에서는 중성리간드의 종류에 무관하게 비저항값이 거의 비슷하였고 증착온도 약 225°C 이상에서는 중성리간드의 분자량의 크기에 따라 박막의 비저항이 비례하여 증가하였다. 이는 hfac의 분해보다는 중성리간드의 분해로 인해 박막 내에 C, O 등의 불순물이 함유되어 저항이 증가한 것으로 사료된다. 100°C 이하의 증착온도에서는 중성리간드의 끓어지는 온도가 낮은 전구체 일수록 비저항 값이 낮았으며 이는 열 비균등화 반응이 거의 일어나지 않고 박막 내에 hfac이 다량 함유되기 때문으로 사료된다. 전구체의 증기압은 중성리간드의 끓는점과 가장 관계가 밀접했으며 중성리간드의 끓는점이 낮으면 낮을수록 증기압은 높았다.

참 고 문 헌

1. Bohr, Mark T., "Proceedings of the 1995 IEEE International Electron Devices Meeting", 1995, p. 241.
2. D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, A. Simon, J. Dukovice, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S. Luce and J. Slattery, "Proceedings of the 1997 IEEE International Electron Devices Meeting", 1997, E31-

- 3.
3. T. Kodas, "The Chemistry of Metal CVD", VCH Verlagsgesellschaft mbH (1994).
4. L.H. Dubois and B.R. Zegarski, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3295 (1992).
5. 이시우, 강상우, 한상호, *한국재료학회지*, 제9권, 제11호, 1148 (1999).
6. S.W. Rhee, S.W. Kang and S.H. Han, *Electrochem. and Solid-State Lett.* **3** (3), 135 (2000).
7. M.Y. Park, J.H. Son and S.W. Rhee, *Electrochem. and Solid-State Lett.* **1** (1), 32 (1998).
8. S.W. Kang, M.Y. Park and S.W. Rhee, *Electrochem. and Solid-State Lett.* **2** (1), 22 (1999).
9. S.W. Kang, S.H. Han, S.W. Rhee, *Thin Solid Films*, **350**, 10 (1999).
10. 강 상 우, "(hexafluoroacetylacetonate)Cu(I) (vinylcyclohexane)과 (hexafluoroacetylacetonate)Cu(I) (allylcyclopentane)을 이용한 구리 박막의 유기 금속 화학 증착과 산화공정을 이용한 구리 박막의 전식식각", 석사학위논문, 포항공대 (1999).
11. J. Pinkas, J.C. Huffman, D.V. Baxter, M.H. Chisholm, and K.G. Caulton, *Chem. Mater.*, **7**, 1589 (1995).
12. D. Temple and A. Reisman, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **136**, 3525 (1989).
13. C.H. Jun, Y.T. Kim, J.T. Baek, H.J. Yoo, and D.R. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (6), 3214 (1996).
14. D. Popovici, G. Czeremuzkin, M. Meunier, and E. Sacher, *Applied Surface Science*, **126**, 198 (1998).
15. R.E. Sievers and J.E. Sadlowski, *Science*, **201** (4352), 217 (1978).
16. H. Hart, "Organic Chemistry", Boston, Houghton Mufflin Company (1983).
17. E.S. Choi, S.K. Par, and H.H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 624 (1996).