

질화탄소막의 물리적 특성과 센서재료 응용에 관한 연구

A Study on Physical Properties of Carbon Nitride Films and Application for Sensor Materials

김성엽¹, 이지공¹, 장중원¹, 이성필^{1,a}

(Sung Yeop Kim¹, Ji Gong Lee¹, Choong Won Chang¹, and Sung Pil Lee^{1,a})

Abstract

Physical properties and impedance-humidity characteristics of carbon nitride films were investigated for micro-humidity-sensors. Carbon nitride films were deposited in low temperature and low power for application of semiconductor fabrication process, and empirical equation was proposed for thickness evaluation. Deposited films had an uniform and compact surface comparing with previously reported results, which was expected a good candidate for humidity sensing materials. Carbon nitride humidity sensors based on Si substrate revealed good humidity-impedance characteristics with a wide range of relative humidity and showed low hysteresis.

Key Words : Carbon nitride films, Micro-humidity sensors, MIM structure, Sputtering system

1. 서 론

결정성 질화 탄소막은 다이아몬드의 경도를 능가할 수 있는 신물질이라는 Liu 등[1]의 이론적 발표 이후 많은 학자들이 질화탄소막의 성장을 위한 연구가 집중되었고, 단순히 경도뿐만 아니라 지금까지 알려진 물질들의 물리적, 화학적 한계를 뛰어넘는 우수한 물리적·화학적 특성을 지닐 것으로 기대되었다[1]. 특히 선행된 연구결과에 따르면, C-H와 N-H결합을 많이 갖는 비정질 질화탄소막은 공기 중의 습기를 감지할 수 있는 우수한 감습 특성을 보여 주었다[2-4]. 특히 질화탄소막의 우수한 내화학적, 내열성, 및 경도 특성 등[5]을 고려해볼 때 내구성이 우수한 질화탄소막 습도센서를 기대할 수 있다. 뿐만 아니라 질화탄소막의 주된 증착법인 스퍼터(sputter)나 CVD(Chemical Vapor Deposition) 증착은 오염이 적은 증착법으로 쉽게 얇은 박막을 얻을 수 있으며, 기존의 반도체 표준

공정과의 접목도 용이하다. 또한 질화탄소막은 현재 센서 기술이 지향하고 있는 스마트센서, 멀티센서 및 MEMS(Micro-Electro-Mechanical System) 센서 기술과 결합하여 복잡한 형태의 소형, 다기능화된 기능성 센서분야에도 좋은 후보물질이 될 수 있다. 본 연구에서는 반응성 마크네트론 스퍼터를 사용하여 질화탄소막을 증착하고, 질화탄소막이 마이크로 센서에 적합한 습도 감지물질의 가능성을 조사하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope), DTA/TGA (Differential Thermal Analysis/Thermo-Gravimetric Analysis) 및 FTIR(Fourier Transform Infrared spectroscopy) 등으로 질화탄소막을 분석하였으며, 증착시간에 따른 두께 변화 및 온도에 따른 질화탄소막의 질량변화를 조사하였다. 또한 반도체 표준공정을 이용하여 마이크로 크기의 매쉬를 가진 캐패시터형 습도센서를 제작한 후 습도 감지 특성을 조사하였다.

1. 경남대학교 전자공학과

(경남 마산시 합포구 월영2동 449)

a. Corresponding Author : sensors@kyungnam.ac.kr

접수일자 : 2007. 3. 5

1차 심사 : 2007. 4. 4

심사완료 : 2007. 4. 24

2. 실 험

질화탄소막은 플라즈마 밀도를 높인 반응성 마크네트론 스퍼터링 방식으로 증착하였다[6]. 막막의 증착을 위한 재료는 4인치 고순도 그래파이트

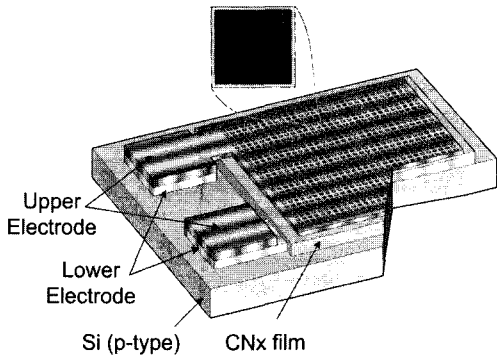


그림 1. 격자형 메시 전극을 가진 습도센서의 개략도.

Fig. 1. Schematic view of humidity sensor with meshed electrode.

타겟과 반응성 가스로 초 고순도 질소를 사용하였고, 질소와 아르곤의 비는 기존의 연구를 바탕으로 감습 특성이 가장 뛰어난 7:3으로 하였다. 증착조건은 120 °C의 챔버 온도에서 RF 파워 100 W로 30분간 수행하였다. 상기 조건은 기존에 발표한 연구 결과[7]를 토대로 한 것이다. 캐패시터형 습도센서는 그림 1과 같이 5 μm × 5 μm의 마이크로 매쉬를 가지는 형태로 설계 및 제작하였다. 상부의 매쉬들은 습기의 흡·탈착을 용이하게 하여 흡·탈착시간을 줄이기 위함이다. 상부와 하부 전극은 동일하게 알루미늄으로 하였고, 질화탄소막과 전극의 두께는 각각 약 0.2 μm 및 0.6 μm이다. 열처리하는 질소 분위기에서 450 °C로 하였고, 열처리 시간은 하부전극은 30분, 상부 전극은 10분으로 하였다. 현재까지 질화탄소막의 식각액에 관해 밝혀진 바가 없으므로, 질화막의 패턴 형성은 리프트 오프 기법을 사용하였다. 챔버온도는 챔버 벽면에 있는 수분을 기화시켜 수분에 의한 오염을 최소화하면서 리프트 오프 시 포토레지스트에 영향을 주지 않는 최고 온도인 120 °C로 하였다.

습도측정 장치는 시료를 함께 자체 제작된 항온 챔버에 넣어 갑작스런 온 습도 변화에 영향을 최소화하였다. 주입 가스는 수분이 포함되어 있지 않은 공기(dry air)와 포화 수증기(saturated water vapor)를 각각의 MFC(Mass-Flow Controller)를 통해 조절하여 측정용 챔버로 유입되게 하였다. 측정용 챔버에는 준비된 시료와 온도센서, 그리고 습도를 비교하기 위한 상업용 습도센서(Control Company, Accuracy: ±1.5 %RH, Calibration complies with ISO 17025)를 삽입하였다. 측정 챔버의 온도는 모든 시료를 동일한 온도조건에서 측

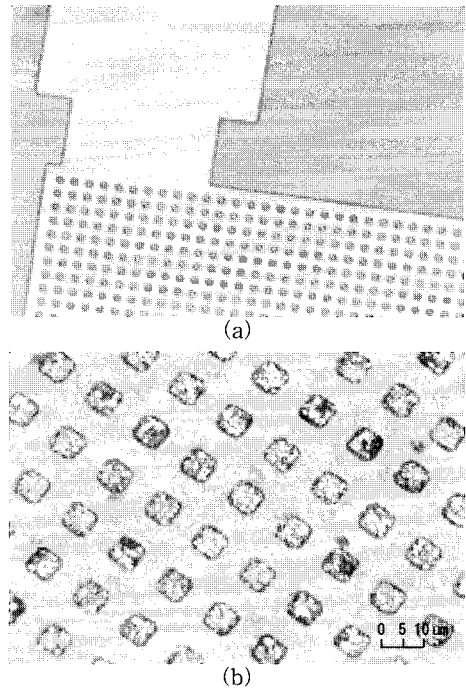


그림 2. 캐패시터형 습도센서의 상부전극 사진; (a) 메시전극, (b) 확대된 패턴.

Fig. 2. Images of upper electrode for capacitor type humidity sensors; (a) meshed electrode and (b) magnified pattern.

정하기 위해 25 °C로 고정하였다. 습도에 대한 임피던스 변화는 LCR 미터(HP 4263B)를 이용하여 측정하였다.

질화탄소막의 표면은 주사전자현미경 (ABT-32 TOPCON, Japan)을 사용하여 분석하였고, 열처리에 따른 질화탄소막의 두께변화와 증착 시간에 따른 증착률은 알파 스텝 (Alpha-step 500, KLA-Tencor, U.S.A)을 사용하였다. 또한 질화탄소막의 감습 특성을 규명하기 위하여 열분석기 (TGA/DTA)와 퓨리에 변환 적외선 분광기 (FTIR)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 제작된 캐패시터형 습도센서의 메시패턴을 가진 상부전극 사진이다. 리프트 오프법으로 형성된 상부 메시 패턴은 균일하게 형성되었으며, 메시 가장자리는 사용된 마스크의 해상도 한계로 인해 약간 둥근 곡면을 취하고 있다.

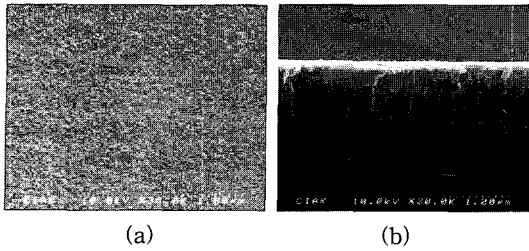


그림 3. Si 기판에 증착된 질화탄소막의 SEM 사진; (a) 표면 및 (b) 단면.

Fig. 3. SEM photographs of CN_x film deposited on Si substrate; (a) surface and (b) cross section.

박막형 습도센서는 감지 물질이 치밀하지 못하면 수분의 흡착에 의해 물 분자가 막의 크랙을 통해 기판에 스며들고 수분의 응축 (condensation)에 의해 액화 된다. 이들 물 분자들은 탈착이 용이하지 않기 때문에 습도센서의 히스테리시스에 심각한 문제를 야기시킨다. 또한 결정립의 크기가 증가하면 크랙은 줄어들으나 물 분자의 흡착 사이트를 감소시켜 감도 저하를 가져 온다. 그러므로 박막형 습도센서에서 결정립의 크기와 막의 치밀성은 주요한 요소이다. 그림 3은 Si 기판 위에 증착된 CN_x 막의 SEM 사진이다. 표면이 균질하고 막이 치밀함을 알 수 있다. 주입된 질소와 아르곤의 비가 7:3일 때 결정립의 크기는 대략 20 ~ 30 nm 정도로 나타났다. 이는 기존에 발표된 결정성 질화탄소막의 결정립[8,9] 중 최소 크기 범위이며, 습도 감지 물질의 가능성이 높음을 알 수 있다.

질화탄소막은 물분자와 만나면 일차적으로 화학적 흡착이 발생하고 외부의 수증기 분압이 증가함에 따라 물리적 흡착이 지배적이게 된다[10]. 그림 4는 TGA/DTA분석을 통해 수분을 흡착한 질화탄소막의 질량변화가 어떻게 나타나는지 보여주고 있다. 시료를 상대습도 100 % 상태로 24시간 방치한 후, 질소 분위기에서 온도를 분당 20 °C씩 증가시켜 1000 °C까지의 질량 감소를 관측하였다. 수분에 의한 미세 질량감소를 관측하기 위해 200 °C가 되는 10분에서 30분간 온도를 유지하고 40분부터 다시 증가시켰다. 측정된 시료는 10분까지 0.057 %의 질량감소가 발생하였고, 그 후 30분간 0.0243 %의 추가적인 질량감소가 나타났다. 초기 10분간은 물리적으로 흡착된 대부분의 수분이 탈착되고, 그 후 30분간 박막 내부 깊숙이 침투된 잔여 수분이 빠져 나간 것으로 사료된다. 200 °C이상의 온도에서 약 1 %의 질량 감소는 기타 약하게 결합된

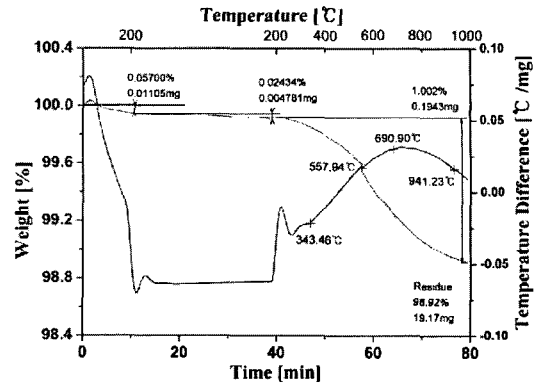


그림 4. 질화탄소막의 TGA/DTA 분석.

Fig. 4. TGA/DTA curve of CN_x film.

오염 물질과 불안정한 탄소화합물들이 열에 의해 분해된 것으로 사료된다. DTA분석에서 343.45 °C 이하에서는 주목할 만한 상변화는 없는 것으로 나타났다.

본 실험에서는 건조한 상태의 질화탄소막과 습한 상태의 질화탄소막의 질량 변화를 관찰하기 위해 세 가지 샘플을 준비하였다. 그림 5는 온도변화에 따른 질화탄소막의 질량 변화를 나타낸 것이다. 비교를 위해 100 %RH 분위기에서 24시간 유지한 질화탄소막 시료, 건조한 질소분위기에서 24시간 유지한 방치한 질화탄소막 시료 및 질화탄소막이 증착되지 않은 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 분석 조건은 그림 4에서와 동일하게 하였다. 실리콘 웨이퍼 기판에서 질량 변화가 가장 적었지만 200 °C 이상에서 약 0.3 %정도의 질량 감소가 나타났다. 습한 시료는 건조한 시료보다 전 영역에서 질량감소가 더 크게 나타났으며, 건조한 시료는 200 °C까지 질량 감소에 의한 기울기 변화가 거의 없다. 즉 박막 내부에 깊숙이 흡착된 수분들은 대부분 건조한 분위기에서 탈착된 결과로 볼 수 있다. 이는 본 연구에서 증착된 질화탄소막에 흡착된 물 분자는 대부분 물리적 흡착에 의한 것이며, 박막 내부로 흡착된 수분들도 쉽게 탈착하는 것으로 볼 때 막질이 치밀함을 알 수 있다. 이는 그림 3의 결과와도 일치한다.

그림 6은 질화탄소막의 형성 유무 및 질화탄소막과 수분의 화학적 결합을 조사하기 위한 FTIR 분석 결과이다. Kaufman 등[11]은 질화탄소막의 형성 시 질소 원자의 치환 정도는 E_{2g} 모드의 대칭성 파피와 G와 D 밴드의 크기에 의존한다고 보고하고 있다. 2200 cm⁻¹ 근방에서 나타나는 밴드는

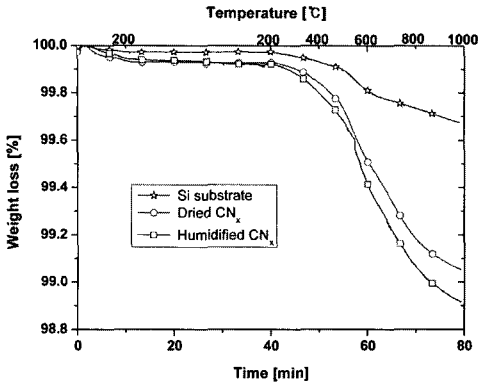
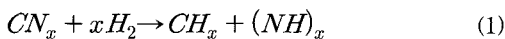


그림 5. Si 기판(☆), 건조한 CN_x 시료(○) 및 습한 CN_x 시료(□)의 온도에 따른 질화탄소막의 질량 감소 특성.

Fig. 5. Weight loss characteristics of Si wafer (☆), dried CN_x film(○) and humidified CN_x film(□) as temperature increase.

C≡N 결합의 스트레칭 진동에 의한 것이며, 1600 ~ 1700 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 C=N 스트레칭 밴드(sp²)에 의한 것이다. 수분에 의한 영향을 비교하기 위해 열분석과 동일한 조건으로 습한 시료, 건조한 시료, 및 질화탄소막이 증착되지 않은 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 그림 6에서 실리콘 웨이퍼에서는 주목할 만한 흡수 파장이 나타나지 않고 있다. 1600 ~ 1800 cm⁻¹와 3500 cm⁻¹ 이상에서 나타나는 잡음과 같은 피크는 공기 중에 존재하는 습기가 실리콘 웨이퍼 표면에 흡착되어 나타난 것이다. 습한 분위기에 노출된 시료의 분석결과가 건조한 시료에서 나타난 결과에 비해 조금 작아 이동된 것은 습기에 민감한 FTIR 장비 자체의 오차로 생각된다. 그림에서 1750 cm⁻¹와 3500 cm⁻¹ 부근에 뚜렷한 수분에 의한 흡수파장 변화를 보이고 있다. 즉 공기 중의 수분이 C≡N나 C-N 결합을 끊고 C-H와 N-H결합을 만들어 낸 것이다. 이로 인해 질화탄소막의 유전율 변화를 일으키며, 습도를 감지하는 효과를 일으킨다. 이러한 현상은 식 (1)로 표현할 수 있다[12].



다른 물질과 마찬가지로 질화탄소막도 스퍼터로 증착 시 타겟과 기판간의 거리가 멀어질수록 증착률은 낮아진다. 지금까지 많은 학자들은 결정성 질화탄소막을 성장하기 위해 화학기상증착법, 이온

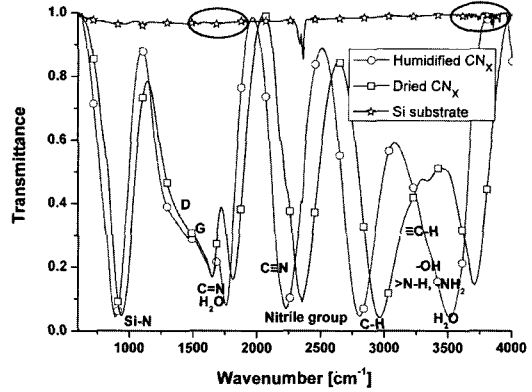


그림 6. 질화탄소막의 FTIR 스펙트럼.

Fig. 6. FTIR spectrum of CN_x films.

빔 증착법, 반응성 스퍼터링법 등 여러가지 방법을 시도해 왔으나 크게 인정할만한 연구 결과는 얻지 못했다. Matsumoto 등[13]은 결정성 질화탄소막을 주장하는 70여편의 연구논문을 조사한 결과 대부분 비정질 상태이고, 결정성이 있어도 국소적인 영역에 불과한 것으로 평가하였다. 그러므로 본 연구에서는 결정화된 질화탄소막의 정량적인 두께 프로파일을 실험적으로 규명하기 위해 질소와 아르곤의 비가 7:3과 5:5일 때 타겟과 기판간의 거리에 따라 성장되는 박막의 두께를 분석하였다. 이때 챔버의 온도는 150 °C, RF파워는 100 W 그리고 증착시간은 30분으로 하였다. 두께는 거리의 역자승에 비례하는 스퍼터링 이론에 기초하여 계산하였다. 타겟과 기판의 거리가 12 cm 일 때 질소와 아르곤 비가 7:3과 5:5인 시료의 두께는 각각 185.4 nm와 128.5 nm로 나타났다. 즉 질화탄소막의 두께는 주입된 반응성 질소 가스와 아르곤 가스의 비가 7:3인 시료에 비해 그 비가 5:5인 시료가 약 30%정도 낮았다. 각각의 시간에 따른 증착율은 370.8 nm/hr와 257 nm/hr였다. 그림 7의 결과로부터 타겟과 기판의 거리와 증착된 박막의 두께 t에 관한 실험식은 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$t = \frac{k \times m \times T}{(d - 1.2)^2} [nm] \quad (2)$$

여기서 k는 비례상수 [nm²], m은 시간에 따른 성장률 (nm/min) 및 T는 증착시간 (min)이다. 기판과 타겟간의 거리 d (cm)는 접근선을 1.2 만큼 이동하여 데이터를 보정한 것이다. 그림 7에서 질소와 아르곤의 비가 7:3인 시료의 경우, T는 30 min,

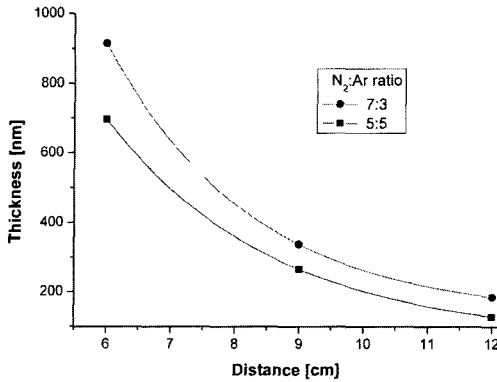


그림 7. 타겟과 기판사이의 거리에 따른 질화탄소막의 두께 변화.

Fig. 7. The thickness of CN_x films as a function of the distance between target and substrate.

시간에 따른 성장률 m 은 6.18 nm/min이므로 비례상수 k 는 116.64 nm²로 나타난다. 그러므로 스퍼터로 질화탄소막을 성장할 때 그 두께는 기판과 타겟간의 거리(cm)가 정해지면 증착시간에 따라 계산해 낼 수 있다.

그림 8은 캐패시터형 습도센서를 제조하기 위해 120 °C의 챔버온도에서 성장된 질화탄소막의 시간에 따른 증착률 및 열처리 전후에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다. 전술한 바와 같이 120 °C는 리프트 오프 기술을 사용하기 위해 포토 레지스트에 손상을 주지 않으면서 챔버 내에 오염물질을 제거하고 질소와 탄소원자들의 반응에 열적 에너지를 줄 수 있는 최대온도이다. 이때 질소와 아르곤의 가스비는 7:3이었다. 증착시간이 10분에서 60분까지 변할 때 질화막의 두께는 63.3 nm에서 356.5 nm까지 5.864 nm/min의 기울기를 가지고 선형적으로 증가하였다. 그림 7에서의 조건인 챔버 온도 150 °C에 비해 약 20 % 정도 두께가 감소하였다.

증착된 질화탄소막의 열처리는 결합형태와 막의 치밀성 결정에 중요한 역할을 할 수 있다. 증착된 시료를 질소 분위기에서 450 °C로 30 min 간 열처리한 경우 열처리 전의 시료에 비해 약 40 % 정도의 두께 감소가 나타났다. R. O. Dillon 등[14]은 질화탄소막의 열처리에 따른 결합 상태에 대해 보고하였다. 질화탄소막은 열처리하는 동안 미소도메인(microdomain)의 크기나 수가 증가하고 D밴드는 증가한다. 이는 열처리에 의해 질소의 outdiffusion과 결합의 방해가 일어날 수 있다. 그림 8에서 열처리 후 두께가 감소하는 것은 열처리에 의해

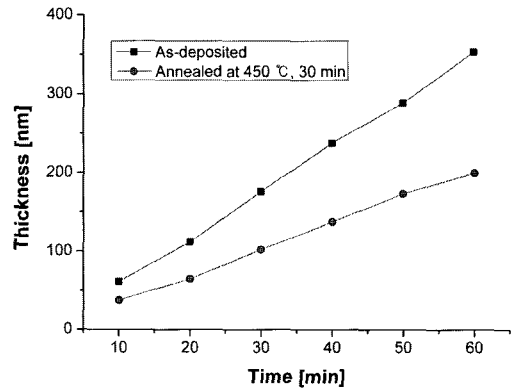


그림 8. 증착시간에 따른 질화탄소막의 두께 변화: 열처리 전(■) 및 450 °C에서 30분간 열처리 후(●).

Fig. 8. The thickness of CN_x films as a function of deposition time: as-deposited(■) and after annealing at 450 °C for 30 min(●).

C-C out-of plane 진동밴드, C≡N 밴드 및 C-H 스트레칭 밴드의 크기는 사라지거나 급격히 감소하고 안정된 N=N 결합 sp² 결합만 남기 때문이다.

그림 9는 Si 기판과 Si₃N₄/Si 기판에 성장된 질화탄소막 습도센서의 임피던스 변화와 히스테리시스 특성을 나타낸 것이다. 그림 1의 구조에 의하면 상대습도 변화에 의한 캐패시턴스 변화가 주를 이루고 있으나 저항의 변화도 나타나기 때문에 임피던스로 나타내었다. 상대습도가 5 %에서 95 %로 변화할 때 습도센서의 임피던스 변화를 측정할 결과, Si 기판을 사용한 경우 86 kΩ 그리고 Si₃N₄/Si 기판을 사용한 경우 91 kΩ의 임피던스 변화가 일어났으나 선형성에는 큰 차이를 볼 수 없었다. 습도센서의 히스테리시스는 감습물질에 잉크병모양의 많은 구멍과 골들이 있어 흡착된 수분의 탈착이 어려워 습도에 대한 선형성을 떨어뜨리게 된다 [4]. 본 연구에서 제작된 습도센서의 경우 Si 기판을 사용한 경우 약 4.4 %FSO, Si₃N₄/Si 기판을 사용한 경우 약 4.1 %FSO의 히스테리시스가 각각 나타났다. 히스테리시스는 전체 임피던스 변화 폭을 상대습도 50 %RH에서 흡착과 탈착 시의 임피던스 차로 나눈 것이다. 실리콘기판에 비해 질화실리콘 박막 위에 성장한 질화탄소막이 상대습도에 대한 감도가 높고 히스테리시스가 적은 이유는 β-C₃N₄는 β-Si₃N₄와 같은 육방정계 구조를 가지기 때문에 질화탄소막이 기판과의 격자 정합이 잘 되기 때문인 것으로 사료된다[1].

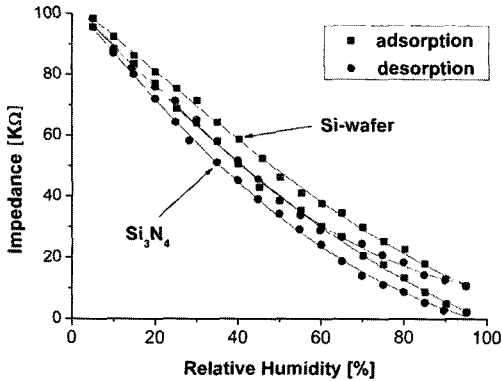


그림 9. 기판에 따른 질화탄소막 습도센서의 임피던스 변화와 히스테리시스 특성

Fig. 9. Impedance and hysteresis characteristics of carbon nitride humidity sensors at different substrates.

4. 결론

마이크로 습도센서를 위해 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착된 질화탄소막의 물리적 특성 및 감습 특성을 조사하였다. 질화탄소막은 리프트 오프 공정을 위해 가증한 낮은 챔버 온도와 낮은 RF파워에서 증착하였다. 스퍼터로 증착된 결정성 질화탄소막 두께의 정량적 예측을 위해 실험 결과로부터 실험식을 제시하였다. RF 파워가 100 W, 기판과 타겟간의 거리가 12 cm, 증착시간이 30 분 그리고 질소와 아르곤의 비가 7:3일 때 질화탄소막의 두께는 116.64 nm²의 비례상수를 가지며 시간에 따라 선형적으로 증가하였다. 증착된 질화탄소막은 표면이 균질하고 막질이 치밀함을 알 수 있었으며, 기존에 발표된 결정성 질화막의 결정립 중 최소 크기 범위로 습도 감지 물질의 가능성이 높음을 알 수 있었다. 질화탄소막 습도센서는 상대 습도변화에 비교적 선형적인 임피던스 출력 특성을 보였고, 낮은 히스테리시스 특성을 보였다. 질화탄소막은 실리콘 기판 위에 성막이 쉬우며, 안정한 상태를 유지하므로 실리콘 공정을 이용하여 미소크기의 마이크로센서 분야에 적용이 용이할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2006학년도 경남대학교 학술연구장려금 지원으로 이루어졌음.

참고 문헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", *Science*, Vol. 245, p. 841, 1989.
- [2] L. M. Zambov, C. Popov, M. F. Plass, A. Bock, M. Jelinek, J. Lancok, K. Masseli, and W. Kulisch, "Capacitive humidity sensor with carbon nitride detecting element", *Appl. Phys.*, Vol. A70, p. 603, 2000.
- [3] J. G. Lee, S. G. Ha, J. H. Kim, and S. P. Lee, "A study on the humidity sensing properties of crystalline carbon nitride films", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 17, No. 5, p. 521, 2004.
- [4] J. G. Lee and S. P. Lee, "Impedance characteristics of carbon nitride films for humidity sensors", *Sensors and Actuators, B*, Vol. 117, p. 437, 2006.
- [5] S. P. Lee and J. B. Kang, "Mechanical characteristics of crystalline carbon nitride films grown by reactive sputtering", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 15, No. 2, p. 147, 2002.
- [6] J. G. Lee and S. P. Lee, "Plasma characterization of facing target sputter system for carbon nitride film deposition", *Trans. EEM*, Vol. 5, No. 3, p. 98, 2004.
- [7] H. U. Lee and S. P. Lee, "Electrical properties of MIM and MIS structure using carbon nitride films", *Trans. EEM*, Vol. 7, No. 5, p. 257, 2006.
- [8] D. Marton et al., "Synthesis of carbon nitride [Review]", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 9, No. 27, p. 3527, 1995.
- [9] M. Y. Chen et al., "Growth and characterization of C-N thin films", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 54/55, p. 360, 1992.
- [10] S. P. Lee, J. Y. Rim, and Y. K. Yoon, "Characteristics of fine structure TiO₂-V₂O₅-Nb₂O₅ humidity sensors", *Sensors and materials*, Vol. 7, p. 23, 1995.
- [11] J. H. Kaufman, S. Metin, and D. D. Saperstein, "Symmetry breaking in nitrogen-

- doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands”, *Physical Review B*, Vol. 39, p. 13053, 1989.
- [12] J. G. Lee and S. P. Lee, “Humidity sensing properties of CN_x film by RF magnetron sputtering system”, *Sensors and Actuators, B*, Vol. 108, p. 450, 2005.
- [13] S. Matsumoto, E. Q. Xie, and F. Izumi, “On the validity of the formation of crystalline carbon nitrides, C₃N₄ [Review]”, *Diamond and Related Materials*, Vol. 8, p. 1175, 1999.
- [14] R. O. Dillon, J. A. Woollam, and V. Kathanant, “Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films”, *Phys. Rev. B*, Vol. 29, No. 6, p. 3482, 1984.