

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 성장된 amorphous carbon 박막의 전계전자방출

Field Electron Emission from Amorphous Carbon Thin Film Grown Using RF Magnetron Sputtering Method

김연보*, 류정탁*, K. Oura**
(Yeon-Bo Kim*, Jeong-Tak Ryu*, Kenjiro Oura**)

Abstract

Using RF magnetron sputtering, amorphous carbon(a-C) thin films as electron field emitter were fabricated. These a-C thin films were deposited on Si(001) substrate at several temperatures. The field electron emission property of these a-C thin films was estimated by a diode technique. As the result, we observed that the field emission properties of the films were changed significantly with the substrate temperature and structural features of a-C film. The field emission properties were promoted by higher substrate temperatures. Futhermore N-doped a-C film exhibits more field emission property than that of undoped a-C film. These results are explained as change of surface morphology and structural properties of a-C film.

Key Words : FED, amorphous carbon (a-C), RF magnetron sputtering

1. 서 론

전계방출 디스플레이(Field Emission Display : FED)는 Cathode Ray Tube(CRT)가 가지는 고화질, 넓은 시야각 등의 특성과 Liquid Crystal Display(LCD)가 가지는 저전압 구동특성을 동시에 갖추고 있다. 따라서 이것의 여러 가지의 장점들로 인하여 미래형 디스플레이라고 불리어지고 있으며, 현재 세계적으로 활발하게 연구되고 있다 [1-3].

전계방출 현상은 1897년 Wood에 의해 처음으로 확인되었으며, 1928년에 Fowler와 Nordheim에 의해 이론적으로 정립되었다. 그 후 1968년 Spindt가

반도체 공정기술에 의한 집적화된 metal tip 구조의 전계방출 소자를 개발하였다. 이와 같은 이유로 지금까지 개발된 전형적인 전계방출 source로서는 molybdenum(Mo), tungsten(W), niobium(Nb), tantalum(Ta) 등의 refractory metal 재료와 Si과 같은 반도체 재료 등을 사용한 vertical 형태의 micro-tip 구조를 가진 cathode를 많이 사용하고 있다 [4]. 그러나 이들 재료는 상대적으로 높은 일함수(work function)를 가지기 때문에 이들로부터 전자를 방출시키기 위해서는 높은 전계를 인가하여야 한다. 따라서 보다 쉽게 전자를 방출시키기 위해 직경 20nm 정도의 뾰족한 tip 형태로 이들 재료들을 가공하여야 하는 문제점을 가지고 있다 [5,6]. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위한 다이아몬드 [7], diamond-like-carbon(DLC) [8], amorphous carbon (a-C) [9-13], carbon nanotube (CNT) [14-16] 등과 같은 탄소 관련 재료가 전계

* : 대구대학교 정보통신공학부
(경북 경산시 진량읍 내리리 15번지 대구대학교)
Fax : 053-850-6619, E-mail : jryu@taegu.ac.kr

** : 일본 Osaka University
2000년 10월 6일 접수, 2000년 11월 24일 1차심사완료
2001년 1월 18일 2차심사완료

방출 source로서 많은 관심을 모으고 있다. 이것은 탄소계 박막 재질이 음성전자친화 특성과 내화학성(immunity to chemical attack)에 의한 안정성, 기계적 경도(mechanical hardness), 뛰어난 열전도율(thermal conductivity) 등의 우수한 특성을 가지고 있기 때문이다. 특히, 음성 전자친화 특성은 탄소계 박막을 뾰족한 tip형태로 가공하지 않고 박막형태 그대로도 충분한 방출 전류밀도를 얻게 하므로 FED소자의 제작, 가공에 대해 편리성을 더욱 향상시킨다 [17].

현재 이들 탄소계 재료들 중 다이아몬드와 CNT는 FED의 전자방출재료로 가장 적합한 특성을 가지고 있다고 할 수 있지만 약간의 문제점들이 존재한다. 다이아몬드 박막의 경우 현재의 기술로는 양질의 박막을 성장시키기 어려우며, 또한 CNT는 900℃ 이상의 고온에서 합성이 가능하므로 현재의 저온 반도체 공정에 적합하지 않다 [14-16]. 이에 반하여 a-C 혹은 DLC 박막은 저온에서 합성이 가능하며 또한 불순물 도핑이 쉬우므로 작은 인가 전계에서도 높은 방출 전류밀도를 얻을 수 있다. 그러므로 micro tip 형태가 아닌 박막형태로 FED용 전자총의 재료로 사용 가능하다.

한편, a-C 혹은 DLC 박막은 chemical vapor deposition(CVD) [8-13], laser ablation deposition (LAD)[18], RF or DC sputtering [19] 등과 같은 여러 가지의 방법으로 제작이 가능하다. 이 방법들 중 CVD를 이용한 연구보고는 많이 있으나 스퍼터링 방법에 의해 제작된 탄소계 박막의 전계전자방출에 대한 특성 평가는 아직 부족하다. 특히 RF 마그네트론 스퍼터링은 다른 스퍼터링과 달리 전계와 자계에 의하여 이온화가 높아 저가스압, 저전압에서도 스퍼터링이 가능하며, 고속증착이 가능하다. 또한 저온증착이 가능한 장점이 있다. 그러나, 자계가 집중된 부분에 스퍼터링이 강해지므로 타겟의 이용률이 낮다는 단점이 있다 [20].

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 a-C 박막을 제작하여 박막의 전계방출 특성을 평가했다. 또한, 전계에 의한 방출전류밀도를 향상시키기 위해 a-C 증착시 질소가스를 도입하여 질소가 도핑된 a-C:N 박막도 제작하여 불순물이 도핑되지 않은 a-C 박막과 비교하고 평가하였다.

2. 실험 방법

a-C 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템(ULVAC MUE-ECO-HC)을 사용하여 Si(100) 기판

위에 제작되었다 [21]. 박막을 증착하기 전에 기판에 있는 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 한 후 아세톤, 메탄올, 증류수에서 초음파 세척기를 사용하여 표면을 세정하였다. 그 후 기판을 건조시켜 스퍼터링 시스템 내부에 장착하였다. 스퍼터링 장비는 turbo molecular pump를 사용하여 5×10^{-7} Torr 이하로 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 반응실 내로 주입시켜 가스압을 1×10^{-2} Torr가 되도록 하고 RF 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 그리고 타겟의 표면에 있는 불순물의 영향을 제거하기 위해 기판 위에 박막을 본격적으로 증착하기 전 매순간 약 5min 정도의 pre-sputtering을 하였다. 증착된 a-C박막의 두께는 150nm 이었다.

사용된 타겟은 지름이 70mm, 순도가 99.999%인 carbon disc를 사용하였으며 기판과 타겟 사이의 거리는 140mm로 고정하였으며 그 사이에 셔터를 장착하여 초기 스퍼터링 시 기판에 박막이 증착되는 것을 방지하였다. 본 실험을 위한 a-C 박막의 증착 조건은 다음의 표 1과 같다.

표 1. a-C 박막의 증착조건.

Table 1. Conditions for a-C thin film growth.

RF power (W)	100W
base pressure(Torr)	$2 - 5 \times 10^{-7}$ Torr
sputtering pressure(Torr)	1×10^{-2} Torr
plasma gas	Ar gas
target	99.999% graphite
substrate	P-doped n-type Si(100)
substrate temperature	RT, 450℃, 700℃
substrate-target distance	140 mm
deposition time	300 min

전계방출 측정은 다이오드 방식으로 8×10^{10} Torr 이하의 초고진공 안에서 측정하였다. anode는 glass 위에 ITO를 코팅하여 사용하였으며 anode와 cathode 사이를 절연시키기 위해 직경 125 μ m의 glass fiber를 사용하였다. 10×10 mm²의 Si 기판 위에 증착된 a-C 박막의 넓이는 8×8 mm²이었으며

전계에 의해 방출된 전자들은 박막전체에 걸쳐 균일하게 방출되는 것을 전계방출 측정 장치에 달려있는 viewport로부터 직접 관찰할 수 있었다.

증착된 a-C 박막의 표면 morphology, 결정성, 결합형태는 주사형전자현미경(scanning electron microscopy:SEM)과 Raman spectroscopy로 관찰되었다. 또한 질소 가스를 도핑한 박막에 대하여서는 질소의 도핑 농도를 측정하기 위하여 AXIS165의 X선전자분광법(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 SEM은 고 분해능을 얻을 수 있으며 초고진공 ($\sim 10^{-10}$ Torr)이 필요한 Hitachi의 FE-SEM S-4300을 사용했으며, Raman 측정은 파장 488 nm의 Ar laser, power는 200 mW를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 여러 가지 증착온도에서 Si기판 위에 증착된 a-C 박막에 대해 공급된 전계와 방출전류 밀도의 관계(전계전자방출특성)를 나타낸 것이다. a-C 박막의 온도는 각각 RT, 450°C, 700°C 이었다. 증착온도는 Si 기판의 뒷면에 장착되어있는 열전대를 이용하여 측정하였다. 그림 1에서 보는 것처럼 RT에서 성장된 박막의 경우 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 방

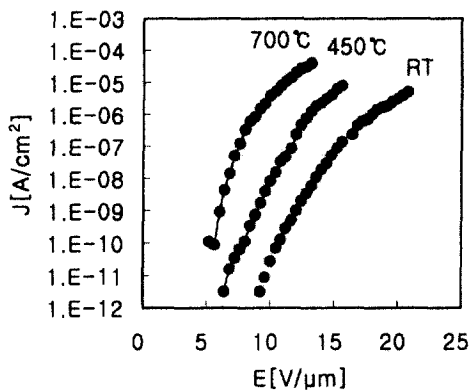


그림 1. 여러가지 기판 온도에서 성장된 a-C 박막에 대한 전계전자방출 특성.
Fig. 1. Field Electron Emission Characteristics of a-C films grown with several substrate temperatures.

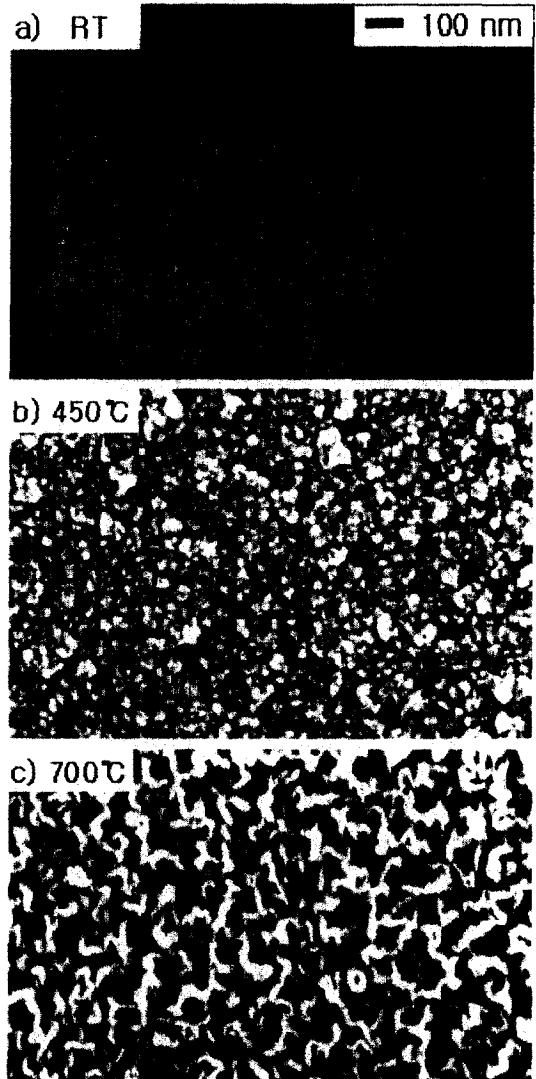


그림 2. 기판 온도에 따른 a-C 박막의 주사형 전자현미경 사진.
Fig. 2. SEM micrographs of a-C thin films for different substrate temperatures.

출전류밀도를 얻기 위해서는 약 $18\text{V}/\mu\text{m}$ 의 전계가 요구된다. 그러나, 450°C의 경우는 약 $13\text{V}/\mu\text{m}$ 의 전계가 요구되며 700°C의 경우는 약 $9\text{V}/\mu\text{m}$ 의 전계가 요구된다. 증착온도가 높아질수록 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 방출 전류밀도를 얻기 위해 요구되는 전계의 세기가 급격하게 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

그림 2는 그림1에서 나타낸 각각의 a-C 박막의 표면을 SEM으로 분석한 결과를 나타내었다. RT에서 증착된 a-C 박막의 표면(그림2(a))은 어떠한 형태의 덩어리도 볼수가 없다. 그러나 그림에서 보는 것처럼 증착 시 기판의 온도가 높을수록 박막의 표면은 급격하게 변화되고 있는 것을 알 수 있다. 그림 2(b)의 경우, 표면은 수많은 작은 덩어리로 무질서하게 분포되어 있으며 매우 거친 표면을 형성하고 있다. 미세한 작은 탄소의 결정들이 이 온도에서부터 성장하기 시작하며, 작은 덩어리들이 뭉치면서 비교적 큰 덩어리를 형성하고 있다. 한편, 700°C의 기판 온도에서 증착된 a-C 박막의 경우 매우 복잡하고 미세한 구조를 하고 있다. 더욱 자세히 관찰을 하면 이들 미세 구조는 서로 독립되어 있는 것이 아니라 무질서하게 실들이 얽여져 있는 것과 같은 형태로 되어있다.

그림 1의 전계전자방출특성과 그림 2에서 나타낸 SEM에 의한 박막표면의 분석결과를 보면 전계에 의해 방출되는 전류밀도는 박막의 표면 형태와 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 예상된다. 그림 2에서 보는 것처럼 증착온도가 높을수록 박막의 표면은 더욱 거칠다. 그리고 그림 1의 결과에 의하면 $1\mu A/cm^2$ 의 전류밀도를 얻기 위해 필요한 전계값은 $18V/\mu m$ 에서 $9V/\mu m$ 로 감소했다. 이것은 박막표면이 증착온도가 높아질수록 거칠어짐에 따라 전계의 세기가 높아져서 방출전자는 상대적으로 낮은 전계에서 방출된다고 생각된다. 이것은 종래의 spindt-type에서 전계의 세기를 높이기 위해 전자방출 부분을 micro tip 형태로 가공하는 이유와 동일한 결과라 사료된다.

그림 3은 각각의 온도에서 증착된 박막의 결정성과 결합형태를 분석하기 위해 Raman 분광으로 측정된 결과를 나타내었다. Raman 분광분석결과를 보면 $1350cm^{-1}$ 와 $1550cm^{-1}$ 부근에서 sp^2 graphite에 의한 D-band와 disordered micro-crystalline graphite에 의한 G-band가 각각 나타나있다. 이 Raman 분광분석결과는 본 연구에서 사용된 탄소계 박막이 sp^2 결합과 sp^3 결합이 서로 복잡하게 얽혀진 amorphous carbon 구조를 하고 있음을 입증하고 있다 [22].

RT에서 증착된 박막의 경우 비록 FWHM (full width half maximum)의 폭이 매우 넓지만 위에서 언급한 두 개의 peak는 구별할 수 있다. 이 폭은 증착온도가 올라갈수록 점차 좁아진다. 즉 증착온도가 높을수록 peak는 더욱 확실하게 드러나고 있다. 450°C에서 증착된 a-C 박막보다 700°C에서 증

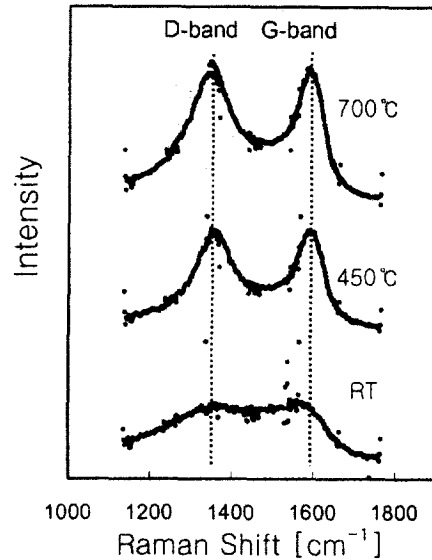


그림 3. 기판 온도에 따른 a-C 박막의 Raman spectra.

Fig. 3. Raman spectra of a-C thin films for different substrate temperature.

착된 a-C 박막의 Raman 결과가 더욱 확실하게 D-band와 G-band의 peak를 관찰할 수 있다.

위의 Raman 결과에 의하면 a-C 박막의 전계에 의한 방출 전류밀도는 D-band와 G-band의 강도에 깊은 관계가 있음을 알 수 있다. RT에서 증착된 a-C 박막은 D-band와 G-band의 폭이 매우 넓으며 peak도 불명확하므로 비록 a-C 박막중에 일부의 sp^2 결합과 sp^3 결합이 존재할지라도 매우 무질서한 박막임을 알 수 있다. 이에 반하여 450°C와 700°C에서 증착된 박막은 증착온도가 높아짐에 따라 band의 폭이 점차 좁아지면서 peak가 뚜렷해진다. 이것은 RT에서 성장된 a-C 박막보다 고온에서 성장된 a-C 박막이 결정체의 크기와 수량이 더욱 늘어났음을 의미한다[21]. 이와 같은 결과로부터 a-C 박막의 전계에 의한 방출전류밀도는 표면 morphology 뿐만 아니라 박막을 구성하고 있는 탄소원소의 결합형태에 의해서도 깊은 영향을 있음을 알 수 있다.

다음으로 a-C 박막에서 전계에 의한 전자방출전류밀도의 향상과 이것의 불순물에 대한 영향을 조사하기 위하여 a-C 박막 증착 중 n-type doping 물질인 질소가스를 주입하여 a-C:N 박막을 제작하고

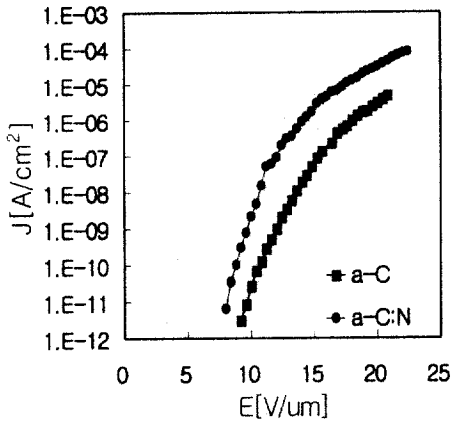


그림 4. RT에서 성장된 a-C 박막과 a-C:N 박막의 전계전자방출 특성.

Fig. 4. Field emission characteristics of a-C and a-C:N thin films grown at RT.

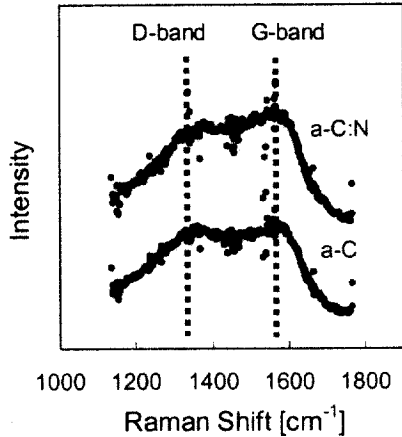


그림 5. RT에서 성장된 a-C 박막과 a-C:N 박막의 raman spectra.

Fig. 5. Raman spectra of a-C and a-C:N thin films grown at RT.

이것의 특성을 평가하고 분석하였다. a-C:N 박막의 성장조건은 1×10^{-4} Torr의 질소가스를 주입하였으며 기판온도는 RT, 그리고 박막의 두께는 150nm로 질소가 도핑 되지 않은 박막과 동일하다.

그림 4는 RT에서 질소가스 주입과 함께 증착된 a-C:N 박막에 대한 전계전자방출특성을 나타내고 있다. 이것과 비교하기 위해 질소가 도핑되지 않은 박막인 a-C 박막에 대한 전계전자방출 특성도 함께 나타내었다. 질소가 도핑되지 않은 박막인 a-C 박막의 경우는 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 얻기 위해서는 약 $18\text{V}/\mu\text{m}$ 의 전계가 필요하다. 그러나 이에 반하여 질소가 도핑된 a-C:N 박막의 경우 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 얻기 위해서는 약 $13\text{V}/\mu\text{m}$ 의 전계가 필요하다. 이 결과로부터 질소가 a-C 박막 중에 포함되므로 전계전자방출 특성이 많이 개선되었음을 알 수 있다. 그리고 a-C:N 박막 중에 함유되어 있는 질소의 양을 측정하기 위해 XPS 분석 결과, a-C:N 박막 중에 함유되어 있는 질소의 양은 약 8% 정도이었다. 또한, a-C:N 박막을 SEM으로 분석한 결과 질소가 도핑되지 않은 a-C의 SEM 분석 결과와 거의 차이가 없었다. 이 결과로부터 질소도핑에 의한 a-C 박막의 전계방출 특성의 개선은 박막의 표면 morphology 변화에 의한 것이 아니라 또 다른 이유가 있음을 예상할 수 있다.

그림 5는 RT에서 질소가스 도입과 함께 증착된 a-C:N 박막에 대한 Raman 분광분석결과를 나타내고 있다. 역시 비교를 위해 질소가 도핑되지 않은 a-C 박막에 대한 Raman 분광 분석결과도 함께 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 a-C:N 박막 역시 a-C 박막과 같이 1350cm^{-1} 와 1550cm^{-1} 부근에서 sp^2 graphite에 의한 D-band와 disordered micro-crystalline graphite에 의한 G-band가 각각 나타나있다. 그러나 a-C:N 박막의 경우 a-C 박막의 경우 보다 두 peak가 뚜렷이 나타난 것을 알 수 있다. 그리고 D peak에 대한 G peak의 강도비 ($I(D)/I(G)$)가 감소되어 G peak의 강도가 상대적으로 증가했다. 이것은 a-C:N 박막 속에 포함된 sp^2 결합의 양이 늘어났음을 의미한다 [22]. 이러한 결과로부터 그림 4에 나타난 질소 도핑에 의한 a-C 박막의 전계전자방출특성 개선 이유는 a-C 박막 중에 질소가 도핑되므로 sp^2 결합이 더욱 늘어나 박막의 결정성이 좋아지므로 전자가 더욱 쉽게 방출되었다고 생각된다. 이것은 Tong et al. [23]의 실험에 의하면 a-C 박막중의 sp^2 결합비가 늘어날 때 전계전자방출 특성이 더욱 좋아진다는 보고와 잘 일치한다. 이러한 것들로부터 a-C 박막형태의 FED에 대해서 냉음극 cathode의 전계전자방출 특성은 박막 표면의 morphology 뿐만 아니라 박막을 구성하고 있는 결정구조에 대해서도 깊은 관계가

있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 증착된 a-C 박막에 대한 전계전자방출특성을 평가했다. 증착된 박막들의 전계전자방출 특성은 성장 시 기판의 온도가 높을수록 특성이 좋아짐을 알 수 있었다. a-C 박막의 전계전자방출 특성은 박막의 표면 morphology와 박막을 형성하고 있는 입자들의 결정구조와 형태에 깊은 관계가 있음을 알 수 있었다.

또한, a-C 박막의 전계전자방출 특성을 개선하기 위해 a-C 박막 성장 중 질소가스를 주입하여 a-C 박막에 질소를 도핑시켜 전계전자방출 특성을 평가한 결과, a-C 박막에 질소가 도핑되므로써 박막의 결정성이 좋아져서 전계전자방출 특성이 크게 개선되었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 대구대학교 학술연구비 지원(일부 지원)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 최원봉, 김종민, "Carbon nanotube field emission display", 한국전기전자재료학회지, Vol. 12, No. 7, pp. 7-11, 1999. 7.
- [2] 최원봉, 이대성, 김종민, " 탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이", 한국전기전자재료학회지, Vol. 13, No. 5, pp. 44-48. 2000. 5.
- [3] 류정탁, 김연보, K. Oura, " RF power dependence on field emission property from carbon thin film grown by PECVD", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, Vol. 13, No. 1, pp. 519-523, 2000.
- [4] J. Ishikawa, K. Inoue, S. Sadakane, Y. Gotoh, and J. Tsuji, "Cone-shaped metal-insulator-semiconductor cathode for vacuum microelectronics", J. Vac. Sci. Technol. B14, pp. 1970-1972, 1996.
- [5] N. Liu, Z. Ma and X. Chu, " Fabrication of diamond tips by the microwave plasma chemical plasma chemical vapor deposition technique", J. Vac. Sci. Technol. B12, pp. 1712-1715, 1994.
- [6] D. Hong and M. Aslan, "Field emission from p-type polycrystalline diamond films", J. Vac. Sci. Techno. B13, pp. 427-430, 1995.
- [7] F.J.Himpfel, J.S.Knapp, J.A. Van Vechten and D.E.Eastman, "quantum photoyield of diamond (111) - A stable negative-affinity emitter", Phys. Rev. B20, pp. 624-627, 1997.
- [8] M.W.Geis, J.C.Twichell and T.M.Lyszczyarz, "Diamond emitters fabrication and theory", J. Vac. Sci. Technol. B14, pp. 2060-2067, 1996.
- [9] J.Trink, th. Müller-Heinzeerling, J.Pflüger, B.Scheerer, B.Dischler, P.Koidl, A.Bubenzler and R.E.Sch, "Investigation of hydrocarbon-plasma-generated carbon films by electron-energy-loss spectroscopy", Phys. Rev. B30, pp. 4713-4718, 1984.
- [10] S.E. Johnson, M.N.R Ashfold, M.P. Knapper, R.J.Lade, K.N.Rosser, N.A.Fox and W.N. Wang, "Production and characterisation of amorphous diamond films produced by pulsed laser ablation of graphite", Diamond and Related Materials 6, pp. 569-573, 1997.
- [11] W. Zhu, G.P Kochanski, S. Jin and L. Seibles, "Defect-enhanced electron field emission from chemical vapor deposited diamond", J. Appl. Phys, 78, pp. 2707-2711, 1995.
- [12] C. Ronning, U.Griesmeier, M. Gross, H.C. Hofsass, R.G. Downing and G.P. Lamaze, "Conduction processes in boron- and nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by mass-separated ion beam deposition", Diamond and Related Materials 4, pp.666-672, 1995.
- [13] S.R.P. Silva, Gehan A.J. Amaratunga and J.R. Barner, "Self-texturing of nitrogenated amorphous carbon thin films for electron field emission", Apl. Phys, Lett. 71, pp. 1477-1479, 1997.
- [14] Q.H. Wang, T.D. Corrigan, J.Y.Dai, R.P.H. Chang and A.R. Krauss, "Field emission from nanotube bundle emitters at low fields", Appl. Phys. Lett. 70, pp. 3308-3310, 1997.

- [15] O.M. Küttel, O. Groening, C. Emmenegger and L. Schlapbach, "Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma", *Appl. Phys. Lett* 73, pp. 2113-2115, 1998.
- [16] X. Xu and G.R Brandes, "A method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotube field emitters", *Appl. Phys. Lett.* 74, pp. 2549-2551, 1999.
- [17] J.E. Field, "The properties of Diamond", Academic Press, New York (1979).
- [18] R.J. Lade, D.J.Munns, S.E. Johnson, P.W.May, K.N. Rosser, and M.N.R. Ashfold, "Investigation of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films produced by ArF (193 nm) laser ablation of poly(methyl methacrylate)", *Diamond and Related Materials* 7, pp. 699-703, 1998.
- [19] M.M Laceda, F.L. Freire, Jr and G. Mariotto, "Raman spectroscopy of annealed carbon nitride films deposited by RF-magnetron sputtering", *Diamond and Related Materials* 7, pp. 412-416, 1998.
- [20] M. Mashita, T. hata, and I. Kozima, "圖解薄膜技術", *일본표면과학회편*, pp. 8-14. 1999.
- [21] M. Watamori, M. Isono, K. Chihara, S.Honda and K. Oura, *Proceedings of the 4th International Symposium on Sputtering and Plasma Process (ISSP'97)*, "Oxygen content of PZT films fabricated by reactive sputtering", pp. 197-202, 1997.
- [22] R.O. Dillon and J.A. Woollan and V. katkannant, " Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films", *Phys. Rev. B*29, pp. 3482-3489, 1984.
- [23] W.M. Tong, L.S. Pan, and T.E. Felter, "The effect of aspect ratio and sp^2/sp^3 content on the field emission properties of carbon films grown by N_2 -spiked PECVD". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 509*, pp. 155-160, 1998.