

## 전자회전공명 플라즈마를 이용한 a-C:H 박막의 특성 연구

김인수 · 장익훈 · 손영호\*

경운대학교 전자공학과

\*(주)알파플러스 기술연구소

### The Study on Characteristics of a-C:H Films Deposited by ECR Plasma

In Soo Kim · Ick Hoon Jang · Young Ho Son\*

Department of Electronic Engineering, Kyungwoon University

\*R&D Center, Alpha Plus Co., Ltd.

**요 약** - 2.45 GHz 마이크로웨이브를 사용하는 전자회전공명 플라즈마를 이용하여 화학적 기상증착 (electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition; ECR-PECVD) 방법으로 ECR 마이크로웨이브 power, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 혼합비와 유량, 증착시간, 그리고 기판 bias 전압 등을 변화시켜 가면서 수소가 함유된 비정질 탄소(a-C:H) 박막을 증착하였고, 증착시킨 박막의 특성을 AES(Auger electron spectroscopy), ERDA(elastic recoil detection analysis), FTIR(Fourier transform infrared) 및 Raman 측정 등으로 조사하였다. 증착시킨 a-C:H 박막은 탄소 및 수소원소들로만 구성되어 있음을 AES 측정으로 확인하였다. 그리고 FTIR 측정으로부터 a-C:H 박막은 대부분 sp<sup>3</sup> 결합을 하고 있고 일부는 sp<sup>2</sup> 결합을 하고 있음을 확인하였으며, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 혼합비와 유량의 변화가 a-C:H 박막의 탄소와 수소의 결합구조에 큰 영향을 미치지 않았으며, 다만 증착시간이 증가할수록 탄소와 수소 원자들의 결합구조가 CH<sub>3</sub> 구조에서 CH<sub>2</sub>나 CH 구조로 변하고 있음을 알았다. 또한 Raman 스펙트럼의 Gaussian curve fitting을 통하여 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>의 결합수에 비례하는 D 및 G peak의 면적 강도비(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)는 기판 bias 전압을 증가시킬수록 증가하였으며, 경도도 역시 증가하였다.

**Abstract** - Hydrogenated amorphous carbon films were deposited by ERC-PECVD with deposition conditions, such as ECR power, gas composition of methane and hydrogen, deposition time, and substrate bias voltage. The characteristics of the film were analyzed using the AES, ERDA, FTIR, Raman spectroscopy and micro hardness tester. From the results of AES and ERDA, the elements in the deposited film were confirmed as carbon and hydrogen atoms. FTIR spectroscopy analysis shows that the atomic bonding structure of a-C:H film consisted of sp<sup>3</sup> and sp<sup>2</sup> bonding, most of which is composed of sp<sup>3</sup> bonding. The structure of the a-C:H films changed from CH<sub>3</sub> bonding to CH<sub>2</sub> or CH bonding as deposition time increased. We also found that the amount of dehydrogenation in a-C:H films was increased as the bias voltage increased. Raman scattering analysis shows that integrated intensity ratio (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) of the D and G peak was increased as the substrate bias voltage increased, and films hardness was increased.

## 1. 서론

a-C:H 박막은 화학적으로 대단히 안정되어 있고, 광 투과율, 경도, 열전도도, 내화학성, 굴절률이 높은 동시에 마찰계수가 낮은 특성을 가지고 있으므로 다양한 분야에서 응용이 기대되고 있다. 현재도 기계적 강도가 요구되는 공구, 베어링 등의 내마모성 코팅용으로서의 연구는 물론 적외선 창과 실리콘 태양전지 등 광학재료의 보호 및 무반사 코팅재료, 반도체소자의 열 방사 코팅재료, 평판 표시소자의 전계방출 tip 재료 등으로 활용하기 위한 연구 등이 활발히 진행되고 있다[1-3].

지금까지 a-C:H 박막을 제조하기 위한 다양한 방법이 시도되었으며[4-9], 본 연구에서는 ECR-PECVD 방법을 사용하였다[10-13]. 이 방법은 최근에 많이 이용되고 있는 방법으로 이온화율이 높을 뿐만 아니라 상온에서도 성막이 가능하며 특히, 넓은 진공도 영역에서 플라즈마 공정이 가능하다는 장점이 있다.

탄소 박막의 높은 강도와 화학적인 안정성은 박막내의 탄소 결합과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 탄소박막은 탄소의 결합 구조에 따라 다이아몬드 ( $sp^3$  형태), 흑연( $sp^2$  형태), 비정질 탄소, 수소가 함유된 비정질 탄소(a-C:H) 등으로 구분된다[14]. 이 중에서 a-C:H 박막은 박막 내부에 수소를 함유하고 있고, 다이아몬드와 흑연의 탄소 결합구조를 모두 지니고 있기 때문에 탄소 결합구조의 비율 ( $sp^3/sp^2$ ) 및 탄소와 수소의 결합구조에 따라서 박막의 특성이 변화된다.

본 연구에서는 ECR-PECVD 장치를 이용하여 ECR power,  $CH_4/H_2$  가스 혼합비와 유량, 증착시간, 기판 bias 전압 등의 증착조건을 변화 시켜가면서 박막을 증착하였고, AES, ERDA, FTIR Raman 스펙트럼 그리고 미소경도 등을 측정 및 분석하여 증착조건이 박막의 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

ECR-PECVD 장치를 사용하여[12] ECR 소스로부터 150 mm 떨어진 거리에 기판을 설치하고

a-C:H 박막을 증착하였으며, 박막 제조시 사용된 기판은 4" 크기의 (100)면을 가진 Si wafer이었고, 박막을 제조하기 전에 진공중에서 플라즈마 전처리를 실시하였다. 플라즈마 전처리는 아르곤을 150 sccm 주입하여  $5 \times 10^{-3}$  torr의 진공도를 유지시키면서 ECR power를 700 W로 고정하고, bias 전압을 -300 V로 하여 5 분 동안 기판을 청정하였다. 증착변수는 표 1에 나타난 것처럼 4개이며, 하나의 변수를 변화시킬 때 다른 3개의 변수는 고정하였다. 기판 bias 전압은 시료 잡계에 13.56 MHz RF power를 인가하여 유도되는 것이며, RF power 조절로 기판 bias 전압을 제어할 수 있다.

탄소와 수소의 결합구조를 분석하기 위한 IR 흡수 스펙트럼은 2600~3200  $cm^{-1}$  범위에서 FTIR 분광계로 측정하였으며, 탄소와 탄소의 결합구조를 분석하기 위하여 1000~1800  $cm^{-1}$  범위에서 Raman 분광계를 이용하였다. 박막의 성분분석은 AES를 이용하였고, Si 기판 위에 증착된 a-C:H 박막의 미소경도는 nano indentation 방법으로 측정하였다. 수소함량은 박막표면을 헬륨이온에 대해 75° 기울인 상태로 놓고 전방(헬륨이온 입사각에 대해 30°)으로 되뿍되는 수소원소를 ERDA의 검출기를 이용하여 측정하였으며, 이때 헬륨이온의 에너지는 2.5 MeV로 하였다.

## 3. 결과 및 토의

본 연구에서 a-C:H 박막을 증착하기 위하여 메탄가스와 수소가스만을 사용하였기 때문에 박막은 탄소와 수소원소들만으로 구성될 것으로 예상할 수 있다. 그림 1은 플라즈마 전처리를 하고, 표 1의 증착조건에서 바이어스 전압 -50 V 인가하였을 경우의 AES에 의한 깊이방향 조성을 나타내었다. Si 기판 위에서 증착된 박막 내에는 탄소원소가 지배적으로 있으며, 박막 내부에서 미량의 산소원소가 측정되었다. 산소원소들은 플라즈마 용기로부터 진공용기로 발산되는 플라즈마들이 진공용기 내벽에 약하게 결합되어 있는 산소원자들과 충돌에 의하여 진공용기 내벽에서 떨어져 나온 것으로 생각된다. 증착된 박막과 기판사이의 계면에서 산소원소가 거의 없는 것은 박막을 증착하기 전에

표 1. a-C:H 박막의 증착조건

Deposition Parameter	Fixed	Variable
ECR Power (W)	700	350, 550, 700, 850
Gas(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> ) Composition and Flow Rate (sccm)	10/100	5/100, 10/100, 20/100, 30/100, 40/100, 50/100
Deposition Time (h)	2	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0
Substrate Bias Voltage (V)	0	0, -50, -75, -100, -150, -200

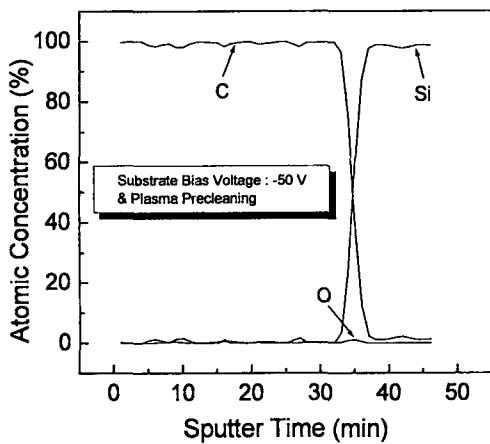


그림 1. AES 분석에 의한 박막의 조성

플라즈마 전처리를 실행하였기 때문이다.

그리고 본 논문에는 제시하지 않았지만 표 1의 모든 증착조건에서 만들어진 박막의 AES에 의한 조성은 때려내기 시간의 차이만 있을 뿐이고, 구성 성분은 그림 1과 같이 측정되었다. 본 실험에서 증착한 모든 박막은 플라즈마 전처리를 실행하였고, AES 분석장치 자체의 오차율을 고려한다면 미량의 산소원소는 무시할 수 있을 것으로 생각된다. 이 결과로부터 AES로 측정할 수 있는 원소 중에서 박막 내에 있는 구성원소는 탄소원소뿐임을 확인할 수 있었다. 때려내기 시간의 차이는 박막의 증착조건에 따른 두께와 밀도의 차이 때문으로 판단된다.

FTIR 분석은 시료의 넓은 영역에 적외선을 쬐어주고 흡수되는 영역의 적외선을 조사하여 두 원자간의 진동현

상으로부터 원자 결합구조를 파악하는 분석법이다[15]. 일반적으로 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼에서 탄소와 수소의 결합구조는 2850~3305 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타나는 stretching 형태와 1300~1700 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타나는 deformation 형태로 구분할 수 있다[16].

그림 2는 ECR power를 변화시키면서 제조한 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼이다. ECR power를 증가시킬수록 모든 peak의 상대강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 ECR power가 증가됨에 따라 이온화되는 메탄 가스 속의 탄소량과 이온화되는 수소 가스 속의 수소량이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 각각의 흡수 peak들은 2800~3000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타나고 있다. 특히, 2855 cm<sup>-1</sup>, 2870 cm<sup>-1</sup>, 2930 cm<sup>-1</sup>, 2960 cm<sup>-1</sup>에서 강한 peak들이 나타나는데, 2855 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 peak는 sp<sup>3</sup>CH<sub>2</sub> (symmetrical) 결합이고 2870 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 peak는 sp<sup>3</sup>CH<sub>3</sub> (symmetrical) 결합이며 2960 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 peak는 sp<sup>3</sup>CH<sub>3</sub> (asymmetrical) 결합에 의해서 나타나는 것이고, 2930 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 peak는 sp<sup>3</sup>CH<sub>2</sub> (asymmetrical) 결합 때문에 생긴 peak인데[16], 2960 cm<sup>-1</sup>에 나타난 peak의 영향으로 높은 파수(wavenumber) 쪽으로 약 5 cm<sup>-1</sup> 이동한 것으로 판단된다. 뚜렷하게 관측된 peak는 위에 표시한 네 곳의 영역이지만, 2950 cm<sup>-1</sup>에서 sp<sup>2</sup>CH<sub>2</sub> 결합과 3000 cm<sup>-1</sup>에서 sp<sup>2</sup>CH 결합도 포함되어 있다 [17,18]. 따라서 박막을 형성하는 결합의 대부분이 sp<sup>3</sup>이고 일부 sp<sup>2</sup> 구조가 존재함을 알 수 있다.

그림 3은 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 혼합비와 유량을 변화시키면서 제작한 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 메탄 가스의 양이 수소 가스의 양에 대하여 상대적으로 증가함에도 불구하고 그림 2의 경우와 동일한 peak들이 관측되

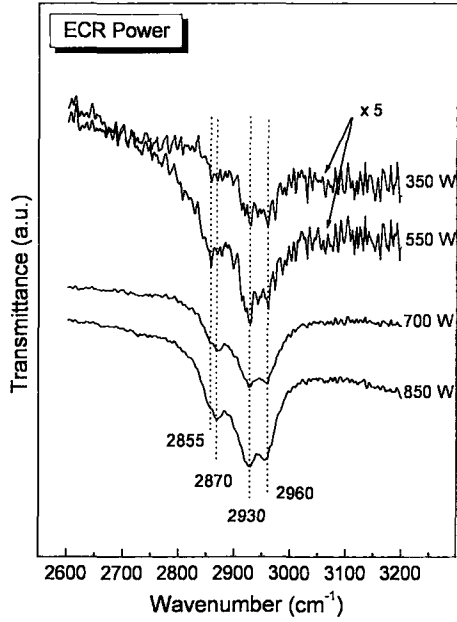


그림 2. ECR power에 따른 FTIR 스펙트럼

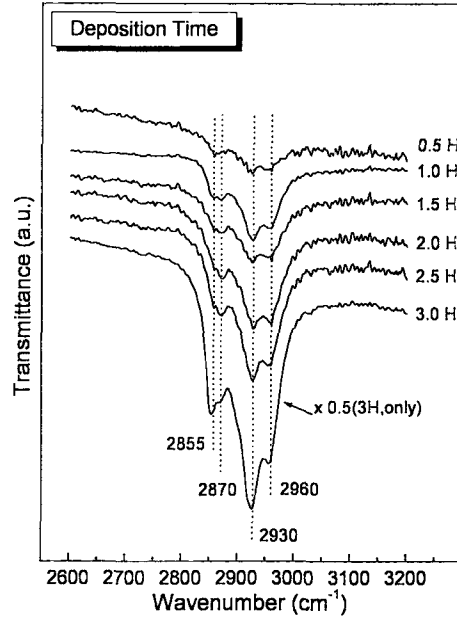


그림 4. 증착시간에 따른 FTIR 스펙트럼

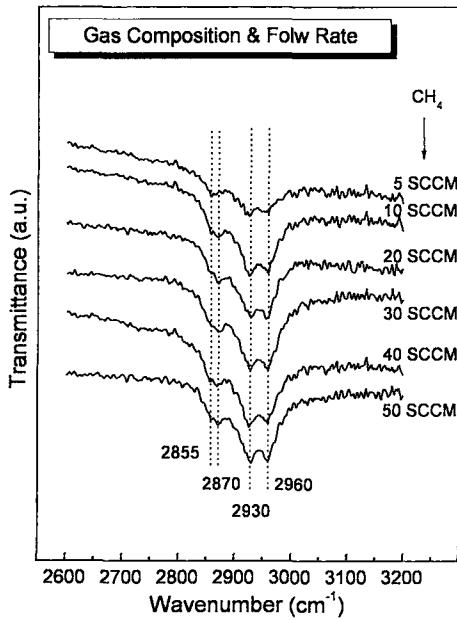


그림 3. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 구성비와 유량에 따른 FTIR 스펙트럼

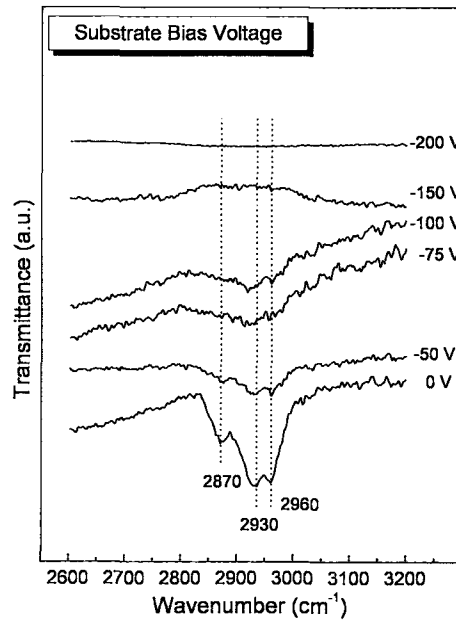


그림 5. 기판 bias 전압에 따른 FTIR 스펙트럼

있고, peak의 상대강도는 CH<sub>4</sub> 가스가 10 sccm 까지는 크게 증가함을 볼 수 있으나, 그 이상에서는 미소하게 증가하였다. H<sub>2</sub> 가스는 100 sccm으로 고정하고, CH<sub>4</sub> 가스는 5~50 sccm으로 가스 혼합비와 유량을 변화시켰으며, 이때의 진공도는  $9.8 \times 10^{-3} \sim 2.9 \times 10^{-2}$  torr 였다. Peak의 상대강도가 큰 변화가 없는 것은 Toguchi 등 [19]의 논문에서처럼 박막을 형성시키는 가스의 분압 차이가 크지 않았기 때문이라고 판단된다. 그리고 분압 차이에 큰 영향을 미치지 않는 메탄 가스량의 변화는 a-C:H 박막의 형성에 영향을 미치지 못함을 알 수 있으며, 오히려 메탄 분자를 얼마나 많이 이온화시킬 수 있는지가 a-C:H 박막 형성에 더 큰 영향을 미칠 수 있다는 사실을 그림 2와 3의 결과로부터 알 수 있다.

그림 4는 증착시간을 변화시키면서 제조한 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 이 경우에도 모든 시료의 peak들이 2855 cm<sup>-1</sup>, 2870 cm<sup>-1</sup>, 2930 cm<sup>-1</sup>, 2960 cm<sup>-1</sup>에서 나타남을 관측할 수 있으며, 증착시간을 증가시킬수록 모든 peak의 상대강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 증착시간이 증가함에 따라 이온화된 메탄 가스와 수소 가스에 의한 탄소와 수소의 결합 양이 많아지기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 3 시간 동안 증착한 시료의 경우 peak들의 강도가 현저히 크게 나타나며, 특히 2855 cm<sup>-1</sup>와 2930 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 CH<sub>2</sub> peak의 강도가 두드러지게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 a-C:H 박막을 이루고 있는 탄소와 수소 원자들의 결합이 CH<sub>3</sub> 결합으로부터 CH<sub>2</sub> 나 CH 결합으로 변하고 있음을 의미한다. a-C:H 박막의 경우 기판온도에 따라 결합구조가 변화되는데, 열처리에 따른 기판온도가 400 °C 이상이 되면 탈수소화가 일어나면서 결합구조가 sp<sup>3</sup>에서 sp<sup>2</sup>로 변화되는 것으로 보고되어지고 있으나[20], 본 실험에서는 박막 형성시 기판 온도가 약 80 °C 밖에 되지 않았음에도 탈수소화 현상이 일어남을 알 수 있다. 이것은 ECR-PECVD의 경우에 낮은 온도에서 탈수소화 현상이 일어났지만 sp<sup>3</sup> 결합구조로 a-C:H 박막이 성장된다는 것을 보여주는 것으로 본 장치의 장점이라고 말할 수 있다.

그림 5는 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼이고, 그림 6과 7은 ERDA 스펙트럼으로부터 계산된 수소함량 및 박

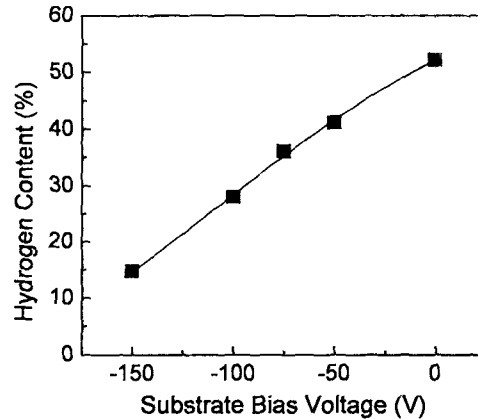


그림 6. 기판 bias 전압에 따른 수소함량 변화

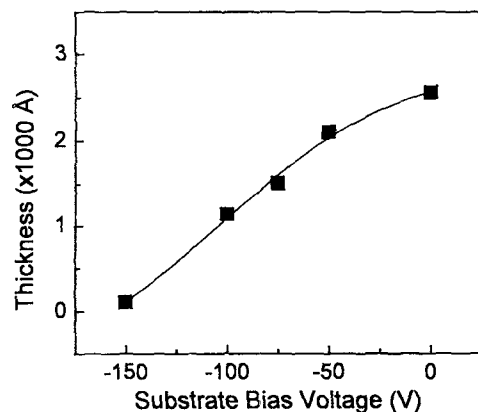


그림 7. 기판 bias 전압에 따른 박막의 두께 변화

막의 두께를 나타낸 것이다. -150 V에서는 박막이 거의 만들어지지 않았고, -200 V에서는 기판 표면이 식각되었다. 이것은 ECR 마이크로웨이브 플라즈마에 의한 고밀도 플라즈마와 bias 전압에 의한 이온충돌 효과 때문으로 판단되며, -150 V 이하에서는 증착되는 양보다 re-sputtering되는 양이 더 많음을 의미한다. Bias 전압을 인가하지 않았을 때 관측되었던 2855 cm<sup>-1</sup>, 2870 cm<sup>-1</sup>, 2930 cm<sup>-1</sup>, 2960 cm<sup>-1</sup> peak들이 bias 전압을 -50, -75, -100 V로 변화시킬수록 peak의 상대강도가 감소하는 것을

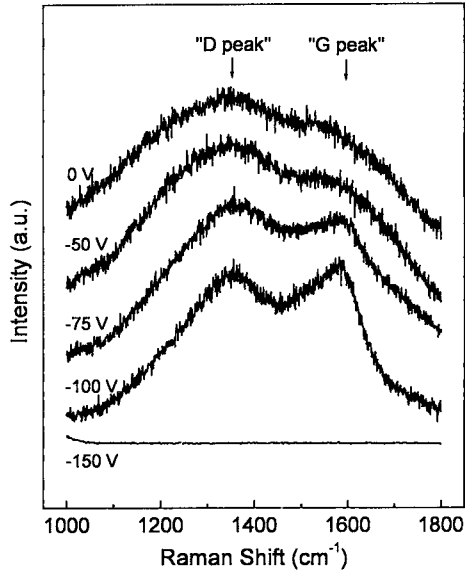


그림 8. 기판 bias 전압에 따른 Raman 스펙트럼

볼 수 있다. 이러한 현상들은 bias 전압을 증가할수록 플라즈마에 의한 이온 충돌현상이 두드러져 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가는 탈수소화를 의미한다[11]. C-H 결합에너지는 3.4 eV로 C-C 결합이나 C=C 결합 보다 약하여 수소 원자가 비교적 해리가 잘 되므로 이러한 현상이 일어났다고 생각된다. RF-PECVD 경우에는 self bias 전압이 수백 V이지만, 본 실험에서와 같이 ECR-PECVD 경우에는 고밀도 플라즈마이기 때문에 작은 bias 전압에서도 이온 충돌효과를 얻을 수 있고, 박막의 성장 제어에도 용이하다. 그리고 bias 전압을 -50, -75, -100 V로 변화시킬수록 박막의 두께는 조금 감소하였으나, 이온충돌로 박막 내부의 공극율을 줄일 수 있기 때문에 박막의 경도나 밀착력이 더 증가될 것으로 기대할 수 있다.

a-C:H 박막 내의 탄소 결합구조를 파악하기 위하여, 서로 다른 결합형태를 구분하는데 유용한 방법인 Raman 분광분석[21]을 하였다. 일반적으로 a-C:H 박막에 대한 Raman 스펙트럼에는 2 개의 특정 peak이 나타나는데, 이를 D peak과 G peak

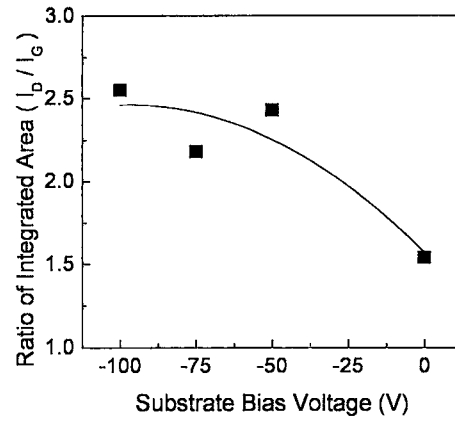


그림 9. Raman 스펙트럼에서 Gaussian curve fitting을 통하여 결정된  $I_D/I_G$

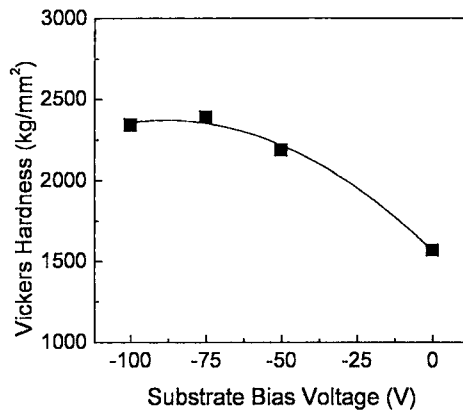


그림 10. 기판 bias 전압에 따른 미소경도 변화

이라고 부른다. G peak은 주로 1500~1600 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는데 a-C:H 박막 속에 얼마나 많은 graphite 구조가 존재하는지를 알 수 있는 지표이며, D peak은 1300~1400 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는데 탄소 박막의 불규칙성을 파악할 수 있는 정보를 가지고 있다[22]. 그러나 1332 cm<sup>-1</sup>에서 탄소의 다이아몬드 구조로부터 나오는 peak가 존재하므로 두 peak를 구별하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. Yoshikawa 등[23]은 비정질 탄소 박막 내에

서  $sp^3/sp^2$  비는 Raman 스펙트럼으로부터 결정되는 D와 G peak의 면적 강도비 ( $I_D/I_G$ )와 비례한다고 보고하였다. 이것은  $sp^3$ 는 다이아몬드의 탄소 결합이고  $sp^2$ 는 흑연의 탄소 결합이므로,  $sp^3/sp^2$  비가 증가하면 비정질 탄소 박막은 GLC (graphite like carbon)보다 DLC(diamond like carbon) 특성이 더 증가한다는 것을 의미한다.

그림 8은 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 Raman 스펙트럼이고, 그림 9는 Raman 스펙트럼에서 Gaussian curve fitting을 통하여 결정된 D와 G peak의 면적 강도비( $I_D/I_G$ )를 나타낸 것이다. 기판 bias 전압이 -150 V일 때는 막의 두께가 상대적으로 너무 적어서 Raman 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 Raman 스펙트럼은 전체적으로 broad하여 D와 G peak의 구분이 어렵고, 기판 bias 전압을 -50, -75, -100 V로 변화시킬수록 broad한 D와 G peak이 선명하게 구분되어 짐을 볼 수 있다. 그림 9에 나타낸 D와 G peak의  $I_D/I_G$ 는 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때보다 bias 전압을 -50, -75, -100 V로 변화시킬수록 즉 기판 bias 전압의 크기를 증가시킬수록 증가하였다. 이 결과로부터 기판 bias 전압의 크기를 증가시킬수록 본 연구에서 제작된 비정질 탄소 박막은 DLC 특성이 향상됨을 알 수 있다.

그림 10은 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 경도가  $1569 \text{ kg/mm}^2$  이었으나, bias 전압을 -50 V로 증가시켰을 때 경도는  $2189 \text{ kg/mm}^2$  였으며, bias 전압을 -75, -100 V로 bias 전압의 크기를 증가시켰을 때는  $2393 \text{ kg/mm}^2$ 로 최고의 값을 가지면서 거의 포화되는 경향을 보여 주었다. 이 결과로 기판 bias 전압에 따른 이온충돌 현상이 박막의 특성 변화에 영향을 크게 미침을 알 수 있고, 이온충돌에 적절한 기판 bias 전압은 -75~-100 V 사이임을 알 수 있다. 그리고 이 결과는 기판 bias 전압을 크게 인가할수록 더 큰 에너지를 가진 이온들이 기판에 형성되고 있는 박막 표면과 충돌하기 때문에 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가고, 수소와 결합이 끊어진 탄소 원자들은 다른 탄소 원

자들의 dangling bond들과 결합하여 3차원적 cross-link를 형성시켜 나가면서 내부 압축응력을 증가시키기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결론

2.45 GHz 마이크로웨이브를 사용하는 전자회전 공명 플라즈마를 이용하여 화학적 기상증착 방법으로 ECR 마이크로웨이브 power,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  가스 혼합비와 유량, 증착시간, 그리고 기판 bias 전압 등을 변화시켜 가면서 수소가 함유된 비정질 탄소 (a-C:H) 박막을 증착하였고, 증착시킨 박막의 특성을 AES, ERD, FTIR, Raman 및 미소경도측정 등으로 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착시킨 a-C:H 박막은 탄소 및 수소원소들 로만 구성되어 있음을 AES 측정으로 확인하였다.
2. FTIR 측정으로부터 a-C:H 박막은 대부분  $sp^3$  결합을 하고 있고 일부는  $sp^2$  결합을 하고 있음을 확인하였으며,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  가스 혼합비와 유량의 변화가 a-C:H 박막의 탄소와 수소의 결합구조에 큰 영향을 미치지 않았으며, 다만 증착시간이 증가할수록 탄소와 수소 원자들의 결합구조가  $\text{CH}_3$  구조에서  $\text{CH}_2$ 나  $\text{CH}$  구조로 변하고 있음을 알았다.
3. ERD 분석으로부터 기판 bias 전압을 증가시킬수록 플라즈마에 의한 이온충돌 현상이 두드러져 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가는 탈수소화 현상을 확인할 수 있었다.
4. Raman 스펙트럼의 Gaussian curve fitting을 통하여  $sp^3/sp^2$ 의 결합수에 비례하는 D 및 G peak의 면적 강도비( $I_D/I_G$ )는 기판 bias 전압을 증가시킬수록 증가하였으며, 또한 경도도 증가하였다.

#### 참고문헌

- [1] B. Bhushan and C. Dandavate, J. Appl. Phys., **87**, 1201(2000).
- [2] M. Hakovirta, X. M. He and M. Nastasi, J. Appl. Phys., **88**, 1456(2000).
- [3] M. Tabbal, P. Merel, M. Chaker, M. A. El Khakani, E. G. Herbert, B. N. Lucas and M. E. O'Hern, J. Appl., Phys. **85**, 3860(1999).

- [4] J.P. Hirvonen, J. Koskinen, R. Lappalainen, A. Anttila and M. Trkula, *J. Electron. Mater.*, **20**, 127(1991).
- [5] Xiaoming He, Wenzhi Li and Hengde Li, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**, 2039(1996).
- [6] F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 605(1985).
- [7] F. Xiong, Y.Y. Wang, V. Leppert and R.P.H. Chang, *J. Mater. Res.*, **8**, 2265(1993).
- [8] A. Ali, K.K. Hirakuri and G. Friedbacher, *Vacuum*, **51**, 363(1998).
- [9] V.N. Apakina, A.L. Karuzskii, Y.A. Mityagin, V.N. Murzin, A.V. Perestoronin, A.V. Tsikunov, N.A. Volchkov and B.G. Zhurkin, *Appl. Surf. Sci.*, **109/110**, 335(1997).
- [10] K. Kuramoto, Y. Domoto, H. Hirano S. Kiyama and S. Tsuda, *Applied Surface Science*, **113/ 114**, 227(1997).
- [11] E. Kamijo, T. Nakamura and Y. Tani, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B121**, 110 (1997).
- [12] S.F. Yoon, H. Yang, R.J. Ahn and Q. Zhang, *J. Electron. Mater.*, **27**, 44(1998).
- [13] Y.H. Son, W.C. Jung, J.I. Jeong, N.G. Park, D.W. Hwang, I.S. Kim and I.H. Bae, *Journal of the Korean Vacuum Society*, **9**(1), 7 (2000).
- [14] M.A. Tamor, W.C. Vassel and K.R. Carduner, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 592(1991).
- [15] D.A. Skoog, F.J. Holler and T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis* 4th ed. (Harcourt Brace & Company, Philadelphia, 1998), Chap. 16-17.
- [16] N. Mutsukura, S.I. Inoue and Y. Machi, *J. Appl. Phys.*, **72**, 43(1992).
- [17] V.K. Kudoyarova, A.V. Chernyshov, T.K. Zvonareva, N.B. Dzhelepova and M.B. Tsolov, *Surf. Coat. Tech.*, **100/101**, 192 (1998).
- [18] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2089(1992).
- [19] M. Toguchi, A. Higa, T. Shima and M. Miyazato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L747 (1994).
- [20] X.L. Peng and T.W. Clyne, *Thin Solid Films*, **312**, 207(1998).
- [21] D.A. Skoog, F.J. Holler and T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis* 4th ed. (Harcourt Brace & Company, Philadelphia, 1998), Chap. 18.
- [22] M. Yoshikawa, *Mater. Sci. Forum.*, **52/53**, 365(1989).
- [23] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, *J. Appl. Phys.*, **64**, 6464(1988).