

Hot-filament법에 의한 Diamond 박막증착

윤석근 · 한삼목 · 소명기
강원대학교 재료공학과
(1991년 5월 24일 접수)

Deposition of Diamond Thin Film Prepared by Hot-filament Chemical Vapor Deposition

Seok Ken Yun, Sang Mok Han and Myoung Gi So
Dept. of Materials Engineering, Kang Weon National University
(Received May 24, 1991)

요 약

메탄과 수소를 반응기체로 하여 Hot-filament CVD법으로 Si 기판위에 diamond 박막을 증착시켰다. 실험결과 증착층은 비정질 탄소나 흑연 등이 거의 존재하지 않는 diamond 박막이었으며, 반응관 압력 30 torr, filament 온도 2100°C, 기판온도 770°C, 메탄농도 1.76%인 증착조건에서 7시간 동안 증착시켰을때 diamond 박막을 얻을 수 있었다. 이때 최대증착율은 2 $\mu\text{m/hr}$ 이었다. diamond 박막이 얻어진 증착층에 대한 X-ray 회절분석과 texture coefficient를 계산한 결과 모든 실험범위에서 {111} orientation이 우선성장 방위임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Diamond films have been grown by the hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) using CH_4 and H_2 gaseous mixture on the Si substrate. The experimental results indicated that the deposits were pure diamond and contained no amount of non-diamond phases such as amorphous carbon or graphite. The diamond films were deposited well at the conditions: the filament temperature of 2100°C, the substrate temperature of 770°C, the CH_4 concentration of 1.76%, the reactor pressure of 30 torr, and the deposition time of 7 hr. At this growth condition, the maximum deposition rate was 2 $\mu\text{m/hr}$. X-ray diffraction patterns and texture coefficient results showed that preferred orientation of the diamond films was {111} orientation under all experimental conditions.

1. 서 론

Diamond는 높은 경도, 우수한 광학적 특성, 높은 전기저항 등과 같은 우수한 성질을 가지고 있을 뿐만 아니라 상온에서는 구리보다 훨씬 큰 열전도도(20 W/C/cm)를 갖고 있으며 boron을 doping하면 우수한 반도체 성질을 나타내므로¹⁾ 최근에는 기계산업, 광학산업, 전자산업 등과 같은 분야에서 폭넓게 이용되고 있는 재료이다.

이와같이 우수한 특성을 지닌 diamond를 합성하는 방법으로 thermal chemical vapor deposition²⁾, plasma CVD³⁾, electron assisted CVD⁴⁾, sputtering⁵⁾, ion beam⁶⁾ 등과 같은 방법이 있다.

이러한 diamond 합성방법 중 thermal CVD의 열원으로 tungsten filament를 이용하는 hot-filament chemical vapor deposition(HFCVD)법이 가장 많이 이용되고 있는데, 그 이유는 제조장치가 다른것에 비하여 간단하며, 증착 상태에 대한 변수 선택이 용이하고, 증착조건에 따라서 나타나는 변화를 고찰하기 쉬운 장점을 가지고 있으며, 큰 면적의 증착도 가능하기 때문에 보고되고 있다⁷⁾.

Matsumoto와 Setaka⁸⁾ 등은 이러한 HFCVD의 장점을 이용하여 diamond를 증착시키고 기판온도, 메탄의 농도, tungsten filament의 온도 등과 같은 다양한 실험변수에 대한 증착조건과 diamond particle의 표면형상 변화에 대해서 연구하였으며, Kobashi⁹⁾와 Badzian¹⁰⁾ 등은 dia-

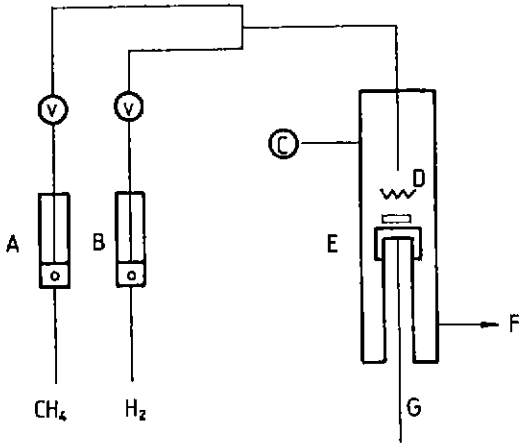


Fig. 1. Schematic diagram of diamond deposition system.

- (A), (B) mass flow meter
- (C) U-manometer
- (D) Tungsten filament
- (E) Titanium holder
- (F) Vacuum pump
- (V) Needle valve
- (G) Thermocouple

mond 증착층의 morphology 변화에 대하여 연구하였다. 그러나 diamond 박막을 얻을 수 있는 증착조건에 따른 성장속도와 형성된 막의 특성에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 HFCVD법을 이용하여 CH₄와 H₂의 혼합가스로부터 diamond를 증착시켰으며, 증착층의 morphology를 관찰함으로써 증착층의 결정성을 조사하고, diamond 박막을 얻을 수 있는 증착조건 및 diamond 박막이 얻어진 증착층에 대해서 texture coefficient를 계산하여 우선성장 방향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 HFCVD장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기체로는 고순도 수소(99.9999%)와 메탄[4.12% CH₄ with H₂] 가스를 사용하였으며, 반응관은 수직으로 세워진 석영관(내경 38 mm, 길이 220 mm)으로 구성되어 있다. 반응관으로 유입된 가스의 분해를 위하여 tungsten filament를 설치하였다. Filament로부터 10 mm 이내의 거리에 Ti 기판 지지대를 설치하여 기판을 지지하였으며, Ti 기판 지지대 내에 R-type 열전대를 설치하여 외부로부터 어떠한 열원도 가해짐이 없이 fila-

ment로부터 방출되는 열원만을 이용하여 가열되는 기판의 온도를 측정하였다. 반응관내의 압력은 U-manometer를 이용하여 측정하였고 filament의 온도는 optical pyrometer를 이용하여 측정하였다.

화학증착 실험은 먼저 6 μm diamond paste로 scratch를 낸 Si 시편을 기판지지대 위에 올려 놓고 반응관내에 장입한 후 고순도 수소로 약 5분간 purging 함으로써 반응관과 pump 사이를 수소분위기로 만들어 주었다. 반응관과 진공펌프 사이의 valve를 조절하여 증착조건에 해당하는 압력으로 맞춘 후 filament 온도를 실험온도로 올려 기판의 온도가 일정하게 되면 반응기체를 정해진 유량으로 반응관내에 흘려보내 주면서 증착을 행하였다 얻어진 증착층이 diamond 인가를 확인하여보고, 증착층내에 불순물이 존재하는지의 여부를 간접적으로 확인하기 위하여 Raman spectroscopy (SPEX 1403, Ar laser)를 이용하였으며 diamond 증착층의 미세구조를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron spectroscopy, AKASHI SS-130)을 이용하였다. 또한, diamond 증착층의 상을 분석하기 위하여 X-ray diffractometer(Jeol, Cu Kα, Ni filter)를 사용하여 20°부터 130°까지 조사하였다. 이때 측정된 각각의 결정면(hkl)의 intensity를 ASTM data와 비교하여 아래와 같이 표현되는 Harris method¹¹⁾를 이용하여 우선성장 방향을 조사하였다.

$$(T.C.)_{hkl} = \frac{(I/I_0)_{hkl}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I/I_0)_{hkl}}$$

- (T.C)_{hkl} : texture coefficient of (hkl) plane
- I : 측정된 X-ray intensity
- I₀ : ASTM standard intensity
- n : reflection의 수

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 증착시간에 따른 diamond 증착층의 변화

Fig. 2는 총유량 150 sccm, 메탄농도 1.76%, 기판온도 770°C, 반응관 압력 30 torr, filament 온도 2100°C인 조건에서 증착시간에 따른 증착층의 particle size와 film의 두께 변화를 보여주고 있다. 이때 얻어진 증착층이 particle이면 SEM의 표면형상으로부터 particle size를 측정하였으며, 얻어진 증착층이 film 형태이면 파단면을 측정하여 증착층의 두께를 구하였다. 그럼에 의하면 생성된 diamond 입자의 크기와 film의 두께는 증착시간에 따라 증가함을 알 수 있었으며, 증착된 diamond 박막에

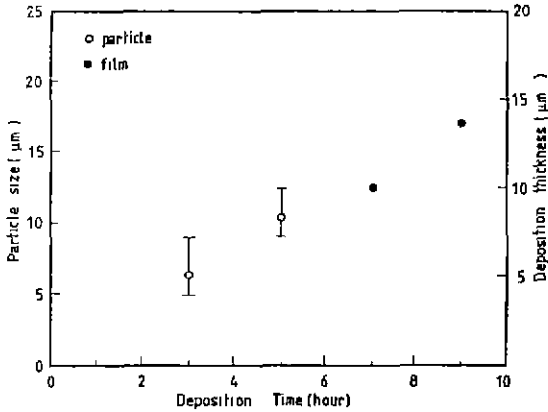


Fig. 2. Variation of deposition thickness as a function of deposition time (CH₄ concentration, 1.76%; substrate temp., 770°C; filament temp., 2100°C; reactor pressure, 30 torr).

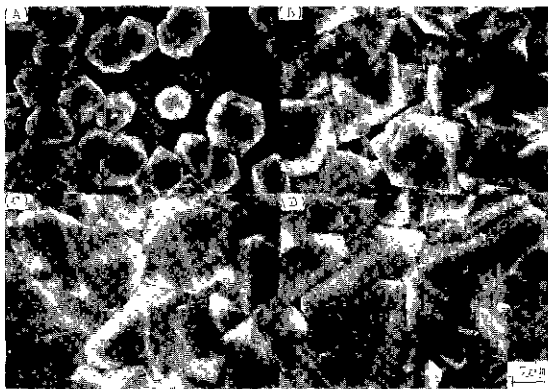


Fig. 3. SEM photographs of the diamond surfaces deposited for the different times (the same deposition condition as Fig. 2).
(A) 3 hr (B) 5 hr (C) 7 hr (D) 9 hr

있어서 최대 증착율은 2 μm/hr였다.

위의 실험조건과 동일한 조건에서 시간에 따른 증착층의 표면형상 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 3시간 동안 증착시킨 증착층(A)를 살펴보면, 각각의 입자들이 서로 다른 시간에 핵이 형성됨으로써 형성된 diamond 입자의 크기가 다양하게 분포되어있는 것을 볼 수 있으며, (B), (C), (D) 사진은 증착시간이 증가함에 따라 입자들이 각각 성장하여 impinging이 일어나면서 박막이 형성되는 과정을 보여주고 있다. 또한 diamond 박막을 얻기 위해서는 최소한 7시간 이상의 증착시간이 필요함을 알 수 있었으며, 이와같이 증착된 증착층이 diamond인지를 알아보기 위하여 Raman spectroscopy 장치를 이용하여

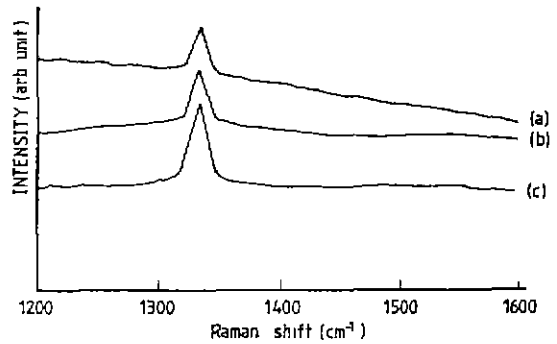


Fig. 4. Raman spectra for the diamond deposited on Si substrate at the different deposition time (the same deposition condition as Fig. 2).
(a) 3 hr (b) 5 hr (c) 7 hr

분석해 보았다.

3.2. Raman spectroscopy를 이용한 증착층 분석

총유량 150 sccm, 반응관 압력 30 torr, filament 온도 2100°C, 기판온도 770°C, 메탄 농도 1.76%에서 증착시간의 변화에 따른 증착층에 대하여 Raman spectroscopy를 이용하여 분석하였으며 이러한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림의 (a), (b), (c) 모든 조건에서 천연 diamond의 전형적인 peak인 1333 cm⁻¹에서 동일한 peak가 나타났으며, 증착시간이 증가함에 따라 peak intensity는 증가하는 경향을 보였다. 따라서 본 실험을 통하여 얻은 증착층이 diamond임을 확인할 수 있었으며, 1500~1600 cm⁻¹ 부근에서 어떠한 peak도 나타나지 않는 것으로 보아 증착층 내에는 비정질 탄소나 흑연 등이 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다.

3.3. 증착층의 표면형상 및 우선성장방위 조사

3.3.1. 메탄농도의 영향

Fig. 5는 총유량 150 sccm, 반응관 압력 30 torr, filament 온도 2100°C, 기판온도 770°C, 반응시간이 7시간인 증착조건에서 메탄의 농도에 따른 증착층의 particle size 변화와 박막의 두께변화를 나타내었다. 이 결과에 의하면 메탄의 농도가 1.76%까지 증가함에 따라 단결정 입자의 크기는 증가하였으며, 메탄의 농도가 1.4%와 1.76%에서는 박막을 얻을 수 있었다. 그러나 메탄의 농도가 2.2%로 증가하면 다이아몬드의 단결정 크기는 증가하였지만 박막은 얻어지지 않았다.

Fig. 6은 메탄 농도에 따른 증착층의 표면변화에 대한 주사전자 현미경 사진을 보여주고 있다. 메탄농도가 1.1%와 2.2%의 증착조건에서는 박막이 형성되지 않았으며,

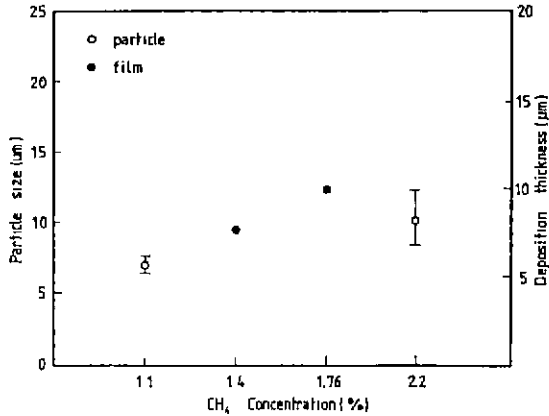


Fig. 5. Variation of deposition thickness as a function of CH₄ concentration (substrate temp., 770°C; filament temp., 2100°C; reactor pressure, 30 torr; deposition time, 7 hr).

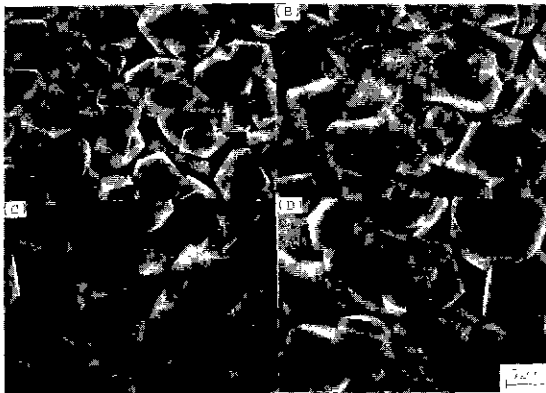


Fig. 6. SEM photographs of the diamond surfaces deposited for the different CH₄ concentration (the same deposition condition as Fig. 5).

메탄농도가 1.4%와 1.76%의 증착조건에서는 diamond 박막이 얻어졌음을 볼 수 있다. 이와같이 메탄의 농도가 1.1%의 낮은 농도에서 박막이 잘 형성되지 않는 이유는 반응 중에 형성되는 methyl CH₃-group의 밀도, 즉 diamond를 형성하는 active species들이 부족하기 때문이라고 생각되며, 메탄의 농도가 1.4% 이상으로 증가하게 되면 핵생성 밀도가 크게 증가하여 박막이 쉽게 형성된다. 그러나 메탄의 농도가 2.2%로 증가하게 되면 박막이 얻어지지 않는데, 그 이유는 sp³ 결합보다 sp² 결합이 더 많이 형성되고, atomic 수소에 의한 플라즈마 에칭은 sp² 결합에 대해 훨씬 더 많이 일어나게 되므로, 결국 핵생성이 더 어려워지기 때문이라고 Spear¹²⁾는 보

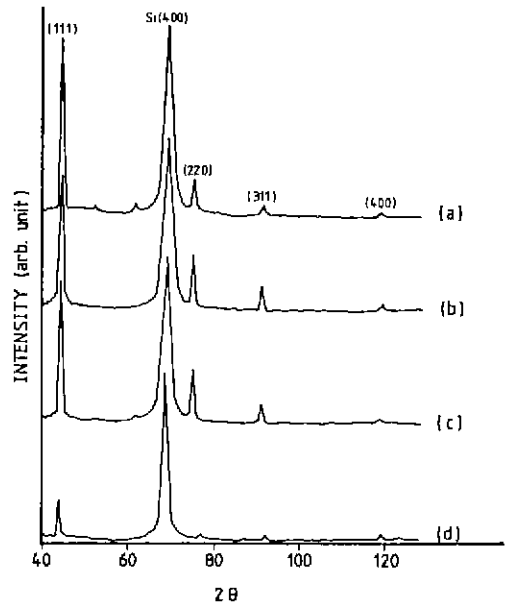


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the specimens deposited for different CH₄ concentrations (the same deposition condition as Fig. 5). (a) 1.1% (b) 1.4% (c) 1.76% (d) 2.2%

고하였다. 따라서 본 실험의 결과는 이들 연구자들의 연구결과와 잘 일치하는 경향을 보이고 있으며 diamond 박막을 얻기 위해서는 탄화수소 radical과 atomic hydrogen의 적절한 비율이 필요함을 알 수 있었다. 본 실험 조건에서는 메탄의 농도가 1.76%인 조건에서 diamond 박막이 가장 잘 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 Fig. 5와 동일한 조건에서 증착된 diamond 증착층의 X-ray diffraction patterns이다. 이 결과에 의하면 모든 조건에서 diamond peak와 기판으로 사용한 Si(400) peak가 나타났다. 그러나 메탄의 농도가 1.4%인 조건과 1.76%인 증착조건에서는 (111), (220), (311) plane들의 peak intensity가 크게 나타난 반면에 메탄의 농도가 2.2%로 증가된 증착조건에서는 (111), (220), (311) plane들의 peak intensity가 상당히 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 기판온도가 높은 증착 조건에서와 메탄의 농도가 높은 증착조건에서 (111) plane의 peak intensity가 상당히 감소한다고 보고한 Kobashi¹³⁾ 등의 연구 결과와 일치하는 경향이다.

Diamond 박막이 형성된 증착층에 대하여 X-ray diffractometer로 측정된 각각의 결정면(hkl)의 peak intensity를 ASTM data와 비교하여 texture coefficient를 계산하였으며, 이러한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이

Table 1. X-ray diffraction intensities and texture coefficients of diamond films deposited at different CH₄ concentrations (filament temperature=2100°C, total pressure=30 torr, total flow rate=150 sccm, substrate temperature=770°C, I₀: standard intensity, I: measured intensity).

ASTM		CONCENTRATION (CH ₄ %)			
		1.4		1.76	
(hkl)	I ₀	I	T.C	I	T.C
111	100	100	2.36	100	1.84
220	25	7.8	0.74	13.8	1.01
311	16	3.7	0.55	5.4	0.62
400	8	1.2	0.35	2.3	0.53



Fig. 9. SEM photographs of the diamond surfaces deposited for the different reactor pressure (the same deposition condition as Fig. 8). (A) 10 torr (B) 20 torr (C) 30 torr (D) 40 torr

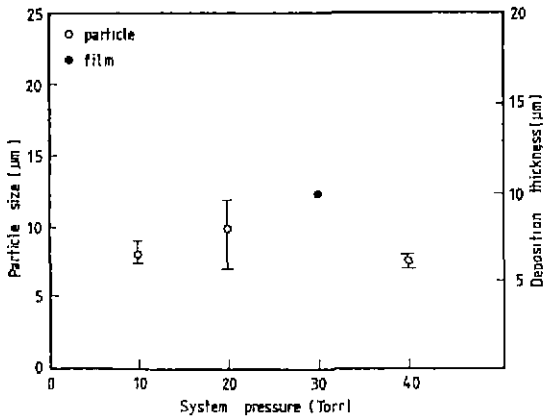


Fig. 8. Variations of deposition thickness as a function of reactor pressure (substrate temp., 770°C; filament temp., 2100°C; CH₄ concentration, 1.76%; deposition time, 7 hr).

결과에 의하면 메탄의 농도에 관계없이 {111} orientation이 우선성장방위로 나타남을 알 수 있었다.

3.3.2. 반응관 압력의 영향

Fig. 8은 filament 온도 2100°C, 기판온도 770°C, 메탄 농도 1.76%, 증착시간 7시간의 조건에서 반응관 압력에 따른 diamond 입자의 크기변화와 film의 두께 변화를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 diamond 입자의 크기에 반응관의 압력이 20 torr가 될 때까지 증가하는 경향을 나타내었으며 반응관의 압력이 30 torr가 되었을 때에는 film이 일어났다. 그러나 반응관의 압력이 40 torr가 되었을 때에는 오히려 입자의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같이 반응관의 압력이 높은 증착조건에서 증착율이 떨어지게되는 이유는, 반응관의

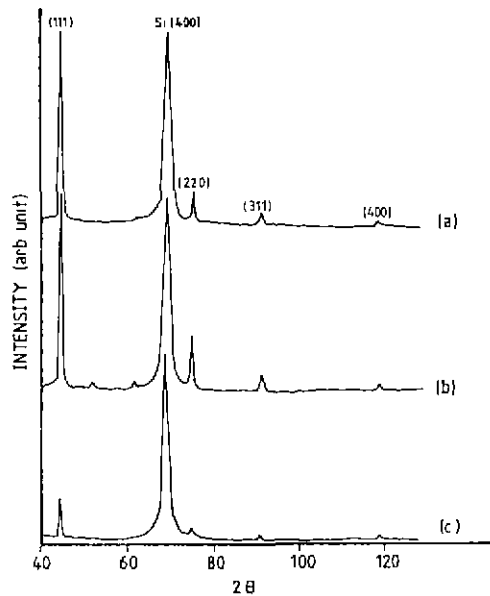


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the specimens deposited for different system pressures (the same deposition condition as Fig. 8). (a) 20 torr (b) 30 torr (c) 40 torr

압력이 높아짐에 따라 분해된 atomic hydrogen과 메틸 라디칼이 증착면에 도달하기 전에 보다 안정한 hydrocarbon으로의 반응이 일어나므로 이러한 반응에 의한 hydrocarbon이 증착표면에 흡착되어 diamond의 성장을 방해하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 9는 압력변화에 따른 증착층의 표면형상의 변화를

보여주는 SEM 사진이다. 낮은 압력에서 증착된 증착층의 표면형상은 well-defined particle이었으며, 40 torr의 높은 압력에서는 결정질이 좋지 못한 표면형상을 나타내었다. 또한, 압력이 30 torr인 조건에서만 diamond 박막을 얻을 수 있었으므로, 본 실험조건에서 diamond 박막을 얻을 수 있는 반응관 압력의 증착조건은 30 torr가 적당함을 알 수 있었다.

Fig. 8과 동일한 조건에서 증착된 diamond 증착층의 X-ray diffraction patterns을 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과에 의하면 반응관 압력이 20 torr인 증착조건과 30 torr인 증착조건에서는 (111) plane의 peak intensity가 크게 나타났으나 반응관 압력이 40 torr인 증착조건에서는 (111) plane의 peak intensity가 상당히 감소함을 알 수 있었다.

또한 반응관의 압력이 30 torr인 증착조건에서 얻어진 diamond 박막에 대하여 texture coefficient를 계산해 본 결과 {111} orientation이 우선성장 방위임을 알 수 있었다.

3.3.3. Filament 온도의 영향

본 실험에서는 filament의 온도를 2000°C에서 2200°C까지 변화시키면서 증착층에 미치는 영향을 조사하였다. Filament 온도가 증가함에 따라서 기판의 온도는 700°C에서 850°C까지 증가하였으며, 본 실험에서는 기판의 온도를 외부로부터 가열하지 않았다.

Fig. 11은 총유량 150 sccm, 매탄의 농도 1.76%, 반응관의 압력이 30 torr, 기판과 filament 사이의 거리 8 mm, 반응시간이 7시간인 조건에서 filament 온도에 따른 증착층의 두께 변화를 보여주고 있다. 이 결과에 의하면

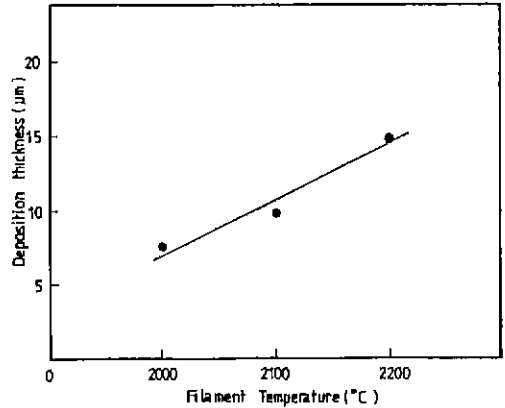


Fig. 11. Variation of deposition thickness as a function of filament temperature (substrate temp., 770 °C; CH₄ concentration, 1.76%; reactor pressure, 30 torr; deposition time, 7 hr).

filament 온도가 증가함에 따라 증착층의 두께는 증가하였으며 모든 조건에서 diamond film이 형성되었다. 이와같이 필라멘트 온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 현상은 Matsumoto¹³⁾ 등이 보고한 결과와 일치하는 경향으로써, 필라멘트의 열원에 의해 분해된 atomic hydrogen이 메탈라디칼을 안정화하여 diamond가 증착되도록 하여주며, diamond가 기판표면에 증착될때 함께 증착되는 흑연을 효과적으로 제거해줌으로써 성장속도를 촉진시킨다고 사료된다.

Fig. 12는 Fig. 11과 동일한 조건에서 증착된 증착층의 SEM 사진이다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 filament

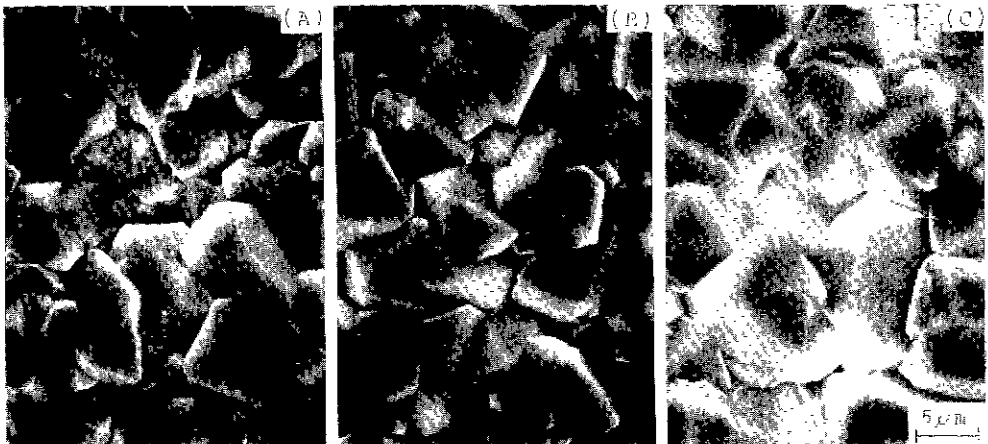


Fig. 12. SEM photographs of the diamond surfaces deposited for the different filament temperature (the same deposition condition as Fig. 11).

(A) 2000°C (B) 2100°C (C) 2200°C

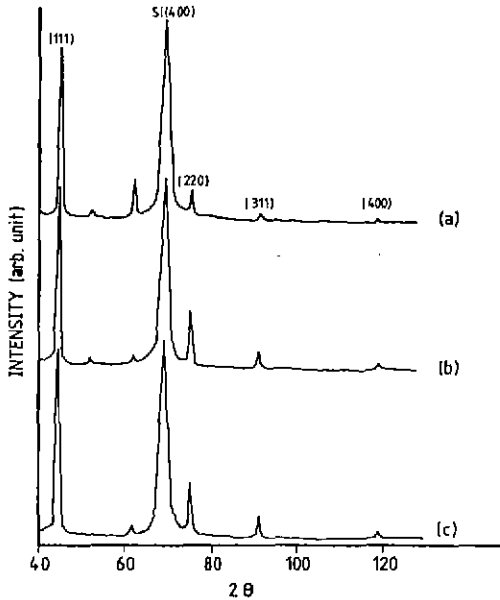


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of the specimens deposited for different filament temperatures (the same deposition condition as Fig. 11). (a) 2000°C (b) 2100°C (c) 2200°C

온도가 낮은 경우에는 diamond 박막의 crystallinity가 좋지 못하였으며, filament 온도가 2200°C인 조건에서 증착된 증착층에서는 상당히 많은 twin이 형성되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 기판온도가 상승함에 따라 훨씬 더 많은 twin이 발생하게 된다고 보고한 Matsumoto¹³⁾ 등의 연구 결과와 일치하는 경향을 나타내었으며, 본 실험의 결과에 의하면 증착온도가 2100°C일 때 가장 좋은 diamond 박막을 얻을 수 있었다.

Fig. 13은 system pressure 30 torr, 메탄 농도 1.76%, filament와 기판과의 거리 8 mm인 조건에서 7시간동안 증착된 증착층의 X-ray diffraction peak이다. 이 결과에 의하면 filament 온도가 증가함에 따라 diamond의 peak intensity는 증가함과 동시에 peak가 sharp해짐을 알 수 있다. 또한 filament 온도가 2000°C인 증착조건에서 얻어진 X-ray 회절 peak에 있어서는 diamond의 (111) plane과 Si 기판의 (400) plane 사이에 텡스텐 카바이드로 생각되는 peak가 나타남을 볼 수 있었으며, 이러한 peak는 filament 온도가 2100°C 이상인 증착조건에서는 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 filament 온도가 증가함에 따라 diamond 증착층의 결정성이 좋아질 뿐만 아니라 증착층에 존재하는 불순물의 양이 감소하기 때문으로 생각된다.

Table 2. X-ray diffraction intensities and texture coefficients of diamond films deposited at different filament temperatures (CH₄ concentration=1.76%, total pressure=30 torr, total flow rate=150 sccm, substrate temperature=770°C, I₀: standard intensity, I: measured intensity).

ASTM	TEMPERATURE (°C)						
	2000	2100		2200			
(hkl)	I ₀	I	T.C	I	T.C	I	T.C
111	100	100	1.49	100	1.84	100	2.05
220	25	20.5	1.23	13.8	1.01	10.1	0.84
311	16	8.1	0.76	5.4	0.62	4.8	0.61
400	8	2.8	0.52	2.3	0.53	2.0	0.51

본 실험조건에서 얻어진 회절 peak의 상대적인 intensity로부터 texture coefficient를 구해본 결과, 우선성장 방향은 filament 온도에 관계없이 항상 {111} orientation임을 알 수 있었으며, 이를 Table 2에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메탄과 수소의 혼합가스를 사용하여 hot-filament 방법으로 diamond 박막과 입자를 얻었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Raman spectroscopy 분석 결과 얻어진 증착층은 1333 cm⁻¹의 전형적인 diamond peak를 나타내었으며, 1500~1600 cm⁻¹ 부근에서 어떠한 peak도 나타나지 않은 점으로 보아 증착층 표면에 비정질 탄소나 흑연 등이 거의 존재하지 않는 diamond임을 확인할 수 있었다.

2) 반응관 압력이 30 torr, filament 온도 2100°C, 기판온도 770°C, 메탄농도 1.76%인 조건에서 7시간 동안 증착시켰을 때 diamond 박막을 얻을 수 있었으며, 이때 최대증착율은 2 μm/hr이었다. 또한 filament 온도가 증가함에 따라 증착율은 증가하였다.

3) Diamond 박막이 얻어진 증착층에 대한 X-ray 회절 분석과 texture coefficient를 계산한 결과, 본 실험에서 행한 모든 실험범위에서 {111} orientation이 우선성장 방향임을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1990년도 문교부 신소재 분야의 연구 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. N. Fujimori, H. Nakahata and T. Imai, "Properties of Boron-Doped Epitaxial Diamond Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(5), 824-827 (1990).
2. J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko, "Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **39**(6), 2915-2922 (1968).
3. F. Akatsuka, Y. Hirose and K. Komaki, "Rapid Growth of Diamond Films by Arc Discharge Plasma CVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(9), L1600-L1602 (1988).
4. A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **46**(2), 146-147 (1985).
5. N. Savvides and B. Window, "Diamondlike Amorphous Carbon Films Prepared by Magnetron Sputtering of Graphite," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**(6), 2386-2390 (1985).
6. E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Joy, and F.J. Sansalone, "Ion-Beam-Deposited Polycrystalline Diamond-like Films," *Appl. Phys. Lett.*, **29**(2), 118-120 (1976).
7. Y. Hirose, "Diamond Films by Hot-filament CVD Method," *정밀공학회지*, **53**(10), (1987).
8. S. Matsumoto, Y. Sato, H. Tsutsumi and N. Setaka, "Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas," *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106-3112 (1982).
9. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horuchi, "Synthesis of Diamonds by Use of Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films," *Phys. Rev. B*, **38**(6), 4067-4084 (1988).
10. A.R. Badzian, "Defect Structure of Synthetic Diamond and Related Phase," in *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 31, Ed. C.S. Barret, J.V. Gilfrich, R. Jehkins, J.C. Russ, J.W. Richardson, and P.K. Predecki. Plenum, New York (1988).
11. C. Barret and T.B. Massalski, "Structure of Metals," (Pergamon, Oxford, 1980), p. 204.
12. Karl E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the Future," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 171-191 (1989).
13. S. Matsumoto and Y. Matsui, "Electron Microscopic Observation of Diamond Particles Grown from the Vapor Phase." *J. Mater. Sci.*, **18**, 1785-1793 (1983).