

W Filament CVD 에 의한 Diamond 의 합성

서문규·강동균·이지화

서울대학교 공업화학과

(1989년 6월 15일 접수)

Diamond Synthesis by W Filament CVD

Kyu Seomoon, Dong-Kyoon Kang and Ji-Hwa Lee

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University

(Received June 15, 1989)

요 약

CH₄-H₂ 혼합기체로부터 hot filament CVD 방법에 의해 Si 기판 위에 diamond 박막을 합성하였다. Si 기판의 표면 처리, W filament의 온도, CH₄의 농도 및 물의 혼입이 결정 성장속도와 morphology에 미치는 영향을 조사하였다. Continuous diamond film을 얻기 위해서는 기판의 표면 처리가 필수적이었다. W filament의 온도를 높이면 생성물의 증착 속도가 빨라지고 결정성도 향상되었다. CH₄의 농도를 0.5%에서 5%로 변화시키에 따라 증착속도는 증가하는 반면, 결정성은 크게 감소하여 잘 발달된 crystal habit을 보이는 결정에서 비 diamond 상의 구형의 입자로 변함을 알 수 있었다. 물의 혼입이 결정성 향상에 크게 기여하여 methane 5%에서도 diamond 결정을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Polycrystalline diamond films have been deposited on Si wafer by hot W filament CVD method using CH₄-H₂ mixtures. The effects of surface pretreatment, W filament temperature, CH₄ volume fraction, and addition of water vapor on the growth rate and morphology of the films were investigated.

Surface pretreatment was essential for depositing a continuous diamond film. Raising the filament temperature resulted in an increased growth rate and a better crystal quality of the film. As the methane content is varied from 0.5% to 5%, well-faceted crystals gradually transformed into spherical particles of non-diamond phases with a simultaneous increase in the growth rate. Addition of water vapor markedly improved the crystallinity to produce crystalline particles even with 5% methane mixture.

1. 서 론

Diamond는 경도가 가장 뛰어나고 열전도도, 광투과도 및 전기절연성 등이 우수하기 때문에 경도 향상, 보호막, 절연막, 열투과막 등의 이상적인 재료로서 절삭 공구의 내

마모성과 정밀성을 향상시킬 수 있고, 또한 광학재료나 반도체 재료로서의 다양한 응용도 가능하다.

1981년 Spitsyn¹⁾ 등이 수소원자에 의한 탄화수소의 화학적 변환으로 diamond 합성에 성공한 이후, 열역학적으로는 diamond가 불안정한 영역인 저압, 저온(1기압 이

하, 약 1000°C 이하)에서 화학반응에 의한 diamond 합성이 가능함이 밝혀져 이에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 방법으로는 탄소원으로서의 유기화합물(수 % 이내)과 수소로 이루어진 혼합기체에 hot filament 를 이용한 thermal CVD^{2,3)}, RF 나 microwave 를 이용한 plasma CVD^{4,5)}, electron-assisted CVD⁶⁾, laser-induced CVD⁷⁾ 등의 다양한 기법이 시험되었으며, 최근에는 대기 중에서 acetylene-oxygen torch 를 이용해 합성하는 방법도 발표되었다⁸⁾.

본 논문은 CH₄-H₂ 혼합기체를 사용하여 W filament 에 의한 thermal CVD 방법으로 diamond 를 합성한 실험결과를 기술하였다. SiC 분말을 이용해 기판 표면에 micro-scratch 를 만들어 초기 핵 생성속도를 미처리 시편과 비교하였으며, methane 농도와 filament 의 온도, 그리고 소량의 물의 혼입이 diamond 결정 성장 속도와 morphology 에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

실험에 사용한 장치는 Fig.1 과 같다. 내경 65 mm 의 석영관 중앙에 Si {100} 기판(7×17 mm²)을 두고, 그 바로 앞에 직경 0.65 mm, 길이 9 cm 의 W filament 를 설

치하여 실험을 수행하였다. Si 기판은 filament 의 복사열에 의하여 가열되었으며, 복사열만으로 부족할때는 Si 기판에 직접 직류전류를 통해 추가 가열하여 900°C로 조절하였다. Filament 의 온도는 optical pyrometer 로 측정하였고 Si 기판의 온도는 기판 뒷면에 chromel-alumel 열전쌍을 ceramic glue 로 붙여 측정하였다. 수소와 methane 은 2-channel MFC (Edwards 1605)를 통해 반응기에 유입시켰고, 총유량 100 sccm 에서 반응기의 압력을 20 Torr 로 유지하였다. 물을 혼입할 경우에는 항온조 내에 설치된 H₂O bubbler 에 혼합 기체를 통과시켰으며, 혼입되는 물의 유량은 bubbler 의 온도와 압력, 그리고 carrier 의 유량을 이용해 아래 식(1)을 가정하여 계산하였다. 만약 carrier 기체가 수증기로 포화된다고 가정하면, (2)식이 타당하고 F(H₂O)는 P(b)에 무관해야 한다. 그러나 모든 조건을 고정시키고 bubbler 출구 쪽의 valve 를 조절하여 P(b)를 변화시킬 경우 반응기 내의 압력이 변함을 확인하였다. 따라서 F(H₂O)는 bubbler 내의 물의 큰압에 비례한다고 가정하여 (1)식을 사용하였다. 이때 물의 부분 압력은 bubbler 의 온도에서의 수증기의 평형 압력으로 가정하였다. 반응기와 bubbler 의 압력은 capacitance manometer(Okano VD-76 A)로 측정하였다.

$$F(H_2O) = F(carrier) \times P(H_2O) / [P(b) - P(H_2O)] \times$$

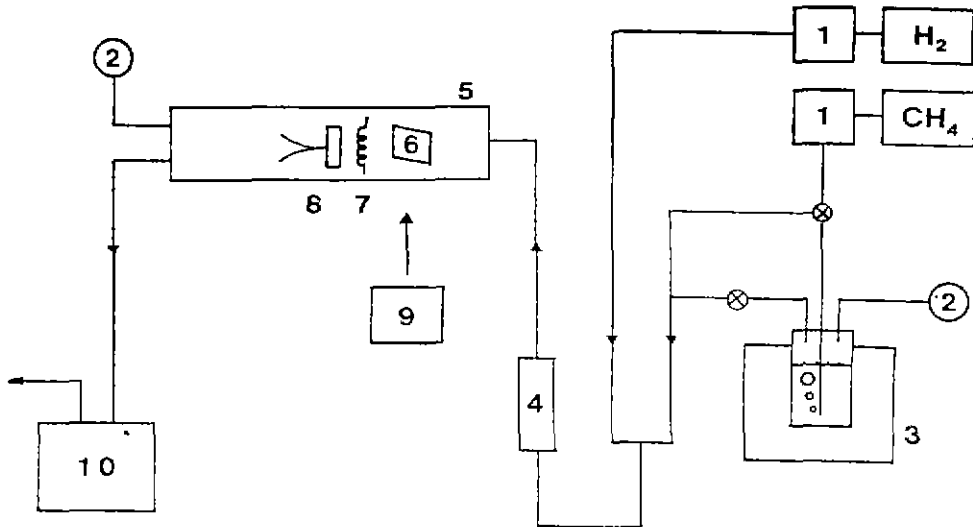


Fig.1. Schematic drawing of W filament CVD system.
 1. mass flow controller 2. pressure gauge 3. water bath 4. flow meter 5. quartz reactor 6. mirror 7. W filament 8. substrate/thermocouple 9. optical pyrometer 10. pump.

$$298/T(b) \dots\dots\dots (1)$$

$$F(H_2O) = F(carrier) \times P(H_2O) / 760 \times 298 / T(b) \quad (2)$$

$F(H_2O)$, $F(carrier)$: 물과 carrier 기체의 유량, sccm

$P(H_2O)$: bubbler 의 온도에서 물의 증기압, Torr

$P(b)$, $T(b)$: bubbler 내의 압력과 온도, Torr, K

주요 실험조건은 Table 1 과 같다. Fig.2 는 기판 표면 처리를 위한 장치로서, 직육면체 (50×60×20 mm³) 의 통에 양면 tape 를 이용해 Si 기판을 붙이고 SiC(# 1000, 직경 25.4 μm) 분말을 넣은 후, 분당 약 2800 회 mechanical vibration 시켰다. 기판은 표면 처리 후 acetone 용액 내에서 초음파 세척하여 실험에 사용하였다.

실험을 통해 생성된 입자 및 박막의 morphology 와 crystallinity 는 SEM 과 XRD 로 각각 분석하였고. Raman 분광 분석을 통해 생성물이 diamond 인지 확인하였다. 박막의 증착속도는 파단면을 SEM 으로 분석하여 측정하였다.

Table 1. Experimental Conditions

Gas	Methane	0.5-10 vol. %
	Water	0-10 vol. %
	Hydrogen	80-99.5 vol. %
Total Flow Rate	100 sccm	
System Pressure	20 Torr	
Filament	W φ 0.65 mm, L 9 cm	
Substrate	Si(100) 7×17 mm ²	
Temperature	W 1900-2200°C Si 900°C	
W-Si distance	7 mm	
P(b)	200-1400 Torr	
T(b)	11.2-55°C	

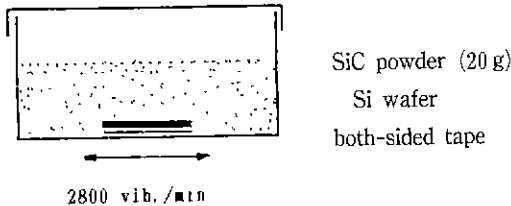


Fig.2. Mechanical vibration apparatus for pretreatment of Si wafer.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기판 표면 처리의 영향

Fig.3 은 기판 표면 처리의 효과를 잘 보여 주고 있다. 언마된 Si(100) 단결정 기판의 일부분에 scotch tape 를 붙여 가린 후 표면처리하였을 때, 표면처리 유무에 따른 표면 상태의 차이(Fig. 3 의 a, b)와, 그 시편을 이용하여 diamond 증착 후 표면처리 경계면(Fig.3 의 c)의 SEM 사진이다. 표면 처리한 부분은 diamond 박막을 형성하는 데 비해 미처리 부분에는 박막을 형성하지 못하고 적은 수의 고립된 diamond 입자가 random 하게 자라 경계면이 뚜렷하게 구분됨을 볼 수 있다. 표면에 인위적으로 결함을 만들어 주지 않은 polished-Si 을 기판으로 사용하면 장시간(10 시간 이상) 반응시키도 박막을 얻을 수 없었다. 즉 SiC 처리에 의해 기판 표면에 미세한 결함이 무수하게 생겼고, 이러한 defect 가 diamond 의 초기 핵 생성 site 로 작용하는 defect-controlled nucleation process 임을 알 수 있었다.

Fig.4 는 SiC 분말에 의한 표면 처리 시간의 효과를 보여준다. 미처리 시편(a)에 비해 표면 처리시간이 길어질수록 증착되는 입자의 number density 가 현저히 증가

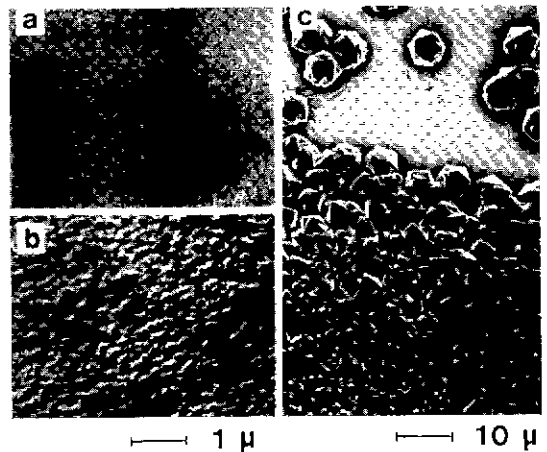


Fig 3. SEM micrographs for the effect of Si surface pretreatment(methane 1%, W 2200°C, rxn time 3 hrs).

(a) untreated Si surface (b) treated Si surface (c) diamond crystal deposited on Si surface
Top : untreated
Bottom : treated with # 1000 Sic for 4 hrs.

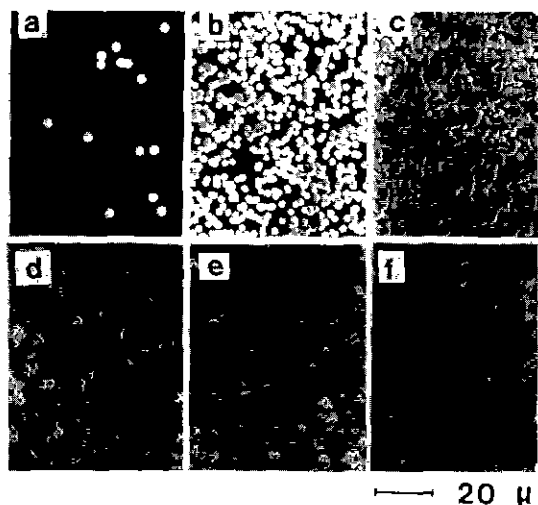


Fig. 4. Effect of surface pretreatment time(methane 5%, W 2200°C, rxn time 30 min).
(a) untreated (b) 3 min (c) 10 min (d) 30 min (e) 1 hr (f) 2 hr

하고, 1-2 시간 이상 표면처리하면 거의 포화되어 film 을 형성함을 볼 수 있다. 이 결과에 기초하여 아래 기술한 실험에서는 모든 시편을 4 시간동안 동일하게 표면 처리하여 사용하였다.

3.2. Filament 온도의 영향

W filament 의 온도를 1900-2200°C로 변화시킬 때 생성된 diamond 의 morphology 변화를 Fig.5 에 나타내었다. Filament 의 온도가 낮은 경우(Fig.5 의 a, 1900°C)에는 생성되는 입자의 number density 가 낮아 박막이 형성되지 않으며 입자의 모양도 구에 가까운 형태를 보이는 반면, 온도가 증가하면(Fig.5 의 d, 2200°C) 결정면이 잘 발달된 박막으로 자람을 볼 수 있다.

이와 같은 morphology 나 성장 속도의 변화는 온도 증가에 따른 활성종의 농도 증가로 설명할 수 있다. 가열된 filament 에 의한 혼합기체의 열분해 생성물 중에서 diamond 결정 성장에 필요한 활성종은 carbon source 로서의 CH_n radical 과 H 원자로 알려져 있는데, 그중 H 원자는 흑연과 무정형 탄소를 선택적으로 etching 하여 이들의 성장을 억제시키는 역할을 한다. Filament 의 온도가 높아짐에 따라 이들 CH_n radical 의 농도가 증가하여 성장 속도가 증가하고, 또한 H 원자의 농도 증가가 상대적으로 커서 공증착되는 흑연과 무정형 탄소를 더 빨리 etching 시키므로 결정성도 개선된다고 여겨진다.

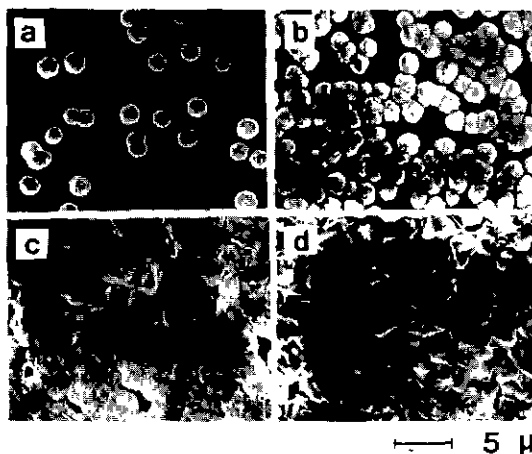


Fig. 5. Effect of W filament temperature on the diamond morphology(methane 2%, rxn time 1 hr).
(a) 1900°C (b) 2000°C (c) 2100°C (d) 2200°C.

Mitsuda 등은 CH_4-H_2 혼합기체계의 온도에 따른 열역학적 평형 분포를 계산하였는데, 온도가 1900°C에서 2200°C로 증가할 경우 CH_3 와 H radical 의 농도는 각각 약 2 배, 5 배 증가한다고 보고하였다. 그러나 활성종의 실제나 반응기구는 아직 명확히 규명되지 않은 상태이다.

3.3. Methane 농도의 영향

혼합기체 중 methane 의 비율을 0.5%에서 5%로 변화시킬 때 증착되는 생성물의 SEM 사진을 Fig.6 에 나타내었다. 기판의 일부를 scotch tape 로 가리고 표면처리한 Si 시편을 사용하여 실험했을 때, 표면 미처리 부분에 생성된 고립된 입자(a), 표면 처리된 부분에 생성된 박막(b) 및 박막의 파단면(c)의 SEM 사진을 병치하였다.

Methane 0.5%의 경우(Fig.6 의 A), 정사각형의 {100}면과 정삼각형의 {111}면이 잘 발달된 cubo-octahedron 과 decahedral-wulff-polyhedron, {111}면으로 이루어진 icosahedron 등 전형적인 diamond 결정 구조를 보이며 성장 속도는 $1 \mu m/hr$ 이다. Methane 의 함량이 증가함에 따라 생성되는 박막의 증착 속도는 3 배 정도 까지 증가하지만(Fig.7), crystal habit 은 점점 감소하여 multiple twinning 상태(Fig.6 의 B, C)를 거쳐, methane 5%의 경우(Fig.6 의 D)에는 구형으로 자라고 있다.

Fig.8 에서는 methane 농도 변화에 따라 얻어진 박막의 XRD 측정 결과를 나타내었다. Methane 10%의 경우에는 diamond 의 특성 peak 가 전혀 보이지 않는 무정형 탄소

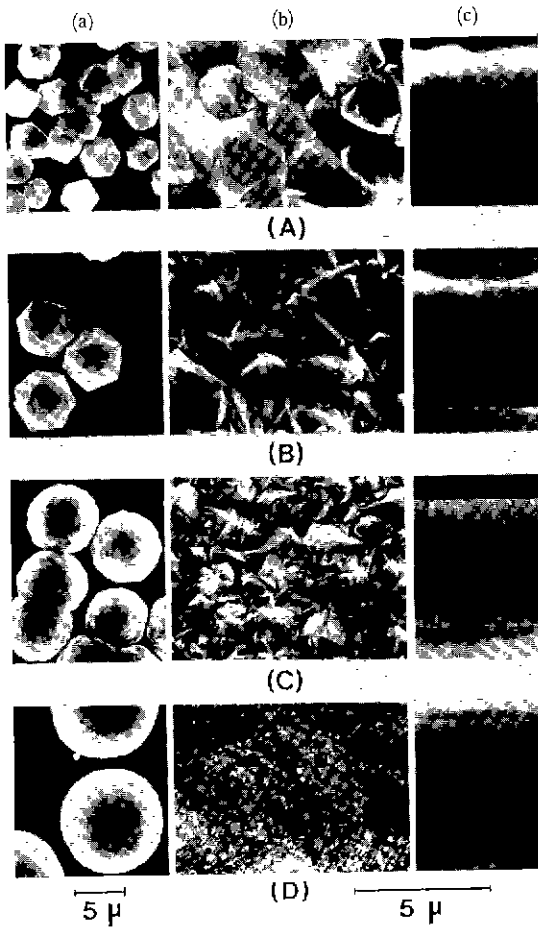


Fig. 6. SEM micrographs of (a) isolated particles, (b) film surface and (c) cross-sectional view of the diamond produced at various methane vol.% (W 2200°C) (A) methane 0.5% (5 hrs) (B) methane 1.0% (3 hrs) (C) methane 2.0% (2 hrs) (D) methane 5.0% (2 hrs)

이처럼 methane의 농도가 감소함에 따라 diamond의 peak가 증가하고 있다. 이는 Fig. 6에 보인 SEM 결과와 잘 일치하고 있다 또한 methane 0.5%와 1%에서는 주로 {111}면의 peak만 나타나는 반면, methane 2%와 5%에서는 {220}면의 peak도 상당히 보이고 있다. 이는 기판의 수직 방향을 기준으로 볼 때 결정의 우선성장방향이 존재하며, 그 방향은 실험 조건에 따라 변함을 의미한다. 이에 대한 체계적인 연구는 흥미있는 과제라 하겠다.

Fig. 9는 성장된 diamond 박막의 Raman spectrum을

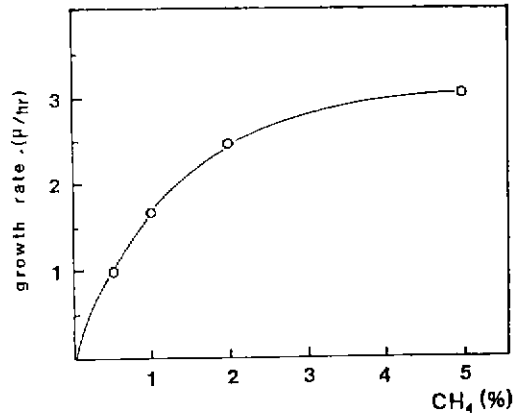


Fig. 7. Methane concentration dependence of diamond growth rate.

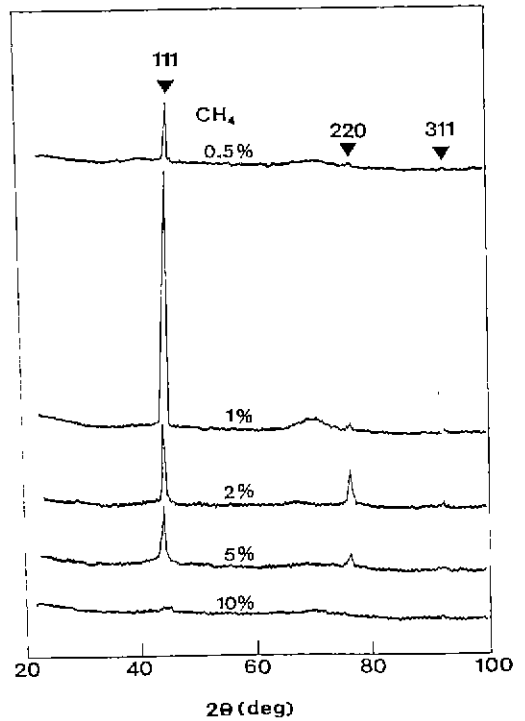


Fig. 8. XRD patterns of diamond produced at various methane vol. %.

보인 것이다. Diamond의 특성 peak가 1333 cm⁻¹에서, 흑연과 무정형 탄소(sp² 결합구조)가 약 1550 cm⁻¹에서 넓은 band로 나타나는데, methane 농도가 감소함에 따라 diamond의 특성 peak가 크게 증가하고 상대적으로 비

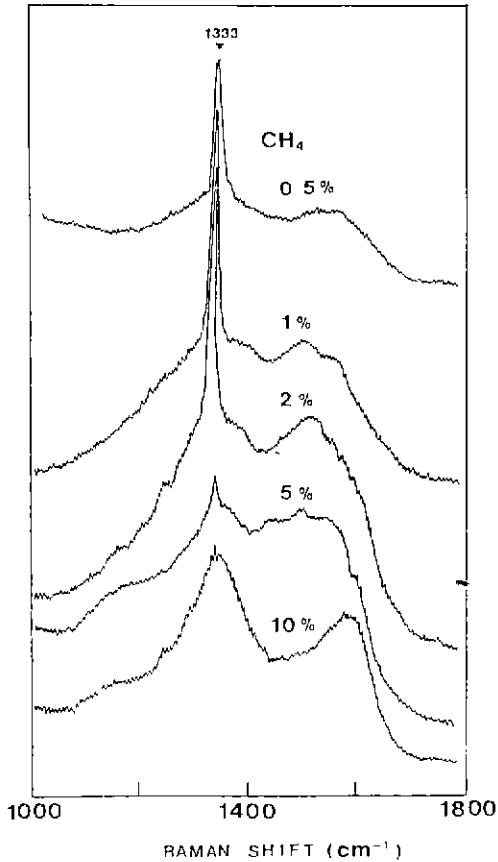


Fig. 9. Raman spectra of diamond produced at various methane vol.%.

diamond 상의 peak 는 감소하고 있다. 흑연과 무정형 탄소의 Raman scattering cross section 이 diamond 에 비해 50 배 정도 큰 점을 감안한다 하더라도¹⁴⁾, methane 0.5%의 경우에도 여전히 소량의 비 diamond 상을 함유하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 8 과 Fig. 9에서 methane 0.5%의 경우 methane 1% 경우보다 오히려 diamond peak 의 intensity 가 감소한 이유는 다른 농도에서는 완전한 막막을 형성하였지만 0.5%에서는 증착속도가 느려 부분적으로밖에 film 이 형성되지 않았기 때문이다.

Methane 농도변화에 따른 morphology 및 crystallinity 변화는 H radical 의 흑연과 무정형 탄소에 대한 선택적 etching 으로 설명된다. Methane 이 W filament 에 의해 열분해되어 기판에 증착될 때, diamond(sp³ 결합구조)에 비해 흑연과 무정형 탄소(sp² 결합구조)등이 더 많이 생성

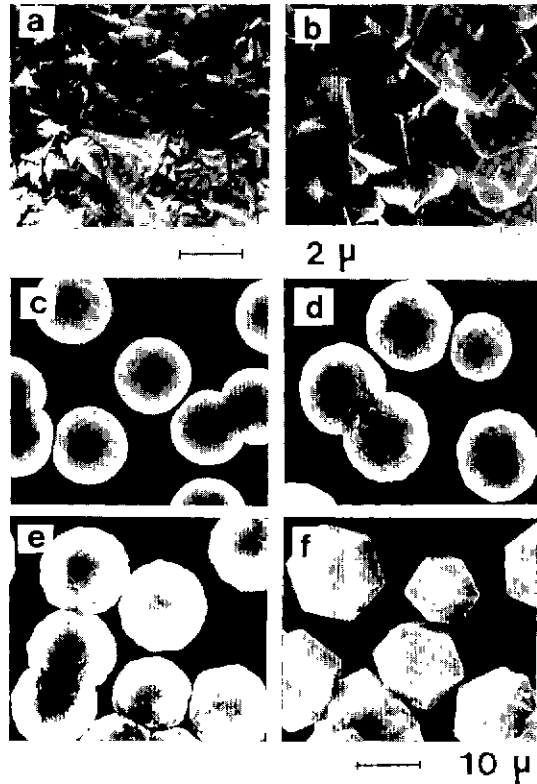


Fig 10. SEM micrographs showing the effect of water addition (W 2200°C, rxn time 2 hrs).

Top : methane 2%, films on pretreated Si water (a) zero (b) 1.5%

Bottom : methane 5%, particles on untreated Si water (c) zero (d) 2.5. (e) 5% (f) 10%

된다. Diamond 가 준안정상으로 존재하는 열역학적 비평형 조건(저온 및 저압)하에서 diamond 를 성장시킬 때, H 원자의 역할은 첫째, 흑연과 무정형 탄소의 생성을 억제하고 둘째, 생성된 흑연과 무정형 탄소를 선택적으로 etching 하여 diamond 의 성장을 돕는데 있다. 수소가 없는 경우 900-1000°C 영역에서 diamond 표면 원자가 sp³→sp² 결합구조로 깨달열된다는 사실은 널리 알려져 있고¹⁰⁾, Lander 와 Morrison¹¹⁾은 LEED pattern 연구들 통해 diamond 표면의 sp³ dangling bond 가 좀 더 안정한 sp² 평면 구조의 흑연으로 변한다고 보고하였다. 그러나 excess hydrogen 분위기에서는 diamond 표면의 탄소 원자가 기상의 수소 원자와 C-H 결합을 하여 sp³ 결합구조를 유지하므로 흑연의 생성을 억제하게 된다. 또한 Setaka¹²⁾는 hydrogen plasma 에 의한 graphite, glassy

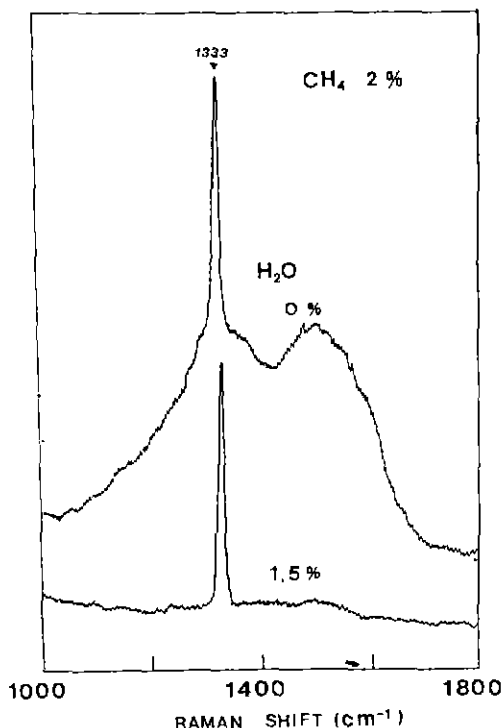


Fig.11. Raman spectra for the effect of water addition (methane 2%, W 2200°C, rxn time 2 hrs).

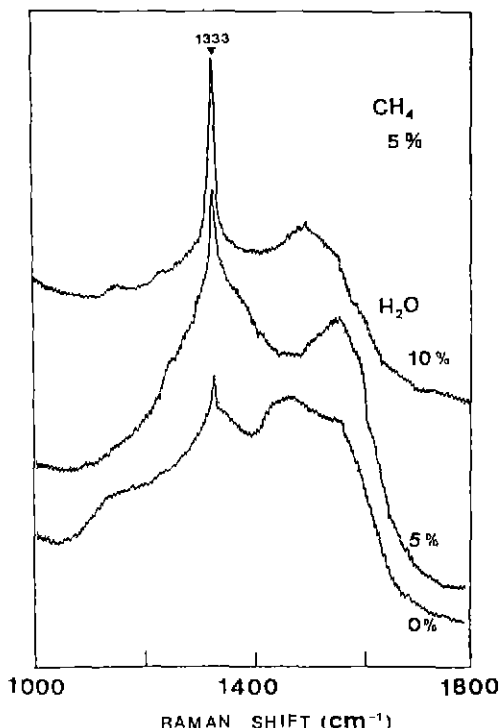


Fig.12. Raman spectra for the effect of water addition (methane 5%, W 2200°C, rxn time 2 hrs)

carbon, diamond의 etch rate가 각각 0.13, 0.11, 0.006 mg/cm²hr 라고 보고하였으며, Angus 등¹³⁾은 흑연에 대한 H 원자의 etch rate가 diamond에 비해 무려 500 배라고 발표하였다.

따라서 methane의 농도가 낮을 경우에는 CH_n radical의 농도가 낮아 성장 속도가 느리며 동시에 기판 표면에 diamond와 함께 증착되는 흑연 등을 H 원자가 충분히 빠른 속도로 etching하여 비교적 순수한 diamond 결정 (Fig.6의 A, B)으로 자랄 수 있지만, methane 농도가 높아지면 증착속도가 빨라서 미처 etching되지 못한 흑연, 또는 무정형 탄소 등이 결정 성장에 함께 참여하기 때문에 diamond의 crystal habit이 점점 사라지게 된다 (Fig.6의 C, D).

3.4. 물의 혼입의 영향

물을 혼입하였을 때 생성된 입자의 결정성에 어떠한 변화가 있는지 조사하였다. Fig.10은 물의 혼입에 의한 crystal habit의 변화를 보여준다. Methane 2%의 경우 (Fig.10의 a, b) 물을 1.5% 혼입한 결과 박막의 결정성

이 현저히 향상되었다. Methane 5%의 경우 (Fig. 10의 c, d, e, f) 구형으로 자라던 입자가 물의 혼입량이 증가함에 따라 생성된 입자의 crystal habit이 점점 개선되어 10%의 물을 혼입한 경우(f)에는 비교적 잘 발달된 diamond 결정을 얻을 수 있었다. 이 경우 입자 모양의 변화를 쉽게 구별할 수 있도록 미치리 기판 부분의 SEM 사진을 보였다. 파단면을 SEM으로 측정해 구한 전체 박막의 성장속도는 물의 혼입에 관계없이 거의 일정했으나 (CH₄ 2% : 2.5 μm/hr, CH₄ 5% : 3.1 μm/hr) 생성물의 crystal habit이 증가하므로 물의 혼입에 따라 diamond 상단의 성장 속도는 증가한다고 할 수 있다.

Fig.11은 methane 2%에 물 1.5%를 혼입하였을 때의 Raman spectrum인데, 물을 혼입하지 않은 경우에 상당량 존재하던 흑연과 무정형 탄소의 넓은 band가 거의 사라지고 diamond의 peak만 강하게 보이고 있다.

Saito 등¹⁵⁾은 plasma emission 분석을 통해 CH₄-H₂ 혼합 기체에 소량의 물을 혼입하면 CH와 CH₂ radical의 농도가 증가하고, OH radical이 생성됨을 확인하였다.

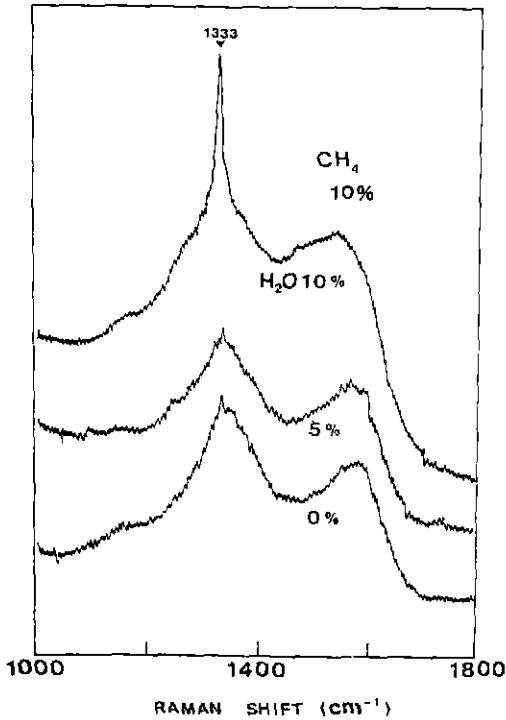


Fig.13. Raman spectra for the effect of water addition (methane 10%, W 2200°C, rxn time 2 hrs).

또 그들은 H₂-H₂O 혼합 기체의 plasma etching 실험을 하여 diamond 와 흑연의 etch rate 를 구하였는데, diamond 는 물의 혼입에 관계없이 거의 etching 되지 않지만 흑연의 경우에는 물을 1.6% 혼입했을 때 약 2배의 etch rate 를 보인다고 보고하였다. 즉 물의 혼입에 의해 methane 의 분해가 촉진되어 증착 속도가 증가하지만, OH radical 이나 산소 원자에 의한 흑연 제거 속도로 빨라져 전체적인 증착 속도는 거의 비슷한 반면 생성물의 crystal habit 이 점점 개선됨을 알 수 있다.

Methane 5% (Fig.12) 와 10% (Fig.13) 에서도 2%의 경우와 같이 물의 혼입량이 증가할수록 diamond peak 의 intensity 가 증가하는 유사한 경향을 보였으나, 물을 과량 (10% 이상) 으로 혼입하면 W filament 의 산화현상이 심각하여 더 이상의 실험은 수행하지 못했다.

4. 결 론

- 1) Diamond 박막을 얻기 위해서는 기판 표면의 defect

가 필수적이었으며, 본 연구에서는 이를 위해 SiC 분말(#1000)을 이용하였다

- 2) W filament 의 온도가 증가하면 증착속도가 빨라질 뿐만 아니라 crystal habit 도 향상되었다.

- 3) Methane 의 vol.%가 증가함에 따라 증착속도는 증가하지만, 흑연과 무정형 탄소 등이 함께 증착되어 diamond 상은 감소하였다.

- 4) 물을 혼입하면 crystal habit 이 현저하게 향상되어, 높은 methane % (5-10%) 에서도 diamond 결정이 성장되었다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Deryaguin, "Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces", *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981).
2. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, "Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas", *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982).
3. Y. Hirose and Y. Terasawa, "Synthesis of Diamond Films by Thermal CVD", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L 519 (1986).
4. S. Matsumoto, "Chemical Vapor Deposition of Diamond in RF Glow Discharge", *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 600(1985).
5. C.P. Chang, D.L. Plamm, D.E. Ibboston and J. A. Mucha, "Diamond Crystal Growth by Plasma Chemical Vapor Deposition", *J. Appl. Phys*, **63**, 1744 (1988).
6. A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron-Assisted Chemical Vapor Deposition and their Characterization", *Thin Solid Film*, **137**, 89 (1986).
7. K. Kitahama, K. Hirata, H. Nakamatsu, S.

- Kawai, N. Hujimori, T. Imai, H. Yoshino and A. Doi, "Synthesis of Diamond by Laser-Induced Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys Lett.*, **49**, 634 (1986).
8. L.M. Hanssen, W.A. Carrington, J.E. Butler and K.A. Snail, "Diamond Synthesis Using an Oxygen-Acetylene Torch", *Mater. Lett.*, **7**, 289 (1988).
9. Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi, "The Growth of Diamond in Microwave Plasma Under Low Pressure", *J. Mater. Sci.*, **22**, 1557 (1987).
10. B.B. Pate, "The Diamond Surface : Atomic and Electronic Structure", *Surf. Sci.*, **165**, 83 (1986).
11. J.J. Lander and J. Morrison, "Low-Energy Electron Diffraction Study of the (111) Diamond Surface", *ibid*, **4**, 241 (1966).
12. N. Setaka, "Vapor Deposition of Diamond", *Proceedings of the 10th International Conference on CVD*, 1156 (1987).
13. J.C. Angus, H.A. Will and W.A. Stanko, "Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.*, **39**, 2915 (1968).
14. K.E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the future", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989).
15. Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita and S. Matsuda, "Diamond Synthesis from Methane-Hydrogen-Water Mixed gas Using a Microwave Plasma", *J. Mater. Sci.*, **23**, 842 (1988).