

HFCVD법에 의한 CH₃OH/H₂O 혼합기체의 다이아몬드 박막 성장에 관한 연구

이 권 재* · 고 재 귀
숭실대학교 물리학과

Diamond Film Growth by Vapor Activation Method Using CH₃OH/H₂O Gas

Kwon-Jai Lee* and Jae-Gui Koh

Department of Physics, Soongsil University, Seoul 156-013

(2001년 9월 8일 받음, 2001년 11월 14일 최종수정본 받음)

Abstract The diamond thin film was deposited on Si(100) substrate from CH₃OH/H₂O mixed gas using a hot filament chemical vapor deposition(HFCVD) method. The deposition condition for samples has been varied with the CH₃OH/H₂O composition. Scanning electron microscopy(SEM) and Raman spectroscopy has been employed for the sample analysis. The diamond sample has been obtained below 20Pa with CH₃OH/H₂O mixed gas. The crystallinity of diamond film improved as the composition of CH₃OH decreases from 60Vol% to 52Vol%, and the sample structure changed from the cauliflower to the diamond structure. But the sample structure was becomes cauliflower at 50Vol% of in CH₃OH in the CH₃OH/H₂O. It was shown that the CH₃OH has threshold composition.

Key words: HFCVD method, diamond film, SEM, Raman spectroscopy

1. 서 론

고온고압법(High Temperature High Pressure, HTHP)에 의해 인공적으로 다이아몬드를 합성 할 수 있음이 알려진 후 다이아몬드는 보석으로만 아니라 광학적 성질, 기계적 성질, 열적 특성, 내화학성 등의 좋은 특성을 갖는 재료 소재로서 많은 연구가 이루어져왔다.¹⁾ 그러나 HTHP법으로 제작된 다이아몬드는 10⁻³~10⁻⁹meter 정도인 제작크기의 한계로 인해 응용에 어려움이 있었다.^{1,2)} 기상활성화법은 고온 고압법에 비해 제작방법이 간단하며 대면적의 박막을 얻을 수 있는 장점을 가진 방법으로 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) 제작³⁾, channel FET(Field Effect Transistor) 제작⁴⁾, 평판 display 제작⁴⁾, SOI(Silicon On Insulator) 산업⁵⁾ 등에 적용하기 위해 많은 연구가 되고 있다.

기상활성화에 의한 다이아몬드 제작의 특징은 HTHP법에 비해 저온 저압에서 다이아몬드를 크게 형성시킬 수 있다는 것이다. 이러한 저온, 저압에서의 다이아몬드 박막 형성에 관한 정확한 성장기구(mechanism)를 설명하기 위해 수소 또는 산소에 의한 식각^{6~10)}과 모세관효과^{11~13)}, charge cluster model¹²⁾ 등 여러 연구가 이루어져 왔으나 아직 명확하게 설명되고 있지 않다. 최근에 CH₄/H₂를 이용한 다이아몬드 박막 형성과정의 해리 에너지보다 더 낮은 해리 에너지를 갖는 CH₃OH/H₂O에 대해 관심이 모아지고

있다. 낮은 해리 에너지를 갖는다는 것은 상대적으로 더 낮은 온도에서 다이아몬드 박막을 형성시킬 수 있기 때문이다.^{14~16)} 그러나 다이아몬드 성장과정에서 CH₄/H₂와는 다른 성장 특성을 보이는 CH₃OH/H₂O 성장 기구를 규명하기 위해서는 아직 많은 연구가 필요하다.

본 연구에서는 여러 가지 다이아몬드 증착방법중 비교적 제작비가 저렴하며 증착상태에 따른 증착 변수 선택이 용이한 장점을 가진 HFCVD법으로 국내에서는 아직 보고되지 않은 CH₃OH/H₂O의 혼합 가스를 이용하여 성분비의 변화가 다이아몬드 박막 형성에 미치는 영향을 알아보았다. 형성된 박막의 증착 조건에 따른 구조적 특성의 변화는 Raman을 측정하여 알아보았고, 다이아몬드 형태 변화는 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 관찰하였다.

2. CH₃OH/H₂O 기상 성장의 화학적 변화

기상증착법에 의한 CH₃OH/H₂O 혼합가스를 이용한 다이아몬드 형성에 대해서는 연구된 것이 많지 않다.^{14,15)} Matsui¹⁶⁾ 등에 의하여 CH₃가 탄소 원자를 가지는 주요 radical인 것을 밝혔고 CH₄와 C₂H₂가 CH₃보다 많이 생성되었음을 보고되었다.

CH₃OH-H₂O에 의한 반응을 살펴보면



* E-mail: jmul@dreamwiz.com

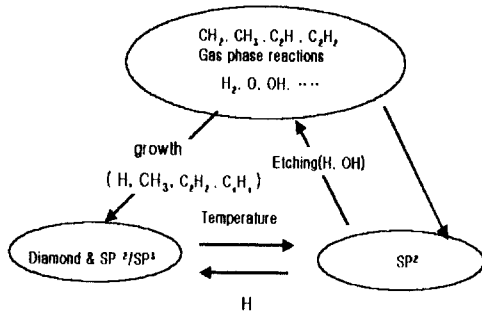


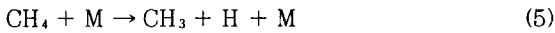
Fig. 1. Schematic diagram of chemical species and reactions for various form of deposited carbon.



여기서 M은 H, H₂, OH 또는 electron으로 나타낼 수 있다. H₂O는 H₂와 O로 나뉘어 지는데 이때 해리 에너지는 7.0eV으로 반응식 (1)보다 1.89eV 높다. 이때 생성된 CH₃는



반응을 거쳐 CH₄로 되며 이는

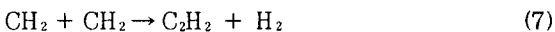


의 과정으로 될 수 있다.

CH₃OH plasma에 대한 반응도를 Fig. 1에 나타내었다.

이 반응도는 일반적으로 탄소가 함유된 기체가 열분해 될 때 나타난다고 알려진 species들⁶⁻¹⁰⁾로 생겨난 species들의 순환상호 작용에 의해 diamond가 만들어짐을 보인 것이다. 이 species들 중에서 CH₃은 CH₃OH/H₂O의 혼합 가스에 의한 diamond생성 때 주요 radical로 작용한다고 알려져 있다.¹⁶⁾

(5) 식에서 CH₃는



의 과정을 거쳐 diamond 활성종으로 알려져 있는 C₂H₂로 된다.¹⁷⁾

3. 실험 방법

3.1. 실험 장치 및 방법

HFCVD법을 이용한 다이아몬드 형성을 위해 가스를 공급할 수 있도록 진공증착기를 제작하였고 직경 55mm인

window를 3개 설치하여 측정 및 관측용으로 사용하였다. 가스 반응관은 stainless를 사용하여 외경 380mm, 높이 260mm인 원통형으로 제작하였고 가스공급을 위하여 반응관 윗부분에 가스 주입부를 설치하여 가스가 위에서 아래쪽으로 흐르도록 하였다. 반응관내의 필라멘트 설치는 길이가 100mm, 외경이 15mm인 전극봉 2개를 반응관 윗부분에 달고 두 전극봉에 구멍을 내어 필라멘트를 고정하였다. 이때 필라멘트는 직경 0.55mm인 텅스텐선을 세가닥으로 꼬아 제작한 직경 1.2mm인 직선 필라멘트를 구입하여 직경 5mm, 길이 20mm되게 4번 감아 solenoid 형태로 만들어 사용하였다. 필라멘트의 전원 공급은 원하는 power를 조절할 수 있도록 슬라이더를 사용하였다. 공급하는 가스량의 조절은 Dwyer사의 flow meter를 사용하였고, 가스의 흐름이 안정될 때까지 기다린 후 필라멘트에 전원을 공급하였다. 필라멘트로 열을 가하면 반응관내의 압력은 증가하나 flow meter는 일정함을 유지하였다.

반응관내의 압력은 OKANO Works, LTD의 TVP 202 N22 model의 Pirani gauge를 사용하여 측정하였고, CH₃OH/H₂O 혼합 가스는 10~100Pa 영역에서 자체공급 가스의 압력만으로 유지되도록 하였다. CH₃OH와 H₂O는 각각 1,000ml용 원뿔형 플라스크에 넣어 반응관 내의 압력에 의해 기화시켜 반응관 내로 주입되기 전에 혼합되는 방법으로 사용하였다. 이때 사용된 CH₃OH는 first grade (Duksan Pure Chemical co., LTD)를 사용하였고 H₂O는 실험실의 증류기에서 자체적으로 만든 2차 증류수를 사용하였다.

필라멘트와 기관사이의 거리는 변화시킬 수 있도록 기관 지지대에 시료를 설치하였고, 온도조절이 가능하도록 기관 지지대 내부로 냉각수가 흐르도록 제작하였다. 기관의 온도 측정은 K-type 열전대를 사용하였으며, 진공도는 rotary pump를 이용하여 ~10⁻⁴Torr가 되도록 하였다.

3.2. 시료준비

본 실험에서는 silicon wafer (100)를 3×5mm의 크기로 절단하여 기관으로 사용하였다. 핵 생성 자리를 증가시키기 위해 3~6μm 다이아몬드 분말을 아세톤에 넣어 현탁액을 만들고 이 현탁액에 기관을 넣고 초음파 세척기로 25분간 진동시켜 사용하였다. 시료준비 과정에서 흡착되는 다이아몬드 분말의 수는

$$n = R \cdot \tau \cdot [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})]$$

로 알려져 있다.⁹⁾

n은 흡착된 분말 수이며 R은 단위시간, 단위면적에 충돌하는 다이아몬드 분말의 숫자, τ는 분말이 탈착될 때까지의 평균시간이다.

3.3. 증착방법

First grade의 CH₃OH와 실험실 자체에서 증류한 2차 증류수인 H₂O의 혼합기체를 사용하여 다이아몬드박막을 형성시켰다. CH₃OH/H₂O의 증착과정은 Si기관을 탄소 paste를 사용하여 지지대에서 이탈하지 않도록 잘 접촉시킨 후 진공을 4Pa이 되도록 배기시켜 주었다. CH₃OH/H₂O

의 공급 Valve를 열어 원하는 Vol%가 되도록 흘려주고 이 가스가 안정된 후 power를 조절하여 필라멘트에 전류가 흐르도록 하였다. 이때 CH₃OH의 Vol%는 $[V_a / (V_a + V_w)] \times 100\%$ 로 계산하였고 각각에 필요한 부피만큼 flow meter를 열어 gas를 공급하였다. 여기에서 V_a는 공급된 CH₃OH의 부피, V_w는 H₂O의 부피이다. 증착시의 압력은 특별히 조절하지 않고 가스의 공급과 배기 과정에서 발생하는 자연 압력상태에서 증착하였다. 일정한 시간동안 증착한 후 CH₃OH/H₂O의 공급을 중단하고 온도가 30℃ 이하로 충분히 냉각될 때까지 진공 상태를 계속하여 유지하였다. 시료가 충분히 냉각되면 시료를 꺼내어 표면에 붙어있는 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척을 하였다.

4. 실험 결과 분석

CH₃OH/H₂O 혼합가스를 이용하여 제작한 다이아몬드

박막을 SEM과 Raman spectroscopy를 사용하여 분석하였다. HFCVD에 의한 다이아몬드 박막성장에서 영향을 미치는 변수는 필라멘트에서 기판까지의 거리, 기판의 온도, 가스들의 혼합비, 가스의 농도, flow 속도, 반응로의 압력, 필라멘트의 온도 등 수 많이 존재한다. 본 연구에서는 CH₃OH/H₂O가스들의 혼합비의 변화와 증착시간에 따른 박막의 증착 특성변화를 알아보았다.

4.1. CH₃OH/H₂O의 조성비 변화에 따른 SEM 분석

CH₃OH/H₂O의 성분비의 변화에 따른 다이아몬드 박막의 증착 특성 변화를 알아보기 위해 CH₃OH/H₂O의 혼합가스의 성분비중 CH₃OH을 60~50Vol%까지 변화시켜 주며 실험하였다. 이때 실험조건은 필라멘트와 기판 사이의 거리 2mm, 필라멘트 power 3kW, 기판의 온도 600℃, 증착 시간 80분으로 고정시켰다. 또한 측정된 기판 온도는 Si기판 밑에서 열전대를 접촉시켜 측정하였으나 Si기판 위에서 접

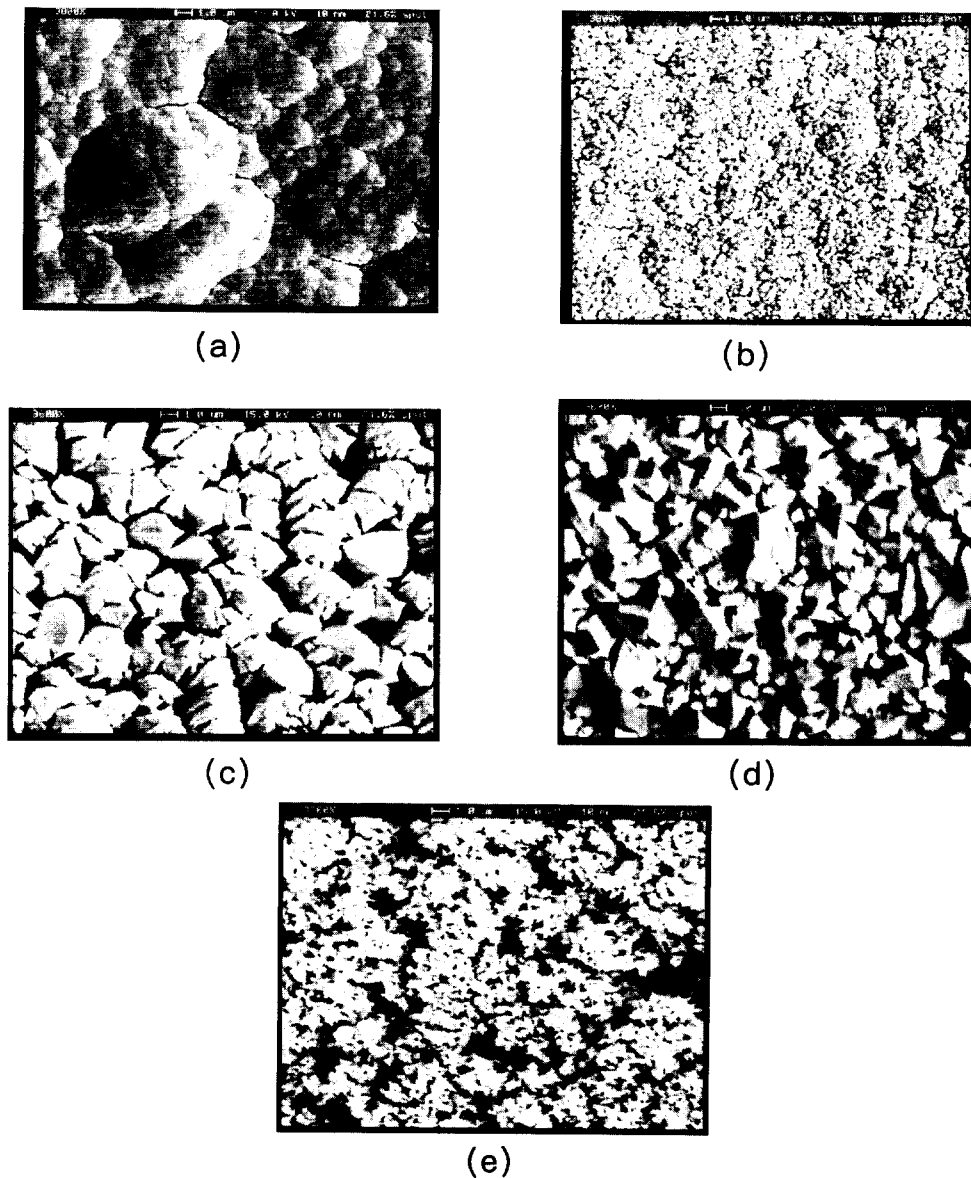


Fig. 2. SEM image of deposited with CH₃OH Vol% ; (a) 60Vol% deposited CH₃OH, (b) 57Vol% deposited CH₃OH, (c) 56Vol% deposited CH₃OH, (d) 52Vol% deposited CH₃OH, (e) 50Vol% deposited CH₃OH.

촉하여 측정하였을 때와 큰 온도 편차가 나타났다. 이러한 큰 온도 편차는 기관 위에서 측정 할 때 필라멘트로부터 방출된 열전자들이 열전대와 직접 충돌하는 효과로 인해 실제 온도보다 많이 상승되는 것으로 생각되어 진다.

성분비의 변화에 따른 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보듯이, 비교적 CH₃OH의 농도가 높은 60Vol%의 시료에서는 넓고 큰 cauliflower구조가 시료표면에 균일하게 성장하고 있음을 볼 수 있었다. cauliflower구조는 구형의 다이아몬드 입자로 많은 양의 흑연이나 비정질 탄소를 함유하고 있다고 알려져있다.¹⁸⁾

Fig. 2(b)은 CH₃OH의 성분비가 57Vol%일 때의 실험 결과로 그림에서 보듯이 cauliflower구조의 크기가 60Vol%일 때에 비하여 더 작아지고 조직이 치밀해져 있음을 알 수 있었다.

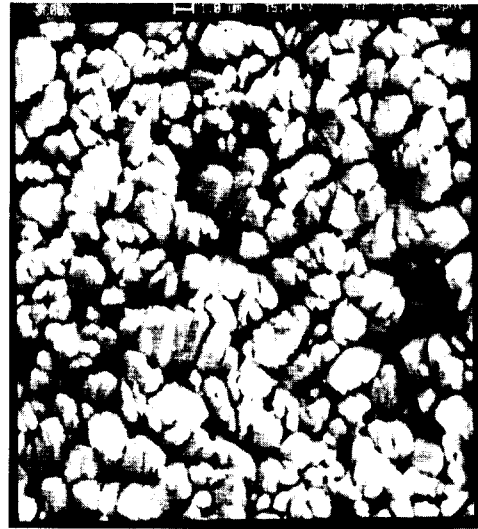
Fig. 2(c)는 CH₃OH가 56Vol%일 때의 결과로 57Vol%일 때와 비교하여 보면 cauliflower구조는 거의 사라지고 cubo-octahedron 형태의 결정성이 뚜렷한 다이아몬드가 성장되었음을 알 수 있었으나 cauliflower구조가 다이아몬드의 표면 일부에 남아있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2(d)는 CH₃OH의 성분비가 52Vol%일 때의 실험 결과로 CH₃OH의 성분비가 다이아몬드 표면에 남아있던 cauliflower구조도 사라지고 (100) 면을 가진 cube형태의 다이아몬드와 cubo-octahedron 형태의 다이아몬드가 공존함을 알 수 있었다. 이런 결과로 보아 다이아몬드의 형성은 CH₃OH/H₂O의 성분비에 의해 민감하게 변화되고 있음을 알 수 있었다.

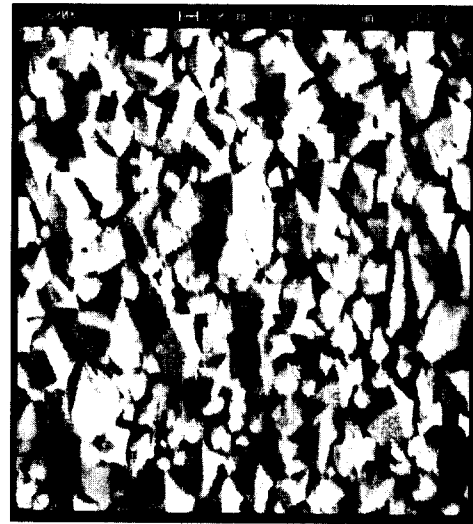
Fig. 2(e)은 CH₃OH의 혼합비가 50Vol%일 때의 실험 결과로 다이아몬드의 결정상태는 사라지고, 56Vol%일 때보다 좀 더 작고 날카로운 cauliflower구조의 형태를 보이는 것을 알 수 있었다.

이런 실험결과를 종합하면 CH₃OH 함량이 점차 줄어들면서 cauliflower구조에서 점차 다이아몬드 상으로 변해가고, CH₃OH의 성분비가 52Vol%일 때 다이아몬드만이 남게되며, 50Vol%일 때 다시 cauliflower가 나타나는 것으로 보아 다이아몬드가 되기 위한 CH₃OH 성분비가 존재함을 알 수 있었다. CH₃OH/H₂O의 성분비에 따라 다이아몬드의 결정성이 뚜렷하여 지는 것을 알 수 있으나 그 영향이 전적으로 성분비에 기인한 것을 단정지을 수 없다. 왜냐하면 본 실험에서는 증기압에 따른 자연상태의 flow에서 압력을 측정하였기 때문에 가스의 혼합비가 많은 경우와 제일 적었던 경우의 압력 차이가 6Pa정도가 발생하였다. 본 실험 결과 20Pa 이하에서만 다이아몬드 구조상을 얻을 수 있었던 것으로 보아 압력이 다이아몬드의 형성에도 민감하게 작용한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 CH₃OH/H₂O혼합가스에 의한 다이아몬드 제작에서는 성분비의 변화가 다이아몬드에 미치는 영향과 압력변화가 미치는 영향중 어느 것에 기인한 것인지에 대해 자세한 연구가 필요하다.

Fig. 3은 증착시간에 따른 다이아몬드 형성과정을 알기 위한 실험의 결과로, CH₃OH/H₂O가 52Vol%의 조건하에서 40분, 80분 동안 증착하여 얻어진 다이아몬드 박막의



(a)



(b)

Fig. 3. SEM image of sample with deposite time ; (a) 40 min (b) 80 min.

SEM사진이다. Fig. 3(a)은 40분 동안 증착이 되었을 때 가스 공급과 필라멘트 가열을 차단하여 얻어진 시료의 사진으로 시료의 일부에서는 결정성이 보이기 시작하지만 한 두 개의 cubo-octahedron 형태만 보일 뿐 전체적으로는 아직 뚜렷한 다이아몬드 구조를 보이지 않았다. Fig. 3(b)은 80분 증착한 표면 사진으로 시간이 길어지면서 입자도 커지며 결정성이 뚜렷한 cube 또는 cubo-octahedron 등으로 다이아몬드가 성장했음을 볼 수 있었다. 이런 결과는 cauliflower구조가 먼저 성장하고 이 cauliflower구조가 다이아몬드로 성장한다고 주장하는 성장기구와 잘 부합되는 것을 알 수 있었다.¹⁹⁾ 따라서 다이아몬드가 되기 위해서는 먼저 cauliflower가 성장한 후 점차 다이아몬드로 성장한다는 것을 본 실험을 통해 확인 할 수 있었다.

이러한 실험결과를 종합해보면 CH₃OH 조성비의 감소함에 따라 증착되는 시료는 실험된 범위 내에서 조직이 치밀

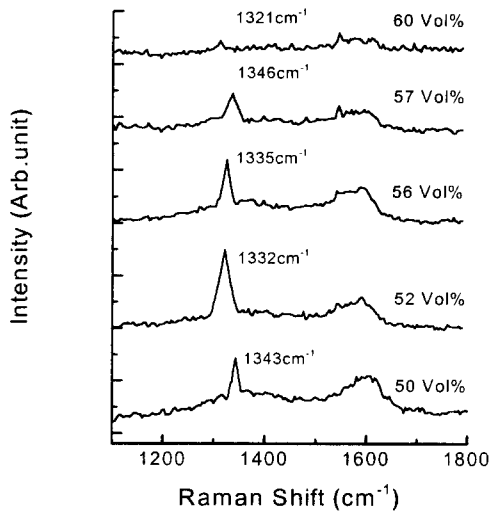


Fig. 4. Raman data of deposited with the CH₃OH Vol%; (a) 60Vol% deposited CH₃OH, (b) 57Vol% deposited CH₃OH, (c) 56Vol% deposited CH₃OH, (d) 52Vol% deposited CH₃OH, (e) 50Vol% deposited CH₃OH.

하지 얇은 cauliflower 구조에서 점차 치밀 구조의 cauliflower로 변화해 가며, 일정한 조성비에서 다이아몬드 구조를 형성하는 것을 보아 다이아몬드가 되기 위한 임계조성비가 존재함을 알 수 있었다.

4.2. CH₃OH/H₂O의 조성비 변화에 따른 micro-RAMAN 분석

Micro Raman 스펙트럼을 측정하기 위해 파장이 514.5nm인 Ar⁺ 레이저를 시료에 조사시키었고 후방산란 방식으로 산란된 빛을 분광기(JoBin Yvon Co.)에 입사시켜 photon counting 방법으로 scan하였다. 일반적으로 다이아몬드 박막의 Raman spectra에서 1200~1800cm⁻¹ 사이에 존재하는 피크 중 1196cm⁻¹과 1603cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 것은 각각 nano-크리스탈 다이아몬드와 graphite이다.²⁰⁾

Fig. 4(a)은 CH₃OH가 60Vol%일 때의 Raman 실험 결과이다. 그림에서 보듯이 1321cm⁻¹ peak보다 graphite 피크(sp²)인 1580cm⁻¹이 50% 이상 intensity가 큰 것을 알 수 있다. 이는 증착된 박막 속에 다이아몬드를 이루는 구조보다 graphite의 성분이 훨씬 많이 존재하기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 결과를 Fig. 2(a)와 비교하여 보면, 아직 cauliflower가 시료를 전체적으로 덮고 있음을 알 수 있어 다이아몬드 구조가 아직 많이 생성되어 있지 않다는 사실과 일치한다.

Fig. 4(b)는 CH₃OH 57Vol%일 때의 Raman 실험 결과이다. 그림에서 보듯이, 60Vol%일 때보다 1346cm⁻¹의 피크 intensity가 더 커지고 상대적으로 1580cm⁻¹의 비정질 탄소(sp²)의 intensity는 작아지는 것으로 보아 다이아몬드 구조가 많이 생겨나고 있음을 알 수 있다. 여기에서 나타난 1130cm⁻¹, 1190cm⁻¹들은 nano crystalline이거나 비정질 다이아몬드이며, 1490cm⁻¹은 tetrahedral 결합의 다이아몬드 precursor임을 Nemanich등과 Yarough등이

밝혔다.^{21, 22)} Fig. 2(b)의 SEM 사진을 참조하여 보면, cauliflower의 조직이 치밀해 진 것을 볼 수 있었고, 이 치밀 구조의 Raman 스펙트럼에서 다이아몬드 구조의 intensity가 강해지는 것으로 보아 cauliflower의 모양, 형태 등이 다이아몬드의 형성과 밀접한 관련성이 있음을 생각 할 수 있었다.

Fig. 4(c) Fig. 10은 CH₃OH 56Vol%일 때의 Raman 실험 결과를 나타내고 있다. 57Vol%의 성분비를 가질 때와 비교하여 보면 비정질 탄소(sp²)가 상당히 감소하고 있음을 보이고 다이아몬드 피크(sp³)가 뚜렷하게 나타나 있음을 알 수 있었다. 이는 시료가 다이아몬드 구조로 증착되었음을 나타낸다.

Fig. 4(d)은 CH₃OH가 52Vol%의 성분비일 때의 실험 결과로 1580cm⁻¹의 비정질탄소(sp²)의 intensity는 작게 나타나 알 수 있었다. 1580cm⁻¹와 1332cm⁻¹ 피크의 상대적인 세기를 비교할 때 증착된 시료가 전반적으로 다이아몬드 구조를 가졌다는 것을 의미한다.

Fig. 4(e)는 CH₃OH의 조성비를 더욱 낮추어준 50Vol%일 때의 Raman 스펙트럼 측정 결과이다. 그림에서 보듯이, Raman 피크가 1342cm⁻¹에서 나타나기 때문에 다이아몬드(sp³) 피크가 감소하고 비정질 탄소(sp²) 피크가 많아진 것을 알 수 있다. 이것은 증착된 시료의 많은 부분이 다이아몬드 구조를 가지지 못하고 대부분 비정질 탄소의 형태를 띠고 있다는 것을 의미한다.

5. 결 론

본 연구에서는 CH₃OH/H₂O을 반응기체로 하여 실리콘 기판 위에 다이아몬드를 HFCVD방법으로 증착하여 조성비의 변화가 다이아몬드 박막형성에 미치는 영향을 SEM과 Raman스펙트럼을 이용하여 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) CH₃OH/H₂O의 혼합가스에 의한 다이아몬드 제작은 20Pa 이하에서만 가능하였다.
- 2) CH₃OH의 조성비가 57~50Vol% 사이의 실험에서 CH₃OH의 양이 작을수록 좋은 품질의 다이아몬드(sp³)가 얻어지나 50Vol% 이하에서는 다시 graphite(sp²)가 얻어져 CH₃OH의 양을 줄이는 한계치가 존재함을 알 수 있었다.
- 3) 시간에 따른 박막의 형성과정을 살펴 본 결과 cauliflower 구조가 먼저 성장하고 이 cauliflower 구조가 다이아몬드로 성장함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Paul W. May, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **358**, 473 (2000).
2. A.J. Tessmer, L.S. Plano and D.L. Dreifus, Diamond and Related Material, **1**, 89 (1992).
3. K. Tsugawa, K. Kitatani and Hawarda, presented at Diamond, Greece, 2. Semtember 13-18, 17 (1998).
4. H. Landstrass and R. Meyer, Display Tech Appl. **8**, 37

- (1987).
5. KAIST, Ministry of Information and Communication, An annual Report of Research and Development, (1997).
 6. J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko, J. Appl. phys. **39**, 2915 (1968).
 7. S.P. Chanhan, J.C. Angus and N.C. Gardnet, *ibid*, **47**, 4746 (1976).
 8. Tolt ZL, Heatherly L, Clausing RE, Feigerle CS, Journal of Materials Reserch, **12**, 5 (1997).
 9. A.R. Badzian, T. Vadzian, R. Roy, R. Messiec and K.E. Spear, Mater. Res. Bull. **23**, 531 (1998).
 10. Yu Z., Karlsson U. and Flodstrom A., Thin Solid Films, **342**, 1-2, 74 (1999).
 11. P. Badziagn, W.S. Verwoerd, W.P. Ellis and N.R. Greiner, Nature **343**, 244 (1990).
 12. N.M. Hwang, J.H. Hahn and D.Y. Yoon, J.Cryst. Growth **160**, 87 (1996).
 13. N.M. Hwang, H.W. Bahng and D.Y. Yoon, Diamond Rela. Mater **1**, 191 (1992).
 14. R.A. Manukonda, R. Dillon and T. Furtak, J. Vac. Sci. Technol, **A13**, 1150 (1995).
 15. Hiramatsu M., Noda H., Nagai H., Shimakura M. and Nawata M., Thin solid films, **332**, 1-2, 136 (1998)
 16. Y. Matsui and M. Sahara, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1023 (1989).
 17. T. Kawato and K. Kanda, J. Appl. Phys. **26**, 1429 (1987).
 18. A.R. Badzian, T. Vadzian, R. Roy, R. Messiec and K.E. Spear, Mater. Res. Bull. **23**, 531 (1998).
 19. I.D. Jeon, N.M. Hwang, Electrical and Electronic Materials, **12**, 4, 1 (1999).
 20. R.E. Schroder, R.J. Nemanich and J.T. Glass Phys. Rev. **B41**, 3278 (1990).
 21. R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovshy, and R.E. Shroder, J. vac. Sci. Technol. **A6**, 1783 (1988).
 22. W.A. Yarbrough and R. Ray, Diamond and Diamond-like Materials, (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, EA-15) **33** (1988).