

진공여과아크법에 의한 다이아몬드상 카본 박막 제조



신진국

한국과학기술연구원
박막 기술 연구센터 Post-doc.

이광렬

한국과학기술연구원
박막 기술 연구센터 책임연구원

은광용

한국과학기술연구원
박막 기술 연구센터 책임연구원

1. 서 론

다이아몬드상 카본(diamond-like carbon, DLC) 박막은 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 표면 조도 등의 뛰어난 기계적 특성과 전기절연성, 화학적 안정성 그리고 높은 광학적 투과성을 가져 산업적 활용 잠재력이 높은 재료로 평가되고 있다[1]. DLC 박막 증착법으로는 ion-plating, RF-plasma CVD, ion beam sputtering, 그리고 최근 등장한 laser ablation에 이르기까지 다양한 방법이 보고되었다(see ref. [1]). 각각의 방법은 제조된 박막의 물성, 수소함유 여부와 증착율, 장비의 복잡성 등의 측면에서 장단점을 가져, 각 방법의 단점을 보완하고 장점을 강화하여 산업적 활용도를 높이려는 방향으로 기술 개발이 이루어져 왔다.

이러한 연구 과정에서 박막 증착의 새로운 process로 아크방전을 이용하려는 시도가 DLC에 대해 이루어졌다[2]. 일찍이 아크 방전을 이용한 코팅 제조에 대한 가능성은 1877년 A. W. Wright에 의해 보고되었다[3]. 이 논문에서 Wright는 펄스파 코일 전류에 의해 여기된 방전관의 음극선쪽 끝부분에 코팅층이 형성됨을 발견하고

이의 광학적 특성을 보고하였다.

아크법은 타 공정에 비해 이온 에너지가 높고, 이온화율이 높으며, 높은 이온 flux를 가져, 박막과 기판과의 adhesion이 좋고, 박막이 치밀하며, 증착 속도가 빠른 것으로 알려져 있다.

아크법이 DLC에 응용될 경우, 다음과 같은 장점을 가진다. 우선, 높은 이온화율과 이온 에너지로 인해 sp^3/sp^2 비율이 높아 다이아몬드에 가까운 높은 경도와 밀도를 가지며, 기판과 박막의 adhesion이 좋고, 박막의 투과성이나 굴절률 등의 광학적 특성이 우수하다. 이외에도 뛰어난 열적 안정성과 높은 증착율을 장점으로 꼽을 수 있다. DLC 박막의 경우 통상적으로 수십 $\mu\text{m/hr}$ 의 증착율을 보인다[4]. 또, 장비 설계 측면에서 보면 PVD 등의 장비에 비해 상대적으로 구조가 간단하다는 장점이 있다. 또, 아크법은 카본소스로 탄화수소화합물의 기체를 사용하는 것이 아니라 고상의 후연을 사용하므로 수소 함유를 원천적 방지할 수 있으며, 분위기 가스를 주입을 통하여 제 3원소를 쉽게 첨가할 수 있다는 장점을 가진다. DLC에서 '수소 함유'는 큰 문제점의 하나로 수소 함유를 원천적으로 배제한다는 것은 큰 의미를 가진다. 이에 대해서는 뒤에서 살펴보기로 하자.

이와 같이 뛰어난 물성을 보이는 이유는, 아크법의 원리상 증착되는 이온이 원천적으로 큰 운동에너지를 가지기 때문이며 이 운동에너지는 기판에 음의 바이어스 전압을 인가해줌으로써 쉽게 증진될 수 있다.

그러나, 진공아크증착법은 그 원리상의 두 가지 문제점으로 인해 오랫동안 연구가 진행되지 못하였다. 이 두 가지 문제점은 아크의 불안정성과 'macroparticle'이라 불리는 마이크론 크기의 거대입자 증착이다. 아크의 안정성 향상에 대한 연구는 아크 용접 분야의 연구자들을 중심으로 많은 연구가 이루어졌으나[5], 거대입자의 증착 문제는 여전히 남아있었다. 거대입자의 제거 가능성에 대해서 최초로 보고한 사람은 Morozov로, 자기장을 이용하여 거대입자를 여과할 수 있는 이론적 배경을 제시하였다[6]. 이 이론에 의거하여 1978년 Akseonov가 자장여과법을 개발하여 거대입자를 여과함으로써[7], 진공 아크 증착에 대한 연구가 활발히 이루어지게 되었다.

그러므로, 진공여과아크법으로 제조된 DLC 박막의 상업적 응용 사례는 급격히 증가하고 있다. 현재까지 응용된 사례는 DLC 박막의 고경도, 내마모 특성을 주로 이용하는 cutting tool, forming die 등의 기계적 응용 사례와 광학적 투과성과 기계적 특성을 접목시킨 광학용 보호코팅, 화학적 내산성을 이용한 생체재료 표면코팅과 이화학용 보호코팅 등 매우 다양하다[1].

따라서, 본 고에서는 진공아크법에 의한 DLC 박막 제조법에 대해 알아보고 기술적인 이슈가 되고 있는 문제들과 이 방법에 의해 제작된 박막의 특징과 활용 잠재력 등에 대해 살펴보고자 한다. 본 고에서는 혼란을 피하기 위하여 CVD등의 방법에 의해 증착된 수소 함유 DLC는 a-C:H(hydrogenated amorphous carbon)로, 진공아크 증착법에 의해 증착된 DLC는 높은 sp^3 분율을 강조하기 위하여 ta-C(tetrahedral amorphous carbon)로 명명하기로 한다. 그리고 아크에 대한 모든 논의는 DLC를 전제로 한 것임을 밝혀둔다.

2. 아크발생의 원리

2.1 아크의 발생

아크 방전은 전기적인 breakdown 현상을 말하는 것으로 두 전극 사이에 일정 크기 이상의 전압이 인가되었을 경우 전극 사이의 절연층(공기 혹은 진공)에 순간적으로 절연파괴가 일어나 높은 전류가

흐르는 현상이다. 그림 1을 보면 일반적인 플라즈마 공정에서 사용되는 글로우 방전과 아크방전의 차이를 쉽게 알 수 있다[8]. 이 그림은 직류전압 인가시 두 전극 사이의 플라즈마 방전 형태를 방전 전압과 방전 전류의 관계로 나타낸 것이다.

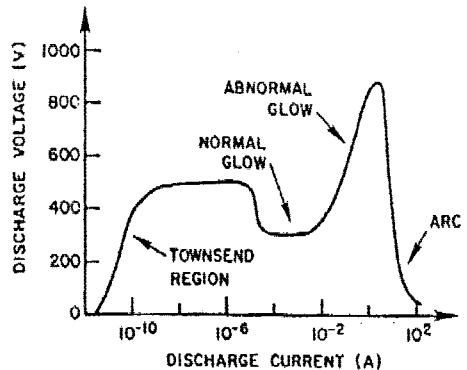


Fig. 1. Current-voltage relation for various types of plasma discharges between two powered electrodes [8].

전압을 증가시키면 breakdown 전압을 지나면서 전압 증가에 비례하여 전류가 증가하는 Townsend 방전 구간이 존재하고, 더 전압을 올리면 글로우를 형성하며 방전이 일어나는 글로우 방전 구간이 존재한다. 그러나 이 구간에서는 방전 전류가 약하여 글로우가 음극 전 면적을 덮지는 못한다. 전압을 좀 더 증가시키면 방전 전류가 증가하여 음극 전면적이 글로우로 덮히는 abnormal glow 방전 영역이 존재한다. 대부분의 플라즈마 공정에서는 이 영역의 glow 방전을 이용한다. 전압을 더 증가시키면, 음극 표면부의 심각한 가열과 함께 음극 표면의 국부적인 부분에서 용융 혹은 thermionic electron emission(고용점 금속인 경우)이 일어나게 된다. 이 구간의 방전을 아크 방전이라 하는데, 이 구간에서는 국부적 용융에 의해 음극재료의 급격한 증발이 일어나 음극증기 플라즈마의 강력한 제트가 형성되고, 이 때 많은 전류가 흐르면서 다시 가열, 이온화, 팽창의 과정을 거쳐 지속적인 arcing과 음극재료의 식각이 이루어지게 된다. Tanberg 등에 의하면 아크 방전시의 증기 사출 속도는 최대 음속의 10배에 이르는 것으로 알려져 있다[9].

아크가 발생되면 급격한 전하 flow가 생기므로 한쪽 극에서 반대쪽으로 이온과 전자가 방출되며 이 때 고속으로 분출되는 이온들이 기판에 증착되어 막을 형성하는 것이다. 아크 방전은 원리상 대기압에서도 일어날 수 있다. 그러나, 사용하는 power supply의 한계와 제조되는 박막의 질을 고려하여 보통 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ torr 정도의 진공에서 방전을 일으킨다.

이와 같은 아크 방전은, 타 공정에 비해 두 가지 면에서 뚜렷한 특징을 가지고 있다. 그 첫번째는 높은 이온화율로, DLC의 경우 아크방전시 탄소 원자의 이온화율은 95%에 이르는 것으로 보고되어 있으며 [10~11], 생성된 탄소 이온중 대부분은 C^+ (single charged) 상태로 존재함이 알려져 있다 [12]. 두번째는, 아크 방전의 가장 큰 특징으로 꼽히는 것으로, 약 25eV에 이르는 이온의 높은 에너지를 들 수 있다. 다음절에서는 아크방전시 방출되는 이온이 고에너지를 가지는 이유에 대해 살펴 보자.

2.2 아크 발생 이론

아크방전시 이온이 가지는 에너지는 음극-양극간의 전위 차로는 도저히 설명되지 않는 매우 높은 값이어서 이온 에너지의 기원에 대한 연구는 아크증착법의 제일 큰 관심거리였다. 따라서 이 현상을 설명하기 위한 몇 가지 이론들이 제시되었는데, 이들은 주로 음극 스팟의 발생, 즉 아크 발생에 대한 이론들로, 크게 둘로 대별할 수 있다. 그러면, 큰 주류를 형성하고 있는 두 가지 이론인 potential hump (PH) 이론과 gas dynamic (GD) 이론에 대해 살펴보자. 음극 스팟의 발생, 즉 아크의 발생에는 전자방출, 플라즈마 발생, 이온 가속, 음극 식각의 네 가지 과정이 수반된다. 이 중 가장 모호한 부분이 이온 가속 과정으로 이 과정에 대한 해석의 차이가 두 이론의 핵심이다.

PH 이론은 Plyutto 등에 의해 현상학적 관찰 결과를 바탕으로 제안된 이론으로, 이들은 음극 표면 상층부에 양의 공간전하가 축적된 '전위의 언덕 (potential hump)' 이 존재하여 양이온에 강한 반발력을 줌으로써 이온이 고에너지를 가진다고 주장하였다 [10, 12]. 이후 이 이론의 타당성을 조사하는 실험적인 접근이 이루어졌으며 [13~14], '전위 언덕' 존재의 타당성을 뒷받침하는 이론들이 보고되었다 [15~16].

다음으로 제안된 것이 GD 이론으로, 음극 표면 상층부의 좁은 영역에서 이온-이온, 이온-전자간의

충돌에 의해 momentum이 전달된다는 동역학적 설명으로, '전위 언덕'의 존재를 부인하는 이론이다. 이 모델은 스팟의 전류 밀도 계산을 위해 Beilis와 Rakhovsky에 의해 제안된 것으로 macrospot의 전류 밀도에 대한 실험 결과와 잘 일치하고 있다 [17]. 그러나, 아직까지 이온이 높은 에너지를 얻게되는 과정, 즉, 충돌 과정에 대한 설명이 미흡한 실정이다.

이 두 모델의 가장 큰 차이점은 전위 언덕의 존재 여부를 둘러싼 음극-양극간의 전위 분포이다. 그림 2는 이 두 모델에 의해 제시된 음극과 양극간의 전위 분포 곡선으로 전위 언덕부근에서 큰 차이를 보인다. 그러나, 전위 언덕은 음극 표면의 매우 근접한 상층부에 생기는 것이므로, 이의 측정은 매우 어렵다. 이와 같은 측정상의 난점으로 인하여 이 두 모델의 실험적 확인은 불가능한 상태로 남아 있다. 그러나, 위의 두 이론 모두 steady-state의 관점에서 음극 스팟의 발생을 설명한 것이므로, 스팟의 급격한 운동과 아크 전압의 불안정성 그리고 식각 흔의 불연속적인 패턴 등에 대해 설명하지 못하고 있다. 그러므로, 위 두 모델을 조합한 이론이나 nonstationary의 관점에서 제안된 'explosive electron emission' 모델 [18] 등 새로운 이론들이 속출하고 있다.

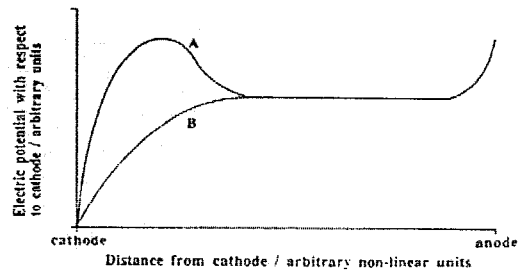


Fig. 2. Potential distributions through the arc for the potential hump theory (A) and the gas dynamic theory (B). The X-axis is necessarily nonlinear, as the regions of rapidly changing potential are extremely close to the cathode and anode.

결론적으로 말하자면, 위 두 모델과 수정모델 등

다양한 모델이 있으나 각 모델의 타당성 여부는 아직까지 논란의 여지가 많다. 그러나, 이온이 높은 에너지를 가진다는 점에서는 모든 모델 공히, 이론(異論)의 여지가 없다.

3. 기술상의 이슈들.

3-1. 아크불안정의 기원과 아크의 제어

아크(Arc)는 발생 조건에 따라 '열이온 아크(thermionic arc)'와 '진공 아크(vacuum arc)'의 두 모드로 분류된다. 저진공 하에서 텅스텐 등의 고용점 금속의 경우, 용융점과 비등점이 높아 전극의 큰 식각없이 열전자 방출을 통하여 전하를 이송할 수 있으므로 thermionic emission에 의한 열이온 아크의 특징을 보인다. 그러나, 구리 등의 저용점 금속이나 고진공 하의 고용점 금속의 경우, 전하 전달의 많은 부분을 금속증기중의 이온이 담당하는 metal vapor arc의 특징을 보인다. Metal vapor arc는 진공 아크 또는 cold cathode arc 등으로 불리고 있다. 열이온 아크에 비해 진공아크는 물질의 이동을 수반하므로 증착이나 코팅 등에 사용될 수 있어 많은 연구가 이루어져왔다.

열이온 아크와 달리 진공 아크는 몇 가지의 특징을 가진다. 즉, 발광하는 좁은 부분의 음극 영역(스팟)과 이 위로 음극표면에 수직한 방향으로 퍼진 기둥모양의 플라즈마로 묘사되는 음극 스팟이 존재한다. 이 스팟은 무작위 운동(random motion)을 하며, 이같은 현상 때문에 아크 자체가 매우 불안정하다. 이와 같은 불안정성은 아크 전류가 증가할수록 더욱 증가하는데 이는 아크 전류 증가에 따라 음극을 통해 흐르는 전류가 증가하고 이로 인해 음극 표면에 자장이 걸리기 때문이다. 이 자장은 스팟의 운동을 제어하며 이는 'reverse driving'으로 잘 알려진 현상이다. 이 명칭은 $-J \times B$ 방향으로 스팟이 움직인다고 하여 붙여진 이름이다. Reverse driving은 아크 불안정의 주요인으로 알려져 왔으며 이의 해결이 아크 안정성 향상의 주목적이 되어왔다.

1946년 Smith에 의하면, 그림 3과 같이 음극 표면에 일정한 각으로 인가되는 자장은 음극 스팟을 이동시키는 것으로 알려져 있으며, 그 이동 방향은 자력선과 음극 표면이 교차되어 이루는 각의 예각쪽 방향인 것으로 보고되었다[19]. 이는 자장을 이용하여 음극 스팟의 운동을 제어할 수 있음을 나타낸다.

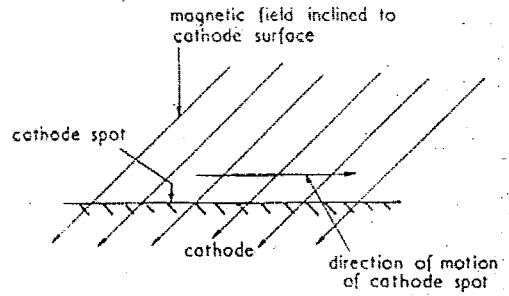


Fig. 3. Diagrammatic representation of effect on the cathode spot of a magnetic field inclined to the cathode surface [19].

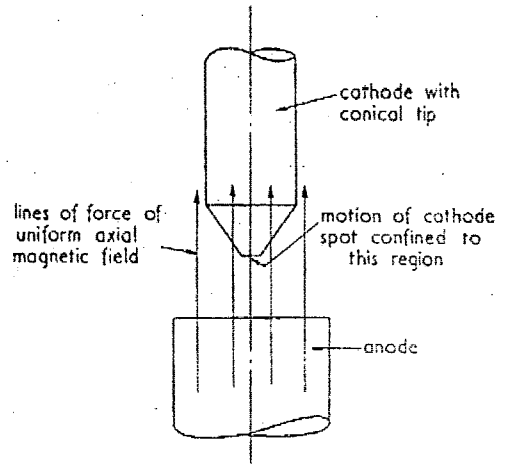


Fig. 4. Diagrammatic representation of method of stabilizing a cathode spot on the end of cylindrical cathode by means of a uniform magnetic field [19].

그림 4 처럼 음극의 모양을 적절히 조절하면 음극 스팟의 운동 범위를 음극의 중심부로 제한할 수 있다. 한번 발생된 아크 스팟은 이 제한된 영역에서만 운동을 하므로 소멸되지 않고 안정하게 존재하는 것이다. 이와 같이 자장을 이용하여 아크의 안정성을 조절하는 방법을 'magnetic stabilization'이라고 하며 현재 널리 이용되고 있다. 음극 모양과 자장을 적절히 조절하면 스팟의 운동 속도와 식각범위를 조절할 수 있다. 또, 이 방법으로

음극재료의 고른 식각을 유도할 수 있고, 식각을 조절을 통한 증착을 제어할 수 있으므로, 'magnetic stabilization'은 진공아크 증착 장비의 핵심이 되는 원리중 하나이다.

위에서 살펴본 자장에 의한 아크 안정화는 이론적으로 잘 정립되었다고 할 수 있으나, 산업적 활용시에는 또 다른 문제를 고려하여야 한다. 제조 단가를 낮추려면 음극 재료의 활용도를 증진시켜야 하며, 계속적인 공정을 위하여 lifetime을 증가시켜야 하고, 또 음극 가공 단가를 낮추려면 음극의 형상이 간단해야 한다. 즉, 아크 안정화만 추구하다 보면 효율적인 음극재료의 식각을 유도하기 어렵고, 간단한 형상의 대형 음극을 사용하기도 어렵다. 또, 음극 표면의 온도가 높을수록 거대입자의 생성이 촉진되므로 지나치게 두꺼운 음극 재료를 사용할 경우 냉각상의 문제가 야기된다. 그러므로, 음극 재료의 형상과 크기는 음극 재료의 열전도율과 냉각 구조를 고려하여 설계되어야 하며, 아크 안정화는 음극 재료의 형상, 크기, 냉각 등의 복합적인 요인을 고려하여 이루어져야 한다.

3-2. 거대입자 제거 및 여과

진공 아크 방전의 특징은 '음극 스팟'이라 불리는 음극 표면의 국부적인 영역에서의 아크 발생이며, 거대입자는 '음극 스팟'에서의 아크 제트 발생시의 동역학적 상황에서 생성되는 것이다. 아크 방전시, 스팟에서는 순간적으로 많은 전류가 흐르면서 급격한 온도 상승을 수반하며, 이 때 음극재료(DLC의 경우 흑연)의 용융과 증발, 폭발이 일어난다. 이때, 방전시의 폭발압에 의해 용융 상태의 액적(liquid droplet)이 방출되고, 이 액적은 응고 후 흑연(DLC의 경우)이 된다. 이와 같은 마이크로 크기의 입자를 'macroparticle'이라 한다. 거대입자의 방출 특성과 그 기구에 관해서는 아직 밝혀진 바가 없으며, 아크 방전 전류[20], 음극 재료의 용융 점이나 표면 상태[21], 밀도, 그리고 스팟의 운동 속도[22] 등과의 관계가 현상학적인 관찰을 위주로 보고되었을 뿐이다.

거대입자는 0.5~20 μ m의 직경을 가지는 경도가 낮은 흑연 상이므로 박막의 질을 크게 저하시킨다. 거대입자가 증착층에 함유될 경우, 표면 조도와 박막의 adhesion을 떨어뜨려, 심할 경우 박막의 박피를 초래하기도 한다. 또, 경도와 윤활특성을 크게 저하시키는 등의 이유로 아크법의 산업적 활용을 크게 제한하여 왔다. 그러므로, 거대입자의 효율적인 제거는 진공아크법의 오랜 이슈가 되어왔

다. 그러면, 지금까지 제안된 거대 입자의 제거법에 대해 살펴보자.

1978~1980년, Aksenov 등은 아크 제트로부터 방출되는 원자가 대부분 이온화되어 있는 점에 착안하여 자장을 이용하여 아크 제트의 경로를 유도하는 방법을 고안하였다[2, 7]. DLC의 경우, 음극 스팟으로부터 고속으로 방출되는 제트는 C^+ , C^{++} , C, 거대입자, 전자 등으로 이루어져 있다. 탄소 원자의 대부분은 C^+ 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으므로, 실제 아크제트는 대부분 C^+ 이온과 전자로 이루어져 있고, 소수의 거대입자가 그 속에 존재하는 것이다. 거대입자는 전하를 띠지 않고 중성으로 존재하거나 질량에 비해 아주 약한 음전하로 하전되어 있으므로 자장의 영향을 받지 않고 직선 운동을 한다. 그러나, 자장이 존재할 때 '이동상태에 있는 전하'는 로렌즈 힘을 받으므로 자장을 적절히 걸어주면 플라즈마 속의 전자를 원하는 방향으로 굴절시킬 수 있다. 이 때, C^+ 이온은 전자와의 쿨롱 힘에 의해 인력을 받으므로 전자를 따라서 운동하게 된다. Aksenov는 1/4 torus 덕트에 전자석을 설치하여 덕트의 중심축 방향으로 자기장이 형성되도록 하였다. 1/4 torus의 구조상, 시편은 아크 제트의 시선(line of sight)상에 존재하지 않으므로 거대입자는 직선운동을 하여 덕트 벽에 부딪히게 되고, 자장에 의해 유도되는 전자와 이에 쿨롱 힘으로 묶여있는 이온은 휘어진 경로를 따라 시편에 도달하게 된다. 이와 같은 자장 여과(magnetic filter) 방법은 거대입자를 아주 효과적으로 제거하여 진공여과아크법의 산업적 활용 가능성을 활짝 열어주었다. Aksenov이후 수많은 연구자들에 의해 다양한 방법의 자장 여과기술이 개발되었으며[23~27], 그 대표적인 모식도는 그림 5와 같다[28]. 그림 5-a의 straight duct에서부터 1/4 torus, 45° knee, 20° bend, 사각 torus, 돔형(dome)에 이르기까지 다양한 여과법이 개발되었으며 이와 같이 자장을 이용하여 거대입자를 여과시킨 방법을 특별히 여과진공아크법(Filtered Cathodic Arc, FCA)이라 한다.

그러나, 자장을 이용한 여과법은 아크 제트의 이송 효율을 크게 떨어뜨린다. 즉, 복잡한 빔의 이송 경로로 인하여 방출된 아크빔중 일부분만 기판에 도달하게 된다. 이송 효율 저하로 인하여 증착율, 증착 면적이 줄어들게 되었고, 덕트와 전자석 등의 여과 장치 부착으로 장비는 복잡해지게 되었다. 돔형을 제외한 대부분의 FCA 시스템은 직경 수 cm의 빔을 얻을 수 있을 뿐이다. 그러므로, 여과 장

치는 이송효율과 거대입자의 제거율의 두 가지 측면에서 설계되어야 한다. straight type과 20° bend type이 이송 효율 증진을 위해 제안된 것이며, 제작상의 편의와 제조 단가를 고려한 것이 사각 torus와 45° knee 형태이다. 그리고, 대면적을 증착하기 위하여 돔형이 개발되었으며 현재도 double-knee 형태 등 많은 설계가 이루어지고 있다[29].

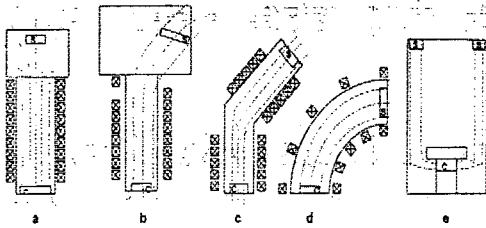


Fig. 5. Schematic diagram of filtered arc sources.

(a) straight duct, (b) straight duct with bent beam, (c) knee, (d) torus and (e) dome [28].

대부분의 거대입자는 덕트 벽에 부딪혀 시편에 도달하지 못하나 어떤 경우 덕트 벽으로부터 되튀어 시편에 도달한다. 이를 방지하기 위하여 전자석을 덕트 안에 설치하여 거대입자의 되튐(bouncing)을 막는 방법이 있는데 이를 'internal coil' 방식이라 한다[23]. 그러나, 이 방법은 설계의 복잡성으로 인하여 선호되지 않는 방법이다. 최근에는 덕트 안쪽에 baffle을 설치하여 거대입자의 되튐을 막는 방법이 선호되고 있다.

이 외에도 심식각을 이용한 'stationary cathodic arc' [21], 아크의 방전 모드를 스팟 모드에서 '분포 방전(distributed discharge)' 모드로 유도하여 거대입자의 생성을 억제하는 방법 [20], 자기장 대신 전기장을 이용하여 양이온을 정전기적 인력에 의해 거대입자없이 선택적으로 증착하는 electric field법[30]. 자장을 이용하여 거대입자의 생성을 억제하고자 하는 'steered arc evaporation' 법[22] 등 다양한 방법이 시도되고 있다. 그러나, 이들 모두 아직까지 실용화에 적용하기에는 미흡한 기술이다.

앞에서 언급한 것처럼 필터링에 의해 이온의 전송률은 크게 떨어진다. 이온의 전송률은 증착율과 직

접적으로 관련되는 인자로서 아크 장비의 상업적 활용시 아주 중요한 의미를 가진다. 비행하는 플라즈마는 보통 음전위를 가지는데 이는 전자와 이온의 질량 차로 인해 플라즈마 내에 전자가 많이 포함되어 있기 때문이다. 전자는 자장에 의해 제한을 받아 덕트중심축 부근에 존재하며 이온들은 전자의 정전기적 인력에 의해 끌려 다니는 것이므로 덕트 월의 부동전위를 고찰하면 이온의 이송율 증진 방법을 알 수 있다. Bilek, Anders, Shi 등은 덕트 월의 부동 전위 해석을 통하여 덕트 벽에 +20V 근처의 전압을 걸어주면 덕트 벽과 이온과의 척력에 의해 이온 전송 효율이 증진되는 것으로 각각 보고하였다[29, 31~32].

3-3. 이온 에너지 제어

그림 6은 증착에 참여하는 이온의 운동에너지와 DLC 필름의 물성과의 관계를 대략적으로 모식한 것이다. 이 그림에 의하면, 이온 에너지가 10~100eV 범위의 값을 가질 때, 가장 밀도가 높은 양질의 박막을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 이는 이온 에너지 조절을 통해 막의 물성을 체계적으로 제어할 수 있다는 측면에서 아주 중요한 의미를 가진다.

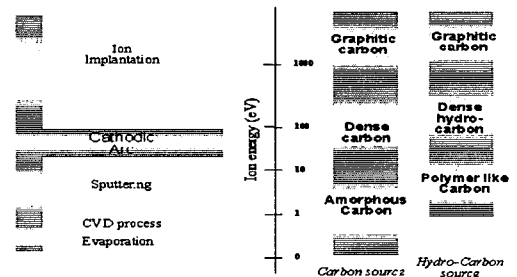


Fig. 6. Schematic diagram representing energy ranges and property trend of various deposition methods.

이온 에너지 조절법 중 가장 간단한 방법은, 기관에 바이어스 전압을 인가하여 기관과 이온과의 정전기적 인력을 이용하는 방법이다. FCA의 경우, 음극으로부터 방출되는 대부분(95%이상)의 탄소는 이온화되어 있고 또 이들 대부분은 C⁺인 것으로 알려져 있다. 이 높은 이온화율은 전압인가를 통한 이온 에너지 조절이 타 공정에 비해 매우 효과적임

을 의미한다. 그림 7은 IBS(ion beam sputtering), LPD(laser physical vapor deposition), FCA법의 이온의 에너지 분포를 나타낸 것으로 FCA의 경우 타 공정에 비해 평균 에너지 값이 높을 뿐만 아니라 그 분포도 좁은 것으로 알려져 있다. 이와 같은 좁은 에너지 분포는 이온 에너지 제어가 그만큼 효과적이고 용이하다는 것을 나타낸다.

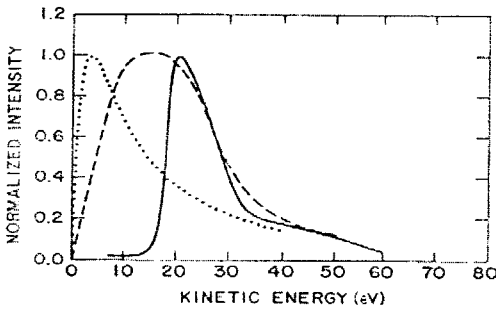


Fig. 7. Kinetic energy distribution of carbon ions from vacuum arc (solid), laser ablation(dashed), ion beam sputtering(dotted line) [35].

Ta-C의 경우, 많은 연구자들에 의해 기판 바이어스 전압 변화에 따른 박막의 구조와 물성에 대한 연구가 이루어졌다. 각 연구자들에 의해 보고된 최적 바이어스 전압 값은 시스템별로 조금씩 차이를 보이고 있으나, 이는 시스템 설계와 바이어스 인가 방식의 차이에서 기인하는 것일 뿐, 실제 판단의 기준이 되는 것은 이온의 에너지이다.

바이어스 인가 방식으로는 DC와 pulsed-DC를 주로 사용하고 있으며, 펄스파 직류의 경우 직류에 비해 다음과 같은 장점을 가진다. 우선, 높은 전압을 breakdown없이 인가할 수 있다는 점이다 [33]. 고전압을 이용하면 이온 건 등의 부가 장비 없이도 세정이나 이온 주입을 원활히 할 수 있다. 일반적으로 이온 주입과 세정을 위해 이온 건 등의 부가 장비를 이용하는데, 이는 알콘, 텅스텐 등에 의한 오염 가능성을 증가시키며 추가 공정을 필요로 한다. 또, 펄스의 주기와 duty를 적절히 조절하면 비행하는 이온의 운동에너지 대를 양분할 수 있다. 즉, 수~수십keV대의 높은 에너지를 가지는 수%의 이온과 수십~수백eV의 에너지를 가지는

이온을 동시에 함유하는 아크 제트를 만들 수 있다. 이중 고에너지대의 이온은 이온 주입을 통해 기판과 반응하며, 반응층의 형성을 통해 기판과 박막간의 adhesion을 증진시킨다. 이 때, 저에너지대의 이온은 증착에 참여하는 것이다. 펄스 타입의 장점은 시편의 전기전도도가 낮아 시편에 전하 축적이 일어날 경우 유용하게 활용될 수도 있다. 펄스파의 적절한 조절을 통하여 축적된 전하가 해소되는 시간을 만들어 줄 수 있기 때문이다. ta-C의 경우 a-C:H에 비해 전기적 절연성이 아주 우수하므로 막의 두께가 두꺼워질수록 펄스파의 사용은 절실하다고 생각된다.

4. 아크법으로 제조된 박막의 특징과 전망.

지금까지 진공아크법에 의해 제조된 DLC 박막의 물성에 대한 연구는, 여러 연구자에 의해 이루어졌다[28, 33, 34~39]. 이들에 의해 보고된 물성 중 가장 특징적인 것은 20~80GPa의 매우 높은 경도를 가진다는 점이며, 이는 박막내의 sp^3 결합 분율이 85%에 이르기 때문이다. 다이아몬드의 경도값이 약 100GPa임을 감안할 때 80GPa에 이르는 고경도 특성은 그 산업적 잠재력이 매우 높음을 시사하고 있으며, 현재 절단용 공구나 forming die등을 중심으로 ta-C의 활용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

또, ta-C는 카본 소스로 고상의 흑연을 이용하므로 탄화수소화합물의 기상을 카본 소스로 하는 타 공정에 비해 여러 가지 장점을 가진다. 이 중 가장 특징적인 장점으로 수소 비함유를 들 수 있다. 즉, 불순물을 함유하지 않은 고순도의 박막을 얻을 수 있다. DLC 박막에 함유된 수소는 소량이라도 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [40~44]. 그러나, CVD 등의 방법으로 제조된 a-C:H 박막은 막의 증착 원리상 수소 함유를 배제할 수 없고, 아울러 수소 함량을 제어하기가 어렵다. 일반적으로, a-C:H에서는 일정 농도까지는 수소량 증가에 따라 전기전도도는 떨어지고 광학적 투과성은 향상된다는 것으로 알려져 왔다. Robertson의 구조 모델에 의하면, 수소가 결합에 참여할 경우, 수소는 sp^3 영역을 안정시키고 sp^2 클러스터의 크기를 감소시키는 역할과 박막내의 broken bond 양을 감소시켜 네트워크 종단 결합의 수를 증가시키는 두 가지의 역할을 하는 것으로 알려져 있다[45]. 한편, 결합 비참여 수소는 침입형 원소로 존재하며 박막의 응력과 경도를 향상시키는

것으로 알려져 있다. 하여튼, 적절한 수소 농도를 가질 때, a-C:H는 최대 경도를 나타내는 것으로 보고되었으며[45], 이는 수소의 두 가지 상반된 역할에서 기인한 현상이다. 그러나, 아직까지 a-C:H박막 내에서의 수소의 역할에 대해서는 논란의 여지가 남아있다. a-C:H 경우에는 이와 같이 이론적으로 확실히 설명되지 못하며, 실험적으로 완전히 제어되지 못하는 '수소와 관련된 모호성'이 존재하며, 이는 a-C:H 박막의 활용 범위를 제한하는 큰 단점으로 남아있다. DLC 박막의 수소배제 및 수소량 제어는 점점 중요한 문제로 부각되고 있으며, 특히 DLC가 전자부품이나 plasma facing component에 적용될 경우 그 중요성은 증진될 것이다.

최근 들어, DLC 박막의 윤활특성, 열적 안정성, 그리고 전기적 특성을 향상시키기 위하여 DLC에 불소, 질소, 실리콘, 텅스텐 등의 제 3원소를 첨가하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 제 3 원소 첨가 DLC는 이제까지 DLC가 가지지 못했던 독특한 특성을 가질 것으로 기대되므로 유망한 연구 분야 중 하나로 생각된다. 제 3 원소 첨가시 고상을 카본 소스로 사용하는 FCA의 특징은 큰 장점으로 부각된다. 진공아크법은 원리가 고상의 카본 원(源)으로부터 탄소 이온이 고속으로 진공 챔버 속을 비행하여 기판에 증착되는 원리이므로, 챔버 내의 분위기 가스의 종류와 양을 조절하여 필름내의 제 3 원소 첨가량을 쉽게 조절할 수 있다. 불소, 질소 등의 제 3 원소로 도핑된 DLC를 이용하여 제작된 junction device들의 뛰어난 특성에 대해 활발한 보고가 이루어지고 있다[46~48]. 이와 같이 아크법은 수소 함유를 원천적으로 배제할 수 있을 뿐만 아니라, 수소량의 제어가 가능하고, 제 3원소 첨가가 용이하므로 고기능성 DLC 박막 제조의 아주 유력한 도구가 될 것이다.

다음으로 ta-C 활용에서 아주 중요한 의미를 가지는 열적 안정성에 대해 살펴보자. 우선 a-C:H의 열적 안정성을 살펴보면, 많이 보고된 연구 결과들이 모두 비슷한 결론으로 도출될 수 있음을 알 수 있다. 이는 대략적으로 250℃이상의 온도에서 구조와 물성의 변화가 시작된다는 것이며, 이 현상이 함유된 수소의 거동과 밀접한 관계를 가지고 있다는 것이다.

Ta-C의 또 다른 장점으로 알려진 것이 열적 안정성이다. 열적 안정성의 이유는 두 가지 측면에서 접근해 볼 수 있다. 하나는 수소 비함유이며, 두 번째는 높은 sp³ 분율이다. CVD등의 방법으로 만들

어진 a-C:H나 PVD, LPD 등의 방법으로 만들어진 a-C에 비해 ta-C는 월등히 높은 sp³ 분율을 가지고 있어 열적 안정성이 아주 우수한 것으로 알려져 있다[38, 49]. Anders 등에 의하면, 공기중에서 a-C:H가 150℃에서 분해되어 열화되는 반면, ta-C는 400℃까지 온도값의 변화가 없음을 관찰되었으며[49]. D. R. McKenzie 등에 의하면, ta-C는 700℃, 진공중에서 1시간 시효시에도 열화가 관찰되지 않았다[39]. Anders의 보고에 의하면 sp³분율이 높을수록 열적 안정성이 뛰어나 ta-C의 열적 안정성은 화학적 결합 양상과 밀접하게 연관되어 있는 것으로 생각된다. Neuville 등에 의하면 a-C:H의 경우 통상적으로 300~400℃에서 분해가 일어나고, ta-C의 경우 700~800℃에서 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다[50]. 그는 sp³ 분율이 100%가 될 경우, 불활성 분위기에서는 1300℃에서 분해가, 산화 분위기에서는 600~700℃에서 산화가 일어날 것으로 예측하였다. 이처럼 ta-C는 수소, 질소 등의 불순물을 함유하지 않으므로 C-H, C-N 등의 약한 결합이 존재하지 않아, 높은 열적 안정성을 가지는 것으로 생각된다. DLC의 적용 분야중 많은 부분이 내마모 특성과 윤활특성을 활용한 것임을 감안할 때, 절단공구 등에의 적용시 높은 열적 안정성은 그 활용도를 크게 높여줄 것으로 판단된다.

일반적으로 DLC는 높은 전기 절연도를 가지며 증착조건에 따라 광범위한 비저항값을 가지는 것으로 알려져 있다[51]. Evaporated carbon 박막의 경우 10² Ω·cm이하의 낮은 비저항값을 가지며[52], DC-PACVD(plasma assisted chemical vapor deposition)의 경우 10¹⁶ Ω·cm에 이르는 높은 비저항값을 가지는 것으로 보고되었다[51]. 진공아크법으로 제조된 ta-C의 경우, sp³ 분율이 높고, 수소를 함유하지 않으며, 불순물이 없어 a-C:H에 비해 뛰어난 전기적 절연성을 가질 것으로 예상된다. 또, ta-C는 제 3 원소 첨가나 증착 조건을 달리하여 그 저항값을 조절할 수 있으므로, 진공아크라는 하나의 공정을 이용하여 광범위한 전기전도도를 가지는 박막을 제조할 수 있다. 한 예로, 질소가 1% 첨가되었을 때 10⁶ Ω·cm의 비저항값을 가지는 반면, 10% 첨가시 10 Ω·cm의 비저항값을 가진다[53]. 이같은 특성은 회로소자용 박막에로의 적용시, ta-C의 높은 활용 잠재력을 시사하는 것이다.

또, a-C:H에 비해 ta-C는 굴절률과 투과성이 월등히 높은 것으로 알려져 있다. 이는 DLC 자체

가 가지는 뛰어난 표면 조도, 고경도 그리고 내화학 특성과 더불어, ta-C의 광학 코팅에로의 높은 응용 가능성을 제시하고 있는 특성이다.

최근 DLC를 전계방출 소자로 이용하려는 연구가 많이 이루어지고 있는데[54], 이 경우도 수소를 함유한 a-C:H에 비해 ta-C가 더 양호한 특성을 보이는 것으로 보고되었다[55]. 우선, 수소 비함유로 인해 방출 특성이 뛰어나고, 높은 경도를 가져 잔류 가스의 역산란(back scattering) 등에 의한 마모를 줄여줄 것으로 예상되고 있다.

5. FCA법의 공정상의 특징과 전망.

그러면 진공아크법이 가지는 제조 공정상의 장점을 들어보자. 앞에서 지적한 이온 에너지 조절의 용이성 이외에도 여러 가지 장점이 있다. 기상법에 비해 고진공에서의 공정이 가능하므로 박막의 순도가 월등히 높으며, 물성의 변화없이 증착율의 조절이 용이하다. 또, 펄스파의 펄스를 이용하면 박막의 두께 조절이 용이하고 그 조절력이 뛰어나다. 이와 같은 뛰어난 두께 제어력은 아주 얇은 박막을 필요로 하는 분야에서 그 효용을 발휘할 것으로 예상된다. 예를 들어 하드디스크의 자성층 보호 코팅으로 사용될 때, 현재는 약 200Å 두께의 DLC 박막이 사용되나 앞으로 더 고밀도화가 진행될 경우 50Å 정도의 두께가 필요하므로 뛰어난 두께 제어력이 요구된다. 또, FCA법은 고진공 공정이 가능할 뿐만 아니라, $1\sim 10^{-3}$ torr 정도의 저진공에서도 작동이 가능하다. 이는 고순도가 필요하지 않을 경우 적용가능한데 간단한 펌핑만으로도 작동이 가능해 비용 면에서 아주 유리하다. 또, 높은 증착율도 높은 경쟁력을 갖는 이유중 하나이다. Boxman 등에 의하면, 펄스를 사용하고 음극과 양극의 거리를 조절할 경우 초당 100 μ m의 아주 높은 증착율을 가지는 것으로 보고되었다[56]. 최근 재료의 복합화 추세에 맞추어, DLC에서도 텅스텐 등을 이용한 다중층 제작에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데 이 경우도 아크법은 이점을 가진다. 음극 재료로 두 가지를 사용하거나 아크 건을 추가하면 다중층 증착을 오염없이 쉽게 할 수 있다. 또 하나의 공정상의 장점으로 들 수 있는 것은 대면적 처리가 가능하다는 것이다. 대면적 처리는 상업화와 직결되는 아주 중요한 문제로 자장을 이용하여 아크빔을 주사(raster)시키거나[4], 사각 형태의 대면적 음극을 사용하거나[57], 작은 여러 음극을 사용하여 multi-cathode를 만들어 주면[28], 대

면적 처리를 쉽게 할 수 있다.

6. 해결 과제 및 결론.

그러나, 아직까지 FCA법이 해결해야할 과제는 많다. 우선, 가장 시급한 것이 두꺼운 박막을 얻는 것이다. FCA법에 의해 제조된 DLC의 경도와 용력은 a-C:H에 비해 매우 높으므로 두께가 두꺼울 경우 기판과 박막의 박리가 일어난다. 용력과 경도는 밀접히 관련되는 있는 물성이므로, 고경도 저용력의 박막을 제조하는 것은 기술적으로 매우 어려운 일이다. 그러므로, 경도가 높고 두꺼운 박막을 얻기 위해서는 adhesion 증진에 대한 연구가 필요하다. 이온 주입을 통해 adhesion을 증진시키는 방법이 가장 많이 연구된 분야이다. 또, Si, Ti, TiC, TiN, Mo 등을 증착층의 interlayer로 사용하여 용력 완화와 adhesion 증진을 꾀하는 연구가 많이 이루어졌는데[58], 아직까지는 미흡한 수준이다. 그러므로, ta-C가 산업에 적용되기 위해서는 이와 같은 연구들이 병행되어야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] Kwang-Ryeol Lee and Kwang-Yong Eun, 'Diamond-like Carbon Film', Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **6**(4), pp. 345-361 (1993).
- [2] I. I. Aksenov, S. I. Vakula, V. G. Padalka, V. E. Strel'nitskii and V. M. Khoroshikh, Sov. Phys. Tech. Phys., **25**, p. 1164 (1980).
- [3] A. W. Wright, "On the production of transparent metallic films by the electrical discharge in exhausted tubes", Amer. J. Sci. Arts, 3rd Ser., **13**(73), pp. 49-55, (1877).
- [4] D. A. Baldwin, S. Falabella, "Deposition processes utilizing a new filtered cathodic arc source", 38th Annual Tech. Conf. Proceedings, Society of Vacuum Coaters, pp. 309-316, (1995).
- [5] H. Wroe, Brit. J. Appl. Phys., **9**, pp. 488-491, (1958).
- [6] A. I. Morozov, Sov. Phys. Dokl., **10**, p. 775, (1966).

- [7] I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka and V. M. Khoroshikh, *Sov. J. Plasma Phys.*, **4**(4), pp. 425-428, (1978).
- [8] Stephen M. Rossnagel, 'Glow Discharge Plasmas and Sources for Etching and Deposition', p. 21, in "Thin Film process I", edited by John L. Vossen and Werner Kern, Academic Press Inc., (1991).
- [9] R. Tanberg, *Phys. Rev.*, **35**, p. 294, (1930).
- [10] W. D. Davis and H. C. Miller, *J. Appl. Phys.*, **40**, p. 2212, (1969).
- [11] A. A. Plyutto, V. N. Ryzhkov, and A. T. Kapin, *Sov. Phys. JETP* **20**, p. 328, (1965).
- [12] B. Schultrich, P. Siemroth, H. J. Scheibe, *Surf Coat. Technol.*, **93**, pp. 64-68, (1997).
- [13] C. W. Kimblin, *J. Appl. Phys.*, **40**, p. 1744, (1969).
- [14] B. N. Klyarfel'd, N. A. Neretina, and N. N. Druzhinina, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **17**, p. 997, (1972).
- [15] G. Ecker, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, PS-2, p. 130, (1974).
- [16] D. Schucker, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, PS-7, p. 209, (1979).
- [17] I. I. Beilis and V. I. Rakhovsky, *High Temp.*, **7**, p. 568, (1969).
- [18] E. Hantzsche, *Beitr. Plasma Phys.*, **12**, p. 245, (1972).
- [19] C. G. Smith, *Phys. Rev.*, **69**, p. 96, (1946).
- [20] A. I. Vasin, A. M. Dorodnov and V. A. Petrosov, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **5**, p. 635, (1979).
- [21] M. Chhowalla, M. Weiler, C. A. Davis, B. Kleinsorge and G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(7), pp. 894-896, (1995).
- [22] H. Randhawa, *Thin Solid Films*, **167**, p. 175, (1988).
- [23] J. Koskinen, A. Anttila and J. P. Hirvonen, *Surf. Coat. Technol.*, **47**, p. 180, (1991).
- [24] D. B. Boercker, S. Falabella and D. M. Sanders, *Surf. Coat. Technol.*, **53**, p. 239, (1992).
- [25] S. Falabella and D. M. Sanders, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, p. 394 (1992).
- [26] R. Lossy, D. L. Pappas, R. A. Ray, J. J. Cuomo and V. M. Sura, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, p. 171, (1992).
- [27] R. Welty and G. P. Lundie, *Int. Conf. Metal. Coat. and Thin Films*, San Diego, A-21, (1994).
- [28] R. L. Boxman, V. Zhitomirsky, B. Alterkop, E. Gidalevich, I. Beilis, M. Keidar, and S. Goldsmith, *Surf. Coat. Technol.*, **86/87**, pp. 243-253, (1996).
- [29] S. Anders, A. Anders, M. R. Dickinson, R. A. Macgill and I. G. Brown, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **25**(4), pp. 670-674, (1997).
- [30] Y. Yin and D. R. McKenzie, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(6), pp. 3059-3064, (1996).
- [31] M. M. M. Bilek, D. R. McKenzie, Y. Yin, M. U. Chhowalla and W. I. Milne, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **24**(5), pp. 1291-1298, (1996).
- [32] X. Shi, B. K. Tay, D. I. Flynn, Q. Ye and Z. Sun, *Surf. Coat. Technol.*, **94/95**, pp. 195-200, (1997).
- [33] G. M. Pharr, D. L. Callahan, S. D. McAdams, T. Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J. W. Ager III, I. G. Brown, C. S. Bhatia, S. R. P. Silva and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(6), pp. 779-781, (1996).
- [34] B. K. Tay, X. Shi, H. S. Tan, H. S. Yang and Z. Sun, *Surf. Coat. Technol.*, **105**, pp. 155-158, (1998).
- [35] R. Lossy, D. L. Pappas, R. A. Roy, J. P. Doyle, J. J. Cuomo and J. Bruley, *J. Appl. Phys.*, **77**(9), pp. 4750-4756, (1995).
- [36] J. W. Ager III, S. Anders, A. Anders, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **66**(25), pp. 3444-3446, (1995).
- [37] T. Y. Tsui, G. M. Pharr, W. C. Oliver, C. S. Bhatia, R. L. White, S. Anders, A.

- Anders, and I. G. Brown, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **383**, pp. 447-452, (1995).
- [38] S. Anders, J. Diaz, J. W. Ager III, R. Y. Lo, and D. B. Bogy, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(23), pp. 3367-3369, (1997).
- [39] D. R. McKenzie, Y. Yin, N. A. Marks, C. A. Davis, E. Kravtchinskaia, B. A. Pailthorpe, and G. A. J. Amaratunga, *J. Non-cryst. Solids*, **164/166**, pp. 1101-1106, (1993).
- [40] J. E. Parmeter, D. R. Tallant, and M. P. Siegal, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **349**, pp. 513-518, (1994).
- [41] L. Martinu, A. Raveh, D. Boutard, S. Houle, D. Poitras, N. Vella and M. R. Wertheimer, *Dia. Ret. Mat.*, **2**, pp. 673-677, (1993).
- [42] I. Watanabe and T. Okumura, *Jap. J. Appl. Phys.*, **25**(12), pp. 1851-1854, (1986).
- [43] J. K. Walters, D. M. Fox, T. M. Burke, O. D. Weedon, R. J. Newport, and W. S. Howells, *J. Chem. Phys.* **101**(5), pp. 4288-4300, (1994).
- [44] J. G.-Hernandez, B. S. Chao and D. A. Pawlik, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(3), pp. 2332-2338, (1989).
- [45] J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.*, **50**, pp. 185-203, (1992).
- [46] N. Konofaos and C. B. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **81**(9), pp. 6238-6245, (1997).
- [47] M. A.-Alaluf and N. Croitoru, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(19), pp. 2932-2934, (1996).
- [48] M. Uchida, I. Tanaka, and K. Kotera, *Jap. J. Appl. Phys.*, **35**, pp. 5815-5819, (1996).
- [49] S. Anders, J. W. Ager III, G. M. Pharr, T. Y. Tsui and I. G. Brown, *Thin Solid Films*, **308/309**, pp. 186-190, (1997).
- [50] S. Neuville and A. Matthews, *MRS Bull., Setp.*, pp. 22-26, (1997).
- [51] B. Meyerson and F. Smith, *J. Non-Cryst. Solids*, **35/36**, p. 435, (1980).
- [52] J. C. Angus, P. Koidl and S. Domitz, *"Plasma Deposited Thin Films"*, edited by J. Mort and F. Jansen, CRC Press, Boca Raton, FL, p. 89, (1986).
- [53] O. Amir and R. Kalish, *J. Appl. Phys.*, **70**, p. 4958, (1991).
- [54] O. Gr ning, O. M. K ttel, P. Gr ning, and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(16), pp. 2253-2255, (1997).
- [55] S. J. Chung, J. H. Moon, K. C. Park, M. H. Oh, W. I. Milne, and J. Jang, *J. Appl. Phys.* **82**(8), pp. 4047-4050, (1997).
- [56] R. L. Boxman, S. Goldsmith, S. Shalev, H. Yaloz, and N. Brosh, *Thin Solid Films*, **139**, pp. 41-52, (1986).
- [57] R. Welty and G. P. Lundie, *Int. Conf. Met. Coat. and Thin Films*, San Diego, A-21, (1994).
- [58] K. C. Walter, M. Nastasi, C. Munson, *Surf. Coat. Technol.*, **93**, pp. 287-291, (1997).