

열 필라멘트 CVD 법에 의해서 제작한 다이아몬드 막의 잔류응력제어

최시경 · 정대영 · 최한메
한국과학기술원 재료공학과
(1995년 3월 27일 접수)

Control of Residual Stress in Diamond Film Fabricated by Hot Filament CVD

Si-Kyung Choi, Dae-Young Jung and Han-Mei Choi

Dept. of Materials Science and Eng., KAIST

(Received March 27, 1995)

요 약

열 필라멘트 화학 기상 증착법에 의해서 제작한 다이아몬드 막중의 고유응력 완화에 대해서 검토하여, 막 질의 저하없이 막중의 고유응력이 제어될 수 있는 것을 확인하였다. 막중의 인장 고유응력은 Si 기판의 두께가 1에서 10 mm로 증가할 때에 2.97에서 1.42 GPa로 감소하였다. 이것은 잔류응력이 막의 결정립들간의 상호작용 뿐 아니라 기판의 두께에 의해서도 영향을 받는다는 것을 보여주고 있다. +50 V의 전압 인가에 의해서 막중의 인장 고유응력은 0 V의 2.40 GPa에서 0.71 GPa로 크게 감소하였다. 이 감소는 전압인가에 의해서 열전자가 Si 기판쪽으로 가속되어 β -SiC의 생성이 촉진되어, 이것이 응력 완화를 위한 완충층으로서 작용하는 것에 기인하였다. 그러나 +200 V 이상의 과대한 전압 인가는 막 질의 변화를 초래하여 응력 완화 효과는 거의 없었다.

ABSTRACT

The relaxation of the intrinsic stresses in the diamond films fabricated by the hot filament CVD was studied, and it was confirmed that the tensile intrinsic stresses in the films could be controlled without any degradation in the quality of the diamond films. The tensile intrinsic stresses in the films decreased from 2.97 to 1.42 GPa when the substrate thickness increased from 1 to 10 mm. This result showed that the residual stress was affected by the substrate thickness as well as by the interaction between grains. Applying of +50 V between the W filament and the Si substrate during deposition, the tensile intrinsic stress in the film deposited at 0 V was decreased from 2.40 GPa to 0.71 GPa. Such large decrease in the tensile intrinsic stress was due to β -SiC which acted as a buffer layer for the stress relaxation. However, the application of the large voltage above +200 V resulted in the change of quality of the diamond film, and nearly had no effect on relaxation in the tensile intrinsic stress.

Key words: Diamond film, Intrinsic stress, Buffer layer, Relaxation, β -SiC

1. 서 론

화학 기상 증착법에 의해서 제작한 다결정 다이아몬드 막은 다이아몬드가 갖는 우수한 성질 때문에 광범위한 공업적 응용을 위한 하나의 재료로서 관심이 집중되어 왔다¹⁾. 그러나 현재로서는 몇 가지의 기술적인 문제가 극복되어야만 그 응용이 가능하다. 그 중에 하나가 막중에 잔류응력을 어떻게 제어할 것인가 하는 문제이다²⁾. 일반적으로 증착방법에 관계없이 다이아몬드 막은 증착 및 냉각과정에서 큰 응력이 발생한다. 그러므로 잔류

응력의 발생원인과 증착변수에의 의존성을 이해하고, 이것을 완화시키는 방법을 모색하는 것이 대단히 중요한 일이다.

막중의 응력은 일반적으로 고유응력(intrinsic stress)과 열응력(thermal stress)으로 이루어진다³⁾. 전자는 막이 성장하는 과정에서 막과 기판과의 격자 불일치, 막중의 결함등에 의해서 생기는 응력이며, 후자는 냉각 과정에서 막과 기판과의 열팽창계수의 차이에 의해서 생기는 응력이다. 현재까지 다이아몬드 막중의 고유응력은 몇 종류의 응력 측정법, 즉 bending-beam 법⁴⁻⁶⁾, X-선회절

법^{2,7,8)}, Raman 분광법⁹⁻¹²⁾, vibrating membrane 법¹³⁾ 등에 의해서 연구되어 왔다. 이들 연구를 통해서 다이아몬드 막은 보통 큰 인장 고유 응력 상태에 있으며, 이 응력은 증착조건에 따라 대단히 민감하다는 것이 알려져 있다. 인장의 고유응력의 발생은 입계 모델에 의해서, 또한 이 응력의 완화는 입계에 존재하는 불순물 효과에 의해서 설명되고 있다. 그리고, 무엇보다 중요한 사실은 다이아몬드 막중의 인장 고유 응력의 완화는 반드시 막 질의 저하를 수반한다는 것이다. 그러므로 다이아몬드 막 질의 저하를 초래하지 않고 막중의 고유응력을 제어하는 기술을 확보하는 것이 다이아몬드 막의 공업적 응용에 있어서 대단히 중요한 일이다.

본 연구에서는 다이아몬드 막 질의 저하 없이 막중의 인장의 고유 응력을 완화시키는 방법에 대해서 검토하였다. 응력 측정에 사용된 다이아몬드 막은 열 필라멘트 화학 기상 증착법에 의해서 제작하였다. 증착온도, CH₄ 농도 등의 중요한 증착변수를 일정하게 하고, 기관두께 및 W 필라멘트와 기관 사이의 바이어스 전압의 함수로서 막중의 잔류 응력을 측정하여 인장 고유응력의 완화에 대해서 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구의 응력측정에 사용된 다이아몬드 막은 H₂와 CH₄의 혼합기체중에서 Si(100) 기관 위에 열 필라멘트 화학 기상 증착법에 의해서 제작하였다. 증착전에 Si 기관을 3 μm 다이아몬드 페이스트로 전처리 하였다. 증착은 기관 온도를 900°C로 일정하게 하고, 또한 H₂ 중에 CH₄의 농도를 0.8%, 전체압력 40 torr에서 가스 유량을 200 sccm로 일정하게 유지한 조건에서 행하였다. 막 두께에 의한 잔류 응력의 의존성^{2,8)}을 최소화 하기 위해서 증착시간을 변화시켜 막 두께를 약 6 μm로 일정하게 조절하였다.

다이아몬드 막중의 응력은 Si 기관 두께 및 W 필라멘트와 기관 사이의 바이어스 전압의 함수로서 조사하였다. bulk Si을 (100) 방향으로 절단하여 기관으로 사용했으며, Si 기관 두께에 따른 막 중의 응력을 조사하기 위해 기관두께를 1, 3, 10 mm로 변화시켰다. Si 기관에의 전자의 충돌효과가 막중의 응력완화에 어떤 영향을 미치는 지를 확인하기 위해서, 기관 두께를 3 mm로 일정하게 하여 바이어스 전압을 인가하였다. 바이어스 전압은 0에서 +200 V까지 변화시켰으며, Sawabe¹⁴⁾ 등이 처음 제안한 방법(Electron-assisted CVD)에 의해서 인가하였다.

다이아몬드 막중의 잔류 응력은 X-선 회절에 의한 sin² ψ 법¹⁵⁾에 의해서 측정하였다. 이 방법은 막중에 2축 응력상태가 존재한다고 가정한다. 측정은 40 kV, 100 mA에서 다이아몬드의 (200) 면에 Cu-Kα₁ 특성 X-선을 0.002 °/sec로 스캔 주사하여 행하였다. 막의 표면 형태는 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 막 질은 라만 분광 분석에 의해서 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전 항에서 언급한 증착 조건에서 제조한 다이아몬드 막의 표면 형태를 나타내는 SEM 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 성장표면은 (111) 및 (100) 결정면으로 이루어져 있다.

본 연구에서는 다이아몬드 막 중의 잔류응력을 X-선 회절을 이용하여 측정하였다. 이 경우 측정된 응력은 막중의 전체 잔류응력이다. 일반적으로 막 중의 전체 잔류응력, σ_t은 다음의 2 항에 의해서 나타낸다³⁾.

$$\sigma_t = \sigma_m + \sigma_{th} \quad (1)$$

여기서, σ_m은 막의 성장과정에서 막과 기관과의 격자불일치 및 격자결함 등에 의해서 생기는 고유응력이며, σ_{th}은 냉각과정중에 막과 기관과의 열팽창 계수의 차이에 의해서 생기는 열응력이다. 열응력, σ_{th}은 다음의 관계식에 의해서 직접 계산할 수가 있다.

$$\sigma_{th} = E_f(\sigma_s - \alpha_f)\delta T / (1 - \nu_f) \quad (2)$$

여기서, σ_s와 α_f는 각각 기관 및 막의 열팽창 계수,



Fig. 1. Typical SEM micrograph showing surface morphology of diamond film.

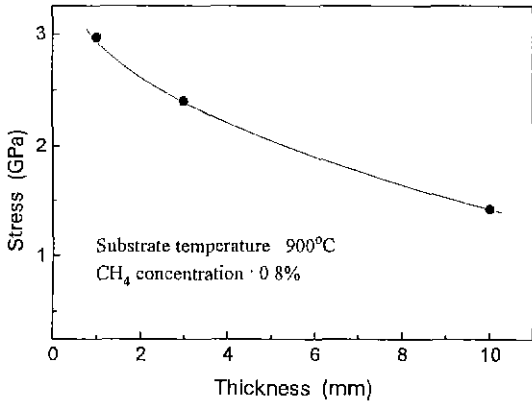


Fig. 2. Variation of tensile intrinsic stress in diamond film with substrate thickness.

δT 는 증착 온도와 응력 측정 온도사이의 차, $E_f/(1-\nu_f)$ 는 막의 2축 Young의 탄성계수이다. 다이아몬드 막인 경우 이 탄성 계수 값은 1345 GPa이다¹⁶⁾. 본 연구의 증착 조건에서 제조한 막의 경우, 계산된 열응력은 0.196 GPa로 압축응력이다. 측정된 전체 잔류 응력에서 계산된 열응력을 빼면 고유응력이 된다.

먼저, 동일 증착 조건에서 Si 기판 두께를 변화시켜 증착한 다이아몬드 막 중의 잔류응력을 측정하여, (1) 및 (2)식에서 계산한 고유응력 값을 Fig. 2에 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 다이아몬드 막 중의 고유응력은 인장응력이며, 기판 두께가 증가할수록 인장 응력이 감소하고 있다. 입계모델¹⁷⁾에 의한 막중의 고유응력, σ_m 은 다음 식에 의해서 표현된다.

$$\sigma_m = E_f \Delta / (1 - \nu_f) d \quad (3)$$

여기서, Δ 는 무질서하게 독립적으로 성장하여 온 결정립들이 최대한 접근한 후 입계를 형성하기 위해 서로 다른 결정립의 자유표면 최외각 원자들 사이의 상호작용에 의해서 생기는 틱새의 감소량(constrained relaxation)이며, d 는 결정립 크기이다. (3)식의 입계모델은 독립적으로 성장하는 결정립이 기판에 부착되어 있는 조건에서 성립된다. 따라서 Δ 는 막의 결정립들간의 상호작용에 의한 영향 뿐 아니라 기판의 기계적 성질이나 두께등에 의해서도 영향을 받는다고 생각할 수 있다. 그러므로, Fig. 2에서 막 중의 응력값이 기판의 두께 증가에 따라서 감소하는 것은 위에 언급한 Δ 가 기판의 두께 증가에 따라서 감소하기 때문인 것으로 추측된다.

다음은 증착시에 W 필라멘트와 Si 기판 사이에 +바리어스 전압 인가에 의한 열전자의 Si 기판에의 충돌효

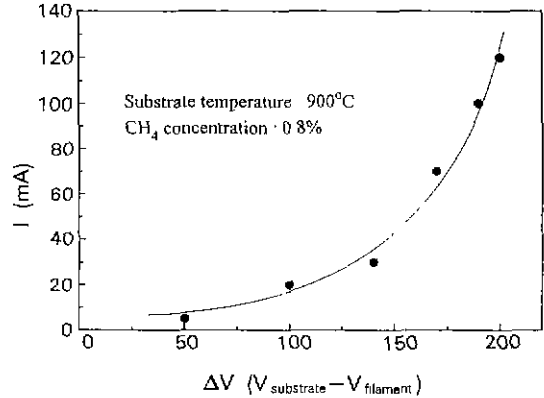


Fig. 3. Current-voltage characteristic of electron-assisted CVD system.

과가 막 중의 인장 고유응력에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다. Fig. 3은 필라멘트와 Si 기판 사이의 전압 증가에 따른 전류 변화의 측정 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 전압이 증가함에 따라서 전류가 증가하는 것을 알 수가 있으며, 특히 전압이 150 V보다 커지면 급격하게 증가한다. 이것은 W 필라멘트에서 방출된 열 전자가 큰 전압 인가에 의해서 Si 기판쪽으로 더욱 가속되기 때문이다. 이 결과는 Lee¹⁸⁾ 및 Ma¹⁹⁾ 등에 의해서 보고된 것과 유사하다.

본 연구에서는 0, +50, +100, 및 +200 V의 전압을 전체 증착과정 중에 인가하여 다이아몬드 막을 제조한 후, 막 중의 잔류응력을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 막 중의 고유응력은 모두 인장상태이며, 0 V의 2.40 GPa에서 +50 V를 가하면 0.70 GPa까지 크게 감소한 후 전압의 증가와 더불어 다시 증가한다. +50 V의 전압 인가에 의해서 다이아몬드 막 중의 응력이 그림에서와 같이 크게 감소하는 것은 다이아몬드 박막 기술에 있어서 매우 중요한 실험 결과이다. 다이아몬드 막 중에 인장의 고유응력이 이와 같이 +50 V의 전압 인가에 의해서 크게 감소하는 이유는 다음의 두 가능성을 생각할 수가 있다.

스퍼터링법에 의한 박막 제조시에, 전자 혹은 이온이 성장하는 막에 충돌함으로써 박막 중에 압축응력이 크게 발달하는 것은 잘 알려져 있는 사실이다³⁾. 그러므로, W 필라멘트에서 방출된 열전자가 전압 인가에 의해서 Si 기판쪽으로 가속되어 성장하는 다이아몬드 막에 충격을 가함으로써 막 중에 압축 효과가 증가하여 인장응력이 감소할 가능성이 있다. 이 현상을 확인하기 위해서, 핵생성 단계, 즉 다이아몬드 막이 형성되어 성장하기 전

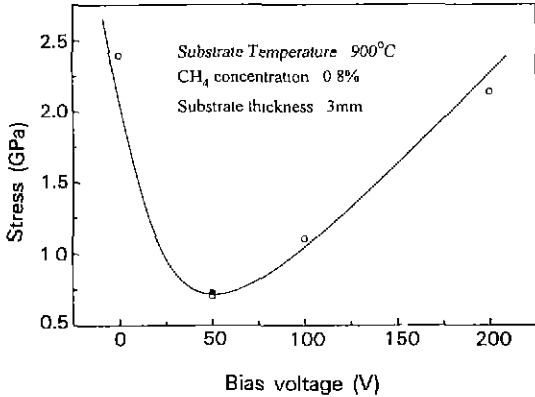


Fig. 4. Variation of tensile intrinsic stress in diamond film with bias voltage.

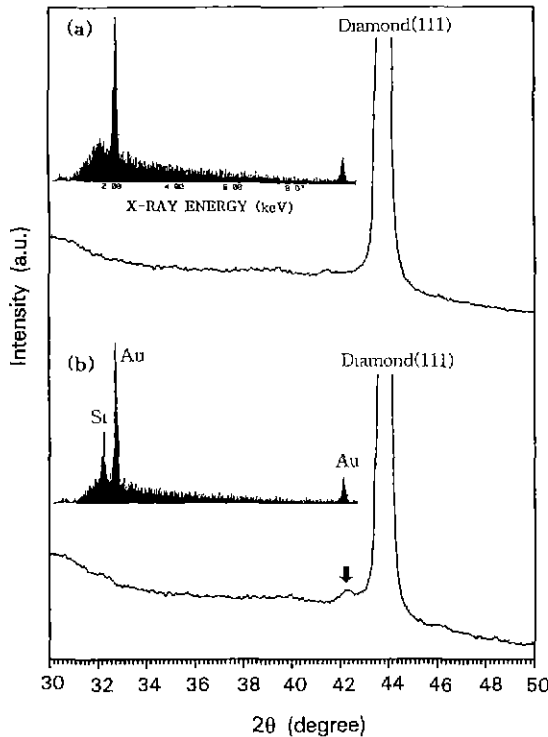


Fig. 5. XRD patterns and EDS obtained on diamond/Si interface side of films deposited at 0 V (a) and +50 V (b).

하지만 +50 V를 인가하고, 막의 성장시에는 전압을 인가하지 않는 조건에서 다이아몬드 막을 증착하여 막 중의 잔류 응력을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 4에 ● 표시로 나타낸다. 측정된 인장의 고유 응력은 0.77 GPa로, 전증착 과정에서 전압을 인가한 경우의 0.70 GPa과 거의 동일

하다. 그러므로, +50 V의 전압 인가에 의한 응력 완화는 전자가 성장하는 막에 충돌함으로써 생기는 압축효과에 의한 것이 아님을 알 수가 있다.

W 필라멘트에서 방출되는 열전자는 전압 인가에 의해서 가속된다. 혼합 기체 중의 CH₄ 농도는 매우 낮기 때문에 혼합 기체 공간중에서 가속된 전자에 의한 CH₄의 분해는 매우 적다. 그러나, Si 기판 위의 CH₄, 메칠 레디칼은 가속 전자에 의해서 다량으로 분해될 것이다. 분해된 탄소는 Si 중으로 열적 확산하여 SiC가 쉽게 형성된다¹⁴. 이것을 확인하기 위해서 X-선 회절 실험을 행하였다. Fig. 5(a) 및 (b)는 각각 0 V 및 전증착 과정중에 +50 V 인가하여 제작한 막의 Si 기판을 HF-50%, HNO₃ 용액 중에서 용해하여 제거한 후, 기판과의 계면쪽에 X-선을 입사시켜서 얻은 X-선 회절도형을 나타낸다. 이 그림에는 계면쪽에서 관찰한 EDS 결과도 동시에 나타나 있다. 0 V에서 증착한 막의 경우는 다이아몬드의 회절선만 관찰되나, +50 V에서 증착한 막의 경우에는 다이아몬드의 회절선 외에 41.4°에 새로운 회절선이 관찰된다. 이 회절선은 β-SiC의 (200) 면과 정확하게 일치한다. 그리고, 0 V에서 증착한 막의 경우에는 EDS의 범위내에서는 Si이 검출되지 않으나, +50 V인 경우에는 Si이 검출된다. 그러므로, 이상의 실험 결과는 다이아몬드가 막으로 성장하기 전에, 전자가 Si 기판에 충돌하여 탄소의 분해에 의해서 β-SiC의 형성이 촉진되는 것을 확실하게 나타낸다. 본 연구에서 β-SiC의 (200) 면 회절선만 관찰되는 것은 β-SiC가 (100) Si 기판과 정합관계를 가지고 성장해 있다는 것을 강하게 시사하고 있다. 다이아몬드(a₀=0.3567 nm)와 Si(a₀=0.5430 nm) 사이에는 약 52%의 격자 불일치가 존재한다. β-SiC의 격자정수는 0.4359 nm이다. 그러므로, 다이아몬드와 Si 사이에 β-SiC가 존재함으로써, 이 격자 불일치는 크게 감소한다. 결과적으로 β-SiC는 인장의 고유응력을 크게 완화시키는 완충층(buffer layer)으로서 작용하게 된다.

다이아몬드 막 증착시에 Si 기판과의 계면에서 β-SiC가 성장하는 것은 잘 알려져 있는 사실이다²⁰⁻²⁵. 0 V인 경우, 비록 β-SiC가 증착 중에 생성되더라도 그것은 너무 얇아서 X-선 회절법위 내에서는 관찰되지 않는다. 그러나 전증착 과정에서 +50 V를 인가한 경우에는 X-선 회절에서 관찰될 수 있을 정도로 어느 정도의 두께를 지니고 있다. 그러므로, 이것은 β-SiC가 응력 완화를 위한 완충층으로서 작용하기 위해서는 최소한의 두께가 필요하다는 것을 나타낸다.

Fig. 6은 전압 변화에 따른 라만 스펙트라의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 0에서 100 V까지

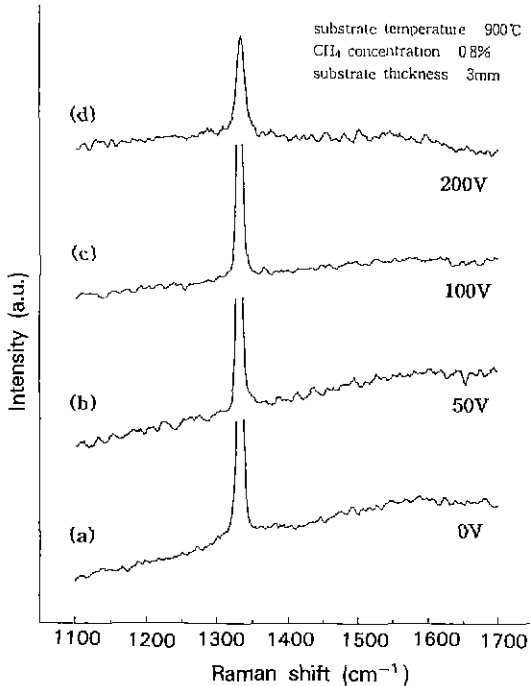


Fig. 6. Variation of Raman spectrum of diamond film with bias voltage: (a) 0 V, (b) 50 V, (c) 100 V, and (d) 200 V.

지의 전압인가에 의해서 제작한 다이아몬드 막은 그 질에 있어 차이를 거의 나타내지 않는다. 또한 결정립 크기 등의 미세구조도 거의 변하지 않는 것이 SEM 관찰에 의해서 확인되었다. 그러므로, 약 100 V 미만의 바이어스 전압 인가에 의해서 다이아몬드 막의 질과 미세구조 변화없이 막 중의 응력 완화가 가능한 것이다. 그러나, Fig. 6(d)에서 알 수 있듯이 +200 V 전압인가에 의해서 제작한 다이아몬드 막은 라만 피크의 강도가 +100 V 까지의 그것에 비해 훨씬 작으며, 반가폭(Full width at half maximum: FWHM)은 매우 큰 것을 알 수가 있다. 이것은 다이아몬드 막 질이 매우 저하된 것을 나타낸다⁹⁾. 이에 대한 이유는 Fig. 3에 나타냈듯이 +200 V 이상의 과대한 전압 인가에 의해서 큰 전류가 기판에 흘러 막 생성 기구가 변화되어 여러 종류의 결함이 도입되었기 때문이다. 이와 같은 과대한 전압의 인가에 의해서 다이아몬드 막 질이 저하하는 현상은 Lee¹⁸⁾ 및 Ma¹⁹⁾ 등에 의해서도 관찰되었다. 그러므로 Fig. 4에서 +200 V 이상의 과대한 전압 인가에 의한 응력 완화 효과의 감소는 막 질의 저하에 기인한 것이다.

4. 결 론

열 필라멘트 화학 기상 증착법에 의해서 제작한 다이아몬드 막 중의 고유응력의 완화에 대해서 검토하였다. 막 중의 고유 응력을 Si 기판 두께 및 W 필라멘트와 기판 사이의 +바이어스 전압의 함수로서 조사하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. Si 기판의 두께가 1 mm에서 10 mm로 증가함에 따라 막중의 응력은 2.97에서 1.42 GPa로 감소하였다. 이것은 잔류응력이 막의 결정립들간의 상호작용 뿐 아니라 기판의 두께에 의해서도 영향을 받는다는 것을 보여주고 있다.

2. +50 V의 전압 인가에 의해서 막 질의 저하없이 막중의 응력만이 0 V의 2.40 GPa에서 0.71 GPa로 크게 감소하였다. 이것은 전압인가에 의해서 열전자가 기판 쪽으로 가속되어 β -SiC의 성장이 촉진되어, 이것이 인장의 고유응력 완화를 의한 완충층으로서 작용하기 때문이었다. 그러나, +200 이상의 과대한 전압 인가는 막 질의 저하를 초래하여 응력 완화 효과는 거의 없었다.

REFERENCES

1. K.E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the Future," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171-191 (1989).
2. H. Guo, and M. Alam, "Strain in CVD Diamond Films: Effects of Deposition Variables," *Thin Solid Films*, **212**, 173-179 (1992).
3. F.M.D. Heurle, "Note on the Origin of Intrinsic Stresses in Films Deposited via Evaporation and Sputtering," *Thin Solid Films*, **171**, 81-92 (1989).
4. H. Windishman and G.F. Epps, "Intrinsic Stress in Diamond Films Prepared by Microwave Plasma CVD," *J. Appl. Phys.*, **69**, 2231-2237 (1991).
5. N.S. Van Damme, D.C. Nagle and S.R. Winzer, "Stress in Thick Diamond Films Deposited on Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2919-2920 (1991).
6. J.A. Baglio, B.C. Farnsworth, S. Hankin, G. Hamill and D. O'Neil, "Studies of Stress Related Issues in Microwave CVD Diamond on <100> Silicon Substrates," *Thin Solid Films*, **212**, 180-185 (1992).
7. E.D. Specht, R.E. Clausing and L. Heatherly, "Measurement of Crystalline Strain and Orientation in Diamond Films Grown by Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Res.*, **5**, 2351-2355 (1990).
8. P.R. Chalker, A.M. Jones, C. Johnston and I.M. Buckley-Golder, "Evaluation of Internal Stresses Present in Chemical Vapor Deposition Diamond Films," *Surf.*

- Coatings Technol.*, **47**, 365-374 (1991).
9. M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, "Characterization of Crystalline Quality of Diamond Films by Raman Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2608-2610 (1989).
 10. W. Wanlu, L. Kejun, G. Jinying and L. Aimin, "Internal Stress Analysis in Diamond Films Formed by d.c. Plasma Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **215**, 174-178 (1992).
 11. W.B. Alexander, P.H. Holloway and J. Simmons, "Increased Precision in Strain Measurement of Diamond by Micro Raman Spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, 2943-2945 (1994).
 12. S.R. Sails, D.J. Gardiner and M. Bowden, "Stress and Crystallinity in $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ Oriented Diamond Films Studied Using Raman Microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 43-45 (1994).
 13. B.S. Berry, W.C. Pritchett, J.J. Cuomo, C.R. Guarnieri and S.J. Whitehair, "Internal Stress and Elasticity of Synthetic Diamond Films," *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 302-303 (1990).
 14. A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron-Assisted Chemical Vapour Deposition and Their Characterization," *Thin Solid Films*, **137**, 89-99 (1986).
 15. I.C. Noyan and J.B. Cohen, "Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation," Springer-Verlag, New York (1987).
 16. J.E. Field, "The Properties of Diamonds," Academic, London (1979).
 17. H.K. Pulker and J. Maser, "The Origin of Mechanical Stress in Vacuum-Deposited MgF_2 and ZnS Films," *Thin Solid Films*, **59**, 65-76 (1979).
 18. Y.H. Lee, P.D. Richard, K.J. Bachmann, and J.T. Glass, "Bias Controlled Chemical Vapor Deposition of Diamond Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 620-622 (1990).
 19. G-H. M. Ma, Y.H. Lee and J.T. Glass, "Electron Microscopic Characterization of Diamond Films Grown on Si by Bias-Controlled Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Res.*, **11**, 2367-2377 (1990).
 20. B.E. Williams and J.T. Glass, "Characterization of Diamond Thin Films: Diamond Phase Identification, Surface Morphology, and Defect Structures," *J. Mater. Res.*, **4**, 373-384 (1989).
 21. D.N. Belton, S.J. Harris, S.J. Schmieg, A.M. Weiner and T.A. Perry, "In Situ Characterization of Diamond Nucleation and Growth," *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 416-417 (1989).
 22. R. Meilunas, M.S. Wong, K.C. Sheng, R.P.H. Chang and R.P. Van Duyne, "Early Stages of Plasma Synthesis of Diamond Films," *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2204-2206 (1989).
 23. B.E. Williams, J.T. Glass, R.F. Davis and K. Kobashi, "The Analysis of Defect Structures and Substrate/Film Interfaces of Diamond Thin Films," *J. Crystal Growth*, **99**, 1168-1176 (1990).
 24. D.J. Pickrell, W. Zhu, A.R. Badzian, R.E. Newnham, and R. Messier, "Near-Interface Characterization of Diamond Film on Silica and Silicon," *J. Mater. Res.*, **6**, 1264-1277 (1991).
 25. C. Tsai, W. Gerberich, Z.P. Lu, J. Heberlein and E. Pfender, "Characterization of Thermal Plasma CVD Diamond Coatings and the Intermediate SiC Phase," *J. Mater. Res.*, **6**, 2127-2133 (1991).