

열처리한 SiOCH 박막의 결합모드와 유전상수 특성

Properties of Dielectric Constant and Bonding Mode of Annealed SiOCH Thin Film

김종욱^{1,a}, 황창수², 박용현², 김홍배³

(Jong-Wook Kim^{1,a}, Chang-Su Hwang², Yong-Heon Park², and Hong-Bae Kim³)

Abstract

We studied the electrical characteristics of low-k SiOCH interlayer dielectric(ILD) films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). BTMSM precursor was evaporated and introduced with the flow rates from 16 sccm to 25 sccm by 1 sccm step with the constant flow rate of 60 sccm O₂ in process chamber. The vibrational groups of SiOCH thin films were analyzed by FT/IR absorption lines, and the dielectric constant of the low-k SiOCH thin films were obtained by measuring C-V characteristic curves. The heat treatment on SiOCH thin films reduced the FTIR absorption intensity of the Si-O-CH₃ bonding group and Si-CH₃ bonding group but increased the intensity of Si-O-Si(C) bonding group. The SiOCH ILD films could have low dielectric constant $k \approx 2$ and also be reduced further by decreasing the CH₃ group density and increasing Si-O-Si(C) group density through annealing process.

Key Words : Low-k, PECVD, BTMSM/O₂, SiOCH, FTIR, C-V characteristics

1. 서론

반도체산업이 45 nm process 기술 node로 접근함에 따라 RC delay를 낮추고 chip 성능을 증가시키기 위해 copper interconnect의 capacitance가 감소해야 한다[1]. 배선 사이의 기생 정전용량 C의 증가와 신호잡음발생 및 신호전달시간 지연 등을 억제하기 위하여 보다 낮은 유전상수를 갖는 층간 절연막 유전체(ILD: Interlayer Dielectric)로 대체하는 것이 필요하다[1]. 층간 절연막의 Low-k화는 우선 SiO₂막 중의 O원자를 F와 C와 H등의 저분자 극원자로 전환하여 추진했다. 90 nm node 도입 이후로는 C를 추가해 밀도를 저감시킨 SiOC가 주류

를 이루고 있다[2]. 기존의 층간절연막인 SiO₂ 물질에 Tetramethylcyclotetrasiloxane(TMCTS)를 이용한 SiCOH박막 형성에 따른 매우 낮은 유전상수 ($k=2.8 \sim 2.05$)를 획득한 연구결과가 보고되었으며, Tetraethoxysilane(TEOS)와 Bistrimethylsiloxane(BTMSM)을 이용하여 형성된 SiOF 및 SiOC 박막의 구조 분석을 통한 저유전상수 형성 기구도 보고된 바 있다[3].

Carbon-doped silicon oxides, silicon-oxycarbides, carbon-incorporated silicon oxide films, organic-inorganic hybrid Si-O-C thin films 그리고 organo-silicate films 으로 불리는 SiOC 박막은 산업화에 가장 성공적인 것으로 평가받는 물질로서, 저유전율 형성기구로는 낮은 이온 분극성(ionic polarizability)을 갖는 Si-C 결합 (Si-CH₃ 형태)과 Si-O-Si 결합형태가 망상구조를 이루어 박막내 기공을 형성하여 박막 밀도를 감소하기 때문인 것으로 이해된다[4,5]. 그러나 기공을 포함하는 박막은 다공질 속으로 불순물의 침투 및 이온성 입자들의 흡착 등 반도체 후속 공정을 더 복잡하게 할 수

1. 청주대학교 전자공학과
(충북 청주시 상당구 내덕2동)
2. 공군사관학교 물리학과
3. 청주대학교 전자정보공학부
a. Corresponding Author : kimses206@hanmail.net
접수일자 : 2008. 12. 9
1차 심사 : 2008. 12. 19
심사완료 : 2008. 12. 23

있는 단점이 있으므로 기공의 생성을 억제하는 것이 필요하다. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 방법으로 증착된 SiOCH 박막 내에 메틸기(-CH₃) 양의 감소에 따른 Si-CH₃ 결합구조 결합길이 증가와 기공형성을 억제하여 유전상수가 낮은 비정질 박막구조를 형성하므로 가능한 것으로 알려져 있다[6,7].

본 연구에서는 capacitive coupled plasma (CCP) 방식의 PECVD 증착 방법을 이용하여 프리커서의 미세한 유량 변화에 따른 SiOC 박막의 특성을 조사하기 위하여 기판 온도, 전력, 증착 압력 그리고 반응 가스인 산소 가스의 유량은 고정시키고 bistrimethylsilane (BTMSM) 프리커서의 유량을 1 sccm씩 변화시켜가며 SiOCH 박막을 증착하였다. 증착된 SiOC 박막은 열적 특성을 조사하기 위하여 450 °C로 진공상태에서 30분간 열처리하였다. 증착된 박막과 후 열처리된 SiOC 박막은 엘립소미터를 이용하여 두께와 굴절률을 측정하였으며, fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy을 이용하여 화학적 결합 구조를 분석하였다. 또한 MIS (Al/SiOCH/p-Si) 구조를 제작하여 유전상수 특성을 분석하였으며, 진공체의 해리과정에서 발생할 수 있는 Si, O, C, H, 및 CH₃ 등의 복잡한 결합구조들을 통하여 낮은 유전율 형성 기구에 대하여 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 하이브리드 타입 (hybrid-type)의 SiOC 박막이 radio-frequency (RF:13.56 MHz) plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 시스템을 이용하여 증착되었다. 증착에 사용된 PECVD 시스템은 AMAT 6" 웨이퍼용 (wafer type)의 P-5000 시스템이다. 증착 공정 전 부스터 펌프 (BP : booster pump), 드라이 펌프 (DP : dry pump) 그리고 기계적 펌프 (MP :mechanical pump)를 이용하여 작업 챔버 내의 불순물을 제거하였으며 초기 진공도를 10⁻⁶ Torr까지 배기하였다. 증착에 사용된 프리커서는 실리콘 (Si) 원자와 탄소 (C) 원자를 함께 포함한 bistrimethylsilane (BTMSM)이다. BTMSM 프리커서는 무독성, 무색의 액체로서 대기압에서의 끓는점과 녹는점은 각각 137 °C와 -41 °C이다. 프리커서가 상온에서 액체 상태로 존재하므로 BTMSM이 담겨진 bubbler를 실리콘 bath에 담가 30 °C 일정한 온도로 유지할 수 있도록 하였다. 프리커서는 아르곤(Ar) 가스

를 이송가스로 사용하여 반응 챔버로 이동시켰으며 또한 SiOC 증착시 반응가스로 산소 (O₂) 가스를 BTMSM 프리커서와 혼합하여 사용하였다. 또한 프리커서 이송 중의 재응축을 방지하기 위하여 가스 전송라인을 30 °C로 일정하게 유지하였다.

박막 증착 시 사용한 기판은 p-type (100) Si 웨이퍼를 사용하였다. 박막 증착은 실온에서 실시하였으며, 작업 진공도는 3 Torr를 유지하였고, 증착에 필요한 에너지원으로 13.56 MHz의 RF를 450 W로 인가하였으며, 그리고 샤워 헤드 (shower head)와 기판과의 거리는 1 cm로 하였다. 증착 변수로 이용한 BTMSM 프리커서의 유량비를 16 sccm ~ 25 sccm까지 1 sccm씩 변화시켜가며 증착하였으며, 반응 가스로 사용한 산소의 유량은 60 sccm으로 일정하게 유지하였다. 이러한 가스량은 유량 제어장치 (MFC : mass flow controller)를 이용하여 제어하였다. 여러 가지 BTMSM 프리커서 유량비로 증착된 SiOC 박막들은 열처리 효과를 연구하기 위하여 후 열처리 하였으며, 열처리 온도는 450 °C로 30분 동안 진공 상태에서 실시하였다.

진공체 유량비에 따른 SiOCH 박막 시편의 구성성분의 변화를 분석하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기 (FTIR : Fourier Transform Infrared spectroscopy)를 이용하였고, MIS (Al/SiOC/p-Si) 구조를 제작하여 유전상수 특성을 분석하였으며, SE(Spectroscopic Ellipsometer)를 이용하여 두께 및 굴절률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 반도체 시편표면에 산소유량을 60 sccm으로 일정하게 흐르게 한 상태에서 BTMSM 유량을 16 sccm 에서부터 1 sccm 씩 증가하면서 25 sccm까지 변화하여 획득한 FTIR 흡수 곡선이 그림 1에 나타나있다. 크게 5개의 그룹으로 이루어져 있으며, 각 구간별 결합구조는 표 1에 나타내었다. 파수가 3500-4000 cm⁻¹ 영역에서 수분으로 볼 수 있는 OH(혹은 H₂O vibration mode) 결합 모드와 관련된 뚜렷한 피크는 보이지 않는다. 이것은 반응 기체로 O₂를 사용하지만 BTMSM 프리커서 내에 산소가 없으므로 상대적으로 H와 결합될 O₂ 양이 부족한 것으로 예상된다. 또한 OH 결합 모드는 박막의 유전상수를 증가시키는 요소이다. 즉, BTMSM 유량에 따라 증착된 막은 OH mode가 없어 다른 막들에 비해 유전상수 값이 낮은 것으로 이해된다[8].

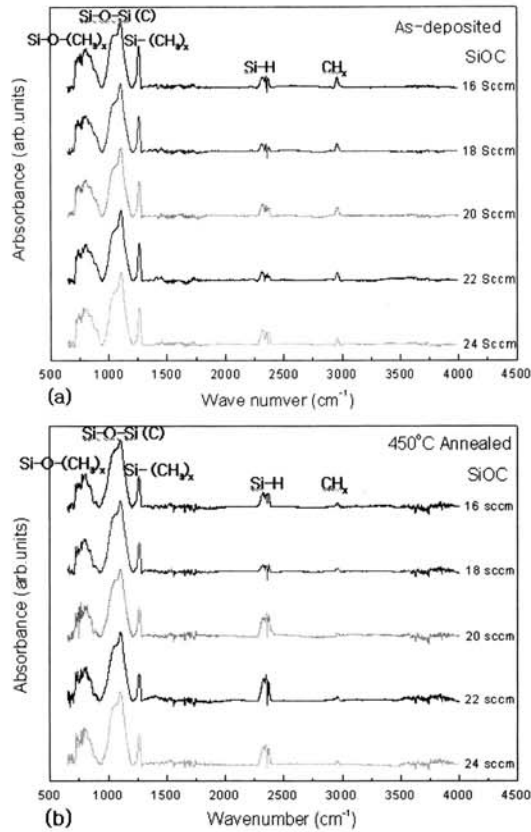


그림 1. 결합그룹 대 전구체 유량 변화의 경향을 나타내는 FTIR 스펙트럼.

Fig. 1. FTIR spectrum illustrating the variation trends of bonding groups vs the precursor flow rates in (a) As-deposited films and (b) Annealed films.

표 1. 각 구간별 결합구조[9].

Table 1. Each section of bonding structure.

Wave number	Bonding structure
700-950 cm ⁻¹	Si-O-(CH ₃) _x
800 cm ⁻¹ , 1260 cm ⁻¹	Si-(CH ₃) _x
950-1200 cm ⁻¹	Si-O-Si(C) 1050 cm ⁻¹ : cross link 1110 cm ⁻¹ : open link 1150 cm ⁻¹ : cage link
2280-2400 cm ⁻¹	Si-H
2950 cm ⁻¹	CH _x

그림 1에 나타난 각 그룹들의 열처리에 따른 결합밀도 변화를 확인하기 위하여 열처리 전후의 각 그룹들의 peak 면적 변화율을 다음과 같이 면적변화에 대한 비대칭성 파라미터 α (Anisotropy)로 정의 하고 그림 2에 나타내었다[10].

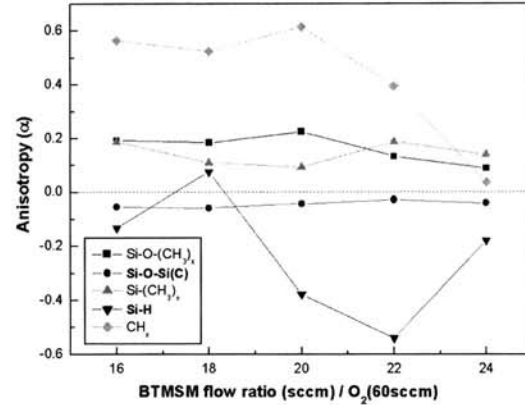


그림 2. 5개 그룹 Si-O-(CH₃)_x, Si-(CH₃)_x, Si-O-Si(C), Si-H 그리고 CH_x(x=1,2,3)그룹의 피크 면적 증가와 감소의 열처리 효과를 나타내는 비대칭성의 변동[10].

Fig. 2. The variation of Anisotropy illustrating the heat treatment effects of peak area enhancement and reduction for 5 groups Si-O-(CH₃)_x, Si-(CH₃)_x, Si-O-Si(C), Si-H and CH_x(x=1,2,3) group.

그림 2는 유량변화에 대한 각 결합그룹의 열처리 전·후의 면적 변화경향성을 표시하고 있다. 열처리 후 Si-O-Si(C) 결합 그룹과 Si-H 결합그룹의 면적이 증가하였고, Si-O-CH₃ 결합 그룹과 Si-CH₃ 그룹 그리고 CH_x 결합 그룹의 면적이 감소하였다. 면적이 감소한 3 그룹들은 메틸기와 관련된 결합그룹으로 열처리 이후에 메틸기가 해리되는 과정에서 소멸하는 경향성을 보이는 결과는 A. Grill et al. 이 보고 바와 일치한다[11,12]. 따라서 SiOCH 박막의 유전상수 감소는 이온성 결합그룹의 감소와 공간밀도 삭감으로 인한 평균 전기쌍극자의 줄어들음에 의한 것으로 볼 때 메틸기 관련 그룹의 축소가 저유전상수 형성기구의 중요한 원인이 될 것이라 판단된다. Si-H 및 Si-O-Si(C) 결합모드의 증가는 열처리 후의 SiOCH 박막의 구조가 C와 O 원자의 재배열됨을 의미한다. 이 재배열에 의해 Si-O-Si(C) 결합 그룹의 탄소의 함량이 증가하게 되고, Si-O-CH₃ 그룹 및 Si-CH₃ 그룹들

이 열처리 후 탄소가 빠져 나간 자리에 pore가 생겨서 유전상수가 더욱 낮아지게 되는 것으로 생각된다. Si-H 결합그룹은 다른 결합들에 비해 전구체의 미세한 유량변화에도 민감하게 작용하고 있으며 열적으로도 불안정한 경향성을 보이고 있다. 일반적으로 Si-CH₃ 결합구조를 가지는 물질은 Si-H 결합 그룹의 물질보다 열적으로 안정성이 뛰어난 것으로 보고되고 있다. Si-H 결합그룹을 제외한 다른 그룹들은 열처리에 대하여 안정화되어 그룹밀도 변화가 없는 것으로 보인다.

곡선이다. 알루미늄 금속 쪽에 음전압을 가하면 정공이 표면으로 이끌리게 되어 산화막 커패시턴스 C_i만이 측정되며, 점점 표면 전압이 양의 값을 가짐에 따라 정공이 밀려나서 공간 전하 영역의 커패시턴스 C_S가 산화막 커패시턴스와 직렬로 나타난다. 따라서 식 (1)과 같다.

$$C_{total} = \frac{C_i \cdot C_S}{C_i + C_S} \approx C_i = \frac{\epsilon_i \epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

식 (1)에 의한 정전용량으로부터 유전상수를 구하였다.

450 °C에서 30분 동안 열처리한 SiOCH 박막의 C-V 특성곡선이 그림 3의 (b)에 나타내었다. 강한 부의 전압을 인가하였을 때 최대 정전용량은 열처리 하기 전의 시편의 값에 비해 2~4 pF 정도가 감소하였으며, V_{FB}(flat band voltage)는 -10 V에서 -20 V로 이동하였다. 이는 열처리에 의하여 계면으로 포화되는 유동성 이온의 감소에 따라 정전용량의 포화를 위해 더 강한 부의 전압이 인가되어야 하기 때문이다. 따라서 열처리에 의한 정전용량의 최대값의 감소는 SiOCH 박막내의 유동성 이온의 감소에 기인하며 식 (1)로 부터 유전상수 감소를 주도하는 것을 확인할 수 있다.

그림 4는 BTMSM 유량에 따른 SiOCH 박막의 유전상수 및 굴절률을 나타내고 있다. BTMSM 유량변화에 따라서 유전상수는 비례적으로 증가하거나 감소하지 않는다. 그림 4에서 나타난 바와 같이 상온에서 증착한 SiOCH 박막의 유전상수는 BTMSM 유량이 22 sccm인 시편일 때 최저 1.99로 측정되었고, BTMSM 유량이 24 sccm인 시편일 때 최고 2.82로 측정되었다. 열처리 전의 SiOCH 박막의 유전상수는 다소 높게 측정되었다. 이것은 박막표면의 C 원자가 아직 박막 내의 Si-O-Si(C) cross link와 충분히 결합되지 않아서 높은 유전상수가 측정되는 것이다. 그러나 열처리된 SiOCH 박막의 유전상수는 BTMSM 유량이 18 sccm인 시편에서 최고 2.34로 측정되었고 BTMSM 유량이 20 sccm인 시편에서 1.67로 제일 낮은 유전상수 값을 얻었다. 열처리 후 SiOCH 박막은 상온 증착된 막과는 달리 BTMSM 유량이 증가할수록 유전상수가 감소하는 경향을 보이며, 열처리된 박막의 유전상수는 열처리 전의 SiOCH 박막에 비해 상대적으로 낮다. 이것은 열처리 후의 SiOCH 박막 내부에 메틸기의 해리에 의한 탄소 원자와 산소 원자의 재배열에 의해 link 구조가 변화되기 때문이다. 이 결과는 그림 1의 FTIR 분석결과와 같다.

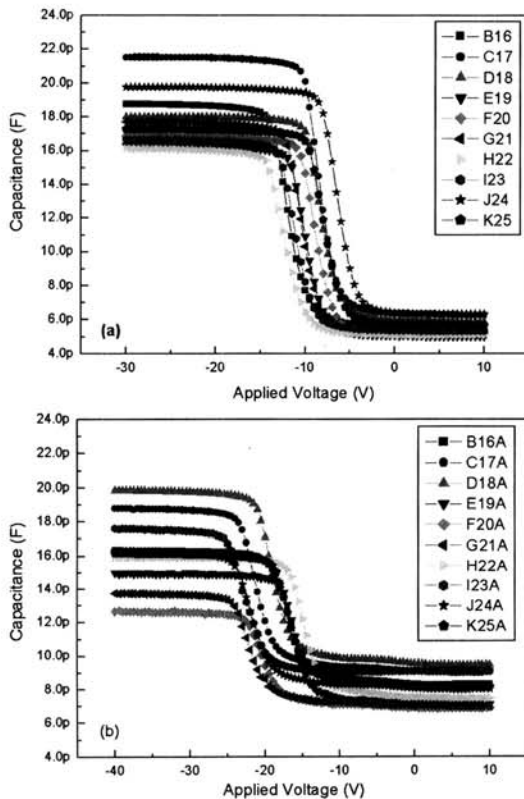


그림 3. BTMSM 유량에 따른 SiOCH 박막의 C-V 특성 곡선.

Fig. 3. Capacitance with various BTMSM Flow rates of SiOCH films (a) As-deposited and (b) Annealed.

그림 3(a), (b)는 BTMSM 유량 변화에 따른 상온에서 증착된 SiOCH 박막의 C-V특성과 450 °C에서 30분 동안 열처리된 시편의 C-V 특성 곡선을 나타내고 있다. MIS(Al-SiOCH-Si) 구조의 커패시터를 제작하여 1MHz에서 측정된 C-V 특성

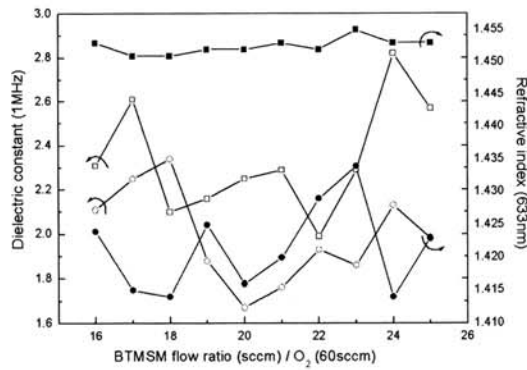


그림 4. BTMSM 유량에 따른 SiOCH 박막의 유전 상수 및 굴절률.

Fig. 4. Dielectric constant and Refractive index with BTMSM Flow rates of SiOCH films (a) As-deposited and (b) Annealed.

열처리 이후 굴절률의 변화는 유전상수와 비슷한 경향을 보이고 있다. 이것은 유전상수와 굴절률이 $\epsilon \propto n^2$ 의 관계를 갖기 때문이다[13]. 실온에서 SiOCH 박막의 굴절률은 평균 1.453이었으나, 열처리 이후 굴절률은 평균 1.421로 측정되었다. 이것은 열처리 후에 박막 밀도의 감소에 의해 전자 밀도가 감소하기 때문이다. 굴절은 입사된 빛이 물질을 이루는 전자와 산란을 함으로써 나타나는 현상으로, 굴절률의 감소는 전자밀도의 감소로 설명되어진다. 물질의 밀도 감소는 전자밀도의 감소를 의미하며, 이는 유전상수를 감소시키는 원인이다[14,15].

그림 5의 Flat band voltage는 C-V plot에 얻은 실험치 값을 제곱의 역수를 취한 뒤 미분한 데이터에서 얻은 값이다. 열처리 이후 음전압 영역으로 이동하였는데 이러한 결과는 실리콘과 SiOCH 박막 계면 사이의 양이온들에 의한 영향으로 보고되고 있다[S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, (1981)]. 이상적인 경우에는 $V_{FB}=0$ 이지만, 실제로는 게이트 금속과 도핑된 실리콘 기판과의 일함수 차이(ϕ_{MS}), 실리콘-산화막 계면 고정 전하, 산화막 내의 유동전하 등의 영향으로 V_{FB} 의 값이 0이 아니다. 특히 유동 전하는 고정 전하와 비슷한 영향을 나타내나, 높은 온도에서는 전장에 의해 움직일 수 있으므로 C-V 곡선에 예상하러 수 없는 영향을 나타낸다. 이들 요인의 영향 때문에 $V_{FB}=0$ 이 아닌 값을 가지며, V_{FB} 의 값은 식 (2)와 같이 주어진다.

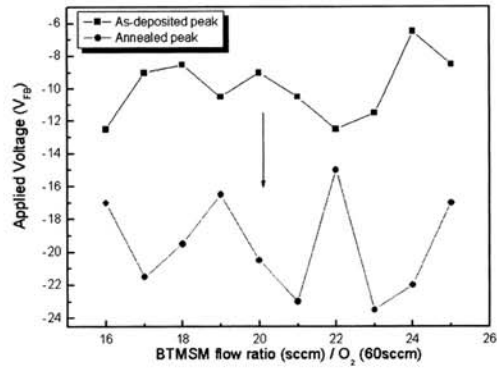


그림 5. 상온증착 막과 열처리한 막의 평탄대 전압.
Fig. 5. Flat band voltage of As-deposited films and Annealed films.

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q_i}{C_i} \quad (2)$$

증착된 막을 열처리한 경우 V_{FB} 는 2 V에서 12 V까지 음의 값으로 이동한다. 이는 열처리에 의해 메탈기가 해리되어 H^+ 이온과 같은 양이온들이 증가하게 되고, 탄소 원자가 Si-O 결합을 대체하면서 Si-O 결합이 가지는 고유한 이온 분극률을 낮추고 동시에 박막의 밀도가 감소되면서 C_i 값이 감소하여 V_{FB} 가 음전압 영역으로 이동하는 것으로 이해된다. 따라서 유전상수 또한 감소한다.

4. 결론

전구체의 유량변화에 따라 제작된 SiOCH 박막의 결합구조 및 유전상수에 대한 열처리 후의 특성을 확인해 보았다. 메탈기와 관련된 결합그룹이 열처리에 대하여 불안정함을 나타내고 있으며, 반면에 low-k를 주도하는 주된 요인으로 보이는 Si-O-Si(C)의 결합구조는 열적으로 안정되고, 열처리 이후에 증가하는 것을 확인할 수 있다. Si-O-Si(C) 결합구조의 증가는 메탈기가 해리되는 과정에서 C와 H가 박막 내의 실리콘 원자와 2차 결합에 의한 것으로 생각된다. 전구체의 유량이 증가함에 따라 Si-H 결합그룹을 제외한 다른 그룹들은 열처리에 대하여 안정화되어 그룹밀도 변화가 없는 것으로 보인다. 유전상수와 굴절률 또한 열처리 이후 감소하는 것을 확인할 수 있다. 유전상수의 경우 메탈기의 해리에 의한 C 원소 계열의 성

분 함량이 증가하기 때문이고, 굴절률의 경우는 열처리 이후 박막 밀도의 감소에 의해 전자 밀도가 감소하기 때문이다.

2.0 이하의 저유전 물질들은 Cu integration 공정에 요구되는 열적 안정성, 기계적 강도 등의 문제점을 갖고 있어 실제 공정에 사용하기에는 어려울 것으로 판단되고 있다.

계속된 연구에서는 유량변화 및 열처리에 의해 SiCOH 박막의 결합모드들의 세기변화가 기공생성을 억제하면서 박막 내 자유공간을 증가시켜 견고하면서도 2.0 이하의 저유전상수를 안정적으로 획득할 수 있는 최적 기구를 밝혀나갈 계획이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

참고 문헌

- [1] W. W. Lee and P. S. Ho, "Low dielectric constant materials for ULSI interlayer dielectric applications", MRS Bulletin, Vol. 22, No. 10, p. 19, 1997.
- [2] S. P. Muraka, "Low dielectric constant materials for interlayer dielectric applications", Solid State Technology, Vol. 39, No. 3, p. 34, 1996.
- [3] C. H. Ting and T. E. Seidel, "Methods and needs for low-k material research", Mat. Res. Symp. Proc., Vol. 381, p. 3, 1995.
- [4] Y. H. Kim, S.-K. Lee, and H. J. Kim, "Low-k Si-O-C-H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilylmethane precursor", J. Vac. Sci. Tech. A, Vol. 18(4), Part 2, p. 1216, 2000.
- [5] Y. H. Kim, "Deposition and characterization of low-dielectric-constant SiOCH thin films for interlayer dielectrics of multilevel interconnection", Ph.D. Dissertation, Seoul National University, 2002.
- [6] Nara, A. and Itoh, H., "Low dielectric constant insulator formed by downstream plasma CVD at room temperature using TMS/O₂", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 1477, 1997.
- [7] Grill, A. and Patel, V., "Low dielectric constant SiCOH films as potential candidates for interconnect dielectrics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 565, p. 107, 1999.
- [8] T. Oh and H. B. Kim, "Properties of organic thin-film transistors on hybrid-type interlayer dielectric materials", J. of Korean Physical Society, Vol. 49, p. 865, 2005.
- [9] Grill, A. and Deborah A., "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiOCH films : Fourier transform infrared spectroscopy characterization", Journal of Applied Physics, Vol. 94, No. 10, p. 6697, 2003
- [10] J. W. Kim, C. S. Hwang, and H. B. Kim, "Properties of SiOCH thin film bonding mode by BTMSM/O₂ flow rates", J. of KIEEME (in Korean), Vol. 21, No. 4, p. 354, 2008.
- [11] Grill, A., Perraud, L., Patel, V., Jahnes, C., and Cohen, S., "Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Applied Physics Letters, Vol. 79, p. 803, 2001.
- [12] A. Grill, "Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low-k to extreme low-k interconnect materials", J. of Applied Physics, Vol. 93, p. 1785, 2003.
- [13] I. H. Yi, C. S. Hwang, and H. B. Kim, "A study of the dielectric characteristics of the low-k SiOCH thin films", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 21, No. 12, p. 1083, 2008.
- [14] S. Y. Jing, H.-J. Lee, and C. K. Choi, "Chemical bond structure on Si-O-C composite films with a low dielectric constant deposited by using inductively coupled plasma chemical vapor deposition", J. of Korean Physical Society, Vol. 41, p. 769, 2002.
- [15] Oh, T., Kim, H. S., Oh, S. B., and Won, M. S., "Chemical shift determined according to flow rate ration O₂. BTMSM by fourier transform infrared spectra and x-ray photoelectron spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, p. 6292, 2003.