プラズマジェット CVD 法による ダイヤモンド成膜面積の拡大*

能 登 信 博** 森 金 太 郎***

Enlargement of Diamond Film Area Synthesized by Direct Current
Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Depositon

Nobuhiro Noto and Kintaro Mori

A direct current arc discharge plasma jet Chemical Vapor Depositon (CVD) method has achieved very high growth rates of diamond by spraying a plasma jet onto a water-cooled substrate. The initial, experimental scale diamond films thus synthesized on a substrate were small in area, less than 10 mm in diameter. A large area of diamond film formed with a high growth rate is presupposed to be required, but this only has partially been obtained. By rotating a tungsten substrate during spraying, the area of diamond deposited on the substrate was observed to be about 4 times as large as that on a fixed tungsten substrate. Raman spectroscopy determined the diamond obtained by this method included a small quantity of amorphous carbon. However, diamond Raman spectra obtained from within the diamond indicated the diamond had a diameter of about 20 mm. More recently, a diamond film that has a diameter of about 30 mm has been obtained by rotating the substrate while moving it horizontally.

Key words: diamond film, diamond film on rotating substrate, direct current arc discharge plasma jet CVD, Raman spectroscopy

1. 緒 言

気相中から合成されるダイヤモンドは、形状を自在にできることから、様々な分野で種々の応用が考えられている。気相合成ダイヤモンドの工業的応用には、成長速度の高速化、成膜面積の大幅化、付着強度の増大化、合成温度の低温化、高品質化、単結晶化などの達成が必要とされ¹⁾、各所でこれらの課題の解決に向け活発な研究が進められている。

気相中でのダイヤモンド合成法としては、熱フィラメント CVD 法²⁾、マイクロ波プラズマ CVD 法³⁾、高周波プラズマ CVD 法⁴⁾、電子衝撃 CVD 法⁵⁾、燃焼炎法⁶⁾、プラズマジェット CVD 法⁷⁾などが知られており、それぞれ長所短所を有している。例えば、熱フィラメント CVD 法やマイクロ波プラズマ CVD 法では、成膜面積は広いが成長速度は遅い。また、プラズマジェット CVD 法では、成長速度は 930 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高速化⁸⁾が達成されているが、成膜面積はプラズマジェットの径方向の大きさに依存し、他の合成方法に比較して小さな領域に限られている。そのため、各合成方法

の適用は、目的に応じて決められている。

筆者らは、ダイヤモンドの高硬度、優れた耐摩耗性、高い熱伝導性を切削用刃物や耐摩耗部材などに適用するため、気相合成技術の研究を行っている。被膜の工業的応用の進展には、低コストでの成膜が必要と考えられるが、ダイヤモンド気相合成法においては、低コスト化に必要な成長速度の高速化と成膜面積の大幅化を両立させた方法が、まだ確立されていない。

そこで本研究では、気相中でダイヤモンドを高速でかつ広い面積に合成することを目的に、高速成膜のプラズマジェット CVD 法を用い、基板の回転や移動により成膜面積の拡大を試みた。従来、プラズマジェット CVD 法において行われた成膜面積拡大の検討としては、基板にバイアスを印加してプラズマジェットの照射領域を広げる⁹⁾、X-Y ステージの利用により基板を移動させる¹⁰⁾などがあり、ともに面積拡大の可能性を示唆しているが、詳細には報告されていない。

本報告では、まず、ダイヤモンド合成の際に用いた基板温度の制御方法について述べる。次に、基板回転で成膜面積の拡大が可能なことを示し、基板回転時に得られた被膜特性を基板固定時の場合と対比させながら明らかにする。最後に、回転と水平移動との併用で基板回転時より更に成膜面積を拡大できることを示

* 原稿受付 平成3年12月13日

** 正 会 員 日立工機(株) (勝田市武田 1060)

*** 日立工機(株)

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma jet CVD apparatus

し、得られた被膜の特性について述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験で用いたプラズマジェット CVD 装置の概略を図 1 に示す。装置は、直流プラズマトーチ、基板ホルダ、真空チャンバ、ガス給排気系および電源部から構成されており、プラズマトーチのアノードとカソード、基板ホルダおよび真空チャンバは水冷されている。プラズマトーチのノズルは交換可能で、ノズル直径は 8 mm である。ダイヤモンドの原料ガスは、プラズマトーチのノズルから 10 mm 離して設置したガス導入管から供給されている。基板ホルダは、回転させながら鉛直および水平一方向に移動させることができ、鉛直方向ではノズル先端と基板との距離を 20～135 mm に、水平方向ではノズル中心と基板ホルダ中心との距離を 0～35 mm に設定できる。基板ホルダの回転はモータからプーリとベルトで伝達され、その回転数はモータの交換により変えることができる。電源部は、アーク放電用直流電源とプラズマジェット引出用定電流直流電源が並列に接続されている。ガス流量は、マスフローコントローラで制御されている。排気はロータリーポンプとメカニカルブースタポンプで行

Table 1 Deposition condition

Gas flow rate	
H ₂	1.5 l/min
CH ₄	0.075 l/min
Ar	15 l/min
Gas pressure	6 kPa
D. C. power supply : Current	150 A
: Voltage	21-30 V
Nozzle-substrate distance	60 mm
Substrate temperature	800-1 000°C
Substrate rotation speed	15 min ⁻¹

われ、排気経路は残留ガス排気用と合成用の 2 系統で構成されている。特に、合成用排気経路には、ガス流量を一定にして圧力を任意設定するために、可変コンダクタンスバルブを取り付けている。合成時の様子は、真空チャンバに取り付けた石英製ガラス窓に設置した CCD カメラにより観察可能で、CCD カメラは VTR に接続されている。

2.2 試料作製

試料作製は、基板ホルダを固定した場合、回転した場合、および回転に水平移動を併用した場合の 3 通りで行った。合成条件を表 1 に示す。この条件によるプラズマジェットの直径は 10 mm である。プラズマジェットの直径は、CCD カメラからの VTR 画像をビデオプリンタで出力したものから求めている。基板には、6 μm のダイヤモンドペーストで表面研磨したタングステン円板（直径 15, 30, 40 mm×板厚 1 mm）を用いた。

合成時間は、次のようにして設定した。本実験では、プラズマジェット直径は基板直径より小さいため、一度で基板全面を照射することができない。特に、基板を回転や水平に移動させる場合には、基板上にプラズマジェットの照射部分と非照射部分が発生する。したがって、基板移動の場合は、基板固定のように連続的にプラズマジェット照射されないで、成長速度は遅くなると予想された。そこで、前述の 3 通りの試料作製の場合について、予備実験により、所定の基板を用いて表 1 の合成条件で後述するような被膜面積が得られる時の成長速度を求めた。結果は、基板固定時が 20 μm/h、基板回転時が 15 μm/h、基板回転と水平移動併用時が 6 μm/h であった。成長速度の向上は、放電電力、ガス流量などを大きくすれば可能であるが、本研究では、使用している電源設備やガス供給系の都合により、表 1 の合成条件を用いている。また、試料取扱上、被膜の剝離は大きな問題である。被膜が厚くなると、熱応力に起因した被膜の剝離が発生することは良く知られている。予備実験からタング

r : Radius of the plasma jet

X : Distance between the center of the plasma

Fig. 2 Schematic diagram of the plasma jet on the rotating substrate

ステン基板上で剝離の発生が全く見られない膜厚を求めたところ、 $10\ \mu\text{m}$ 程度であった。以上のことから、合成時間は、基板固定と基板回転の場合を30分、回転と水平移動併用の場合を90分とした。

基板の基板ホルダへの取付けは、図2のようにした。まず、基板裏側に銀ペーストを塗布し、無酸素銅円板（直径60 mm×板厚10 mm）にねじで4か所を固定した。次に、後述するような基板の温度制御のために、前記銅板と基板ホルダとの間に金属またはセラミックスの円板を挿入し、ねじ止めした。固定ねじは、プラズマジェットの熱で溶融しないようにモリブデン製とした。なお、基板中心と基板ホルダの回転中心は一致させている。

基板回転時には、得られる被膜面積を最大とするために、プラズマジェット中心と基板ホルダ中心との距離 X を、プラズマジェットの半径 ($r=5\text{ mm}$) と等しくなるように設定した ($X=5\text{ mm}$)。

ダイヤモンドの合成は次のようにして行った。真空チャンバ内を 10^{-1} Pa 台まで排気後、プラズマトーチのアノードとカソード間にアルゴンガスを供給し、可変コンダクタンスバルブで30~40 kPaの圧力に設定後、アーク放電を発生させ、水素ガスを導入し、前記バルブで所望の合成圧力とした後、プラズマジェットにダイヤモンドの原料であるメタンガスを供給して、固定または回転させた基板上にプラズマジェットを照射した。基板はあらかじめプラズマジェットに照射されない位置に移動しておき、アーク放電発生前に回転を開始し、メタンガス導入後、基板とノズル間距離を設定し、その後水平移動してプラズマジェットを照射した。

2.3 基板温度測定

ダイヤモンドを気相合成するには、基板の温度制御

Fig. 3 Method for measuring the substrate temperature

が重要である。本研究では、同一基板ホルダと合成条件を用いて異なる形状・材質の基板上にダイヤモンドを合成することを目的に、基板と基板ホルダ間に金属あるいはセラミックスの介在物を挿入して、熱抵抗を変えることにより基板温度を制御することを試みた。その際、基板温度の上限として、温度によるダイヤモンドの膜質変化を考慮し、 1000°C 以下を目標とした。

そこで、介在物の有・無および異なる介在物による基板温度への影響を調べた。測定は、図2に示したような基板の設置で、基板を取り付けた無酸素銅板と基板ホルダとの間に、①無酸素銅円板（直径60 mm×板厚5 mm×2枚）を挿入した場合、②窒化けい素円板（直径40 mm×板厚3 mm×2枚）を挿入した場合、③介在物を挿入しない場合の3通りについて行った。介在物としてこれらを用いた理由は、熱伝導率に大きな差があるため、基板温度に顕著な相違が現れると考えたからである。測定手順は次のとおりである。図3に示すような温度測定専用のモリブデン製基板（50 mm×18 mm×6.5 mm）側面に10 mm間隔で3か所に設けた穴（直径3 mm）に、熱電対を差し込み、表1の条件で発生させたプラズマジェットを照射し、ノズルと基板との距離を変化させて基板温度を測定した。測定点はプラズマジェット中心の照射位置、同位置から半径方向に10 mm、および20 mm離れた位置の合計3点である。

2.4 被膜の特性評価

生成膜の同定はX線回折装置（マックスサイエンス製 MXP3 V型）によって行い、膜質はラマン分光光度計（日本分光製 NR-1100型）でアルゴンイオンレーザの488.0 nmを励起光に用いて調べ、表面観察は走査電子顕微鏡（日立製作所製 S4000型）で行った。さらに、被膜の表面状態を表面粗さ計（小坂研究所製 SE-3 H型）によって調べた。

3. 結果と考察

3.1 基板温度の制御

図4は、表1の合成条件で発生させたプラズマ

Fig. 4 Variation of substrate temperature versus distance from the center of the plasma jet

ジェットを用いて、ノズルと基板との距離、および基板を取り付けた無酸素銅円板と基板ホルダとの間に挿入する介在物をそれぞれ変えて、基板表面の温度分布を測定した結果である。Lはノズルと基板との距離を示す。図より基板を取り付けた無酸素銅円板と基板ホルダとの間に、介在物を挿入しない場合、無酸素銅円板を挿入した場合、窒化けい素円板を挿入した場合の順で基板温度が高くなり、窒化けい素円板を挿入した場合には、温度勾配が小さくなることがわかる。いずれの場合も、基板がノズルに近づくほど基板温度は上昇し、またプラズマジェット中心の照射位置から離れるに従い温度が下がり、基板表面に温度分布が発生している。これらのことは、次のように考えられる。挿入する介在物によって基板温度や温度勾配が異なるのは、基板と基板ホルダとの間の熱抵抗が異なるため、また基板がノズルに近づくほど基板温度が上昇するのは、基板がプラズマジェットの高温部分に接近するため、さらにプラズマジェット中心の照射位置から離れるに従い温度が低下するのは、プラズマジェットの照射領域が小さく、径方向に温度分布があるためと考えられる。

従来、数千度の高温プラズマを利用するプラズマジェット CVD 法では、基板温度をダイヤモンド合成に適した温度とするために、冷却された固体表面に基板を接触させている⁷⁾⁸⁾。その際、基板温度の制御は、放電電力、ガス流量、ノズルと基板との距離を変える

(a) Fixed substrate (b) Rotated substrate
Fig. 5 Photograph of the diamond film obtained

ことによって行われている。しかし、図4に示した結果から、放電電力、ガス流量、ノズルと基板との距離を変えずに、基板と基板ホルダとの間に異なる介在物の挿入で熱抵抗を変化させることにより、基板温度を制御できることがわかる。

本研究では、基板固定時と基板回転時には、得られる被膜の特性を比較するために介在物（無酸素銅円板）を同じにし、回転と水平移動との併用時には、基板表面のプラズマジェット照射部分と非照射部分との温度差を小さくするために窒化けい素円板を挿入して、基板温度を制御した。

3.2 基板の固定時と回転時で得られた被膜の特性

図5に基板ホルダを固定あるいは回転させて得られた被膜の外観を示す。被膜は基板中央の白色部分で、その大きさは固定基板上で直径約9 mm、回転基板上で直径約20 mmであった。プラズマジェットの中心と基板ホルダの回転中心を5 mm 偏芯させて基板を回転させたことにより、成膜面積が拡大した。

図6に図5で示した被膜のX線回折結果を示す。図より固定・回転基板上のどちらの被膜からも、ダイヤモンドの(111)、(220)面などの回折ピークがみられ、作製した被膜はいずれもダイヤモンド膜であると同定される。また、基板を回転させて得られたダイヤモンド膜の配向性は、固定基板の場合と同じであることから、基板の移動では配向性に顕著な変化を生じないとの結果が得られた。

図7に、図5のダイヤモンド膜中心から2 mm 間隔の位置での走査電子顕微鏡による観察結果を示す。Rは被膜中心（＝プラズマジェット中心の照射位置）からの距離を示す。固定基板上では、被膜中心から離れるに従い、結晶子サイズが小さくなる傾向がみられ、R=0~4 mm までは自形面が明りょうであるが、R=6 mm では微細な粒子になっている。一方、回転基板上では、固定基板の場合ほど明確ではないが、結晶子

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of the film shown in Fig. 5

サイズは $R=0$ からわずかに大きくなり、 $R=12$ mm に向かって小さくなる傾向がみられる。自形面を持つ結晶子は $R=0\sim10$ mm まで観察されるが、 $R=12$ mm では固定基板上の $R=6$ mm と同じような形態を示している。基板温度は、ダイヤモンドの結晶性、成長速度、核発生数に大きな影響を与え、基板温度の高い方が成長速度は大きいとされている¹¹⁾。したがって、固定基板の場合では、 $R=0$ すなわちプラズマジェット中心の照射位置に近づくほど結晶子サイズが大きくなる傾向にあることから、基板上には図4で示したような温度分布が発生し、その温度分布が結晶成長に影響していることが考えられる。さらに、基板表面の温度分布がプラズマジェットの径方向の温度分布により発生していることから、プラズマジェット中に活性種の密度勾配が生じていること¹²⁾も推測され、この密度勾配が結晶成長に影響しているとも考えられる。一方、回転基板上の場合では、合成時間が固定基板の場合と同じであること、基板上にプラズマジェット照射部分と非照射部分が発生して、基板温度が時々

Fig. 8 Raman spectrum of the diamond film shown in Fig. 5 (a)

刻々と変化していることなどから、プラズマジェットの照射回数や基板温度などが結晶成長に影響していると考えられる。

図8,9に図7の各走査電子顕微鏡像に対応する位置でのラマン分光法による測定結果を示す。測定は、各基板ごとに同じ条件で行っている。図8は固定基板の場合で、いずれの位置においても 1333 cm^{-1} 付近にダイヤモンドのラマンスペクトルが観測され、特に $R=0, 2$ mm の被膜中心部では鋭いピークになっている。このダイヤモンドを示すピークは、被膜中心から離れるに従い小さくなり、一方で 1550 cm^{-1} 付近にみられる無定形炭素成分の混入を示すブロードなピークが、被膜外縁部の $R=6$ mm に向かって大きくなっている。このことは、一般に基板温度が低い場合やメタン濃度が高い場合には無定形炭素成分が含まれやす

(a) Surface view of the diamond film obtained on the fixed substrate

(b) Surface view of the diamond film obtained on the rotated substrate

Fig. 7 SEM photographs of (a) surface view of the diamond film obtained on the fixed substrate and (b) surface view of the diamond film obtained on the rotated substrate

いとされていることから、前述したような基板表面の温度分布やプラズマジェット中の活性種の密度勾配などが影響していると考えられる。図9の回転基板の場合では、いずれの位置においても 1333 cm^{-1} 付近にダイヤモンドのラマンスペクトルが観測され、その強度は $R=0$ からわずかに大きくなり、 $R=12$ mm に向かって小さくなる傾向にある。そして、固定基板の場合と異なり、 $R=0\sim12$ mm の被膜全域で無定形炭素成分の混入を示すピークが認められる。ダイヤモンドのスペクトル強度については、図7でみられた結

Fig. 9 Raman spectrum of the diamond film shown in Fig. 5 (b)

晶子サイズの傾向に対応していることが考えられる。被膜全域への無定形炭素成分の混入については、現時点において明らかではないが、その原因として、プラズマジェットの断続的照射による基板温度の変化などの影響が考えられる。被膜の高品質化は、今後の課題の一つである。

なお、ラマン分光法において、 sp^2 構造の黒鉛を含む無定形炭素成分は、 sp^3 構造のダイヤモンドに対し、50 倍以上の感度で強調されると報告されており¹³⁾、図 9 の結果は無定形炭素成分の多量生成を示しているとは思われない。

図 10 は、図 5 のダイヤモンド膜を表面粗さ計により測定した結果である。図 10 (a) の固定基板上では、被膜中心が最も厚く堆積され凸状になり、膜厚分布が存在している。このことは、走査電子顕微鏡観察、ラマン分光分析の結果と一致して、被膜中心すなわちプラズマジェット中心の照射位置がダイヤモンド合成に最適な環境にあることを示している。一方、図 10 (b) の回転基板上では、被膜中心部が凹状になっている。これは、ノズル中心と基板ホルダの回転中心が偏心した状態で回転されたことによる。2 か所の凸部頂上はプラズマジェット中心の照射位置を示していることから、回転基板上でも被膜形状はプラズマジェットの照射位置に依存することがわかる。

基板を回転させると基板固定時よりも成膜面積を拡大できることがわかった。そこで、基板回転で得られる成膜面積について、図 2, 8 を参照して、次のように考察した。まず、固定基板上で得られた成膜面積は、プラズマジェット直径が 10 mm であることと、図 8

Fig. 10 Surface configuration of (a) the diamond film shown in Fig. 5 (a) and (b) the diamond film shown in Fig. 5 (b)

(a) により直径 12 mm 以内にダイヤモンドの合成が確認されていることから、プラズマジェット直径に相当していると考えられる。このため、ダイヤモンド成膜面積は、プラズマジェット直径に依存すると言える。次に、図 2 において、① $X > r$ の場合は、 $X + r > 2r$ となるため、 $X + r$ を回転半径とする円周範囲内で環状の被膜が得られる。② $X \leq r$ の場合は、 $X + r \leq 2r$ となるため、 $X + r$ を回転半径とする円周範囲内が成膜された被膜を得る。そして、 $X \rightarrow 0$ となるに従い、成膜面積は最終的にプラズマジェット直径と同等の広さとなる。本研究では、基板への全面被覆が目的であるため、② の場合を対象としているが、このとき得られる最大面積は、 $X = r$ で、 $4\pi r^2 = \pi(X + r)^2 = \pi(2r)^2$ となる。このことは、基板回転により得られる成膜面積は、基板固定時の 4 倍が限度であることを示している。また、得られる被膜には、図 10 (b) のように、中心部が凹状となる欠点を有している。そこで、3.3 項で述べるように、被膜表面を平坦化し、さらに面積を拡大するために、基板回転と水平移動を併用してダイヤモンド合成を行った。

3.3 基板の回転と水平移動で得られた被膜の特性

図 11 (c) に、回転と水平移動との併用で得られた被膜外観を示す。なお、比較のため成膜面積に合わせて基板サイズを選定したときの、基板固定時 (図 11 (a)) と基板回転時 (図 11 (b)) に得られた被膜外観も示す。回転に水平移動を併用することにより、成膜面積が直径約 30 mm まで拡大した。

図 12 に、図 11 (c) のラマン分光法による測定結果を示す。被膜中心から外縁部まで 1333 cm^{-1} にダイヤモンドのラマンスpekトルの鋭いピークがみられ、無定形炭素成分の混入の少ないことがわかる。これは図 4 の結果から、基板全体の温度が高く、基板面内のプラズマジェット照射部分と非照射部分との温度差が小さいためと考えられる。

図 13 に、図 11 (c) の被膜を表面粗さ計により測定

Fig. 11 Photograph of the diamond film on (a) fixed substrate, (b) rotated substrate and (c) substrate rotated while being moved horizontally

Fig. 12 Raman spectrum of the diamond film shown in Fig. 11 (c)

Fig. 13 Surface configuration of the diamond film shown in Fig. 11 (c)

した結果を示す。回転のみの場合と異なり、水平移動の併用で表面形状が平坦化され、固定基板の場合に比較して膜厚分布が改善されていることがわかる。

4. 結 言

プラズマジェット CVD 法を用いてダイヤモンドの成膜面積拡大について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 基板回転によって成膜面積を拡大できることを示し、直径約 20 mm の被膜を得た。
- (2) 基板回転に水平移動を併用することによって、基板回転時より成膜面積を拡大できること、および被膜表面を平坦化できることを示し、直径約 30 mm の平坦な被膜を得た。

(3) 基板と基板ホルダ間に異なる介在物を挿入して熱抵抗を変化すれば、基板温度を制御できること、および熱伝導率の小さな介在物を用いれば、基板上の温度分布を小さくできることがわかった。これらのことは、異なる形状・材質の基板または移動基板上への合成において、同一の基板ホルダと合成条件の適用を可能にすると考えられる。

今後、更に成膜面積を拡大するには、プラズマジェットの照射領域を広げ、基板の温度変化をより小さくすることが必要であると考え。ダイヤモンド膜を幅広く応用するには、付着強度の増大化、高品質化なども必要とされるため、これらについては、今後の課題として取り組んでいきたい。

参 考 文 献

- 1) 福永 脩ほか：昭和 63 年度無機新素材産業対策調査委託調査結果報告書，日本ファインセラミックス協会，(1988) 15.
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Seda-ka: Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, Jpn. J. Appl. Phys., 17, (1982) L 183.
- 3) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Seta-ka: Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma, J. Cryst. Growth, 62, (1983) 642.
- 4) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi: Synthesis of Diamond Films in an rf Induction Thermal Plasma, Appl. Phys. Lett., 53, (1987) 737.
- 5) A. Sawabe and T. Inuzuka: Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition, Appl. Phys. Lett., 50, (1987) 728.
- 6) 広瀬洋一ほか：燃焼炎を用いた大気中でのダイヤモンド合成とその応用，表面技術，40, 1 (1989) 104.
- 7) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino: High Rate Synthesis of Diamond by dc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, Appl. Phys. Lett., 52, (1988) 6.
- 8) 大竹尚登ほか：ダイヤモンド高速合成用アーク放電プラズマ装置の試作，精密工学会誌，55, 12 (1989) 2163.
- 9) 松本精一郎ほか：直流プラズマジェット法における基板バイアスの効果，第 36 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集，1 a-N-5 (1989).
- 10) 真鍋祐司ほか：X-Y ステージを用いたダイヤモンド製膜，第 51 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集，26 p-C-5 (1990).
- 11) 加茂睦和：ダイヤモンドの気相合成，日本金属学会会報，28, 6 (1989) 483.
- 12) A. W. Phelps and K. R. Stalder: Raman Examination of a Plasma Arc Jet deposited Diamond Film, Appl. Phys. Lett., 57, 11, (1990) 1090.
- 13) K. E. Spear: Diamond-Ceramic Coating of the Future, J. Am. Ceram. Soc., 72, 2, (1989) 171.