

Cu와 Si간의 확산방지막으로서의 Ti-Si-N에 관한 연구

오준환·이종무

인하대학교 금속공학과

Thermal Stability of Ti-Si-N as a Diffusion Barrier

Junhwan O and Chongmu Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Inha University, Inchon 402-751

(2000년 6월 27일 받음, 2001년 2월 10일 최종수정본 받음)

초록 본 실험에서는 반응성 스퍼터링법으로 N₂/Ar 유속비를 달리하여 약 200Å과 650Å 두께의 비정질 Ti-Si-N막을 증착한 후 Cu (750Å)와 Si 사이의 barrier 특성을 면밀한 측정, XRD, SEM, RBS 그리고 Ti-Si-N막에서 질소 함량의 영향에 초점을 둔 AES depth profiling 등의 분석방법을 통해 조사되었다.

질소 함량이 증가함에 따라 처음에는 불량온도가 46%까지 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 650Å의 Ti-Si-N barrier막을 800°C에서 열처리 후에는 Cu₃Si 피크만 관찰될 뿐 Cu피크는 거의 완전히 사라졌으므로 Barrier 불량기구는 Cu₃Si상을 형성하기 위해 Si 기판내로의 Cu의 확산에 의해 일어난 것으로 보인다. 본 실험에서 Ti-Si-N의 최적 조성은 Ti₂₉Si₂₅N₄₆이었다. 200Å과 650Å 두께의 Ti₂₉Si₂₅N₄₆ barrier 층의 불량온도는 각각 650°C와 700°C이었다.

Abstract Amorphous Ti-Si-N films of approximately 200Å and 650Å thickness were reactively sputtered on Si wafers using a dc magnetron sputtering system at various N₂/Ar flow ratios. Their barrier properties between Cu (750Å) and Si were investigated by using sheet resistance measurements, XRD, SEM, RBS, and AES depth profiling focused on the effect of the nitrogen content in Ti-Si-N thin film on the Ti-Si-N barrier properties. As the nitrogen content increases, first the failure temperature tends to increase up to 46 % and then decrease. Barrier failure seems to occur by the diffusion of Cu into the Si substrate to form Cu₃Si, since no other X-ray diffraction intensity peak (for example, that for titanium silicide) than Cu and Cu₃Si peaks appears up to 800°C. The optimal composition of Ti-Si-N in this study is Ti₂₉Si₂₅N₄₆. The failure temperatures of the Ti₂₉Si₂₅N₄₆ barrier layers 200 and 650Å thick are 650 and 700°C, respectively.

Key words: Ti-Si-N, Diffusion barrier, sputtering, Cu metallization

1. 서 론

Cu는 Al과 그 합금에 비해 비저항이 낮고, electromigration에 대한 내성이 우수하여 차세대 반도체 집적회로의 상부배선재료로서 Al을 대체할 유력한 재료로 주목받고 있다. 그러나 Cu는 비교적 낮은 온도에서도 금속 또는 반도체 내부로 이동하기 쉽고 반응성이 뛰어나 회로의 신뢰성을 저하시키므로, Cu와 Si 또는 SiO₂ 사이에 확산방지막의 사용이 불가피하다.^{1~6)} 비록 현재 Al 배선의 확산방지막으로서 널리 사용되고 있는 TiN 또한 Cu에 대해 우수한 화학적 안정성을 보이긴 하나, Cu가 TiN의 결정립계를 통해 Si기판으로 확산, 반응하여 불량을 발생시킨다. 반면, 비정질막은 Cu의 주요 확산경로가 되는 결정립계가 존재하지 않기 때문에 다결정막을 대체할 유력한 재료로 주목받고 있으며, 최근에는 M (M=Ta, W, Mo, Ti)-Si-N 같은 삼원계 비정질막이 Cu에 대하여 우수한 열적안정성을 보임으로써 널리 연구되고 있다.^{8~12)}

그 중 Ti-Si-N의 경우, Sun 등이 반응성 스퍼터링법으

로 약 1000Å 두께의 Ti-Si-N막을 증착하여 30분간 진공 열처리 후에도 최고 850°C에서 Cu에 대해 우수한 열적 안정성을 보임을 발표하였고, Smith 등은 화학기상증착법으로 Ti-Si-N막을 증착하기도 하였으나, 이들을 제외한 Ti-Si-N barrier 특성에 관한 연구는 거의 없는 실정이므로 더 연구할 필요가 있다.¹³⁾

본 실험에서는 반응성 스퍼터링법으로 N₂/Ar 유속비를 달리하여 약 200Å과 650Å의 비정질 Ti-Si-N막을 증착한 후 RBS, AES, SEM, XRD, 면밀한 측정 등의 분석방법을 통해 Cu에 대한 Ti-Si-N의 열적안정성을 연구하였다.

2. 실험 방법

p형 (100) Si 기판상에 막의 증착에 앞서 자연산화막과 Si 웨이퍼 표면의 불순물을 제거하기 위해 묽게 회석된 HF 용액(HF : Deionized water = 1:20)에서 4분간 예치한 후 DI water로 세정을 하고 N₂가스로 건조시켰다.

DC magnetron sputtering 장비를 이용해 N₂/Ar 유속비를 달리하면서 약 200Å과 650Å 두께의 Ti-Si-N막을

증착하였다. 이 때 기본진공은 7×10^{-7} Torr로 유지하였으며 Ti₅Si₃ 타겟(순도 99.5%)의 sputtering power와 공정 압력은 각각 160W와 3mTorr로 일정하게 유지하였다. 또한 N₂/Ar 유속비를 5, 10, 15, 20%로 변화시켰다.

이렇게 준비된 Ti-Si-N/Si 시편들 위에 순도 99.99%인 Cu 타겟을 이용하여 sputtering power는 200W, 공정 압력은 3mTorr로 고정시킨 채 챔버를 열지 않고 연속적으로 Ar스퍼터링법으로 약 750 Å 두께의 Cu막을 증착한 후, 열처리온도의 변화에 따른 확산방지막으로서의 특성을 조사하기 위하여 1×10^{-6} Torr 이하의 진공열처리로에서 온도를 500~800°C로 변화시키면서 30분간 진공열처리를 실시하였다. 본 실험에서의 Cu의 증착속도는 200W의 sputtering power에서 약 450 Å/min, Ti-Si-N의 증착속도는 160W의 sputtering power에서 약 120~130 Å/min 정도였다.

이렇게 완성된 시편의 면저항은 four point probe로 측정하였으며, Ti-Si-N막의 조성과 두께는 2.240 MeV⁴He²⁺ Rutherford backscattering (RBS) 법으로 분석하였다. 박막의 표면형상은 energy dispersive spectroscopy (EDS)가 장착된 scanning electron microscopy (SEM)으로 관찰하였고, 깊이에 따른 성분의 변화는 Auger Electron Spectroscopy (AES) 분석을 통해 조사하였으며, 열처리에 따른 박막의 결정구조와 생성된 화합물은 X-ray source로 Cu K α 를 사용하여 20~100° 범위와 40KV, 40mA의 조건에서 X-ray diffractometer (XRD) 분석을 통해 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 여러 N₂/Ar 유속비에서 증착된 Ti-Si-N막의 조성과 원자밀도를 보여주고 있으며, RBS분석(그림 2)을 통해 유추되었다. 대체로 N₂/Ar 유속비가 증가함에 따라 Ti-Si-N막내에 N함량과 원자밀도는 증가하였고, Ti와 Si의 함량은 감소하는 경향을 보였다.

그림 1은 Ti-Si-N의 삼원계 상태도의 등온단면도를 보여주고 있으며, 여러 N₂/Ar 유속비에서 증착된 Ti-Si-N막의 조성을 삼원계 상태도내에 표시하였다. 이 상태도는 Barin과 Knacke가 얻은 free energy data를 기초로 하여 Beyers등이 제안하였으며, 두 상간에 존재하는 선을 공액선(tie line)이라 한다. 이 공액선은 700~1000°C 범위 내에서는 변하지 않는다.^{13~17)} 그림에서 알 수 있듯이 증착된

Table 1. The N₂/Ar flow ratios, compositions, and atomic densities of the sputter-deposited Ti-Si-N films. The thicknesses are all around 650 Å.

N ₂ /Ar flow ratios	Composition	Atomic density (10 ²² /cm ³)
5	Ti ₃₂ Si ₃₀ N ₃₈	8.21
10	Ti ₃₁ Si ₂₇ N ₄₂	8.58
15	Ti ₂₉ Si ₂₅ N ₄₆	8.75
20	Ti ₂₅ Si ₂₄ N ₅₁	9.04

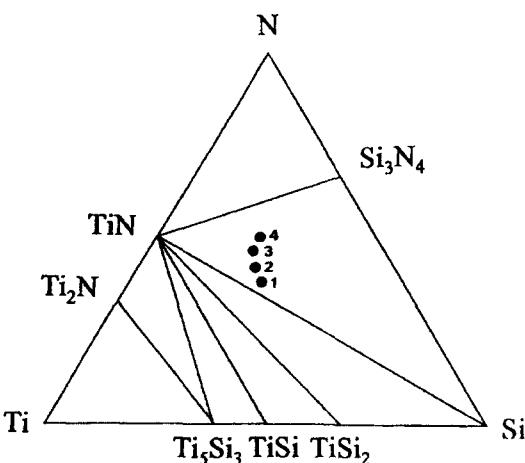


Fig. 1. Simplified Ti-Si-N phase diagrams in the 700~1000°C temperature range. (1: Ti₃₂Si₃₀N₃₈, 2: Ti₃₁Si₂₇N₄₂, 3: Ti₂₉Si₂₅N₄₆, 4: Ti₂₅Si₂₄N₅₁)

막의 Ti:Si비는 타겟의 조성(Ti₅Si₃)과 다소 차이를 보여 Si의 함량이 예상보다 약간 많았지만, 대체로 타겟의 조성과 증착된 막의 조성이 거의 비슷한 것이 일반적이다.

그림 3(a)는 30분간 진공열처리시 열처리온도의 변화에 따른 다양한 조성의 Cu/Ti-Si-N(650Å)/Si 다층시편들의 면저항값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 불량온도에서 갑작스런 면저항의 증가를 보이기 전까지는 면저항값이 오히려 약간 감소하는 경향을 보이는데, 이는 열처리를 함으로써 Cu막의 결정화 성장, 결합농도 저하, 미세구조 및 표면형상의 개선 등으로 인해 면저항의 값이 약간 낮아진 것으로 생각된다. 다양한 조성에 따른 Ti-Si-N barrier의 불량온도는 Ti₂₉Si₂₅N₄₆가 700°C로 가장 높으므로 네 종류의 barrier 중에서 가장 높은 안정성을 가지는 최적 조성이다. 또한 이때 Ti₂₉Si₂₅N₄₆의 비저항값은 580 ± 24 μΩ·cm으로 나타났다.

그러나 불량온도 이상에서는 급격한 면저항의 증가를 보였으며, 시편들의 불량온도는 Ti-Si-N막내 질소의 함량이 증가함에 따라 불량온도 또한 증가하는 경향을 보이다가, 질소 함량이 46% 이상에서는 다시 감소하였다. 한편 불량온도에서 열처리한 후에 시편의 색깔 또한 황금색(gold yellow)에서 어두운 회색(dark gray)으로 변하였으며, 이는 Cu, Ti-Si-N 및 Si 웨이퍼간의 심각한 화학반응이 일어나 Cu₃Si상이 생성되었음을 간접적으로 설명해주고 있다.

그림 3(b)는 Ti₂₉Si₂₅N₄₆조성으로 스퍼터된 Cu/Ti-Si-N(200Å)/Si 시편의 다양한 열처리온도에 대한 의존성을 나타내고 있다. 그림 3(a)의 Ti₂₉Si₂₅N₄₆에 대한 면저항곡선과 비교해보면 불량온도가 또한 barrier막 두께에도 의존함을 알 수 있다. 더 두꺼운 barrier막(650Å)의 불량온도(700°C)는 더 얇은 barrier막(200Å)의 불량온도(650°C)보다 더 높았다.

그림 4(a)는 열처리 전후의 여러 Cu/Ti-Si-N(650Å)/Si 다층시편들의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에

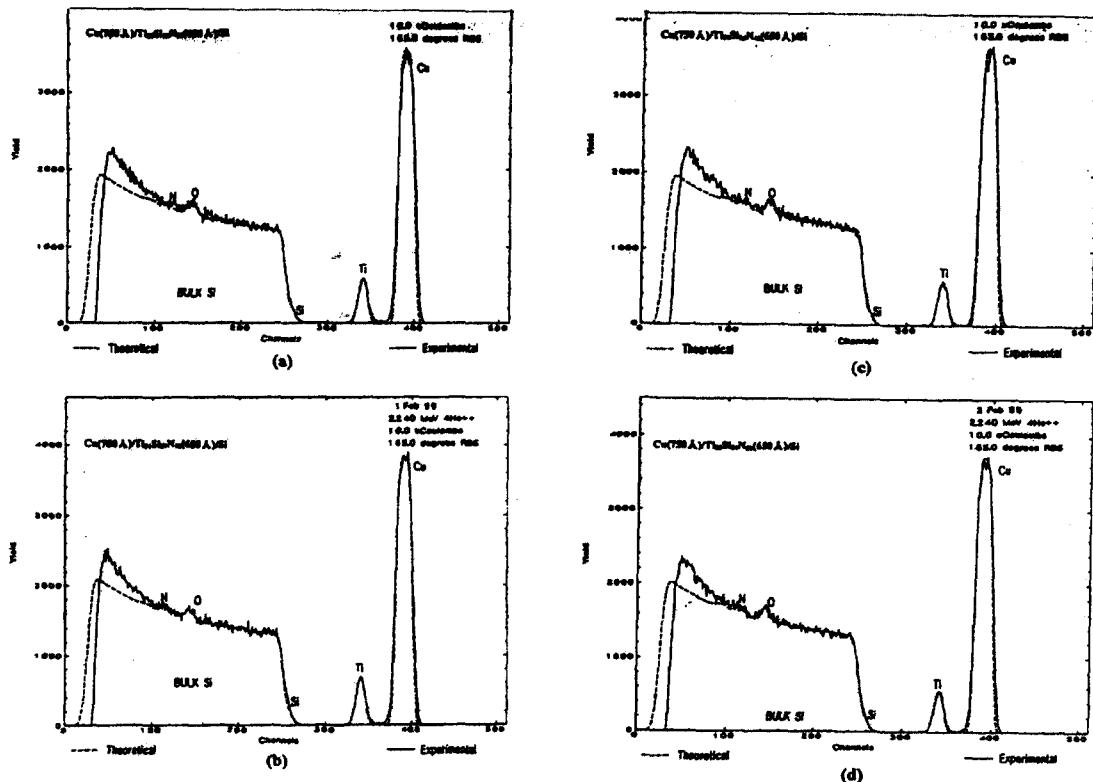


Fig. 2. 2.240MeV 4He^{++} backscattering spectra of Cu (750 Å)/Ti-Si-N(650 Å)/Si samples deposited at various N_2/Ar flow ratios. N_2/Ar flow ratio was (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%

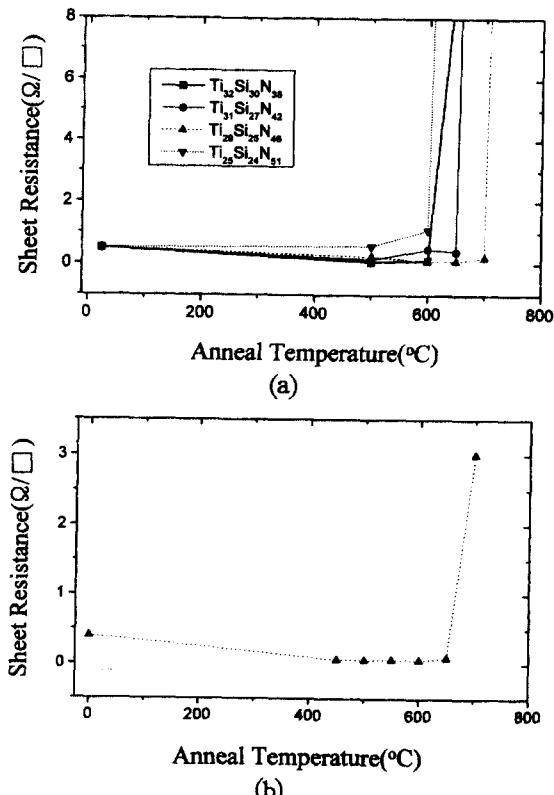


Fig. 3. Sheet resistance of the Cu/Ti-Si-N/Si sample as a function of the annealing temperature: (a) Cu(750 Å)/Ti-Si-N(650 Å)/Si sample, (b) Cu(750 Å)/Ti-Si-N(200 Å)/Si sample sputtered by $\text{Ti}_{25}\text{Si}_{25}\text{N}_{46}$ composition

서 볼 수 있듯이 열처리하지 않은 Cu/Ti₂₅Si₂₅N₄₆/Si 다층시 편에서는 단지 Cu 피크만이 관찰되는데, 이는 Cu막이

nanocrystalline 구조를 갖는 반면 $\text{Ti}_{25}\text{Si}_{25}\text{N}_{46}$ 막은 비정질 구조임을 의미하며, 특히 $\text{Ti}_{25}\text{Si}_{25}\text{N}_{46}$ 막의 경우 800°C에서 30분간 열처리 후에도 비정질 구조가 유지됨을 알 수 있다. 650°C 이하의 온도서 열처리한 시편의 X-선 회절패턴에서는 단지 Cu피크의 강도가 약간 높아졌을 뿐 어떠한 변화도 보이지 않지만, 700°C에서 열처리 후에는 비록 아주 작긴 하지만 Cu₃Si 피크가 관찰되어 barrier 층이 불량이 발생되기 시작함을 보여준다. 또한 열처리온도가 750°C로 상승함에 따라 Cu₃Si 피크가 점점 증가함을 보이다가 800°C에서 30분간 열처리 후에는 Cu₃Si 피크만 관찰될 뿐 Cu 피크는 거의 완전히 사라졌으며, 이는 많은 양의 Cu원자들이 Ti-Si-N막을 통해 확산, Si기판과 반응하여 Cu₃Si상이 생성되었음을 의미한다.

일반적으로 barrier막의 불량기구(failure mechanism)에는 두 가지의 이론이 널리 알려져 있는데, 하나는 Cu가 Si기판으로 확산해 들어가 Cu₃Si상을 형성하는 것이고, 다른 하나는 barrier막과 Si기판 사이에 반응이 일어나 새로운 상을 생성하는 것이다.^{18,19)} 그런데 Ti-Si-N막의 경우에는 XRD 분석결과에서 볼 수 있듯이 800°C에서 30분간 열처리 후에도 Cu와 Cu₃Si 피크만 보일 뿐 titanium silicide와 같은 다른 피크들은 전혀 관찰되지 않는 것으로 보아 Cu가 Si기판으로 확산하여 Cu₃Si상을 형성함으로써 우선적으로 barrier 불량이 발생하는 것으로 보여진다.

보통 삼원계 비정질 박막의 경우, 그 결정화 온도가 매우 높고 또한 Cu확산의 주요 경로가 되는 결정립의 부재로 인해 매우 우수한 barrier 특성을 보이는 것으로 알려져 있으나, 본 실험을 통해 barrier막의 불량온도는 barrier막의

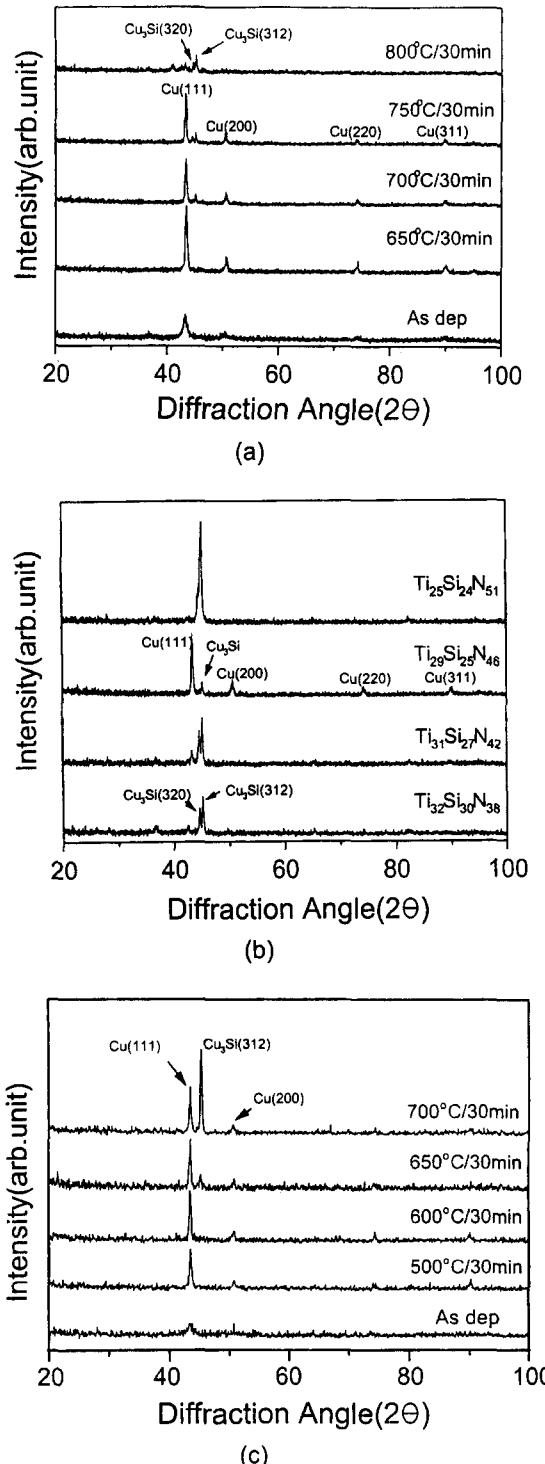


Fig. 4. XRD spectra for (a) Cu(750 Å)/Ti₂₉Si₂₅N₄₆(650 Å)/Si samples annealed at various temperatures, (b) Cu(750 Å)/Ti-Si-N(650 Å)/Si samples with various Ti-Si-N compositions annealed at 700 °C for 30 min, and (c) Cu(750 Å)/Ti₂₉Si₂₅N₄₆(200 Å)/Si samples annealed at various temperatures

결정화 온도와 반드시 일치하는 것은 아니며, 결정화 온도보다 낮은 온도에서도 충분히 barrier 불량이 발생할 수 있음을 확인할 수 있었다.

그림 4(b)는 여러 조성을 가진 Cu/Ti-Si-N/Si 다층시편들을 700 °C에서 30분간 진공열처리한 후의 XRD 분석 결과이다. 모든 시편들에서 Cu₃Si 피크가 발견되기는 했지

만 Cu/Ti₂₉Si₂₅N₄₆/Si 시편의 경우 다른 시편들에 비해 Cu₃ Si 피크의 강도가 매우 약함을 알 수 있다. Cu와 Cu₃Si 피크의 비로 판단해 보면 이들 네 종류의 Ti-Si-N barrier 막 중에 상대적인 열적 안정성은 Ti₂₉Si₂₅N₄₆>Ti₃₁Si₂₇N₄₂>Ti₃₂Si₃₀N₃₈>Ti₂₅Si₂₄N₅₁순 이었으며 이러한 XRD 분석결과는 그림 2(a)에 나타난 면적향 데이터와 일치한다. 따라서 본 실험을 통해 얻은 Ti-Si-N막의 최적조성은 Ti₂₉Si₂₅N₄₆이었으며, 두께 650 Å의 Ti₂₉Si₂₅N₄₆막은 적어도 650 °C에서 30분간의 열처리 조건에서도 Cu에 대한 확산방지막으로서의 역할을 수행하는 것으로 볼 수 있다.

그림 4(c)는 열처리 전후의 여러 Cu/Ti-Si-N(200 Å)/Si 다층시편들의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 열처리하지 않은 Cu/Ti₂₉Si₂₅N₄₆/Si 다층시편에서는 단지 Cu 피크만이 관찰되었다. 열처리한 시편의 경우 600 °C까지 Cu₃ Si가 형성되지 않았으나 650 °C에서 Cu₃Si 피크가 관찰되었다. 열처리 온도가 700 °C까지 증가함에 따라 Cu₃Si 피크 강도가 다소 증가하였다. 이로부터 200 Å 두께 Ti₂₉Si₂₅N₄₆막의 불량온도는 650 °C이다.

그림 5는 Cu/Ti₂₉Si₂₅N₄₆(650 Å)/Si 다층시편의 열처리 전과 후의 AES depth profile을 보인 것이다. XRD분석과 면적향 측정결과에서 예측할 수 있듯이 700 °C에서 열처리 후에는 특별히 주목할 만한 변화를 보이지 않아 Cu와 Ti₂₉Si₂₅N₄₆막 그리고 Si기판과의 계면을 명확하게 구분할 수 있는 반면, 750 °C까지의 열처리 후에는 막들 간의 심각한 상호확산(interdiffusion)이 발생하여 막들간의 경계를 구분하기 어려웠다. 비록 많은 Cu원자가 Ti₂₉Si₂₅N₄₆막을 통과하여 Si기판 쪽으로 확산하긴 했지만 여전히 많은 양의 Cu가 시편상부에 남아 있는 반면(그림 5(d)), barrier층의 상당한 양의 Ti와 Si 그리고 N이 시편 상부로 확산(outdiffusion)하였음을 알 수 있다. 하지만 Si기판에서 Si원자가 Ti₂₉Si₂₅N₄₆막을 통해 시편상부로 확산, 이동한 증거는 거의 찾아 볼 수 없으므로, Cu/Ti-Si-N/Si 다층시편에서 주확산자(main diffuser)는 Si가 아니라 Cu이며, Cu₃Si상은 Cu/Ti-Si-N 계면에서가 아니라 Ti-Si-N/Si의 계면에서 생성된다는 사실을 알 수 있다.

그림 6은 Cu/Ti₂₉Si₂₅N₄₆(200 Å)/Si 다층시편의 열처리 전과 후의 AES depth profile을 보인 것이다. 650 °C 이하에서 열처리한 경우에는 주목할만한 변화가 없지만 700 °C에서 열처리한 후에 막 사이에 심각한 상호확산이 관찰되었다. 그림 6(d)는 Cu가 Ti₂₉Si₂₅N₄₆막을 통해 Si 기판으로 확산하고 Ti와 N이 700 °C에서 상부로 확산했음을 보여주고 있다.

Cu/Ti₂₉Si₂₅N₄₆/Si 다층시편의 열처리 전과 후의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것을 그림 7에 나타내었다. 600 °C 까지는 열처리 후에도 거의 변화를 찾아볼 수 없었으나, 700 °C에서 열처리한 후부터 시편표면에 국부적인 결함들(local defects)이 나타나기 시작했다(그림 7(c)). 하지만 그림 3에서 볼 수 있듯이 면적향 값에 있어서의 뚜렷한 증가는 보이지 않았는데, 이는 이러한 국부적인 결함들이 시편의 전체 표면적에 비해 단지 작은 부분만을 차지하기 때-

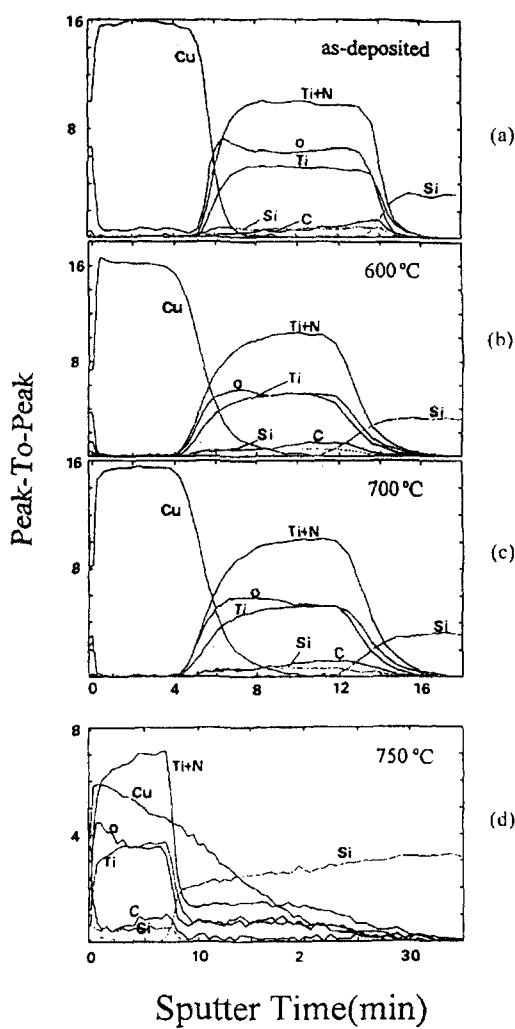


Fig. 5. AES depth profiles of Cu(750 Å)/ $Ti_{29}Si_{25}N_{46}$ (650 Å)/Si samples: (a) as-deposited, (b) annealed at 600°C for 30 min, (c) annealed at 700°C for 30 min, and (d) annealed at 750°C for 30 min.

문인 것으로 생각된다.

EDS 분석결과 A로 표시된 밝은 입자(bright particle)는 대부분 Cu로 이루어져 있는 반면, B로 표시된 벗겨진 부분(denuded zone)은 주로 Ti와 Si로 구성되어져 있으며 Cu는 거의 발견되지 않았다. 또한 열처리 온도를 750°C로 증가시킴에 따라 이 벗겨진 부분의 밀도와 크기는 급격히 증가하여, Cu가 Ti-Si-N막을 통해 Si기판으로 확산하여 시편상부에서 고갈되었음을 명확히 보여주고 있다. 이러한 불량기구는 Holloway등이 보고한 Ta의 불량기구와 Lee등이 보고한 Ta-Si-N의 불량기구 등과 일치하였다. Holloway등은 이러한 밝은 입자를 포함하고 있는 국부적인 결합들이 Cu가 barrier층을 통하여 Si기판으로의 확산하는 초기확산경로가 되며, 이 결합이 있는 곳에서 Cu_xSi 상이 우선적으로 생성되어 barrier 불량이 발생하는 것으로 보고한바 있다. 그림 7(d)에서 볼 수 있듯이 불량온도에서 열처리 후 면적항 값이 급격한 증가를 보이는 것은 barrier 층과 Si기판 사이에서 Cu_xSi가 생성되는 것뿐만 아니라, 시

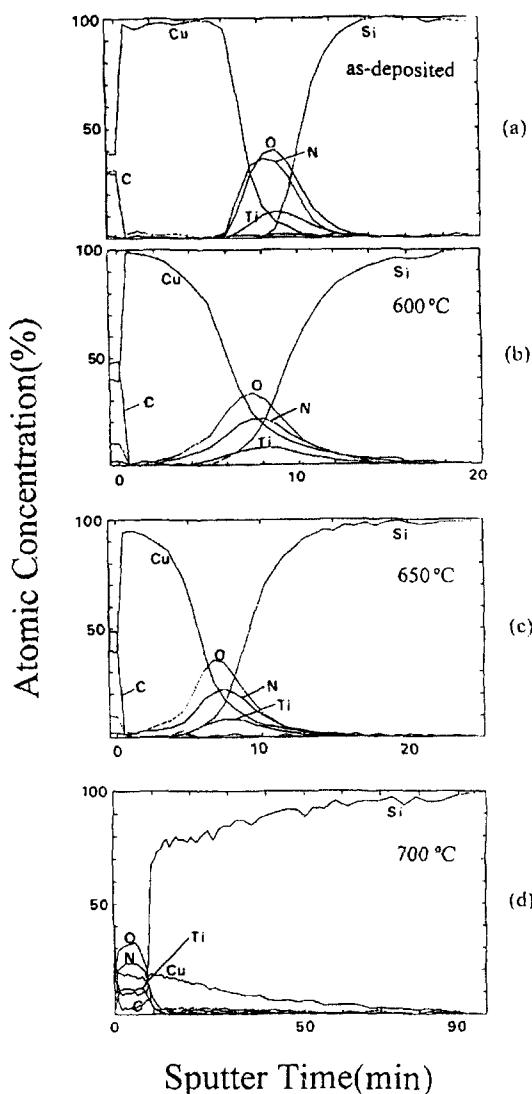


Fig. 6. AES depth profiles of Cu(750 Å)/ $Ti_{29}Si_{25}N_{46}$ (200 Å)/Si samples: (a) as-deposited, (b) annealed at 600°C for 30 min, (c) annealed at 650°C for 30 min, and (d) annealed at 700°C for 30 min.

편상부의 Cu가 barrier층을 통해 Si기판으로 상당량 확산하여 고갈되는 것이 주요한 원인인 것으로 생각된다.

4. 결론

DC magnetron sputtering 장비를 사용하여 N₂/Ar 유속비를 변화시키면서 반응성 스퍼터링법으로 Si기판 위에 약 200 Å과 650 Å 두께의 비정질 Ti-Si-N막을 증착한 후, Cu의 확산에 대한 barrier 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질소함량이 증가함에 따라 불량온도는 질소함량 46%까지 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다. Ti-Si-N막은 N₂/Ar 유속비가 15%일 때 가장 우수한 barrier 특성을 나타내었다.

2) 본 실험에서 Ti-Si-N barrier막의 최적조성은 $Ti_{29}Si_{25}N_{46}$ 이었다.

3) Ti-Si-N barrier막의 불량은 Cu원자들이 Ti-Si-N barrier층을 통해 Si기판으로 확산, 반응하여 Ti-Si-N/Si

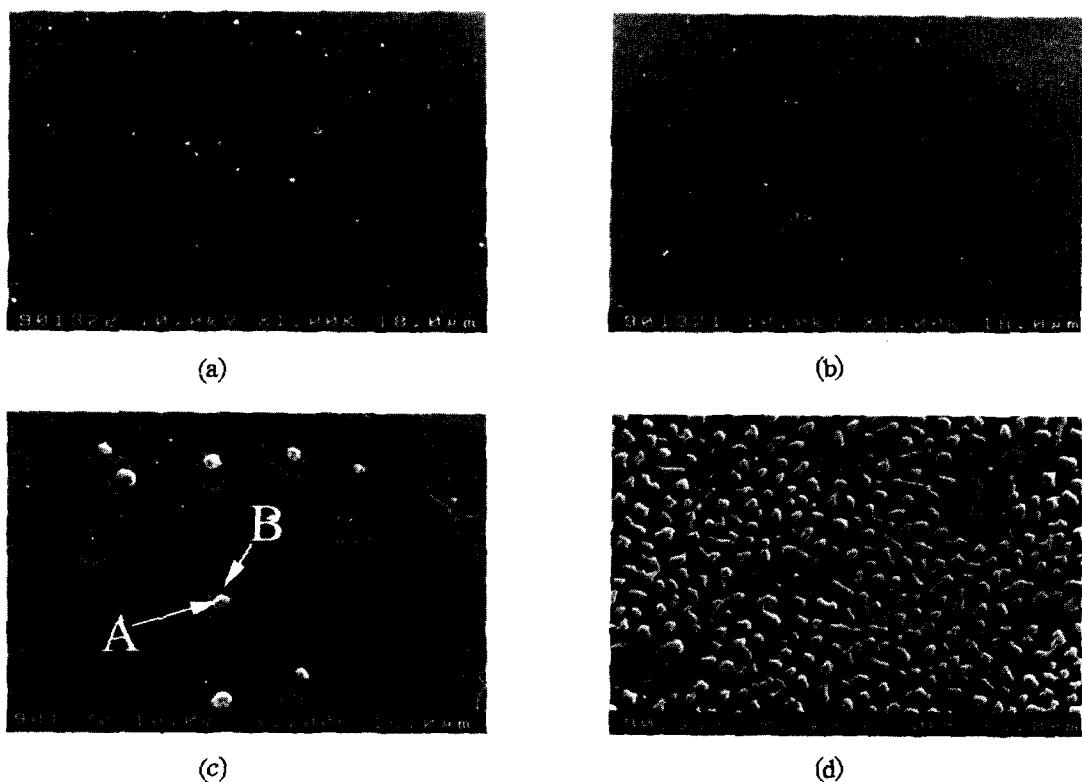


Fig. 7. SEM micrographs of Cu(750 Å)/Ti₂Si₂N₄(650 Å)/Si samples: (a) as-deposited (b) annealed at 600°C for 30 min., (c) annealed at 700°C for 30 min., and (d) annealed at 750°C for 30 min.

계면에서 Cu₃Si상을 생성함으로써 우선적으로 발생한다.

4) 200 Å과 650 Å의 Ti-Si-N barrier막의 불량온도는 각각 650°C와 700°C이었으며 또한 Ti-Si-N barrier막은 결정화온도보다 더 낮은 온도에서 불량이 발생되었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 인하대 교내 연구비의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- J. Musil, A.J. Bell, and M. Cepera, Czechoslovak Journal of Physics. **45**, 249 (1995).
- J.C. Chiou, K.C. Juang, and M.C. Chen, J. Electrochem. Soc. **142**, 177 (1995).
- V.M. Donnelly, and M.E. Gross, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 66 (1993).
- J.B. Webb, D. Northcott, and I. Emesh, Thin Solid Films. **270**, 483 (1995).
- M.-A. Nicolet, Thin Solid Films. **54**, 415 (1978).
- M. Wittmer, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 273 (1984).
- S.Q. Wang, I.J. Raaijmakers, B.J. Burrow, S. Suther, S. Redkar, and K.B. Kim, J. Appl. Phys. **69**, 5176 (1990).
- E. Kolawa, P.J. Polela, J.S. Reid, J.S. Chen, R.P. Ruiz, and M.-A. Nicolet, IEEE Electron Device Lett. **12**, 321 (1991).
- Y. Shimooka, T. Iijima, S. Nakamura, and K. Suguro, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1589 (1997).
- J.S. Reid, E. Kolawa, R.P. Ruiz, and M.-A. Nicolet, Thin Solid Films. **236**, 319 (1993).
- Chongmu Lee and Young-Hoon Shin, Mat. Chem. phys. **57**, 17 (1998).
- Y.J. Lee, B.S. Suh, S.K. Rha, and C.O. Park, Thin Solid Films. **320**, 141 (1998).
- J.S. Reid, X. Sun, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, IEEE Electron Device Lett. **15**, 298 (1994).
- X. Sun, J.S. Reid, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, and R. P. Ruiz, J. Appl. Phys. **81**, 664 (1997).
- Y. Miura, and S. Fujieda, J. Appl. Phys. **81**, 6476 (1997).
- P.M. Smith, and J.S. Custer, Appl. Phys. Lett. **70**, 3116 (1997).
- R. Beyers, R. Sinclair, and M. E. Thomas, J. Vac. Sci. Technol. B **2**, 781 (1984).
- K. Holloway, P.M. Fryer, C. Cabral, Jr., J.M.E. Harper, P.J. Bailey, J. Appl. Phys. **71**, 5433 (1992).
- K.H. Min, K.C. Chun, and K.B. Kim, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3263 (1996).