

Cu-MOCVD를 위한 TiN기판의 플라즈마 전처리

이종무 · 임종민 · 박 응*

인하대학교 금속공학과

*APEX

Plasma pretreatment of the titanium nitride substrate for metal organic chemical vapor deposition of copper

Chongmu Lee, Jongmin Lim and Woong Park*

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

*APEX 128, Chukbuk-ri, Namyi-myun, Choongwon-kun, Chungbuk, 363-810 Korea

(2000년 5월 24일 받음, 2001년 3월 21일 최종수정본 받음)

초 록 TiN barrier 막 위에 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) 법으로 Cu막을 증착함에 있어 TiN막 표면을 먼저 세정처리하지 않고 바로 Cu막을 증착하려하면 Cu의 핵생성이 어렵고, 그 결과 연속된 Cu막이 형성되지 못한다. 본 연구에서는 SEM, AES, AFM 등의 분석방법을 사용하여 TiN 막 표면에 대한 플라즈마 전처리 세정이 Cu막의 핵생성에 미치는 효과에 관하여 조사하였다.

Cu의 전처리 세정방법으로는 direct 플라즈마 방식이 원격 플라즈마 방식보다 훨씬 더 효과적이다. 또한 수소플라즈마 전처리 시 rf-power와 플라즈마 조사시간이 증가함에 따라 세정효과는 더 증대된다. 플라즈마 전처리가 Cu의 핵생성을 고양시키는 원리는 다음과 같다.

플라즈마 내의 수소이온이 TiN과 반응하여 NH₃가 됨으로서 질소 성분이 제거되어 TiN이 Ti로 환원된다. Cu는 TiN기판보다는 Ti기판상에서 핵생성이 더 잘 되므로 플라즈마 전처리는 Cu의 핵생성을 돕는 효과를 가져온다.

Abstract It is difficult to obtain high Cu nucleation density and continuous Cu films in Cu-MOCVD without cleaning the TiN substrate prior to Cu deposition. In this study effects of plasma precleaning on the Cu nucleation density were investigated using SEM, XPS, AES, AFM analyses.

Direct plasma pretreatment is much more effective than remote plasma pretreatment in enhancing Cu nucleation. Cleaning effects are enhanced with increasing the rf-power and the plasma exposure time in hydrogen plasma pretreatment. The mechanism through which Cu nucleation is enhanced by plasma pretreatment is as follows: Hydrogen ions in the hydrogen plasma react with TiN to form Ti and NH₃. Cu nucleation is easier on the Ti substrate than TiN substrate.

Key words : pretreatment, plasma

1. 서 론

구리(Cu)는 비저항이 낮고 일렉트로마이그레이션(electromigration) 내성이 크므로 기존의 알루미늄(Al)을 대신하여 집적회로의 배선재료로 사용될 것이 확실시되고 있다. 그러나 Cu원자들은 SiO₂절연막을 통해 확산하여 아랫쪽 Si로 내려가 소자의 성능을 악화시키기 쉬우므로 반드시 barrier metal과 함께 사용해야 한다. Cu에 대한 확산장벽(diffusion barrier) 재료로 여러가지 금속들이 연구되고 있지만 TiN이 확산장벽재료로서 매우 유력시되고 있다. TiN은 그 동안 Al에 대한 barrier재료로 가장 많이 사용되어 왔으며 Cu에 대한 확산장벽재료로서도 barrier, adhesion, seed layer 특성에서 매우 뛰어나다. TiN은 TaSiN 등의 삼원계 합금에 비하여 고온 안정성은 다소 떨어지지만 보수적인 반도체 산업계에서 Cu barrier로도 계

속 이용하려는 경향이 강하다.^{1~3)}

한편, 반도체 집적회로의 제조공정장비는 자동화와 더불어 몇 가지 공정을 한데 묶어 한꺼번에 처리하는 방식으로 바뀌어 가고 있는 추세이다.⁴⁾ 예를 들어 Cu Metallization에서의 cluster tool system은 TiN barrier막을 CVD(chemical vapor deposition) 법으로 증착한 다음 TiN막 표면을 건식세정하고, 이어서 그 위에 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 법으로 Cu막을 증착하는 3단계 공정을 한꺼번에 처리할 수 있는 장비이다. 여기서 cluster tool system에서 사용하는 세정법은 진공챔버 내에서 처리가 가능한 건식세정방식이 아니면 안 되며, 또한 Cu막 증착에 앞서 TiN막 표면을 세정하지 않으면 Cu의 핵생성이 어려워 Cu막의 증착속도가 극히 낮아지므로 TiN막 표면에 대한 건식세정은 반드시 필요하다.

그러나 Si웨이퍼의 건식세정방법은 아직까지 충분한 연

구가 이뤄지지 않아⁵⁾ 양산라인에 적용될 수 있을 정도의 신뢰성 있는 세정장비가 생산되고 있지 못한 실정이다. 본 연구에서는 TiN-CVD, 전식세정 및 Cu-MOCVD의 세 공정을 한꺼번에 처리하는 cluster tool방식의 metallization system에서 사용할 TiN막 표면의 세정을 위한 플라즈마 처리기술을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

먼저 N형 (100) Si 웨이퍼 위에 질소분위기에서 Ti타겟(target)을 사용하여 반응성 스퍼터링법으로 두께 1000 Å의 TiN막을 증착하였다. 이어서 direct H₂ 플라즈마에 의하여 TiN막 표면을 세정하였다. 이때 표준 세정공정 조건은 rf-power: 40W, 플라즈마 조사시간: 5 min, 수소유량: 100 sccm이었으며, 필요에 따라서 rf-power와 조사시간을 각각 20-200 W와 1-15 min 범위에서 변화시켜 여러 종류의 시편을 준비하였다. 본 실험에서 사용된 시편들은 모두 상온(room temperature)에서 플라즈마 처리되었다. 참고로 실제로는 300, 500 및 700°C에서도 플라즈마 세정을 실시한 바 있으나 세정후 TiN막위에 Cu막의 증착을 시도했을 때 Cu의 핵생성이 이루어지지 않아 Cu막이 전혀 성장되지 않았다. 이는 300, 500 및 700°C에서 플라즈마 세정공정중 분위기내의 미량의 산소에 의하여 TiN표면이 산화되어 표면이 TiO_xN_x화된 관계로 Cu의 핵생성이 어려워진 것으로 생각된다.

그리고 N₂와 O₂를 사용한 direct 플라즈마로 TiN표면을 세정하였는데, 이 경우에도 세정공정 조건은 direct H₂ 플라즈마 세정의 경우와 동일하다.

이상과 같은 플라즈마 세정(또는 전처리)을 거친 TiN막 표면에 MOVCD법에 의하여 Cu막을 증착하였는데, 이때 증착조건은 기판온도: 180°C, 유량: 50sccm, 증착공정시간: 20 min, 기저(base vacuum): 10⁻⁵ torr이었다. 또한, injection ring과 기판사이의 거리는 약 3-4cm였다. 이상과 같은 방법으로 Cu막을 증착한 시편들에 대해서 4 point probe를 사용하여 면저항을 측정하였으며, SEM(scanning electron microscopy)에 의하여 핵생성밀도를 측정하고 막의 형태를 관찰하였다. 또한, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의하여 Ti-O 결합상태를, AES(auger electron spectroscopy) depth profile에 의하여 산소 및 탄소의 오염 상태를 조사하였다. 그밖에 AFM(atomic force microscopy)에 의하여 Cu의 핵생성 및 성장에 따른 표면거칠기의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Si 웨이퍼의 세정방법으로서 direct 플라즈마는 Si기판 표면에 플라즈마 손상을 입혀 궁극적으로는 그 기판 표면에 만들어지는 반도체 소자의 전기적 특성을 저해하기 때문에 보통 원거리 플라즈마 방식이 채택된다. 그러나 본 연구에서는 bare Si wafer 표면을 세정하는 것이 아니라 TiN막 표면을 세정하려는 것이며, 일반적으로 Cu 상부배선에 대한 barrier로 사용되는 TiN막은 Si기판 위에 여러 층의 절

연막과 하부 배선막들이 교대로 증착된 다음, 그들 위에 증착 되기 때문에 direct 플라즈마를 사용해도 Si기판이 손상되는 일은 거의 없다. 또한, TiN막은 플라즈마 처리를 받으면 barrier특성이 향상되며 다결정질이므로 단결정질의 Si기판과는 달리 플라즈마 손상에 민감하지 않다.⁶⁻⁸⁾ 따라서 TiN표면을 세정할 때는 세정효과만 우수하다면, 일반적으로 널리 사용되는 원거리 플라즈마 방식 대신 direct 플라즈마 방식을 사용해도 무방할 것이다. 실험결과 direct 플라즈마 방식이 원거리 플라즈마 방식에 비해 우수한 효과를 나타내었으므로 본 연구에서는 direct 플라즈마를 사용하여 TiN막 표면을 세정하고 플라즈마를 발생시키는 가스 종류에 따른 세정효과와 그 세정효과에 영향을 미치는 인자들에 대해 밝히고자 한다.

3-1. TiN 표면의 화학적 변화

Fig. 1은 H₂ 플라즈마 전처리한 TiN막 위에 Cu막을 증착한 시편에 대한 AES depth profile이다. 이 그림에 따르면 Cu/TiN계면에서 산소의 농도가 가장 높으며 이는 H₂ 플라즈마 처리로 TiN에서 환원된 Ti가 분위기 중의 산소원자들을 흡착했음을 알 수 있다. 이 같이 free Ti가 많이 생성될수록 대기중의 산소를 많이 흡착하는 사실은 Cu막을 증착하지 않고 단지 TiN막 표면을 플라즈마 처리한 시편에 대한 AES depth profile과 XPS분석 결과로부터 다시 확인할 수 있다. 먼저 Fig. 2는 direct H₂ 플라즈마 처리한 TiN막 표면부의 산소에 대한 depth profile이다. 이 그림

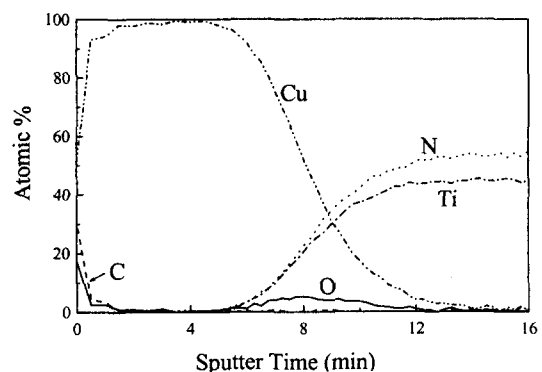


Fig. 1. AES depth profiles of the Cu/TiN treated with direct H₂ plasma (40W, 5min).

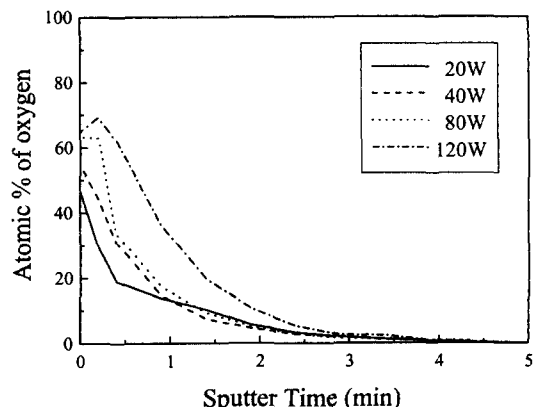


Fig. 2. AES depth profiles of oxygen in the TiN for various rf-powers of direct H₂ plasma.

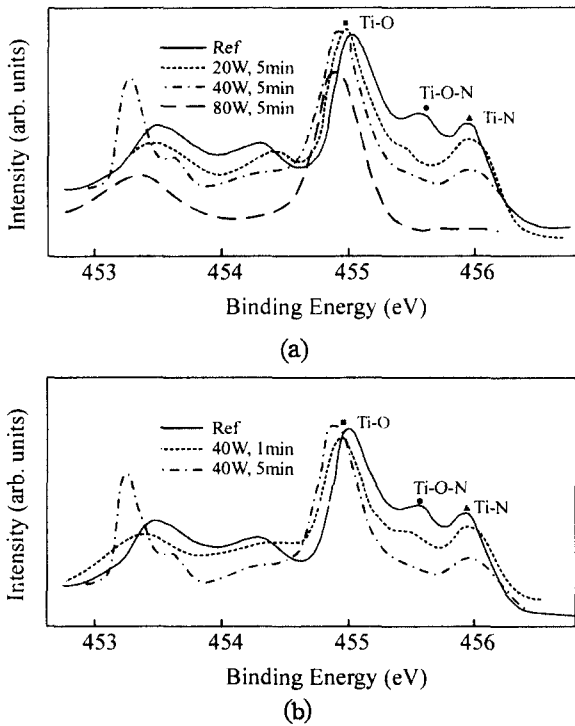


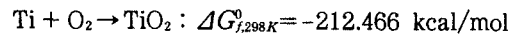
Fig. 3. XPS(Ti_{2p 2/3}) spectra of TiN film surface
 (a) for various rf-powers of the direct hydrogen plasma treatment
 (b) for plasma exposure times of the direct hydrogen plasma treatment

에서 플라즈마 세정공정에서의 rf-power가 증가함에 따라 free Ti가 많이 생성되었으며, 그 결과 TiN막 표면부의 산소농도가 증가하였음을 알 수 있다. Fig. 3은 direct H₂ 플라즈마 처리한 TiN막 표면부에 대한 XPS분석결과이다. Fig. 3 (a)를 보면, direct H₂ 플라즈마 처리시 rf-power가 20W인 경우 Ti-O결합 피크 외에 Ti-N결합 피크와 Ti-O-N결합 피크가 뚜렷이 나타나 있다. 그러나 rf-power가 증가됨에 따라 Ti-N피크와 Ti-O-N피크는 크게 감소하여 rf-power 80W인 경우에는 그 두 피크가 모두 완전히 사라졌다. 이것은 TiN(O)→Ti→TiO과정을 거쳐 TiN막의 표면이 TiO화합을 의미한다. Fig. 3 (b)에서 H₂ 플라즈마 처리 시간이 1분에서 5분으로 증가됨에 따라 Ti-N 피크가 약간 낮아지고, Ti-O-N피크는 거의 사라졌음을 볼 수 있다.

이상의 실험결과들로부터 TiN막에 대한 direct H₂ 플라즈마 처리가 Cu의 핵생성을 고양시키는 원리를 추론하면 다음과 같다. Ti와 산소간의 반응성은 매우 뛰어나므로^{9,10)} TiN막의 표면의 일부는 대기층의 산소를 흡착하여 TiON화하고 여기에 H₂ 플라즈마 처리를 하면 TiN표면부의 산소원자와 반응하여 H₂O상태로 기화하며 TiN을 Ti상태로 환원시키고 자신은 NH₃상태로 기화하여 질소원자들을 제거한다.

그 결과 TiN표면부에 질소나 산소원자와의 결합이 끊긴 순수한 Ti원자(free Ti atoms)가 많이 생성될 것이다. Cu의 핵생성은 순수한 Ti기판에서 가장 활발하고¹¹⁾ 다음이 TiN기판이며 TiOx기판상에서 가장 어려우므로 막표면에

free Ti가 많고 Ti-O 결합이 적을 수록 Cu핵생성이 잘 된다고 할 수 있다. 그러나 플라즈마로 전처리된 TiN막 표면이 Cu막 증착 전에 대기 중에 노출되면, 막 표면에 생성된 free Ti가 대기중의 산소를 흡착하여 Ti-O결합을 형성하기 때문에 TiN표면은 TiON화된다. Ti의 산화반응은 다음과 같이 Gibbs 자유에너지가 음수의 값을 가지므로 자발적으로 일어난다. (실제 cluster tool system내에서는 모든 공정들이 진공분위기내에서 이루어지므로 TiON화는 발생하지 않을 것이다)



3-2. N₂, O₂와 H₂를 사용한 direct 플라즈마 처리

Fig. 4 (a)는 TiN막 표면을 O₂ 플라즈마와 H₂ 플라즈마의 2단계 전처리한 다음, (b)는 direct N₂ 플라즈마 전처리한 다음, (c)는 H₂ 플라즈마를 전처리한 후 그 위에 MOCVD-Cu를 20분간 증착한 시편에 대한 보인 SEM사진들이다. N₂ 플라즈마 처리한 경우에는 Cu가 연속된 막을 형성하지 못하고 island상태로 존재하는 반면, O₂와 H₂ 플라즈마의 2단계 전처리를 실시한 경우와 H₂ 플라즈마만을 전처리한 경우에는 Cu입자들이 충분히 성장하여 서로 연결됨으로써 완전한 막을 형성하고 있다. O₂와 H₂ 플라즈마의 2단계 전처리를 실시한 경우는 H₂ 플라즈마만으로 처리한 경우에 비하여 그 효과가 떨어지는데 먼저 O₂ 플라즈마 처리시 TiN막 표면부에 산소농도가 높아지고 이어서 H₂ 플라즈마 처리시 흡착된 산소원자들 중 일부가 수소와 반응하여 H₂O상태로 제거되며 질소 중 일부도 수소와 반응하여 NH₃상태로 제거됨으로서 free Ti원자들이 생성된다. 이와 같이 2단계 O₂-H₂ 플라즈마 처리한 시편의 Cu/TiN계면에는 H₂ 플라즈마 처리한 후의 Ti가 대기중의 산소와 반응하여 생성된 Ti-O 결합과 O₂ 플라즈마 처리시 생성되었던 Ti-O결합의 일부가 남아있으므로 H₂ 플라즈마 처리만을 실시한 경우보다 Cu/TiN계면에서의 산소의 농도가 더 높다. 이와같이 산소의 증가로 인한 free Ti의 감소가 Cu 막 증착속도의 차이를 가져오는 주된 이유이다.

문헌에 나타난 바와 같이 NH₃ 플라즈마를 적용한 경우에는 핵생성이 오히려 억제되기도 하지만⁶⁾ 본 실험에서 사용한 N₂ 플라즈마의 전처리는 효과적인 것으로 나타났다. 또한, direct H₂ 플라즈마 전처리는 다른 기체를 이용한 direct 플라즈마에 비해 Cu의 핵생성과 성장속도가 월등히 높다. 그 이유는 플라즈마 처리를 받은 후의 TiN의 화학조성의 차이에 의해 Cu막의 증착에 영향을 받는 것이다. 앞에서 기술한 바와 같이 direct H₂ 플라즈마 처리하여 TiN막 표면이 TiON화할 때 free Ti원자들이 모두 산소원자와 Ti-O결합을 생성하는 것이 아니라 일부만이 산소원자와 결합하게 된다. 따라서 TiN표면에는 free Ti원자들이 많이 존재하는 반면, O₂ 플라즈마를 처리하면 TiN막 대부분이 TiON화 하고, N₂ 플라즈마 처리한 경우에는 TiN막이 별다른 변화를 일으키지 않으므로 TiN막 표면에 free Ti원자들이 거의 존재하지 않는다. O₂와 H₂, N₂, H₂ 플라즈마를 사

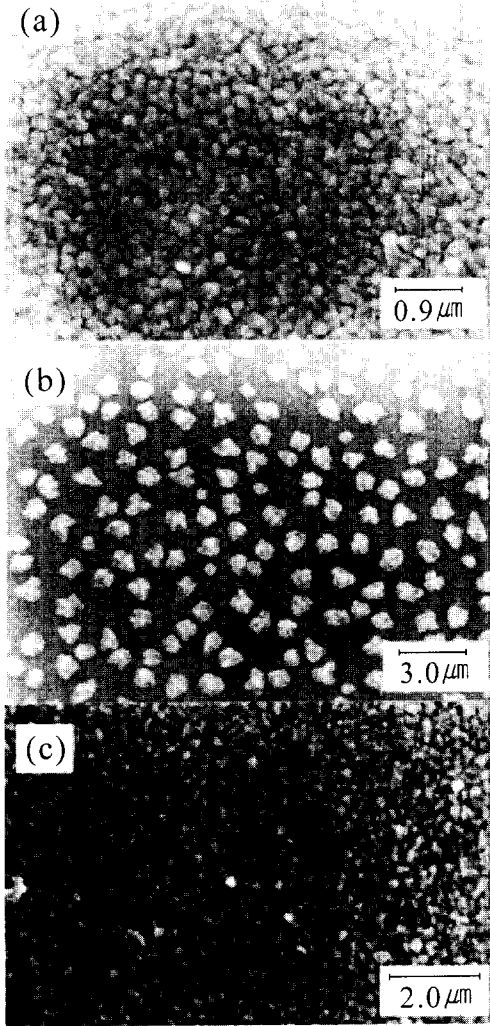


Fig. 4. SEM micrographs of Cu particles deposited on TiN film
 (a) a two step direct plasma treatment of oxygen and oxygen and hydrogen
 (b) a direct nitrogen plasma treatment (c) a direct hydrogen plasma treatment

용하여 각각 세정처리한 후의 TiN막 표면의 산소 함량을 비교하면, O₂ + H₂ 플라즈마 > H₂ 플라즈마 > N₂ 플라즈마의 순서와 같다. 한편, Cu막의 증착속도나 Cu의 핵생성 밀도를 비교하면, H₂ 플라즈마 > O₂ + H₂ 플라즈마 > N₂ 플라즈마 순서이다. 그러므로 Cu막의 증착속도나 Cu의 핵생성밀도는 TiN표면의 산소 함량과는 직접적인 관계가 없으며 TiN막 표면상의 free Ti원자 생성여부에 크게 좌우된다고 볼 수 있다.

3-3. 플라즈마 처리의 주요 변수

Fig. 5~8은 TiN막이 증착되어 있는 Si 웨이퍼 표면을 H₂ 플라즈마로 세정하고 이어서 MOCVD법으로 Cu막을 증착했을 때 Cu/TiN/Si의 면저항을 플라즈마 rf-power, 조사시간, H₂ 가스유량, 기판온도와 같은 변수들의 함수로 나타낸 그래프이다. Cu의 비저항은 TiN의 비저항보다 낮기 때문에 Cu막이 잘 증착되어 두께가 두꺼워질수록 Cu/TiN/Si의 면저항은 작은 값을 갖게 된다.¹²⁾ Fig. 5는 di-

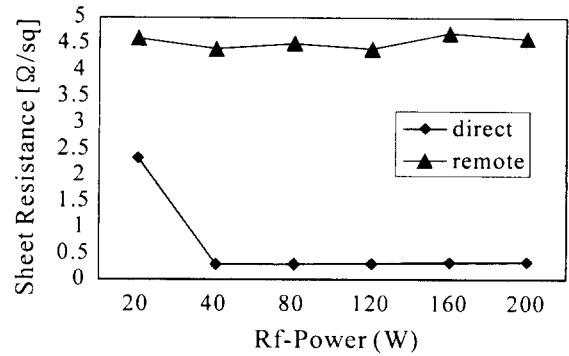


Fig. 5. Sheet Resistance of Cu/TiN/(100)Si as a function of the rf-power in the direct and remote hydrogen plasma treatment.

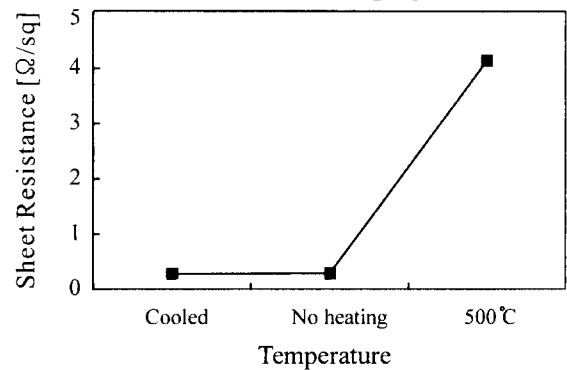


Fig. 6. Sheet resistance of Cu/TiN/(100)Si as a function of the substrate temperature in the direct hydrogen plasma treatment.

rect 플라즈마와 원거리 플라즈마에서의 플라즈마 rf-power와 면저항과의 관계를 나타낸 것이다. Direct 플라즈마를 적용한 경우에는 rf-power가 20W를 넘는 경우에는 모두 낮은 저항값을 나타내었으나 원거리 플라즈마를 발생시킨 경우에는 rf-power의 세기와 무관하게 모두 높은 저항값을 보였다. 이와 같이 원거리 플라즈마는 direct 플라즈마에 비하여 높은 저항값을 가지는 것으로 나타났으므로 그 밖의 모든 실험은 direct 플라즈마로 수행되었다. Fig. 6은 기판온도의 함수로서 면저항을 나타낸 것으로 기판온도가 상온인 경우와 냉각된 경우에는 면저항이 0.3 정도로 낮으나 500°C인 경우에는 큰 저항값을 보인다. 이는 TiN 처리중 발생한 free-Ti가 분위기 중에 존재하는 미량의 산소에 의해 산화되어 Ti-O 결합이 많이 발생함에 따라 Cu막이 제대로 생성되지 않은 것으로 보이며 이와 같이 플라즈마 처리시 기판온도와 rf-power가 중요한 영향을 끼치는 인자임이 이미 보고된 결과와 동일하게 나타났다.¹³⁾

Fig. 7은 면저항과 H₂ 유량과의 관계를 나타낸 그래프로 20-100sccm 범위 내에서의 수소유량은 면저항값에 영향을 끼치지 못했다. Fig. 8은 플라즈마 조사시간과 면저항과의 관계로서 조사시간이 1분인 경우에는 저항값이 0.7Ω/sq였으나 3분 이상인 경우에는 0.3-0.4Ω/sq의 낮은 값을 나타내었다. Fig. 9는 H₂ 플라즈마 전처리 조사시간에 따른 Cu 막 두께를 나타낸 것으로 면저항이 줄어들고 동시에 Cu 막이 두꺼워짐을 확인할 수 있었다. 여기서 시편두께는 시편 단면사진의 SEM 으로부터 구하였다.

플라즈마 전처리의 각 변수에 따른 TiN막 표면의 거칠기

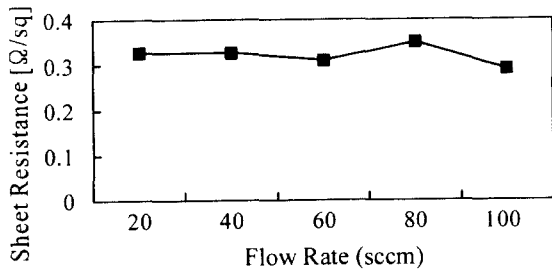


Fig. 7. Sheet Resistance of Cu/TiN/(100)Si as a function of the H_2 flow rate in the direct hydrogen plasma treatment.

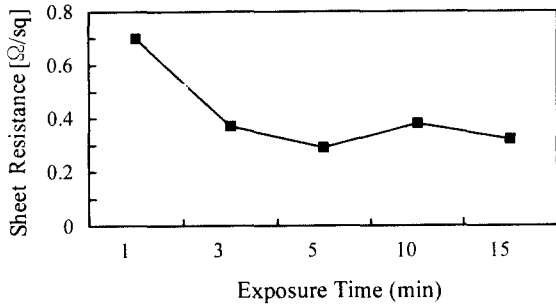


Fig. 8. Sheet Resistance of Cu/TiN/(100)Si as a function of the exposure time in the direct hydrogen plasma treatment.

의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 이 거칠기는 AFM 분석 결과 얻어진 rms roughness이며 플라즈마 처리에 의해 막 표면의 거칠기가 감소하였다. Fig. 10 (a)를 보면 거칠기는 플라즈마 처리공정의 rf-power의 크기에 따라 별다른 변화가 없음을 알 수 있다. Fig. 10 (b)의 플라즈마 조사시간에 따른 TiN막 표면의 거칠기 변화도 비슷한 경향을 보인다. 결국 플라즈마 처리에 의하여 표면이 더 매끄러워지나, 플라즈마 조사시간이나 rf-power 자체는 거칠기에 별로 영향을 미치지 않는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu metallization의 전처리 세정공정으로 사용될 TiN막의 H_2 플라즈마 세정 기술에 관하여 조사하였으며, SEM, AES, AFM, 면저항 측정 등의 분석에 의하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) Cu막의 핵생성을 고양시키기 위한 TiN막 표면의 세정 방법으로는 direct H_2 플라즈마 방식이 원거리 H_2 플라즈마 방식보다 훨씬 더 효과적이다.
- 2) Direct H_2 플라즈마 전처리시 rf-power, 플라즈마 조사시간 등의 공정매개변수를 증가시킴에 따라 Cu막 두께가 더 증가하였다.
- 3) Direct H_2 플라즈마 처리를 받은 후의 TiN막 표면은 처리전보다 더 매끄럽다.
- 4) 플라즈마 전처리가 Cu막의 핵생성을 고양시키는 원리는 다음과 같다.

플라즈마 내의 수소이온이 TiN과 반응하여 NH_3 가 됨으로서 질소 성분이 제거되어 TiN이 Ti로 환원된다. Cu는 TiN기판보다는 Ti기판상에서 핵생성이 더 잘 되므로 플라즈마 전처리는 Cu의 핵생성을 돕는 효과를 가져온다.

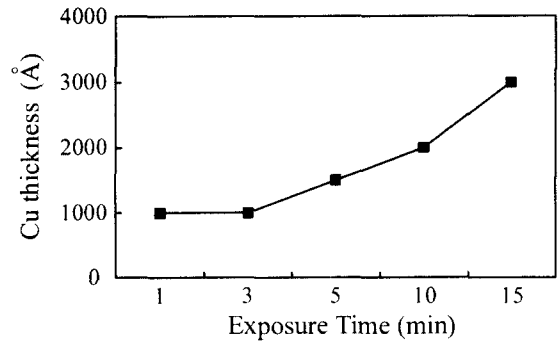
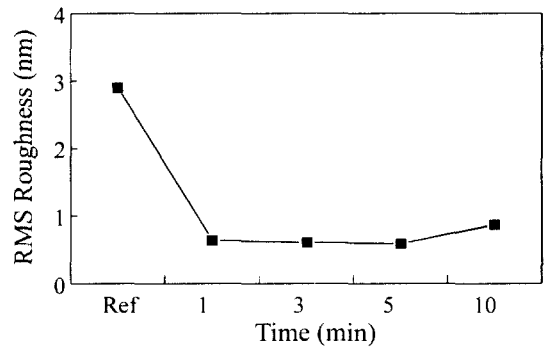
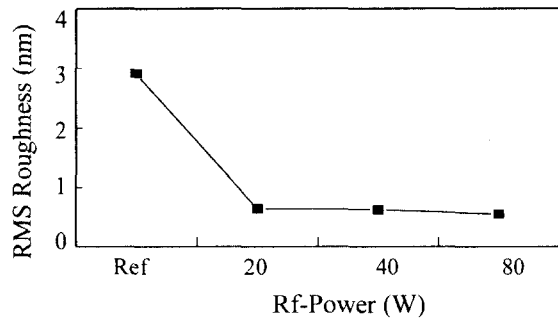


Fig. 9. Cu film thickness as a function of the exposure time of the direct hydrogen plasma treatment.



(a)



(b)

Fig. 10. RMS roughness of TiN film surface in the direct hydrogen plasma treatment

- (a) as a function of the plasma exposure time (40W)
- (b) as a function of the rf-power (5min)

감사의 글

본 연구는 1999년도 청정생산기술 사업을 통하여 한국생산기술 연구원의 연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R.W. Fiordalice, R. I. Hegde, and H. Kawasaki, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 6, June, p.2059 (1996).
2. M. Y. Kwak, D. H. Shin, T. W. Kng, K. N. Kim, Thin Solid Films 339, p.290 (1999).
3. S-K Rha, W-J Lee, Etc. et al, Thin solid films 320.

- p.134 (1998).
4. Changsup Ryu, Haebum Lee, et al., *Solid State Technology*, April, p.53 (1999).
 5. Degang Cheng, Yoshifumi Ogawa, Etc. et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **37**, p. L607 (1998).
 6. Y. S. Kim, D. Jung, S-K Min, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **37**, p. L991 (1998).
 7. Soo-Hyun Kim, Deuk-Seok Chung, Ki-Chul Park, Ki-Bum Kim, Seok-Hong Min, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (4), p.1455 (1999).
 8. Do-Hyung Kim, Sung-Lae Cho, Ki-Bum Kim, Jung Ju Kim, Jin Won Park, Jae Jung Kim, *Appl. Phys. Lett.* **69** (27), December, p.4182 (1996).
 9. Sa-Kyun Rha, Won-Jun Lee, Seung-yun Lee, J. Materials Research Society, Vol. **12**, No. 12, Dec., p. 3367 (1997).
 10. Youn Tae Kim, Chi-Hoon Jun, Dae Yong Kim, *Thin Solid Films* **347**, p.214 (1999).
 11. M. Takeyama, A. Noya, K. Sakanishi, H. Seki, K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol. **35** p. 4027 (1996).
 12. Leo Asinovsky, Larry E. Frisa, *Thin Solid Films* **313-314**, p.303 (1998).
 13. Y. S. Kim, D. Jung, S-K Min, *Thin Solid Films* **349**, p.36 (1999).