

## XPS를 이용한 TiN/Cu의 Grain boundary diffusion 연구

임관용 · 이연승 · 정용덕 · 이경민 · 황정남 · 최범식\* · 원정연\*\* · 강희재\*\*

연세대학교 초미세표면과학연구소, 물리학과,  
\*전주대학교 전자물리학과, \*\*충북대학교 물리학과  
(1998년 1월 9일 접수)

## The study of Grain boundary diffusion effect in TiN/Cu by XPS

Kwanyong Lim, Youn-Seoung Lee, Yong-Duck Chung, Kyungmin Lee,  
Chung-Nam Whang, Bum-Sik Choi\*, Jeungyun Won\*\*, and Hee-Jae Kang\*\*

Atomic-scale Surface Science Research Center & Department of Physics,  
Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Physics, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea

\*\*Department of Physics, Chungbuk University, Chungju 360-763, Korea

(Received January 9, 1998)

**요 약** - TiN을 Cu의 확산방지막으로 사용하기 위해 많은 연구가 되어왔는데, 이 연구에서는 특히 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 TiN박막에서의 Cu의 확산현상을 연구하였다. TiN 박막은 일반적으로 columnar grain을 형성하면서 성장을 하는데, 녹는점의 1/3에 해당하는 비교적 낮은 온도에서는 grain들의 경계를 따라 Cu가 확산함을 확인하였다. Atomic force microscopy(AFM)를 이용하여 grain의 모양을 관찰하였고, 이 grain boundary를 통한 확산 현상을 연구하기 위하여, modified surface accumulation method를 이용하였다. 연구 결과, TiN박막에서의 Cu의 grain boundary diffusion의 활성화 에너지  $Q_b$ 는 0.23 eV, Diffusivity  $D_b$ 는  $5.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값을 얻었다.

**Abstract** - TiN has been investigated as a good candidate for a diffusion barrier of Cu. Therefore, in this study, the grain boundary diffusion of Cu in TiN film was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In general, TiN has a columnar grain structure. In the relatively lower temperature, less than 1/3 of the melting point, it was observed that Cu diffused into TiN mainly along the grain boundaries of TiN. The grain size of TiN was measured by atomic force microscope (AFM). In order to estimate the grain boundary diffusion constants, we used the modified surface accumulation method. The activation energy,  $Q_b$ , was 0.23 eV, and the diffusivity,  $D_b$ , was  $5.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

### 1. 서 론

반도체소자의 금속배선에 사용되는 Al 또는 Al합금과 Si 박막사이의 반응을 억제하기 위해 확산방지막이 사용되는데, 현재 TiN이 그 확산방지막물질로써 매우 우수한 특성을 보이고 있다. 차세대 반도체에서는 그 소자가 점점 작아지기 때문에 기존에 금속배선에 사용되던 Al의 contact저항 및 electromigration의 증가가 문제점으로 제기되어 왔다. 따라서, 최근 Al을 대체할 다른 금속을 이용하려는 시도가 있어 왔는데, 그 중 Cu는

Al에 비해서 비저항이 낮고, 녹는점이 높아서 electromigration 및 stress migration에 대한 저항성이 우수한 물질로 각광을 받고 있다[1, 2]. 최근에는 기존의 반도체 공정에서 diffusion barrier로 사용되는 TiN과 함께 그 특성이 우수한 Cu를 금속공정의 배선재료로 사용하기 위한 많은 연구결과들이 보고되고 있다[3-7].

일반적으로 증착된 TiN 박막은 columnar structure를 가진 grain으로 성장하는데, 이 때 grain과 grain 사이의 경계가 주 확산 경로로써 작용되게 된다. TiN 박막이 공기 중에 노출되면 표면과 grain들 사이에  $\text{TiO}_2$  층이 형

성되고, Al의 경우에는 산소와 반응하여 가장 안정된 phase인  $Al_2O_3$ 를 표면층에 형성하고, 계면에서 Al-Ti-O 화합물이 형성됨으로써 계면접합력(adhesion)을 좋게 할 수 있을 뿐만 아니라 Al이 더 이상 grain 경계를 따라 확산하지 못하도록 확산방지막(diffusion barrier) 역할을 하는 것으로 알려져 있다. Cu와 TiN 사이에 어떠한 안정된 화합물이 형성되지 않으므로 Cu와 TiN 사이의 계면 접합력이 좋지 못할 뿐 아니라, Cu가 TiN의 grain 경계를 타고 확산되는 것이 이미 많이 보고되고 있고[2, 4-9], 이를 개선시키려는 연구가 진행중이다. Cu의 확산이 문제시되면서도 아직까지 TiN에 대한 Cu의 grain boundary diffusion (GBD)에 대한 연구와 이해가 부족한 상태이다.

1982년 Cu/TiN/sapphire 계를 이용하여 M. B. Chamberlain이 Diffusion[10] 상수들을 구하였다(측정온도: 600~700°C). 그의 결과에 의하면  $D_0$ 는  $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^2/\text{sec}$  영역으로 활성화에너지가 4.4 eV 였다. Rutherford backscattering spectroscopy(RBS)와 Auger electron spectroscopy(AES) depth-profile을 이용한 이 결과는 열처리 후 TiN을 넘어간 Cu의 양을 측정된 것으로 많은 오차를 내포하고 있다. 이러한 높은 활성화에너지와 매우 작은 diffusivity  $D_0$ 는 일반 금속들에 있어 grain boundary diffusivity가  $10^6 \sim 10^{13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [11]인 것과 비교해 볼 때 TiN 내에서 Cu가 거의 확산되지 않는다는 것을 의미한다. 이 결과는 현재 Cu/TiN 계의 확산이 문제시되고 있는 것에 위배된다 할 수 있다.

낮은 온도에서 박막의 grain boundary diffusion을 연구하기 위해 AES, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), 그리고 Scanning tunneling microscopy(STM) 등과 같은 표면 분석장비들이 이용되어 왔다[12-15] 특히, 본 연구에서 사용하고자 하는 modified surface accumulation method[16]에 있어서 이들 표면분석장비들의 사용은 매우 유용하다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 Cu의 TiN에서 확산에 대해 좀더 구체적으로 연구하였다. 즉, grain boundary diffusion인지를 먼저 확인하고, 온도를 변화시켜가며 depth-profile을 수행하여 그 확산에 관련된 물리양인 grain boundary diffusivity 및 활성화에너지를 구해보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

Grain boundary diffusion을 연구하기 위한 시료제작은 다음과 같다. 우선 Si과 Cu, Si과 TiN의 결합을 방지

하기 위하여 두꺼운  $SiO_2$  층( $\sim 1 \mu\text{m}$ )이 있는 Si 기판을 사용하였다. 그 기판 위에  $1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ 의 UHV 진공에서 Cu 1000 Å을 전자선증착방법으로 증착시킨 후, 다시 그 위에 in-situ로 TiN을 이온보조증착법을 이용하여 400 Å 증착시켰다. 즉, 이온총을 사용하여 질소이온을 2 keV로 박막에 조사하면서, 동시에 Ti를 전자선증착방법으로 증착시켜 TiN을 제작하였다. 이 때의 진공도는  $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 였다. Cu의 증착률은  $1 \text{ Å}/\text{sec}$ , TiN의 증착률은  $0.2 \text{ Å}/\text{sec}$ 였다. 이 TiN의 조성은 XPS 분석결과, Ti:N이 거의 1:1이 됨을 확인하였다. 이 이온선보조증착방법을 쓸 경우, TiN 박막의 stress를 완화시켜 surface free energy가 가장 낮은 (100) 방향의 다결정구조가 형성된다고 보고되고 있다[17].

Grain boundary diffusion 측정실험을 위해, 온도를 바꾸어가며 XPS depth-profile을 수행하였다. XPS 장비는 PHI 5700 ESCA system을 사용하였다. X-선원은 dual Mg K $\alpha$ 를 사용하였고 광전자의 에너지를 분석하기 위한 반구형 에너지 분석기의 pass energy는 23.5 eV였고, Ag의 3d<sub>5/2</sub> line에 대한 energy resolution이 0.7 eV이었다. 그리고 core-level의 에너지는 Cu의 2p<sub>3/2</sub> 준위(932.6 eV)를 기준 삼아 보정하였다. 정량분석은 PHI사의 PC-ACCESS Multitechnique V6.0E를 이용하여 Ti, N, Cu, O, Si의 core level 스펙트럼의 면적을 계산함으로써 구하였다. 또한, depth-profile을 위해서 Ar이온을 사용하는 sputter ion gun을 사용하였는데, 이때 raster size는  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , beam voltage는 3 keV이고, beam current는 3  $\mu\text{A}$ 였다. 시료의 온도를 높이기 위해, radiation heating 장치를 사용하였고, 온도유지를 위하여 Eurotherm 818 temperature controller를 사용하였다. TiN의 surface morphology 및 grain의 크기 등은 Park Scientific사의 Atomic force microscopy(AFM)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 XPS Depth-profiles

온도변화에 따른 TiN과 Cu사이의 확산이 어떻게 일어나는지를 알아보기 위해, 상온에서 depth-profile을 수행하였고, 또한 온도를 650°C로 유지시키면서 depth-profile을 하였다. 그리고 heating 전과 heating 후를 비교하기 위해서 650°C로 가열한 뒤, 상온으로 식힌 후에 depth-profile을 수행하였다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 상온에서의 depth-profile[Fig.

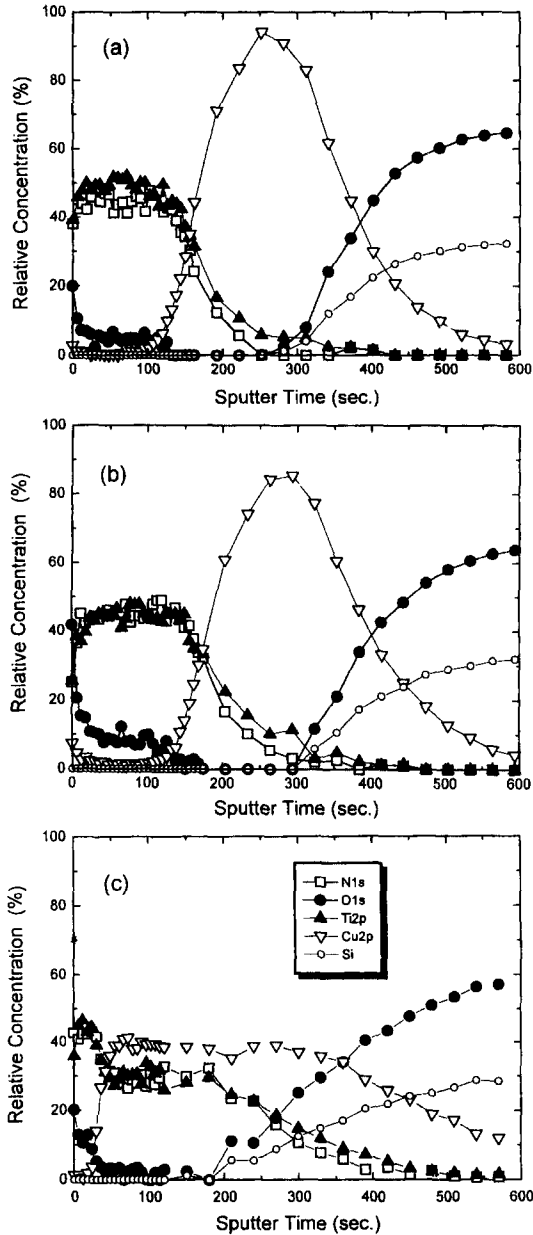


Fig. 1. XPS depth-profiles (a) 상온에서의 depth-profile, (b) 650°C 열처리 후, 상온에서의 depth-profile, (c) 650°C heating 중의 depth-profile.

1(a)]과 650°C heating 후 상온으로 낮춘 후에 얻은 depth-profile[Fig. 1(b)]은 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 650°C로 heating하면서 얻은 depth-profile은 다른 두 개의 depth-profile과는 많은 차이를 보이고 있다. 상온에

서의 depth-profile에서는 초기에 TiN만 보이고, TiN이 사라지면서 Cu가 보이는데 비해, 고온 중에서의 depth-profile에서는 처음부터 이미 TiN과 Cu가 공존하고 있음을 알 수 있다. 이것은 diffusion에 의해 Cu가 TiN을 통과하여 surface로 나왔다는 것을 의미한다. 이 diffusion은 TiN이 많은 grain을 가지고 있고, 또한 실험온도가 녹는 점의 1/3보다 낮기 때문에 grain boundary diffusion이라고 예상할 수 있다. 특히 lattice diffusion보다는 주로 grain boundary를 통한 diffusion이라는 근거는 heating 후 상온의 depth-profile이 heating 전의 depth-profile과 거의 같다는 것으로부터 확인할 수 있다. 만약 grain boundary를 통한 diffusion이라면 grain boundary와 표면에만 쌓이기 때문에 diffusion이 일어나기 전과 별로 차이가 없을 것이다. 하지만 lattice를 통한 diffusion이라면 heating 후의 depth-profile은 고온중의 depth-profile과 유사한 TiN과 Cu가 섞인 형태의 depth-profile 일 것이다. 따라서 grain boundary diffusion에 의해 sputter 후에 Cu가 TiN의 표면에 계속 쌓여 depth-profile이 Fig. 1(c)와 같이 보이는 것으로 결론을 내릴 수 있다. 이러한 결과는 이미 발표된 Co-Ag[12], Cr-Ag[13]의 실험결과와도 비슷하다.

고온중의 depth-profile 결과로부터 Cu가 TiN의 grain을 타고 위로 나와 surface diffusion이 일어나는 것을 알 수 있는데, 이것은 surface free energy의 차이로 설명이 될 수 있다. 즉, Cu의 surface free energy가 1850 erg/cm<sup>2</sup>[18]이고, TiN은 Cu보다 조금 높은 2300 erg/cm<sup>2</sup>[19]의 값을 갖는다(TiN이 [100]방향으로 성장할 경우). 일반적으로 surface energy를 낮추는 방향으로 surface diffusion이 일어나는데, Cu가 surface free energy가 TiN보다 조금 낮기 때문에 TiN의 표면을 덮는 방향으로 surface diffusion이 일어난다.

### 3.2 Modified surface accumulation method에 의한 grain boundary diffusion 측정

Grain boundary diffusion 측정의 여러 가지 방법 중에서 modified surface accumulation method[13,16]를 이용하여 grain boundary diffusion을 연구하였다. modified surface accumulation method에서 TiN의 grain을 타고 표면으로 나온 Cu가 표면에서 차지하는 비율, Cs는 다음과 같이 표시된다.

$$C_s = 1 - \exp\left(-\frac{2D_b a_b t}{dl \sigma \omega_k}\right) \quad (1)$$

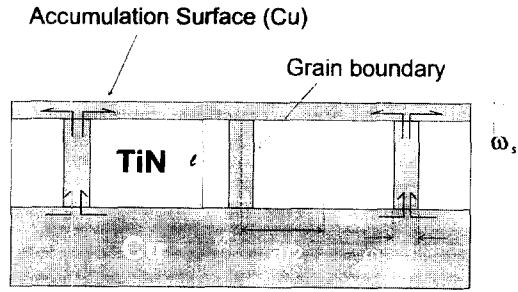


Fig. 2. Schematic plot of grain boundary diffusion of Cu through TiN film.

여기서  $D_b$ 는 grain boundary diffusion 상수이고, Fig. 2에서 볼 수 있듯이,  $d$ 는 TiN grain의 평균직경,  $l$ 은 TiN의 두께,  $\sigma$ 는 segregation effect와 관련된 상수로 대개 1의 값을 가진다.  $\omega_b$ 는 grain사이의 간격이고,  $\omega_s$ 는 표면에 쌓이는 Cu의 두께인데, Hwang은  $\omega_b \approx \omega_s$ 로 놓았다[14, 15].  $C_s$  값은 식 (1)에서 볼 수 있듯이, 여러 가지 상수(grain size  $d$ , diffusion 상수  $D_b$ , TiN 두께  $l$ , accumulation time  $t$ )와 관련이 있는데, 여기서 accumulation time  $t$ 와 TiN의 두께  $l$ 를 모두 일정하게 고정시키고 여러 온도에서의  $C_s$  값을 측정함으로써,  $D_b$ 를 구하였다. 이  $D_b$  값은 온도에 대한 함수로서, 다음과 같은 식을 만족한다.

$$D_b = D_{b0} \exp\left(-\frac{Q_b}{k_B T}\right) \quad (2)$$

$C_s$ 는 XPS의 정량분석에 의해 구할 수 있다. 즉, Hwang의 model에 의하면 TiN과 그 위에 쌓인 Cu의 양의 비  $R$ 과  $C_s$ 와의 관계는 다음과 같은 식을 만족한다.

$$R = \frac{I_{Cu}/S_{Cu}}{I_{TiN}/S_{TiN}} = \frac{C_s \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2}{\lambda_{Cu} \cos\theta}\right) \right]}{1 - C_s \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2}{\lambda_{TiN} \cos\theta}\right) \right]} \quad (3)$$

여기서,  $I_x$ 는 물질  $x$ 의 XPS intensity,  $S_x$ 는 물질  $x$ 의 XPS sensitivity factor이다.  $\theta$ 는 분석시료와 XPS 분석기 사이의 각도로써 여기서는  $45^\circ$ 로 고정시켰다. 그리고  $\lambda_x$ 는 물질  $x$ 에서 나온 전자의 평균 자유 경로이다. 바닥 물질(TiN)이 Ti와 N 두 가지 원소로 이루어져 있기 때

문에, Ti와 N 중에서 Ti를 고려할 경우, Ti와 N이 1:1의 비율로 구성되어 있으므로, 실제로 TiN에서 Ti은 전체의 1/2을 차지한다. 따라서, 식 (3)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{I_{Cu}/S_{Cu}}{I_{Ti}/S_{Ti}} = \frac{C_s \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2}{\lambda_{Cu} \cos\theta}\right) \right]}{1 - C_s \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2}{\lambda_{Ti} \cos\theta}\right) \right]} \quad (4)$$

여기서 전자의 평균 자유 경로는 다음과 같은 식으로 주어진다[20].

$$\lambda(\text{\AA}) = 1430E^{-2} + 0.54E^{0.5} \quad (5)$$

$E$ 는 XPS의 분석기로 들어오는 전자의 운동에너지이다. 위 식을 이용해서 구한 Cu의 평균 자유 경로  $\lambda_{Cu}$ 는  $9.69 \text{ \AA}$ , Ti의 평균 자유 경로  $\lambda_{Ti}$ 는  $15.3 \text{ \AA}$  그리고, N의 평균 자유 경로  $\lambda_N$ 는  $15.8 \text{ \AA}$ 이다.

여러 온도에서 depth-profile을 수행하여 TiN의 두께  $l$ 의 변화에 대한  $C_s$ 의 변화를 관찰하였는데, 이는 TiN의 표면에 존재하는 여러 불순물을 제거하여 좀더 깨끗한 TiN이 되어야 grain boundary diffusion을 관찰할 수가 있기 때문이다. Fig. 3에 TiN의 두께  $l$ 에 대한  $C_s$ 의 변화를 온도에 따라 표시하였다. 온도가 증가함에 따라  $C_s$ 의 변화도 좀더 급격히 변하는 것을 알 수가 있다. 식 (1)을 이해하기 쉽도록 다음과 같이 다시 표현하였다.

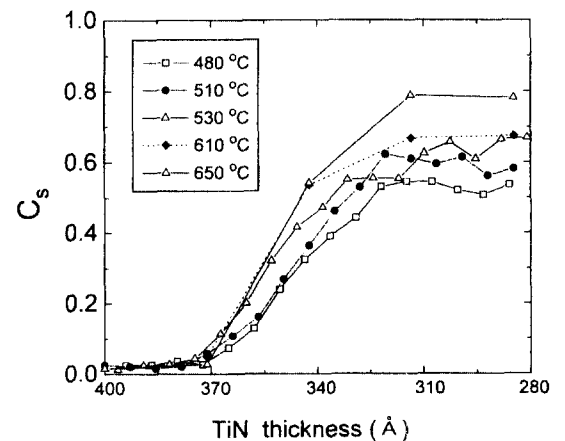


Fig. 3. 여러 온도에서의  $C_s$ 와 TiN의 두께  $l$ 의 변화.

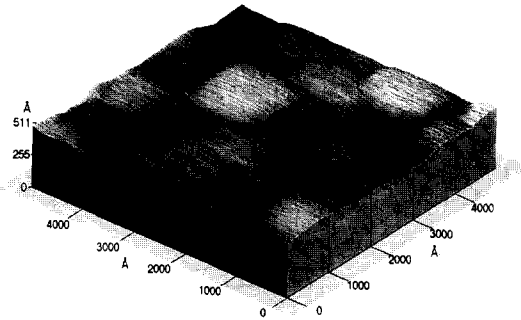


Fig. 4. AFM image of TiN.

$$C_s = 1 - \exp(-AD_b), \quad A = \frac{2t}{l} \quad (6)$$

A는 고정된 상수로 주어지므로, TiN의 어떤 특정한 두께( $l$ )에서의  $C_s$  값으로부터 온도에 대한  $D_b$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_b(T) = -\frac{1}{A} \ln(1 - C_s(T)) \quad (7)$$

상수 A의 값을 구하기 위해 accumulation time  $t$ 와 남아 있는 TiN박막의 두께  $l$  및 grain의 직경  $d$ 를 알아야 하는데, accumulation time  $t$ 는 spectrum 측정시간과 동일하게 100 sec로 놓았다. TiN의 두께  $l$ 의 값은 Fig. 3으로부터 변화가 좀더 뚜렷한 위치인 300 Å으로 선택하였다. 그리고 grain의 직경  $d$ 의 값은 Atomic force microscope(AFM)을 이용하여 측정을 하였다.

Fig. 4는 TiN의 Atomic force microscope(AFM) image으로써, 이 AFM image을 이용하여 이온보조증착법에 의해 증착된 TiN의 grain의 평균직경을 측정된 결과, 대략 grain의 직경이 ~1500 Å의 값을 가지고 분포하는 것을 확인하였다.

기판의 온도를 480°C, 510°C, 530°C, 610°C, 650°C로 바꾸어 유지시키면서, XPS depth-profile 실험을 수행하였으며, TiN의 두께  $l$ 이 300 Å일 때의 Cu가 표면에서

Table 1. 여러 온도에서의  $D_b$  값들

T (°C)	$C_s$	$D_b$ ( $\times 10^{-13}$ cm <sup>2</sup> /sec)
480	0.524	1.68
510	0.593	2.03
530	0.588	2.01
610	0.671	2.52
650	0.785	3.48

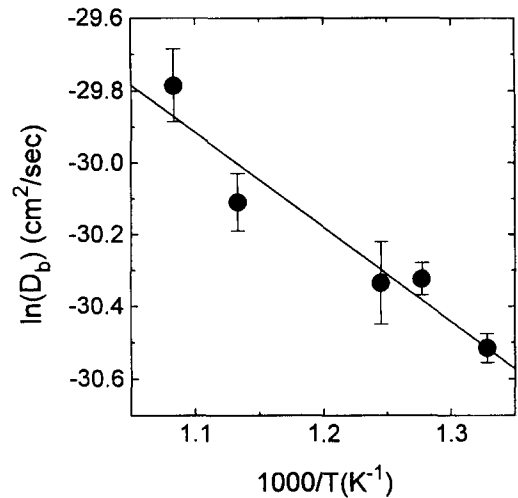


Fig. 5. Arrhenius plot of  $D_b$ .

차지하는 비율  $C_s$  값을 계산하여 각 온도에서의  $D_b$  값을 구하였다. 이 결과를 Table 1에 표시하였다. 위에서 계산한 값을 이용하여 Arrhenius plot을 구하였다(Fig. 5). 이로부터 활성화에너지  $Q_b$ 는 0.23 eV, grain boundary diffusivity  $D_b$ 는  $5.5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec임을 알 수 있었다. 따라서, 결과적으로

$$D_b = 5.5 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{0.23 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (8)$$

의 값을 얻었다.

480~650°C에서 얻어진 실험결과를 보면,  $D_b$ 는  $\sim 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/sec 영역으로 일반 금속들이 갖는 GBD의  $D_b$  값내에 존재하지만, 활성화에너지( $Q_b=0.23$  eV)가 작게 보여진다. 일반적으로 lattice diffusion에 의한 활성화에너지  $Q_l$ 에 비해 grain boundary diffusion에 의한 활성화에너지  $Q_b$ 는 작다[21]. 측정온도 T가 녹는 온도  $T_m$  보다 매우 낮은 경우( $T < T_m/3$ ), 측정온도 T를 보다 낮게 할수록  $Q_b$ 도 작아진다. 이러한 점들을 고려해 볼 때, 본 실험에서 사용한 측정온도가 TiN의 melting point (2930°C)[22]의 1/5 보다 작으므로 비교적 작은 활성화에너지가 얻어진 것으로 여겨진다.

## 4. 결 론

X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여

TiN박막에서의 Cu의 확산현상을 연구하였다. Atomic force microscope를 이용하여 TiN이 grain을 형성하고 있음을 관찰하였고, 녹는점의 1/3보다 낮은 온도에서는 lattice를 통한 확산보다는 이 grain들의 경계를 따라 Cu가 확산할 것으로 예상할 수 있는데[23], 이는 열처리 전과 열처리 후, 상온에서의 depth-profile들을 비교해봄으로써 grain boundary diffusion임을 확인하였다. grain boundary를 통한 확산 현상을 연구하기 위하여, modified surface accumulation method를 이용하였다. 연구 결과, TiN박막에서의 Cu의 grain boundary diffusion의 활성화 에너지  $Q_b$ 는 0.23 eV, Diffusivity  $D_b$ 는  $5.5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec의 값을 얻었다.

### 참고문헌

1. J. O. Olowolafe, Jian Li, and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **68**(12), 6207 (1990).
2. W. Sirke, G. P. A. Frijlink, and F. W. Saris, *Appl. Phys. Lett.* **47**(5), 471 (1985).
3. M. Wittmer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 273 (1984).
4. Shi-Qing Wang, Ivo Raaijmakers, Brad J. Burrow, Sailesh Suthar, Shailesh Redkar, and Ki-Bum Kim, *J. Appl. Phys.* **68**(10), 5176 (1990).
5. K. V. Guinn, V. M. Donnelly, M. E. Gross, F. A. Baiocchi, I. Petrov, and J.E. Greene, *Surface Science* **295**, 219 (1993).
6. Ki-Chul Park and Ki-Bum Kim, *J. Electrochem. Soc.* **142**(9), 3109 (1995).
7. J. O. Olowolafe, Jian Li, and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 469 (1991).
8. B. Arcot, S. P. Murarck, L. A. Clevenger, Q. Z. Hong, W. Ziegler, and J. M. E. Harper, *J. Appl. Phys.* **76**(9), 5161 (1994).
9. 이연승, 임관용, 정용덕, 황정남, 최범식, *한국진공학회지*, **6**(4), 314 (1997)
10. M. B. Chamberlain, *Thin Solid Films* **91**, 155 (1982).
11. N. A. Gjostein, *Diffusion* (American Society for Metals, Metal Park, 1973), Chap. 9, p. 272.
12. Y. S. Lee, I. S. Choi, K. Y. Lim, K. Jeong, C. N. Whang, H. S. Choi, and Y. P. Lee, *J. Appl. Phys.* **79**(7), 3534 (1996).
13. Y. S. Lee, K. Y. Lim, Y. D. Chung, I. S. Choi, and C. N. Whang, *J. Korean Phys. Soc.* **31**(1), 149 (1997).
14. J. C. M. Hwang, J. D. Pan, and R. W. Balluffi, *J. Appl. Phys.* **50**, 1339 (1979).
15. J. C. M. Hwang, J. D. Pan, and R. W. Balluffi, *J. Appl. Phys.* **50**, 1349 (1979).
16. Y. S. Lee, K. Y. Lim, Y. D. Chung, C. N. Whang, J. J. Woo, and Y. P. Lee, *J. Vac. Sci. Tech. A* **15**(4), 2013 (1997).
17. K. Y. Min, *Study on Surface Modification by Ion Beam Processing* (Department of Applied Physics, Osaka univ., 1995) p. 20.
18. A. R. Miedema, *Z. Metallkde* **69**, 455 (1978).
19. G. V. Samsonov and M. Viniskii, *Handbook of Refractory Compounds* (IFI-Plenum, New York, 1980), p. 156.
20. M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **9**, 85 (1986).
21. J. C. M. Hwang and R. W. Balluffi, *Scr. Metall.* **12**, 709 (1978).
22. G. H. Aylward and T. J. V. Findlay, *Chemical Data* (John Wiley & Sons Australasia Ltd., Sydney, 1975) p. 70.
23. L. G. Harrison, *Trans Faraday Soc.* **57**, 1191 (1961).