

DLC 합성시 산소, 수소 및 질소 첨가의 효과

황민선 · 이종무

인하대학교 공과대학 금속공학과
(1998년 11월 13일 접수)

Effects of oxygen, hydrogen and nitrogen addition in the synthesis of diamond-like carbon films

Min-Sun Hwang, and Chong-Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon
(Received November 13, 1998)

요 약 - CH_4 와 H_2 의 혼합가스에 미량의 질소와 산소를 첨가하여 rf 플라즈마 CVD법으로 DLC막을 합성하였다. CH_4 와 H_2 의 혼합기체 내에서의 CH_4 : H_2 의 유량비는 2.4:1이었으며, 여기에 3%의 산소와 3%, 13.6%의 질소를 각각 첨가하여 막을 성장시켰다. 질소의 첨가량이 3%에서 13.6%로 증가됨에 따라 막의 stress가 감소함을 보였는데, 이것은 질소의 첨가에 의하여 탄소사이의 연결고리가 감소함에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, 3%의 O_2 를 첨가한 경우에는 잔류응력이 약간 감소하는 경향을 보였다. 또한, TiN과 DLC간의 접착강도를 알아보기 위하여 TiN 막을 수소 direct plasma로 전처리한 후 여러 조건에서 DLC 막을 합성하여 scratch test를 실시하였다. 질소, 산소 등의 보조가스를 첨가하여 증착한 막은 그렇지 않은 막과 비교할 때 전체적으로 접착강도가 더 높은 것으로 나타났다. 3% 질소를 첨가한 경우가 13.6%의 질소를 첨가한 경우보다 약간 더 높게 나타났으며, 산소를 첨가한 경우에도 첨가하지 않은 경우보다 접착강도가 약간 더 높은 경향을 나타내었다. DLC 막의 경도는 평균 1100 Hv 정도의 값을 나타냈다.

Abstract - Diamond-like carbon (DLC) films were synthesized using the rf-plasma CVD technique with the addition of small amounts of nitrogen and oxygen to a gas mixture of CH_4 and H_2 . The gas flow ratio of CH_4 to H_2 was 2.4:1, and 3% of oxygen and 3%, 13.6% of nitrogen were added to the gas mixture of CH_4 and H_2 for the deposition of DLC films. The film stress tended to decrease as the nitrogen concentration increased from 3% to 13.6%, probably due to the decrease of the number of the interlink between carbon atoms. The residual stress tended to slightly decrease when 3% of oxygen was added. Scratch tests were performed to investigate the adhesion between the DLC films and the TiN interlayer after pretreating the TiN surface with direct hydrogen plasma. The adhesion was enhanced by adding nitrogen and oxygen to the CH_4 and H_2 gas mixture. The adhesion for the 3% nitrogen addition was better than that for the 13.6% nitrogen addition. The Vicker's hardness of the DLC films was measured to be 1100 Hv.

1. 서 론

Diamond-like carbon(DLC)는 비정질 고상 탄소의 하나로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기절연성, 화학적 안정성을 가지고 있는 재료이다. 이러한 우수한 특성 때문에 DLC는 박막의 형태로 여러 종류의 보호코팅에 많이 응용되고 있다[1]. 1971년 Aigenberg등에 의해 본격적으로 DLC 박막의 합

성이 시작된 이후 DLC 박막의 형성 방법에 대한 집중적인 연구가 이루어져 왔다. DLC 막을 합성하기 위해서는 충분히 높은 에너지를 갖는 이온을 발생시키는 장치가 필요하다. 막 성장시에 고에너지의 이온이 기판 표면에 충돌하지 않으면, 경도가 높고 치밀한 DLC 막이 얻어지지 못하기 때문이다. 이온에너지가 낮을 경우에는 sp^2 결합이 많은 비정질 탄소나 수소를 다량 함유하는 polymer막이 얻어진다. 이를테면, evaporation 법으로 증

착하여 합성한 탄소막은 전기를 전도하는 graphite-like carbon 막의 특성을 나타낸다. 그러나 이온의 에너지가 너무 커지면, 다시 원자들의 재배치에 의하여 graphite-like carbon 막이 얻어진다. DLC 박막과 같이 막내에 C-C 결합뿐만 아니라 C-H 결합이 혼재하여 있는 경우는 이온 에너지를 좌우하는 증착조건에 따라서 결합에너지가 상대적으로 약한 C-H결합의 농도를 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[2-3].

기계적 특성을 향상시키기 위하여 증착된 박막은 일반적으로 경도가 높거나 낮은 마찰계수를 가진다. 특히, 경도를 향상시키기 위한 세라믹 코팅들 즉, 천연금속의 산화물, 탄화물, 질화물인 Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC, WC, TiN, ZrN, CrN, HfN 등은 2000Hv 이상의 Vickers hardness를 가지고 1000°C 이상의 온도에서도 안정하며, steel이나 hard alloy에 대한 접착력이 우수하다. 이와 같은 특성은 높은 국부하중을 요하거나 고온을 요하는 조건하에서의 적용에는 이상적이지만 steel에 대한 마찰계수가 0.3~0.8로 높은 편이다. 반면 DLC는 높은 경도와 낮은 마찰계수(0.1~0.2)의 조건을 모두 만족시킨다[4]. 또한 DLC 막은 합금강의 연화점 이하의 온도에서 증착할 수 있다. 그러나 DLC 코팅은 막내의 stress가 높고 강에 대한 접착력이 나쁜 단점이 있다.

지금까지 DLC막의 강에 대한 접착력을 향상시키기 위해 많은 연구가 이루어져왔는데, 일반적으로 많은 연구자들이 DLC 막과 막을 입히고자하는 모재 사이에 중간층을 사용함으로써 접착력의 문제들을 해결하려는 시도를 해왔다. Nomuyuki는 여러 TiC+C 층이 DLC 접합에 미치는 영향을 연구하였으며[5], Harris는 두꺼운 SiN 막을 중간층으로 공구강 위에 증착한 후에 DLC막을 강에 증착하였다[6]. Ollivier는 Ti와 Ti(C,N) 중간층이 DLC의 접착력에 미치는 영향을 연구하였고[7], Ronkainen은 DLC의 접착력에 미치는 Ni 중간층의 영향을 연구하였다[8]. 상기한 중간층들은 실제로 DLC의 접합력을 월등히 향상시킨다고 한다. 특히, 중간층로서 금속막을 사용한 경우에는 금속막의 grain에서 응력완화가 이루어진다고 알려져 있다. 본 연구에서도 같은 맥락으로 중간층으로써 일반적으로 hard coating용으로 사용되는 TiN을 사용하였으며, 보조가스 첨가에 의한 DLC와 TiN의 접착강도의 변화를 조사하였다.

한편, 반응기체 중 산소를 첨가하면 반응기체 혼합물 내 methyl (CH_3) radical의 농도범위가 확장되어, 원자수의 농도가 점차적으로 증가하는 것으로 알려져 있다

[9]. 또한 막합성 시에 산소가 첨가되면 흑연성분을 우선적으로 에칭하는 효과를 가져온다고 한다[10]. DLC 합성시 반응기체 중에 첨가하는 질소함량의 변화에 따라 sp^3/sp^2 결합비가 변하고, 그 결과 막의 물리적 특성도 변한다고 한다[11]. 이것은 질소원자가 탄소원자와 결합하여 imine($C=N$)그룹이나 nitrile($C\equiv N$)그룹을 생성하여 탄소와 탄소 사이의 연결고리를 끊음으로써 막의 응력을 감소시키기 때문인 것으로 추정되고 있다[12].

본 연구에서는 Radio-Frequency(RF) 플라즈마 CVD 법으로 DLC 막을 성장시키고, rf-전력 및 보조가스의 변화에 따른 접착강도의 변화를 관찰하였다. 특히, 주 반응기체인 CH_4 와 H_2 외에 O_2 와 N_2 를 보조가스로 첨가하여, 이 기체들의 첨가가 막의 잔류응력과 접착강도에 미치는 효과를 조사하는 데에 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

본 실험에서는 플라즈마 CVD법에 속하는 용량결합형 rf 플라즈마 CVD법을 이용하여 DLC 막을 합성하였다. 개략적인 PECVD 장치들 Fig. 1에 나타내었다. 기판에 rf-전력을 인가하기 위하여 13.56 MHz의 discharging frequency를 가지는 generator를 사용하였다. 전력을 걸어준 전극과 접지시킨 전극 사이의 거리는 6.5 cm였으며, 전력을 걸어준 전극의 면적은 314 cm^2 였다. 전력을 걸어준 전극에 choke를 설치하여 DC self bias를 측정하였다. DLC 박막을 n-type Si(100) 기판 위에 합성하였으며, 탄소 원료가스로는 CH_4 가스를 보조 가스로는 H_2 , N_2 , O_2 를 사용하였다. 각 시편은 증착 전 CH_3OH 초음파 세정, 피라나 세정[13]과 DHF 세정을 실시하였으며, 각 단계 사이에 증류수 린스와 질소건조를 실시하였다. 증착시의 초기진공은 1×10^{-5} Torr의 수준으로 유지하였다. 증착중 기판은 냉각수를 사용하여 냉각하였다. N_2 와 O_2 의 첨가가 막에 미치는 영향을 알아보기 위하여, H_2 와 CH_4 의 혼합가스를 사용하여 DLC막을 증착한 시편과 같은 조건하에서, 미량의 질소와 산소를 보조가스로 첨가하여 DLC막을 증착하였다. 이 때 챔버내 압력을 240 mTorr로 고정시키고 기판에 인가하는 전력을 80W에서 150W 까지 변화시켰다. CH_4 와 H_2 의 혼합기체 내에서 $CH_4:H_2$ 의 유량비는 2.4:1이었다. DC self bias는 rf 전력을 조절하여 -100V~1200V의 범위 내에서 변화시켰다. 막의 응력을 측정하기 위해 두께가 약 625 μm 인 n-type Si(100) 상에 막을 증착하였다. 막내응력은 다음과

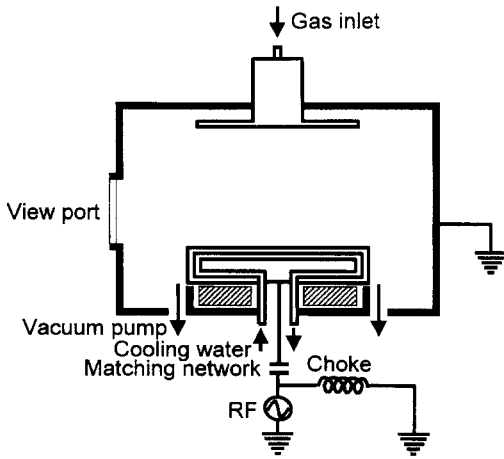


Fig. 1. PECVD system for DLC thin film deposition.

같은 bending plate의 평형방정식을 이용하여 계산하였다[14].

$$\sigma = \frac{ED^2}{6rh(1-\nu)}$$

이 식에서 σ 는 막의 응력이며, D, E, ν 는 각각 기판의 두께, 영률, Poisson비에 해당한다. r과 h는 막의 두께와 곡률이다. 기판상에 증착한 막의 곡률은 레이저 반사법(laser reflection method)을 이용하여 측정하였다. 증착된 막의 두께는 ellipsometer와 AFM을 이용하여 측정하였다. Ellipsometer에 의한 막두께 측정시 입사각의 파장은 1280 nm였으며, 입사각은 45°였다. 막두께는 대략 0.6 μm 정도였다. 또한, XPS 분석을 통하여 막의 polymerization 정도를 관찰하였다. FTIR 분석으로 보조 가스 첨가에 의한 막내 결합구조의 변화를 관찰하였다. ERD 분석에 의해 막내의 수소함량을 측정하였다. 이 때 He⁺⁺ beam의 에너지는 2.5 MeV였으며, detector의 각은 30°였다. ERD 분석결과 얻어진 스펙트럼을, y축의 yield를 동일한 400으로 놓고 모사(simulation) 하였다.

Hard coating재료로 많이 사용되는 TiN 위에 DLC 막을 증착한 다음 TiN과 DLC의 접착강도를 알아보았다. TiN 막은 reactive sputtering법에 의하여 증착하였는데, 막 두께는 약 0.18 μm 정도였다. DLC를 증착하기 전 TiN 표면을 H₂ plasma를 사용하여 100W에서 20분간 전처리하였다. 전처리 후 곧 바로 DLC 막을 5분간에 걸쳐 증착하였는데, 이때 증착된 막의 두께는 약 0.3 μm 였다. 증착된 막의 접착강도는 scratch tester를 이용하여 측정

하였다. 측정시 매초 0.5N의 rate로 하중을 0에서 30N 까지 변화시켰으며, retest용 diamond tip의 직경은 200 μm 이었다. 매 시편에 대해 수 차례 test를 실시하여 평균값을 취했으며, 측정 후 AE (acoustic emission) signal과 손상된 막의 광학현미경사진을 비교하였다.

막의 경도는 마이크로비커스 경도계를 사용하여 측정하였다. 압자의 indentation depth를 고려하여[15] 충분히 두꺼운 DLC 박막을 wafer 상에 증착한 시편에 대해서 경도를 측정하였으며, 50~100 g의 하중을 가한 상태에서 시편의 가장자리부분의 경도를 수 차례 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 3은 각각 CH₄와 H₂의 혼합가스에 보조가스를 첨가하여 합성한 DLC 막의 XPS C^{1s}와 N^{1s} 스펙트럼이다. 질소첨가의 경우 질소첨가량이 증가함에 따라 C^{1s} 피크는, CN 결합의 형성에 의해, 점점 비대칭을 이루며 발달함을 알 수 있다. 동시에 C^{1s} 피크가 낮은 binding energy 쪽으로 shift하는 것을 볼 수 있다. 산소 첨가의 경우 역시, CO 결합의 형성에 의한, 피크의 비대칭을 관찰할 수 있다. 이 경우 C^{1s} 피크의 위치가 높은 결합에너지(binding energy) 쪽으로 이동하는데, 이것은 sp³ 결합의 증가를 의미하는 것으로 알려져있다[16]. Fig. 3에서 N^{1s} 피크의 강도가 질소를 첨가함에 따라 증가함을 보이는데, 이것은 질소첨가량의 증가로 인하여 CN 결합 역시 증가함을 의미하는 것이다[17].

Fig. 4에는 DLC 막의 성장속도를 도시하였다. 질소나

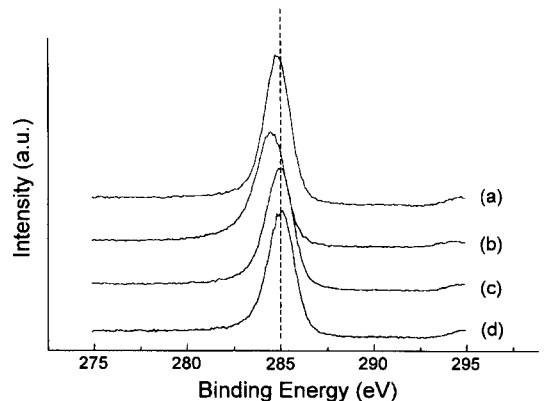


Fig. 2. XPS C_{1s} spectra of DLC film for various gas mixtures (a) CH₄+H₂(2.4:1), (b) 13.6% N₂, (c) 3%N₂, and (d) 3%O₂.

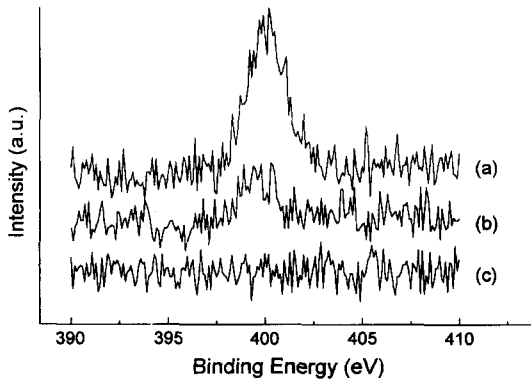


Fig. 3. XPS N1s spectra of DLC film for various gas mixtures (a) 13.6%N₂, (b) 3%N₂, and (c) CH₄+H₂ (2.4:1).

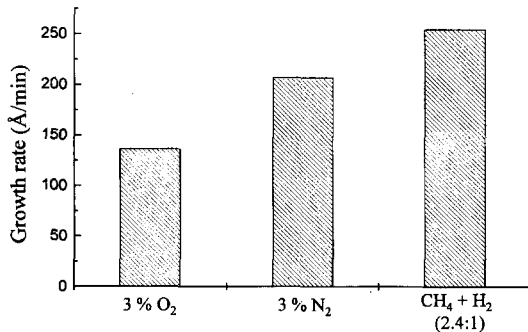


Fig. 4. Growth of the DLC films for various gas mixtures.

산소를 첨가하여 막을 합성할 경우 성장속도가 둔화됨을 알 수 있다. 질소를 첨가하여 막을 합성할 경우, 질소의 전기음성도가 탄소보다 훨씬 더 높기 때문에 C-N 결합에서 전자구름이 질소 쪽으로 끌리게 되고, 그 결과, 탄소와 결합하고 있는 수소원자의 결합력이 약화되는 것으로 알려져 있다[18]. 질소첨가에 의해 결합력이 약해진 수소가 다량 에칭됨으로써 메탄과 수소만으로 합성된 막에 비해 성장속도가 감소된 결과로 사료된다. 또한 보조가스로 산소를 첨가한 경우 성장속도의 감소는 산소의 첨가에 의해 상대적으로 결합력이 약한 흑연성분을 우선적으로 에칭함으로써 나타난 결과로 사료된다.

CH₄:H₂ = 2.4:1의 혼합가스에 질소와 산소를 보조가스로 첨가하여 합성한 DLC 막에 대한 rf-전력증가에 따른 막내응력의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 보조가스로 3%의 질소를 첨가하여 증착한 막에 대해서는 CH₄와 H₂만으로 증착한 막의 잔류응력의 변화와 유사하게 rf-전력이 80W에서부터 150W로 증가함에 따라 막내응력이 120W에서는 조금 감소하다 150W에서 다시 증가하는

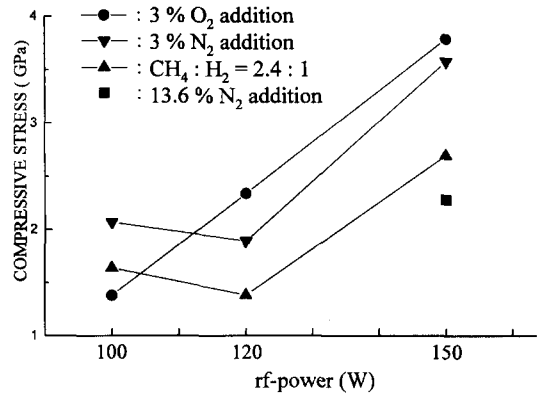


Fig. 5. Internal stress of DLC film for various gas mixtures.

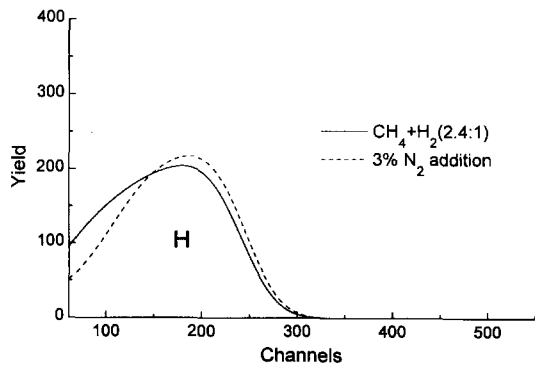


Fig. 6. ERD spectra of DLC film for various gas mixtures.

경향을 보인다. 보조가스를 첨가하지 않은 경우 잔류응력은 주로 수소에 의해 지배되는데, 상기한 잔류응력의 변화 양상에 영향을 미치지 못한 결과로 사료된다. 이러한 결과는 막내 수소함량의 감소에 기인한 것으로 판단할 수 있으나, Fig. 6에서 볼 수 있듯이, ERD 분석결과 수소함량의 감소는 관찰되지 않았다. 반면 질소첨가량을 13.6%로 증가시킨 경우에는 rf-전력 150W에서도 질소첨가량이 3%인 경우에 비해 막내응력이 훨씬 더 낮은 결과를 나타내었다. Fig. 7의 FTIR 측정결과를 보면, 2900 cm⁻¹ 부근의 C-H stretching vibration 피크가 3%의 질소를 첨가한 경우보다 더 낮은 반면 3500 cm⁻¹ 부근의 N-H stretching vibration 피크와 2200 cm⁻¹ 부근의 C≡N stretching vibration 피크는 3% 질소첨가의 경우보다 발달된 것을 볼 수 있는데, 이것은 다량의 질소화합물의 생성에 의한 것이다. 13.6%의 질소를 첨가한 경우 rf-전력 150W에서도 잔류응력이 현저히 감소한 것은 질소가

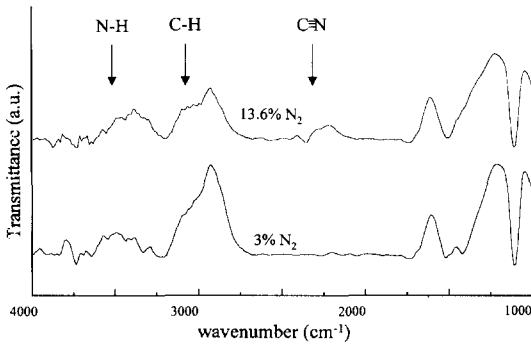


Fig. 7. FTIR spectra of the DLC films for various nitrogen concentrations.

탄소원자 사이의 연결고리를 끊음으로써 막내의 잔류응력을 현저히 감소시킨 결과로 사료된다. 3%의 산소를 첨가한 경우 기판에 인가한 rf-전력이 증가함에 따라 막내응력이 점차적으로 증가함을 알 수 있다. methyl radical은 DLC 막의 성장에 가장 직접적으로 참여하는 것으로 알려져 있는데[19-21], 산소를 보조가스로 첨가할 경우, 합성초기단계에서는 methyl 농도의 증가를 가져오나, 시간이 지남에 따라 산소원자가 methyl radical을 산소가 함유된 radical과 원자상태의 수소로 분해하여 방전가스 내에서의 수소원자의 농도를 증가시키는 것으로 알려져 있다[21]. 또한, 방전기체중 수소원자 농

도의 증가는 상대적으로 결합이 약한 막내의 흑연성분을 우선적으로 에칭시키는 효과를 가져온다고 한다. rf-전력이 증가함에 따라, 산소의 첨가에 의한 수소의 에칭 효과가 높아져, sp² 결합을 가지는 흑연성분이 더욱 활발히 에칭되고, sp²에 대한 sp³의 비율은 증가할 것이다. sp²에 대한 sp³의 비율이 증가하게 되면 탄소 사이의 연결고리가 증가됨으로써, Fig. 5에 나타난 것과 같이, 막내의 응력이 증가된 것으로 사료된다.

DLC 막과 TiN 막의 접착강도를 알아보기 위하여 Si wafer위에 TiN을 reactive sputtering으로 증착하였다. 이때 Ar+N₂(20%) 가스 분위기를 10 mTorr로 조절하여, 기판온도 450°C, 1.5kW의 rf-전력에서 고순도(99.99%) Ti-target을 이용하여 증착하였다. 그 후 TiN 위에 DLC 막을 증착하였다. DLC 막증착 전 direct hydrogen plasma로 rf-전력 100W에서 20분간 처리하였다. 전처리를 하지 않은 경우에는 DLC 막이 거의 증착되지 않았다. TiO₂ 위에서는 DLC 막이 거의 성장되지 않는 것으로 알려져 있다[22]. 일반적으로 TiN막의 표면부는 bulk TiN과 비교할 때 실제로 대기층의 산소를 흡착하여 산소의 농도가 훨씬 더 높다. 즉, TiN 표면부의 조성은 엄격히 말해 TiON 또는 TiN(O)로 나타낼 수 있다. 그런데 수소 플라즈마 처리시 수소 이온들은 TiN막 표면에 존재하는 산소원자들과 반응하여 H₂O상태로 기

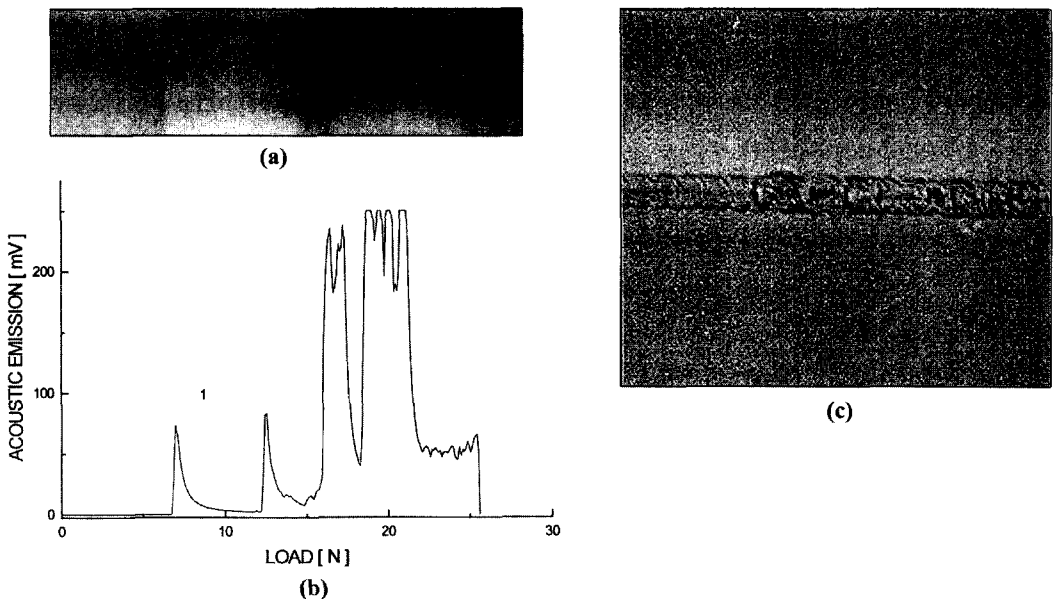


Fig. 8. Scratch adhesion test results : (a) optical microscope of the scratch channel, (b) AE signal and (c) the optical photograph of damaged area.

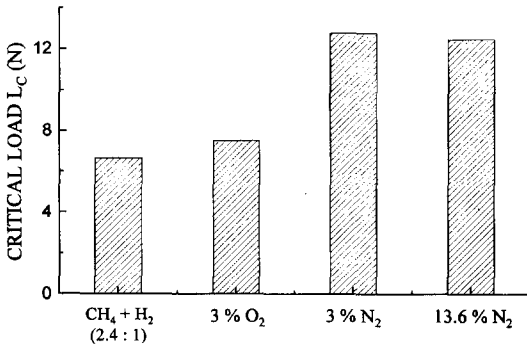


Fig. 9. Critical load L_c of DLC film for various gas mixtures.

화합으로써 산소원자들을 제거할 뿐만 아니라 TiN을 Ti상태로 환원시키고 자신은 질소원자와 결합하여 NH_3 상태로 되어 기화함으로써 질소원자들도 제거한다. 따라서 수소 플라즈마 전처리한 TiN기판 위에서는 DLC의 핵생성과 성장이 매우 잘 일어난다. 실제로 전처리 시간이 증가할수록 핵생성과 성장이 고양되고 접착력이 향상됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 8에는 scratch tester의 indenter로부터 나온 AE (Acoustic Emission) signal과 test한 시편의 광학현미경 사진을 함께 보였다. 또한, Fig. 9는 여러 가스 조성에서 합성한 막의 접착강도를 나타낸다. 네 경우 모두 챔버 내 압력이 240 mTorr이고 rf-전력은 120W이었다. 3%의 산소를 첨가한 경우에는 그렇지 않은 경우에 비해 접착강도가 약간 더 증가하였다. 3%와 13.6%의 질소를 첨가한 경우 모두 접착강도가 월등히 향상되었다. 산소를 첨가하지 않은 경우에 비해 산소첨가에 의해 접착강도가 향상되었으며, 3%의 질소를 첨가한 경우가 13.6%의 질소를 첨가한 경우보다 더 높은 접착강도를 보였는데, 그 원인은 막내응력만으로 설명하기 어렵다. 아마도 막 증착시 TiN과 DLC의 계면에서의 화합물의 형성이 접착강도에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 아직 중간층과 DLC 계면 사이에서 생성되는 화합물에 관한 자세한 보고는 없지만, 앞으로 그것에 대해 확실히 조사되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 10은 합성한 막의 경도값을 나타내었다. 모두 1100 Hv 정도의 경도값을 나타내었다. 산소나 질소와 같은 보조가스를 사용하지 않은 경우가 보조가스를 사용한 경우보다 더 높은 경도값을 나타낸다. Si 기판의 영향을 고려한다면 원래의 경도값은 더 높았을 것으로

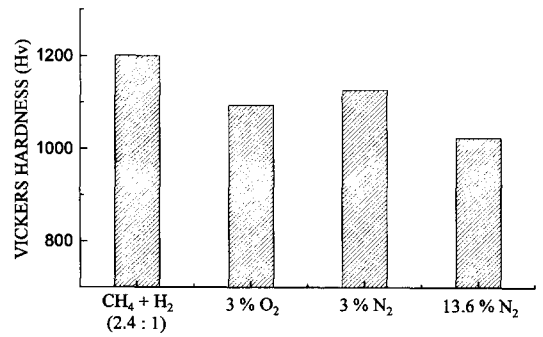


Fig. 10. Vickers hardness of DLC film for various gas mixtures.

짐작된다. 산소를 보조가스로 첨가할 경우, 막내의 sp^2 결합에 대한 sp^3 결합비율의 증가로 인하여 경도값의 증가를 예상할 수 있으나, 미세경도 측정결과 오히려 그 값이 감소하는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄화수소와 수소의 혼합기체에 질소와 산소를 첨가하여 플라즈마 CVD법에 의하여 DLC막을 합성할 때, 질소 및 산소의 첨가가 막의 기계적 특성에 미치는 영향을 관찰하는 데에 그 초점을 맞추었다. 질소의 첨가량이 3%에서 13.6%로 증가됨에 따라 막의 stress가 감소함을 보였는데, 이것은 질소의 첨가에 의하여 탄소사이의 연결고리가 감소함으로써 막의 잔류응력이 저하된 데에 기인한 것으로 생각된다. 한편, 3%의 O_2 를 첨가한 경우에는 잔류응력이 크게 증가하였다.

또한, TiN과의 접착강도를 알아보기 위하여 TiN 막을 수소 direct plasma로 전처리한 후 여러 조건에서 DLC 막을 합성하여 scratch test를 실시하였다. 보조가스를 첨가하여 증착한 막은 그렇지 않은 막과 비교하여 전체적으로 접착강도가 증가하였다. 3%의 질소를 첨가한 경우가 13.6%의 질소를 첨가한 경우보다 약간 높게 나타났으며, 산소를 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우보다 접착강도가 약간 향상되는 경향을 보였다. 막내응력과 그에 따라 예상되는 접착강도가 잘 일치하지 않는데, 이는 막의 합성 시 TiN과 DLC의 계면에 형성된 화합물의 존재로 인해 계면에서 부착이 막내의 응력과는 무관하게 이루어졌기 때문으로 생각된다. 질소, 산소 등의 보조가스의 첨가시에 미세경도는 첨가하지 않은 막에 비해 약간 감소하였지만, 전체적으로 내

마모용으로 사용하기에는 충분히 높은 부착특성으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] H. Kakaue, T. Mitani, H. Kurokawa, Y. Yonezawa and H. Yoshino, *Thin Solid films*, **212**, 240 (1992).
- [2] J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dishler, *J. Appl. Phys.* **65**, 3914 (1989).
- [3] J. Gonzales-Hernandez, B. S. Chao and D. A. Pawlik, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 2332 (1989).
- [4] A. A. Voevodin, C. Rebbot Z, and A. Matthews, *Tribology Transaction* **38**, 4, 829 (1995).
- [5] Y. Nomuyuki, S. Yoshitsugu, N. Kouichi and N. Takanori, *Surf. Coat. Technol.* **47**, 84 (1991).
- [6] S. J. Harris, A. M. Weiner, S. C. Tung, S. J. Simko and M. C. Militello, *Surf. Coat. Technol.* **62**, 550 (1993).
- [7] B. Ollivier and A. Matthews, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 725 (1995).
- [8] H. Ronkainen, J. Vihersalo, S. Varjus, R. Zilliacus, U. Ehrnsten, P. Nenonen, *Surf. Sci. Technol.* **90**, 190 (1997).
- [9] W. Y. Fan, J. Ropcke, and P. B. Davies, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2970 (1996).
- [10] Y. Liou, R. Weimer, D. Knight, and R. Messier, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 437 (1990).
- [11] F. Rossi, *et al.*, *J. Mater. Res.* **9**, 2440 (1994).
- [12] K. R. Lee, Y. J. Baik and K. K. Eun, *Diamomd and related Materials*, **2**, 218 (1933).
- [13] W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, pp 18-19, NOYES Publishing company, New Jersey, USA. (1933).
- [14] A. Brenner and S. Senderoff, *J. Res. NBS*, **42**, 105 (1949).
- [15] H. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, (1987).
- [16] P. Reinke, G. Francz, and P. Oelhafen, *Thin Solid Films* **290-291**, 148 (1988).
- [17] O. Takai, Y. Taki, and T. Kitagawa, *Thin Solid Films* **317**, 380 (1988).
- [18] M. Zhang, P. Wang, and Y. Nakawama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4893 (1997).
- [19] L. E. Kline, W. D. Partlow, and W. E. Bies, *J. Appl. Phys.* **65**, 70 (1989).
- [20] S. Naito, N. Ito, T. Hattori, and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.* **33**, 5046 (1994).
- [21] J. C. Angus, P. Koidl, and S. Donitz, in *Plasma Deposited Thin Film* (edited by J. Nort and F. Jansen CRC, Boca Raton, FL, 1986), p. 89.
- [22] R. A. Erck, and F. A. Nichols, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1583 (1994).