[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 12, No. 10 (2002)

Ta_2O_5 고유전박막의 미세조직과 열적안정성

민석홍† · 정병길 · 최재호 · 김병성* · 김대용* · 신동우* · 조성래* · 김기범*

강릉대학교 금속재료공학과
*서울대학교 재료공학부

Microstructure and Thermal Stability of High Permittivity Ta_2O_5

Seok-Hong Min†, Byung-Gil Jung, Jae-Ho Choi, Byoung-Sung Kim*,
Dae-Yong Kim*, Dong-Woo Shin*, Sung Lae Cho* and Ki-Bum Kim*

Dept. of Metal and Materials Engineering, Kangnung National University, Gangneung, 210-702
**School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742*

(2002년 8월 3일 받음, 2002년 10월 15일 최종수정본 받음)

Abstract TiN and TaN films as electrode materials of reactive sputtered Ta_2O_5 were prepared by sputtering to compare their thermal stabilities with Ta_2O_5. The microstructural change of Ta_2O_5 films with annealing was also investigated. As-deposited Ta_2O_5 film on SiO_2 was amorphous and annealing of 800℃ for 30 min made it transform to β-Ta_2O_5 crystalline which contains amorphous particles with the size of a few nm. Crystallization temperature of Ta_2O_5 on TaN is higher than that on TiN electrode. The interface between TaN and Ta_2O_5 maintained stably even after vacuum annealing up to 800℃ for 1 hr, but TiN interacted with Ta_2O_5 and so interdiffusion between TiN and Ta_2O_5 occurred by vacuum annealing of 800℃ for 1 hr, It indicates that TaN is thermally more stable with Ta_2O_5 than TiN.

Key words : Ta_2O_5, TiN, TaN, thermal stability

1. 서 론

DRAM (Dynamic Random Access Memory)의 집적도가 높아지면서 DRAM 각 소자들의 구성 요소인 축전지가 차지하는 영역은 점점 줄어들고 있으나[1], 이러한 정보 저장 축전지는 패키징(packaging)에 사용되는 물질에 함유되어 있는 방사성 동위원소의 영향에 의한 오동작을 막기 위하여 최소한 30 fF 이상의 축전량을 가져야 하기 때문에[2] 유전상수가 큰 재료의 개발이 절실해지고 있다. 실제로 1 Gbit DRAM의 경우는 feature size가 0.1㎛ 정도로 SiO_2를 이용할 경우 50 Å 이하의 두께가 요구되지만[3] 50 Å 이하의 두께에서는 터널링 (tunneling)에 의한 전도 효과가 너무 커져서 전하를 저장할 수가 없다. 따라서 유전상수가 약 25정도로 기존의 SiO_2의 3.9보다 약 6배 이상 높은 유전상수를 가진 Ta_2O_5가 새로운 DRAM용 유전체로서 연구되고 있다. Ta_2O_5의 경우 지금 개발되어지고 있는 BST나 PZT 등에 비해서 유전상수 값이 작은 편이나, 가해진 전기장에 대해서 비교적 유전상수값의 변화가 적고, 기상 증착 방식으로 균일성이 높은 우수한 박막을 제조할 수 있으며 건식 식각 방식으로 식각을 할 수 있는 장점을 가지고 있다.[4] 그러나 Ta_2O_5는 높은 유전상수에도 불구하고 증착된 상태에서 높은 누설전류와 낮은 파괴전장을 나타내기 때문에, Ta_2O_5를 증착한 후에 열처리를 통해 전기적 특성을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. 열처리에서는 대부분 산소를 이용하는데, dry O_2 열처리[5,6], 2단계 열처리(UV-O_3(또는 N_2O) + dry O_2)[7,8], O_2 플라즈마 열처리법[9] 등이 있다.

한편, 유전물질의 규격을 최적화 하여 축전량을 늘이는 연구 이외에도 반도체 공정 과정에서 거치게 되는 열적, 화학적 환경에 대한 안정성을 확보하는 것도 매우 중요한 문제가 되고 있다. 특히 열적 안정성을 확보하기 위해서 유전물질과 직접 접촉하고 있는 전극재료와의 계면 반응에 대한 연구와 계면 반응이 전기적 성질에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다. 이러한 관점에서 Ta_2O_5에 대한 전극재료로서 Al[10,11], Au[11], Pt[11], W[10,12], Mo[12], Ti[12,13], Ta[12] 등과 이들과 관련된 질화물들이 연구되었는데, 주로 어닐링 온도에 따른 계면 반응 여부와 누설전류값의 변화를 측정하여 적당한 전극을 찾고자 하였다.

그러나, 지금까지의 Ta_2O_5 자체에 대한 연구와 전극재료에 대한 연구는 서로 연관성이 없이 진행되었으며, 특히 미세구조와 열적 안정성의 상호관계에 대한 연구는 매우 부족하다. 따라서, 본 연구에서는 금속배선공정에서 확산방지막으로서 연구가 많이 되어 있고 Ti과 같은 전극재료와 Ta_2O_5 사이의 반응을 지연시키는 확산방지막으로도 사용될 수 있기 때문에[13] Ta_2O_5에 대한 전극재료로서의 적용 가능성이 매우 높은 TiN과 TaN을 선택하여, Ta_2O_5의 미세구조와

† E-mail: shmin@kangnung.ac.kr

더불어 어닐링 온도에 따른 두 전극의 열적안정성을 비교하였다.

2. 실 험 방 법

Ta_2O_5의 미세구조를 관찰하기 위하여 p-type Si(100)을 열산화한 SiO_2(1000Å) 기판위에 $Ar+O_2$ 가스를 사용하여 반응성 스퍼터링법(reactive sputtering)으로 Ta_2O_5를 1000Å 증착하고, 600℃에서 1분간 산소 열처리하였다. Ta_2O_5의 결정화 열처리는 800℃에서 30분간 진공에서 실행하였다.

TiN과 TaN 전극의 열적안정성을 비교하기 위하여, p-type Si(100)을 열산화한 SiO_2(1000Å) 기판위에 TaN 또는 TiN을 반응성 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. 이러한 하부전극 위에 Ta_2O_5박막을 $Ar+O_2$ 가스를 사용하여 반응성 스퍼터링법으로 500Å 증착한 다음, 관상로에서 600℃ 1분간 산소열처리를 행하였으며, 그 후에 다시 상부전극으로 TaN 또는 TiN박막을 각각 반응성 스퍼터링법으로 증착하였다.

이러한 시편들을 가지고 열적안정성을 측정하였는데, 시편들을 진공분위기(<10^{-6}Torr)에서 각각 600℃, 700℃, 800℃로 1시간 동안 열처리한 후, X-선 회절분석(XRD, X-Ray Diffractometry), 오제전자분석(AES, Auger Electron Spectrometry), 그리고 투과전자현미경분석(TEM, Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 계면에서의 반응여부를 확인하였다. AES 깊이분석(depth profiling)을 할 때, 전자총의 전압은 5kV, 스퍼터링시의 Ar의 에너지는 3kV, 스퍼터링 속도는 (120Å SiO_2/min)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ta_2O_5의 미세구조

Fig. 1(a)는 SiO_2 기판 위에 반응성 스퍼터링법으로 1000Å 증착하고 600℃, 1분간 산소 열처리한 Ta_2O_5의 평면(plan-view) 투과전자현미경 명시야상(bright field image) 사진이다. Ta_2O_5의 미세구조는 그림에서 보듯이 비정질이며, RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry) 분석 결과에 따르면 Ta : O의 조성비는 약 1 : 3이었다. 이렇듯 스퍼터링으로 증착하여 산소 열처리한 Ta_2O_5의 조성비가 2 : 5가 아니고 산소가 더 많이 고용된다는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이다.[14,15] 이러한 이유에 대하여 언급은 없으나 아마 미세구조가 비정질이기 때문에 정확한 조성비보다 더 많은 산소를 함유할 수 있는 것이 아닌가 생각된다.

Fig. 1(b)는 600℃, 1분간 산소 열처리한 Ta_2O_5를 다시 800℃에서 30분간 진공 열처리한 시편의 TEM 사진으로 Ta_2O_5가 결정화되어 있다. 그러나 일반적인 다결정과 달리 크기가 수 백 nm인 결정입내에 검은 기지(matrix)바탕에 크기가 수 nm 인 하얀 입자들이 분포하여 있으며, 결정입계를 따라서도 수십 nm 크기의 길쭉한(elongated) 모양을 가지는 입자들이 분포하여 있다. 실제로 결정입내의 기지와

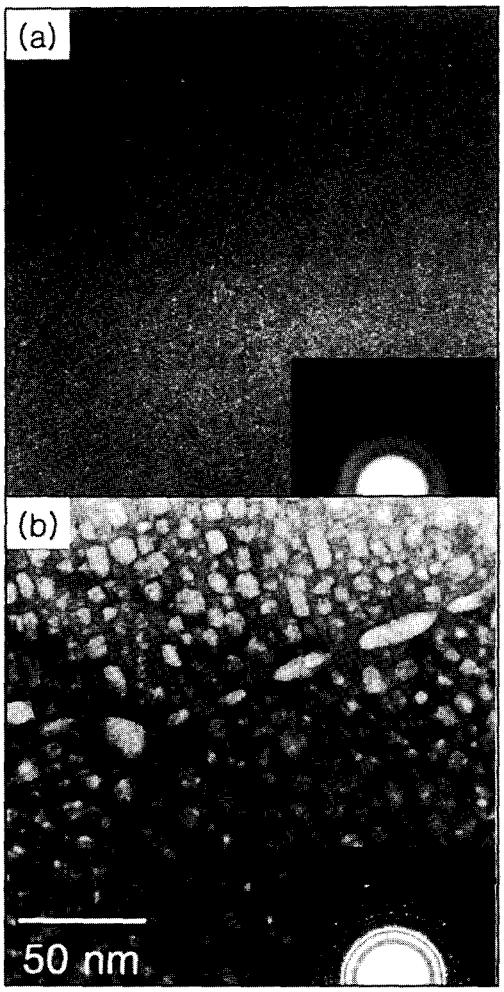

Fig. 1. Plan-view TEM images of Ta_2O_5 film (a) annealed in oxygen ambient at 600℃ for 1 min and (b) annealed in vacuum at 800℃ for 30 min followed by annealing (a).

작은 입자사이를 살펴보면 Fig. 2에서 보듯이 0.3㎛ 만큼 아래(under-focused, Fig. 2(b))와 위(over-focused, Fig. 2(c))로 초점을 맞추었을 때 작은 입자 주위를 따라 검은 색과 흰 색의 Fresnel 줄무늬가 나타남을 알 수 있다. 이러한 Fresnel 줄무늬는 입자주위를 따라 결정입계와 같은 조밀하지 않은 공간이 존재한다는 것을 의미하기 때문에 기지와 입자사이에 상경계(phase boundary)가 존재한다고 할 수 있다.

여기서 하나의 결정립으로부터 제한시야 회절도형(selected area diffraction pattern)을 얻으면 하나의 결정립으로부터 나온 회절도형만 얻을 수 있다. 따라서 결정입내에 있는 입자들이 기지와 비슷한 구조를 가지고 있는 다른 상[16]이던지 혹은 비정질[14]이거나 빈 구멍(hole)[17]일 수 있다. 이것을 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 Fig. 3과 같은 고분해능 투과전자현미경(HRTEM) 상을 얻었다. Fig. 3(a)는 600℃, 1분간 산소 열처리한 Ta_2O_5의 고분해능 사진으로서 Fig. 1(a)와 마찬가지로 미세조직이 비정질임을 알 수 있다. 800℃에서 30분간 진공 열처리하여 결정화 된 Ta_2O_5의 고분해능 투과전자현미경 사진을 보면(Fig. 3

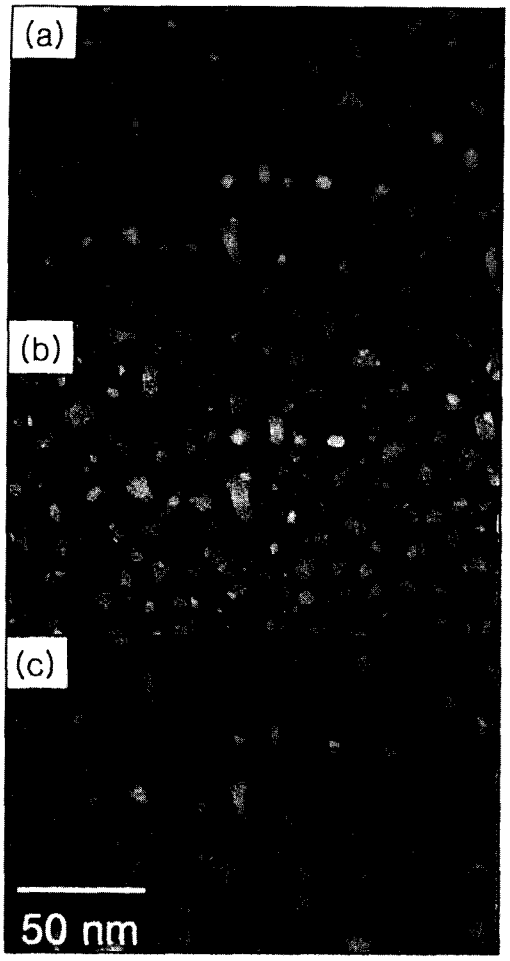

Fig. 2. Plan-view TEM images of Ta_2O_5 film annealed in vacuum at 800℃ for 30 min (a) in-focused, (b) under-focused, and (c) over-focused.

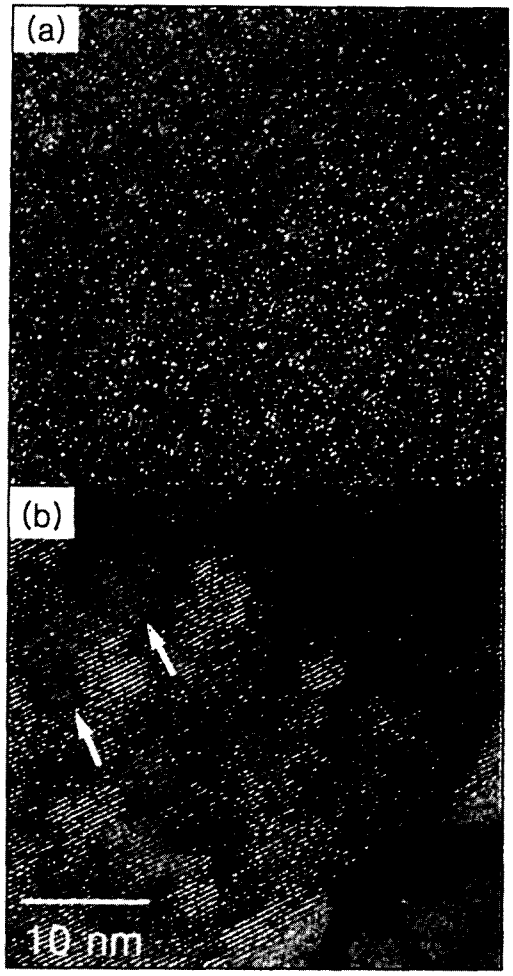

Fig. 3. HRTEM images of Ta_2O_5 film (a) annealed in oxygen ambient at 600℃ for 1 min and (b) annealed in vacuum at 800℃ for 30 min followed by annealing (a).

(b)), 결정립 내에서는 격자 프린지(fringe)가 결정립 내의 입자에서 불연속으로 끊기는 것을 볼 수 있는데(화살표 참조), 이것은 결정립 내의 기지와 입자가 서로 다른 상이라는 사실을 보여준다. 그리고 시편 기울임(tilting)을 하여도 입자 내에서는 격자 프린지가 관찰되지 않는 것으로 보아 입자들이 기지와 결정구조가 비슷한 다른 결정상은 아님을 알 수 있다. 또한, 입자가 빈 구멍이라면 입자 내에서 어떠한 이미지도 관찰되지 않아야 하는데 그렇지 않았으므로 결정립 내와 결정입계를 따라서 분포하는 입자들은 비정질상이라 할 수 있다. 이렇듯 결정질 내부에 비정질이 존재하는 이유는 아직 분명치 않다. 그러나 이것이 초기 산소 열처리 시에 존재하는 비정질에서의 Ta과 O의 화학양론비(stoichiometry)가 맞지 않고 산소가 과포화 되어있는 사실과 관련이 있으리라 본다. Chang[14]의 결과에서도 산소가 과포화되어 있는 Ta_2O_5를 결정화시킨 후에도 여전히 산소가 과포화 되어 있으며, 부분적으로 결정화시킨 Ta_2O_5를 관찰한 결과로부터 비정질 입자들은 고온 열처리 도중에 결정화되지 못하고 남게 되는 비정질이라고 하였다.

3.2. 열적안정성

Fig. 4의 (a)와 (b)는 각각 TiN/Ta_2O_5/TiN 구조의 시편과 TaN/Ta_2O_5/TaN 구조의 시편을 진공($<10^{-6}$ Torr)에서 1 시간 열처리 하였을 때 나타나는 상변화를 보여주는 X-선 회절분석 결과이다. 갓 증착된 경우에 비정질 상태로 존재하던 Ta_2O_5가 고온 열처리에 의해 사방정계(orthorhombic, a=6.198Å, b=40.29Å, c=3.888Å) 구조를 가진 β-Ta_2O_5 결정질이 되는 것을 알 수 있다. 그러나, 전극이 TiN인 경우의 Ta_2O_5의 결정화 온도는 700℃인 반면에, 전극이 TaN인 경우의 Ta_2O_5의 결정화 온도는 800℃이었다. 한편, 800℃ 열처리까지 계면 반응에 의한 새로운 상의 회절피크가 TiN과 TaN 전극 모두에서 보이지 않았다.

TiN/Ta_2O_5/TiN 구조의 시편을 800℃ 열처리 하였을 경우의 AES 분석결과를 살펴보면 (Fig. 5(b)), 800℃ 열처리에 의해서 TiN과 Ta_2O_5의 깊이 방향 농도 변화가 계면에서 완만하게 나타나는 것을 볼 수 있으며 이는 TiN과 Ta_2O_5 사이에 상호확산이 일어났다는 것을 의미한다. 여기서, Ta_2O_5박막 내의 Ta : O 비가 열처리 전의 2 : 6에서 열처리 후에는 약 2 : 5로 화학적 양론비에 접근했는데, 이것은 Ta_2O_5 내의 과포화 산소가 TiN으로 확산해 갔다는 것을 의미한다. 또한, 확산의 양상을 자세히 살펴보면, TiN 박막

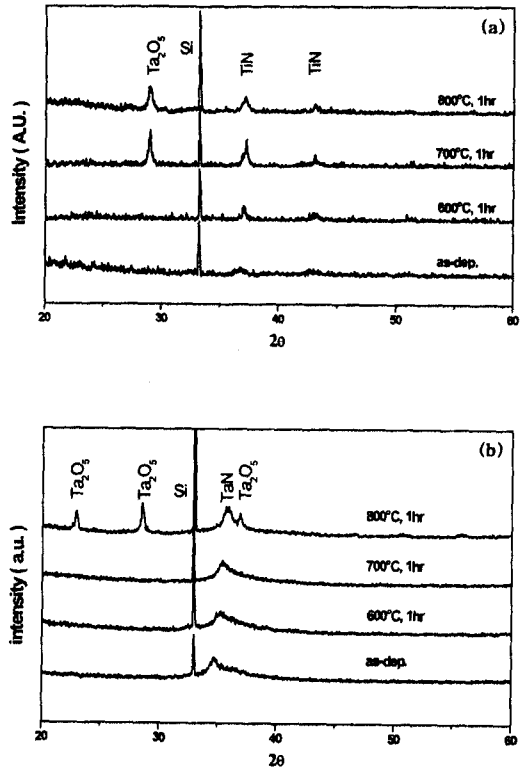

Fig. 4. XRD patterns of (a) TiN(500Å)/Ta_2O_5(500Å)/TiN(500Å) structure and (b) TaN(500Å)/Ta_2O_5(500Å)/TaN(500Å) structure.

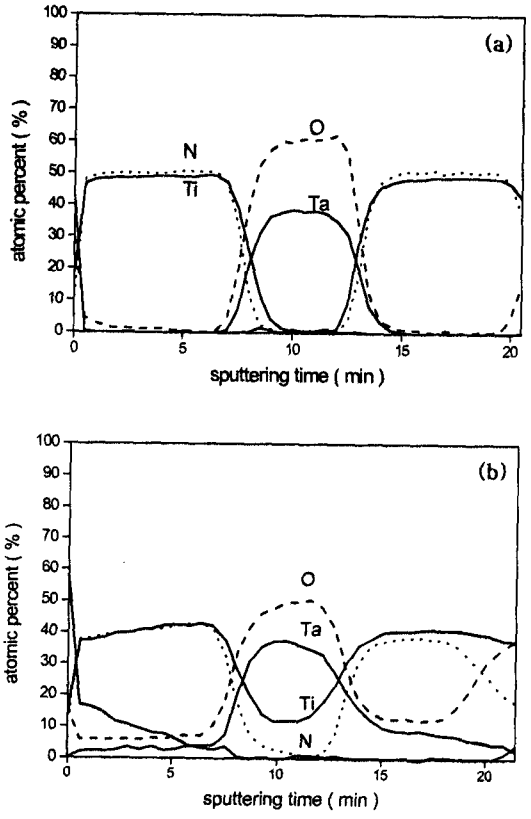

Fig. 5. AES profiles of TiN(500Å)/Ta_2O_5(500Å)/TiN(500Å) structure (a) before and (b) after 800℃ vacuum annealing.

내에서 Ta와 O의 농도분포의 비가 비교적 일정한 것으로 보아 TiN층 내부로 Ta이 산소와 함께 어떤 일정한 비를

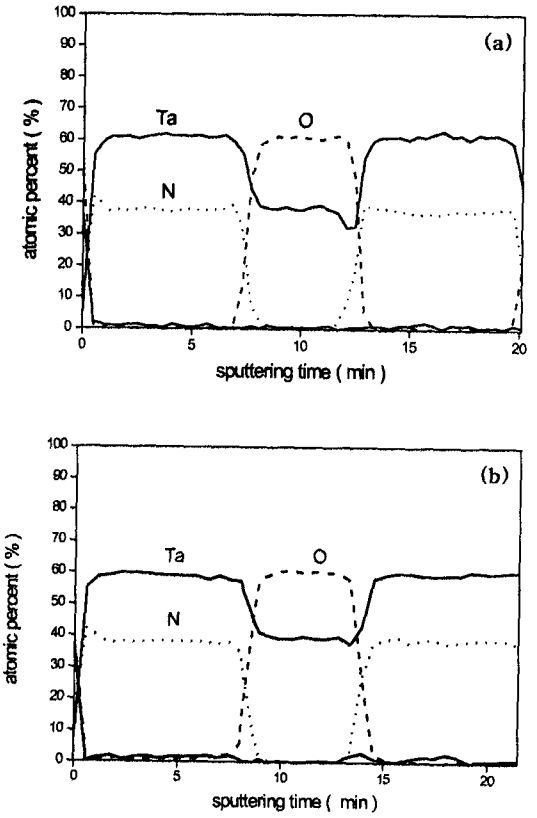

Fig. 6. AES profiles of TaN(500Å)/Ta_2O_5(500Å)/TaN(500Å) structure (a) before and (b) after 800℃ vacuum annealing.

유지하면서 확산되는 것으로 생각된다. Ishibashi[18]에 의하면 PVD-TiN/CVD-Ta_2O_5/Si_3N_4/poly-Si을 10^{-3}Pa의 진공에서 900℃, 30분간 열처리한 경우에 Ta_2O_5층의 Ta가 TiN층으로 TiN의 결정입계를 통해 확산(out-diffusion)한다고 하였으며, Lee[17]도 CVD-TiN($TiCl_4+NH_3$)/CVD-Ta_2O_5 /Si_3N_4/poly-Si을 진공열처리하여 같은 결과를 얻었다고 보고하였다. 그러나 이들의 연구결과에서는 TiN층 내부에서의 산소의 농도분포를 측정하지 않았기 때문에 본 실험의 결과와 배치된다고 볼 수는 없으며, Chang[13] 등도 Ta과 O가 동시에 TiN층으로 확산해간다고 하였다. 또한, Ta_2O_5층 내부로의 Ti의 확산[12]과 일부 N의 확산이 일어나는데, Ta의 확산과 달리 Ti의 확산은 N의 확산을 동반하지는 않는 것으로 보인다.

Fig. 6의 (b)는 TaN/Ta_2O_5/TaN 구조의 시편을 800℃ 열처리 하였을 경우의 AES 분석 결과로서 TiN의 경우와 달리 800℃ 진공열처리 후에도 계면이 안정하게 유지되고 있으며, Ta_2O_5 내의 산소 과포화도 변함이 없었다. 이와 같은 결과는 전극재료로서의 비교 연구는 아니지만, Ti 전극과 Ta_2O_5 사이의 산소 확산에 대한 확산방지막으로서 TiN과 TaN을 비교하여 TaN이 TiN보다 확산방지막 특성이 더 우수하다는 Chang[13] 등의 결과와도 같다.

여기서, 전극재료에 따라 산소의 확산거동이 다른 것으로부터 TiN 전극에서의 Ta_2O_5 결정화 온도가 TaN 전극을 사용한 경우의 결정화 온도보다 낮았던 이유를 설명할 수 있을 것이다. 즉, TiN을 전극으로 사용한 경우에는 Ta_2O_5

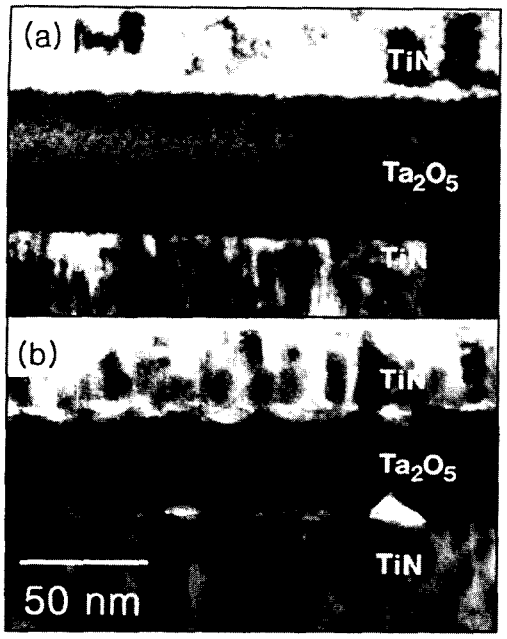

Fig. 7. Cross-sectional TEM images of TiN/Ta_2O_5/TiN (a) before and (b) after 800℃ vacuum annealing.

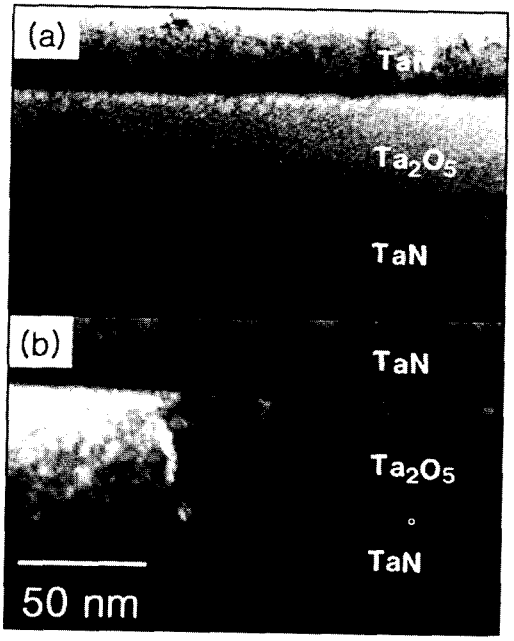

Fig. 8. Cross-sectional TEM images of TaN/Ta_2O_5/TaN (a) before and (b) after 800℃ vacuum annealing.

내의 과포화 산소가 TiN으로 확산해 나가면서 결정화되기 전에 Ta_2O_5가 화학적양론비에 좀 더 가까운 조성을 가질 수 있기 때문에 결정화가 더 낮은 온도에서 일어날 수 있다는 것이다. 이러한 해석을 뒷받침해줄 수 있는 정확한 실험결과는 현재까지 없지만, Atanassova[15]의 연구결과는 간접적인 근거를 제시한다. 일반적으로 Si 기판 위에서 스퍼터링법으로 제조된 Ta_2O_5는 약 700℃ 정도에서 결정화가 일어나는데[19](Si은 Ta_2O_5를 환원시켜 Ta_2O_5/Si 계면에서 SiO_2를 형성한다.), Atanassova는 Si 기판 위에 스퍼터링법으로 증착한 Ta_2O_5가 900℃ 열처리에 의해서도 결정화되지 않았다고 보고하였다. 논문에서 그 이유를 구체적으로 제시하지는 않았지만, 다른 연구자들과 다른 점이 진공열처리 대신에 산소열처리를 했다는 것 밖에 없으므로, 열처리 과정에서 Ta_2O_5에 산소가 과포화되어 결정화온도가 높아졌을 것으로 예상된다. 즉, 스퍼터링으로 제작된 Ta_2O_5의 결정화온도는 산소의 과포화도에 영향을 받는 것으로 보인다.

Fig. 7은 TiN/Ta_2O_5/TiN 구조의 갓 증착한 시편(Fig. 7(a))과 진공에서 800℃, 1시간 열처리한 시편(Fig. 7(b))의 단면 투과전자현미경 사진으로서, 전극이 TaN인 경우와 비교하여(Fig. 8(b)) Ta_2O_5 결정입내의 비정질 입자들의 크기가 훨씬 작았다. 이것은 AES분석 결과에서 언급했듯이 과포화 산소가 TiN으로 확산하여 Ta_2O_5 내의 산소 과포화도가 줄었기 때문으로 생각된다. 또한, 계면의 갈라짐(delamination)이 생기면서 Ta_2O_5의 결정입계에서는 결정입계 홈(grain boundary grooving)이 관찰되었으며, Ta_2O_5층의 두께가 약 10% 감소했는데, Ishibashi18)의 결과에서도 보듯이 Ta_2O_5층의 Ta과 O의 확산(out-diffusion)이 Ta_2O_5으로의 Ti의 in-diffusion보다 먼저 일어나기 때문으로 여겨진다.

Fig. 8은 TaN/Ta_2O_5/TaN 구조의 갓 증착한 시편(Fig. 8(a))과 진공에서 800℃, 1시간 열처리한 시편(Fig. 8(b))의 단면 투과전자현미경 사진을 보여준다. 결정화된 Ta_2O_5에는 SiO_2 기판 위에서 결정화된 Ta_2O_5(Fig. 1(b))와 마찬가지로 입내에 수 nm 정도 크기의 비정질 입자들이 분포하며, 결정입계에는 좀 더 큰 입자가 존재했다. 그리고, 앞서 AES 분석결과에서 보았듯이 800℃의 열처리에서도 TaN과 Ta_2O_5는 안정한 계면을 유지하고 있으며, Ta_2O_5 층의 두께변화는 없었다. 따라서, 계면의 열적 안정성 면에서 TaN이 TiN보다 Ta_2O_5에 더 적합한 전극재료임을 알 수 있으며, TaN을 Ta_2O_5의 전극재료로 사용하면 고온 열처리 후에도 계면반응에 의한 Ta_2O_5의 전기적 성질변화가 야기되지 않을 것으로 기대할 수 있다.

4. 결 론

반응성 스퍼터링법으로 증착하고 600℃에서 1분간 산소 열처리한 Ta_2O_5의 열처리에 따른 미세구조 변화를 분석하고, 이러한 Ta_2O_5에 대한 전극재료로서 스퍼터링법으로 증착한 TiN과 TaN을 600℃, 700℃, 그리고 800℃에서 각각 1 시간 열처리하여 계면반응성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응성 스퍼터링법으로 증착하고 600℃에서 1분간 산소 열처리한 Ta_2O_5의 미세구조는 비정질이며, O/Ta의 조성비는 약 3으로 산소가 과포화 되어 있었다. 800℃에서 30분간 진공 열처리에 의해 결정화시켰을 경우에, 결정립 내부에는 사방정계 구조의 β-Ta_2O_5 결정질 기지(matrix)에 약 수 nm 크기의 비정질 입자가 분포하며 결정입계에도 약 10nm 이상의 크기를 가진 비정질 입자가 존재하는 미세구조를 가졌다.

2) 열처리에 의한 Ta_2O_5의 결정화온도는 TaN을 전극으로 사용한 경우(800℃)보다 TiN을 전극으로 사용한 경우(700℃)에 더 낮았으며, 결정화된 Ta_2O_5 내부의 비정질입자의 크기도 전극이 TiN일 경우에 더 작았는데, 이는 Ta_2O_5내의 산소가 TiN으로 확산되면서 Ta_2O_5내의 산소 과포화가 감소하는 것과 관련이 있다고 사료된다.

3) 800℃에서 1시간의 열처리를 하였을 경우에 TaN은 Ta_2O_5와 안정한 계면을 유지하였다. 그러나 전극재료가 TiN인 경우에는 TiN박막 내부로 Ta와 산소가 확산하고 Ta_2O_5층으로 Ti가 확산하는 상호확산이 일어났다. 따라서, 계면 안정성 면에서 TaN이 TiN보다 Ta_2O_5에 더 적합한 전극재료이다.

참 고 문 헌

1. R. Ramesh, *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*, p.2, Kluwer Academic Publishers, (1997).
2. T.C. May and M.H. Woods, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-26**, 2 (1979).
3. D. Laviale, J.C. Oberlin and R. A. Devine, Appl. Phys. Lett., **65**(16), 2021 (1994).
4. T. Aoyama, S. Saida, Y. Okayama, M. Fujisaki, K. Imai and T. Arikado, J. of the Electrochemical Society, **143** (3), 977 (1996).
5. S. Kamiyama, T. Saeki, H. Mori and Y. Numasawa, IEEE IEDM Tech. Dig., 827 (1991).
6. S. Kamiyama, P. Y. Lesaicherre, H. Suzuki, A. Sakai, I. Nishiyama and A. Ishitani, J. of the Electrochemical Society, **140**(6), 1617 (1993).
7. H. Shinriki and M. Nakata, IEEE Trans. Electron Devices, **38**(3), 455 (1991).
8. H. Shinriki, M. Nakata, Y. Nishioka and K. Mukai, IEEE Electron Devices Lett., **10**(11), 514 (1989).
9. S. Kamiyama, H. Suzuki and H. Watanabe, J. of the Electrochemical Society, **141**(5), 1246 (1994).
10. Y. Nishioka, H. Shinriki and K. Mukai, J. Appl. Phys., **61**(6), 2335 (1987).
11. M. Saitoh, T. Mori and H. Tamura, IEEE IEDM Tech. Dig., 680 (1986).
12. H. Matsuhashi and S. Nishikawa, Jpn. J. Appl. Phys., **33** (3A), 1293 (1994).
13. J.P. Chang, M.L. Steigerwald, R.M. Fleming, R.L. Opila, and G.B. Alers, Appl. Phys. Lett., **74**(24), 3705 (1999).
14. P.H. Chang and H.Y. Liu, Thin solid film, **258**, 56 (1995).
15. E. Atanassova, T. Dimitrova, J. Koprinarova, Appl. Surf. Sci., **84**, 193 (1995).
16. A. Pignolet, G.M. Rao, S.B. Krupanidhi, Thin Solid Film, **258**, 230 (1995).
17. H.J. Lee, R. Sinclair, M.B. Lee and H.D. Lee, J. Appl. Phys., **83**(1), 139 (1998).
18. K. Ishibashi, B.K. Patnaik, N.R. Parikh, G.S. Sandhu and P.C. Fazan, J. Vac. Sci. Technol. B., **12**(4), 2822 (1994).
19. T. Dimitrova, K. Arshak, and E. Atanassova, Thin Solid Films, **381**, 31 (2001).