

## 등온 열처리시 알루미늄 다층 박막의 열적 안정성에 관한 연구

전진호\*, 박정일\*\*, 박광자\*\*, 김홍대\*\*, 김진영\*

\* 광운대학교 전자재료공학과

\*\* 국립공업시험원 무기화학과

### A Study on the Thermal Stability in Multi-Aluminum Thin Films during Isothermal Annealing

J.H. Jeon\*, J.I. Park\*\*, K.J. Park\*\*, H.D. Kim\*\*, J.Y. Kim\*

\* Department of Electronic Materials Engineering, KwangWoon University

\*\* Department of Inorganic Chemistry, National Industrial Research Institute

#### Abstract

Multi-level thin films are very important in ULSI applications because of their high electromigration resistance. This study presents the effects of titanium, titanium nitride and titanium tungsten underlayers of the stability of multi-aluminum thin films during isothermal annealing. High purity Al(99.999%)films have been electron-beam evaporated on Ti, TiN, TiW films formed on SiO<sub>2</sub>/Si(P-type(100))-wafer substrates by RF-sputtering in Ar gas ambient. The hillock growth was increased with annealing temperatures. Growth of hillocks was observed during isothermal annealing of the thin films by scanning electron microscopy. The hillock growth was believed to appear due to the recrystallization process driven by stress relaxation during isothermal annealing. Thermomigration damage was also presented in thin films by grain boundary grooving processes. It is shown that underlayers of Al/TiN/SiO<sub>2</sub>, Al/TiW/SiO<sub>2</sub> thin films are preferable to Al/SiO<sub>2</sub> thin film metallization.

#### 1. 서 론

ULSI급 반도체 제조기술은 전세대와 비교하여 가장 많은 연구개발이 요구되는 분야이며, 박막 형성 기준은 크게 metallization, step coverage, passivation, 다층 박막등에 중점을 두고, 연구개발의 중심은 기존 사용재료의 개선, 신물질 개발에 있다. 금속화 공정은, 금속배선이 마이크로미터 이하로 극히 미세화됨으로 부각되는 이동(migration) 내성등의 문제점 해결을 위해 저저항화, 다층 배선화, 보호막 물질 개발등에 중점을 두고 있다. 금속 배선의 물질로서 Al이 가장 많이 사용되고 있지만, 제조 공정상 및 사용중에 고밀도 전류, 열과 같은 stress에 의하여 Al은 다른 접촉 물질과 반응하며, 1969년 J.R Black<sup>1)</sup>은 Al 박막에서 Electromigration 현상으로 void, hillocks, whisker등이 박막에 형성되어 반도체 회로의 open 및 short를 유발시켜 소자의 안정성에 영향을 미치게 된다고 보

고 하였으며, 고집적화에서 이러한 문제의 해결이 시급한 실정이다.

1973년 A. Bobbio<sup>2)</sup> 등은 d.c. stress에 의한 박막의 저항변화를 연구하였으며, 1985년 G. J. van Gurp<sup>3)</sup> 등은 Thermomigration transport에 관하여 보고하였다. 1989년 T. D. Sullivan<sup>4)</sup>는 열적으로 활성화된 void 형성과, 1990년 J. Y. Kim<sup>5)</sup> 등은 Ti, V 등을 underlayers로 한 박막의 열처리에 의한 hillock 형성에 관하여 보고하고 있다. 1991년 M. E. Gross<sup>6)</sup> 등은 Al/Cu, Al/TiN 박막의 열처리에 의한 핵 형성에 관한 연구를, 1991년 M. Kottke<sup>7)</sup> 등은 TiNx/TiSiy 박막의 열처리 특성에 관한 연구를 발표하였다. 이러한 연구의 진행은 박막의 탈 Al 물질화, 다층 배선화와 underlayers 물질 개발, 안정성 방향의 특성 분석으로 연구되고 있으며, Ti계열의 물질은 금속화 공정시 underlayers 물질로 Al과 안정적인 물질로 작용함으로써 유용한 것으로 알려지고 있다.

따라서 본 연구는 Al 다층 배선화의 열적인 문제점과 underlayers 물질의 특성을 연구하고자, Si(P-type(100))-wafer위에 열 산화막을 만든 후, RF-Sputtering으로 Ti/SiO<sub>2</sub>/wafer, TiN/SiO<sub>2</sub>/wafer, TiW/SiO<sub>2</sub>/wafer 박막을 만들고, 그위에 Electron-beam evaporater로 고순도 Al(99.999%)을 증착한 Al/SiO<sub>2</sub>, Al/Ti/SiO<sub>2</sub>, Al/TiN/SiO<sub>2</sub>, Al/TiW/SiO<sub>2</sub>의 4가지 다층박막을 제작하였다. N<sub>2</sub> gas 분위기에서 동온 열처리시 underlayers 물질인 Ti, TiN, TiW 박막의 Al에 대한 underlayers 물질로서의 열적 안정성에 관한 기초 자료를 얻고자 SEM, EDX, XPS등으로 분석 연구하였다.

## 2. 실험방법

박막 제작에 사용한 substrate은 P-type(100) Si-wafer로, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 24시간 이상 담근 후에, 흐르는 탈 이온수로 세척하고, 물은 절산(1:1)으로 식각하여, 탈 이온수, T.C.E. (80°C, 실온), 아세톤, 메탄올 순서로 초음파 세척기를 사용하여 각각 15분 이상씩 세척하여 진공 건조하였다. 박막은 substrate위에 1μm의 열산화막(SiO<sub>2</sub>)을 만든 후에 RF-Sputtering(Leybold AG, L-560)을 사용하여 Ar Gas 주입전 3x10<sup>-7</sup>Torr의 진공도에서, plasma 방전에 Ar gas를 사용하여 7-9Å/sec의 증착 속도로 1000Å의 Ti/SiO<sub>2</sub>, TiN/SiO<sub>2</sub>, TiW/SiO<sub>2</sub> 박막을 증착한 후, 그 각각의 박막 위에 다시 1000Å Al(99.999%)을 전자-빔 증착기(Electron-beam Evaporater; Annelva Co., VI-43)로 다층 Al 박막을 동시에 증착하였으며, 초기 진공도는 1x10<sup>-8</sup>Torr, 증착 중 기판의 온도는 55°C, 박막의 두께는 XTC로 조절하여 Tayler step으로 보정하였다.

제작된 박막의 표면 조도를 Roughness tester(Taylor-hobson, TalySurf)장비로, 박막의 비저항은(kokusak electric Co., Auto VR-60A)으로 측정하였다. 열처리는 전기로의 Graphite Boat위에 박막을 수직으로 놓고, N<sub>2</sub> gas 분위기에서 150, 250, 350, 450°C 각각 1시간씩 동온 열처리하였다. 열처리 후 각 시편의 표면에 형성된 hillock을 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy) - EDX (Energy Dispersive X-ray Microanalyzer; Jeol JSM-35 CF)으로 hillock과 matrix에 대해 각각 SEM 사진과 EDX로 성분을 분석하였다. 박막에 존재하는 물질의 결합에너지, 에너지상태를 측정하기 위하여 XPS<sup>10)</sup> (X-ray Photoelectron Spectroscopy,

ESCA-750, Shimadzu Co., Japan)를 사용하여 5분간 Ar gas로 박막표면을 약 100Å Sputter etching한 후에 측정하였다. XPS에 사용한 X-ray source는 Mg Kα line( $h\nu = 1253.6\text{ eV}$ )이고 결합 에너지는 Ag 3d<sub>5/2</sub>:367.9 eV, Cu 2p<sub>3/2</sub>:932.4eV, Au 4f<sub>7/2</sub>:83.8 eV를 기준으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 표면조도 및 비저항

표 1은 증착된 각 박막의 두께와 판저항, 비저항 측정 결과를 나타내었다. Al/SiO<sub>2</sub>, Ti/SiO<sub>2</sub>의 저항값은 이론치와 같으며, TiW/SiO<sub>2</sub>는 TiN/SiO<sub>2</sub>보다 저항의 값이 1/5 정도로 작게 나타났고, Ti/SiO<sub>2</sub>에 비해 작은 값을 나타내므로 금속화 공정의 저 저항화 층면에서는 사용하기에 좋은 재료임을 알 수가 있다. 그럼 1은 각각의 Al을 증착하기 전·후 박막에 대한 표면 조도를 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ti/SiO<sub>2</sub>박막의 표면조도 Rmax는 0.054μm, TiN/SiO<sub>2</sub>박막은 0.68μm,

Table. 1. Measurement result in resistivity thickness and sheet resistance of thin films

	Al	Ti	TiN	TiW
THICKNESS (Å) (ρ/cm <sup>2</sup> )	1.04	1.17	1.00	1.03
	1.06	1.21	1.13	1.03
	1.09	1.17	1.02	1.02
	1.02	1.18	1.07	1.03
	1.04	1.18	1.09	1.03
	X=1.03	X=1.18	X=1.06	X=1.03
Rs (Ωcm)	1.27	5.53	22.00	5.42
	1.27	5.38	22.85	5.42
	1.29	5.57	22.86	5.47
	1.28	5.52	22.55	5.44
	1.27	5.51	21.99	5.41
	X=1.28	X=5.51	X=22.45	X=5.43
ρ	2.88	6.50	23.7	5.6

TiW/SiO<sub>2</sub>박막은 0.061μm로 나타났으며, TiN/SiO<sub>2</sub> 박막의 표면조도가 가장 거칠게 나타나고 있다. 또한 전자-빔 증착기로 동시에 증착시킨 Al/Ti/SiO<sub>2</sub>, Al/TiN/SiO<sub>2</sub>, Al/TiW/SiO<sub>2</sub> 박막의 표면조도는 각각 0.081μm, 0.080μm, 0.083μm로 비슷한 결과를 나타내고 있다.

### 3-2. Al/SiO<sub>2</sub>/Wafer 박막

순수한 Al/SiO<sub>2</sub>박막을 350°C 열 처리한 후 SEM 측정 결과 1μm보다 작은 입체의 조성으로 hillock 주위는 형성되어 있으나, hillock 그 자체는 주위보

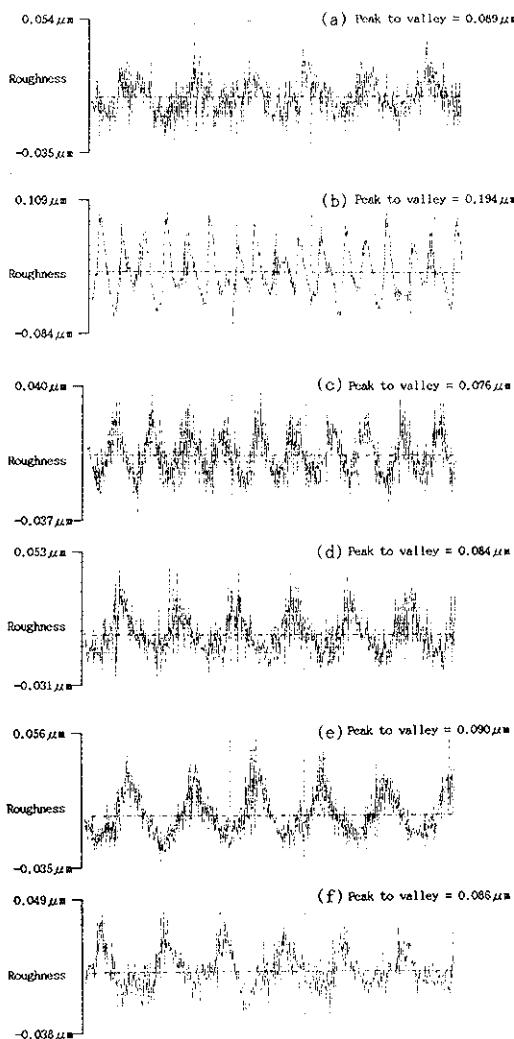


Fig. 1. Surface roughness (a) Ti/SiO<sub>2</sub>, (b) TiN/SiO<sub>2</sub>, (c) TiW/SiO<sub>2</sub>, (d) Al/Ti/SiO<sub>2</sub>, (e) Al/TiN/SiO<sub>2</sub>, (f) Al/TiW/SiO<sub>2</sub>

다른 입자들의 조성으로 성장되는 현상을 2차 재 결정화의 한계로 보고한 W. B. Pennebaker<sup>8)</sup>의 실험치와 그림 2와 같이 본 실험에 의한 결과는 일치하고 있다.

Hillock의 형성은 두 입자면 사이의 방위 관계 함수로, 3점 효과의 구조에 의해 열처리시 재 결정화되어 형성된다.<sup>3,7)</sup> 또한, 재 결정화되는 기판과 박막 사이의 열 팽창계수의 차이 및 박막이 형성될 때의 온도에 의한 잔류應力과 열 처리 온도의 차이에 의한 열적 stress를 감소시키기 위하여 hillock이 형성되기도 한다.<sup>9)</sup> 압축 stress가 작용

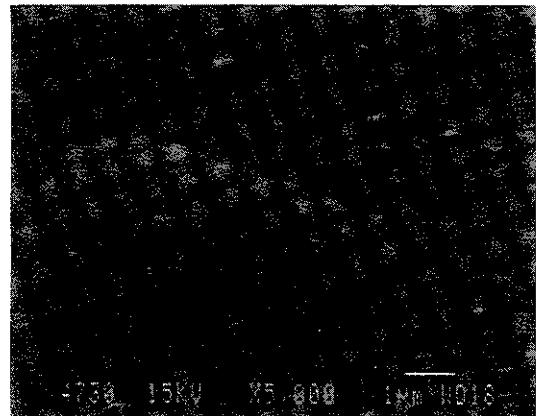


Fig. 2. SEM of hillock in thin films of Al/SiO<sub>2</sub> (annealing 350°C)

하게 되면 hillock이 형성되고, stress 이완에 의해서는 groove이 형성된다. 열처리 온도에 의한 stress와 박막사이의 열 팽창 계수 차이에 의해 온도가 감소되는 영역에서는 감소량 만큼의 온도를 보상받고, stress를 감소시키기 위하여 hillock은 주 위로 부터의 물질이동에 의하여 형성된다<sup>1)</sup>

그림 5는 순수 Al/SiO<sub>2</sub>박막과 각 박막에 대해 XPS를 측정한 결과이다. 순수 Al/SiO<sub>2</sub>박막에 대한 XPS결과를 그림 6에서 알 수 있듯이, 532±0.2eV와 530.6eV에서 O<sub>1s</sub>상태, 278±0.4eV에서 C<sub>1s</sub>상태, 75.8eV에서 Al<sub>2p</sub>와 119eV에서 Al<sub>2s</sub>의 두 가지 상태가 뚜렷하게 나타난다. 그림 6에서 보면 산소의 532±0.2eV peak는 가장 바깥표면에 흡착된 물 분자나 분자와 같은 전자배치를 갖는 다른 분자상태 산소에 기인하는 것으로 생각되며, 530.6eV의 peak는 금속 산화물의 원자상태 산소이다. Al의 결합에너지 2P<sub>3/2</sub>의 72.6eV와 2S의 119eV peak는 Al의 metal peak이고 2P<sub>1/2</sub>의 결합에너지는 74.7eV인데, 측정결과 Al→AlO<sub>x</sub> 상태로 +1.1정도 peak가 이동되어 75.8eV 값을 갖는 AlO<sub>x</sub>(x>1)의 peak를 보이고 있다. 이는 Al의 표면에 있는 과잉산소에 의한 것으로 생각된다. 또한, 그림 6-a에서 볼 수 있듯이 Al의 두 2P peak 사이는 3.2eV분리 되어 측정되었다.

### 3-3 Al/Ti/SiO<sub>2</sub>/Wafer 박막

그림 3-a는 as-deposited된 상태의 SEM사진이다. 표면은 매우 매끄러우며, 전형적인 Al/SiO<sub>2</sub> 박막 사전의 표면과 같다. 3-b, c, d, e는 열처리 온도의 증가에 따른 표면변화를 나타내었고, 표 2에 각 박막의 열처리 온도에 대한 hillock의 밀도를 나타내었다. 3-b는 표면전체가 열화되어 표면조도가 거

칠어지며, 3-c에서는 약  $1\mu\text{m}$  크기의 hillock이 형성되기 시작하고, 3-e에서는 표면이 thermomigration damage된 것을 관찰 할 수 있었다. SEM-EDX 측정 결과, 그림 4에서 알 수 있듯이 EDX peak가 Al이 Ti보다 크게 나타났고, matrix보다 hillock에서 Al의 peak가 큰 것으로 보아 hillock의 Al이 증가하였고, 국부적으로 segregation된 TiSi,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiSi}_3$ , Ti가 존재함을 XPS 측정 결과 알 수 있다.

전체 에너지 범위에서 박막을  $450^\circ\text{C}$  열 처리후 XPS 측정 결과를 그림 5에서 볼 수 있고, 그림 7-d에서  $454.3\text{eV}$ 의 Ti metal peak와  $458.0\text{eV}$ 에서  $\text{TiO}_2$  peak가 관찰됐으며, 이것은 Al과 Ti박막 사이에서 Al박막이 증착되기 전 대기중에서  $\text{TiO}_2$ 가 형성된 것으로 생각된다. 산소의 경우  $530.2\text{eV}$ 에서 metal oxide atomic oxygen peak와  $532.0\text{eV}$ 에서 물분자의 흡착에 의한 molecular species로 생각되는 peak가 관측되었다.

### 3-4 Al/TiN/SiO<sub>2</sub>/Wafer 박막

Al/TiN/SiO<sub>2</sub> 박막은 그림 8에서 볼 수 있듯이

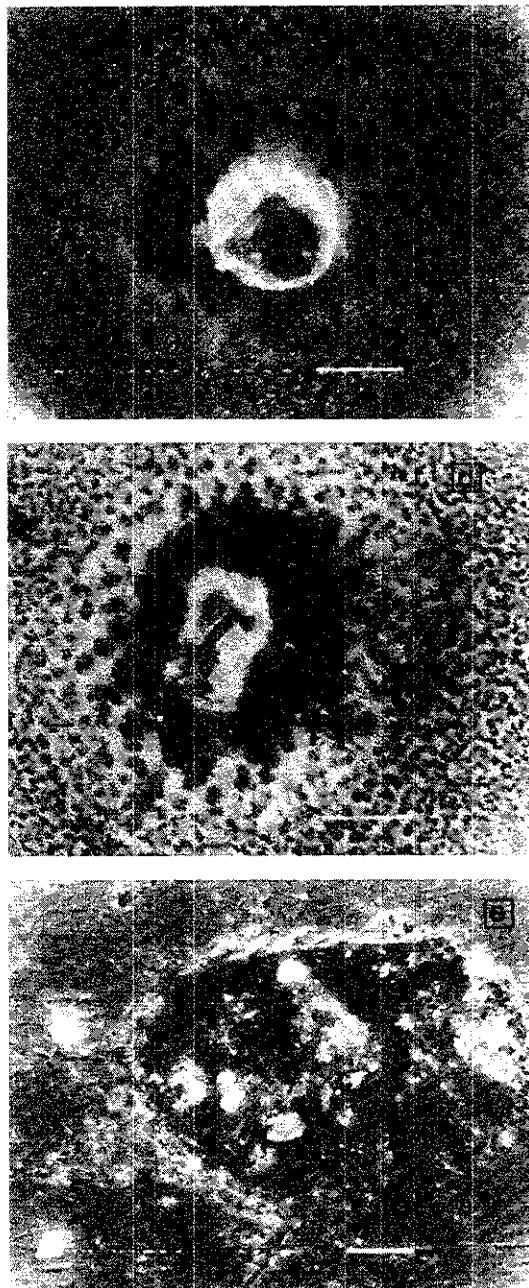
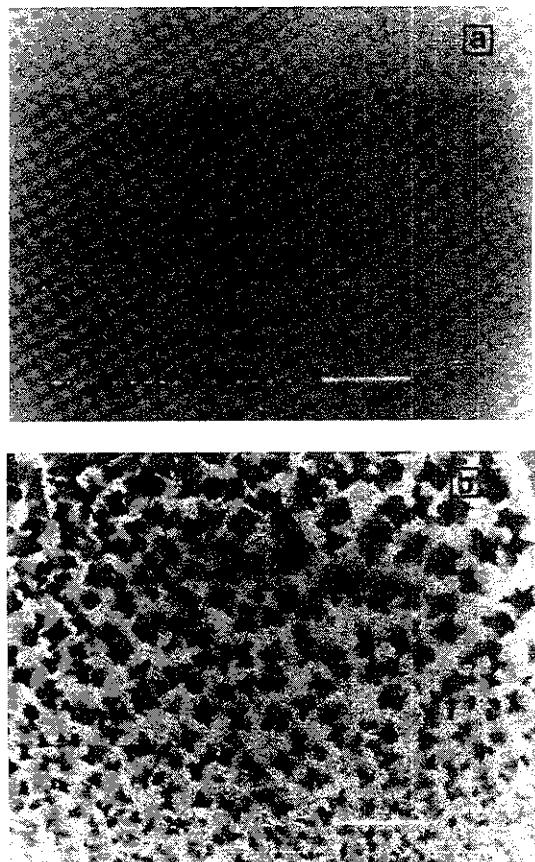


Fig. 3. SEM of hillocks of Al/Ti/SiO<sub>2</sub> thin films (X5000) (a) as-deposited (b)  $150^\circ\text{C}$  (c)  $250^\circ\text{C}$  (d)  $350^\circ\text{C}$  (e)  $450^\circ\text{C} \dots$

Al/TiN/SiO<sub>2</sub> 박막과 열처리 전의 표면은 비슷하다. 그러나 열처리 온도에 대한 SEM 측정 결과 Al/TiN/SiO<sub>2</sub> 박막과는 다른것을 알 수가 있다.

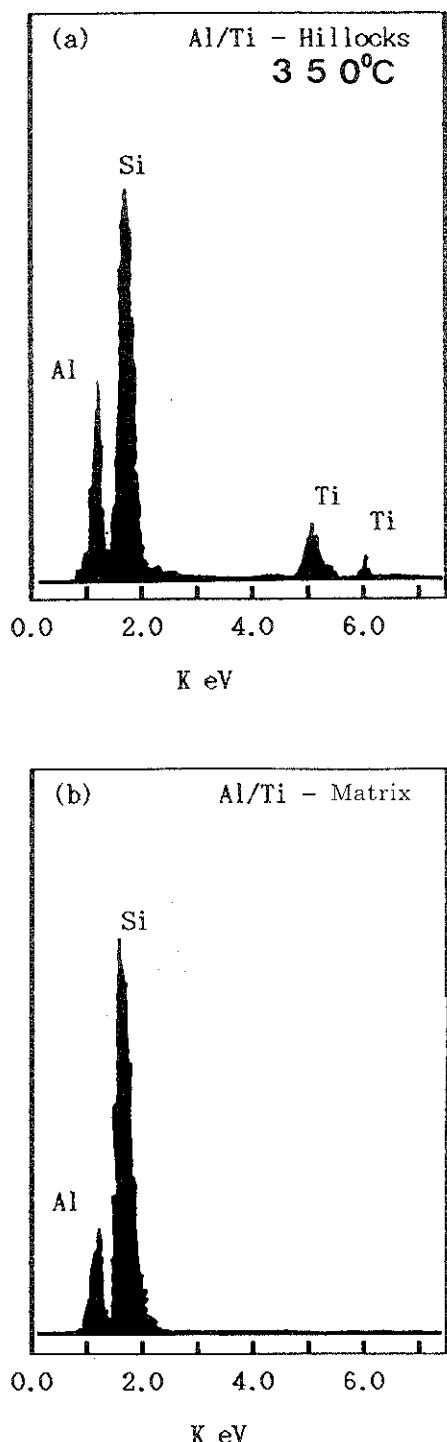


Fig. 4. EDX pattern of matrix and hillocks of Al/Ti/ $\text{SiO}_2$  thin films

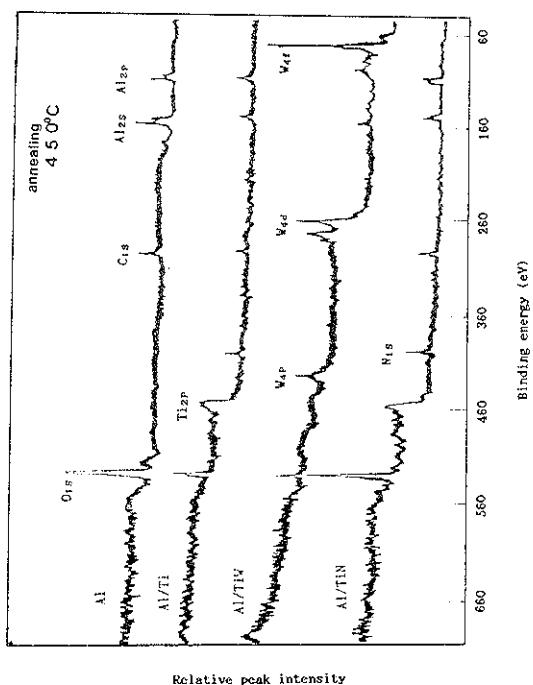
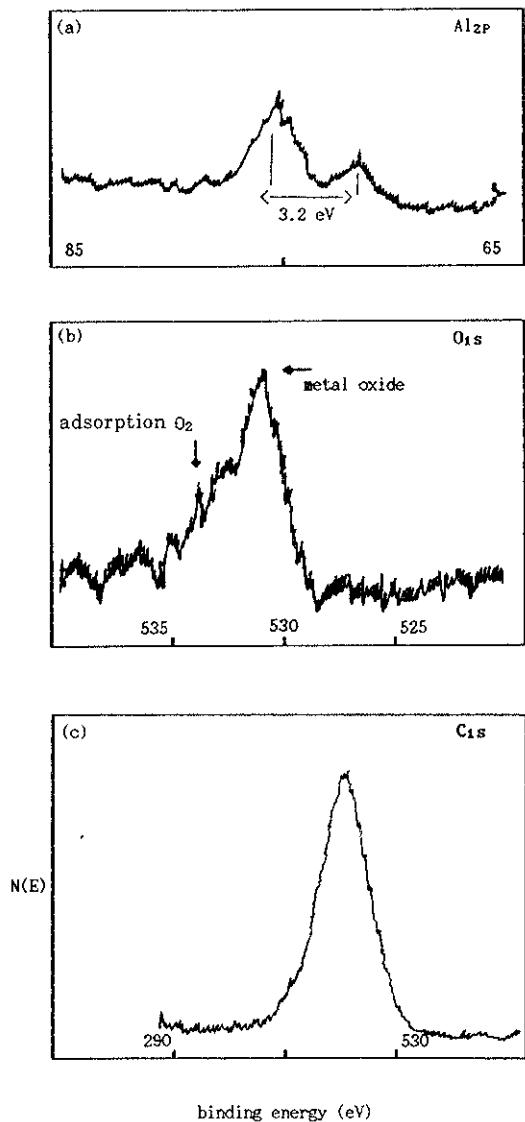


Fig. 5. XPS spectrum of the thin films.

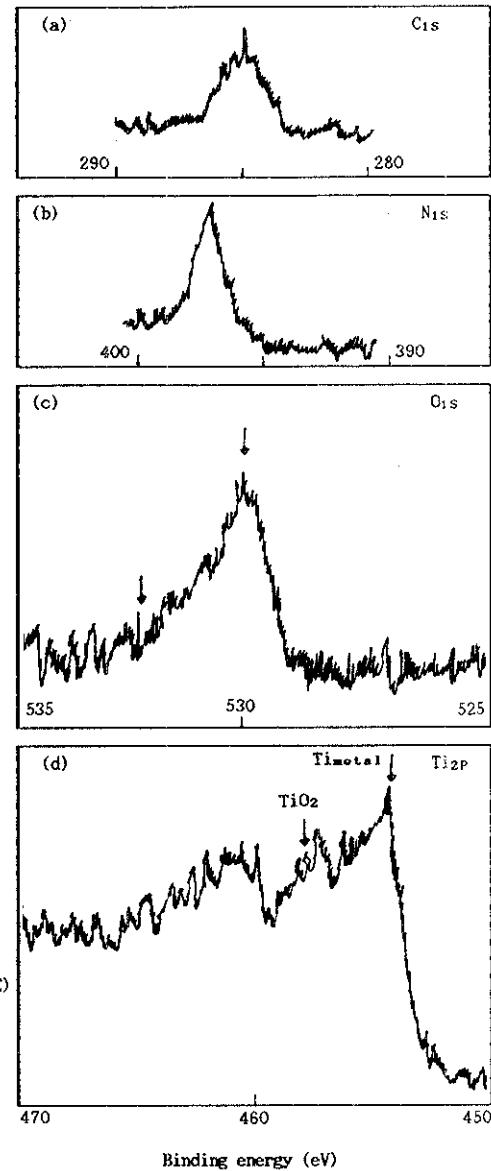
Al/TiN/ $\text{SiO}_2$ 인 경우 약 150°C에서, Al/TiN/ $\text{SiO}_2$ 에 비하여 열적으로 안정화 되어 있으며, Al/TiN/ $\text{SiO}_2$ 는 400°C 이후에 hillock의 성장율이 일정하게 유지된 것으로 보아 hillock 성장의 열적 안정성 온도로 생각된다 그림 9처럼 EDX 측정 결과 N이 측정되지 않았지만, 그림 10의 XPS 측정 결과로서 hillock의 성분에 N가 포함되어 있었고 그 양은 미소하여 주된 성분은 Al/Ti/ $\text{SiO}_2$  박막처럼 Al과 Si이다. XPS를 측정한 결과 Ti, N, C, O의 4가지 원소가 존재하는 것 중 탄소와 산소는 대기중에서 흡착에 의한 것일 수도 있고, 박막 제작시 chamber의 오염에 기인 할 수도 있다. 그림 10에서 397.0 eV의 N1s peak가 측정되고 455.2 eV의 TiN peak와 458.2 eV의 TiO<sub>2</sub> peak가 측정되었다. Al/TiN/ $\text{SiO}_2$  박막 표면에서 AlN, TiAl<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 산화물이 존재하며, 또한 박막 중에서 가장 큰 O peak가 측정 된 것으로 보아 TiN이 산소 친화력이 강한 것으로 사료된다.

### 3-5 Al/TiW/ $\text{SiO}_2$ /Wafer 박막

Al/TiW/ $\text{SiO}_2$  박막도 as-deposited 된 상태의 박막 표면은 그림 1의 표면 조도에서 알 수 있듯이 매끄러웠고, 그림 11에서 SEM 측정 결과 Al/Ti/ $\text{SiO}_2$ , Al/TiN/ $\text{SiO}_2$  박막과 마찬가지로 250°C 열 처리 시 hillock의 폭이 1  $\mu\text{m}$  정도의 크기가 나타나기 시

Fig. 6. XPS spectrum of the Al/SiO<sub>2</sub> thin films

작하여 350°C에서는 Whisker가 특이하게 관측되었다. 그림 12에서 볼 수 있듯이 EDX 측정결과 whisker에서 W이 관측 되었지만 Al/Ti/SiO<sub>2</sub>, Al/TiN/SiO<sub>2</sub>의 경우와 마찬가지로 미소한 양이었다. XPS 측정결과 O의 peak는 작고 Ti와 WAl<sub>12</sub>, WAl<sub>5</sub>, TiAl<sub>3</sub>, TiW, TiO<sub>2</sub> peak 가 측정되었다. 그림 5에서 알 수 있듯이 W의 peak가 W4p, 4d, 4f에 걸쳐서 전반적으로 나타났다. 이때 W4f의 peak가 가장 강하게 나타났으며, 그림 13에서 볼

Fig. 7. XPS spectrum of the Al/SiO<sub>2</sub> thin films

수 있듯이 4f<sub>5/2</sub>와 4f<sub>7/2</sub>의 peak가 2eV로 분리되었다.

### 3-6 열적 안정성

표 3은 열 처리시 각 박막의 열적인 안정성을 순수 Al/SiO<sub>2</sub>박막을 기준으로 비교하였다. 표2, 3과 SEM 사진 결과에서 알 수 있듯이 SiO<sub>2</sub>(2.4(10<sup>6</sup>/°C))와 Al(23.6(10<sup>6</sup>/°C))은 열팽창계수의 차이가 크기 때문에 열처리 온도가 증가함에 따라 hillock

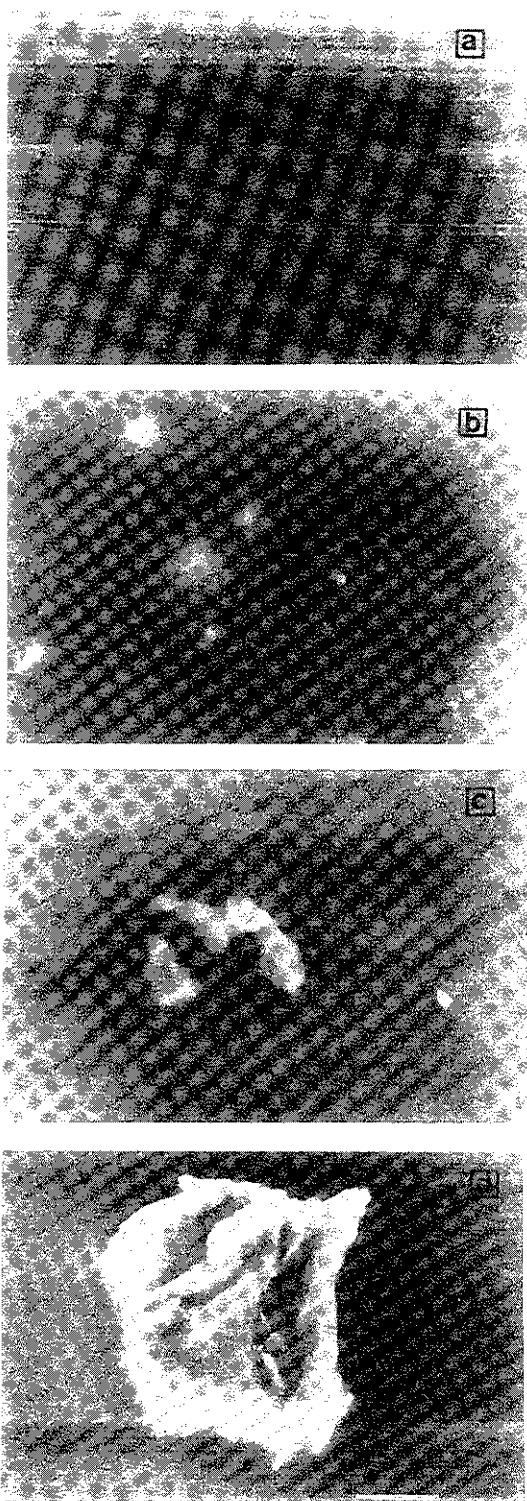


Fig. 8. SEM of hillocks thin films of Al/TiN/SiO<sub>2</sub>  
(X5000) (a) as-deposited (b) 150°C  
(c) 250°C (d) 350°C (e) 450 °C

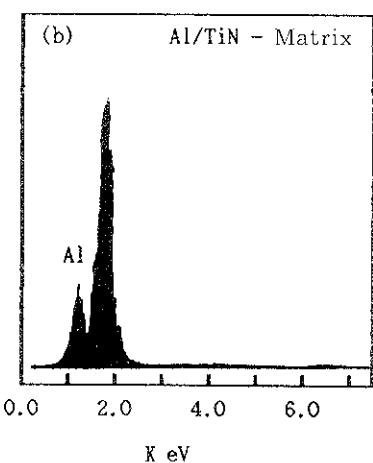
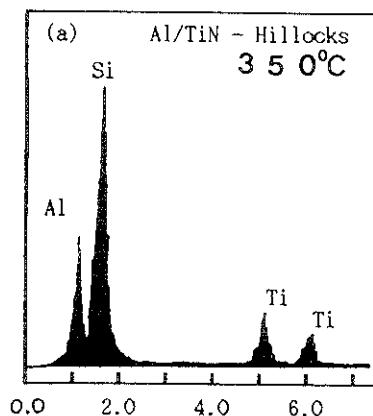


Fig. 9. EDX pattern of matrix and hillocks of Al/TiN/SiO<sub>2</sub> thin films

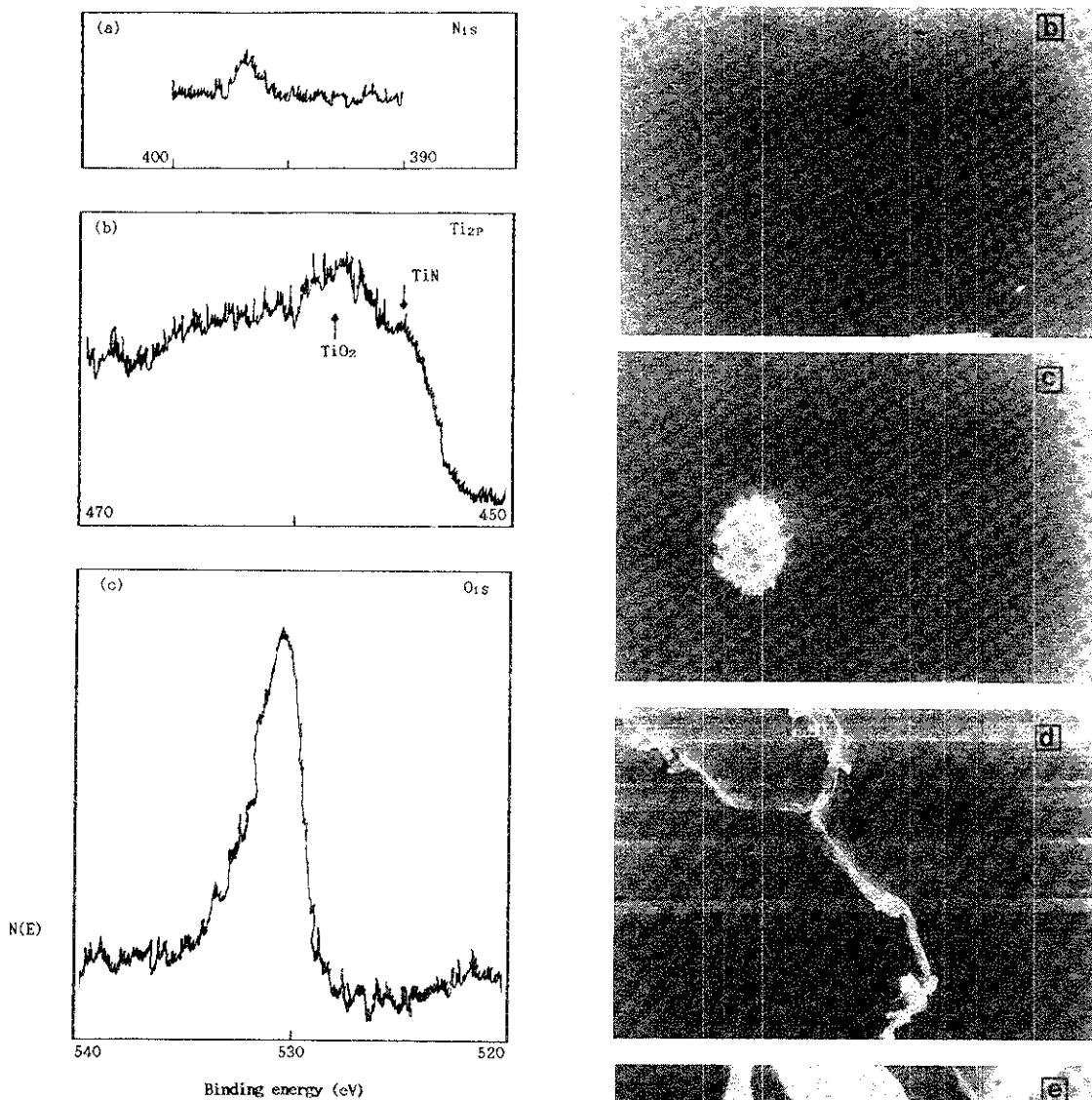
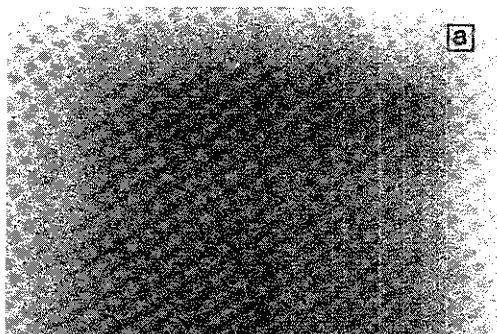
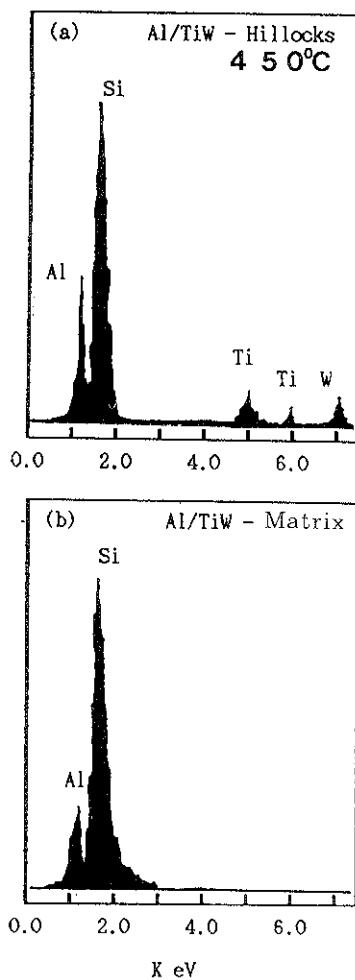
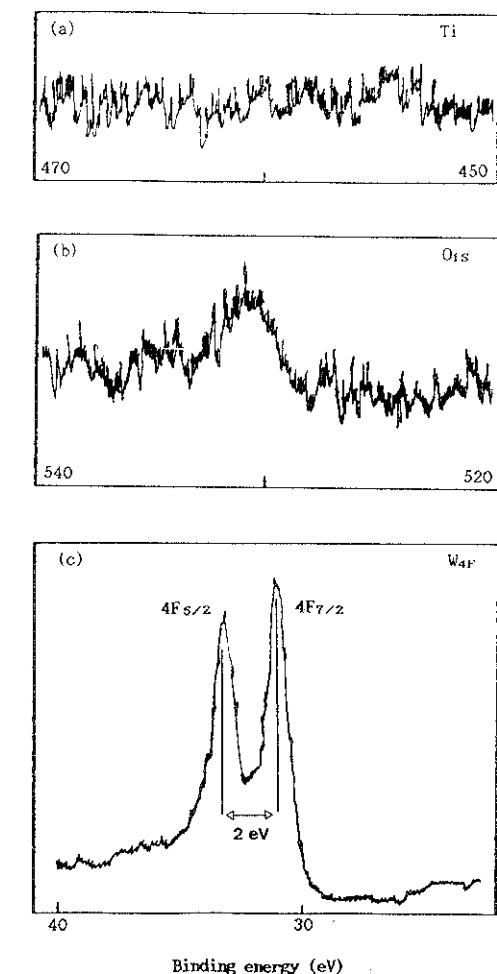
Fig. 10. XPS spectrum of the Al/TiN/SiO<sub>2</sub> thin filmsFig. 11. SEM of hillocks in thin films of Al/TiW/SiO<sub>2</sub> (X5000) (a) as-deposited (b) 150 °C  
(c) 250 °C (d) 350 °C (e) 450 °C

Table. 2. Annealing temperature and hillock density

열처리온도 (°C)	Hillock 밀도 ( $10^{-8} \text{ cm}^2$ )			
	Al/Ti/SiO <sub>2</sub>	Al/TiN/SiO <sub>2</sub>	Al/TiW/SiO <sub>2</sub>	Al/SiO <sub>2</sub>
증착시	9.2	8.8	9.8	18.2
150	28.0	10.2	16.5	72.8
250	90.7	75.6	88.7	184.0
350	160.0	80.3	95.8	401.3
450	320.5	120.6	119.2	592.4

Table. 3. Property of multi-metallization

박막 형태	장벽 형태	비저항 $\mu \Omega \text{cm}$	두께 (Å)	안정성 (온도/시간)	석 출 물
Al/SiO <sub>2</sub>	반응	2.88	1000	200°C /60분	화산
Al/TiN /SiO <sub>2</sub>	안정	23.70	2000	450°C /60분	AlN, TiAl <sub>3</sub>
Al/Ti/ SiO <sub>2</sub>	소멸	6.50	2000	250°C /60분	TiSi, TiSi <sub>2</sub> , TiAl <sub>3</sub>
Al/TiW /SiO <sub>2</sub>	안정	5.60	2000	450°C /60분	WAl <sub>12</sub> , WAl <sub>5</sub> , TiAl <sub>3</sub>

Fig.12. EDX pattern of matrix and hillocks of Al/TiW/SiO<sub>2</sub> thin filmsFig.13. XPS spectrum of the Al/TiW/SiO<sub>2</sub> thin films

은 급격히 성장된다. Al/Ti/SiO<sub>2</sub> 박막은 Ti의 (8.9 (10<sup>6</sup> °C)) 열팽창계수의 완충작용으로 Al/SiO<sub>2</sub> 박막보다는 적은 hillock이 형성되고, 전체 반응장벽으로 작용하여 hillock이 전표면에 걸쳐서 다른 TiN, TiW 물질보다 큰 hillock이 표 3과 같은 hillock 밀도가 생성되었다. Al/TiN/SiO<sub>2</sub>은 열처리온도가 증가하여도 큰 차이 없이 hillock 밀도가 생성되어 TiN은 Al 박막에 대하여 안정적 장벽을 이루고, TiW도 일정온도(350°C) 이후에서는 whisker와 hillock 밀도의 성장율이 일정하게 머무는 것으로 보아, Al과 소멸 또는 안정장벽의 물질로 존재함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

P-type, Si(100)-Wafer 위에 열산화막을 만든 후, 산화막위에 RF-Sputtering으로 Ti, TiN, TiW 박막을 만든 후 각 박막위에 동시에 Electron-beam evaporator으로 Al을 전공 증착한, multi-aluminum 박막의 동온열처리시 열적 안정성에 대한 연구에서 얻은 결과는 다음과 같다.

- As-deposited된 각 박막의 표면조도: R<sub>max</sub>는 거의 비슷하며, 열처리 시 표면에서 hillock과 whisker가 관측되었으며, 표 2와 같은 hillock 형성밀도를 나타내고 있다.
- Al에 대해 Ti는 반응장벽으로, TiN, TiW은 안정과 소멸장벽으로 작용함을 표 3과 같은 분석결과로 알 수 있고, Al/TiN/SiO<sub>2</sub>, Al/TiW/SiO<sub>2</sub> 박막이 Al/SiO<sub>2</sub> 박막보다 열적으로 안정적이다. 박막의 hillock 형성 임계온도는 Al/SiO<sub>2</sub>의 hillock 밀도 100을 기준하여 Al:200, Al/Ti:250, Al/TiN:400, Al/TiW:400 (°C/60분)으로 사료 된다.
- 박막 표면에서 thermomigration damage는 입체면 grooving에 의한 것으로 생각되고, 표 3와 같은 석출물이 측정되었다.

- Hillock 형성은 열팽창계수의 차이와 열처리에 따른 Thermomigration 현상으로 hillock은 주위로 부터 물질이 이동되어 형성되었다

#### (감사의 글)

본 논문은 국립공업시험원의 91년 연구생 연구비 보조에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다. 실험이 완성될 수 있도록 도움주신 국립공업시험원 무기화학과 모든 분들과 XPS의 측정에 도움을 주신 성균관대학교 이경철 박사님, SEM-EDX 측정을 도와주신 현대전자 한동석 선배님 그리고 실험상 많은 조언을 준 50기 연구생 동기인 성균관대학교 김준홍, 아주대학교 김진수 학생께 감사드립니다.

#### 참고문헌

- James R.Black, IEEE Tran. Electron Devices, Vol. ED-16, No.4., 338 1969
- A.Bobbio, A.Ferro, O.Saracco, IEEE Tran. Reliability, Vol. R-23, N0.3., 194 1969
- G.J.van Gurp, P.J.de Waard, and F.J. du Chatenier, J.Appl. Phys., 58(2), 728 1985
- Timothy D. Sullivan, Appl. Phys. Lett., 55 (23) 2399 1989
- J. Y. Kim, R.E.Hummel, phys. stat. sol., (a) 122, 255 1990
- M.E.Gross, K.P.Cheung, C.G.Fleming, J. Kovalchick, and L.A.Heimbrook, J.Vac.Sci.technol., A9 (1), 57 1991
- M.Kottke and R.Gregory, J. Vac.Sci. Technol., B7 (1) 74 1991
- W.B.Pannebaker, J Appl.Phys., Vol.40 394 1969
- T.H.Ving and J.B.D.van Zon, J.Vac.Soc. Technol., A9(1) 124 1991
- C. D. Wagner, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, perkin-Elmer, 50 1979