熱プラズマ高速 CVD 法によるダイヤモンド薄膜合成

小林豊彦・小野奨造

東海カーボン(株)富士研究所, 410-14静岡県駿東郡小山町須走394-1

Growth of Diamond Films by High Rate Thermal Plasma CVD

Toyohiko KOBAYASHI and Shozo ONO

Tokai Carbon Co., Ltd., Fuji Research Laboratory, 394-1, Subashiri, Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka 410-14

[Received May 22, 1990; Accepted October 26, 1990]

Using a radio-frequency (rf) thermal plasma torch with a water cooled nozzle, the diamond film was synthesized at the maximum rate of $880 \mu\text{m/h}$ on a molybdenum substrate from CH_4 and H_2 at a torch pressure of 517 Torr. The deposition rate was studied as a function of following parameters: diameter of the nozzle (6 to 24 mm), diameter of the plasma torch (50 and 60 mm), plate power (44 to 81 kW), torch pressure (740 to 400 Torr), and CH_4/H_2 feed ratio (4 to 5%). The deposition rate increased with decreasing the nozzle diameter from 24 to 8 mm but decreased at 6 mm. The columnar-like films were obtained after one hour deposition with the nozzles of 12, 10, and 8 mm in diameter.

Key-words : Thermal plasma CVD, Diamond film, Deposition rate, Nozzle, Columnar-like film

1. 緒 論

ダイヤモンドは物質中で最も高い硬度, 耐摩耗性, 熱伝導性, 耐薬品性を持ち, 更に優れた半導体特性を示すことが知られている. ダイヤモンドの持つこれらの諸特性を薄膜の形で利用するため, その気相合成法に関する研究が近年数多く報告されている. 合成法としては現在, 熱フィラメント法¹⁾, マイクロ波プラズマ法²⁾が制御性, 安定性, 再現性あるいは経済的な利点から主流となっている. しかしながら, その析出速度はメタン-水素系ガスにおいて $0.5 \sim 1 \mu\text{m/h}$ と遅く, 析出速度を向上させるため種々の方法が試みられている. その結果, 例えば, 原料としてメチルアルコール, アセトン等を用いること³⁾, グロー, アーク遷移領域の放電を用いること⁴⁾などにより析出速度は数十 $\mu\text{m/h}$ に上がってきた. このほか, 更に高速で合成する方法として熱プラズマを用いる方法があり, 高周波熱プラズマ法⁵⁾, 直流プラズマジェット法^{6), 7)}では $1 \sim 3 \mu\text{m/min}$, アーク放電プラズマジェット法⁸⁾では $930 \mu\text{m/h}$ という値が報告されている. これらの報告で用いられたプラズマを比較した場合, 高周波プラズマに比べ, アーク, 直流プラズマのほうが最高温度やエネルギー密度を高くできると言われており, これが析出速度の差になって現れたものと考えられる. 一方, 高周波プラズマ法は析出速度では劣ものの, プラズマのフレームが大きく, 析出量という観点から見た場合は有利である. そこで本研究では, 高周波プラ

ズマ利用によって得られる高析出量を高速析出に転化しうるか否かを検討した. その結果, ノズル付き高周波プラズマトーチ^{9), 10)}を用いて, メタン-水素系ガスにより析出時間65分で最大厚さ $960 \mu\text{m}$ のダイヤモンド膜を得た. 特に, ノズル内径, 圧力, 入力電力, CH_4 , H_2 供給量と析出速度及び析出量の関係が明らかになった. これによりダイヤモンド高速析出の一手法が達成されたものと考えられる.

2. 実 験

2.1 実験装置

装置は 4 MHz, 100 kW の高周波電源, 反応容器, ガス供給系及び真空排気系より構成されている. また反応容器は, プラズマトーチ, 水冷基板ホルダー, 水冷チャンバーより成り立っている.

図 1 にプラズマトーチの概略図を示す. トーチは水冷石英二重管, 三巻の高周波コイル, 上部にガス導入管, 下部に水冷銅製ノズルを配した構造となっている. 本研究では, 二種類の石英二重管 (内径 50 と 60 mm), 五種類の銅

Fig. 1. Schematic view of the rf plasma torch : (1) cooling water inlet, (2) cooling water outlet, (3) gas supply, (4) induction coil, (5) nozzle, (6) substrate holder, (7) substrate, and (8) optical sensor.

製ノズル, すなわち, 内径 6, 8, 10, 12 及び 24 mm のものをを用いた。

水冷基板ホルダーは, 上下可動機構及び基板測温用システム (Accufiber Model 100) を備えたものである。ホルダー中心部には光ファイバーで外部計測器と連結した直径 1.27 mm の光センサーを設け, ホルダーに掘られた円板状の溝に設置した基板の裏面を測温し, これを基板温度とした。基板には平均粒径 10 μm のダイヤモンドペーストで研磨した直径 40 mm, 厚さ 3 mm のモリブデンを用いた。

2.2 実験方法

プラズマの発生及び析出の手順は次の通りである。(1) トーチ及びチャンバー内を真空にし, Ar 置換後, 減圧下で高周波電力を印加, プラズマを点火する。(2) シースガス (Ar+H₂), プラズマガス (Ar) を導入しながら電力を上げ, ガス流量, 電力を設定する。これと並行して, 排気系バルブの調整によりトーチあるいはチャンバー内を設定圧力にする。(3) プラズマトーチ直下に設置した水冷基板ホルダーを上昇, 基板の温度を設定する。(4) その後, CH₄ を上方からトーチ内に導入し, 基板上にダイヤモンドを析出させる。

各実験ではノズル-基板間距離, Ar, H₂ 流量を一定にし, トーチ内径 D_t , ノズル内径 D_n , 圧力すなわちトーチ内圧力 P_t , 及びチャンバー内圧力 P_c , 差圧 $P_t - P_c$, 入力電力, CH₄ 流量を変え, 析出速度の変化を調べた。析出速度は 1 時間析出後の膜中心部の最大膜厚より算出した。膜厚測定にはマイクロメーターを用いた。測定誤差は最大 $\pm 10 \mu\text{m}$ 以下であり, 析出速度に換算して $\pm 0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度である。

得られたダイヤモンドはラマン分光法によって同定した。

代表的な実験例を表 1 に示す。なお大気圧は本研究の行われた場所の立地条件 (標高 700 m) から 700 Torr である。

Table 1. Experimental conditions.

Dt (mm)	Power (KW)	Reactants (l/min)		Dn (mm)	Pressure (Torr)		Substrate temp.(°C)	L (mm)
		H2	CH4		Pt	Pc		
50	44	4	0.16	24	400	300	800 - 830	8 - 13
			0.20	12	↕	↕		
				8	↕	↕		
				6	770	702		
<hr/>								
	63	8	0.32	8	585	517	810 - 830	13
<hr/>								
60	68	8	0.32	24	720	705	830 - 850	30 - 35
				12	↕	↕		
				10	↕	↕		
				8	740	710		
<hr/>								
	81	8	0.32	8	635	537	840 - 850	30

Atmospheric pressure = 700 Torr

Dt : Torch inner diameter, Dn : Nozzle inner diameter

Pt : Torch pressure, Pc : Chamber pressure

L : Distance from the nozzle tip to the substrate

3. 結果

はじめに $D_t=50 \text{ mm}$ のトーチを用い, $D_n=8 \text{ mm}$, 析出時間 65 分で最大膜厚 960 μm , 析出速度 14.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ が得られた。次に $D_t=60 \text{ mm}$ のトーチを用い入力電力を増加させて実験を行ったが, 上記の値以上の析出速度は得られなかった。

3.1 析出速度のノズル内径 D_n への依存性

$D_t=50 \text{ mm}$, $P_t=585 \pm 5 \text{ Torr}$ で得られたノズル内径と析出速度の関係を図 2 に示す。図中○,△はそれぞれ CH₄ 流量, 0.16, 0.20 l/min の場合の値を示す。H₂ 流量は 4.0 l/min, 入力電力は 44 kW で, いずれも一定とした。その場合, 析出速度はノズル内径の減少に伴い増加し, $D_n=8 \text{ mm}$ で 9.2~10 $\mu\text{m}/\text{min}$ に達するが, D_n を 6 mm とすると析出速度は逆に減少し, 4.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ となった。トーチ内径を 50 から 60 mm にかえ, 入力電力 68 kW で行った実験結果を図 3 に示す。析出速度はノズル内径の減少に伴い増加し, $D_n=8 \text{ mm}$ で 11.7 $\mu\text{m}/\text{min}$ の析出速度が得られた。

3.2 析出速度の圧力依存性

実験条件のうち $D_t=50 \text{ mm}$, $D_n=8 \text{ mm}$, CH₄ 流量, 0.16 l/min, H₂ 流量, 4.0 l/min, 及び入力電力 44 kW を一定とし, トーチ内圧力 P_t を 400~740 Torr の範囲で変化させ, 実験を行った。このときトーチとチャンバー間の差圧 ($P_t - P_c$) は 110~40 Torr の範囲で変化した。得られた結果を図 4 に示す。図 4 にはトーチ内圧力に対する析出速度 (○) と変換率 (●) 及び, 差圧 ($P_t - P_c$) に対する析出速度 (△) を示した (図ではトーチ内圧力が等しいものには同じ番号を付した)。これより $P_t=740 \text{ Torr}$ で 10.7 $\mu\text{m}/\text{min}$ となる析出速度は, $P_t=400 \text{ Torr}$ で 6.7 $\mu\text{m}/\text{min}$ となった。すなわち, 圧力減少により析出速度は直線的に減少した。

Fig. 2. The deposition rate and conversion rate as a function of the nozzle diameter (D_n) with the torch of 50 mm diameter at the torch pressure of $585 \pm 5 \text{ Torr}$.

	deposition rate	conversion rate
CH ₄ 0.16, H ₂ 4.0 l/min, 44 kW	○	●
CH ₄ 0.20, H ₂ 4.0 l/min, 44 kW	△	
CH ₄ 0.32, H ₂ 8.0 l/min, 63 kW	□

Fig. 3. The deposition rate and conversion rate as a function of the nozzle diameter (D_n) with the torch of 60 mm diameter at the chamber pressure of 700 Torr.

68 kW, $P_t - P_c = 15-50$ Torr ○
81 kW, $P_t - P_c = 98$ Torr □

Fig. 4. The deposition rate and conversion rate as functions of the torch pressure (P_t) and the differential pressure ($P_t - P_c$) with 50 mm diameter torch and 8 mm diameter nozzle.

○, △: deposition rate, ●, ▴: conversion rate.

3.3 析出速度の CH_4 流量及び入力電力に対する依存性

D_t 50 mm, H_2 流量, 4.0 l/min, 入力電力 44 kW は一定とし, CH_4 流量を 0.16 から 0.20 l/min (CH_4/H_2 比を 4.0 から 5.0%) に増加させてみたが析出速度に大きな変化は見られなかった。

次に入力電力と析出速度の関係を調べるため D_t 50 mm で電力を増加させて実験を行った。ガス流量条件を変えずに電力を増加させると, プラズマ径が増し, 石英管の溶融, 破損を招くので, これを防ぐために H_2 流量を増加させ, 熱的ピンチ効果 (thermal pinch effect) によりプラズマ径を絞り, 電力を増加させた。 D_t 50 mm, D_n 8 mm において CH_4/H_2 比が 4% となるように H_2 , CH_4 流量をそれぞれ 8.0, 0.32 l/min と増加させ, 入力電力を 44 から

63 kW に増加させることにより析出速度は 9.2 から 14.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ に増加した。入力電力を更に上げるため, D_t 60 mm のトーチを用い, H_2 , CH_4 流量をそれぞれ 8.0, 0.32 l/min, 入力電力 68 kW で析出速度の変化を調べたが 3.1 節に示したように, D_t 50 mm, D_n 8 mm, 入力電力 44 kW の値に対し D_t 60 mm, D_n 8 mm の値が 20% 程度の増加を示したのみで, 他はほぼ同等の値であった。

D_t 60 mm, D_n 8 mm とし, 更に入力電力を上げて 81 kW にし, ガス流量は上記と等しい値を用いて実験を行ったが析出速度は 9.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ と逆に減少した。 D_t 60 mm の実験におけるチャンバー内圧力は, D_t 50 mm の結果より高圧側で析出速度が増加する傾向が認められたので, 差動排気を行わず, 大気圧とした。ただし, 入力電力 81 kW の実験においてはトーチ内圧力が上がり, プラズマ上部が不安定となったため差動排気を行い, チャンバー内圧力 537 Torr で行った。

3.4 変換率及び析出量

変換率は次式, 変換率 (%) = 析出量 (g) / (12 (g) $\times$ CH_4 流量 (l/min) $\times$ 析出時間 (min) / 22.4 (l)) $\times$ 100, より求めた。これより D_t 50 mm, D_n 6 mm の時の変換率は 0.4% となった。析出量で 0.015 g あった。 D_n 8, 10, 12 mm のときの変換率の一部を図 2, 3, 4 に併記したが, D_t 50, 60 mm とほぼ同等の変換率 1% を示し, 析出量としてはそれぞれ 0.05, 0.1 g 程度であった。

3.5 析出物の形態

基板上に析出した膜の結晶面は外周部から中心部に向かって, (111) 面から (100) 面へと推移し, 中心部では多重双晶の (100) 面が観察された。また, 初めは基板面に平行であった (100) 面は中心部に向かうに従い傾き, 中心部では, 傾いた (100) 面の反対側に新たな (100) 面の発生が認められた。更に, この二つの (100) 面を持つ結晶には三角形の面も観察された。 (111) 面と (100) 面の出現割合を比べた場合, CH_4/H_2 比が増すにつれ (100) 面領域が増大し, CH_4/H_2 比が 2% のときわずかに現れていた (100) 面は 5% で膜のほぼ全面をおおうようになった。

本実験条件下では D_n 24 mm で得られた膜のみが均一な組織を持ち, 他はすべて柱状の組織 (図 5 参照) を持つことが知られた。得られた膜のラマン分光分析結果を図 6 に示す。

4. 考 察

4.1 析出速度について

ノズル径の減少に伴う析出速度の増加は, トーチ径よりも小さな内径を持つノズルを用いて, プラズマ空間を絞りこむことにより, ダイヤモンド生成に関与する活性種密度が上昇するために起こるものと考えられる。そこでノズル内径 (D_n) 24 mm 時の析出速度 (R_d) 1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ の値を用い, ノズル面積が減少したときの析出速度の値を $R_d = 1.5 \times (24/D_n)^2$ より求めた。計算値を図 2, 3 に実線で示した。図より, D_t 50 mm において D_n 8 及び 6 mm としたときの析出速度は計算値より極めて小さいことが分か

Fig. 5. Examples of the scanning electron micrographs for the diamond deposited. $D_t=50$ mm, $D_n=12$ mm, $\text{CH}_4=0.16$ l/min, $\text{H}_2=4.0$ l/min, power supply=44 kW, and $P_t=580$ Torr.

Fig. 6. Raman spectra of the diamond deposited. $D_t=50$ mm, $D_n=12$ mm, $\text{CH}_4=0.16$ l/min, $\text{H}_2=4.0$ l/min, 44 kW, and $P_t=580$ Torr.

る。図2の値(○, △)はトーチ内圧力を一定($P_t=585\pm5$ Torr)にして行った実験から得られたものであるが、差圧(P_t-P_c)はノズル内径の減少に伴い大きくなり、 D_n 8 mm で52~57 Torr, D_n 6 mm で181~244 Torrを示した。差圧増加に伴い断熱冷却の効果が高まり、それがプラズマ温度を降下させ、活性種密度を減少させる

ために析出速度が減少したものと考えられる。 D_t 60 mm で得られた図3の析出速度(○)は D_t 50 mm で得られた値に比べ、計算値に近い傾向を示す。これらの実験における圧力条件についてみると、 D_t 60 mm のときの差圧($P_t-P_c=15\sim30$ Torr)は D_t 50 mm のそれに比べ低いことが分かる。差圧を低くしたことが析出速度の減少を抑え、計算値により近い値をとらせたものと考えられる。

一方、入力電力増加により、 D_t 50 mm, D_n 8 mm において析出速度は9.2から14.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ と増加したが、 D_t 60 mm, D_n 8 mm では11.7から9.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ と逆に減少した。この実験は前述したように、実験条件の制約から差動排気下で行ったため、入力増加前のトーチ内圧力、 $P_t=755$ Torr, 差圧、 $P_t-P_c=49$ Torr に比べ、入力増加時の圧力は $P_t=635$ Torr, $P_t-P_c=98$ Torr となった。この圧力条件が電力増加の効果を打ち消し、析出速度を減少させたものと考えられる。

そこでノズルから吹き出すプラズマガスの、圧力条件による温度降下を見積もってみた。ノズル直上のガス温度は、これまでに報告された数値計算による高周波プラズマトーチ内の温度分布^{11)~15)}、及びガス定数の資料¹⁶⁾の制限から6000 K と仮定して計算を行った。Ar+H₂ プラズマは理想気体、ガス温度6000 K の時の断熱係数を $\gamma=1.66$ と仮定¹⁶⁾、下記の式より断熱冷却による温度降下を見積もった。

$$T_c = T_t \times \left(\frac{P_t}{P_c} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

T_c : ノズル直下のプラズマガス温度 (K)

T_t : ノズル直上のプラズマガス温度 (K)

P_c : チャンバー内圧力 (Torr)

P_t : トーチ内圧力 (Torr)

これよりトーチ内圧力 $P_t=700\sim600$ Torr, 差圧 $P_t-P_c=100$ Torr で6~7%, $P_t-P_c=200$ Torr で13~15% 程度の温度降下が生じるものと考えられる。

一方、変換率と析出速度の関係(図4)を見ると、析出速度の減少が必ずしも変換率の減少を伴っていない。そこで析出速度減少の原因としては、(1)差圧増加に伴い析出面積が増加する傾向が認められることから、差圧が増すに従い基板に当たるプラズマフレームの形、及び内部温度分布が変わり、基板上の膜厚の分布状態が、例えば、中心部が突出したものから全体に厚く、なだらかなものへと変化したために、析出量は変わらないが、析出速度が見掛け上減少したものと(2)ガス温度降下で、析出量の減少を伴う実質的な析出速度の減少との二つおりが考えられる。差圧が小さい場合、析出速度の減少は膜厚分布の変化によるものであり、差圧が増加するにしたがいガス温度降下が析出速度減少の主たる要因になるものと考えられる。

変換率が D_t 50, 60 mm でともに1%前後、析出量でそれぞれ0.05, 0.10 g 程度であるにもかかわらず、析出速度はほぼ同等の値を示した。基板冷却条件を一定とした場合、基板温度の差異はプラズマの温度の違いによる。トーチ内径50 mm の場合、基板-ノズル間距離は10 mm 前

後、トーチ内径 60 mm の場合は 28 mm 前後である。この距離で基板温度が等しいということは基板に当たるプラズマの温度が等しいことを意味する。析出速度がプラズマの温度によって決まるとすれば、析出量の違いはノズル-基板間距離の相違による温度分布、フレーム径による析出形状、析出面積の違いによるものと考えられる。

アーク放電においてはアーク柱 (arc column) 径の減少はプラズマ温度の上昇を意味する。この現象は熱的ピンチ効果と呼ばれるものであるが、プラズマジェット、プラズマアークなどではアーク柱のまわりに水冷ノズルなどを設置することによりアーク柱側面からの熱損失を意図的に増大し、熱的ピンチ効果によりアーク中心部の温度を上昇させ、この高温プラズマ気流を軸方向に取り出す方法がある¹⁷⁾。

上記と同様の効果がトーチ下部に置いた銅製水冷ノズルにも見込まれることから、析出速度の増加にはプラズマ温度の上昇も寄与していると考えられる。

4.2 析出物の形態

CH₄/H₂ 濃度比が増加するに従い出現する結晶面が (111) 面から (100) 面に移る傾向はマイクロ波プラズマの実験結果¹⁸⁾と同様であるが、熱プラズマにおいてはガス温度が高いためか、(111) 面から (100) 面への移行濃度比が高濃度側へずれている。濃度比一定で基板温度を上げた場合、(100) 面に対し (111) 面の成長速度が増し、結果として高温側で (100) 面が出現するとの報告^{19), 20)}がある。

本研究に用いたプラズマのフレーム内には相当大きな温度分布があり、その結果、基板表面温度は当然中心部が高く、外周部が低くなると考えられる。本研究で観察された外周部から中心部へ向けての、結晶面の (111) 面から (100) 面への推移は、基板面上の温度分布を考慮すると上記の報告^{19), 20)}と一致する。しかし、二つの (100) 面をもつ結晶に観察された三角形の面を (111) 面と考える、すなわち、この結晶を 6-8 面体あるいは 6-8 面体の双晶の一部と見なした場合 (ダイヤモンドの結晶が基板上に析出する場合、結晶はその一部を基板面で切られた形で析出する)、高温側に (111) 面が出現することになり、上記の報告と異なる傾向を示すことになる。これらのことを考察するには、更に、より詳細な析出形態に関する研究が必要と考えられる。

5. 結 論

ノズル付き高周波トーチを用いてダイヤモンドの高速析出を可能とした。更にノズル内径、圧力、入力電力、CH₄、H₂ 流量と析出速度及び析出量の関係を調べ、次の結果が

得られた。

- (1) 析出時間 65 分で、最大 960 μm の柱状晶膜が得られた。
- (2) 析出速度はノズル内径が減少するにしたがい増加するが、それに伴う差圧上昇により、ある内径以下では逆に減少傾向を示した。
- (3) 析出速度の減少には析出量の減少を伴わない見掛け上のものと、断熱冷却の効果によると考えられる析出量の減少を伴ったものの二通りが考えられる。
- (4) 析出量は差圧が 100 Torr 以下では析出速度に依存せずほぼ一定の値を示した。

謝 辞 本研究を行うに当たり、ご指導を頂いた科学技術庁無機材質研究所超高温ステーションの松本精一郎主任研究官、守吉佑介総合研究官、並びに、この報告をまとめるに当たり貴重な助言を頂いた明治大学理工学部・竹内 雍教授に心から感謝の意を表す。

文 献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L183-85 (1982).
- 2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642-44 (1983).
- 3) Y. Hirose and Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519-21 (1986).
- 4) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 728-29 (1987).
- 5) S. Matsumoto, N. Hino and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 737-39 (1987).
- 6) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 437-38 (1988).
- 7) 河原田元信, 栗原和明, 佐々木謙一, 越野長明, 第二回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 13-14 (1987).
- 8) 松本精一郎, 小林豊彦, 日野基次, 守吉佑介, 第34回応用物理学会講演予稿集, 351 (1987).
- 9) 村上秀之, 永井登文, 色川 徹, 吉田豊信, 明石和夫, セラミックス論文誌, **97**, 49-55 (1989).
- 10) 大竹尚登, 吉川昌範, *New Diamond*, No. 3, 38-39 (1988).
- 11) T. Yoshida, K. Nakagawa, T. Harada and K. Akashi, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **1**, 113-29 (1981).
- 12) J. Mostaghimi, P. Proulx, and M. I. Boulos, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **4**, 199-217 (1984).
- 13) R. M. Young and E. Pfender, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **5**, 1-37 (1985).
- 14) J. Mostaghimi, P. Proulx and M. I. Boulos, *J. Appl. Phys.*, **61**, 1753-60 (1987).
- 15) P. Proulx, J. Mostaghimi and M. I. Boulos, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **7**, 29-52 (1987).
- 16) エス・ベ・ワルガフチック, “便覧 気体と気体の熱物理的性質”, 日ソ通信社 (1974) pp. 7-585.
- 17) 荒田吉明, “高温工学”, 日刊工業新聞社 (1988) pp. 83-89.
- 18) K. Kobashi, N. Nishimura, Y. Kawate and T. Horiuchi, *Phys. Rev. B*, **38**, 4067-84 (1988).
- 19) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, **52**, 219-26 (1981).
- 20) 無機材質研究所研究報告書, 第39号, 28 (1984).