

## 열 필라멘트 CVD법에 의한 다이아몬드 박막 합성과 기판 사전처리의 영향

임경수 · 위명용 · 황농문\*

충북대학교 재료공학과

\*한국표준과학연구원

### Influence of Pretreatment of Substrate on the Formation of Diamond Thin Film by Hot Filament CVD

Kyoung-Soo Lim, Myeong-Yong Wey and \*Nong-Moon Hwang

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University

\*Korea Research Institute of Standards and Science

**초 록** 다이아몬드 증착시 기판의 표면처리를 변화시켰을 때 다이아몬드의 핵생성 밀도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 실험장치는 열 필라멘트 CVD 장치를 사용하였고, 반응가스로 메탄과 수소가스를 사용하였다. 기판의 표면 처리는 탄소상을 기판에 증착시키는 방법, soot에 의한 기판 표면처리, 흑연에 의한 기판 표면처리로 크게 3가지로 행하였다. 모든 경우에 핵생성 밀도가 증가하였으나 탄소상을 증착시킨 경우와 soot에 의한 사전처리의 경우의 핵생성 밀도의 증가가 흑연에 의한 처리보다 더 현저하였다. 또한 탄소상의 증착의 경우 표면에 굴곡이 없는 매우 평坦하고 균일한 다이아몬드 막을 얻을 수 있었다. 사전증착처리 한 기판에 탄소 층을 형성시켰을 때 탄소 층과 기판과의 접착력이 약한 것을 이용하여 다이아몬드 막을 쉽게 분리시켜 free standing 다이아몬드 박막을 얻을 수 있음을 알았다.

**Abstract** Effects of the substrate pretreatment on uncleaning density of the diamond thin films have been investigated. The film was prepared using the hot-filament CVD reactor with the mixture of methane and hydrogen. The substrate pretreatment was done in three different ways: predeposition of carbon on the substrate, soot on the substrate, and graphite on the substrate. All three cases enhanced the nucleation density of diamond. And the effect was more marked in the first and the second cases than in the third one. In the first case where the substrate was predeposited by the carbon phase, a very smooth and uniform film of diamond could be obtained. Since the bond strength between the substrate and the predeposited carbon phase is relatively weak, separation of the diamond film layer from the substrate was found to be easy.

### 1. 서 론

다이아몬드는 높은 경도 및 열전도도, 우수한 내열성, 내 방사성, 내 화학성, 반도체 특성 및 높은 hole 이동도와 작은 유전율, 가시광선에서 적외선에 이르는 넓은 광투광성 등의 우수한 성질을 가지고 있어 기계재료, 전자재료, 광학재료 등 넓은 분야에서 그 응용이 기대되는 재료이다<sup>1), 2)</sup>. 이러한 다이아몬드를 다이아몬드가 흑연보다 열역학적으로 더

안정한 고온 고압 하에서 합성하는 기술은 1950년대부터 확립이 되었다. 다이아몬드를 흑연이 더 안정한 영역인 저압에서 활성화된 화학증착방법 (CVD)으로 합성할 수 있다는 것이 80년대 초기에 확인됨에 따라 현재까지 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다.

저압 다이아몬드의 생성 양상은 일반적인 화학증착법에 의한 박막 생성의 양상과 크게 다르다. 먼저, 기체를 열 필라멘트나 플라즈마 등으로 활성화를 시키는 공정이 다이아몬드의

생성에 필수적인 것으로 알려져 있다. 또한 기판의 종류에 따라 다이아몬드가 생성되기도 하고 다이아몬드 상이 아닌 다른 상이 생성되기도 한다. 기체의 활성화의 역할이나 기판재료에 따른 다이아몬드 또는 다른 상이 생성되는 원인 등은 밝혀지고 있지 않고 있으며, 공정 상에 나타나는 대부분의 현상이 이해되지 않고 있는 것이 저압 다이아몬드 분야의 큰 특징이다.

저압 다이아몬드 박막 합성에서 역시 원인은 알려져 있지 않지만, 다이아몬드의 핵생성 양상이 기판의 전처리에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 기판의 전처리를 통한 다이아몬드의 핵생성 밀도의 조절은 다이아몬드 박막의 응용 면에 있어서 중요한 의미를 갖는다. 예를 들어, 핵생성 밀도를 높여 다이아몬드 표면을 평활화시키는 문제가 저압 다이아몬드의 내마모 분야 응용에 필수적인 것으로 알려져 있다. 기판의 전처리 방법으로 가장 널리 알려진 것은 mirror polish 된 실리콘 기판 표면을 다이아몬드 페이스트 등으로 scratch를 내는 방법이다. 이러한 scratch 뿐만 아니라 탄소 등을 사전 증착시켜 핵생성 속도를 증가시킬 수 있음이 보고되었다.

본 연구에서는 기존에 발표된 문헌과 예비적인 실험을 통하여 어떠한 탄소 형태이든 다이아몬드의 핵생성 속도를 증가시키는 경향이 있음을 확인하고 이에 대한 효과를 체계적으로 조사하고자 하였다. 이를 위하여 몇 가지 방법으로 탄소를 기판 표면 위에 준비하여 증착양상을 비교함으로서 탄소에 의한 기판처리 방법에 따른 핵생성 밀도의 변화를 관찰하였다. 저압 다이아몬드는 열 활성화법 (Hot Filament CVD)인 열 필라멘트 CVD 장치를 사용하여 합성하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 텅스텐 필라멘트를 이용하는 열 필라멘트 CVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용한 가스는 수소와 메탄가스이며, 증착 조건은 메탄농도 1.7%, 반응압력 2Torr, 기판온도 800°C, 필라멘트 온도 1800°C, 전체유량 100 standard cubic centimeter per minute (sccm), 기판과 필라멘트 사이의 거리 10mm 및 증착시간

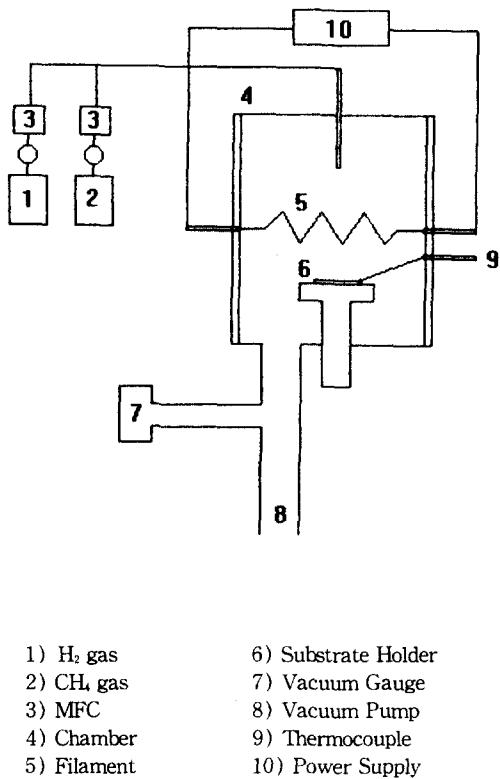


Fig. 1. Schematic diagram of hot filament CVD apparatus.

10hr 이었다. 기판은 (111)면의 silicon wafer를 사용하였고, 6μm 다이아몬드 페이스트로 기판을 scratch를 낸 다음 아세톤 용액 속에서 초음파 세척을 하였다. 모든 기판 위에 이러한 처리를 공통으로 한 후 고상탄소를 기판 위에 준비하는 방법을 크게 세 가지로 나누어 기판의 사전처리를 하였다. 첫째는 증착에 의한 방법이고, 둘째는 고상탄소가 soot인 경우이고 세 번째는 고상탄소가 흑연인 경우이다. 이 세 가지 방법에서 다시 각각 두 가지로 나누어 전체 6 가지 방법으로 하였다.

### (1) 증착에 의한 표면처리

첫 번째 방법은 앞에서 언급한 증착조건 중에서 메탄농도를 5.5%로 높여 30분간 실리콘 기판에 증착을 하여 표면에 non-diamond 상의 고상탄소가 생서되도록 하였다. 이러한 non-diamond 상은 다이아몬드 증착시 탄소농도가 높은 경우 흔히 관찰되고 cauliflower 조직이라고도 불린다. 두 번째 방법은 메탄농도

1.7%, 반응압력 2 Torr, 기판온도 800°C, 필라멘트 온도 1750°C의 조건에서 필라멘트 위에 텅스텐 망을 설치하고, 기판에 대하여 텅스텐 망에 +100V의 bias 전압을 가하여 30분간 증착하였다. 이러한 방법은 종전에 Yugo 등<sup>3)</sup>이 플라즈마 다이아몬드 CVD 방법에서 사용하였던 것인데 본 실험에서는 이것을 열 필라멘트 법에 적용하여 비교하기 위한 것이다.

### (2) Soot에 의한 표면처리

한편, 실리콘 기판 위에서는 다이아몬드가 형성되지만, iron이나 steel 기판 위에는 항상 매우 porous 한 soot가 형성되는 것이 예비실험을 통하여 확인되었다. 이러한 것은 Raman 분광분석에 의하여 흑연과 유사한 peak를 갖는 것이 확인되었다. 또한 iron이나 steel 기판 위에 계속 증착을 하면, 초기에 생성된 soot 위에 핵생성 밀도가 높은 다이아몬드가 생성되는 것이 관찰되었다. 따라서 이러한 soot에 의한 기판처리 효과를 보고자 하였다. 앞에서 언급한 증착조건으로 steel 기판 위에 얻어진 soot를 준비하여 두가지 방법으로 기판 위에 처리하였다. 첫번째는 soot를 실리콘 기판 위에 문질러 도포하고 두번째는 soot 입자와 기판을 아세톤 용액 속에 넣고 아세톤을 증발시킴으로 기판 위에 soot 입자가 달라붙도록 하였다. 두번째 방법은 첫번째 방법보다 soot 입자를 기판 위에 좀더 균일하게 도포하고자 하는 것이다.

### (3) 흑연에 의한 표면처리

첫번째 방법에서는 흑연 판 위에서 기판을 문질러 흑연이 기판에 묻도록 하였다. 두번째 방법에서는 흑연 판을 미세하게 분쇄하여 흑연가루와 기판을 아세톤 용액 속에 넣고 아세톤을 증발시킴으로 기판 위에 흑연입자가 달라붙도록 하였다.

이상의 기판처리 방법과 다이아몬드 페이스트만으로 처리한 실리콘 기판을 준비하여 함께 증착하여 양상을 서로 비교하였다. 증착표면은 scanning electron microscopy (SEM)으로 미세조직을 관찰하고 Raman spectroscopy를 이용하여 Raman spectrum  $1332 \pm 1\text{cm}^{-1}$ 에서의 다이아몬드의 피크와  $1500\sim1600\text{cm}^{-1}$ 에서 non-diamond 성분의 상을 조사하였다<sup>1), 4)</sup>.

## 3. 실험결과 및 고찰

다이아몬드 페이스트로만 기판을 처리한 결과와 앞에서 언급한 6가지의 기판 처리 후 10 hrs 증착한 시편의 Raman spectroscopy의 결과를 그림 2에 나타내었다. 기판표면처리의 모든 방법에 대한 Raman spectrum 결과  $1333\text{cm}^{-1}$ 에서 다이아몬드 피크가 날카롭게 나타났다. 시편에 따라서 non-diamond 성분을 나타내는  $1500\sim1600\text{cm}^{-1}$  부분에서의 피크가 미소하게나마 나타나고 있지만, 대부분의 경우 다이아몬드 상임을 알 수 있다.

기판을 다이아몬드 페이스트로만 기판을 처리하여 증착시킨 시편의 표면사진 및 단면사진을 사진 1에 나타내었다. 보는 바와 같이 증착 표면은 다이아몬드 막의 형태로 이루어지지 않았으며, 단면으로부터 측정한 증착속도는 약  $0.1\mu\text{m}/\text{h}$ 로서 일반적으로 보고되어 있는 증착속도에 비해 낮았다.<sup>1), 2)</sup> 이것은 본 증착조건에서 선택한 압력이 2 Torr로 비교적 낮고 필라멘트 온도도 1750°C로 비교적 낮기 때문으로 생각된다.

### 3-1. 증착에 의한 표면처리

사전증착으로 행한 두 가지 방법 중, 첫 번째 방법인 non-diamond가 생성되는 조건인 메탄농도 5.5%에서 30분간 사전증착한 후의 기판의 표면사진을 사진 2(a)에 나타내었다. 증착층에 소위 cauliflower 라고 하는 작은 입자들이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이 입자들은 다이아몬드의 뚜렷한 결정 형태가 없고, non-diamond 상을 포함하고 있는 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 증착처리에 의해서 사진에 보여진 입자만 생성된 것이 아니고 기판 전체에 걸쳐 고상 탄소가 형성되어 있는 것이 고배율의 SEM 조직으로 확인되었다. 이렇게 표면처리된 시편을 다이아몬드 증착조건에서 다시 증착시킨 후 얻어진 시편의 증착표면과 단면사진을 사진 2(b)와 2(c)에 각각 나타내었다. 증착된 기판의 증착표면은 매우 치밀하게 다이아몬드가 증착되어 막의 형태를 이루었으며, 단면으로부터 측정한 증착속도는 약  $0.22\mu\text{m}/\text{h}$ 이다.

사전증착 표면처리 방법 중 두번째 방법인 100V bias에 의하여 처리한 후의 기판의 표면사진을 사진 3(a)에 나타내었다. 기판의 표

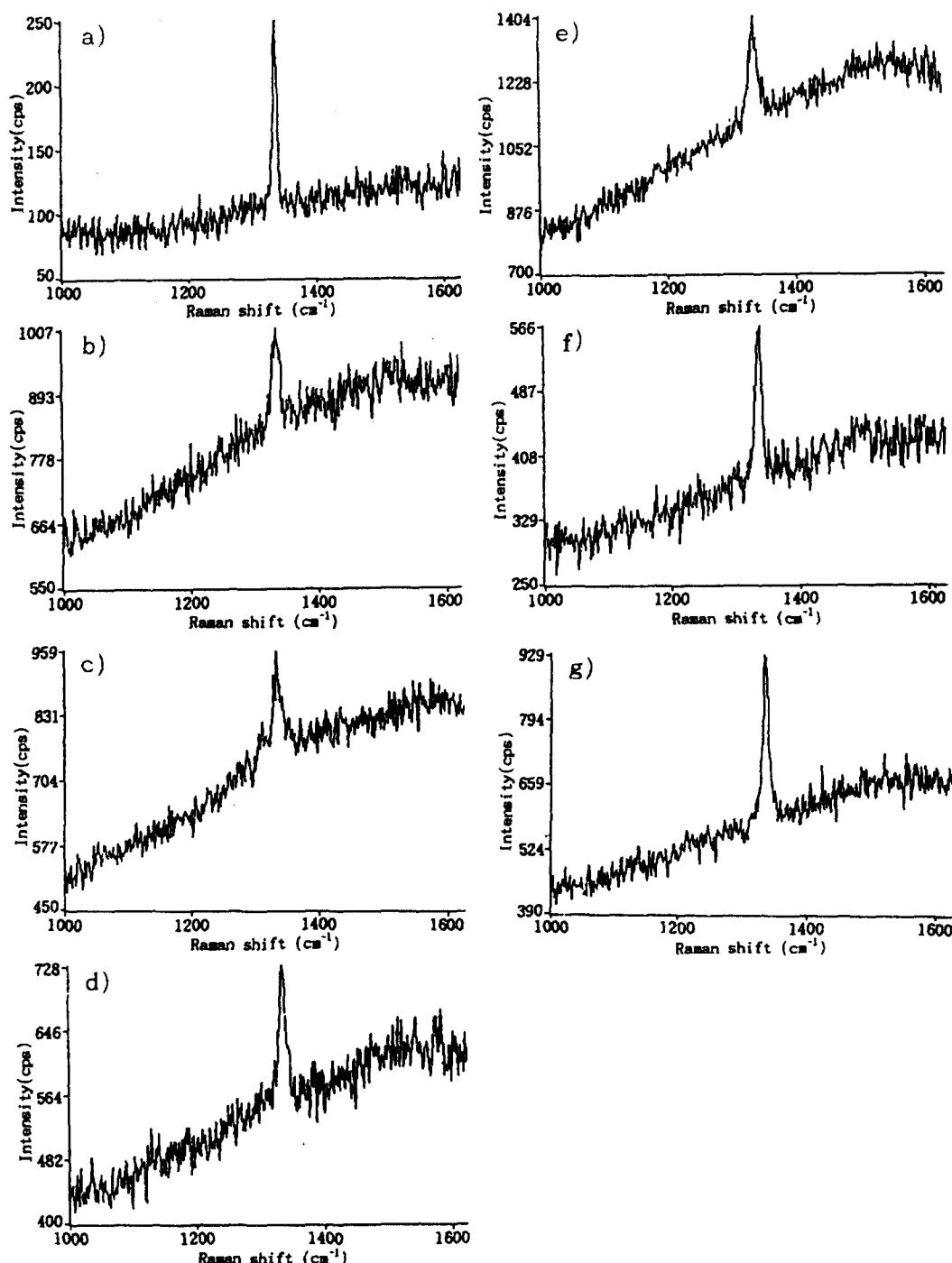


Fig. 2. Raman spectra for deposited surface of substrates at the effect of substrate treatment; a) scratch treatment, b) predeposited treatment for 30min in 5.5% methane concentration, c) predeposited treatment with carbon phase deposition on silicon wafer, d) abraded treatment on the soot particles, e) adhered treatment of soot particles, f) abraded treatment of graphite sheet and g) adhered treatment of graphite particles.

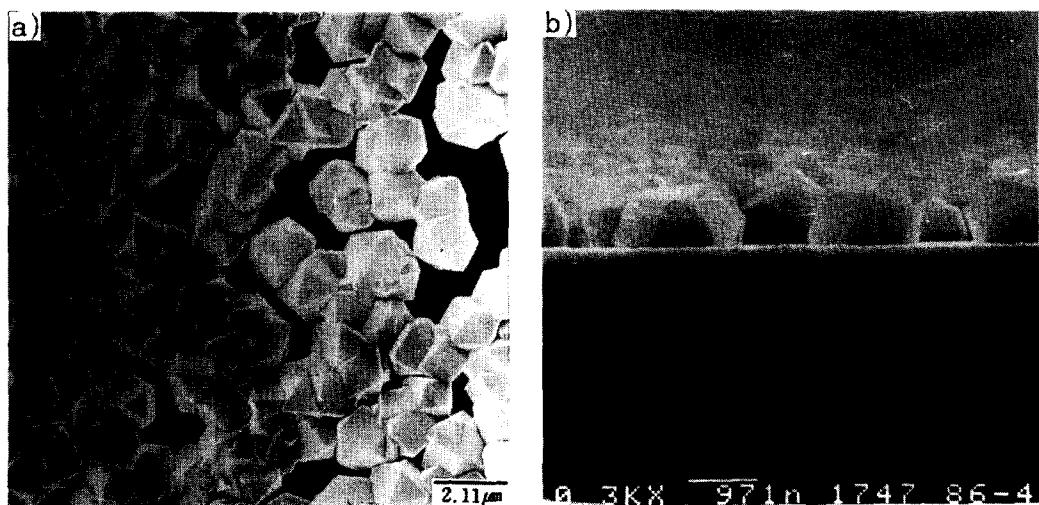


Photo. 1. SEM micrographs for the effect of scratched substrate treatment by diamond paste; a) surface, and b) cross section.

면에 비교적 조대한 둥근 입자와 미세한 탄소상이 증착된 것이 보인다. 이 둥근 입자는 뚜렷한 다이아몬드의 결정형태가 나타나지 않으므로 다이아몬드 상이 아닌 탄소 상일 것으로 생각된다. 이러한 기판 위에 다이아몬드를 증착시킨 시편의 증착표면과 단면조직을 사진 3(b)와 3(c)에 나타내었다. 다이아몬드 막이 매우 치밀하게 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 사진 2(b)와 2(c)의 표면과 비교하여 증착표면에 약간의 굴곡이 형성되었는데 이것은 사진 3(a)에 나타난 사전증착처리시 형성된 둥근 입자의 영향 때문으로 생각된다. 단면으로부터 측정한 증착속도는 약  $0.3\mu\text{m}/\text{h}$ 이다. 단면사진에서 보는바와 같이 기판인 Si wafer와 증착된 다이아몬드 막 사이에 기판의 사전 증착 표면 처리 과정에서 생성된 것으로 여겨지는 탄소 층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 층은 결합력이 약한 탄소 층이므로 기판으로부터 쉽게 분리될 수 있다. 따라서 이러한 성질을 이용하여 증착된 다이아몬드 막을 쉽게 분리하여 free-standing 다이아몬드 판을 얻을 수 있을 것이다.

사진 2, 사진 3과 사진 1을 비교하면, 사전증착 표면처리를 행한 시편의 경우 증착층이 막을 이루었지만 이러한 처리를 하지 않은 시편의 경우는 막의 형태가 되지 못하였다. 증착속도도 사전증착 처리한 것이 2~3배 더 높

았다. 따라서 사전증착처리에 의하여 핵생성 밀도 및 증착속도가 증가한 것을 알 수 있고, 증착속도의 증가는 사전증착처리함으로서 초기 핵생성 속도가 더 빨라지기 때문으로 생각된다. 사진 3(b)와 3(c)의 결과는 기판에 음의 bias를 걸었다는 점에서 Yugo 등<sup>3)</sup>의 실험 결과와 비슷하다. 그러나 이 실험에서는 메탄농도를 1.7%를 사용하여 Yugo 등이 사용했던 30% 정도의 메탄농도보다 훨씬 작았다. 본 실험결과로부터 증착에 의한 사전처리는 음의 bias를 사용하는 경우 적은 메탄농도로도 효과가 현저함을 알 수 있다. 한편 본 실험결과와 관련된 것으로 Ravi 등<sup>5)</sup>은 기판에 DLC나 amorphous 상을 사전증착하여 핵생성 밀도를 증가시켰고, amorphous 상에서 다이아몬드가 성장한 것을 관찰하였다. 종래에 보고된 결과와 본 실험에서 나타난 결과를 종합하면 고상탄소상을 기판에 사전 증착시킨 효과는 고상탄소의 종류에 관계없이 다이아몬드의 생성을 촉진시키는 것을 알 수 있다.

### 3-2. Soot에 의한 표면처리의 영향

다이아몬드 증착조건에서 실리콘 기판 대신 steel 판을 기판으로 사용할 때 steel 판 위에 생성되는 soot의 SEM 조직을 사진 4(a)에 나타내었다. 미세조직에 나타난 것과 같이 soot 조직은 매우 porous하고 soot 입자 사이의 결합력은 매우 약해서 손으로 문지르면 가루

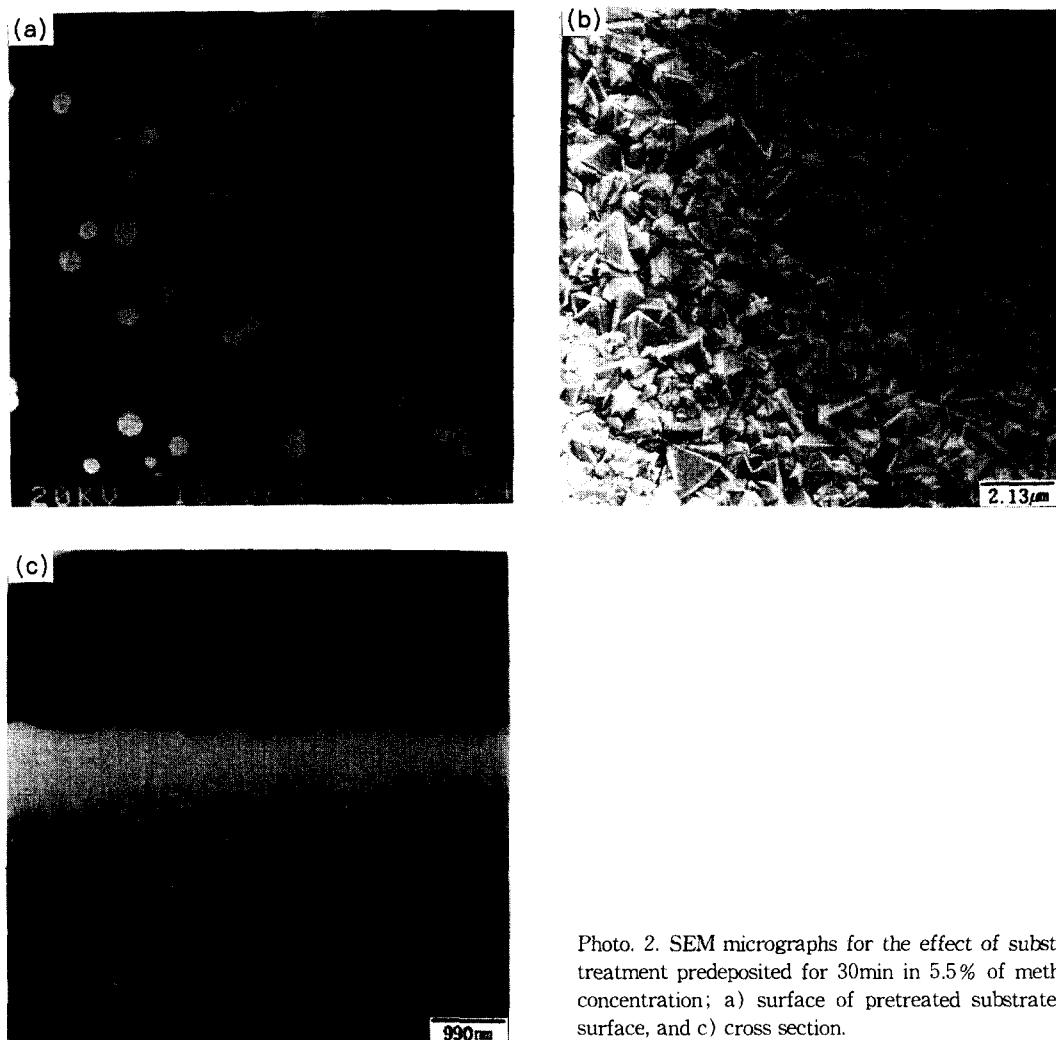


Photo. 2. SEM micrographs for the effect of substrate treatment predeposited for 30min in 5.5% of methane concentration; a) surface of pretreated substrate, b) surface, and c) cross section.

가 될 정도이다. 이러한 steel 기판 위에 soot 가 생성된다는 것 자체가 흥미로운 사실이고 soot 생성 기구를 이해하는 것이 저압 다이아몬드의 생성기구를 밝히는데 매우 중요하지만, 이에 대한 것은 다른 문헌에 발표될 예정이다. 이러한 soot 역시 매우 약해서 기판으로부터 쉽게 분리할 수 있어 free-standing diamond 판을 얻는데 이용할 수 있다. Steel판 위에 증착된 soot 입자의 Raman 분석 결과를 사진 4(b)에 나타내었는데, 흑연의 피크인  $1354\text{cm}^{-1}$ 와  $1585\text{cm}^{-1}$ 에서 peak가 나타남으로 soot의 결정 형태는 흑연인 것으로 확인되었다.

이러한 soot 입자에 의한 두 가지의 기판 표면처리 방법 중 첫번째는 soot 입자 위에서

기판을 문질러서 기판에 soot 입자가 부착되도록 하였다. 이런 표면처리 후 증착시킨 시편의 표면과 단면의 미세조직을 사진 5에 나타내었다. 증착표면은 거의 막의 형태를 이루었고, 단면으로부터 측정한 증착속도는 약  $0.17\mu\text{m}/\text{h}$ 이다.

다음은 soot 입자에 의한 기판의 표면처리 방법 중 두번째 방법으로 처리한 기판의 표면 사진을 사진 6(a)에 나타내었다. 사진을 보면 기판 위에 soot 입자가 상당량 달라붙어 있는 것을 볼 수 있다. 이렇게 처리한 기판을 다이아몬드가 증착되는 조건에서 증착시켰을 때의 증착표면과 단면 사진을 사진 6(b)와 6(c)에 나타내었다. 증착표면은 박막의 형태를 이루고 있지만, 표면이 상당히 거칠게 증착된 것

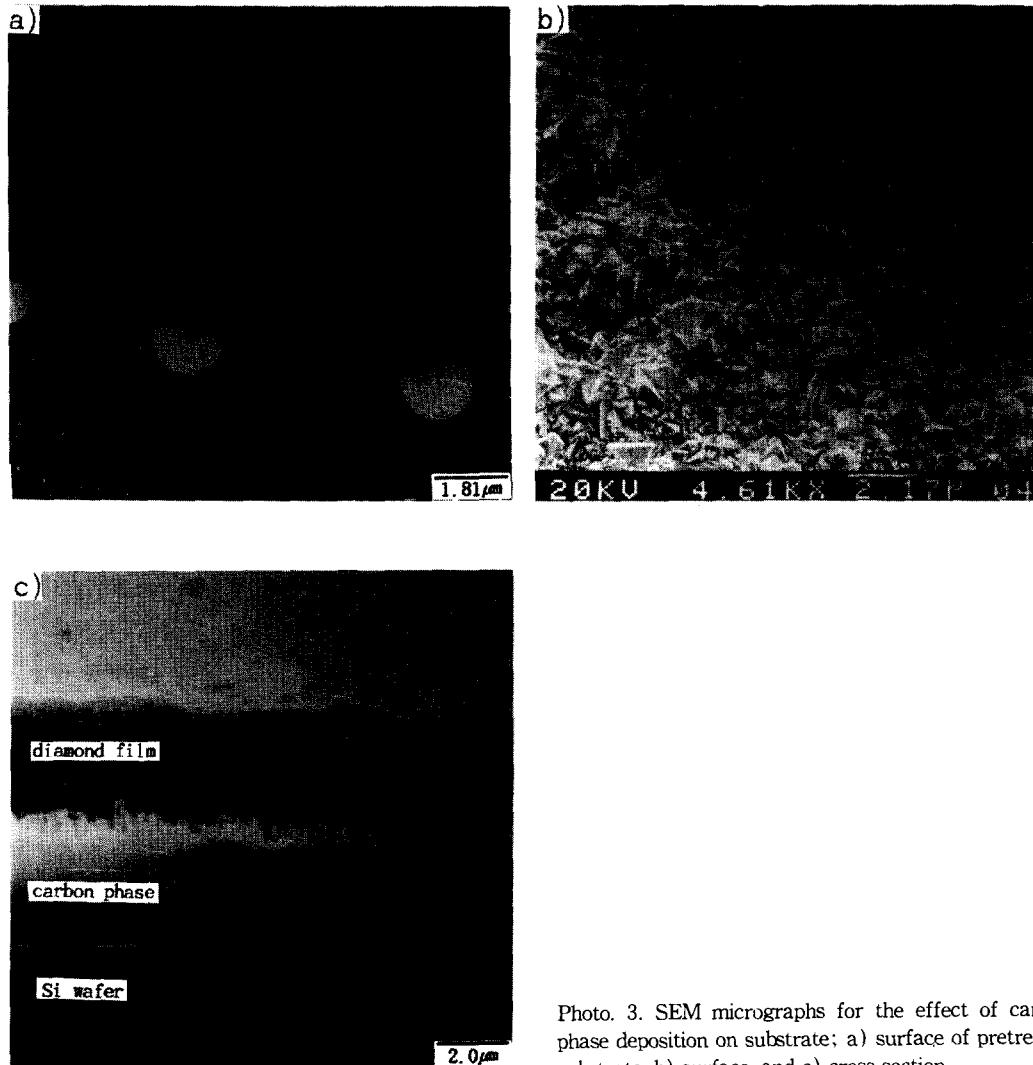


Photo. 3. SEM micrographs for the effect of carbon phase deposition on substrate; a) surface of pretreated substrate, b) surface, and c) cross section.

을 관찰할 수 있다. 이는 soot 입자에 다이아몬드의 생성이 빨라 soot 입자들이 국부적으로 쌓인 곳에서 빠른 성장이 일어났기 때문으로 생각된다. 그리고 단면으로부터 측정한 성장속도는 약  $0.2\mu\text{m}/\text{h}$ 이다.

이상의 soot 입자에 의한 기판의 표면처리와 기본처리로 행한 결과를 서로 비교하면, soot 입자에 의한 표면처리는 다이아몬드 막의 형태를 이루었지만, 기본처리는 다이아몬드 막의 형태로 증착되지 않았다. 따라서, soot 입자에 의한 표면 처리는 핵생성 밀도를 증가시켰다고 할 수 있다. 그리고 성장속도도 약  $0.07\mu\text{m}/\text{h} \sim 0.1\mu\text{m}/\text{h}$  정도 soot 입자에 의한 표면처리가 더 빨랐다. 그러나 이러한 성

장속도의 차이는 초기에 다이아몬드의 핵생성 속도에 기인한 것이라고 볼 수 있다. 즉, 저압 다이아몬드의 증착은 핵생성이 속도지배단계인 것으로 보이는데 일단 핵생성이 되면 성장은 비교적 빠른 속도로 일어난다.

### 3-3. 휑연에 의한 표면처리의 효과

첫번째 방법인 휑연 판 위에서 기판을 문지른 경우의 실험결과를 사진 7에 나타내었다. 증착 표면은 다이아몬드 막의 형태가 되지 않았고, 단면에서 측정한 증착속도는 약  $0.15\mu\text{m}/\text{h}$ 이다. 두 번째 방법인 휑연 판을 미세하게 분쇄하여 휑연 가루와 기판을 아세톤 용액 속에 넣고 아세톤을 증발시킴으로 기판 위에 휑연입자가 달라붙도록 한 경우의 사진을 사진

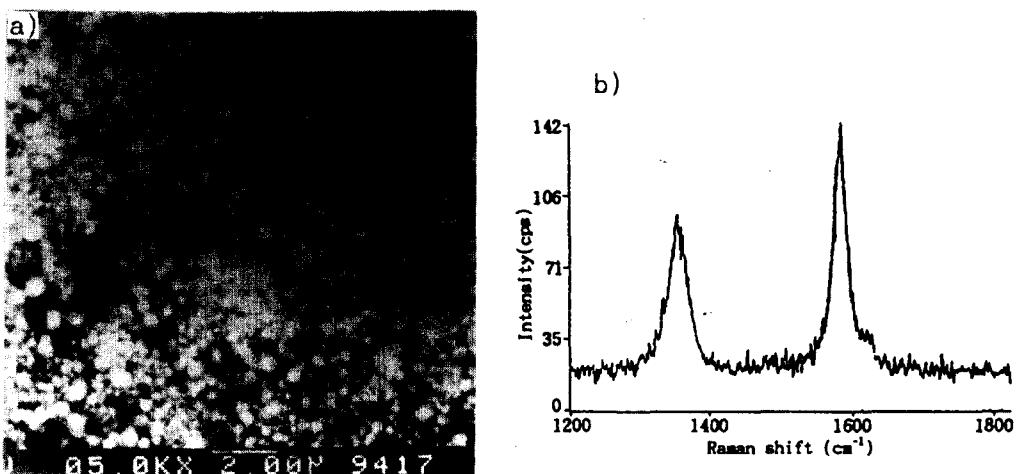


Photo. 4. SEM micrograph and Raman spectrum of soot deposited on steel sheet; a) surface and b) Raman spectrum.

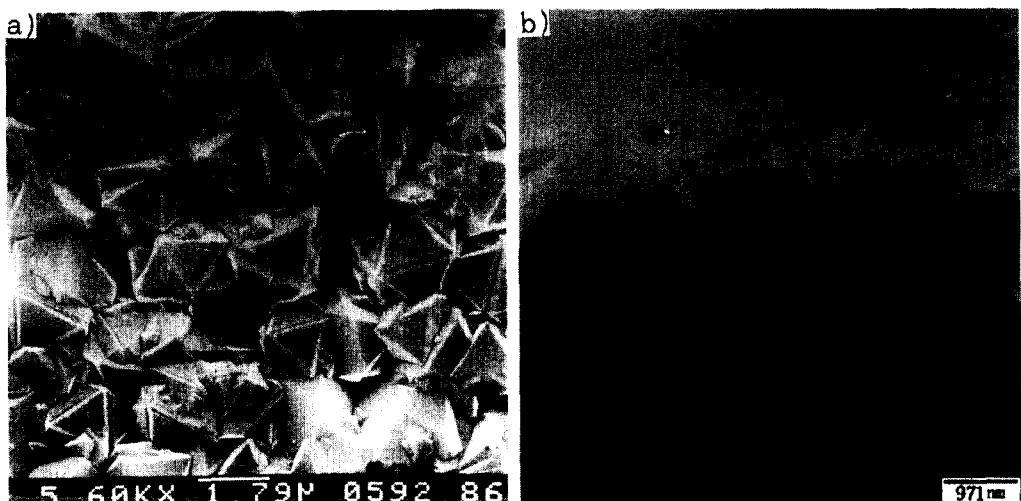


Photo. 5. SEM micrographs for the effect of abraded substrate on soot particles; a) surface, and b) cross section.

8(a)에 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 기판 위에 약  $6\mu\text{m}$  크기의 흑연입자들이 달라붙어 있는 것을 볼 수 있다. 사진 8(b)와 8(c)는 이러한 조건에서 증착된 기판의 표면 사진과 단면사진이다. 증착표면 사진에서 보듯이 다이아몬드 막의 형태로 증착되지 않았고, 단면에서 측정한 증착속도는 약  $0.09\mu\text{m}/\text{h}$  이다.

흑연에 의한 기판의 표면 처리는 두 가지 방법 모두 기본처리로 행한 scratch 표면처리 와 같이 증착표면은 다이아몬드 막의 형태로

이루어지지 않았고, 증착속도도 기본처리와 비슷하다. 그러므로, 흑연에 의한 기판의 표면 처리에 의해서는 흑연입자가 핵생성점으로 작용하는 효과가 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 같은 고상탄소라고 하더라도 그 종류에 따라 핵생성 속도에 미치는 효과가 현저하게 달라짐을 알 수 있다.

한편 흑연을 표면처리한 기판을 다이아몬드 증착 조건에서 증착시켰을 때 증착 초기에 흑연 입자의 etching이 관찰되었다. 이것은 활성화된 원자상 수소가 흑연을 우선적으로 etch

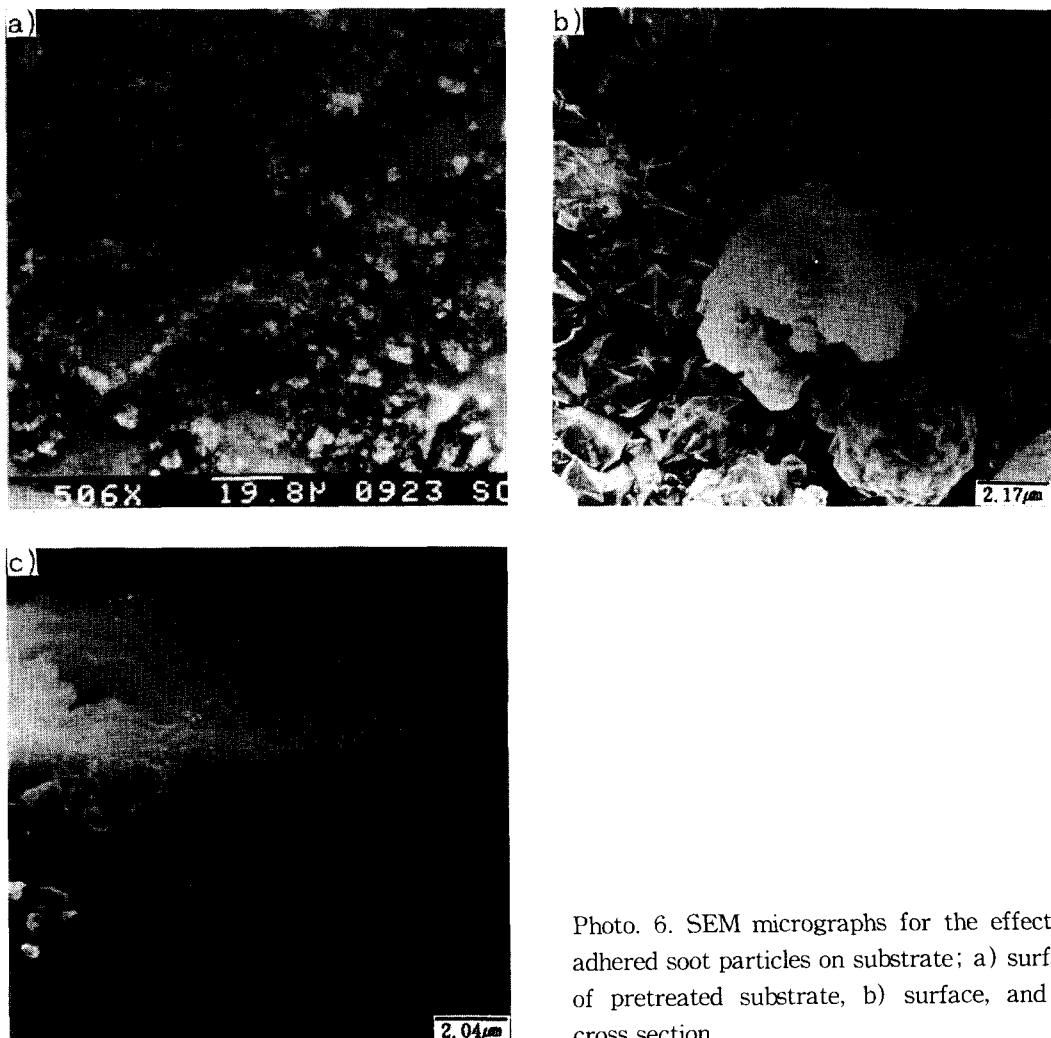


Photo. 6. SEM micrographs for the effect of adhered soot particles on substrate; a) surface of pretreated substrate, b) surface, and c) cross section.

ing 시키기 때문인 것으로 인식되고 있으나<sup>4), 6)</sup> 열역학적인 분석에 의하면, 원자의 단위로 흑연이 etching 됨과 동시에 다이아몬드가 증착되는 것은 가능하지 않다. Hwang 등은<sup>7), 8)</sup> 이러한 흑연이 etching 됨과 동시에 다이아몬드가 증착되는 실험적인 관찰을 열역학적으로 상세하게 분석하여 다이아몬드의 증착이 원자 단위가 아닌 허공위에서 핵생성된 charged cluster 단위에 의하여 일어남을 제안하였다.

#### IV. 결 론

본 연구에서 scratch에 의한 표면처리를 한 후 사전 증착에 의한 표면처리 및 soot와 흑연에 의한 기판의 표면처리를 하였을 때 핵생

성 밀도와 증착속도에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과 같은 고상탄소라고 하더라도 그 종류에 따라 핵생성 속도에 미치는 효과가 현저하게 달라짐을 알 수 있었다. 탄소상의 증착에 의하여 사전처리한 경우, 핵생성 밀도도 높고, 기판에 탄소상의 도포의 균일성도 높아 본 연구에서 택한 방법 중에서 가장 적합한 사전처리로 나타났다. 본 연구를 통하여 사전 증착처리로 기판에 얇은 탄소 층을 형성시켰을 때 다이아몬드 막과 기판사이에 결합력이 약한 탄소 층이 형성되어, 기판으로부터 다이아몬드 막을 쉽게 분리시킬 수 있는 가능성이 있음을 알았다. 흑연이 핵생성 속도를 더 증가시키는 이유나 같은 고상탄소라도 핵생성

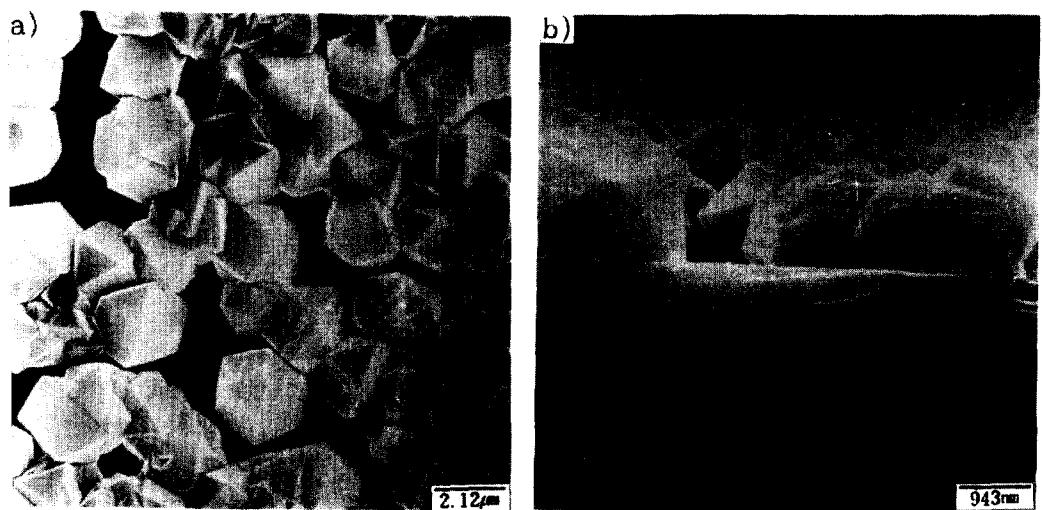


Photo. 7. SEM micrographs for the effect of abraded substrate on graphite sheet; a) surface, and b) cross section.

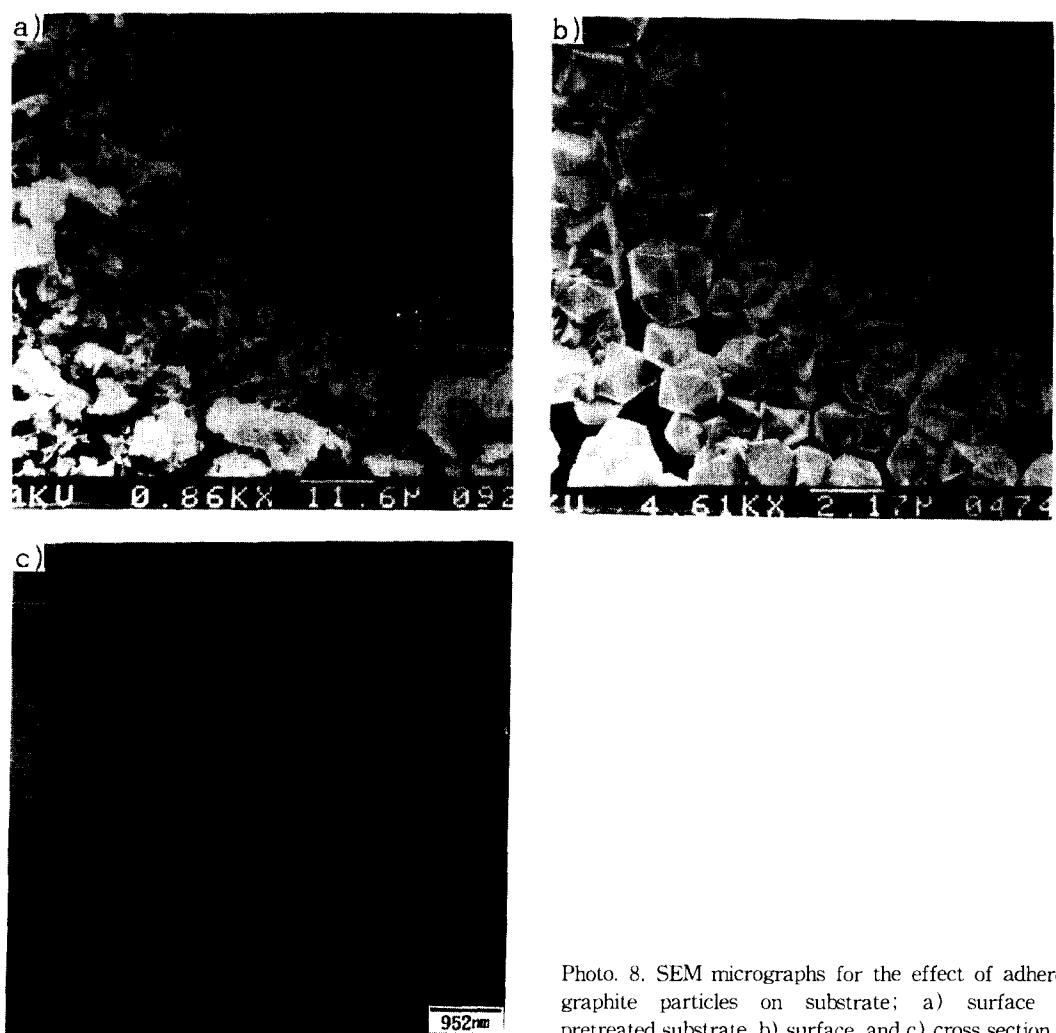


Photo. 8. SEM micrographs for the effect of adhered graphite particles on substrate; a) surface of pretreated substrate, b) surface, and c) cross section.

속도에 미치는 효과가 다른 이유는 아직까지 밝혀지지 않고 있으나 이러한 원인은 먼저 저압 다이아몬드의 생성 메카니즘이 확립이 된 후에 체계적으로 접근될 수 있을 것이다.

### 참 고 문 헌

1. K. E. Spear, J. Am. Ceram. Soc., 72[2] (1989) pp. 171-191.
2. 백영준, 은광용, 대한금속학회회보, 2[2] (1989) pp. 149-158.
3. S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, Appl Phys. Lett, 58[10](1991) pp. 1036-1038.
4. 백영준, 은광용, 대한금속학회회보, 2[3] (1989) pp. 263-269.
5. K.V. Ravi, C. A. Koch, H. S. Hu and A. Joshi, J. Mater. Res., 5[11] (1990) pp. 2356-2366.
6. K. Kobash, Phys. Rev., B38[6] (1988) pp. 4067-4084.
7. N.M. Hwang, J.H. Hahn and D.Y. Yoon, "Charged Cluster Model in the Low Pressure Synthesis of Diamond," Submitted to J. Am. Ceram. Soc. (1994).
8. N.M. Hwang and D.Y. Yoon, "Thermodynamics of Diamond Formation with Simultaneous Graphite Etching in the Low Pressure Synthesis of Diamond," Submitted to J. Am. Ceram. Soc. (1994).