

〈연구논문〉

열처리에 따른 CVD Cu 박막의 미세구조 및 전기 비저항의 변화

이원준 · 민재식 · 라사균 · 이영종* · 김우식* · 김동원** · 박종욱

한국과학기술원 재료공학과

*LG반도체 ULSI연구소

**경기대학교 재료공학과

(1995년 4월 14일 접수)

The Effects of the Annealing on the Microstructure and the Electrical Resistivity of the CVD Copper Films

Won-Jun Lee, Jae-Sik Min, Sa-Kyun Rha, Young-Jong Lee*,
Woo-Sik Kim*, Dong-Won Kim** and Chong-Ook Park

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

*ULSI Research Center, LG Semicon Co., Ltd., Cheongju 360-480, Korea

**Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea

(Received April 14, 1995)

요약 — 열처리에 따른 Cu 박막의 미세구조 및 전기 비저항의 변화를 조사하였다. Cu(hfac)(TMVS)를 원료로 하는 저압화학증착법에 의해 증착온도를 160 °C에서 330 °C까지 변화시키면서 TiN 기판 위에 Cu 박막을 제조하였고 450 °C에서 30분간 열처리하였다. 증착온도에 따라 표면이 평평한 Cu 박막을 형성하는 표면 반응제한지역과 표면이 거친 Cu 박막을 형성하는 물질전달제한지역이 관찰되었다. 열처리 후 Cu 박막은 전체적으로 표면이 평坦해졌고 결정립의 크기는 모든 증착온도에서 증가하였는데 그 편차 역시 증가하여 EM 저항성 측면에서는 큰 효과를 보이지 못할 것으로 판단된다. 비저항은 증착온도 200 °C에서 급격히 증가하였고 열처리 후에는 모든 증착온도에서 비저항이 감소하였는데 표면반응제한지역에서는 결정립 성장에 의한 약간의 비저항 감소를 보였으나 물질전달제한지역에서는 용접에 의해 Cu 결정립간의 전기적 연결 상태가 향상되어 급격한 비저항 감소를 보였다.

Abstract — The effects of the thermal annealing on the microstructure and the electrical resistivity of the copper films were studied. Copper film was prepared on TiN substrate by the low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) using Cu(hfac)(TMVS) as the precursor at the deposition temperature between 160 and 330 °C, and then annealed at 450 °C for 30 min. There were two distinct temperature regions, one is the surface reaction limited region, producing smooth surfaced copper film, and the other is the mass transport limited region which produces rough surfaced film. After annealing, the surfaces of the copper films had tendency to become smooth, and the grain size enlarged in all deposition temperature regions. However, the deviation of the grain size was increased too much to improve the EM resistance. The electrical resistivity showed a rapid increase at the deposition temperature of 200 °C. After annealing, the resistivity of the copper film deposited in the surface reaction limited region decreased slightly by the grain growth, but ones deposited in the mass transport limited region decreased drastically by coalescence of the grains, causing the improvements of the electrical connections among copper grains.

1. 서 론

초고집적 소자에서 배선공정은 소자의 성능과 신뢰성을 결정하는데 중요한 역할을 하고 있다. 소자의 접적도가 증가함에 따라 배선의 길이 증가와 단면적 감소에 의하여 발생하는 문제점으로는 시간 지연[1], electromigration[2], 응력에 의한 기공발생[3] 등을 들 수 있다. 이러한 문제들은 소자표면의 단차에 의한 금속박막 두께의 불균일 때문에 더욱 심화되고 있다. 현재 반도체의 배선재료로 널리 사용되고 있는 Al 합금은 비저항이 비교적 높고 ($3\sim4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) electromigration(EM) 저항성이 취약하여 재료적인 신뢰성이 문제가 되고 있다[2-4]. 이와 함께 금속박막의 제조방법으로 쓰이고 있는 스퍼터링은 단차가 큰 곳에서 균일한 두께의 박막을 형성할 수 없으므로 공정의 신뢰성 또한 문제가 되고 있다. 이러한 문제의 해결을 위하여 비저항이 낮고 EM 저항성이 우수한 금속들을 배선재료로 적용하기 위한 연구가 필요하게 되었다. 여러 금속 중 Cu는 비저항이 낮고($1.67 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) EM 저항성이 우수하여 금속박막의 단면적이 감소하여도 소자의 동작속도 및 신뢰성을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 유기금속화합물을 이용한 CVD 공정을 적용할 수 있어서 초고집적 회로의 배선재료로 유망하다[4,5].

1990년대에 들어와 열적으로 안정하고 우수한 중발 특성을 가진 β -diketonate 계열의 여러 Cu 화합물들이 합성되어 CVD precursor로서의 적합성이 시험되었다 [6-11]. 그 중 Cu(hfac)(TMVS)[7]은 상온에서 액체상태로 존재할 뿐만 아니라 중기압이 높고 비교적 열적으로 안정하므로 최근 많은 연구자들이 이를 이용한 CVD 공정에 관한 연구결과들을 발표하고 있다 [7, 12, 13]. 그러나, 이러한 연구들은 주로 Cu 박막의 제조에 국한되어 있고 열처리에 따른 CVD Cu 박막의 특성변화 및 그 기구에 관해서는 정확히 규명된 바가 없다. 일반적으로 금속박막은 계획된 열처리나 후속공정에 의해 미세구조의 변화가 일어나며 미세구조의 변화는 박막의 특성에 직접적으로 영향을 미치게 된다[14, 15]. 따라서, 열처리 후의 Cu 박막의 특성 변화를 조사함으로써 열처리가 소자의 작동속도나 신뢰성에 미칠 영향을 예상할 수 있으며 열처리에 의한 배선특성의 향상을 평가할 수 있다. 한편, Cu 확산방지막의 특성을 평가하기 위하여 Cu/확산방지막/Si의 적층구조를 열

처리한 연구결과들이 있으나[16, 17] 열처리에 의한 Cu 박막의 특성변화는 역시 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 열처리가 CVD Cu 박막의 특성에 미치는 영향을 연구하기 위해 먼저 Cu(hfac)(TMVS)를 원료기체로 이용하여 확산방지막인 TiN층 위에 Cu 박막을 제조하였고, TiN층이 확산방지막으로서 안정한 온도인 450°C 에서 열처리한 다음 열처리 전후의 특성 변화를 조사하였다. 박막의 특성으로는 표면형상, 미세구조, 전기비저항, 배향성, 조성 등이 조사되었다. 또한, 열처리에 따른 Cu 박막의 미세구조 변화가 비저항에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

Cu 증착에 사용된 CVD 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. Cu 전구체로는 액체상태의 Cu(hfac)(TMVS)를 사용하였으며 운반기체인 He과 함께 gas showerhead를 통해 반응관내에 공급되었다. Cu(hfac)(TMVS)가 충분한 중기압을 갖도록 Cu(hfac)(TMVS) 용기의 온도를 40°C 로 유지하였다. 40°C 에서 Cu(hfac)(TMVS)의 중기압은 0.3 torr이다[7]. 전구체가 통과하는 벨브와 관은 Cu(hfac)(TMVS)의 용축을 막기 위하여 50°C 로 유지하였고, 반응관 내부의 벽면과 gas showerhead는 60°C 로 유지되었다.

Boron이 도핑된 p -type Si wafer 위에 100 nm의 Ti층과 150 nm의 TiN층을 입혀 기판으로 사용하였다. 이때, Ti 층은 hcp 구조의 α -Ti으로서 (002) 우선방위를 가지고 있었으며 TiN 층은 fcc 구조와 (111) 우선방향을 가지고 있었다.

본 연구에서는 증착온도를 달리하면서 준비된 Cu 박막을 열처리하였을 때의 특성 변화를 연구하기 위하여 증착온도는 160°C 에서 330°C 까지 변화시켰고, He의 유량은 100 sccm, 반응관내 압력은 0.5 torr로 고정하였다. 증착온도별로 증착시간을 달리하여 Cu 박막의 두께를 4000 \AA 으로 일정하게 하였는데, wafer-to-wafer 두께 균일도는 5% 이내로 유지되었다. Cu 박막의 두께는 노광 작업과 습식 식각을 통해 Cu line & space pattern을 형성한 다음 stylus profilometer를 이용하여 측정하였다. 이렇게 준비된 Cu 박막을 반응관 내에서 열처리하였다. 열처리 분위기 및 압력은 He, 2.0 torr이었다. $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 450°C 까지 가열

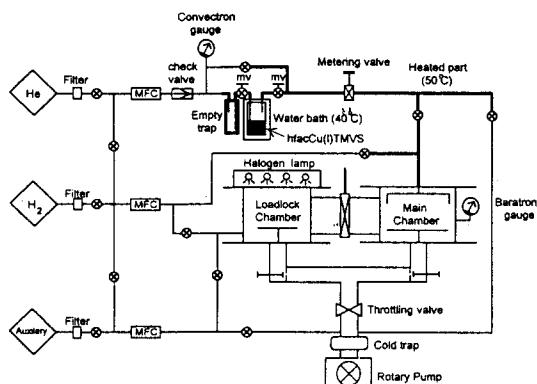


Fig. 1. Schematic diagram of CVD system for copper deposition.

하고 450 °C에서 30분 동안 유지한 다음 노닝하였다.

박막의 표면형상은 scanning electron microscope (SEM)을 이용하여 관찰하였다. 표면반사율 측정에는 600 nm의 파장을 가진 단색광을 이용하였고 polishing된 Cu[18]에 대한 백분율(%)로 환산하였다. Cu 박막의 비저항 측정을 위하여 linear 4 point probe를 이용하여 면저항을 측정하였다. 미세구조는 transmission electron microscope(TEM)을 이용하여 가속전압 200 kV의 조건에서 관찰하였고, 명시야상으로부터 결정립 크기를 측정하였다. Cu 박막의 결정구조 및 배향성은 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

증착온도에 따른 증착속도의 변화를 조사하여 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 표면반응 제한지역(surface reaction limited region)과 물질전달제한지역(mass transport limited region)에 해당하는 두 개의 직선구간이 관찰되었다. 기울기로부터 구한 결과 활성화 에너지는 저온에서는 10.8 kcal/mol, 고온에서는 1.1 kcal/mol이었다.

증착온도 변화에 따른 Cu 박막의 열처리 전후의 표면 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 전의 표면형상은 증착온도에 따라 크게 달라졌는데 증착속도를 결정하는 단계에 따라서 성장기구가 달라지는 것이 관찰되었다. 즉, 저온에서 증착된 Cu 박막은 Fig. 3의 (a), (c)에서 보는 것과 같이 기공을 관찰할 수 없

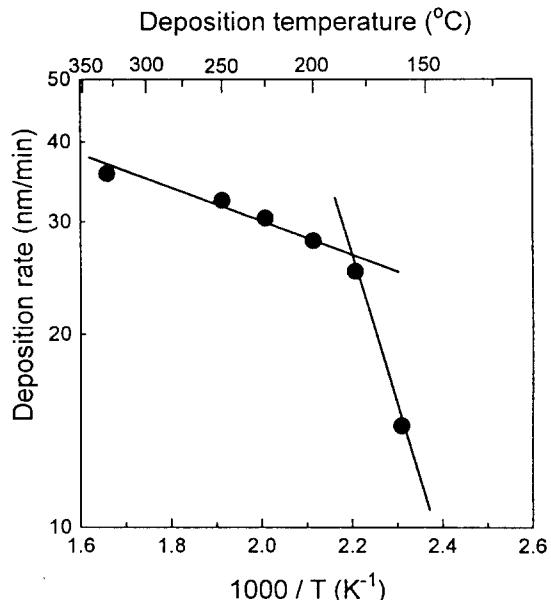


Fig. 2. The Arrhenius plot of the copper deposition on TiN at constant total pressure of 0.5 torr.

는 평탄한 표면을 가지고 있는데 반해, 200 °C 이상에서 증착된 경우에는 Fig. 3의 (e), (g)와 같이 구형의 결정립들 사이에 많은 기공을 포함하고 있었고 표면이 매우 거칠었다. Fig. 2에 의하면 200 °C 이상의 온도에서는 표면화학반응의 속도가 충분히 빨라 기상으로부터 반응이 일어나는 site로 precursor가 확산하는 속도에 의해 증착속도가 결정되므로 결정립의 수평방향 성장속도에 비해 수직방향으로의 성장속도가 크다. 그런데, 이 때의 증착온도인 200~300 °C는 화학반응에 의해 생성된 Cu 원자가 충분한 표면 이동도를 갖기에는 낮은 온도이므로 결정립 사이에 기공을 채우지 못한 채 계속 수직방향으로 성장하는 것으로 생각된다. 한편, 열처리 후에 Cu 박막은 전체적으로 표면이 평탄해졌고 결정립의 크기가 증가하였다. 저온에서 증착한 Cu 박막을 열처리한 경우, Fig. 3(b), (d)에서 볼 수 있듯이 결정립의 구분이 뚜렷해졌고 여러 개의 dome으로 이루어진 표면형상을 보였다. 200 °C 이상에서 증착된 박막을 열처리한 경우에는 열처리전에 관찰되었던 구형의 입자들의 크기가 증가하였고 입자들끼리 서로 융집(coalescence)하는 현상이 관찰되었다.

표면의 평탄한 정도를 조사하기 위하여 열처리 전후에 Cu 박막의 표면 반사율을 측정하였는데, 그 결과

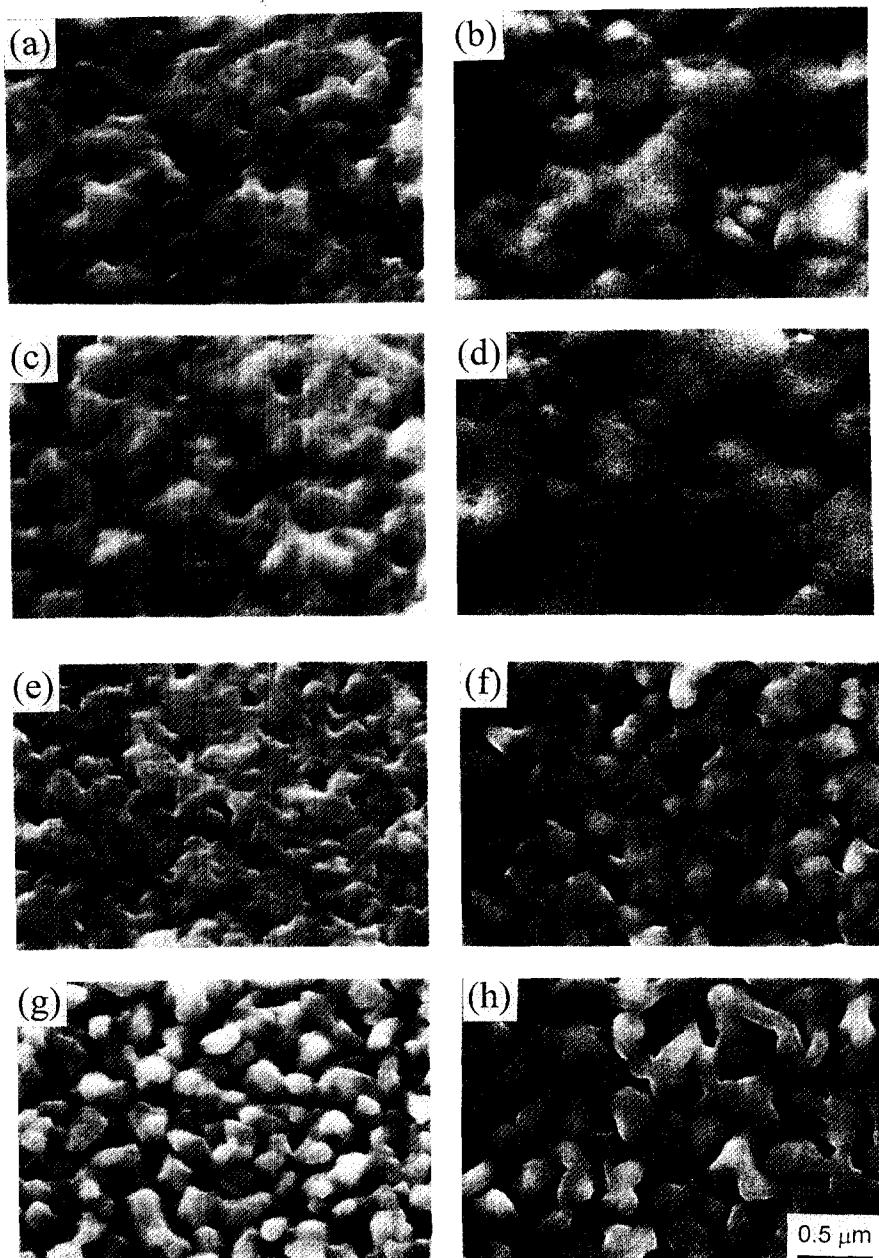


Fig. 3. SEM photographs of the copper films deposited at various temperatures: (a) 160 °C, as deposited, (b) 160 °C, after annealing, (c) 180 °C, as deposited, (d) 180 °C, after annealing, (e) 200 °C, as deposited, (f) 200 °C, after annealing, (g) 225 °C, as deposited, (h) 225 °C, after annealing.

를 Fig. 4에 나타내었다. 200 °C 이하에서 증착된 Cu 박막에서는 약 60%의 표면반사율이 측정되었고 그 이상의 증착온도에서는 10% 미만의 값이 측정되었다. 열처리 후에는 전체적으로 표면 반사율이 증가하였는

데, 특히 증착온도 200 °C 이하에서는 증가량이 커서 70~80%의 반사율을 보였다. 225 °C 이상의 증착온도에서 증착된 Cu 박막의 경우에는 열처리 후에도 10% 가량의 값을 보이는데, 열처리 온도인 450 °C가 Cu의

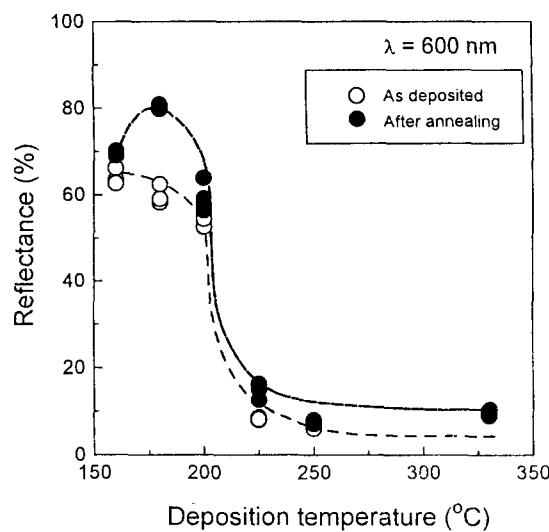


Fig. 4. Reflectance of the copper films deposited at various temperatures, as deposited and after annealing. The wavelength of the incident beam was 600 nm.

reflow가 일어나기에는 낮으므로 열처리 후 표면형상이 크게 개선되기는 힘든 것으로 생각된다.

증착온도 변화에 따른 증착된 Cu 박막의 열처리 전후의 평면 TEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 앞에서 설명한 바와 같이 증착온도에 따라서 Cu 박막의 성장 기구가 달라져 상이한 미세구조를 가지고 있었다. Fig. 5(a), (c)에서 볼 수 있듯이 200 °C 미만의 온도에서 증착된 Cu 박막은 내부에 기공이 없는 치밀하고 연속적인 미세구조를 갖고 있었다. 그러나 200 °C 이상의 온도에서 증착된 Cu 박막은 Fig. 5(e), (g)에 볼 수 있듯이 결정립계에 많은 기공을 포함하고 있었고 증착온도가 증가함에 따라 기공의 양과 크기는 증가하였다. 평면 TEM 사진으로부터 측정한 Cu 결정립의 평균크기와 표준편차를 Fig. 6에 나타내었는데 증착온도 180 °C 이하의 저온부와 225 °C 이상의 고온부에서는 증착온도가 증가함수록 결정립 크기가 증가하나 그 사이의 온도에서는 증착온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하는 전이지역이 관찰되었다. 이러한 현상은 같은 미세구조를 갖는 온도범위내에서는 증착온도의 증가에 따라 흡착종의 표면이동도의 증가가 결정립 크기의 증가를 초래하나 그 사이의 온도 범위에서는 표면형상의 전이에 의해 결정립 크기의 감소가 일어나기 때문으로 생각된다.

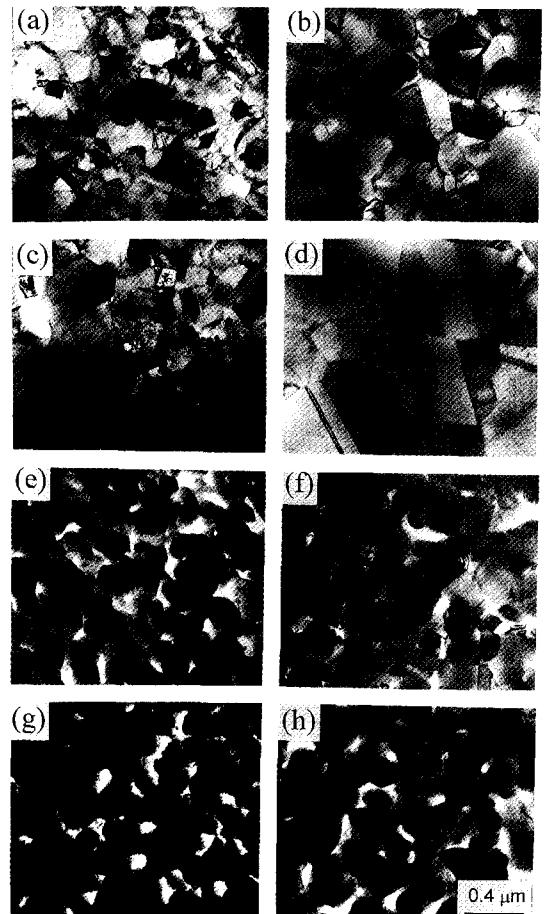


Fig. 5. Plan-view TEM photographs of the copper films deposited at various temperatures: (a) 160 °C, as deposited, (b) 160 °C, after annealing, (c) 180 °C, as deposited, (d) 180 °C, after annealing, (e) 200 °C, as deposited, (f) 200 °C, after annealing, (g) 225 °C, as deposited, (h) 225 °C, after annealing.

한편, 열처리 후의 미세구조 변화 중에서 가장 특징적인 현상은 결정립 크기의 증가와 기공의 감소이었다. 열처리에 의해 결정립의 평균 크기는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 모든 증착온도에서 증가하였고 증착온도 200 °C 이상에서는 Fig. 5(f), (h)에서 볼 수 있듯이 기공의 비율이 감소하여 박막이 치밀해졌다. 그런데, 증착온도 180 °C의 경우는 열처리 후 결정립 크기의 표준편차가 매우 큰 값을 보였다. C. V. Thompson 등 [19]이 보고한 바에 의하면 결정립의 크기가 박막의 두께보다 작을 때는 결정립들이 정상성장하는데 반해 결정립의 크기가 박막의 두께보다 커지면 결정립들이

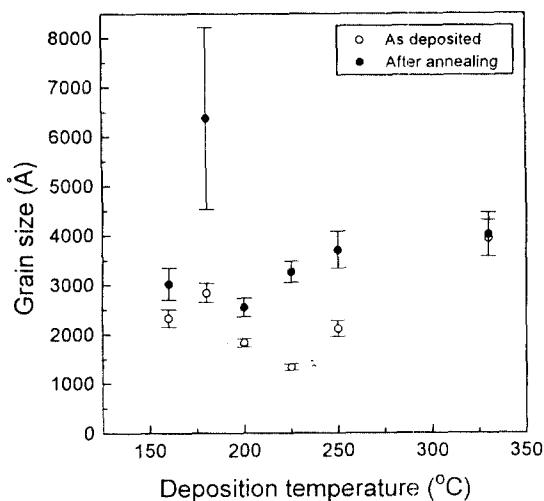


Fig. 6. Grain size of the copper films deposited at various temperatures, as deposited and after annealing.

비정상(abnormal) 성장한다. 증착온도 180 °C인 경우 열처리 후 결정립 크기는 박막 두께인 400 nm보다 큰 650 nm이었으므로 결정립의 비정상 성장이 일어나 결정립 크기의 편차가 매우 큰 것으로 생각된다. Cu 박막에서 결정립의 성장은 Cu가 움직이기 쉬운 경로인 결정립계를 줄여주기 때문에 EM 저항성 측면에서 바람직하지만 결정립 크기의 편차가 증가하게 되면 Cu 유속의 발산과 수렴이 발생하는 점에서 기공이나 hillock의 생성이 유발되므로 오히려 EM 저항성에 악영향을 미칠 수 있다. Vaidya 등[14]은 Al 합금에서 미세구조와 EM 저항성 사이의 관계를 조사하였는데 금속 배선의 평균파괴시간(mean time to failure, MTF)은 결정립의 평균크기에 비례하고 결정립 크기의 표준편차의 제곱에 반비례하였다. 따라서, 결정립 크기의 편차가 커지게 되면 결정립 성장은 더 이상 EM 저항성을 향상시키는 역할을 하지 못하므로 결정립의 비정상 성장이 일어나지 않는 범위의 열처리가 EM 저항성 측면에서 바람직할 것으로 사료된다. 그러므로 180 °C에서 증착된 박막의 경우에는 열처리 온도나 시간의 감소가 요구된다.

한편, 우선방향의 정도 역시 EM 저항성에 영향을 주는데, 이는 우선방향을 갖는 박막의 경우 결정립계의 성질이 균일하여 금속원자 유속의 발산이나 수렴이 적기 때문이다. Cu 박막을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 보듯이 모든 증착

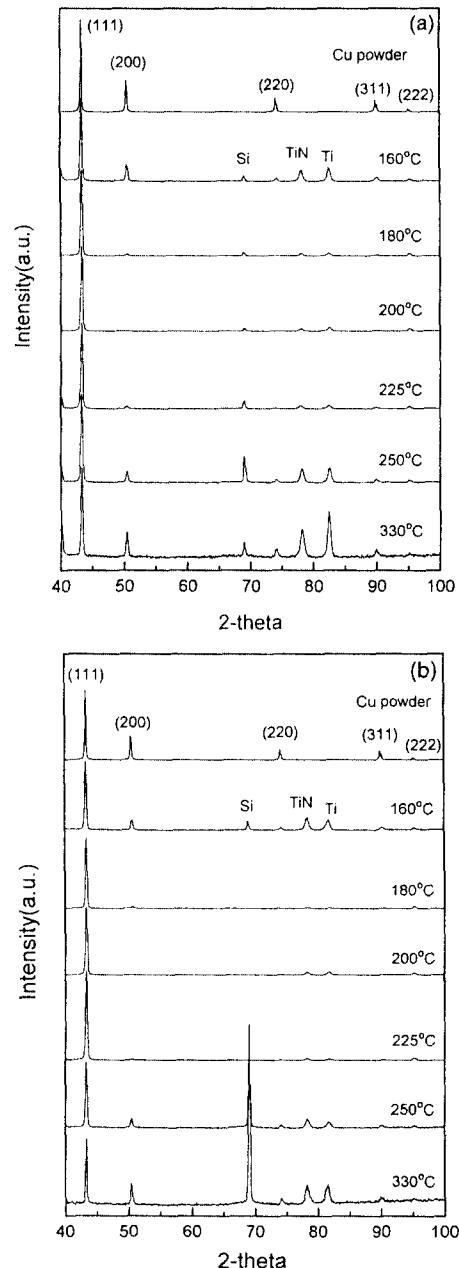


Fig. 7. XRD patterns of the copper films deposited on TiN at various temperatures: (a) As deposited, (b) After annealing.

온도에서 강한 (111) 우선방향을 갖는 Cu 박막을 얻었으며, (b)에서 볼 수 있는 것과 같이 열처리 후 우선방향의 변화는 없었다.

증착온도에 따른 Cu 박막의 열처리에 의한 전기 비

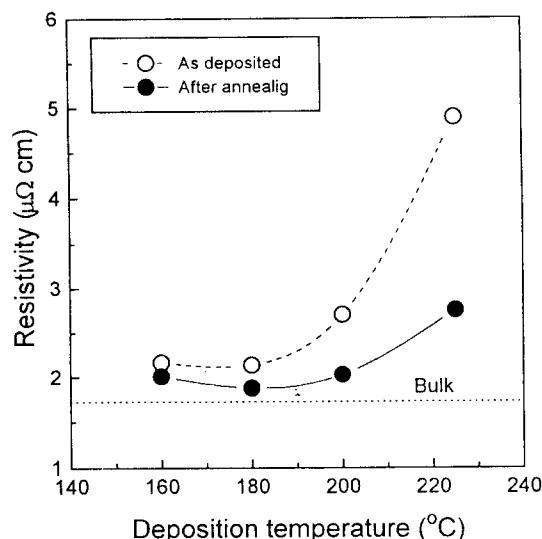


Fig. 8. Resistivity of the copper films deposited at various temperatures, as deposited and after annealing.

저항 변화를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 중착온도 160~180 °C 범위에서는 Cu 박막이 Cu bulk에 가까운 약 $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 저항을 보였다. 그러나 200 °C 이상에서는 중착온도가 증가함에 따라 저항이 급격하게 증가하여 bulk의 저항과는 큰 차이를 보였다. X-ray photoelectron spectroscope(XPS)로 박막의 성분을 분석한 결과에 의하면 중착온도와 상관없이 Cu 이외의 원소는 검출되지 않았으므로 중착온도에 따른 저항의 변화는 미세구조의 변화에 의한 것으로 판단된다. 즉, 저온에서 중착된 박막은 결정립계에 기공이 관찰되지 않는 치밀한 박막이므로 bulk에 가까운 낮은 저항을 보이나, 중착온도 200 °C 이상의 온도에서 중착된 박막은 결정립계에 기공을 포함하고 있어 결정립간의 전기적 연결상태가 불량해지므로 높은 저항을 보인다. 한편, 열처리 후의 전기 저항 역시 조사되었는데, Fig. 8에서 볼 수 있는 것과 같이 모든 중착온도에서 박막의 저항이 감소하였다. 특히 중착온도가 높은 박막의 경우 열처리에 의한 저항 감소 효과가 커는데, 이는 고온에서 중착된 Cu 박막의 경우에는 구형의 결정립들끼리의 응집이 일어나 결정립계의 기공의 양이 줄어들었고 이에 따라 결정립 간의 전기적 연결상태가 향상되었기 때문으로 생각된다. 그러나 여전히 bulk의 저항과는 차이가 큰 저항을 보이고 있다. 160~180 °C에서 중착된 Cu 박막의

경우에는 열처리 전후의 저항 변화가 크지 않았는데 이는 열처리 전에 이미 결정립들 사이의 연결상태가 양호하였기 때문으로 생각된다. 대신 결정립 크기의 증가에 의해 결정립계에서의 전자 산란이 감소하여 저항이 좀 더 감소한 것으로 보인다.

4. 결 론

Cu(hfac)(TMVS)를 원료로 하여 TiN 모재 위에 CVD Cu를 제조하고 열처리에 따른 특성 변화를 조사하였다. 중착온도 180 °C 이하인 표면반응제한지역에서 형성된 Cu 박막의 경우 평평한 표면을 보였고 열처리 후에도 큰 변화가 없었으며 중착온도가 200 °C 이상인 물질전달제한지역에서 형성된 Cu 박막의 경우 결정립 사이에 많은 기공을 포함하여 표면이 매우 거칠었으며 열처리 후에는 구형의 입자들이 서로 응집하는 현상을 보였다. 결정립의 크기는 표면반응제한지역과 물질전달제한지역에서 각각 중착온도에 따라 증가했으나 중착온도가 180 °C와 225 °C 사이에서는 박막성장기구의 전이에 의해 결정립 크기의 감소 현상이 나타났다. 열처리 후에는 모든 중착온도에서 결정립 크기의 증가현상을 보였으며, 특히 중착온도 180 °C인 경우 열처리 후 결정립의 크기가 비정상 성장에 의해 박막두께보다 큰 650 nm를 나타냈으나 그 편차가 커서 EM 저항성에는 큰 영향을 보이지 못할 것으로 생각된다. 저항은 중착온도 200 °C에서 급격히 증가하였는데, 이는 결정립 간의 전기적 연결상태가 불량해지기 때문으로 생각된다. 열처리 후에는 모든 중착온도에서 저항이 감소하였는데 표면반응제한지역에서는 결정립 성장에 의한 약간의 저항 감소를 보였으나 물질전달제한지역에서는 응집에 의해 Cu 결정립간의 전기적 연결상태가 향상되어 급격한 저항 감소를 보였다. 따라서 중착 후 열처리는 EM 저항성에는 큰 영향을 주지 않지만 Cu 결정립 크기 증가에 의해 저항을 낮추어 Cu 박막의 전기적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 LG반도체(주)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. B. Bakoglu, IEEE Trans. Electron Devices **E4D-32**, 903 (1985).
2. J. E. Sanchez, Jr., J. W. Morris, Jr. and J. R. Lloyd, JOM (September, 1990), 41.
3. H. Okabayashi, Mater. Sci. & Eng. **R11**, 191 (1993).
4. S. P. Murarka, in *Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI Applications 1990*, edited by G. C. Smith and R. Blumenthal (Material Research Society, Pittsburgh, 1991) p. 179.
5. P. Singer, Semiconductor International (September 1993), 34.
6. A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, J. D. Farr and M. F. Paffett, Chem. Mater. **3**, 995 (1991).
7. J. A. T. Norman, B. A. Muratore, P. N. Dyer, D. A. Roberts and A. K. Hochberg, in Proceedings of the 8th International IEEE VLSI Interconnection Conference, Santa Clara, June 1991 (The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1991) p. 123.
8. S. K. Reynolds, C. J. Smart, E. F. Baran, T. H. Baum, C. E. Larson and P. J. Brock, Appl. Phys. Lett. **59**, 2332 (1992).
9. H.-K. Shin, K.-M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, J. D. Farr and M. F. Paffett, Chem. Mater. **4**, 788 (1992).
10. T. H. Baum and C. E. Larson, J. Electrochem. Soc. **140**, 154 (1993).
11. P. Dopelt and T. H. Baum, MRS Bulletin (August 1994) 41.
12. J. A. T. Norman, B. A. Muratore, P. N. Dyer, D. A. Roberts, A. K. Hochberg and L. H. Dubois, Mater. Sci. & Eng. **B17**, 87 (1993).
13. A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas and M. J. Hampden-Smith, J. Electrochem. Soc. **140**, 1434 (1993).
14. S. Vaidya and A. K. Sinha, Thin Solid Films **75**, 253 (1981).
15. J. Cho and C. V. Thompson, J. Electron Mater. **19**, 1207 (1990).
16. H. Ono, T. Nakano and T. Ohta, Appl. Phys. Lett. **64**, 1511 (1994).
17. K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey and K. H. Kelleher, J. Appl. Phys. **71**, 5433 (1992).
18. Driscoll, in *Handbook of Optics*, (McGraw-Hill, New York, 1978) p. 8-92.19. C. V. Thompson, Ann. Rev. Mater. Sci. **20**, 245 (1990).