

Hot Filament CVD 방법을 이용한 Nanocrystalline Diamond 박막 합성

강민식*, ** · 이육성** · 백영준** · 채기웅 · 임대순*

*고려대학교 재료공학과, **한국과학기술연구원 박막기술연구센터, 호서대학교 재료공학과
(2000년 10월 25일 접수)

Synthesis of Nanocrystalline Diamond Film by Hot Filament CVD Method

Min-Sik Kang*, **, Wook-Seong Lee**, Young-Joon Baik**, Ki-Woong Chae and Dae-Soon Lim*

*Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

**Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Seoul, 136-791, Korea

Department of Material Science and Engineering, Hoseo University, Asan, 336-795, Korea

(Received October 25, 2000)

초 록

Hot filament CVD 방법에서 가스압을 증가시키는 방법을 사용하여 nanocrystalline 다이아몬드 막을 합성하였다. 메탄-수소 혼합가스를 사용하고 메탄함량, 유량, 기판온도합성시간은 각각, 4%, 100 sccm, 1100°C, 10시간으로 일정하게 유지하였다. 합성 변수로서 가스압을 40 Torr에서 300 Torr 구간에서 변화시켰다. High-resolution SEM으로 막 표면의 형상을 관찰하고, TEM, XRD, micro-Raman spectroscopy를 사용하여 합성된 막의 구조 및 특성을 분석하였다. 합성된 다이아몬드 막은 압력이 높아짐에 따라 microcrystalline 다이아몬드 박에서 점진적으로 nanocrystalline 다이아몬드 막으로 변화해갔으며, 가스압에 따라 비다이아몬드 상의 양이 증가하였다. 증착속도는 microcrystalline 다이아몬드 막이 형성되는 구간에서는 압력에 따라 1.1~1.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 까지 증가하다가 nanocrystalline 다이아몬드 막이 형성되는 구간에서는 압력에 따라 감소하였다.

ABSTRACT

A nanocrystalline diamond film was synthesized by increasing the gas pressure in a hot filament CVD process. The methane-hydrogen gas mixture was used as precursor gas. Methane content, gas flow rate, substrate temperature and deposition time were kept constant at 4%, 100 sccm, 1100°C and 10 hours, respectively. The gas pressure was varied between 40 Torr and 300 Torr. The surface morphologies of the films were observed by high-resolution SEM. The structures of the films were characterized by TEM, XRD and micro-Raman spectroscopy. As gas pressure increased, the structure of the film gradually changed from microcrystalline to nanocrystalline diamond and the non-diamond defect increased. The growth rate was maintained at 1.1~1.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ in a microcrystalline diamond region and it decreased steeply with pressure in a nanocrystalline diamond region.

Key words : Hot filament CVD, Pressure, Nanocrystalline diamond film, Microcrystalline diamond film

1. 서 론

종래의 CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법으로 합성되어온 microcrystalline 다이아몬드(이하 MCD) 막은 막 표면의 조도가 수 μm 혹은 수십 μm 이상으로 크기 때문에 그 탁월한 물리적, 기계적 특성에도 불구하고 응용에 있어서 많은 제약을 받아왔다. 이것은 MCD 막이 특유의 각진(faceted) 다결정체로 구성되어 있고 그 결정립 크기가 수 μm 에서 수십 μm 이상으로 크기 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 nanocrystalline 다이아몬드(이하 NCD) 박의 합성에 관한 연구를 시작하게 되었다. NCD는 MCD와는 달리 그 결정립의 크기가 수 nm에서 수십 nm로 미세하고 막 표면의 조도 역시 수~수십 nm 내외로 평탄하기

때문에 내마모 윤활 및 광학 분야의 많은 응용분야에 적용될 수 있는 장점이 있다.^{1-6,23,24)}

이와 같이 결정립이 미세한 NCD 막을 합성하는 방법으로는, 합성가스로 사용되는 메탄-수소 혼합가스 중의 메탄 함량을 기존의 MCD 합성에 비해 훨씬 높게 해주는 방법,^{2,4,6)} 여기에 아르곤을 첨가하는 방법,^{8,10,11)} 수소를 사용하지 않고 C_{60} -Ar, 혹은 CH_4 -Ar 혼합가스를 사용하는 방법,^{3,5)} 기판에 positive 바이어스¹⁶⁻¹⁸⁾ 혹은 negative 바이어스^{21,22,25)}를 인가하는 방법 등의 다양한 방법이 사용되고 있다. Zhou 등¹¹⁾은 그들이 합성한 NCD 막의 단면이 주상정 구조를 보이지 않는 사실로부터 이와 같이 결정립자가 미세화 되는 것은 증착중에 연속적인 재핵생성(re-nucleation)이 발생하기 때문이라고 제안하였다.

한편, NCD 합성에 사용되는 합성 장치는 Microwave PACVD 장치가 주종을 이루었다.¹⁻¹¹⁾ 이 밖에 EACVD,^{16,18)} DC glow discharge¹⁹⁾와 같은 방법도 드물게 보고되는데, 이들 방법의 공통적 특징은 플라즈마를 이용한 가스 분해법이라는 점과 실험실 수준의 증착면적이 작은 장치들이라는 점이다. 그러나 상업적 목적의 대면적 증착을 위해서는 이러한 장치들보다는 기존의 MCD 막의 대면적 증착에 널리 사용되는 hot filament 방법이 훨씬 적합하다. 이 방법은 플라즈마를 사용하지 않는 순수한 열적인 방법이므로 증착면적의 확대가 훨씬 용이하고 경제적이기 때문이다. 그러나 NCD 합성에 있어서는 이러한 hot filament CVD 방법을 사용한 결과는 아직 거의 보고되고 있지 않으며, 현재까지는 Chow 등²⁰⁾의 보고가 유일하다. 그들은 hot filament CVD 방법을 사용하고, 메탄 함량을 5%까지 높이는 방법과 1% 메탄에 아르곤을 첨가하는 두 가지 방법을 통해 NCD 가 합성됨을 보고하였다.

한편, MCD 막의 합성에 있어서 합성가스 압력의 효과가 중요한 실험 변수의 하나로 많이 연구되어 왔는데, 합성가스 압력이 변화함에 따라 합성된 다이아몬드 결정의 형태 및 결정성, 수소 불순물의 량, 가스상내 가스 종의 조성, 성장속도 등이 변화하는 것으로 보고되어 왔다.^{1,12-15)} 반면, NCD 합성에 있어서는 가스 압력의 효과는 아직 자세히 보고되고 있지 않다. 또, NCD 합성의 경우 대부분 100 Torr 이하의 낮은 압력에서 합성되고 있으며,^{1,7,9,10,22,25,26)} 높은 경우도 140 Torr를 넘지 않는다.^{2-5,27)} 이것은 전술한 바와 같이 NCD 합성에 사용되는 합성장치들이 플라즈마를 사용하는 방법이 주종을 이루어왔고, 가스 압력이 높아지면 플라즈마의 컨트롤이 어려워지기 때문으로 생각된다. 반면, hot filament CVD 방법에서는 플라즈마를 사용하지 않기 때문에 이러한 문제점이 존재하지 않는다. 이러한 이유로 MCD 합성에 있어서는 hot filament CVD 방법을 이용하여 1기압(760 Torr)까지의 폭넓은 압력 변수구간에서의 합성거동이 보고되었는데,^{13,14)} 이 경우 200 Torr 이상의 높은 가스압에서도 MCD가 합성된 연구결과들은 모두 메탄함량이 1% 이하로 작은 것이 특징이다.^{13,14)}

본 연구에서는 Hot filament CVD 방법을 사용하고 메탄-수소 가스를 합성가스로 사용하며, 이때 메탄함량을 4%로 비교적 높게 하고, 일정한 기판온도에서 가스압을 40 Torr에서 300 Torr 구간의 비교적 넓은 범위에서 변화시켰을 때, 합성된 다이아몬드 막이 가스압에 따라 MCD에서 NCD로 변해간다는 사실을 밝히고 이때의 성장속도, 막특성 등을 분석하였다.

2. 실험방법

합성장치로는 CVD 다이아몬드 막의 증착에 사용되는 대면적 hot filament CVD 장치를 이용하였다. 이것은 27개의

선형 필라멘트가 평행하게 배열된 장치로서 각각의 필라멘트는 직경 0.3 mm, 길이 17 cm의 텅스텐 선을 사용하였다. 이 필라멘트는 합성 전에 탄화시킨 후 사용하였다. 시편 홀더의 직경은 120 mm였다. P-type Si(100) 웨이퍼를 15 mm×15 mm의 크기로 절취하여 0.5 μm 입자크기를 갖는 다이아몬드 분말로 scratch 처리한 것을 기판으로 사용하였다. 기판은 scratch 처리 후 10분간 아세톤 용액에서 초음파 세척하여 사용하였다.

수소(99.999%)와 메탄(99.99%)을 합성가스로 사용하였다. 수소와 메탄의 유량은 각각 100 sccm과 4 sccm로 하였다. 기판 인접한 위치에 다이아몬드 코팅이 얇게 된 Si 기판을 놓고 그 위에 R-type(Pt-13%Rh/Pt) 열전대를 올려놓아 기판온도를 측정하였다. 측정된 기판온도를 사용하여 필라멘트 온도를 자동 조절하여 기판온도가 1100°C로 일정하게 유지되도록 하였다. 기판과 필라멘트간의 거리는 5 mm로 고정하였다. 가스 압력은 압력 컨트롤러(MKS 250)를 사용하여 자동 조절하여 40 Torr에서 300 Torr까지 변화시켰다. 증착 시간은 10시간으로 고정하였다.

필라멘트 온도는 optical pyrometer(Minolta, TR 630A)를 사용하여 측정하였다. 기판온도를 1100°C로 유지하기 위한 필라멘트 온도는 압력증가에 따라 2150~2250°C 사이에서 변화하였다.

합성된 막은 high-resolution SEM(Hitachi S-4200)을 사용하여 표면 미세조직을 관찰하고 파단면의 막 두께를 측정하여 성장속도를 측정하였다. TEM(300 keV, Hitachi-9000 NAR) 분석 및 micro-Raman spectroscopy(Jobin Yvon T64000, 514 nm Ar Ion Laser)를 사용하여 박막의 구조 분석 및 결정도 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수소 100 sccm, 메탄 4 sccm, 기판온도 1100°C, 기판과 필라멘트간의 거리를 5 mm로 동일하게 유지한 상태에서 합성 가스압에 따른 막 표면의 미세조직 변화를 보인 것이다. 합성 가스압력이 40 Torr에서 300 Torr까지 변화함에 따라 막 표면의 미세조직은 Fig. 1(a)에서 Fig. 1(d)을 향하여 점진적으로 변화하였다. 40 Torr에서 합성된 막(Fig. 1(a))은 전형적인 MCD 막의 결정형태 중 하나인 truncated octahedron 형태²⁸⁾를 보이고 있다. 표면 조직에 나타난 사각형의 면이 (100) 면이며 그와 인접한 나머지 결정면이 (111) 면이다.²⁸⁾ 표면에 노출된 결정입자의 크기는 대략 5 μm 내외로 판단된다. 여기서 보이지 않았으나 압력이 60 Torr 내지 100 Torr로 증가하면 (100) 면은 모두 사라지고 Fig. 1(b)와 같은 형태로 변화하였다. 100 Torr에서 합성된 시편의 경우에도(Fig. 1(b)) 간혹 2차 핵형성으로 형성된 작은 결정들에서 아직도 각진(faceted) 결정 형태들이 관찰되며(화살표 표시), 표면에 노출된 결정입자의 크기

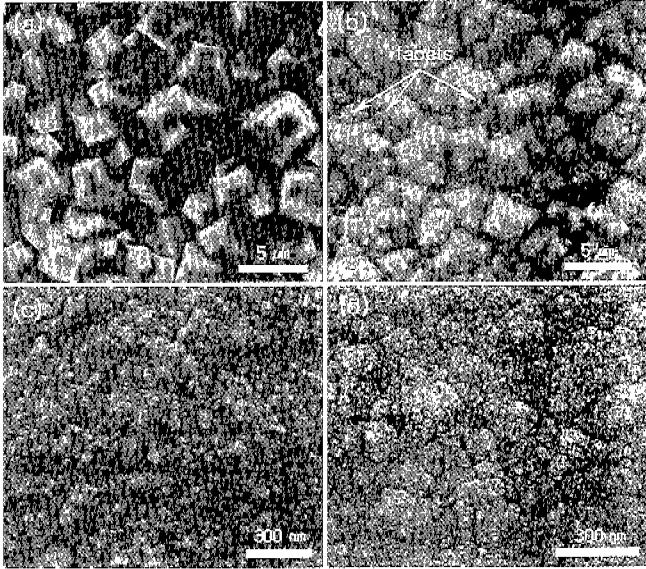


Fig. 1. SEM photographs of samples deposited at various pressures; (a) 40 Torr, (b) 100 Torr, (c) 200 Torr and (d) 300 Torr.

는 40 Torr 경우(Fig. 1(a))와 유사하였다. 합성 가스압력이 200 Torr을 거쳐 300 Torr로 높아짐에 따라 Fig. 1(c),(d)에 보이는 바와 같이 표면에 노출된 결정입자의 크기가 수십 nm 정도로 매우 미세해졌다. 표면에 노출된 결정입자의 크기는 합성 가스압에 따라 점차 작아지는 경향을 보였다.

여기에는 보이지 않았으나 40 Torr에서 120 Torr 사이에서 합성된 시편의 단면 미세조직에서는 뚜렷한 주상정조직(columnar structure)⁹⁾의 전형적인 파단형태가 관찰된 반면, 200 Torr 및 그 이상의 압력에서 합성된 시편의 파단면에서는 그러한 조직이 관찰되지 않았다. 주상정조직이 나타나지 않는 것은 연속적 2차 핵형성 과정을 거쳐 성장하는 NCD 막의 특징으로 보고되었다.¹⁰⁾ 따라서 이와 같이 200 Torr 이상에서 합성된 막들은 그 표면에 노출된 결정립의 크기가 수십 nm 수준으로 미세하고, 단면에서 주상정조직이 나타나지 않는 것으로부터 NCD 막일 가능성이 있으나, 이상의 미세조직적 증거만으로는 아직 확실치 않다.

본 연구에서 증착된 시편들을 XRD 방법을 사용하여 구조를 분석한 결과, 본 논문의 압력구간에서 합성된 모든 시편에서 다이아몬드 결정구조의 (111), (220), (311), (400) 면의 회절 피크가 관찰되었으며, graphite 결정의 회절 피크들은 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서 합성된 모든 막들이 다이아몬드 결정구조를 가지고 있다고 판단된다. 그러나 이러한 XRD 분석법은 결정립도에 대한 정확한 정보는 제공하지 못하므로 본 연구에서 합성된 막들이 NCD 막인지의 여부는 아직 확실치 않다.

Fig. 2는 본 연구에서 합성된 막의 TEM(plan-view) 분석 결과중의 하나를 예로 보인 것이다. Fig. 2.(a)는 250 Torr에

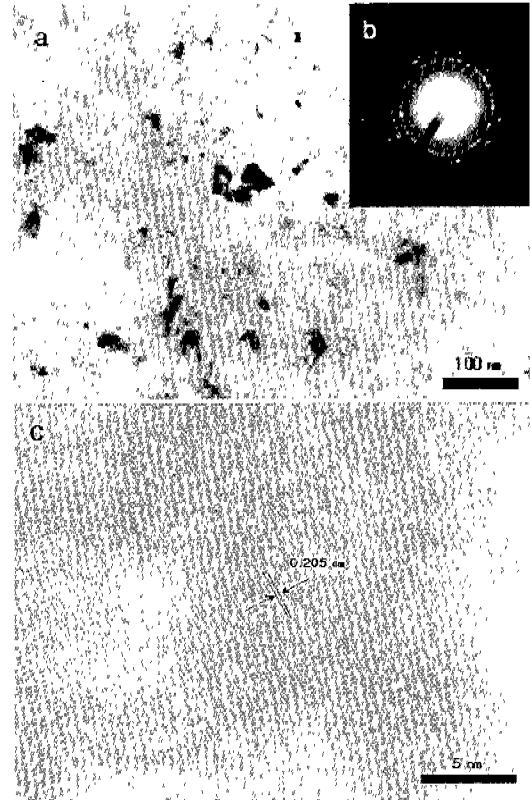


Fig. 2. TEM images of 250 Torr sample; (a) Plan-view image, (b) TED pattern and (c) High resolution image.

서 증착된 막의 TEM 시편의 명시야상(Bright field image)을 예로 보인 것인데, 밝게 보이는 matrix에 어둡게 보이는 수 nm~50 nm 이하의 크기의 각진(faceted) 입자의 패턴들이 관찰된다. 이 겹쳐 보이는 입자들은 주어진 회절조건을 만족하는 배향을 가진 결정립들이며 회절이 보이는 부위는 그렇지 못한 결정들이 존재하는 부위이다.²⁶⁾ Fig. 2(b)는 이 각진 입자 패턴들로부터 형성된 TED 회절 패턴을 보인 것인데, 분석결과 다이아몬드 결정구조의 (111), (220), (311), (400) 면의 회절 패턴임이 확인되었다. Fig. 2(c)는 Fig. 2(a)에 보이는 검고 각진 입자 패턴중의 하나를 선택하여 고분해능 영상(High resolution image)를 얻은 것인데, 다이아몬드 결정구조의 (111) 면의 면간 간격인 약 0.2 nm의 fringe 간격이 확인되었다. 따라서 250 Torr에서 합성된 막은 약 수십 nm 내외의 미세한 결정립도를 가지는 NCD 막인 것으로 판단되었다. 200 Torr 및 400 Torr에서 합성된 막의 단면을 TEM 분석한 결과에서도 유사한 수십 nm 크기의 결정립들이 확인되었으며, 전자회절패턴(Electron diffraction pattern) 분석결과 그 결정들은 다이아몬드 결정임이 확인되었다. 따라서 본 연구의 실험범위 내에서 200 Torr 이상에서 합성된 막은 NCD인 것으로 판단되었다. 그러나 이러한 TEM 분석결과 반으로는 막 중에 미량 함유된 비다이아몬드 상(non-diamond phase)의 결합 정도를 가스압의 변화

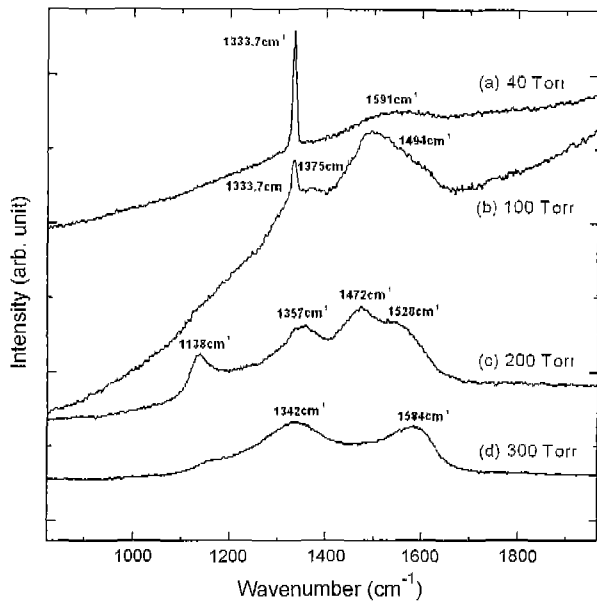


Fig. 3. Micro-Raman spectra of samples synthesized at various pressures; (a) 40 Torr, (b) 100 Torr, (c) 200 Torr and (d) 300 Torr.

에 따라 상대적으로 비교하기는 힘들다.

Fig. 3은 Fig. 1, 2에 보인 여러 시편들의 micro-Raman spectra가 가스압에 따라 변화해 가는 양상을 보인 것이다. Raman spectroscopy는 다이아몬드 구조 내부에 미량 함유된 비다이아몬드 상에 민감하게 반응하므로¹¹⁾ 다이아몬드 결정의 구조적 결함상태를 상대적으로 비교하는데 널리 쓰이는 방법임은 잘 알려져 있다. 전형적인 MCD 막의 형태를 보인 40 Torr 시편 (Fig. 1(a))의 스펙트럼(Fig. 3(a))은 1333 cm^{-1} 에서의 전형적인 다이아몬드 피크와 1400~1600 cm^{-1} 구간의 broad한 피크가 약하게 나타난다. 100 Torr 시편(Fig. 1(b))에서는 1333 cm^{-1} 피크는 약화되고, 1400~1600 cm^{-1} 구간의 broad한 밴드가 나타났다(Fig. 3(b)). 200 Torr 시편(Fig. 1(c))에서는 1333 cm^{-1} 에서의 날카로운 피크는 1350 cm^{-1} 근처의 broad한 밴드로 대체되고, 1140 cm^{-1} 근처의 broad한 피크가 새로 나타나며, 1400~1600 cm^{-1} 구간의 broad한 밴드는 1465 cm^{-1} 근처와 1546 cm^{-1} 근처의 두 개의 피크로 나뉘어졌다(Fig. 3(c)). 300 Torr 시편(Fig. 1(d))에서는 1340~1350 cm^{-1} 구간의 피크는 잔류하고, 1140 cm^{-1} 근처의 피크는 많이 약화되는 대신, 1580 cm^{-1} 근처의 broad한 밴드가 나타났다(Fig. 3(d)).

1333 cm^{-1} 의 날카로운 피크는 MCD 막에서 관찰되는 전형적인 피크로 잘 알려져 있다.^{8,9)} 1140~1150 cm^{-1} 및 1480~1490 cm^{-1} 근처의 피크는 NCD 막에서 관찰되는 전형적인 피크로서 각각 disordered sp^3 및 distorted sp^3 구조에 기인하는 것으로 막 내의 nm 크기의 미세한 다이아몬드 결정립 때문에 형성되는 것으로 알려졌다.^{11,19,21,26)} 따라서, Fig. 3의 Raman spectroscopy 분석 결과도 본 연구의 200 Torr

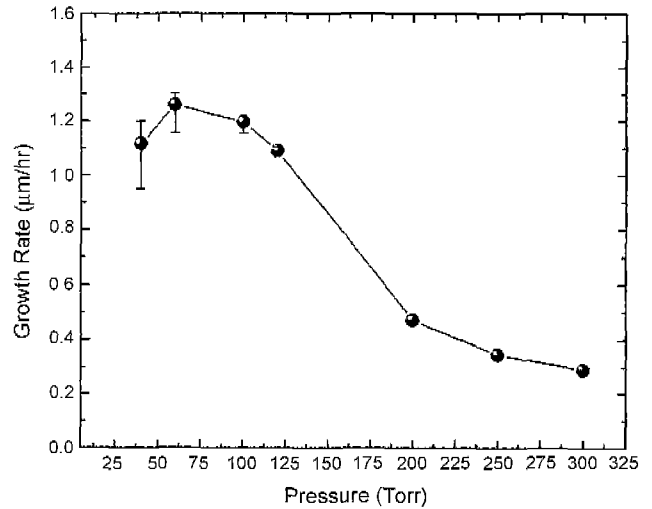


Fig. 4. Growth rate at 40 to 300 Torr.

미만에서는 MCD 막이, 그 이상의 압력에서는 NCD 구조를 가진다는 사실을 뒷받침한다. 한편, 1340~1350 cm^{-1} 근처에서 나타나는 broad한 밴드 역시 NCD 막의 전형적인 피크로서 disordered graphite 성분^{4,9,19)}에 기인하는 것으로 보고되었다. 또, 1540 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 근처의 넓은 피크 역시 graphite 상의 존재에 기인하는 피크로 보고되었다.⁸⁻¹⁰⁾ 따라서 200 Torr 이상에서 형성된 막에서는 그 이하의 압력에서 형성되는 MCD 막에 비다이아몬드 상(nondiamond phase)의 혼입량이 더 크다고 판단된다. 200 Torr 이상에서도 압력이 높아짐에 따라 1140 cm^{-1} 및 1480 cm^{-1} 근처의 피크는 약화되고 1580 cm^{-1} 근처의 피크가 강해진 사실로부터, NCD 막의 비다이아몬드 상의 양이 가스압에 따라 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 가스압력에 따른 성장속도의 변화를 도시한 것이다. 120 Torr까지는 성장속도가 1.1~1.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 값을 보이다가 가스압이 120 Torr 이상으로 증가함에 따라 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하로 급속히 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 성장속도의 변화 경향 역시 120 Torr 이하의 압력에서는 MCD 막이, 그 이상의 압력에서는 NCD 막이 형성되었다는 사실과 연관성을 가진다고 판단된다.

4. 결 론

Hot filament CVD 방법에 의해 일정 기판 온도에서 가스압을 조정하는 방법에 의해 NCD 막이 합성되었다. 본 연구의 실험범위 내에서 200 Torr 미만에서는 MCD 막이, 그 이상의 압력에서는 NCD 막이 합성되었으며, NCD 막 내의 결정결함의 양은 가스압에 따라 증가하였다. 성장속도는 MCD 막이 형성되는 구간에서는 압력에 따라 증가하다가 NCD 막이 형성되는 구간에서는 압력에 따라 감소하였다.

REFERENCES

1. T. Sharda, D. S. Misra and D. K. Avasthi, "Hydrogen in Chemical Vapour Deposited Diamond Films," *Vacuum*, **47**(11), 1259 (1996).
2. L. C. Chen, T. Y. Wang, J. R. Yang, K. H. Chen, D. M. Bhusari, Y. K. Chang, H. H. Hsieh and W. F. Pong, "Growth, Characterization, Optical and X-ray Absorption Studies of Nano-crystalline Diamond Films," *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 877 (2000).
3. L. C. Qin, D. Zhou, A. R. Krauss and D. M. Gruen, "TEM Characterization of Nanodiamond Thin Films," *Nano-Structured Mater.*, **10**(4), 649 (1998).
4. S. A. Catledge and Y. K. Vohra, "High Density Plasma Processing of Nanostructured Diamond Films on Metals," *J. Appl. Phys.*, **84**(11), 6469 (1998).
5. D. M. Gruen, A. R. Krauss, C. D. Zuiker, R. Csencsits, L. J. Terminello, J. A. Carlisle, I. Jimenez, D. G. J. Sutherland, D. K. Shuh, W. Tong and F. J. Himpsel, "Characterization of Nanocrystalline Diamond Films by Core-level Photoabsorption," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(12), 1640 (1996).
6. D. M. Bhusari, J. R. Yang, T. Y. Wang, K. H. Chen, S. T. Lin and L. C. Chen, "Novel Two Stage Method for Growth of Highly Transparent Nano-crystalline Diamond Films," *Mater. Lett.*, **36**, 279 (1998).
7. J. Lee, B. Hong, R. Messier and R. W. Collins, "Nucleation and Bulk Films Growth Kinetics of Nanocrystalline Diamond Prepared by Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition on Silicon Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **69**(12), 1716 (1996).
8. T. G. McCauley, D. M. Gruen and A. R. Krauss, "Temperature Dependence of the Growth Rate for Nanocrystalline Diamond Films Deposited from an Ar/CH₄ Microwave Plasma," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(12), 1646 (1998).
9. S. Buhlmann, E. Blank, R. Haubner and B. Lux, "Characterization of Ballas Diamond Depositions," *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 194 (1999).
10. D. M. Gruen, C. D. Zuiker, A. R. Krauss and X. Pan, "Carbon Dimer, C₂, as a Growth Species for Diamond Films from Methane/hydrogen/argon Microwave Plasmas," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(3), 1628 (1995).
11. D. Zhou, D. M. Gruen, L. C. Qin, T. G. McCauley and A. R. Krauss, "Control of Diamond Film Microstructure by Ar Additions to CH₄/H₂ Microwave Plasmas," *J. Appl. Phys.*, **84**(4), 1981 (1998).
12. Z. Yu and A. Flodstrom, "Pressure Dependence of Growth Mode of HFCVD Diamond," *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 81(1997).
13. T. Kobayashi, K. K. Hiraokuri, N. Mutsukura and Y. Machi, "Synthesis of CVD Diamond at Atmospheric Pressure Using the Hot-filament CVD Method," *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1057 (1999).
14. R. Ramesham, M. F. Rose, R. F. Askew and R. Myres, "Growth of Diamond at the Atmospheric Pressure of Hydrogen and Methane by a Hot-filament Technique," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1551 (1996).
15. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Sctaka, "Growth of Diamond Particles from Methane-hydrogen Gas," *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982).
16. A. Heiman, I. Gouzman, S. H. Christiansen, H. P. Strunk and A. Hoffman, "Nano-diamond Films Deposited by Direct Current Glow Discharge Assisted Chemical Vapor Deposition," *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 866 (2000).
17. I. Gouzman and A. Hoffman, "DC-glow Discharge as a Key Step for the Bias-enhanced Nucleation of Diamond by the HFCVD Method," *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 209 (1998).
18. I. Gouzman, R. Shima-Edelstein, G. Comtet, L. Hellner, G. Dujardin, S. Roter and A. Hoffman, "Influence of Substrate Nature on the D.C.-glow Discharge Induced Nucleation of Diamond," *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 132 (1999).
19. L. C. Nistor, J. Van Landuyt, V. G. Ralchenko, E. D. Obraztsova and A. A. Smolin, "Nanocrystalline Diamond Films: Transmission Electron Microscopy and Raman Spectroscopy Characterization," *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 159 (1997).
20. L. Chow, D. Zhou, A. Hussain, S. Kleckley, K. Zollinger, A. Schulte and H. Wang, "Chemical Vapor Deposition of Novel Carbon Materials," *Thin Solid Films*, **368**, 193 (2000).
21. I. Gouzman, B. Fisceer, Y. Avigal, R. Kalish and A. Hoffman, "The Chemical Nature of the Carbon Precursor in Bias-enhanced Nucleation of CVD Diamond," *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 526 (1997).
22. C. Z. Gu and X. Jiang, "Deposition and Characterization of Nanocrystalline Diamond Films Prepared by Ion Bombardment-assisted Method," *J. Appl. Phys.*, **88**(4), 1788 (2000).
23. A. Erdemir, M. Halter, G. R. Fenske, A. Krauss, D. M. Gruen, S. M. Pimenov and V. I. Konov, "Durability and Tribological Performance of Smooth Diamond Films Produced by Ar-C₆₀ Microwave Plasma and by Laser Polishing," *Surf. Coat. Technol.*, **94-95**, 537 (1997).
24. A. Erdemir, G. R. Fenske, A. R. Krauss, D. M. Gruen, T. McCauley and R. T. Csencsits, "Tribological Properties of Nanocrystalline Diamond Films," *Surf. Coat. Technol.*, **120-121**, 565 (1999).
25. T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, "Biased Enhanced Growth of Nanocrystalline Diamond Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition," *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1331 (2000).
26. N. Jiang, S. Kujime, I. Ota, T. Inaoka, Y. Shintani, H. Makita, A. Hatta and A. Hiraki, "Growth and Structural Analysis of Nano-diamond Films Deposited on Si Substrates Pretreated by Various Methods," *J. Cryst. Growth*, **218**, 265 (2000).
27. K. P. Kuo and J. Asmussen, "An Experimental Study of High Pressure Synthesis of Diamond Films Using a Microwave Cavity Plasma Reactor," *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 1097 (1997).
28. Y. J. Baik and K. Y. Eun, "Shape Changes During Growth of Diamond Particles and Films Synthesized from CH₄-H₂-(O₂) by Tungsten-filament Chemical Vapour Deposition," *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 545 (1991).