

기판 온도가 다이아몬드 박막의 Morphology에 미치는 영향

박영수 · 김성훈 · 김동호* · 이조원

삼성종합기술원 신소재 연구실
*한국표준과학연구원 분광연구실

Effect of Substrate Temperature on the Morphology of Diamond Films by MPCVD

Y.S. Park, S.H. Kim, D.H. Kim*, J.-W. Lee

New Materials Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon, Korea 440-600
Korea Research Institute of Standards and Science, Spectroscopy Laboratory, Taejon, Korea 305-606*

초 록 Microwave플라즈마 화학 증착법으로 다이아몬드 박막을 증착하여 morphology 변화를 관찰하였다. 기판 온도가 550°C에서 750°C로 증가함에 따라 다이아몬드 박막의 표면 morphology는 {111}에서 {100}, cauliflower형태로 변화하는 것과 함께, 증착층내의 nondiamond성분이 증가하는 것을 발견하였다. 증착층 내에 존재하는 nondiamond성분은 다이아몬드 입자의 입계에 분포하고 있음을 마이크로 Raman 분석으로부터 추측할 수 있었다. 증착층의 texture orientation을 X-선 회절 분석기로 확인한 결과, 550°C에서는 증착층의 texture orientation이 관찰되지 않았지만 온도가 증가함에 따라 <100>에서 <110>으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

Abstract The morphology variation of diamond thin films, grown by microwave plasma chemical vapor deposition, was investigated. With increasing substrate temperature from 550°C to 750°C, the film morphology was changed from {111} to {100}, and then to cauliflower. The nondiamond components in the film increased with increasing temperature. Micro Raman spectrum suggested that the nondiamond components might exist along the boundaries of diamond particles. The texture of diamond films, analyzed by X-ray diffraction, was varied from random orientation to <100>, and finally to <110> with increasing substrate temperature.

1. 서 론

다이아몬드 박막을 이용한 고온 빛 고속 작동 소자를 제조하기 위해서는 epitaxial성장 기술 개발이 필수적이다. 하지만 지금까지의 epitaxial성장은 천연 다이아몬드 기판이나 혹은 c-BN기판위에서 제한된 범위로 진행되어 왔으며^{1,2)} Si기판위에서는 근본적으로 epitaxial 성장이 어렵다고 알려져 있다. 따라서 최근의 연구 방향은 기판에 대해 일정한 방위를 갖는, 특히 {100}면을 갖는 texture성장에 관한 연구가 보다 더 많이 이루어지고 있다^{3,4)}.

다이아몬드 박막의 texture성장을 위해서는 증착층 표면 morphology를 조절하는 것이 핵심적인 기술로서 다이아몬드의 morphology는 주로 메탄 농도, 기판 온도 등에 의해 변화한

다고 알려져 있다. Kobashi들⁵⁾의 결과에 의하면 메탄 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 막 표면은 {111}면에서 {100}면으로 변화하는데 이러한 경향은 마이크로파 플라즈마 화학 기상합성법(MPCVD)을 포함한 모든 화학증착법에서도 일치하고 있다. 반면에 기판 온도에 의한 morphology변화는 사용하는 증착 방법에 따라 서로 상이한 경향을 나타내고 있다^{6,7)}. 또한 K.V. Ravi들⁸⁾은 다이아몬드 박막의 morphology가 공정 조건 뿐만 아니라 초기 핵생성 밀도에 의해서도 변화한다고 보고하였다. 따라서 다이아몬드 박막의 morphology를 조절하기 위해서는 메탄 농도나 기판 온도와 같은 공정 변수 뿐만 아니라 초기 핵생성 밀도를 조절하는 기술이 필요함을 알 수 있다. 본 연구에서는 증착 온도 변화에 따른 다이

아몬드 박막의 morphology 변화를 조사하여 {100}면으로 성장시키는 증착 조건을 제시하였다. 또한 기판 온도 변화만에 의한 다이아몬드 증착층의 morphology 변화를 관찰하기 위해 초기 핵생성 밀도를 일정하게 한 후 다이아몬드 박막을 성장시켰으며, X-선 회절 및 Raman 분석에 의해 증착층의 morphology와 우선 성장 방위와의 관계 및 증착면에 따른 격자 결함의 변화에 관해 상세히 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에는 내경 6"의 stainless steel 반응관으로 이루어진 MPCVD 장치(ASTeX, HPMM, 1.5kW)를 사용하였다. 발생된 microwave는 quartz window를 통하여 반응기내로 유입시켜 기판위에 플라즈마가 발생하도록 하였다. 기판 온도는 graphite 지지대를 유도 가열하여 조절하였으며 지지대 밑면에 위치한 thermocouple을 이용하여 기판 온도를 측정하였다. 반응 기체로는 H₂(99.9999%)와 CH₄(99.99%)를 정제 과정없이 사용하였으며 각 기체의 유량은 반응기 전단에 설치된 유량 조절기로 조절하였

다. 유량 조절기를 통과한 반응 기체는 반응기 내에 주입하기 전에 혼합시켜 기판위에 균일하게 분사시켰다. 반응기내의 전체 압력은 배출구에 설치된 자동 압력조절 장치(MKS, 253A)로 일정하게 유지시켰다.

기판은 1.5×1.5cm의 n형 Si(100) wafer를 사용하였으며 핵생성 밀도를 향상시키기 위해서 30 μ m 크기의 다이아몬드 분말을 아세톤 용액에 넣어 ultrasonic cleaner로 전처리를 하였다. 전처리된 기판은 BOE(Buffered Oxide Etchant) 용액에 10초간 담그고 증류수로 세척한 후 질소 가스로 건조시킨 후 반응기 내에 장착하였다.

본 실험에서는 핵생성 밀도 차이에 의해 다이아몬드 박막의 morphology가 변화하는 것을 배제하기 위해 성장 단계와는 다른 별도의 핵생성 단계에서 일정한 핵생성 밀도를 얻은 후 본 증착에 들어갔다. 핵생성과 성장은 동일 반응관 내에서 연속적으로 수행하였으며 핵생성 단계와 성장단계에서의 세부적인 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

박막의 표면과 단면은 주사 전자 현미경

Table 1. Two-step Process for Nucleation and Growth of Diamond Films.

실험 변수	핵생성 단계	성장 단계
Microwave Power(W)	1300 W	1000 W
Pressure(Torr)	60 Torr	25 Torr
Gas Flow Rate(sccm)	500 sccm	500 sccm
H ₂	495 sccm	475 sccm
CH ₄	5 sccm	25 sccm
Heater Temperature(°C)	850 °C	550~750 °C
Time	10 min	8 h

(SEM)(Hitachi S-2400)을 이용하여 조사하였으며 박막의 단면 관찰을 통해 증착 속도를 결정하였다. 박막의 결정 구조는 X-선 회절 분석기(Philips PW 1700/1710)로 결정하였으며 다이아몬드 박막의 순수도는 Raman 분광기(SPEX 1404)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

다이아몬드 박막을 증착하는 경우 핵생성 밀도를 향상시키기 위해 기판 표면에 scratch를 만들어 주는 전처리를 하고 있다. 다이아몬드 paste를 이용한 전처리법은 간단히 핵생

성 밀도를 향상시킬 수 있다는 장점이 있어 가장 일반적으로 사용하고 있지만 재현성이 없기 때문에 체계적인 연구가 힘들다는 단점이 있다. 따라서 본 실험에서는 재현성 있는 결과를 얻기 위해 다이아몬드 분말을 아세톤에 장입한 후 ultrasonic에 의한 전처리를 행하였으며 핵생성 밀도는 전처리 시간을 변화시켜 조절하였다. 핵생성 밀도는 일정 시간 증착을 행한 후 SEM으로 관찰하여 단위 면적당 생성된 다이아몬드 입자의 수로서 구하였으며 실험조건은 Table 1에 핵생성 단계로 표시하였다. 실험 시간은 모두 10분으로 일정

하게 하였으며 10분간의 증착 결과 모든 전처리 조건에서 인접한 핵들간의 충돌이 발생하지 않았다.

Fig. 1은 전처리 시간에 따른 핵생성 밀도의 변화를 나타낸 것으로서 전처리 시간이 증가하여 7시간 정도까지는 핵생성 밀도가 직선적으로 증가하나, 그 후에는 1×10^{10} 개/cm²의 핵생성 밀도를 가지면서 포화되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 핵생성 밀도가 포화되는

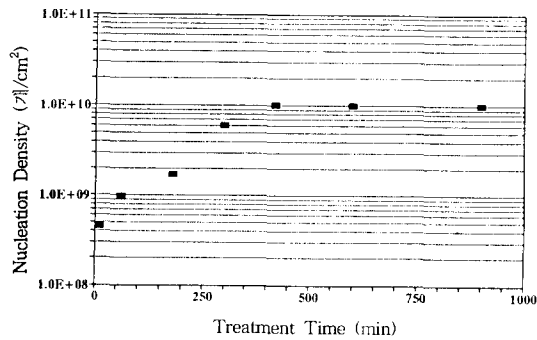


Fig. 1. Nucleation density as a function of the ultrasonic treatment time.

전처리 조건에서(7시간 전처리) 1차 핵생성을 시킨 후 Table 1에 나타난 별도의 성장 단계의 조건으로 증착시켰다. Fig. 2는 이러한 2단계 증착법으로 얻어진 다이아몬드 박막의 표면을 SEM으로 관찰한 사진들이다. 가장 높은 증착 온도인 750°C에서 얻어진 박막의 표면은 cauliflower형태로서 뚜렷한 결정 형상을 나타내고 있지 않다(Fig. 2(a)). 하지만 증착 온도를 650°C로 낮추에 따라 박막 표면은 기판 표면에 평행한 {100}면과 cauliflower형태가 공존하며(Fig. 2(b)) 가장 낮은 온도인 550°C에서는 {111}면이 우세한 형태로 성장한 것을 볼 수 있다(Fig. 2(d)). 또한 Fig. 2(b)와 2(c)에서의 {100}면은 모두 기판에 평행하며 배향한 형태를 가지고 있다. 하지만 Fig. 2(c)의 {100}면 주위의 4면은 완전한 결정 형태의 {111} index를 갖는데 반해 Fig. 2(b)는 {111}면에 해당하는 부위가 cauliflower 형태의 작은 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있는데 이것은 {111}면 위에서의 2차 핵생성에 기인한다고 생각할 수 있다⁹⁾. 덧붙여서 고려할 사항은 증착온도가 550°C에서 750°C

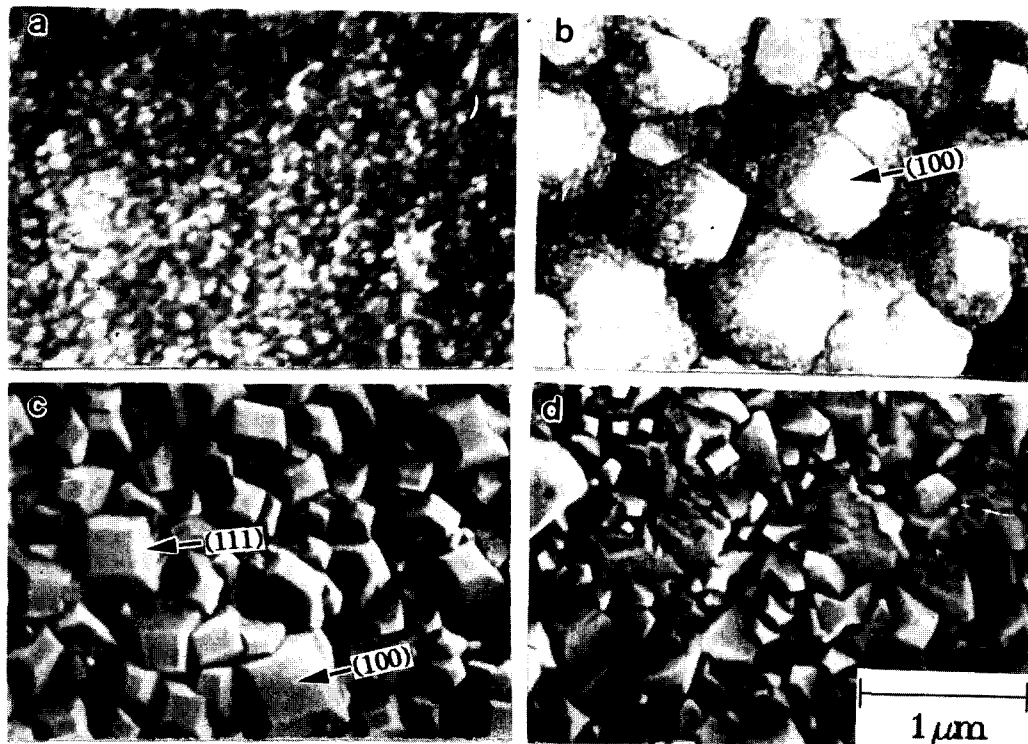


Fig. 2. The SEM micrographs of diamond films grown on Si substrate at the substrate temperatures of (a) 750°C, (b) 650°C, (c) 600°C and (d) 550°C

로 증가함에 따라 증착 속도가 $0.17\mu\text{m/hr}$ 에서 $0.6\mu\text{m/hr}$ 로 증가한다는 사실이다.

증착 온도에 따른 morphology와 결정 구조의 관계를 알아보기 위하여 각 증착 조건에서 XRD분석을 하였다. Fig. 3은 각 조건에 따른 XRD결과로서 증착 온도가 500°C 에서 750°C 로 증가함에 따라 I(111)이 감소하고 I(110)가 증가하며 (100)면에 대한 XRD peak는 단지 600°C 의 증착층에서만 관찰됨을 알 수 있다. 다이아몬드가 특정 방위를 갖지 않고 random하게 증착되게 되면 (111)면의 XRD 회절 강도는 (110)에 비해 약 5배 정도 크게 나타나게 된다. 따라서 증착 온도가 750°C 일

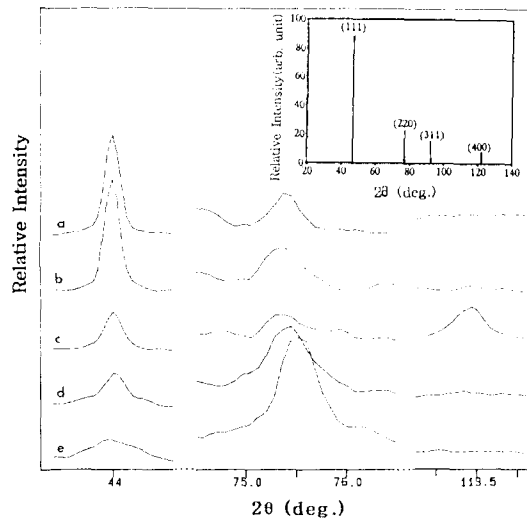


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of diamond films grown at different substrate temperatures. (a) 500°C , (b) 550°C , (c) 600°C , (d) 650°C and (e) 750°C . The inset shows the X-ray powder diffraction peaks from randomly oriented diamond film.

때 I(110)이 I(111)에 비해 4배 정도 큰 값을 갖고 있으므로 이때 얻어진 cauliflower형태의 다이아몬드 박막은 주로 기판에 평행한 {110}면을 갖는 작은 알갱이들로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 또한 (100)면 XRD peak는 600°C 의 증착 온도에서만 관찰되었으므로 단순히 이것과 random한 방위를 갖는 다이아몬드의 XRD peak들의 상대적인 강도만을 비교하면 600°C 에서의 다이아몬드 박막은 $\langle 100 \rangle$ 의 texture 방위를 가지면서 성장된 것을 알 수 있다. 하지만 XRD분석에서는

(100)면에 의한 peak 뿐만 아니라 (111), (220)면에 의한 peak가 여전히 관찰되고 있는데, 여기에 대한 원인으로서는 다음의 두 가지 요인을 생각해 볼 수 있다. 첫째로 Fig. 2(c)에서 관찰되었듯이 (100)면이 기판과 완전히 평행하지 않았기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 실제로 이러한 texture가 형성되는 조건에서 (100)성장면은 기판과 완전한 평행을 이루고 있지 않으며 작은 각의 tilt를 이루고 있다고 볼 수 있다¹⁰⁾. 하지만 X-ray 회절 조건으로부터 이와 같은 작은 각의 tilt에서는 (111)과 (110)면에 의한 회절 peak가 나올 가능성이 희박하기 때문에 적절한 요인이라고는 볼 수 없다. 따라서 Fig. 2(c)에서의 다이아몬드 증착층은 완전한 texture를 이루고 있지 않기 때문에 다른 방향을 가지는 입자들이 상당히 잔존하고 있고 이것이 X-ray 분석에서 회절에 영향을 미쳤다고 생각할 수 있다. 또한 550°C 에서 얻어진 다이아몬드 증착층은 {111}면이 우세한 형태로 관찰되고 있으며 4개의 (111)면으로 이루어진 모서리 부위가 기판에 수직하게 배열되어 있는 입자들이 상당히 많이 존재하는 것을 볼 수 있었다. Y.J. Baik 등¹⁰⁾에 의하면 octahedron 형태의 다이아몬드 입자가 성장하는 경우 이러한 형태의 증착층이 얻어진다고 하고 있으며 장시간 성장시켜서 다이아몬드 박막의 texture가 발달하게 되면 증착층은 완전한 $\langle 100 \rangle$ 의 texture방위를 갖는다고 보고하였다. 하지만 X-ray 회절 분석 결과 550°C 에서의 증착층은 random한 경우의 XRD결과와 유사한 경향을 보이고 있었으며 이것으로부터 550°C 에서 8시간의 증착 시간은 다이아몬드 박막을 texture성장시키기에 불충분하였고 이러한 요인에 의해 증착층이 random한 방위를 갖게 되었다고 생각된다.

Fig. 4는 기판 온도 변화에 따른 Raman spectrum이다. 그림에서 볼 수 있듯이 기판 온도가 750°C 에서 점차로 감소함에 따라 다이아몬드의 전형적인 peak(1333cm^{-1})의 강도(I_D)와 non-diamond의 전형적인 peak(1500cm^{-1} 단방)의 강도(I_N)의 비(I_D/I_N)가 증가함을 알 수 있다. 이것은 기판 온도 감소에 따라 박막 내에 있는 다이아몬드 성분의 상대적인 비율이 증가하고 있음을 나타낸다. 또한 750°C 와 650°C

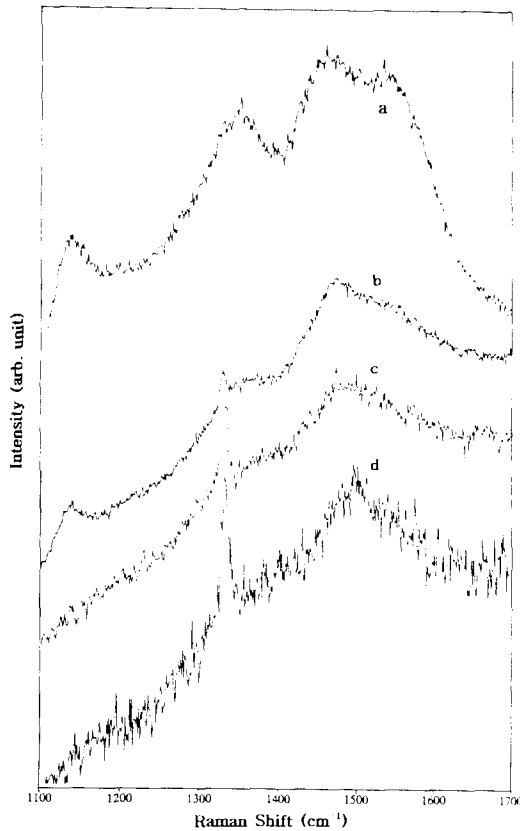


Fig. 4. Macro Raman spectra of diamond films grown at (a) 750°C, (b) 650°C, (c) 600°C and (d) 550°C

에서 얻어진 박막은 1140cm⁻¹에서 broad한 peak이 나타나는 데 이것은 unsaturated polymer ring 또는 다이아몬드의 precursor 때문에 생기는 것으로 볼 수 있다¹¹⁻¹³⁾. MPCVD 장치를 이용하여 다이아몬드를 증착하는 경우 기판 온도를 낮추면 다이아몬드 박막의 quality가 좋아진다는 보고가 있는데¹⁴⁻¹⁶⁾ 본 실험에서도 동일한 경향을 보여주고 있다. 이것은 graphite와 다이아몬드에 대한 수소 원자의 etching속도가 온도에 따라 변화하기 때문으로 생각되어진다. Hsu 등¹⁰⁾의 연구 결과에 의하면 온도 증가시 다이아몬드의 etching 속도는 계속적으로 증가하게 되지만 graphite 나 비정질 카본의 경우에는 온도 증가시 점차로 etching속도가 증가하다가 어느 온도 범위(350-500°C)에서 최고의 etching 속도를 갖고 그후에 계속적으로 감소하게 된다고 알려

져 있다. 따라서 증착 온도를 750°C에서 550°C로 감소시킴에 따라 다이아몬드의 etching 속도는 점차로 감소되는 반면 graphite의 etching 속도는 증가하였다고 생각할 수 있으며 이러한 원인에 의해 다이아몬드 박막의 순수도가 향상되었다고 볼 수 있다.

Raman스펙트럼에서 다이아몬드 박막의 순수도는 다이아몬드와 nondiamond peak들의 상대적인 강도를 비교한 I_d/I_n 으로부터 알 수 있으며 다이아몬드 peak의 FWHM(full width at half maximum)에 의해서는 다이아몬드의 격자 뒤틀림 정도를 알 수 있다. 일반적으로 다이아몬드와 함께 증착되는 nondiamond성분은 다이아몬드 격자 내부로 침투하여 격자 결합을 유발시키기 때문에 증착층내에 nondiamond성분이 증가하게 되면 I_d/I_n 은 감소하게 되며 FWHM도 증가하게 된다. 기판 온도 변화에 따른 다이아몬드 박막의 순수도와 격자 결합과의 관계를 알아보기 위하여 Raman 스펙트럼으로부터 FWHM을 얻었으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보여주는 바와 같이 750°C에서 증착된 다이아몬드 박막의 FWHM은 78정도의 아주 큰 값을 가지고 있으며, 이것으로부터 증착층내의 다이아

Table 2. Raman Characterization of Diamond Films Grown at Different Temperatures.

기판온도 (°C)	FWHM (cm ⁻¹)	Morphology
550	12.0	(111)
600	10.1	(100)
650	12.3	(100)+Cauliflower
750	77.8	Cauliflower

몬드 격자는 nondiamond성분에 의해 심하게 뒤틀려 있음을 알 수 있다. 앞에서 기술한 바와 같이 550°C~750°C의 증착 온도 범위에서는 증착 온도가 낮을수록 증착층 내부의 nondiamond성분이 적게됨을 알 수 있다. 따라서 실험 온도 범위내에서의 FWHM도 증착 온도가 낮을수록 작은 값을 가질 것으로 예상할 수 있다. 하지만 Table 2에서 나타난 FWHM 결과는 온도가 감소함에 따라 FWHM이 감소하다가 600°C에서 최소값을 가진 후 다시 증가하는 것을 보여주고 있다. 따라서 다이아몬드의 FWHM은 증착층 내에 존

제하는 nondiamond 성분 뿐만 아니라 또 다른 원인에 의해 변화함을 알 수 있다. 다이아몬드 박막은 증착면에 따라 결함의 정도가 다르다고 알려져 있다^{17,18}. 일반적으로 (111)면은 stacking fault나 쌍정(twin)과 같은 결함이 많이 존재하게 되어 고배율의 SEM으로 관찰하면 표면에는 많은 step들이 존재하는 거칠은 면으로 나타나게 된다. 반면에 (100)면에는 이러한 결함들이 없으며 표면도 (111)면과는 달리 매끈한 형상을 보인다고 알려져 있다^{17,18}. 또한 최근에 S.A. Stuart 등¹⁹에 의해 발표된 결과에서도 (100)면과 (111)면에서의 stacking fault와 같은 결함 밀도 차이에 의해

Raman 분석 결과가 서로 상이하게 나온다고 보고하고 있다. 본 실험의 경우 증착 온도 600°C에서는 {100}면이, 550°C에서는 {111}면이 우세한 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었다. 따라서 이러한 면지수 차이에 따른 결함 밀도의 차이로 인하여 600°C의 증착층에서 가장 작은 FWHM을 보였다고 생각된다.

Fig. 5는 Fig. 2(c)의 조건(600°C)에서 증착 시간을 23시간으로 증가하였을 때의 박막 표면 형상을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 증착층 표면은 완전한 {100}면 판으로 이루어져 있고 Fig. 2(c)와 비교할 때 {100}면들이 크게 성장되어 있는 것을 알 수 있다.

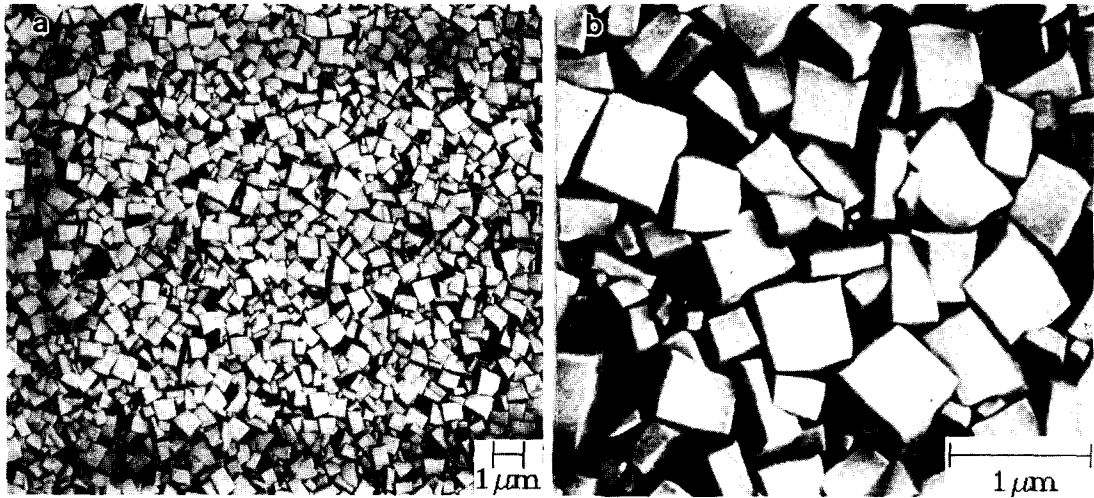


Fig. 5. The SEM micrographs of the (100) textured diamond film grown for 23h at 600°C. (b) shows higher magnification micrograph of (a).

이와 같이 증착 시간이 증가함에 따라 어느 특정 면이 우세하게 성장하는 것은 가장 빠른 성장 방향이 최종적으로 기판에 수직인 texture방위로서 남게된다는 van der Drift 이론²⁰으로 설명될 수 있다. Y.J. Baik 등¹⁹에 의하면 다이아몬드 입자 하나가 truncated octahedron 형태일 경우에 Fig. 2(c)와 같은 표면 morphology가 얻어지며 <100>에서 약간 벗어난 방향이 가장 빠른 성장 방향이라고 보고하고 있다. 따라서 증착 온도가 600°C 경우의 증착층은 증착 시간이 증가함에 따라 <100>방위에서 약간 벗어난 면인 {100}면이 점차로 우세하게 성장하게 되고 결과적으로 Fig. 5와 같은 표면 morphology로 발달하게 되었다고 생각할 수 있다. 600°C에서 23시간 증착

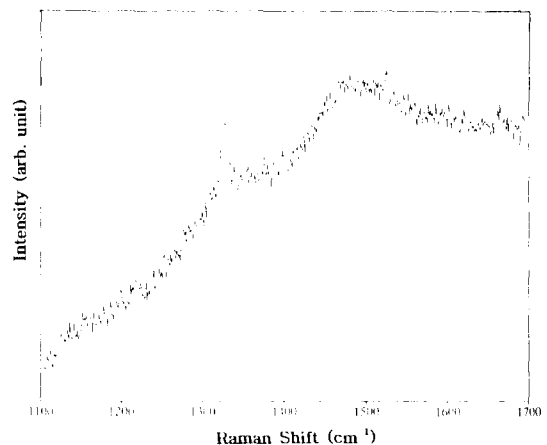


Fig. 6. Macro Raman spectrum of the (100) textured diamond film.

한 박막의 마이크로 Raman분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이것과 동일 온도에서 8시간 증착한 다이아몬드 박막의 Raman분석 결과(Fig. 4(c))를 비교할 때 1333cm⁻¹에서의 다이아몬드 peak와 1500cm⁻¹ 근방의 nondiamond peak의 강도가 거의 유사함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 다이아몬드 박막의 순수도는 8시간 이상의 증착 조건에서 증착 시간에 따라 거의 변화하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5에서의 증착층은 완전한 다이아몬드 결정 형태를 갖는 것으로서 증착층의 순수도는 대단히 높을 것으로 예상할 수 있다. 하지만 내부에는 여전히 상당량의 nondiamond 성분이 포함되어 있음을 마이크로 Raman분석 결과로부터 알 수 있다(Fig. 6). 따라서 nondiamond 성분이 어느 부위에 주로 존재하는가를 알아보기 위하여 Fig. 6에서 측정된 동일한 시편을 마이크로 Raman으로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7의 결과는 다이아몬드 입자의 {100}면에 대해서 측정된 것으로서 마이크로 Raman분석 결과와 비교할 때 다이아몬드 peak의 강도가 현저히 향상되었고 nondiamond에 의한 peak이 상대적으로 줄어든 것을 알 수 있다. 마이크로 Raman분석에 사용된 레이저 빔의 직경은 약 1 μ m 정도로서 다이아몬드 입자의 크기가 0.5 μ m인 것을 고려하면 다이아몬드 입자만을 scanning하기가 곤란하였다. 따라서 Fig. 7의 마이크로 Raman분석 결과에서 보여 주는 nondiamond peak는 다이아몬드 입자만을 scanning할 수 없었기 때문에 나타나는 것

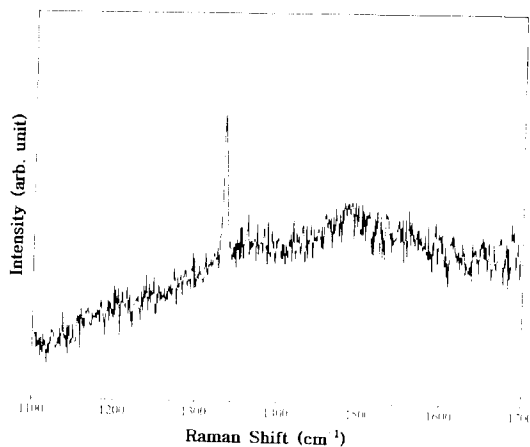


Fig. 7. Micro Raman spectrum of the (100) textured diamond film.

으로서 nondiamond 성분은 다이아몬드 입자에 기인하기 보다는 입계에 의한 영향 때문으로 추론된다.

4. 결 론

MPCVD법을 이용하여 다이아몬드 박막을 증착한 결과 증착 온도 변화에 따라 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 증착 온도를 750°C에서 550°C로 감소시킴에 따라 다이아몬드 박막의 morphology는 cauliflower에서 {100}+cauliflower, {100} 그리고 {111} 형태로 변화하는 것을 알 수 있었으며 600°C에서 <100>방향으로 배향되어 있는 다이아몬드 박막을 얻을 수 있다.
- 2) 박막의 quality는 증착 온도가 감소함에 따라 향상되는 결과를 얻었으며 이것은 증착 온도가 감소함에 따라 수소 원자에 의한 graphite의 etching속도가 증가하였기 때문으로 생각된다.
- 3) 다이아몬드 박막의 FWHM측정 결과 600°C에서 얻은 증착층에서 최소값을 갖고 있음을 알 수 있었으며 이것은 증착층의 {100}면이 우세하였기 때문이다.
- 4) 마이크로 Raman분석 결과 graphite나 비정질 carbon과 같은 non-diamond 성분은 주로 다이아몬드 입자들 사이의 입계에 분포하고 있음을 추측할 수 있다.

참 고 문 헌

1. H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi, and N. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., 29, 34 (1990)
2. S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka, and K. Suzuki, Appl. Phys. Lett., 57, 563 (1990)
3. B.R. Stoner, S.R. Sahaida, and J.P. Bade, J. Mater. Res., 8, 1334 (1993)
4. S.D. Wolter, B.R. Stoner, and J.T. Glass, Appl. Phys. Lett., 62, 1215 (1993)
5. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi, Physical Rev. B38, 4067 (1988)
6. T. Srivinyunon, R. Philips, C. Cutshaw, A. J. Joseph and Y. Tzeng, Proceedings of The Second International Conference on

- New Diamond Science, and Technology, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 581 (1991)
7. G.-H.M. Ma, Y. Hirose, S. Amanuma, M. McClure, J.T. Prater, and J.T. Glass, Proceedings of The Second International Conference on New Diamond Science and Technology, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 587 (1991)
 8. K.V. Ravi and C.A. Koch, Appl. Phys. Lett., 57, 348 (1990)
 9. Y.J. Baik and K.Y. Eun, "Growth shape changes of diamond particles and film synthesized from $CH_4-H_2-O_2$ by tungsten-filament CVD", presented at Diamond film '90 1st European Conference on diamond & Diamond-like Carbon Coatings, Sep. 17-19, 1990, Crans-Montana, Switzerland.
 10. Y.J. Baik and K.Y. Eun, Thin Solid Films, 214, 123 (1992)
 11. S.A. Solin and A.K. Ramadas, Phys. Rev. B1, 1687 (1970)
 12. R.O. Dillon, J.A. Woollam and V. Katkanant, Phys. Rev. B29, 3482 (1984)
 13. F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys., 53, 1126 (1970)
 14. B. Sun, X. Zhang, Q. Zhang, and Z. Lin, J. Appl. Phys., 73, 4614 (1993)
 15. W. Zhu, C.A. Randall, A.R. Badzian, and R. Messier, J. Vac. Sci. Technol., A7, 2315 (1989)
 16. W.L. Hsu, D.M. Tung, E.A. Fuchs, and K. F. McCarty, Appl. Phys. Lett., 55, 2739 (1989).
 17. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin, J. Cryst. Growth, 52, 219 (1981)
 18. J.C. Angus and C.C. Hayman, Science, 241, 913 (1988)
 19. S.A. Stuart, S. Prawer and P.S. Weiser, Appl. Phys. Lett., 62, 1227 (1993)
 20. A. van der Drift, Philips Res. Rep., 22, 267 (1967)