

연소 화염법에 의해 합성된 다이아몬드형상에 미치는 탄화수소량과 온도분포의 영향

김성영 · 고명완 · 이재성*

생산기술연구원 생산시스템 개발센터

*한양대학교 공과대학 금속재료공학과

The Effect of Hydrocarbon Content and Temperature Distribution on The
Morphology of Diamond Film Synthesized by Combustion Flame Method

Seong-Young Kim, Myong-Wan Ko and Jai-Sung Lee*

Korea Academy of Industrial Technology

*Dept. of Metallurgy & Materials Science, Hanyang University Ansan, 425-791 Korea

초 록 연소화염법을 이용한 다이아몬드 박막합성시 기판표면온도 및 온도분포에 가장 크게 작용하는 공정변수는 탄화수소량을 결정하는 산소/아세틸렌 가스의 혼합비($R=O_2/C_2H_2$)이다. 본 연구에서는 혼합가스비율 변화($R=0.87\sim 0.98$)에 따른 기판표면온도 및 온도분포를 측정하고, 이들 변수에 따른 다이아몬드 박막의 생성 및 결정형상의 변화과정을 SEM 관찰, Raman 분광분석 및 X-선 회절 분석을 통해 조사하였다. 혼합가스비율의 증가에 따라 다이아몬드의 생성입자 수밀도는 감소하였고, 이와 동시에 결정형상도 (111)면과 (100)면이 혼재된 cubo-octahedron형에서 octahedron인 (111)면으로 변화되었다. 한편, 기판온도증가에 따라 생성입자의 수밀도가 증가하고 성장속도도 빨라져 조대한 결정을 얻었으며, 생성된 입자형상은 (111)면이 지배적이었다가 (100) 결정면이 점차 많아지는 양상을 나타내었다.

Abstract The diamond synthesis by combustion flame method is considerably affected by the substrate surface temperature and its distribution which are mainly controlled by the ratio of mixed gas, O_2/C_2H_2 . In order to elucidate the role of gas ratio in the diamond synthetic process by combustion flame, under various gas ratios ($R=0.87\sim 0.98$; R =ratio of flow-rate of O_2/C_2H_2 gas) the substrate temperature was measured by using thermal video system and the morphological change of diamond crystals was analysed by using SEM, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction method. With increasing the gas ratio, i.e., decreasing the hydrocarbon content, the nucleation rate of diamond crystal was lowerd. It was also found that the morphology of diamond crystals changed from the cubo-octahedron type consisting of (100), (111) plane to the octahedron type of (111) plane. The increase of the substrate temperature consistently resulted in the increase of the nucleation rate as well as the growth rate of diamond crystals in which the surface of diamond crystal dominantly consisting of (100) plane.

1. 서 론

Hirose와 그의 동료들¹⁻³⁾은 산소-아세틸렌 연소화염을 이용하여 다이아몬드 결정을 합성할 수 있는 획기적인 방법을 개발하였다. 이 방법의 가장 큰 장점은 다이아몬드가 합성되는 아세틸렌 과잉염을 간단히 용접용토치로 얻을 수 있으며 반응용기 없이도 대기압하에서 다

이아몬드를 손쉽게 합성할 수 있다는 점이다. 특히 이 공정은 마이크로파 플라즈마⁴⁾나 직류방전 플라즈마⁵⁾를 이용하는 공정에 비해 다이아몬드의 성장속도가 훨씬 빠르다는 특징을 가지고 있다. 이들의 연구가 처음 발표된 이후, 이제까지 보고된 많은 연구결과들⁶⁻⁹⁾의 공통점은 합성된 다이아몬드 결정과 박막의 성질이 탄화수소량을 결정하는 산소와 아세틸

렌가스의 혼합비율과 합성온도(기판온도)에 크게 영향을 받는다는 사실이다. Hirose등³⁾은 아세틸렌가스의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 합성층에서 비정질탄소나 흑연과 같은 비다이아몬드 카본상들이 증가함을 관찰하였으며, 이러한 결과는 아세틸렌농도가 증가하면서 수소/탄소의 비가 저하되기 때문인 것으로 설명하였다. 이와 반대로 수소/탄소비가 높은 경우, 비다이아몬드 카본상은 수소원자들의 부가 및 인발반응으로 수반되는 선택적 에칭과정에 의해 제거되므로서 다이아몬드만이 안정하게 성장하는데, 이러한 효과는 메탄과 수소의 혼합가스에 의해 플라즈마를 이용한 다이아몬드합성 연구결과^{4,5)}에서도 동일하게 관찰되었다.

이와 같이 기술적으로나 경제적인 면에서 여타의 다이아몬드 합성기술에 비해 큰 장점을 지니고 있음에도 불구하고 아직 쉽게 공업화되지 못하고 있는 것은 박막의 대면적화와 다이아몬드/기판의 결합력의 증가가 매우 어렵기 때문이다. 근본적인 원인은 다이아몬드 합성시 기판표면의 열적 성질이 불균일한데 있다. 즉, 용접용토치로 기판을 가열하는 연소 화염법 공정에서는 기판표면의 온도와 온도분포를 균일하게 제어한다는 것이 어려운데 이것은 무엇보다도 기판표면의 온도측정이 부정확하기 때문이다. 현재 광온도계와 열전대를 이용한 기판표면온도의 국부적인 측정은 기판 표면 전체의 온도분포에 대한 정확한 정보를 제공할 수 없다. 따라서 다이아몬드 생성에 대한 온도의 영향을 정확히 조사하기가 어렵

다. 이와 같은 문제점의 해결방안으로, 본 연구에서는 토치를 이용한 기판표면가열시 기판의 전체표면온도와 온도분포를 동시에 측정할 수 있는 thermal video system을 이용하여 산소-아세틸렌 혼합가스비율에 따른 기판표면의 온도분포 변화를 조사하고, 이때의 온도분포 변화에 따른 다이아몬드 박막의 생성과정 및 결정의 형상을 관찰하여 그 결과를 혼합가스의 탄화수소량의 변화 및 기판표면온도의 분포에 기초하여 논의하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 기판재료는 10×10×0.2mm 크기의 물리브덴 다결정박판이었다(순도 3N, 평균입자 1.5 μ m). 실험에 사용된 모든 기판은 #1200의 에머리페퍼로 scratch처리를 행하였다. 먼저 시편표면을 초음파 세척기를 이용하여 아세톤으로 탈지-세척한 후에 연소화염을 이용한 다이아몬드 증착장치(그림 1)에 부착된 구리냉각관 상의 기판지지대에 silver paste로 고정하였다. 다이아몬드 합성을 위해 사용한 반응가스는 O₂(5N)와 C₂H₂(2N6)이었으며, 유량은 가스유량조절기를 이용하여 1~2 l/min 범위로 조절하였다. 이때 혼합가스의 비율(R = O₂/C₂H₂)은 각각 0.87, 0.94, 0.98이었으며, 이것은 0.7~1.0의 혼합가스비율 범위에서 다이아몬드 합성이 가장 잘 된다는 Hirose등의 결과¹⁾에 기초하여 결정하였다. 혼합가스의 연소화염을 형성시킨 후 기판위로 이동시켜 화구와 기판과의 거리가 1~2mm가 되도록 고정하여 기판상에 쬐였으며, 고열의 화염에 접

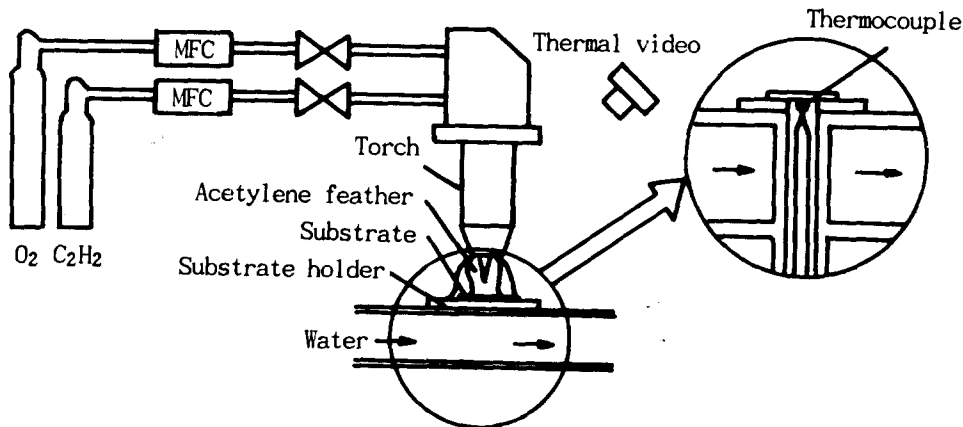


Fig. 1. Schematic diagram of diamond synthetic apparatus by combustion flame method.

측된 기관의 표면온도와 온도분포는 기관표면의 각 지점의 온도가 2차원 matrix형상의 적외선 센서와 1:1 대응되도록 만들어진 thermal video system(Model : 6T63, InSb, 256color, 일본 전기삼영)을 이용하여 측정하였다. 이 장비는 특수측정도 가능한 기종으로서 온도구간에 따라 화염의 CO₂와 H₂O의 영향을 제거할 수 있는 필터가 내장되어 있으며, 컴퓨터로 화상신호처리가 가능하다. 본 실험에서는 동시에 열전대도 기관의 온도를 측정하면서 측정된 열전대의 온도로 thermal video의 온도를 emmissivity로 조정하여 보정하였다. 다이아몬드를 증착하는 중에 기관표면 전체에 초점을 맞춘 후 기관표면의 온도분포를 증착개시부터 완료까지 3분 간격으로 측정하였다. 그림 2는 측정결과로서, 각 혼합가스비율에 따른 기관표면온도의 1차원적인 분포를 나타내고 있다. 이때 기관표면온도는 물이 흐르는 구리 냉각관에 연결된 rotameter의 수량 조절을 통해 700~1100°C 범위로 조절되었다.

본 실험에서 증착된 박막층의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였고, 박막의 결정성은 514.5nm의 발진파장을 갖는 Ar-레이저가 장착된 Raman 분광분석과, X-선 회절분석을 통해 조사되었다.

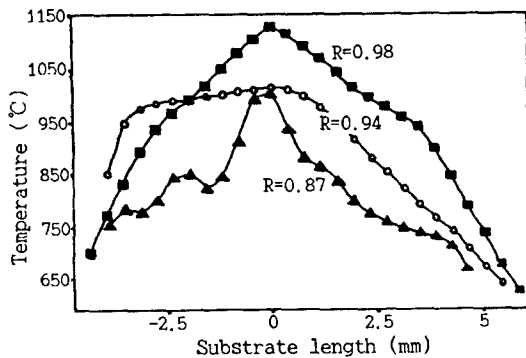


Fig. 2. Surface temperature distributions of Mo substrate for various gas ratios of O₂-C₂H₂ combustion flame (R=0.87, 0.94, 0.98).

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 혼합가스비율(R)이 0.98인 산소-아세틸렌가스의 연소화염을 물리브덴 기관상에 1시간동안 쪼였을때 형성된 증착박막에 대한 대표적인 표면사진으로, 이때 증착부위의 직경은 대략 6mm이었다. 증착막의 결정형

상은 대표적으로 기관온도가 약 1100°C에 해당하는(그림 2 참조) 그림 3의 중앙부위에 대해 관찰하였으며 그 결과를 그림 4에 나타

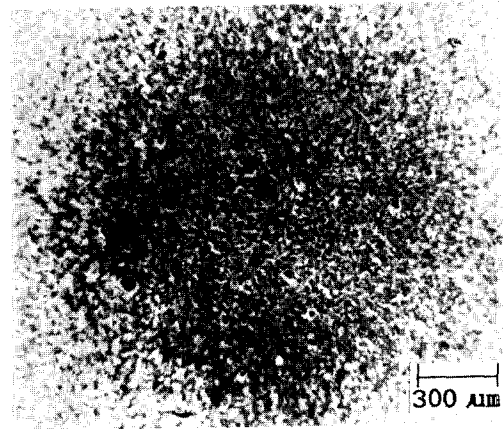


Fig. 3. Micrograph of the substrate surface after 60 min deposition with combustion flame of R=0.98.

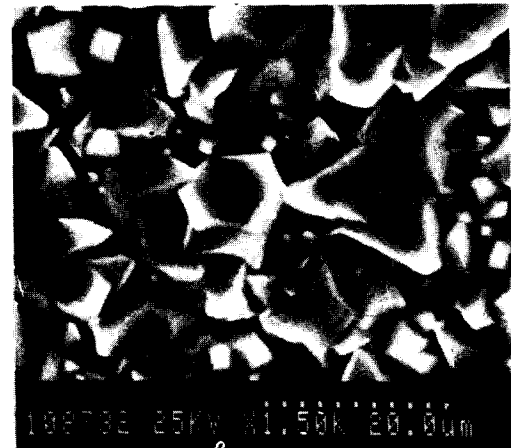


Fig. 4. SEM-micrograph of the center zone of in Fig. 3.

내었다. 사진에서 증착박막의 결정은 비교적 균일하고 10μm 정도의 크기를 갖는 입자로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 특히 입자모양으로부터 생성입자는 (111)면으로 이루어진 octahedron 형태의 결정특성을 갖고 있음을 추정할 수 있다. 본 실험에서 합성된 상기시편의 박막에 대한 XRD 분석결과(표 1)에서 보는 바와 같이 다이아몬드의 고유면간격에 대한 회절피크와 잘 일치하는 것과 그림 5의 Raman 분광분석 결과로부터 다이아몬드 결정박막임을 보다 확실히 알 수 있었다. 그

Table 1. X-ray diffraction pattern of the synthetic diamond film by combustion method, in comparison with XRD data of natural diamond (R=0.98, 60 min deposition).

Synthetic diamond film by combustion flame		Natural diamond (ASTM 6-675)		
d(A)	I/I1	d(A)	I/I1	hk1
2.056	97	2.06	100	111
1.261	46	1.261	25	220
1.075	21	1.0754	16	311
0.89	8	0.8916	8	400
—	—	0.8182	16	331

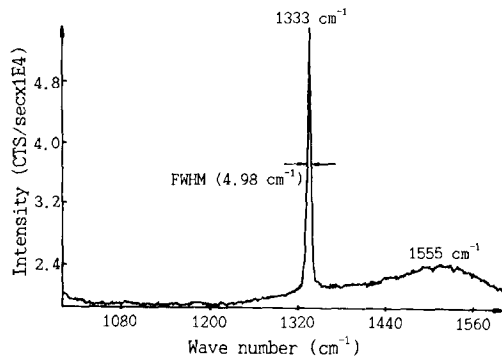


Fig. 5. Raman spectrum of the synthetic diamond film after 60 min deposition with combustion flame of R=0.98.

림에서 보는 바와 같이 상기시편(그림 3)에 대한 강도피크는 다이아몬드의 고유피크인 1333cm⁻¹를 가지고 있으며, 반치폭(FWHM : full width of half maximum)이 4.98cm⁻¹로 매우 작고, 비다이아몬드상의 피크인 1555cm⁻¹의 강도가 낮은 것으로 보아 양질의 다이아몬드 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

한편, 다이아몬드 생성입자의 수밀도와 크기에 미치는 온도 및 혼합가스비율의 영향에 대해 증착시간을 20분으로 하여 다이아몬드 박막형성의 초기단계에서 조사하였다. 먼저, 온도의 영향은 0.98의 혼합가스비율 조건에서 증착한 시편에 대해 조사하였으며, 여기서 기판온도는 내염중심부를 포함한 대표적인 세부분을 택하여 변화를 주었다. 그림 2의 기판의 온도분포곡선으로부터 산출된 각 부분의 온도는 내염중심으로부터 가장 멀리 위치한 3mm의 경우 950°C, 그 다음이(2mm) 1000°C, 그리고 중심의 온도가 1127°C이었다. 그

림 6은 이상에 대한 기판 표면 관찰결과를 보여주고 있다. 먼저 그림 (a)에서 알 수 있듯이 증착막의 크기는 직경이 약 3mm로서 전술한 1시간의 결과(그림 3)에 비해 작다.

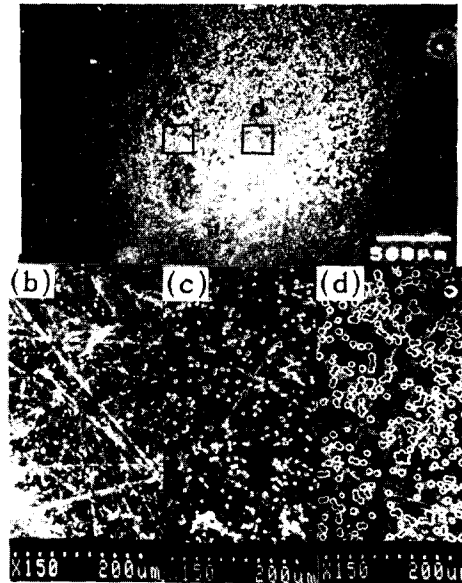


Fig. 6. Surface nucleation and growth of diamond film depending on flame position (i.e. surface temperature) after 20 min deposition with combustion flame of R=0.98.

- (b) edge zone located at 3mm from center(T=950°C)
- (c) middle zone located at 2mm from center (T=1000°C)
- (d) center zone(T=1127°C)

또한 여기서 표시한 세 부분의 표면상태를 확대 관찰하면 (b)-(d)에서 뚜렷이 구별할 수 있는 바와 같이 기판온도 변화에 따라 다이아몬드 입자의 생성이 큰 차이를 나타내고 있다. 즉 온도가 낮은 내염주위영역으로부터 온도가 높은 중심으로 갈수록 생성된 다이아몬드 생성입자의 수밀도와 크기가 동시에 증가하였다. 이러한 결과는 연소화염법에 의한 다이아몬드 박막증착시, 다이아몬드 생성입자의 수밀도와 크기에 기판온도가 크게 영향을 주고 있음을 뒷받침한다. 이상의 다이아몬드 생성에 대한 결과는 동일 증착시간(20분)에서 혼합가스비율을 변수로 하였을 때(그림 7)도 큰 변화를 나타내고 있다. 그림 7은 증착된 시편의 중심부를 동일하게 관찰한 것으로서, 그림에서 보는 바와 같이 혼합가스 비율이 0.98

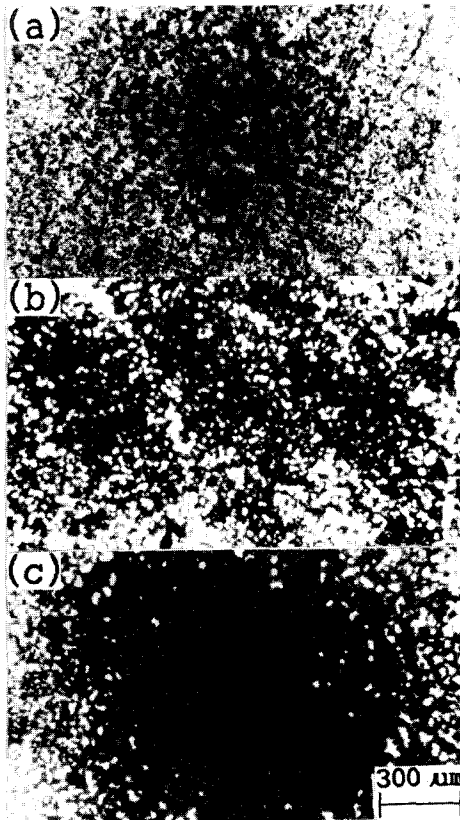


Fig. 7. Effect of gas ratio on crystal density of synthetic diamond film after 20 min deposition

(a) R=0.98 (b) R=0.94 (c) R=0.87

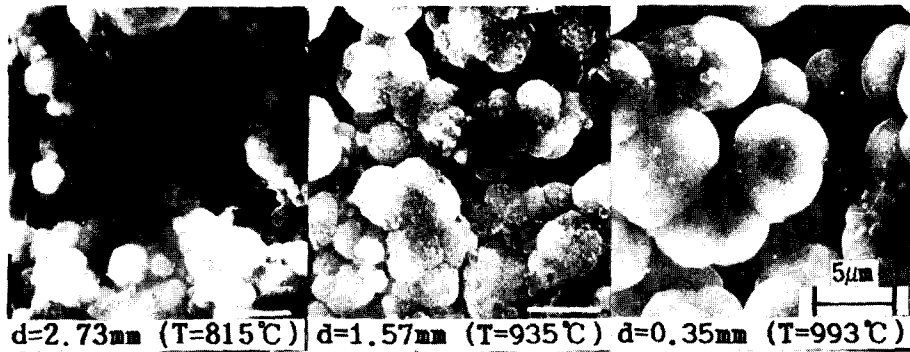
에서 0.87로 감소함에 따라(즉, 탄화수소의 농도가 증가할수록) 기판에 형성된 증착막상의 입자의 수밀도는 크게 증가하고 있다. 이것은 탄화수소량이 커질수록 기판표면에서의 활성 카본종들의 농도로 생각할 수 있는 과포화도가 증가되어 다이아몬드 결정의 핵생성속도가 증가하였기 때문이다. 이상의 다이아몬드 생성입자의 수밀도에 대한 온도 및 혼합가스비율의 영향에 대해선 결정의 형상 및 크기에 대한 조사결과에서 다시 자세히 논의될 것이다.

이상의 그림 6과 7의 결과로부터 알 수 있는 공통적인 현상은 연소화염에 의한 다이아몬드 박막형성시 온도와 혼합가스비율이 크게 영향을 준다는 점이다. 그러나, 두 결과의 단순한 겉보기 관찰결과만으로는 두 공정변수의 역할을 정확히 이해하기 어렵다. 따라서 그림 6 및 7의 실험과 동일한 방법으로 각 혼합가스비율(0.87~0.98)에 대해 관찰위치를 변화

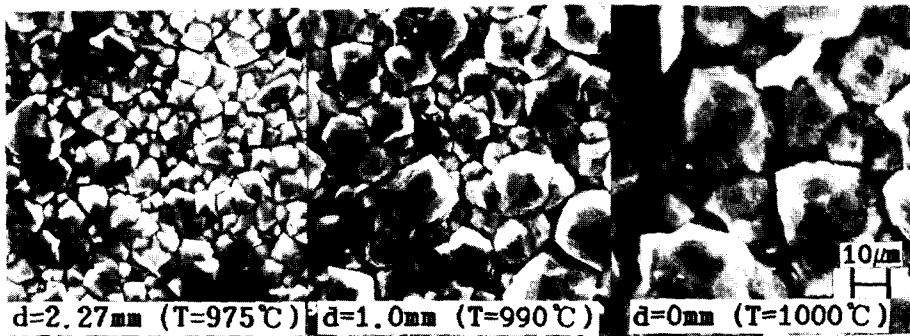
시킨 온도변수를 통해 증착박막결정의 형상 및 크기의 변화를 조사하였으며 그 결과를 그림 8에 정리하였다. 이때, 결정의 뚜렷한 관찰을 위해 증착시간을 1시간으로 충분히 하였으며, 관찰위치와 이에 해당하는 기판온도는 그림에 표시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 박막결정은 기판온도가 증가함에 따라 형상은 다르지만 크게 성장하고 있다. 이러한 결과는 기판온도가 낮은 부위에서는 생성입자의 수밀도가 낮고 성장속도도 느린 반면, 온도가 높은 부위에서는 생성입자의 수밀도가 높아지고 성장속도도 증가하기 때문인 것으로 해석된다. 또한 열역학적인 측면에서 이상의 결과는 기판표면 온도저하에 따라 기판표면 반응속도가 느려져 과포화도가 감소하였기 때문으로 풀이된다¹⁰⁾.

한편, 결정의 형상은 혼합가스비율과 기판온도에 의존하는 것으로 나타났다. 먼저 혼합가스비율이 0.87인 경우에는 그림 8(a)에서 보는 바와 같이 구형의 결정이 관찰되었으며, (b) 0.94의 경우에는 (100)면과 (111)면이 관찰되었다. 한편, (c) 0.98의 조건에서는 (111)면이 지배적으로 관찰되었다. 이상의 3 조건에서 얻어진 박막의 구조분석을 위해 내염중심(가장 높은 온도)에서 형성된 결정에 대한 X-선 회절분석을 하였다. 먼저 구형의 박막이 형성된 0.87 가스조건에 대한 XRD 결과를 보면 그림 9(c)에서 알 수 있듯이 대체로 Mo_2C 상이 강하게 나타나고 있을 뿐, 다이아몬드상은 (111)면에 대한 피크만이 약하게 검출되고 있다. 이것은 다이아몬드 미세결정들이 구형의 무정형탄소와 혼합된 구조를 이루기 때문인 것으로 해석된다. 실제 고배율의 SEM 관찰에서 뚜렷이 관찰할 수는 없으나, Raman 분광분석결과에서 보는 바와 같이(그림 10) 그림 5의 결과와 비교할 때 무정형탄소의 피크강도가 상대적으로 높지만 역시 피크강도가 작은 다이아몬드상에 대한 피크가 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한, Mo_2C 상이 검출되는 이유는 다이아몬드 핵이 생성되는 증착초기에 탄화수소의 반응활성종인 활성카본이 기판과의 표면반응 및 확산반응같은 화학반응으로 인해 형성된 것으로 생각된다.

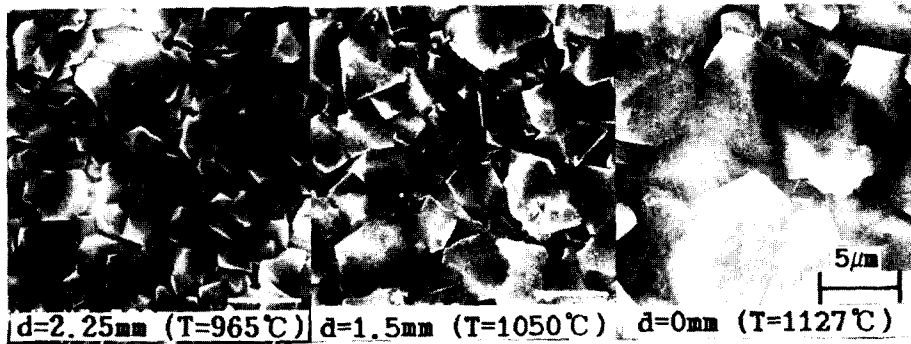
다음, 다이아몬드 결정박막이 형성된 혼합가스비율 0.94(그림 8(b))와 0.98(그림 8(c))



(a) $R(O_2/C_2H_2)=0.87$



(b) $R(O_2/C_2H_2)=0.94$



(c) $R(O_2/C_2H_2)=0.98$

Fig. 8. Effect of gas ratio and surface temperature on morphology and crystal size of synthetic diamond film after 60 min deposition.

(a) $R=0.87$ (b) $R=0.94$ (c) $R=0.98$

의 두 경우를 비교하면, 형성된 다이아몬드상의 결정구조는 다른 양상을 보이고 있다. 이상의 0.94, 0.98 두 조건에 대한 결과는 Ravi¹¹⁾에 의한 도식적인 해석을 토대로 설명된다. 그림 11에 나타낸 바와 같이 다이아몬드 결정면의 구조는 탄화수소량에 크게 의존하고 있다. 즉, 탄화수소량이 증가함에 따라 결정구

조는 8면체구조에서 6면체구조로 변화하고 있다. 이와 같은 점을 토대로 할때, 본 실험의 결과는 매우 타당한 것으로 생각된다. 즉 탄화수소량이 비교적 적은 0.98의 조건에서는 (111)면으로 이루어진 구조의 다이아몬드 결정이 형성되었음을 알 수 있으며 그림 8(c)의 표면사진은 이러한 설명을 잘 뒷받침하고

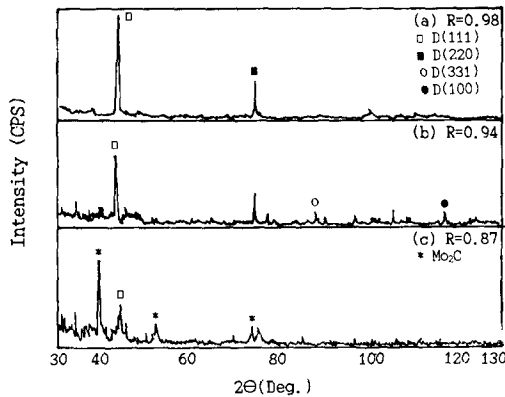


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the synthetic diamond films after 60 min deposition with combustion flame of an each gas ratio.

(a) R=0.98 (b) R=0.94 (c) R=0.87

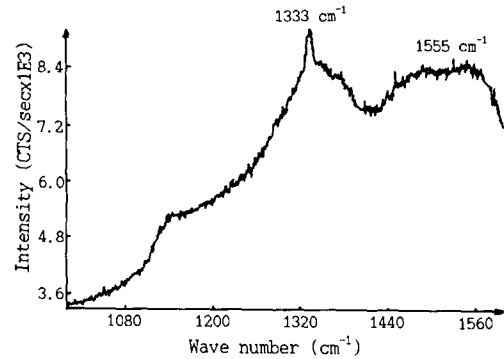


Fig. 10. Raman spectrum of the ball-like diamond film after 60 min deposition with combustion flame of R=0.87.

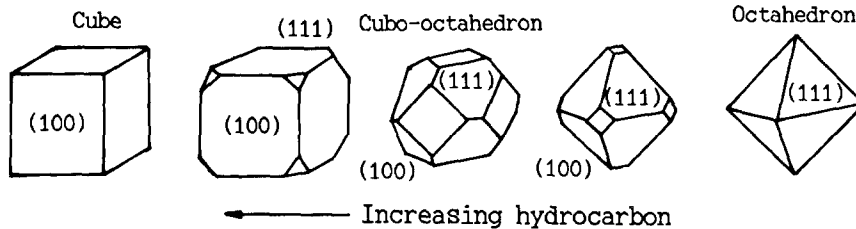


Fig. 11. Schematic illustration of morphology and structural transformation of diamond¹¹⁾

있다. 그러나 탄화수소농도가 다소 증가한 0.94의 경우에는 (100)면과 (111)면이 혼재된 결정이 형성되었다. 이에 대한 좋은 예를 그림 11에서 볼 수 있으며, 본 결과의 혼합가스비를 0.94에 대한 표면구조를 자세히 관찰하면 그림 8(b)에 표시한 바와 같이 (111)면에 부분적으로 작은 (100)면이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이로부터 탄화수소농도가 증가할수록 입자형상은 octahedron에서 cubo-octahedron을 거쳐 구상으로 변화됨을 알 수 있었다. 한편, 동일가스비율에서 온도의 영향만을 보기 위해 그림 8(b)의 왼쪽사진과 오른쪽사진을 비교하면 기판온도가 높은쪽의 입자형상은 (111)면에 (100)면이 혼재되어 나타났지만 낮은 쪽에서는 (111)면이 나타났다. 이는 다이아몬드 합성시 기판온도의 증가에 따라 생성입자의 형상이 octahedron에서 cubo-octahedron으로 변화됨을 입증하는 결과이다. 한편, 그림 8(b)와 (c)를 비교하여 보면 온도가 높은 쪽인 8(c)의 입자형태는 (111)면이 지배적인데

반해 낮은 쪽인 8(b)의 입자형태는 (111)면에 (100)면이 혼재되어 나타났다. 이 결과는 다이아몬드가 합성될때 입자의 성장은 기상중의 반응활성종, 반응가스농도, 탄소농도 및 기판온도에 영향을 받지만 다이아몬드의 성장과정에 있어서 기판온도의 영향보다도 기상중의 활성종의 농도가 훨씬 더 큰 성장요인으로 작용하고 있다고 설명한 Kamo¹²⁾의 결과로 설명할 수 있다.

이상의 탄화수소농도에 따른 다이아몬드결정의 형상변화는 Matsumoto와 Setake¹³⁾ 및 Kobashi¹⁴⁾와 Badzian¹⁵⁾의 연구결과에 의하면 과포화도의 변화에 의해 다이아몬드를 형성하는 반응활성종의 농도가 변화되기 때문에 다이아몬드의 성장양식을 변화시켜 결국 다이아몬드 입자의 우선 성장방위를 변화시키기 때문이라고 하였다. 여기서 과포화도의 변화는 혼합가스비율에 따라 반응가스중의 탄소, 수소 및 산소의 비가 상대적으로 변화됨을 의미하는데, 혼합가스비율이 감소함에 따라 탄화

수소량은 증가하며 결과적으로 반응에 참여하는 반응활성종의 농도가 평형농도이상으로 증가되어 과포화도는 증가하게 된다.

4. 결 론

산소와 아세틸렌 혼합가스와 상용의 용접용 토치를 이용한 산소-아세틸렌 연소화염법에 의해 몰리브덴 기판상에 다이아몬드 합성실험을 행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 연소화염법에 의한 다이아몬드 증착과정에서의 기판표면의 온도 및 온도분포는 화상처리가 가능한 thermal video system을 이용하므로써 정확히 측정되었다.

2) 혼합가스비율(R)이 0.87에서 0.98로 증가함에 따라, 즉 탄화수소량이 감소함에 따라 생성된 다이아몬드 생성입자의 수밀도는 감소하였다. 이와 동시에 흑연과 무정형탄소가 현저하게 감소되면서 양질의 다결정 다이아몬드 박막이 얻어졌으며, 결정의 형태도 (100)면과 (111)면이 혼재된 cubo-octahedron형에서 (111)면으로 이루어진 octahedron형상으로 변화되었다.

3) 기판온도가 증가함에 따라 다이아몬드 생성입자의 수밀도가 증가하고 성장속도도 빨라져 조대한 결정을 얻었다. 한편, 기판온도가 증가할수록 생성된 다이아몬드 입자형상은 (111)면이 지배적이었다가 (100) 결정면이 점차 많아지는 양상을 나타내었다. 결론적으로 기판표면 온도와 탄화수소량을 정확히 조절할 수 있다면 다이아몬드 입자의 결정성과 입자형상을 정확히 재현할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Hirose and N. Kondo, *Program and Book of Abstracts*, Jpn. Appl. Phys., 1988 Spring Meeting, **434** (1988)
2. Y. Hirose, S. Amanuma, N. Okada, and K. Komaki, *Proc. 1st Int. Symp. on Diamond and Diamond-Like Films*: The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, **80** (1989)
3. Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara, and Y. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1718 (1989)
4. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi, *Phys. Rev. B*, **38** (6), 4067 (1988)
5. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 437 (1988)
6. W.A. Carrington, L.M. Hanssen, K.A. Snail, D.B. Oakes, and J.E. Butler, *Metall. Trans.*, **20A**, 1282 (1989)
7. Y. Hirose, S. Amanuma, and K. Komaki, *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6401 (1990)
8. H.A. Hoff, A.A. Morish, J.E. Butler, and B.B. Rath, *J. Mater. Res.*, **5** (11), 2572 (1990)
9. M.A. Cappelli, *New Diamond Science and Technology*, 1991 MRS Int. Conf. Proc 511 (1991)
10. 신예식, 최성조, *대한금속학회지*, **29** (6), 554 (1991)
11. K.V. Ravi, C.A. Koch, H.S. Hu, and A. Joshi, *J. Mater. Res.*, **5** (11), 2356 (1990)
12. M. Kamo, *New Diamond Forum*, **5** (4), 50 (1989)
13. S. Matsumoto, Y. Sato, H. Tsutsumi, and N. Setake, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982)
14. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawata, and T. Horiuchi, *Phys. Rev. B*, **38** (6), 4067 (1988)
15. A.R. Badzian, 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)