

MPECVD 다이아몬드 박막의 표면 형상에 미치는 증착조건의 영향

최지환 · 이세현 · 이유기 · 박정일* · 이은아* · 박광자* · 박종완

한양대학교 금속공학과
*국립기술품질원 무기화학과

Effect of Deposition Conditions on the Morphology of MPECVD Diamond Thin Films

Ji-Hwan Choi, Sei-Hyun Lee, You-Kee Lee, Jung-Il Park, Eun-A Lee,
Kwang-Ja Park and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*Div. of Inorganic Chemistry, National Institute of Technology and Quality,
Kwacheon 427-010

(1996년 6월 11일 받음, 1997년 1월 30일 최종수정본 받음.)

초록 다이아몬드 형성에 미치는 MPECVD 증착조건에 관하여 연구하였다. 증착 실험시 기판은 Si p-type (100) wafer를 사용하였으며 다이아몬드 박막은 다음과 같은 조건 하에서 증착되었다. 메탄 농도 : 0.75% (3sccm) ~ 3% (12sccm), 산소 농도 : 0 % ~ 0.5% (2sccm), 반응 압력 : 20torr ~ 80torr, 반응 온도 : 600°C ~ 900°C. 낮은 증착온도 (600°C)에서는 (100)의 우선성장면을 보였고 온도가 증가함에 따라 (100)과 (111)이 혼재된 cubo-octahedron이 형성되었고 900°C에서는 (111)의 우선성장면을 가진 octahedron이 형성되었다. 산소가 첨가됨에 따라 높은 메탄농도에서도 양질의 다이아몬드가 형성되었다. 낮은 압력하 (200torr)에서는 비정질탄소가, 높은 압력하 (80torr)에서는 양질의 다이아몬드가 형성되었다.

Abstract Effect of deposition condition on the properties of diamond thin films synthesized by MPECVD was investigated. Si p-type (100) wafers were used as a substrate. Diamond films were deposited under the following conditions ; methane concentration of 0.75%(3sccm)~3%(12sccm), oxygen concentration of 0%~0.5%(2sccm), process pressure of 20torr~80torr, and process temperature of 600°C~900°C. At a low deposition temperature(600°C), diamond of preferentially (100) orientatated growth plane was obtained. As the deposition temperature was increased, cubo-octahedron diamond of (100) and (111) planes was deposited, and finally at 900°C, octahedron diamond of (111) orientated growth plane was obtained. As methane concentration was increased, quality of diamond thin films was degraded. Addition of oxygen, however, improved quality of diamond thin film. At a low deposition pressure(200torr), amorphous carbon was formed, whereas at a high deposition pressure(80torr), larger and higher quality diamond was deposited.

1. 서 론

첨단 산업의 발달에 따른 알루미늄이나 구리와 같은 비철금속 및 이들 합금 재료의 수요가 급증함으로서 2000년대에는 이들 재료를 가공할 수 있는 탄화물계, 질화물계, 산화물계의 세라믹공구에 다이아몬드 박막을 입힌 절삭 공구가 다이아몬드 박막 관련제품의 상당부분을 차지할 것으로 전망된다. 현재 이러한 성질을 모두 갖춘 다이아몬드를 손쉽게 만들기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데 그 방법으로는 HPHT(High Pressure High Temperature), CVD(Chemical Vapor Deposition), PVD(Physical Vapor Deposition) 등이 있다^[1~6]. 이 방법들 중 HPHT법은 bulk 다이아몬드를 만드는데 이용되고 있으며 CVD와 sputter 등의 PVD는 다이아몬드 박막을 만드는데 이용되고 있다.

다이아몬드의 합성조건으로써 상압, 상온이라는 조건하

에서 다이아몬드는 불안정상이며 다이아몬드의 성장도 HPHT에 의해서는 결정형태로만 합성을 할 수 있으며, CVD에 의해서는 800~1000°C 부근에서 다이아몬드가 합성되므로 이러한 고온에서도 변형이 없는 기판을 사용해야 하는 문제점을 해결하기 위한 연구가 계속 진행중이다^[7]. 현재 다이아몬드 박막의 실용화에 가장 큰 문제점으로 지적되어지는 것은 기판과의 밀착력이다. 실용화단계에 가장 근접한 hard coating의 경우 초경합금 등에는 그 밀착력이 매우 떨어져서 실제용도에의 쓰임이 무척 제한되고 있다. 이러한 밀착력의 문제는 다이아몬드의 결정성, 다이아몬드의 결정밀도, 결정의 크기 등에 크게 의존한다^[7]. 따라서 본 실험에서는 이러한 밀착력 개선을 위한 기초 실험으로써 다이아몬드 형성에 미치는 증착조건의 영향에 대하여 고찰하였다. 특히 반응기체의 농도와 반응 온도, 반응 압력 등의 영향에 대하여 고찰하였다.

Table 1. Deposition conditions of diamond thin films

Parameters Effects	T _{sub} (°C)	O ₂ /H ₂ (%)	CH ₄ /H ₂ (%)	Pressure (torr)
Effect of T _{sub}	600~900	0.5	1	40
Effect of O ₂	900	0~0.5	1	40
Effect of CH ₄	900	0.5	0.25~3	40
Effect of pressure	900	0.5	1	20~80

이용하였다. 사용된 전처리 분말은 각각 2~4μm, 5~10μm, 20~30μm, 40~60μm의 다이아몬드 분말을 이용하였고, 전처리 시간은 2분, 4분, 6분, 8분으로 변화시키면서 최적의 실험조건을 구하였다. 전처리는 다이아몬드 분말을 용매(에탄올)와 함께 넣어서 실시하였다. 이때 용매의 양(500mℓ)과 전처리 분말의 양(10g)은 일정하게 고정시켰다. 세척은 에탄올을 사용하여 30분간 초음파세척을 행하였고 이

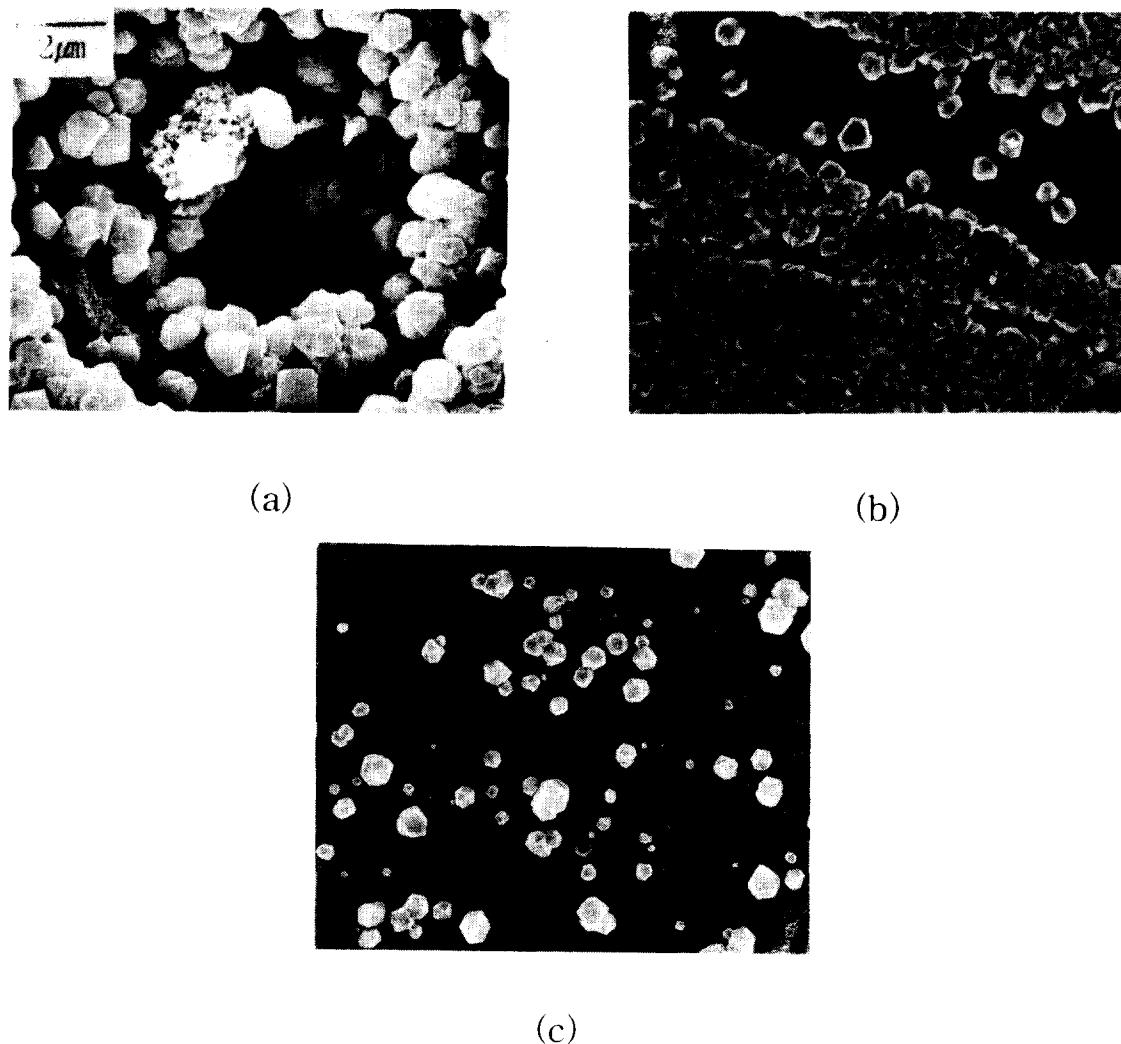


Fig. 1. SEM micrographs of diamond films deposited in various scratch patterns : (a) dent pattern, (b) line pattern, (c) dot pattern

2. 실험 방법

본 실험에서는 MPECVD(Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, 1.5kW, PDS 17 system, ASTeX)를 사용하여 다이아몬드를 합성하였다. MPECVD system은 크게 진공 system, 가스공급 system, 반응관, 전자석, heater, microwave generator 으로 나뉜다.

실험에서는 Si p-type (100) wafer를 기판으로 사용하였으며 다이아몬드 핵생성 밀도를 증가시키기 위한 기판의 전처리는 ultrasonication(ultrasonic ; 600W, 33kHz)을

후 질소가스 blowing을 실시하였다.

증착전에 먼저 수소 가스를 유입시키면서 플라즈마를 형성시켰다. 수소 플라즈마를 형성시키는 이유는 전처리된 Si wafer에 존재하는 수십 Å 두께의 native oxide를 예치하여 보다 용이한 다이아몬드 증착을 시도하기 위함이다. 수소 플라즈마 예치은 그 효율이 매우 높기 때문에 짧은 시간 안에 충분한 효과를 얻을 수 있는 장점이 있다⁸⁾.

박막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 여러 가지 박막 증착 인자 중에서 반응온도, 메탄과 산소의 양, 그리고 반응관 내부의 반응 압력을 변화시키면서 이들 조건이 다이아몬드 박막 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 수소는

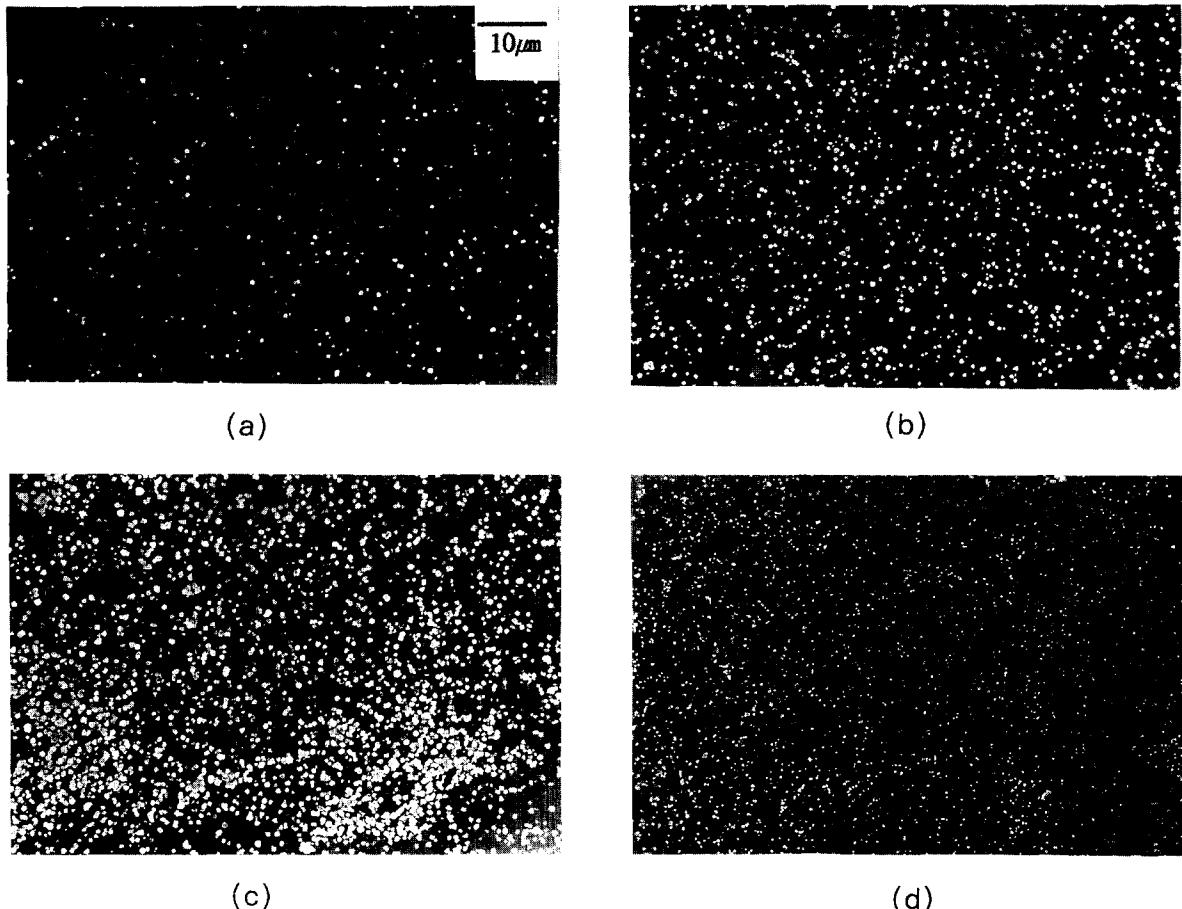


Fig. 2. SEM micrographs of diamond films deposited on Si wafers pretreated for various times (powder size : 2~4 μm , deposition time : 1hr) : (a) 2min, (b) 4min, (c) 6min, (d) 8min

400sccm, 마이크로파 출력은 1100W, 기판 위치는 60mm로 하여 모든 다이아몬드 증착 실험에 동일하게 적용하였다. 그리고 반응기 내부 압력은 20torr에서 80torr까지 변화시켰으며 원료 가스로 사용되는 메탄의 농도는 수소 400sccm에 대해서 0.75%(3sccm)에서 3%(12sccm)까지 변화시켰고 첨가되는 산소는 0%에서 0.5%(2sccm)까지 변화시켰으며 기판온도는 600°C에서 900°C 까지 변화시키면서 Si wafer 기판에 형성되는 다이아몬드 박막의 특성을 분석하였다. 상세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

전처리의 영향

Si 기판을 초음파를 사용하여 다이아몬드 분말로 전처리를 행하였기 때문에 상처(scratch)의 형태가 dot나 dent 형태가 될 것으로 예측하였으나 Fig. 1에 나타난 것과 같이 상처의 양상은 dot나 dent 뿐만아니라 line 형태도 함께 나타났다⁹⁾. 이것은 Si 기판이 (100) 면의 단결정이므로 어떤 일정한 방향으로의 결합력이 다른방향으로의 결합력보다 작기 때문에 한 방향으로 line scratch가 형성될 수 있었던

것으로 생각된다.

Fig. 2는 2~4 μm 의 다이아몬드 분말을 이용한 전처리 시간변화에 따른 다이아몬드 결정의 표면 형상을 보여주고 있다. 전처리 시간이 증가할수록 핵생성 밀도 및 핵생성 속도가 증가하였으나 6분 이상의 전처리에서는 오히려 전처리 효과의 포화 상태가 관찰되었는데 이로부터 6분의 전처리 시간에서 일정한 크기(2~4 μm)의 분말에 의한 상처 처리의 크기와 깊이가 최대한도를 나타낸다고 생각된다.

Bare Si wafer의 경우 기판 표면은 bulk보다 자유에너지가 높은 상태에 있다. 이런 자유에너지 차이는 bulk Si의 경우 dangling bond가 존재하지 않고 4개의 bond가 모두 결합을 하는 안정한 상태를 유지하고 있지만 표면의 경우에는 결합하지않은 dangling bond가 존재하기 때문이다. 이러한 표면 상태에 전처리를 하였을 경우에는 Si wafer 표면에 상당한 상처를 유발하기 때문에 더욱 더 자유에너지를 증가시키는 원인이 된다. 이에 따라 높은 자유에너지를 상태를 낮은 자유에너지상태로 만들기 위해서 상처부근에 다이아몬드 결정핵이 우선적으로 생성되는 것으로 생각된다. 이것은 박막의 형성시 smooth surface보다는 kink나 terrace, jog 등에 우선적으로 free radical이 흡착하여 결정

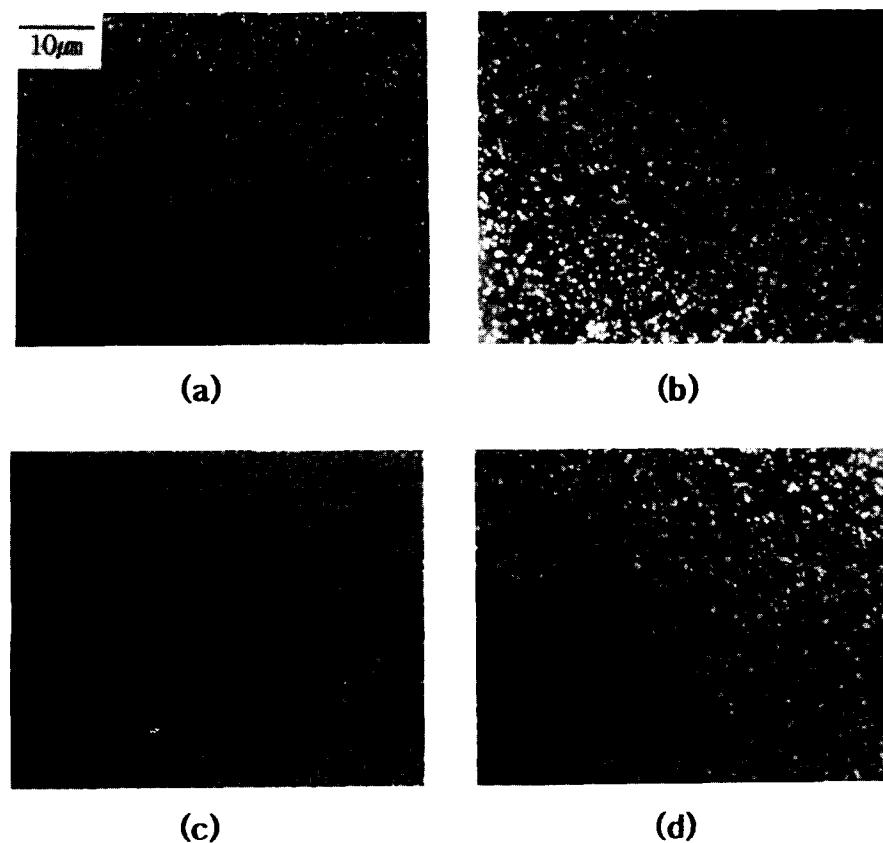


Fig. 3. SEM micrographs of diamond films deposited on Si wafers pretreated for various times (powder size : 40~60 μm , deposition time : 1hr) : (a) 2min, (b) 4min, (c) 6min, (d) 8min

핵을 형성하는 것과 일치한다. 그러나 상처효과를 높이기 위해 전처리시간을 길게하면 오히려 상처의 형상을 변화시키는 것으로 사료된다. 즉 기판의 일정부분에 계속적으로 손상이 가해지면 날카로운 부분이 무디어지는 현상이 나타나고 핵형성에 필요한 wetting angle이 바뀌고 이것이 오히려 다이아몬드 형성에 방해작용을 하는것으로 생각되어 진다. 이 결과 6분 이상의 전처리 시간에서는 전처리 효과의 포화 상태가 관찰되어 진 것으로 생각된다.

Fig. 3은 40~60 μm 의 다이아몬드 분말을 이용한 전처리 시간변화에 따른 다이아몬드 결정의 표면 형상을 보여주고 있다. 전처리 시간이 증가할수록 핵생성 밀도 및 핵생성 속도가 증가하였으나 6분 이상의 전처리에서는 오히려 전처리 효과의 포화 상태가 관찰되었는데 이는 앞서 Fig. 2의 2~4 μm 의 다이아몬드 분말을 이용한 전처리 시간변화에 따른 다이아몬드 결정의 표면 형상과 유사한 양상을 보여주었으며, 이로부터 40~60 μm 의 분말에 의한 상처 처리의 크기와 깊이도 역시 6분의 전처리 시간에서 최대한도를 나타낸다고 생각된다.

다이아몬드 분말의 크기에 따른 다이아몬드 핵생성 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 다이아몬드 분말의 크기가 증가할수록 핵생성 밀도가 증가한 것으로 나타나 있는데 이것은 전처리에 사용된 다이아몬드 분말의 크기가 증가함에 따라 기판에 형성된 상처의 밀도와 깊이가 증가했기 때문으로 생

각된다. SEM의 결과로부터 다이아몬드 분말의 크기는 40~60 μm , 전처리 시간은 6분이 최적의 전처리 조건인 것을 알 수 있었으며 이 후 이 조건에서 전처리된 Si wafer에 다이아몬드 증착을 시도하여 다이아몬드 박막 형성에 미치는 증착 조건의 영향을 조사하였다.

메탄 농도의 영향

Fig. 5는 메탄농도에 따른 다이아몬드 결정의 표면 형상을 보여주고 있다. 메탄 농도가 증가함에 따라 증착 속도는 증가하였으나 흑연과 비정질 탄소가 상당량 동시에 증착된 것으로 보여진다. 0.75% (3sccm)와 1% (5sccm)의 메탄 농도에서는 결정면이 매우 깨끗한 다이아몬드가 형성되었으며 이때 성장면은 다이아몬드의 전형적인 성장면인 (111)면과 (100)면이 주종을 이루고 있음을 알 수 있었다. 그러나 2% (8sccm)의 메탄에서는 메탄농도 증가에 따른 결정립 조대화가 일어났으며 메탄 농도 증가에 따라 결정립 사이에 SP² 결합의 결정질 탄소인 흑연이 동시에 증착되었음을 알 수 있었다. 이것은 플라즈마내의 C/H비율이 높아져서 흑연의 에칭 속도가 줄어들며 또한 원자상 수소의 감소는 다이아몬드 표면의 hydrogen termination 수의 감소로 이어져 다이아몬드 표면에 흑연의 형성을 조장하기 때문이라고 보며¹⁰⁾ 3% (12sccm)의 메탄농도에서는 흑연이 주로 성장한 것으로 생각된다. 메탄농도가 증가함에 따라 다이아몬드는 거의 형성되지 않았으며 흑연의 크기는

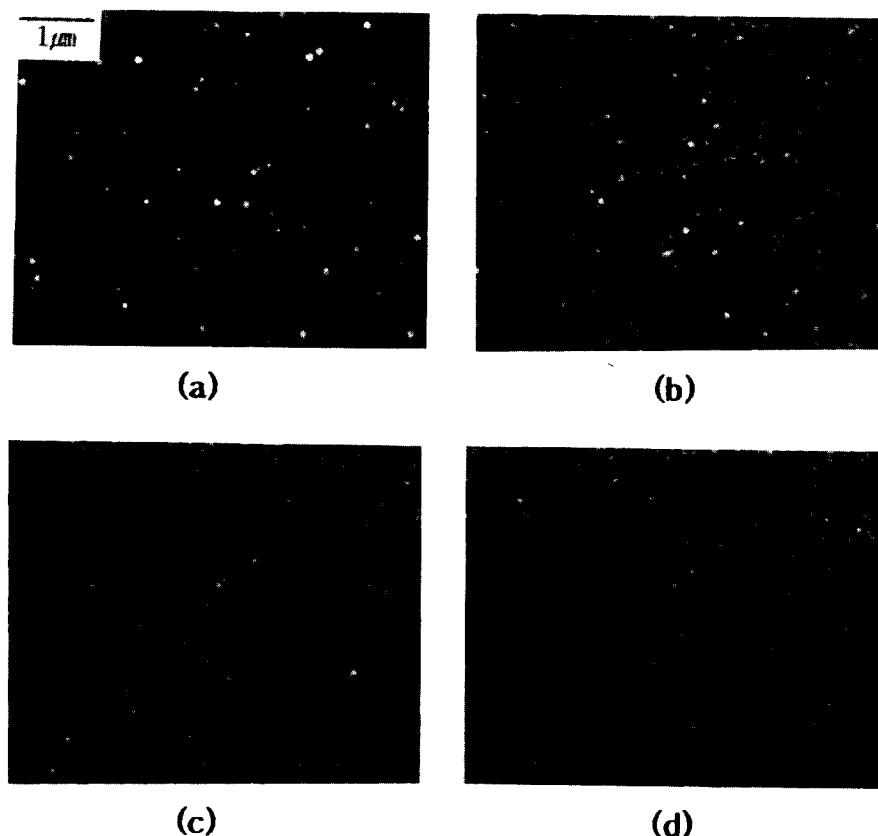


Fig. 4. SEM micrographs of diamond films deposited on Si wafers pretreated with powders of various sizes (pretreatment time : 6min, deposition time : 1hr) : (a) 2~4 μm, (b) 5~10 μm, (c) 20~30 μm, (d) 40~60 μm

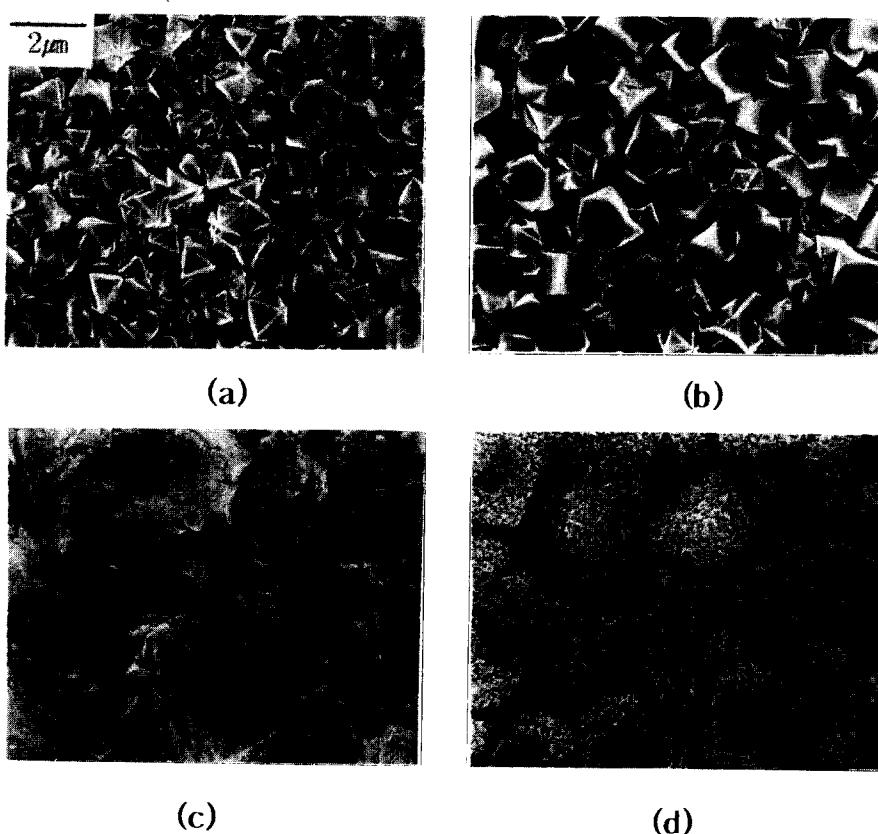


Fig. 5. SEM micrographs of diamond deposited films with various methane concentrations with 0.5% (2sccm) oxygen : (a) 0.75% (3sccm), (b) 1% (5sccm), (c) 2% (8sccm), (d) 3% (12sccm)

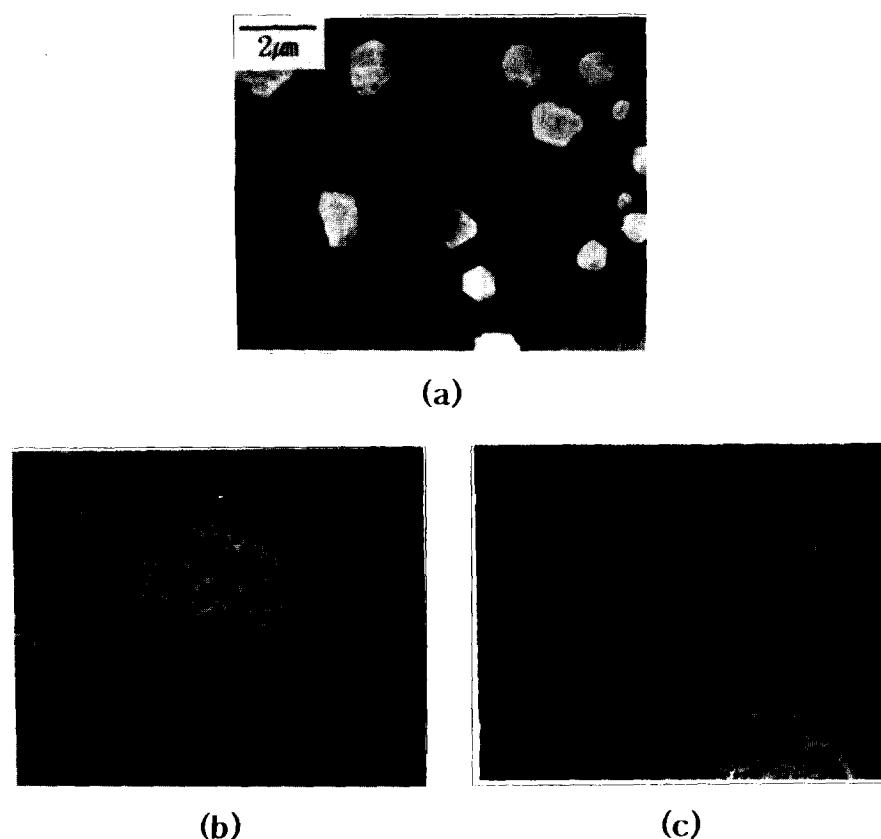


Fig. 6. SEM micrographs of diamond films deposited with various oxygen concentrations with 0.25% (1sccm) methane : (a) 0%, (b) 0.25% (1sccm), (c) 0.5% (2sccm)

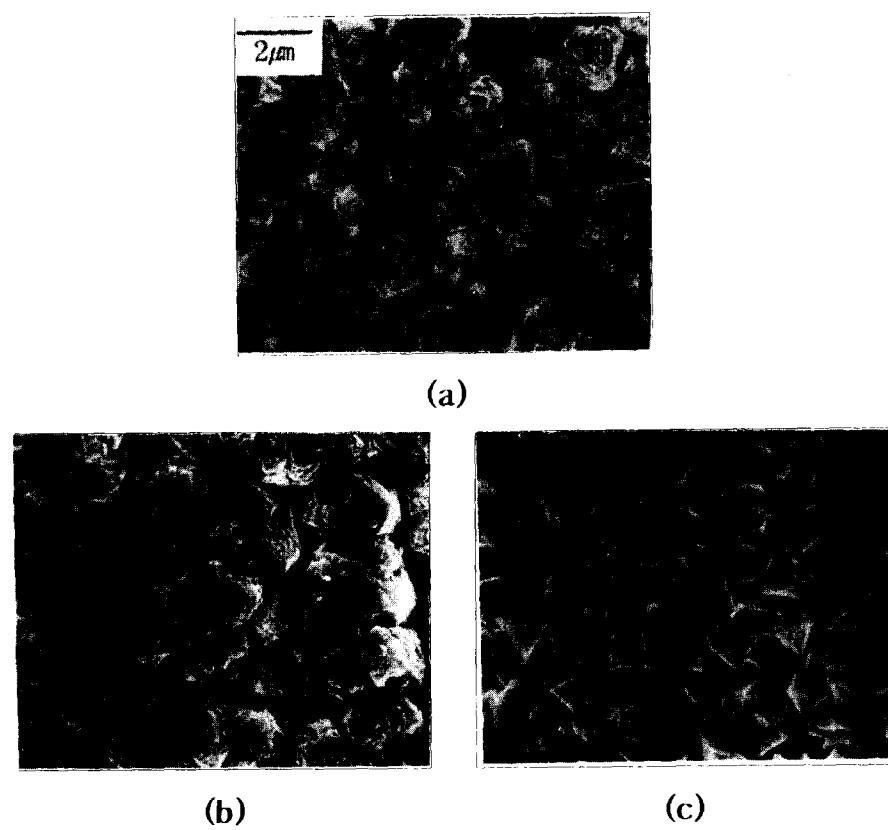


Fig. 7. SEM micrographs of diamond films deposited with various oxygen concentrations with 1% (5sccm) methane : (a) 0%, (b) 0.25% (1sccm), (c) 0.5% (2sccm)

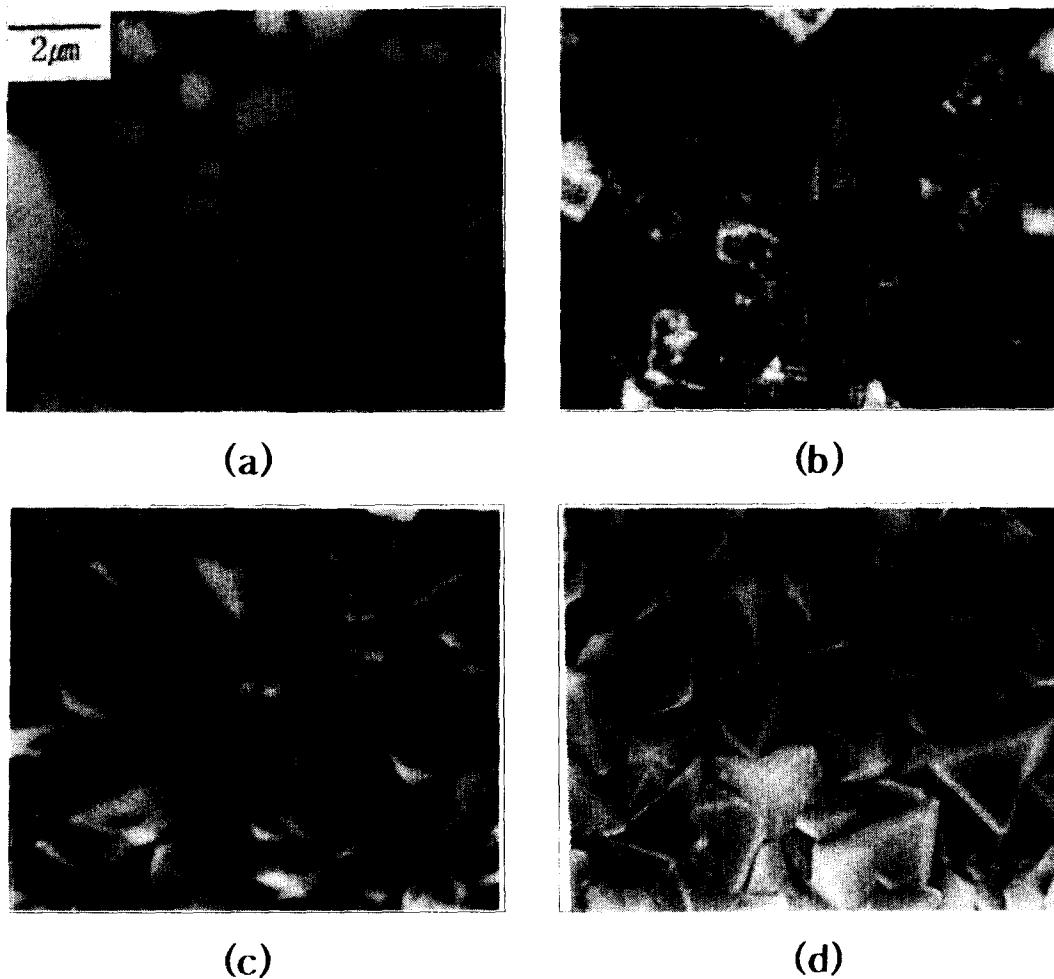


Fig. 8. SEM micrographs of diamond deposited films at various temperatures : (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C

매우 조밀하였다. 성장된 흑연의 표면에 다이아몬드 결정면이 형성된 것이 관찰되는데 이것은 국부적인 흑연 에칭과 이에 따른 다이아몬드 치환 형성의 결과라고 생각되어진다. 흑연과 다이아몬드는 서로 결정 표면에서부터 형성되는 양상을 나타내었는데 이것은 SP³결합과 SP³결합을 하는 탄소의 이동도 차이때문이라고 생각된다. 이와 함께 주 성장 방향으로 이종 결정이 성장되는 것은 원자상 산소와 수소에 의한 수직 방향의 에칭과 termination때문이라고 생각된다. C/H 비율이 커지면 메탄 분자를 해리할 수 있는 수소의 상대적인 양이 줄어들고 이에 따라 해리에너지가 낮은 흑연 활성종인 아세틸렌계 탄화수소가 다이아몬드 활성종인 메틸계 탄화수소보다 우선적으로 형성되기 때문에 흑연이 주로 형성되었다고 본다.

산소 농도의 영향

다이아몬드 형성시 흑연은 안정상으로 항상 동시 증착된다. 이와 함께 비정질 탄소와 DLC도 함께 증착되는데 이것은 다이아몬드의 여러 가지 성질을 저하시키는 원인이 된다. 이에 따라 이를 불순물의 동시증착을 억제하거나 이를 만 선택적으로 에칭하여 제거하는 것이 필요하다. 이러한 anti-graphite 화학종의 대표적인 예가 원자상 수소, 원자

상 산소 그리고 OH 등이다. 반응관내의 산소 첨가는 여러 가지 방법으로 이루어지고 있다. 즉 산소 원자를 포함하는 유기화합물 형태나 물 또는 CO 등의 화합물 형태이거나 직접 산소ガ스를 첨가하여 주기도 한다.

Fig. 6은 메탄 농도가 0.25% (1sccm) 일 때 산소 농도를 변화시키면서 증착시킨 다이아몬드 표면 형상을 나타낸다. 탄소원인 메탄의 농도가 매우 적고 산소가 첨가되지 않았을 경우에는 기판에 소수의 다이아몬드 입자가 생성되었지만 기판 전면을 덮는 막을 형성하지는 못하였다. 이것은 다이아몬드를 형성할 수 있는 탄소 공급원이 적기 때문에 충분한 핵생성 없이 결정 성장으로 이어졌기 때문이라고 생각되어진다. 산소 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 입자는 생성되지 못하고 오히려 기판에 에칭되는 것으로 나타났다. 따라서 원자상 산소는 입자핵 크기로 미처 자라지 못한 다이아몬드 염브리오를 모두 에칭한 후 표면 에너지가 높은 상처가 있는 기판 표면을 국부적으로 에칭한 것으로 생각된다. 그러나 탄소공급원인 메탄의 농도가 증가함에 따라 박막의 증착 속도는 증가하였고 다이아몬드와 동시에 증착되는 흑연의 산소에 의한 선택적인 에칭 때문에 결정면이 매우 깨끗한 다이아몬드 박막이 형성되었음을 Fig. 7은 보여

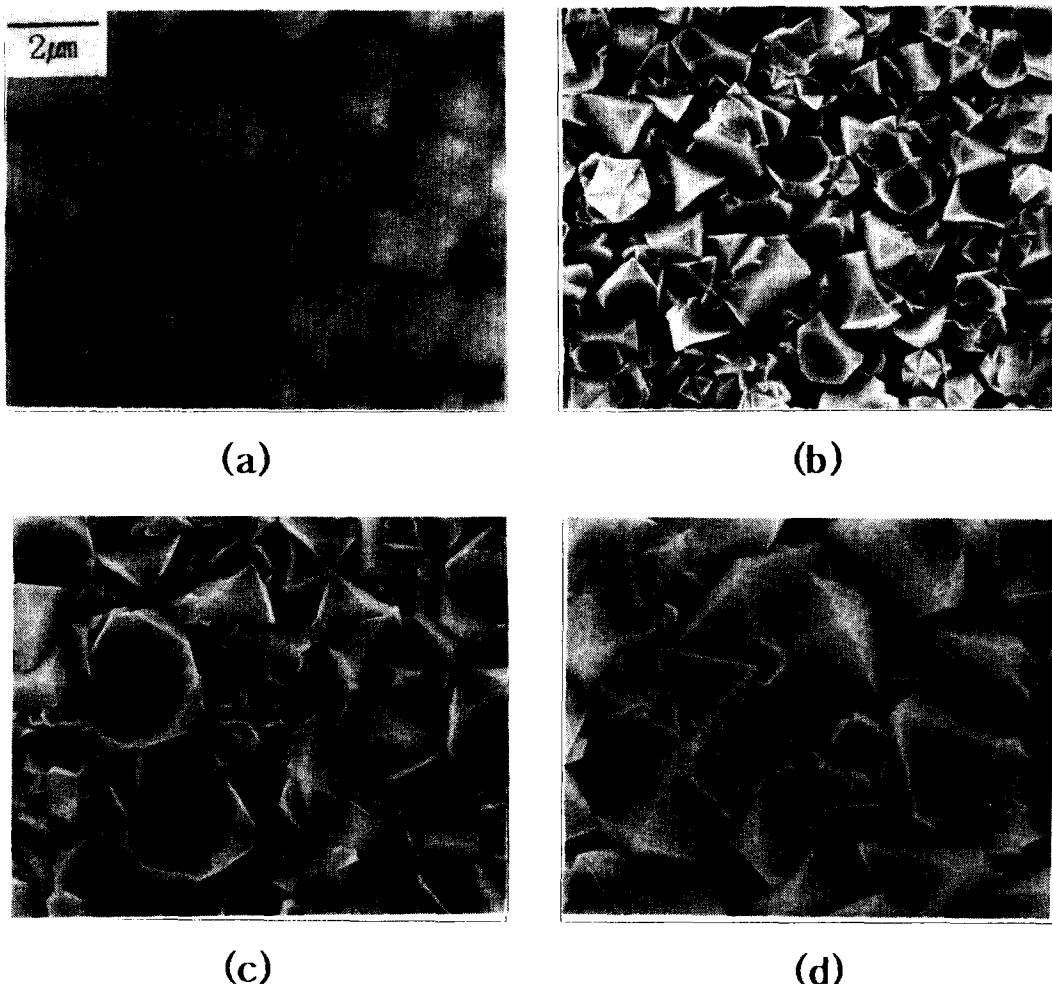


Fig. 9. SEM micrographs of diamond films deposited at various pressures : (a) 20torr, (b) 40torr, (c) 60torr, (d) 80torr

주고 있다.

산소는 혹연을 구성하는 탄소와 플라즈마내에 존재하는 아세틸렌계 탄화수소의 탄소 원자와 결합하여 CO, CO₂ 등의 화합물을 만들기 때문에 부가적으로 C/H 비율을 감소시키는 효과도 나타난다고 생각된다. 산소가 첨가 되지 않았을 경우 다이아몬드 결정의 성장면이 매끄럽지 못하고 불균일하여 혹연이 혼재되었음을 알 수 있었다. 이에 반해 산소의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 결정은 매우 깨끗한 (111)과 (100)의 입방정 결정면을 나타내었는데 이것은 결정의 표면에서 형성된 혹연이 산소에 의해 우선적으로 에칭되었다고 생각된다. 또한 원자상 산소가 원자상 수소와 같이 다이아몬드 표면을 SP³구조의 결합형태로 유지시키는 역할도 함께 하기 때문에 다이아몬드가 효과적으로 성장할 수 있었다고 사려된다.

증착 온도의 영향

CVD 다이아몬드의 경우 다이아몬드의 순수도와 우선성장면에 가장 큰 영향을 끼치는 인자중의 하나가 증착온도이다. Fig. 8은 증착온도에 따른 다이아몬드 결정의 표면 형상을 보여주고 있다. 900°C에서는 (111)면의 octahedron 형태의 다이아몬드가 주로 성장하였으며 800°C에서는

(111)면과 (100)면이 혼재된 cubo-octahedron 형태의 다이아몬드가 형성되었음을 알 수 있다. 700°C에서는 (100)의 우선성장면(preference oriented growth plane)이 나타났으며 600°C에서도 표면형상은 (100) 우선성장면을 보여주고 있는데 이것은 탄소의 이동도가 작기 때문에 원자의 충진도가 보다 작은 (100)면이 우선 성장된 것으로 생각된다. 또한 성장면에 대한 수직면을 보면 성장면이 매우 불균일한 것을 볼 수 있는데 2차 결정 성장면이 나타난 것으로 생각된다. 온도가 증가할수록 (111)면이 주로 성장하였으며 결정의 크기도 증가하였다. 이것은 온도 증가에 따른 탄소의 이동도와 확산속도의 증가에 기인한 것으로 생각되어진다.

반응압력 변화의 영향

기상 합성법에 의해서 다이아몬드 박막을 증착시킬 때 반응기 내부의 압력 또한 생성되는 박막의 성질에 영향을 주는 것이 알려져 있다. 낮은 압력하에서는 비정질 탄소나 혹연상 탄소가 생성되지만 압력이 증가함에 따라 이러한 비정질 탄소나 혹연상 탄소가 감소하고 순수한 다이아몬드가 형성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 반응기 내부압력이 증가함에 따라 발생되는 플라즈마 크기가 줄어들어 증착면적

이 감소하게 된다.

Fig. 9는 20torr, 40torr, 60torr, 80torr에서 각각 증착 시킨 다이아몬드의 표면 형상을 나타내고 있다. 낮은 압력 하에서 생성된 증착물은 비정질 탄소나 흑연상 탄소로 생각되어진다. 반응관내의 압력이 낮아지면 이에 비례하여 플라즈마의 크기는 커지게 된다. 같은 에너지를 가진 플라즈마가 크기만 커지게 되면 intrinsic property인 밀도는 감소하게 된다. 이것은 플라즈마내의 활성종의 밀도를 감소시키는 결과를 가져오게 하며 이에 따라 자유에너지가 낮은 흑연과 비다이아몬드 성분의 증착물들이 우선적으로 형성되게 되는 것으로 생각된다. 그러나 플라즈마의 크기가 커지기 때문에 증착되는 면적은 증가되는 결과를 가져왔다. 압력을 증가시키면 플라즈마의 크기는 줄어드는 대신 작아진 플라즈마내에는 활성종들의 밀도가 상당히 증가하여 매우 순수하고 결정의 크기가 큰 다이아몬드가 형성되었음을 알 수 있었다. 높은 압력하에서는 결정의 크기가 커지고 결정의 순수도가 증가하는 대신 같은 시간을 증착하여도 박막을 형성하지 못하고 고립된 결정성장을 관찰할 수 있었는데 이것은 작아진 플라즈마에 의한 국부적인 온도상승과 국부적인 활성종의 집중으로 연속적인 다이아몬드 막의 성장이 지체되어졌기 때문이라고 생각되어진다.

4. 결 론

$\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ gas system을 사용하여 MPECVD법으로 다이아몬드를 증착시켰다. 메탄농도, 산소 농도, 반응 온도 그리고 반응 압력을 변화시키면서 다이아몬드의 표면 형상과 특성을 관찰하여 각각의 반응조건과 다이아몬드 형성과의 상관 관계를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기판 전처리시 전처리 분말로는 40~60 μm 크기의 다이아몬드 분말이, 전처리 시간으로는 6분이 다이아몬드 핵 형성 밀도 증가 및 결정 성장 속도 증대에 가장 효과적이었다.

2) 메탄 농도의 최적조건은 1.25% (5sccm)이었고 이보다 높은 메탄 농도에서는 흑연이 동시에 증착되었다.

3) 산소의 첨가로 양질의 다이아몬드가 형성될 수 있는 조건이 넓어졌다.

4) 낮은 증착온도(600°C)에서는 (100)의 우선성장면을 보였고 온도가 증가함에 따라 (100)과 (111)이 혼재된 cubo-octahedron이 형성되었고 900°C에서는 (111)의 우선성 장면을 가진 octahedron이 형성되었다.

5) 증착압력이 증가할수록 다이아몬드의 표면형상은 향상되었으나, 압력증가에 따른 플라즈마 형성영역이 줄어들었기 때문에 다이아몬드 박막의 증착면적은 줄어들었다.

참 고 문 헌

1. T. Kobayashi and T. Maki, 應用物理, 1189 (1994)
2. 犬出直夫, ダイヤモンド薄膜, 1 (1990)
3. R. F. Davis, Diamond Films and Coatings, 1 (1993)
4. B. V. Spitsyn, Proc. 1st Int. Conf. of New Diamond Sci. and Tech., 1 (1988)
5. Y. N. Sun, H. Z. Yun, W. T. Guo and J. Q. Li, Thin Solid Films, 212, 137 (1992)
6. K. Takeuchi and T. Yoshida, J. Appl. Phys., 71(6), 2636 (1992)
7. T. Okubo, S. Nakata, H. Nagamoto, M. Ihara and H. Komiyama, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1767 (1993)
8. K. H. Chen, M. C. Chuang, C. M. Penney and W. F. Banholzer, J. Appl. Phys., 71(3), 148 (1992)
9. P. E. Pehrsson, F. G. Celii and J. E. Butler, Diamond Films and Coatings, ed., R. F. Davis, pp. 68, Noyes Publications, New Jersey (1993)
10. K. Tankala and T. DebRoy, J. Appl. Phys., 72(2), 712 (1992)