

## ECR-PECVD 방법으로 제조한 a-C:H 박막의 결합구조

손영호 · 정우철 · 정재인 · 박노길\* · 황도원\*\* · 김인수\*\*\* · 배인호\*\*\*\*

포항산업과학연구원 센서·계측연구팀, \*홍익대학교 과학기술연구소  
\*\*(주)알파플러스 기술연구소, \*\*\*경운대학교 전자공학과, \*\*\*\*영남대학교 물리학과  
(1999년 11월 10일 접수)

## Atomic bonding structure in the a-C:H thin films prepared by ECR-PECVD

Young Ho Son, Woo Chul Jung, Jae In Jeong, No Gill Park,\*  
Do Weon Hwang,\*\* In Soo Kim\*\*\* and In Ho Bae\*\*\*\*

Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-600  
\*Science and Technology Research Institute, Hongik University, Seoul 121-791  
\*\*R & D Center, Alpha Plus Co. Ltd., Pohang 790-140  
\*\*\*Department of Electronic Engineering, Kyungwoon University, Kumi 730-850  
\*\*\*\*Department of Physics, Yeungnam University, Kyongsan 712-749  
(Received November 10, 1999)

**요 약** - ECR-PECVD 방법을 이용하여 ECR power, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 혼합비와 유량, 증착시간, negative DC self bias 전압 등을 변화 시켜가면서 수소가 함유된 비정질 탄소 박막을 제조하고, 증착조건에 따른 박막의 결합구조 변화를 FTIR로 분석하였다. a-C:H 박막에 대한 FTIR 스펙트럼의 흡수 peak들은 2800~3000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 관측되었으며, 대부분 sp<sup>3</sup> 결합을 하고있고 일부 sp<sup>2</sup> 결합구조가 존재함을 알 수 있었다. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 혼합비와 유량의 미소 변화는 a-C:H 박막의 탄소와 수소의 결합구조에 큰 영향을 미치지 않았으며, 증착 시간이 증가할수록 탄소와 수소 원자들의 결합구조가 CH<sub>3</sub> 구조로부터 CH<sub>2</sub> 나 CH 구조로 변하고 있음을 확인하였다. 또한, bias 전압을 증가시킬수록 플라즈마에 의한 이온충돌 현상이 두드러져 탄소와 결합하고 있던 수소 원자들이 떨어져 나가는 탈수소화 현상도 확인할 수 있었으며, 증착조건에 따른 a-C:H 박막의 결합구조 분석을 토대로 산업에 응용할 수 있는 높은 경도와 밀착성을 갖는 박막을 ECR-PECVD 방법으로 제조할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract** - Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films were fabricated by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition. The bonding structure of carbon and hydrogen in the a-C:H films has been investigated by varying the deposition conditions such as ECR power, gas composition of methane and hydrogen, deposition time, and negative DC self bias voltage. The bonding characteristics of the a-C:H thin film were analyzed using FTIR spectroscopy. The IR absorption peaks of the film were observed in the range of 2800~3000 cm<sup>-1</sup>. 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.

### 1. 서 론

수소가 함유된 비정질의 탄소(a-C:H; hydrogenated amorphous carbon) 박막은 화학적으로 대단히 안정되어 있고, 광 투과율, 경도, 열전도도, 내화학적, 굴절률

이 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 (Electron Cyclotron Resonance Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법을 사용하였다 [10-12]. 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<sup>3</sup> 형태), 흑연(sp<sup>2</sup> 형태), 비정질 탄소, 수소가 함유된 비정질 탄소(a-C:H) 등으로 구분된다 [13]. 이 중에서 a-C:H 박막은 박막 내부에 수소를 함유하고 있고, 다이아몬드와 흑연의 탄소 결합구조를 모두 지니고 있기 때문에 탄소 결합구조의 비율(sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>) 및 탄소와 수소의 결합구조에 따라서 박막의 특성이 변화된다.

본 연구에서는 a-C:H 박막의 결합 구조에 관심을 두고 여러 증착조건에 따른 박막의 결합구조 변화를 FTIR(Fourier Transform Infrared) 스펙트럼 분석 및 기타 분석 방법을 이용하여 조사하였다. 박막의 제조에는 ECR-PECVD 장치를 이용하였고, ECR power, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 혼합비와 유량, 증착시간, negative DC self bias 전압 등의 증착조건을 변화 시켜가면서 시편을 제조하였다. FTIR 분석 결과로부터 본 연구에서 제작된 a-C:H은 대부분 sp<sup>3</sup> 결합을 하고 있고, 증착시간을 증가시킬수록 탄소와 수소 원자들의 결합구조가 CH<sub>3</sub> 구조로부터 CH<sup>2</sup> 나 CH 구조로 변화하고 있음을 알 수 있었으며, bias 전압을 인가할수록 플라즈마에 의한 이온충돌로 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가는 탈수소화(dehydrogenation) 현상을 확인할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

a-C:H 박막을 제작하기 위한 ECR-PECVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 quartz가

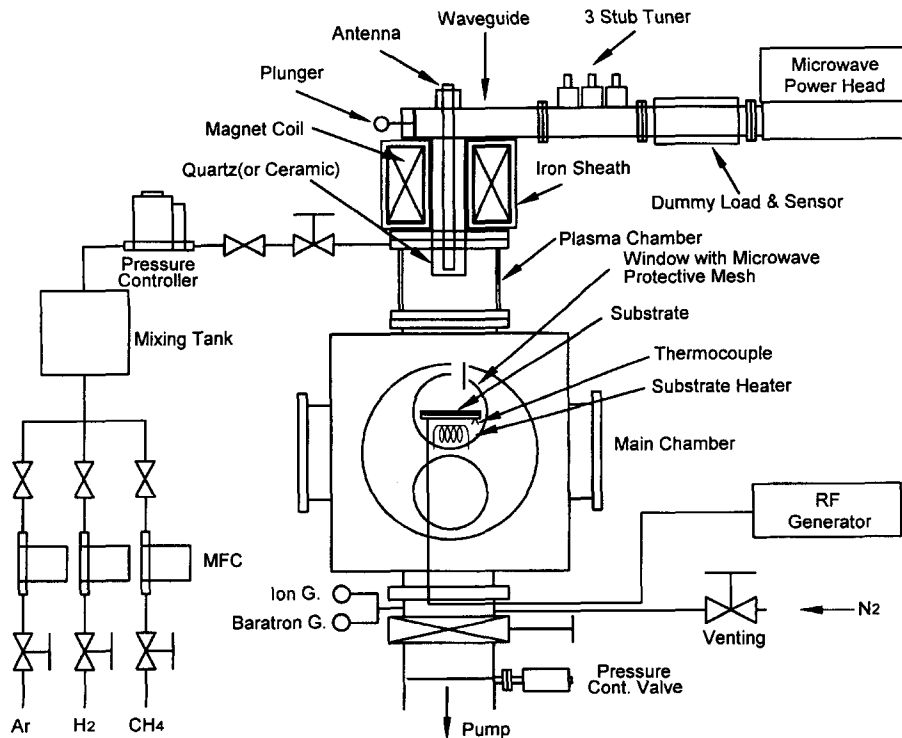


그림 1. ECR-PECVD 장치도.

놓여 있는 부분이 플라즈마가 발생하는 플라즈마 용기이며, 플라즈마 용기 상단에 있는 가스 주입구는 가스의 확산 균일성을 유지하기 위하여 conductance가 매우 작은 orifice들로 이루어져 있다. ECR 소스의 antenna를 통하여 2.45 GHz의 마이크로웨이브가 플라즈마 용기 안으로 들어오고, 전자적으로 875 Gauss의 자장을 만들어 주면, quartz 주변에 도넛형의 ECR 영역이 생성된다. Orifice를 통하여 유입되는 가스는 ECR 영역 내에 존재하는 전자들과 충돌하여 이온화가 되면서 플라즈마가 만들어지며 [14, 15], 이때 만들어진 플라즈마는 진공용기로 down stream된다.

플라즈마 공정 시에 진공도 측정에 사용된 게이지는 capacitance manometer이며 측정 영역은  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$  torr이다. 진공배기를 위해서는 배기 속도 500 l/s의 turbo-molecular pump와 745 l/m의 chemical rotary pump를 사용하였다. 가스 공급장치 부품은 Ar, H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>에 대하여 각각 200 SCCM의 가스 유량을 조절할 수 있는 3개의 MFC(Mass Flow Controller)와 MFC를 통해서 나온 가스가 혼합되어 ECR 소스로 공급되도록 해주는 mixing tank, 그리고 ECR 소스로 공급되는 최종의 가스 유량을 제어하여 플라즈마 공정시 압력을 제어할 수 있는 압력 제어장치로 구성하였다.

ECR 소스로부터 150 mm 떨어진 거리에 기판을 설치하고 박막을 제조하였으며, 박막의 제조 조건은 표 1과 같다. 본 실험에서 사용한 가스 혼합비는 유량비로 조절하였고 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>의 비율을 10/100 SCCM을 기준으로 다른 증착변수를 조절하였으며 혼합비의 조절시는 CH<sub>4</sub>의 유량을 변화시켰다. 기준 혼합비에서의 진공도는  $1.1 \times 10^{-2}$  torr이었다. 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 5분 동안 기판을 청정하였다. 증착변수는 표 1에 나타난 것처럼 4개

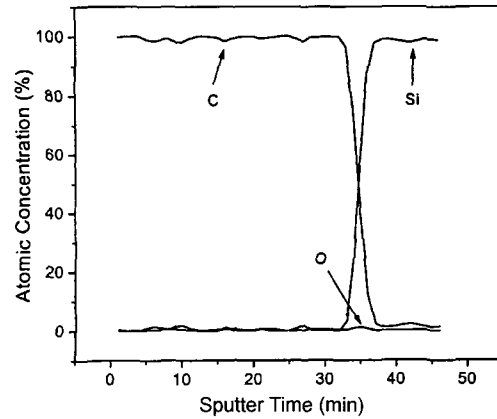


그림 2. AES 분석에 의한 박막의 조성.

이며, 하나의 변수를 변화시킬 때 다른 3개의 변수는 고정하였다. Negative DC self bias 전압은 시료 잡기에 13.56 MHz RF power를 인가하여 유도되는 것이며, RF power 조절로 bias 전압을 제어할 수 있다.

### 3. 결과 및 토의

그림 2는 고정된 조건으로 제조된 박막을 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 측정된 깊이방향 조성비를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 탄소 성분이 깊이방향에 따라 비교적 고르게 분포하고 있으며 다른 성분은 검출되지 않고 있다. 또한, 박막과 기판 사이의 계면에서 산소가 거의 검출되지 않고 있는데, 이는 플라즈마 전처리 효과 때문으로 판단된다.

그림 3은 ECR power의 변화에 따른 ERD(Elastic Recoil Detection) 스펙트럼이다. 박막 내에 있는 수소는 ERD 분석으로 검출할 수 있는데 ECR power의 증가에 따라서 그 양이 증가됨을 볼 수 있다. 본 논문에서는 제시하지 않았지만 RBS(Rutherford Backscattering)와 XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 통해 박막의 두께 및 배향성을 조사하였으며, RBS 분석에서도

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
Negative DC Self Bias Voltage (V)	0	0, -50, -75, -100, -150, -200

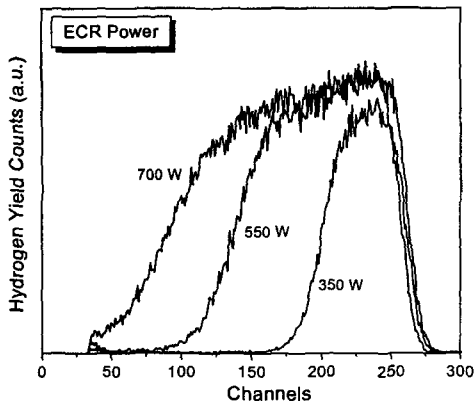


그림 3. ECR power에 따른 ERD 스펙트럼.

탄소만 측정되었고, XRD 분석에서는 아무런 방향성도 관측되지 않았다. 위의 결과로부터 본 실험에서 제조된 박막은 탄소와 수소만의 결합으로 이루어진 비정질 박막임을 알 수 있다. 그리고 박막의 두께는 증착조건에 따라서 차이는 있지만 고정된 조건의 경우에는 약 2,600 Å이며, 증착시간이 3시간인 경우에는 약 6,000 Å 이 성장되었다.

FTIR 분석은 시료의 넓은 영역에 적외선을 쬐어주고 흡수되는 영역의 적외선을 조사하여 두 원자간의 진동 현상으로부터 원자 결합구조를 파악하는 분석법이다 [16]. 일반적으로 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼에서 탄

소와 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 [17, 18].

그림 4는 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 [17], 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 포함되어있다 [1, 17, 19]. 따라서 박막을 형성하는 결합의 대부분이 sp<sup>3</sup> 이고 일부 sp<sup>2</sup> 구조가 존재함을 알 수 있다.

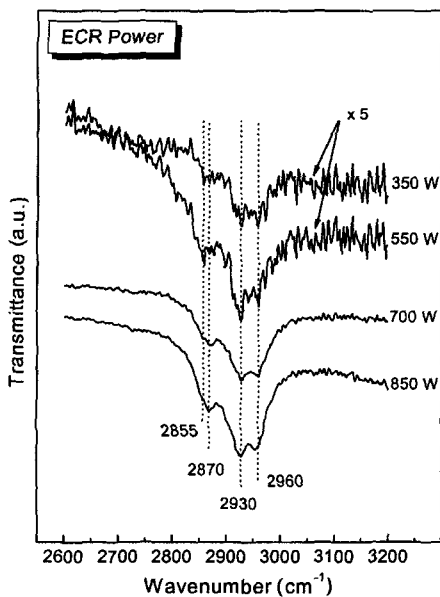


그림 4. ECR power에 따른 FTIR 스펙트럼.

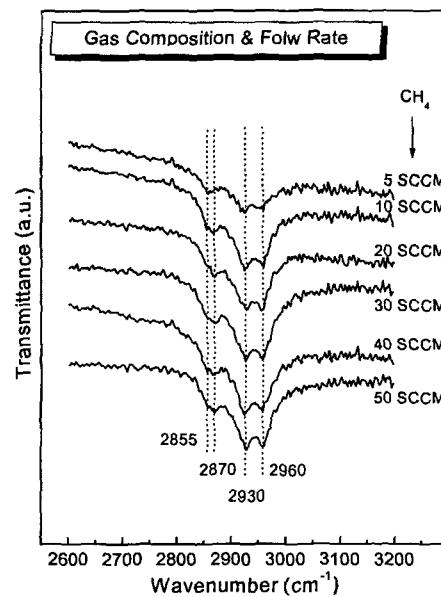


그림 5. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 가스 구성비와 유량에 따른 FTIR 스펙트럼.

그림 5는  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  가스 혼합비와 유량을 변화시키면서 제작한 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 메탄 가스의 양이 수소 가스의 양에 대하여 상대적으로 증가함에도 불구하고 그림 4의 경우와 동일한 peak들이 관측되었고, peak의 상대강도는  $\text{CH}_4$  가스가 10 SCCM 까지는 크게 증가함을 볼 수 있으나, 그 이상에서는 미소하게 증가하였다.  $\text{H}_2$  가스는 100 SCCM으로 고정하고,  $\text{CH}_4$  가스는 5~50 SCCM으로 가스 혼합비와 유량을 변화시켰으며, 이때의 진공도는  $9.8 \times 10^{-3} \sim 2.9 \times 10^{-2}$  torr였다. Peak의 상대강도가 큰 변화가 없는 것은 Toguchi 등 [20]의 논문에서처럼 박막을 형성시키는 가스의 분압 차이가 크지 않았기 때문이라고 판단된다. 그리고 분압 차이에 큰 영향을 미치지 않는 메탄 가스 양의 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 4와 5의 결과로부터 알 수 있다.

그림 6은 증착시간을 변화시키면서 제조한 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 이 경우에도 모든 시료의 peak들이  $2855 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2870 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2930 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2960 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타남을 관측할 수 있으며, 증착시간을 증가시킬수록 모든 peak의 상대강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 증착시간이 증가됨에 따라 이온화된 메탄

가스와 수소 가스에 의한 탄소와 수소의 결합 양이 많아지기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 3시간 동안 증착한 시료의 경우 peak들의 강도가 현저히 크게 나타나며, 특히  $2855 \text{ cm}^{-1}$ 와  $2930 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는  $\text{CH}_2$  peak의 강도가 두드러지게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 a-C:H 박막을 이루고 있는 탄소와 수소 원자들의 결합이  $\text{CH}_3$  결합으로부터  $\text{CH}_2$ 나  $\text{CH}$  결합으로 변하고 있음을 의미한다. a-C:H 박막의 경우 기판 온도에 따라 결합구조가 변화되는데, 열처리에 따른 기판온도가  $400^\circ\text{C}$  이상이 되면 탈수소화가 일어나면서 결합구조가  $\text{sp}^3$ 에서  $\text{sp}^2$ 로 변화되는 것으로 보고되어지고 있으나 [21], 본 실험에서는 박막 형성시 기판 온도가 약  $80^\circ\text{C}$  밖에 되지 않았음에도 탈수소화 현상이 일어남을 알 수 있다. 이것은 ECR-PECVD의 경우에 낮은 온도에서 탈수소화 현상이 일어났지만  $\text{sp}^3$  결합구조로 a-C:H 박막이 성장된다는 것을 보여주는 것으로 본 장치의 장점이라고 말할 수 있다.

그림 7은 negative DC self bias 전압을 변화시키면서 제작한 a-C:H 박막의 FTIR 스펙트럼이다.  $-150 \text{ V}$ 에서는 박막이 거의 만들어지지 않았고,  $-200 \text{ V}$ 에서는 기판 표면이 식각되었다. 이것은 ECR 마이크로웨이브 플라즈마에 의한 고밀도 플라즈마와 bias 전압에 의한 이온충돌 효과 때문으로 판단되며,  $-150 \text{ V}$  이하에서는 증착되는 양보다 re-sputtering되는 양이 더 많음을 의

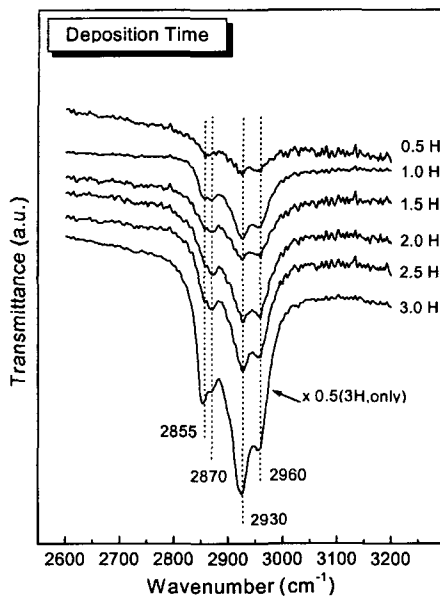


그림 6. 증착시간에 따른 FTIR 스펙트럼.

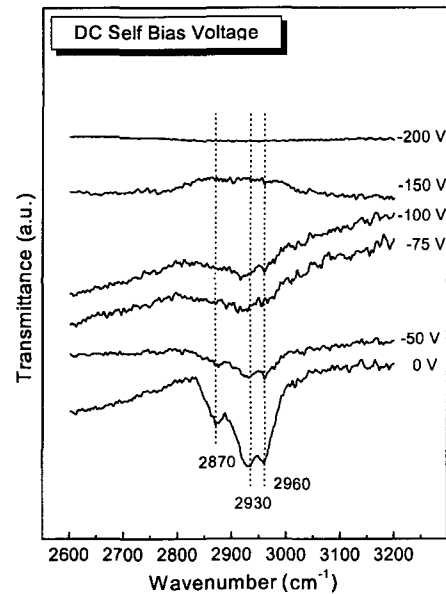


그림 7. Bias 전압에 따른 FTIR 스펙트럼.

미한다. Bias 전압을 인가하지 않았을 때 관측되었던  $2855\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $2960\text{ cm}^{-1}$  peak들이 bias 전압을  $-50$ ,  $-75$ ,  $-100\text{ V}$ 로 변화시킬수록 peak의 상대강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상들은 bias 전압을 인가할수록 플라즈마에 의한 이온 충돌현상이 두드러져 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가는 탈수소화를 의미한다 [11]. C-H 결합에너지는  $3.4\text{ eV}$ 로 C-C 결합이나 C=C 결합 보다 약하여 수소 원자가 비교적 해리가 잘 되므로 이러한 현상이 일어났다고 생각된다. 결합이 끊어진 탄소 원자들은 다른 탄소 원자들과 dangling bond 결합하여 3차원적 cross-link를 형성시켜 나가면서 내부 압축 응력을 증가시키는 것으로 알려져 있다 [22]. 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  $-50$ ,  $-75$ ,  $-100\text{ V}$ 로 변화시킬수록 박막의 두께는 조금 감소하였으나, 이온충돌로 박막 내부의 공극율을 줄일 수 있기 때문에 박막의 경도나 밀착력이 더 증가될 것으로 기대할 수 있다.

#### 4. 결 론

ECR-PECVD 방법으로 ECR power,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  가스 혼합비와 유량, 증착시간, negative DC self bias 전압 등을 변화 시켜가면서 수소가 함유된 비정질 탄소 박막을 제작하고, FTIR 스펙트럼을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. a-C:H 박막에 대한 FTIR 스펙트럼의 흡수 peak들은  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  영역에서 다양하게 관측되었으며, 대부분  $\text{sp}^3$  결합을 하고있고 일부  $\text{sp}^2$  결합구조가 존재함을 알 수 있었다.
2. ECR power와 증착시간을 증가시킬수록 FTIR 스펙트럼의 흡수 peak들의 강도가 증가함을 관측할 수 있었으며, 이것으로 a-C:H 박막을 형성하는 탄소와 수소의 결합 양이 증가됨을 확인할 수 있었다.
3.  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  가스 혼합비와 유량의 미소 변화는 a-C:H 박막의 탄소와 수소의 결합구조에는 큰 상관관계가 없었으며, 증착시간을 증가시킬수록 탄소와 수소 원자들의 결합구조가  $\text{CH}_3$  구조로부터  $\text{CH}_2$ 나  $\text{CH}$  구조로 변하고 있음을 알 수 있었다.

4. Bias 전압을 증가시킬수록 플라즈마에 의한 이온 충돌 현상이 두드러져 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가는 탈수소화 현상을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 포스코신기술연구소의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] V. K. Kudoyarova, A. V. Chernyshov, T. K. Zvonareva, N. B. Dzhelepova and M. B. Tsolov, Surf. Coat. Tech. **100/101**, 192 (1998).
- [2] K. C. Park, J. H. Moon, S. J. Chung, M. H. Oh, W. I. Milne and J. Jang, J. Vac. Sci. Technol. **B15**, 428 (1997).
- [3] W. Reuter, J. Voigt, A. Neuffer and A. Lunk, Surf. Coat. Tech. **93**, 93 (1997).
- [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] M. A. Tamor, W. C. Vassel and K. R. Carduner, Appl. Phys. Lett. **58**, 592 (1991).
- [14] R. Geller, Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR Plasmas (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1996).
- [15] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, Handbook of Plasma Processing Technology (Noyes Publications, New Jersey, 1990), chap. 11.
- [16] D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, Principles of Instrumental Analysis 4th ed. (Harcourt Brace & Company, Philadelphia, 1998), chap. 16-17.

- [17] N. Mutsukura, S. I. Inoue and Y. Machi, *J. Appl. Phys.* **72**, 43 (1992).
- [18] D. S. Patil, K. Ramachandran, M. Pandey, S. Venkateswaran and R. D'Cunha, *J. Alloy. Compd.* **278**, 130 (1998).
- [19] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2089 (1992).
- [20] M. Toguchi, A. Higa, T. Shima and M. Miyazato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L747 (1994).
- [21] X. L. Peng and T. W. Clyne, *Thin Solid Films* **312**, 207 (1998).
- [22] S. F. Yoon, H. Yang, A. Rusli, J. Ahn and Q. Zhang, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 70 (1998).