

## 다이아몬드 후막 합성 기술



### 이재갑

한국과학기술연구원  
박막 기술 연구센터 연구원

### 이육성

한국과학기술연구원  
박막 기술 연구센터 선임연구원

### 백영준

한국과학기술연구원  
박막 기술 연구센터 책임연구원

### 은광웅

한국과학기술연구원  
박막 기술 연구센터 책임연구원

### 1. 서 론

CVD 방법에 의한 다이아몬드 막 합성기술은 80년대부터 연구가 시작되었다. 기존의 고온 고압법에 의해 합성되던 분말상의 다이아몬드 합성법과는 달리 다이아몬드를 막 형태로 합성할 수 있게됨에 따라, 기계적, 전기, 전자적, 물리, 화학적으로 탁월한 다이아몬드의 특성을 이용한 여러가지 새로운 응용분야가 창출되게 되었다. 이러한 CVD 다이아몬드 막 분야의 연구는 그 동안 비약적인 발전을 거쳐 최근에는 여러가지 분야의 응용이 시도되고 있다.

이러한 응용분야들은 증착된 다이아몬드 막의 두께 별로 박막과 후막의 두 가지로 구분될 수 있다. 박막 응용분야로는 electric isolation, cold cathode, sensor, micromachin, UV laser, optical coating, tool, wear application, active electronics등을 들 수 있고, 후막 응용분야로는 thermal management, tools, acoustic device, particle sensor, window,

wear part, optics등을 들 수 있다.

다이아몬드 막의 합성기술 역시 응용분야의 막 두께에 따라 박막용과 후막용 합성기술의 두 가지로 대별된다. 박막의 경우는 비교적 증착 속도가 느린 hot filament CVD, microwave PACVD 등이 사용되며 후막의 경우는 증착속도가 보다 빠른 dc arc jet, EACVD, DC PACVD 등의 방법이 사용된다. 후막 합성 방법 중에는 이외에도 산소-아세틸렌 토치를 이용한 방법, RF induction을 이용한 방법 등이 있으나 실용화단계에는 이르지 못한 것으로 보인다. 본 논문에서는 이중 다이아몬드 후막 합성용으로 사용되고 있는 DC arc jet, EACVD, DC PACVD의 세 가지 기술들을 중심으로 개관하고자 한다.

### 2. DC arc jet

DC arc jet 방법은 용사(plasma spray)용 DC plasma torch를 개조하여 알콘과 수소 가스로 플라즈마를 발생시키고 여기에 메탄을 혼입시켜 분해함으로써 다이아몬드 막을 증착하는 방법이다.

그림 1에 이 방법의 개략도를 보인다. 텅스텐 음극(1)주변에 수냉되는 구리재질의 양극((2,3)이 설치되고 음극과 양극사이의 좁은 gap에 아크(10)를 발생시키면서 여기에 플라스마 발생용 가스(15), 즉 알곤과 수소가스를 10내지 수십slm사이의 유량으로 통과시켜 plasma jet(11)를 발생시킨다. 이 때 양극에 설치된 별도의 가스 도입구(12)를 통하여 메탄 등의 탄화수소가스를 혼입한다. 이 plasma jet는 기관(7)상에 분사되며 기관의 온도는 기관의 위치 및 냉각수 흐름의 조절, 기관홀더(5)와의 열접촉 정도의 조절을 통해 1000℃ 내외의 온도로 유지해준다. 플라스마의 발생에 소요되는 파워는 수kW에서 수십 kW사이인데 직류 파워 서플라이(17)를 사용하여 인가된다. 플라스마의 발열량이 매우 크므로 시스템 전체를 수냉해야 한다. 증착 챔버의 압력은 1기압에서 수 kPa사이의 값을 가진다. 이 방법은 플라스마의 온도가 매우 높아 가스분해의 효율이 높기 때문에 증착속도가 현존하는 다이아몬드 막 증착 방법들 가운데 가장 높다는 것이 대표적인 장점이다. Tokyo Institute of Technology는 920 $\mu$ m/hour, University of Minnesota에서는 다결정 막의 경우 1000 $\mu$ m/hour, homoepitaxy 조건에서는 200 $\mu$ m/hour의 증착속도를 보고하였다[1].

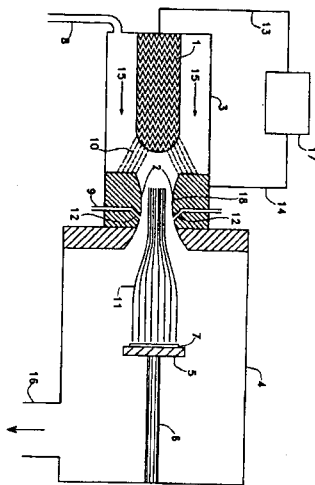


그림 1. DC arc jet 장치의 개략도

이 방법은 이와같이 최대 증착속도가 타 방법에

비해 현격히 높은 반면, 다음과 같은 몇 가지 결정적 단점이 있다. 첫째로 가스 소모량이 매우 크다는 것이다. 대부분 분당 수 liter에서 수십 liter 이상의 가스를 소모하므로 가스를 recycling하지 않으면 가스 소모가 너무 커서 경제성이 없어진다. 따라서 가스 recycling을 위한 설비투자가 병행되어야 한다는 것이 하나의 단점이다.

두 번째로는 증착면적의 확대, 증착 균일성 확보, 전극 마모에 의한 불순물 혼입 방지를 위해 해결해야 할 기술적 문제들이 매우 고난도라는 점이다. 기존의 용사용 토치를 개조하여 사용한 초창기 연구들은 모두 증착면적이 직경 10mm 내외의 작은 것들이었으며 증착영역의 직경 방향으로 막질과 증착속도가 불균일한 것들이 대부분이었다. 이것은 이 방법의 DC arc jet 자체가 플라스마의 직경이 작고 플라스마 자체의 특성이 직경방향으로 불균일하기 때문이었다. 또 음극의 마모에 의한 불순물 혼입문제가 있다. DC arc jet법에 의한 다이아몬드 증착 환경은 매우 가혹한 환경이다. 특히 고온의 플라스마가 발생되어 분사되는 분사구 부위 중 수백 암페어 가량의 높은 전류가 직경 1cm내외의 좁은 영역에 집중되는 음극 선단의 환경은 매우 가혹하다. DC arc jet의 가장 큰 문제점은 음극의 선단이 이 가혹한 환경에서 마모되어 다이아몬드 막에 불순물로 혼입되는 현상이다. 이 불순물 때문에 다이아몬드 막의 색상이 변화하며 흑연 불순물의 생성이 촉진된다.

이러한 여러 가지 문제점들을 해결하기 위한 노력들이 다각도로 진행되었는데, 그 문제의 고난도성 때문에 독자적인 연구개발보다는 몇 개의 기업이 서로 협조하여 연구개발을 추진해온 것이 하나의 특징이다. 일본의 Onoda Cement사와 Tokyo Institute of Technology (TIT) 및 De Beers 사, 미국의 Technion Inc. 사와 Norton Diamond사 간의 기술 협력이 그 대표적인 예이다.

먼저 증착면적의 확대와 증착의 균일성 문제는 두 가지 방향으로 연구가 진행되었다. 첫째는 TIT 및 University of Minnesota에서 채택한 방법으로서 3개의 토치를 병용하여 각 토치로부터 분사되는 플라스마가 한 개의 기관에 중첩되게 하는 방법을 사용하는 방법이다. 두 번째 방법은 자기장을 사용하여 플라스마를 확장시키거나 회전시키는 방법이다. 자기장을 사용하여 플라스마를 확장시키는 방법은 미국의 Technion Inc.사에서 개발한 방법으로서 소위 magnetically mixed and spread

arc (MMSARC)기술로 알려져 있다.

증착면적을 확대하는 두 번째 방법, 즉 자기장에 의해 아크를 회전시키는 방법으로는 중국 북경 과기대의 Lu Fan Xiu등이 개발한 방법이 있다. 이 방법의 개략도를 그림 2에 보인다. 이 방법은 DC arc jet 토치의 음극으로부터 annulus형태의 양극상의 한 점에 이르는 J자 형태로 아크를 발생시킨 후 이것을 자기장을 인가하여 annulus 양극의 중심축을 중심으로 하여 회전시켜주는 방법이다. 북경 과기대의 Lu Fan Xiu 그룹에서는 이 방법을 사용하여 4인치의 다이아몬드 후막을 제조하였다고 보고하였다[2].

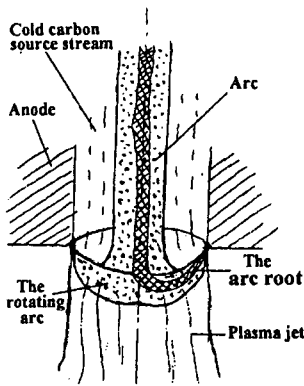


그림 2. 북경 과기대의 DC arc jet의 회전 arc

다음으로 음극의 마모에 의한 불순물 혼입문제는 음극과 양극간의 방전 전압을 높이는 대신에 방전 전류는 줄여줌으로써 음극의 선단에 가해지는 전류 부하를 줄여주면서도 플라즈마에 투입되는 파워는 유지해주는 방향으로 연구가 진행되었다. 이 방법은 주로 음극과 양극간의 거리를 키워주는 방법을 사용한 것들로서 TIT, Norton Diamond, 북경 과기대의 방법들이 모두 이러한 개념에서 출발한 방법들이다.

TIT에서는 한 개의 음극주변으로 직경이 서로 다른 여러 개의 양극을 동심원상으로 설치한 방법을 사용하였다. 한편, 북경 과기대는 그와는 다른 구조의 토치를 사용하였는데 그림 3에 그 개략도를 보인다. Norton diamond 사도 이와 유사한 개념의 토치를 사용하는데[4, 5], 토치의 상단에 음극(1)을 위치시키고 그 하단에 직경이 같은 여러 개의 양극(5)과 스페이서(6)를 번갈아 단계별로 배

열하는 방법을 사용한 것이다. 양극 주변에는 전자석(10)을 위치시켜 플라즈마 jet(4)를 콘트롤하며 탄화수소 가스는 플라즈마 jet의 하단 부에 위치한 혼입구(9)를 통해 주입한다. TIT방법과 북경과기대 및 Norton사의 방법의 공통점은 플라즈마를 음극과 그것에 가장 가까운 양극사이에 발생시킨 후 차례로 인접한 양극으로 arc spot을 옮겨가는 방법을 사용하여 음극과 그것으로부터 가장 먼 곳에 위치한 양극사이에 아크를 최종적으로 안정화시킴으로서 아크의 경로를 크게 하여 방전 전압을 증가시킨다는 것이다.

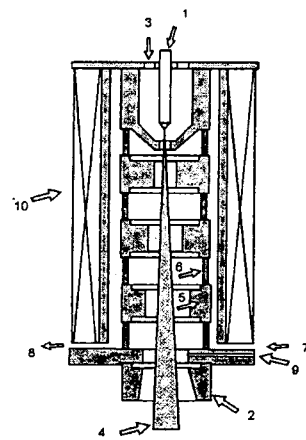


그림 3. 북경 과기대의 DC arc torch의 구조

이와 같은 방법을 사용하여 Norton Diamond사는 최근 직경 175 mm에 균열이 없으며 휨이 150 $\mu$ m 이내이고 두께 균일도가 7.4%인 두께 215 $\mu$ m의 다이아몬드 후막 생산에 성공한 것으로 보고되었다[3]. Norton사에서 생산되는 다이아몬드 후막 제품은 모두 arc jet방법에 의해 생산되고 있다. 열전도도 1.5kW/m-K수준의 free-standing 후막을 18 $\mu$ m/hour의 속도로 생산하며 열전도도가 그보다 더 큰 white diamond 막은 전자의 1/3수준의 속도로 생산하고 있는 것으로 알려졌다[1]. 또 TIT의 기술을 영입한 DeBeers사는 3인치의 고품위 white 다이아몬드 후막을 생산하는 것으로 알려졌다. 또 북경 과기대에서는 4인치의 다이아몬드 후막을 생산하고 있으며[2], 최근 2인치 직경의 white diamond 후막을 생산하는 것으로 알려졌다[6].

### 3. EACVD

EACVD(Electron Assisted CVD) 방법은 기존의 Hot filament 방법을 변형하여 막 성장 속도를 증가시킨 방법이다. 그림 4에 그 개략도를 보인다. 이 방법은 hot filament 방법에서 기판(1)과 filament(3)간에 직류전원(5)를 사용하여 전기적 바이어스를 인가하여 양자간의 공간에 플라스마를 발생시킨다는 점이 특징이다. 필라멘트는 별도의 교류전원으로 가열하여 2000℃ 가량의 고온으로 유지하며 기판은 필라멘트에 대하여 일반적으로 양(positive)의 전압을 가해준다. Hot filament방법의 증착속도는 1 $\mu$ m/hour 내외의 작은 값을 가지는데 반하여 이와 같은 방법으로 개조된 EACVD 방법의 증착속도는 최대 10 $\mu$ m/hour 이상으로 높은 것으로 보고되고 있다. 다이아몬드 후막 증착에 이 방법을 사용하고 있는 기업들은 일본의 Sumitomo Electric사, 미국의 Diamonex사, 중국의 Beijing Tiandi Orient Diamond Tech. 사 등이 있다. EACVD에서 가스분해에 DC plasma를 사용한다는 점은 후술할 DC PACVD와 같은데, 차이점은 별도의 전원으로 가열되는 필라멘트를 음극으로 사용한다는 점, 그리고 DC plasma에 공급되는 파워가 DC PACVD에 비하여 작다는 점이다.

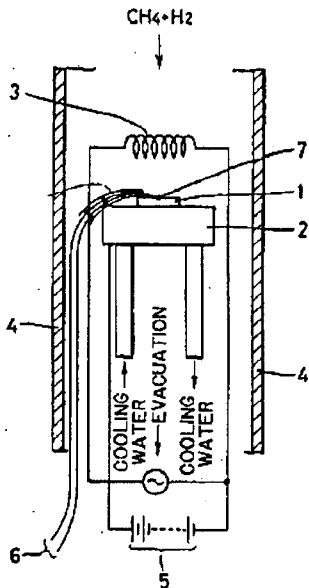


그림 4. EACVD 법의 개략도

초창기의 방법들은 대부분 일본의 Sumitomo Electric사에서 발표한 것들인데, 한 개의 나선형 필라멘트를 사용한 Hot filament CVD방법에서 단순히 기판과 필라멘트 사이에 바이어스를 가한 것들로서, 증착면적이 작은 것들이었다(그림 4참조). 그후로 증착면적의 확대와 증착 균일성의 확보, 기판의 온도조절을 위한 방법들이 발표되었다. 증착면적의 확대는 여러 개의 필라멘트를 평행으로 배치하는 방법들이 대부분이며, 증착 균일성문제는 필라멘트의 휨 및 뒤틀림 방지법들과 기판을 회전하는 방법들로 요약된다. 필라멘트의 휨을 방지하기 위한 방법들은 hot filament 방법에서 사용되는 방법들을 원용한 것으로서 기존의 나선형 필라멘트 대신에 선형 필라멘트를 사용하여 필라멘트에 장력을 가하는 방법들이 사용되었다. 이때 선형 필라멘트 상호간 간격이 너무 크면 필라멘트 직하와 그 이외의 부위의 증착거동이 서로 달라져 불균일성이 야기되는데, 그 간격을 줄이거나 기판을 회전하여 증착의 균일성을 확보하는 방법들이 사용된다. Sumitomo Electric사에서는 그림 5와 같이 여러 개의 선형 필라멘트에 장력을 인가하여 사용하고, 증착 챔버의 부피를 극도로 줄여주는 방법을 사용하여 시간당 10~35  $\mu$ m 수준의 높은 증착속도로 대면적 증착이 가능하다고 주장하였다[7].

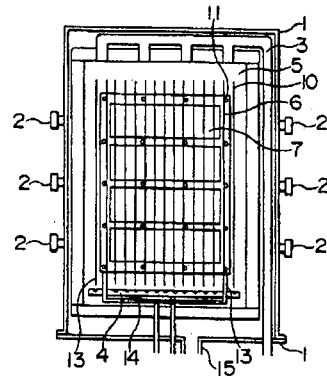


그림 5. Sumitomo Electric사의 EACVD법의 필라멘트 배열

### 4. DC PACVD

DC PACVD 방법은 80년대 후반 일본의 Inuzuka그룹에서 처음 개발된 방법이다[9]. 그림 6에 DC PACVD방법의 개략도를 보인다. DC

PACVD 방법은 진공 챔버(2)속에 음극(13)과 양극(11)을 평행하게 설치하고 그 사이에 직류전압(10)을 인가하여 플라즈마(5)를 발생시키고 양극(11)상에 기판(1)을 위치시켜 기판 상에 다이아몬드를 증착시키는 방법이다. 양극과 챔버는 접지하는 것이 보통이며 기판은 예외 없이 양극 상에 위치시키는데, 기판을 음극에 위치시키는 경우는 다이아몬드가 증착되지 않는 것으로 알려져 있다. 기판과 음극은 플라즈마(5)로부터 하전입자의 충돌에 의해 가열되는 방법이 사용되며 별도의 가열장치는 사용하지 않는 것이 일반적이다. 가스는 일반적으로 챔버 벽의 도입구(4)로부터 도입된다.

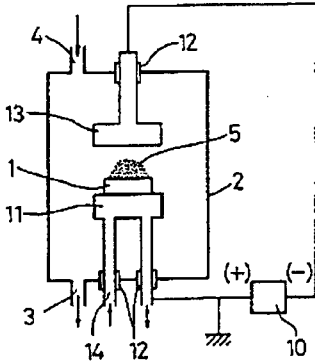


그림 6. DC PACVD 방법의 개략도

일반적으로 이 방법은 DC arc jet 방법에 비하여 가스 소모량이 작고, 장치가 간단하며 증착속도도 EACVD와 유사한 반면, 필라멘트를 사용하는 EACVD에 비하여 필라멘트의 유지보수 문제가 없고, arc jet과 같은 전극마모에 의한 불순물 혼입 문제가 없다는 것이 장점이다.

이 방법은 기판의 직경과 유사한 직경의 한 개의 음극을 사용하는 single-cathode 방법과 한 개의 기판 위에 기판보다 훨씬 작은 크기를 가지는 여러 개의 음극을 위치시키는 multi-cathode 방법으로 대별될 수 있다. 전자의 방법의 개략도는 그림 6과 같으며 후자의 방법은 그 기본구조는 그림 6과 같으나 음극이 복수가 존재하며 각 음극이 각각 별도의 파워 서플라이에 독립적으로 연결된다는 점이 가장 큰 차이점이다(그림 7 참조)[8]. 후자의 방법은 후술할 DC plasma의 안정성과 대면적 증착의 두 가지 요구조건을 동시에 만족시키기 위해 탄

생한 방법이다.

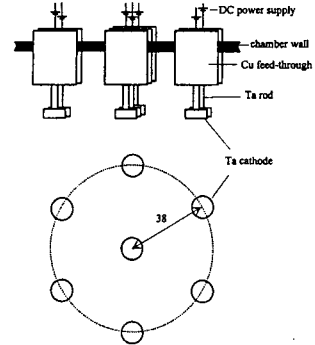


그림 7. KIST에서 개발된 Multi-Cathode DC PACVD의 전극배열

전자의 방법은 80년대 후반에 일본에서 처음 개발되어 현재까지 대부분의 연구자들이 채택해온 방법이며, 후자의 방법은 본 연구실에서 개발하여 직경 4인치의 다이아몬드 후막을 증착하고 있는 방법이다. Single-cathode 분야에서 학계에 이 분야의 연구결과를 발표해온 주요 그룹들은 본 연구실을 비롯하여 일본, 중국, 미국, 유럽 각국의 여러 연구그룹들이 있다. 이 방법은 간단한 장치와 hot filament와 유사한 낮은 가스 유량에도 불구하고 증착속도가 상당히 높다는 것이 특징인데, 일본의 Inuzuka 그룹[9]은  $20\mu\text{m}/\text{hour}$ , Wanlu그룹[10]과 Bacci 그룹[11]은  $50\mu\text{m}/\text{hour}$ , Nesladek들[12]은 10 내지  $20\mu\text{m}/\text{hour}$ , Lux 그룹은 증착속도는 1~6%  $\text{CH}_4$  조건에서 5내지  $40\mu\text{m}/\text{hour}$ [13], Jin그룹[10]은  $10\mu\text{m}/\text{hour}$ 의 증착속도를 보고하고 있다.

그러나, 종래의 Single-cathode dc pacvd에 의한 이들 연구 그룹의 다이아몬드 증착 연구 결과들은 대부분 기판의 직경이 10mm 내외의 작은 것들이라는 문제가 있다. 또 그 증착 두께도 대부분  $300\mu\text{m}$ 이하의 비교적 얇은 두께에 국한된 것들이었다. 이들 연구자들이 그 이상의 두꺼운 막을 증착하지 못한 이유는 DC plasma의 불안정성에 기인하는 것으로 판단된다. DC PACVD 방법은 그 전압-전류 필드내의 작동 영역이 글로우-아크 천이 영역에 가까운 영역이다. 따라서 전극간에 형성된 플라즈마가 쉽게 아크로 천이하여 정상적인 증착이 불가능해지는 경향이 있다. 이와같이 아크가 발생

하면 정상적인 증착이 불가능해지므로 DC PACVD 방법에 있어서 전극간의 아크 발생은 가장 심각한 문제점이었다.

초창기의 연구자들 중에는 이러한 경향을 기판 상에 부도체인 다이아몬드 막이 피복됨에 따라 음극에서 기판으로의 전류의 흐름이 차단되기 때문이라고 해석하고 다이아몬드 막에 붕소를 도핑하여 다이아몬드 막에 도전성 부여함으로써 이러한 문제를 해결하였다고 주장하는 연구자들도 있었으나, 본 연구실의 연구결과 도핑하지 않은 다이아몬드 막을 이 방법으로 1mm가량의 두께로 성장시킬수 있음이 밝혀짐에 따라 이러한 해석은 불식되었다[15, 16].

본 연구실의 연구결과 DC PACVD 시스템에서 플라스마가 아크로 천이 하게 하는 가장 중요한 원인중의 하나는 증착환경에서 음극의 표면에 형성되는 soot임이 밝혀졌다. 본 연구실에서는 온도-탄소/수소 field에서 soot의 형성이 열역학적으로 방지되는 영역이 존재한다는 기존의 보고에 착안하여, 음극의 온도를 2000℃ 이상의 고온으로 유지해 줌으로써 음극의 수트 형성을 방지하여 아크발생을 억제하는 방법을 제시하였다[16, 17].

한편, 이와 같이 음극의 온도를 2000℃ 이상의 고온으로 유지하는 경우는 한가지 문제점이 따른다. 그것은 음극의 직경이 커질 경우 그것을 균일하게 가열하는 것이 어렵다는 점인데, 2000℃ 이상의 고온으로 균일하게 가열할 수 있는 음극의 최대 직경은 대략 15mm 가량에 국한된다. 증착면적은 형성되는 플라스마의 직경과 유사하고 플라스마의 직경은 음극의 직경 보다 약간 큰 정도이기 때문에 이 경우 균일한 증착이 가능한 기판의 직경은 약 30mm로 제한되어 그 이상의 대면적 증착은 불가능한 문제점이 발생한다[8].

본 연구실에서 개발한 multi-cathode DC PACVD 방법은 이러한 문제점을 해결하기 위해 개발된 것이다[8]. 그림 7에 그 음극배열의 개략도를 보이는데, 직경 3인치 내지 4인치의 대면적 기판 위에 직경이 10mm내외의 작은 음극을 여러 개 설치하고 각 음극을 별도의 파워 서플라이와 독립적으로 연결하여 플라스마를 발생시켜, 각 음극에서 발생한 플라스마가 서로 중첩되어 대면적 기판 상에 균일한 다이아몬드 막이 증착되게 하는 방법이다. 이 방법을 사용하여 4인치 기판 상에 두께 1mm 내외의 다이아몬드 후막을 증착하고 있다.

한편, single cathode를 사용하고 음극의 온도가 고온이 아니면서도 두께 500 μm 이상의 다이아

몬드 후막을 증착한 연구자들도 있다.

오스트리아의 Lux 그룹에서는 약 3cm<sup>2</sup>의 증착 면적에서, 4% 메탄, 가스압 230 mbar, 파워 6kW의 조건에서 550μm 두께의 free-standing 다이아몬드 후막을 증착한것으로 알려졌다[20]. 중국의 Jin그룹은 2인치의 증착면적에서 일반적으로 두께가 1 mm 이상인 막들을 증착하고 있는 것으로 알려졌으며 두께가 무려 4.9mm인 막도 증착한 것으로 알려졌다[14]. 이들은 수소에 메탄과 알코올을 혼합하여 공급하고, 약 1000V, 10 A의 조건에서 약 10μm/h의 속도를 얻은 것으로 알려지고 있다[14].

이와 같이 두께 500μm 이상의 다이아몬드 후막 증착에 성공한 Lux그룹과 Jin 그룹은 모두 펄스 타입의 파워 서플라이를 사용하고 있다는 점이 중

요한 공통점이다. Lux그룹은 pulse duration time 및 pulse pause time이 수십 μs단위인 직류 펄스 파워 서플라이를 사용하였으며[13], Jin그룹은 100Hz의 저주파 직류 펄스를 사용한 것으로 알려지고 있다[14]. 다이아몬드 증착 환경에서의 pulse power의 효과에 대해서는 이밖에도 일본의 Maruno들[18] 및 Mankelevich들[19]에 의하여 언급되었는데, 이들은 전자의 온도에 따라 전자-분자 반응속도가 급격히 비선형적으로 증가하기 때문에 직류보다는 펄스형태로 파워를 공급하는 것이 효과적이라는 사실을 지적하였다.

그림 8은 KIST에서 개발된 Single-Cathode DC PACVD 시스템에 의해 4인치 기판 상에 형성된 플라스마의 형상을 보인 것이다. KIST에서는 최근 이 시스템을 사용하여 직경 4인치, 두께 1mm 내외의 다이아몬드 후막을 증착 하였다.

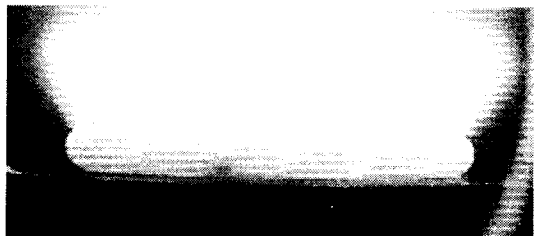


그림 8. KIST의 Single-cathode DC PACVD system의 4인치 기판 상에 형성된 플라스마

## 5. 결 론

다이아몬드 후막 합성용으로 사용되고 있는

DC arc jet, EACVD, DC PACVD의 세 가지 기술들을 중심으로 각 합성방법의 개요, 문제점, 장단점 및 발전동향을 개관하였다. 모두 다이아몬드 후막 생산용으로 응용 가능한 방법이지만 각 방법의 장단점을 고려하여 응용 분야의 특성에 따라 적합한 방법을 택할 필요가 있다고 판단된다.

### 참 고 문 헌

1. CVD diamond and Related Superhard Materials, Vol. 1, Technology, Application and Market Scenarios, 1993-2020, by C. James Russel, Pub. by Decision Resources, Inc, (1993).
2. F. X. Lu, G. F. Zhong, Y. L. Fu, J. J. Wang and W. Z. Tang, in Proc. 1st Int. Diamond Symp., 5-7 Nov. (1996), Seoul, Korea, 115.
3. H. Windischmann and K. J. Gray, "Free-Standing CVD Diamond Wafers by DC Arc Jet Technology for Thermal Management", presented at 9th European Conf. Diamond, Diamond-like Materials, Nitrides and Silicon Carbide, 13-18 Sept. (1998) Crete, Greece.
4. US Patent 4,682,564.
5. European Patent EP 607987.
6. Lu Fan Xiu, Personal communication, 1998.
7. US Patent 5,314,570.
8. Young-Joon Baik, Jae-Kap Lee, Wook-Seong Lee, Kwang Yong Eun, J. Mater. Res., Vol. 13, No. 4, Apr (1998) 944.
9. Kazuhiro Suzuki, Atsuhito Sawabe, Hiroaki Yasuda and Tadao Inuzuka, Appl. Phys. Lett Vol. 50, No. 12 March (1987) 728.
10. Wang Wanlu, Liao Kejun, Gao and Liu Aimin, Thin Solid Films, Vol. 215 (1992) 174.
11. T. Bacci, E. Borchi, M. Bruzzi, M. Santoro and S. Sciortino, Mat. Sci. and Eng. B53 (1998) 284.
12. M. Nesladek, Diamond and Related Materials Vol. 2 (1993) 357.
13. P. Hartmann, R. Haubner, B. Lux, Diamond and Related Materials 5 (1996) 850.
14. Z. S. Jin, State-Key Lab. of Super Hard Materials, JiLin University of Chang-Chun, China, (1996), (1998), personal communication.
15. 이옥성, 박사학위논문, KAIST(1995).
16. 대한민국 특허 제113572호.
17. US Patent 5,476,693.
18. Mikio Noda, Hiroshi Kusakabe Kazuya Taniguchi and Shigeo Maruno, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 33 Part 1, No. 7B (1994) 4400.
19. Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov, N. V. Suetinm S. V. Kostyuk, Diamond and Related Materials 5 (1996) 964.
20. Wolfgang Stein, General manager, Surface Consultant, Germany, personal communication, (1997).