PLD 成膜した酸化タンタル薄膜の耐食性†

日 野 孝 紀* 西 田 稔** 荒 木 孝 雄** 大 家 利 彦***
矢 野 哲 夫*** 米 田 理 史*** 勝 村 宗 英***

Corrosion Resistance of Tantalum-Oxide Films Deposited by PLD

by

Takanori HINO*, Minoru NISHIDA**, Takao ARAKI**

Toshihiko Ooie***, Tetsuo Yano***, Masafumi Yoneda*** and Munehide Katsumura***

Tantalum-oxide films were deposited on SUS304 by PLD under O₂ gas and 5 mass% O₃ gas at room temperature. Effects of atomic ratio of O/Ta and Ta-O binding state on corrosion resistance of tantalum-oxide films were investigated systematically. Corrosion resistance of the films was examined by the measurement of anodic polarization curve in 3.5 mass% NaCl solution. The penetrated potential of the films deposited under O₂ gas as well as 5 mass% O₃ became higher with the atomic ratio of O/Ta increased. The film deposited under 5 mass% O₃ gas at 10Pa had excellent corrosion resistance equal to Ta plate.

Moreover, in order to evaluate of corrosion process, anodic polarization test was examined up to 200mV. The pits depth of the films deposited under 5 mass% O₃ gas was shallower than that under O₂ gas because of its stable Ta-O combination.

Key words: Pulsed laser deposition, Tantalum-oxide film, O/Ta, Corrosion resistance, Ta-O combination

1 緒 言

酸化タンタルは、電気的特性、熱的安定性および化学的安定性が注目されている材料である。現在酸化タンタル薄膜は、陽極酸化法¹⁾、MOCVD 法²⁾、スパッタリング法³⁾などの方法で作製されている。しかしこれらの方法は、不純物が混入することや均一な化学量論組成を有する薄膜を得ることが困難である。したがって、緻密化や組成ずれを改良するために多くの場合成膜後、酸化雰囲気下で 800℃以上の高温での熱処理を必要とする。

本研究で酸化タンタル薄膜の作製に用いた PLD (Pulsed Laser Deposition) 法は、レーザアブレーションにより発生する高エネルギー粒子を利用した薄膜作製方法である。

PLD 法は、パルス幅数十 ns 程度のレーザを固体表面に集光し照射するため高融点材料でも容易に薄膜化可能であり、成膜室内にフィラメントや加熱蒸発源を必要とせず装置が簡便であるため膜中への不純物の混入が少ない方法である。雰囲気圧力も真空中から数 100Pa まで広範囲で制御可能であり、高温超伝導体⁴⁾、誘電体⁵⁾など酸化物薄膜の作製に適している。

前報で PLD 法を用い酸化タンタル薄膜を作製し、薄膜の堆積速度、密度、表面形態および組成比に及ぼす酸素ガス圧力の影響について検討し、低雰囲気圧力下での PLD 成膜は、膜中 O 原子比率の低下、逆に高雰囲気圧力下では、表面形態や膜密度の低下を招くことを報告し

ている。⁶⁾

本報告では、酸素ガスより酸化力の強いオゾンガスを酸素ガスに添加した雰囲気中で成膜を行い薄膜組成および Ta-O 結合状態に及ぼすオゾンの影響を検討するとともに、薄膜の耐食性も関連付けて調査した。

2 実験方法

2・1 供試材料

ターゲットは、タンタル板 (Nilaco ; 99.95mass%, 35mm^L×35mm^W×1.00mm^T) であり、成膜基板は化学組成を Table I に示す SUS304 (50mm^L×25mm^W×1.5mm^T) および Si (100) ウェハ (大阪特殊合金 ; n-type, 40mm^L×25mm^W×380μm^T, 2-4Ω·cm) である。

2・2 成膜方法

Fig. 1 は、実験装置の概略を示す。成膜に用いたレーザは、波長 248nm、パルス幅 22ns の KrF エキシマレーザ (ラダフィジックス ; LPX305icc) である。レーザビームは、ターゲット上をほぼ焦点位置とし、照射角度 45°、フルエンス 64kJ/m²、パルス速度 10Hz でターゲットに照射した。基板およびターゲットは、アセトン中で超音

Table I. Chemical composition of SUS304.

SUS304	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
mass %	0.060	0.510	0.770	0.033	0.013	7.890	17.66

† 原稿受理 平成 10 年 7 月 10 日 Received July 10, 1998

* 愛媛大学大学院生産工学専攻 〒790-8577 松山市文京町, Graduate Course of Eng. for Production, Ehime Univ., Bunkyo-cho, Matsuyama. 790-8577

** 正 会 員 愛媛大学工学部機能材料工学科 〒790-8577 松山市文京町, Dept. of Materials Science and Eng., Ehime Univ., Bunkyo-cho, Matsuyama. 790-8577

*** 四国工業技術研究所 〒761-0395 高松市林町, Shikoku National Industrial Res. Inst., Hayashi-cho, Takamatsu, 761-0395

Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.

波洗浄を施した後真空容器内に設置した。酸化タンタル薄膜は、ターゲットにレーザを1.8ksec～3.6ksec照射し、アブレーションにより発生した粒子を基板上に堆積させ形成した。ターゲットは、局部加熱を避けるため1.0rad/sで回転させた。なお成膜に先立って基板は、真空容器を0.4mPa以下に排気した後、Ar雰囲気ガス圧力10mPaの状態 で電流100mA、電圧3kVで加速したArイオンビームによるスパッタリングにて表面の自然酸化膜を除去した。

酸素雰囲気は、酸素ガス(99.99mass%)をチャンバ上部から導入し、ガス圧力をニードルバルブにて調整した。オゾンガスは、酸素ガスを無声放電によって5mass%オゾン化するオゾナイザー(増田研究所; CZS-KC-70B-V)を用いて作製し、分解を避けるためにSUS管を経て基板上に導入した。

酸化タンタル薄膜は、酸素雰囲気下および5mass%オゾン雰囲気下ともガス圧力を緻密な薄膜が得られる1mPa～10Pa⁶⁾とし、膜厚が約1μmとなるようにSUS304上に作製した。

2・3 組成比の分析

薄膜のO/Ta比およびTa-O結合エネルギーは、Si(100)上に酸化タンタルをPLD成膜し、EPMA(日本電子; JXA-8900K)およびXPS(島津製作所; ESCA K-1)を用いて測定した。EPMAによるO/Ta比の分析条件は、加速電圧15keV、試料電流 2×10^{-8} A、ビーム径20μm、分析深さ1μmとした。XPSによるTa-O結合エネルギー分析は、アノード電圧10keV、電流20mAで発生したMgK α 軟X線を励起源とし、Ta4f, O1s準位から発生した光電子の結合エネルギーを測定した。

2・4 腐食試験

酸化タンタル薄膜を成膜したSUS304は、一方の端面に線径1mmのステンレス鋼線をパーカッション溶接し、 $5 \times 5\text{mm}^2$ の薄膜表面を残し、エポキシ樹脂で被覆した。試験溶液は、特級塩化ナトリウム(純度99.5%)を脱イオン水(pH6.8)に溶解して3.5mass% NaCl水溶液に調整した。

電解液は、高純度アルゴンガスを3.6ksec以上通気することにより脱気した。アノード分極電流曲線は、試験片を不通電状態で電解液に600sec浸せきさせた後、自然電位から電位を20mV/minで掃引し測定した。分極装

Fig. 2. Effect of gas pressure on O/Ta.

置は、ポテンショスタット(北斗電工; HA-501G)を用い、参照電極には飽和KClのHg/HgClを使用した。測定は、JISG0579に定めるステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法に準じて行った。

さらに、腐食発生部を詳細に検討するため、同条件で作製した別の薄膜を用意し、電位200mVまで腐食試験を行い、SEM(日立製作所; S-2700)にて腐食部を観察し、ピットの深さをAFM(セイコー電子工業; SPI3700)にて測定した。

3 実験結果および考察

3・1 酸化タンタル薄膜の組成

酸素雰囲気下で作製した場合薄膜のO/Ta比は、Fig. 2に示すようにガス圧力1mPaのときには約0.23と低い値であったが、ガス圧力の増加とともに上昇し100mPaで約0.8、1Paで約1.8となり、5Pa以上では約2.5となり化学量論組成となった。5mass%オゾンを添加すると薄膜のO/Ta比は、1mPaでも約1.0の値を示し同圧力の酸素雰囲気下での薄膜に比べ約5倍であった。また、酸素雰囲気下で同程度の組成比が得られるガス圧力は、2桁以上も高く、オゾン添加の効果が顕著に認められた。しかし、酸素雰囲気下で認められたガス圧力の増加に伴うO/Ta比の上昇は認められず、10mPa～1Paまで約2.0を示し一定であった。さらに圧力を2Pa以上に増加すると薄膜のO/Ta比は、酸素雰囲気下の場合と同様に増加し、5Pa以上では約2.5となり化学量論組成となった。このようにO/Ta比は、5mass%オゾンの添加によって1Pa以下で著しく上昇したが、2Pa以上では、酸素雰囲気下の場合とほとんど変化が認められなかった。そこで2Pa以上および1Pa以下の領域におけるアブレーションタンタル粒子の酸化過程に及ぼすオゾンガス添加の効果について検討した。

酸素分子の平均自由行程 λ は、 k :ボルツマン定数、 T :温度、 P :圧力、 r_0 :酸素分子の半径とすると、次式で表せられている。⁷⁾

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}P\pi r_0^2} \quad (1)$$

T が室温, r_0 が $1.22 \times 10^{-10} \text{ m}$ ⁷⁾ とするとガス圧 2Pa における酸素の平均自由行程は, 約 30nm であった. この値は, ターゲット-基板間距離 s に等しく, 2Pa 以上で酸素分子は, アブレーションタンタル粒子がターゲットから基板までの飛行中に衝突する可能性が考えられる.

一方アブレーションによって発生し飛行する粒子が有するエネルギーは, レーザフルエンスおよび雰囲気ガス圧力に依存し, その値は本実験範囲内で～数 10eV 程度である.^{9)～11)} それに対して, 式 (2)～(4) に示す酸素分子およびオゾン分子の結合解離エネルギーは, それぞれ 5.1eV, 1.0eV および 6.1eV と報告されている.¹²⁾

両者のエネルギー差により, 酸素ガスおよびオゾンガスは, アブレーションタンタル粒子との衝突によって十分に解離状態になる. したがって 2Pa 以上では, アブレーションタンタル粒子は, 雰囲気ガスとの衝突によって O 原子を取り込みアブレーションタンタル粒子の酸化が進行すると考えられる. その結果, 本実験で用いたオゾンガスが 5% であるため酸素ガスに対するオゾンガスの分圧が 1/20 と小さいためオゾンガスを添加しても O 原子数がほとんど変化せず, 2Pa 以上でオゾンガス添加の効果が認められなかったと考えられる.

1Pa 以下の領域では式 (1) より酸素分子の平均自由行程がターゲット-基板間距離より長くなる. ここでアブレーションタンタル粒子の飛散形態を体積 V_{ab} の円錐形状とし, $V_{ab}(= \pi r^2 s/3)$ 内に均一に存在すると仮定した場合, アブレーションタンタル粒子の密度 n_T は次式で表せる.

$$n_T = \frac{D_{vac}}{V_{ab}} \quad (5)$$

D_{vac} は, 真空中でのタンタル粒子の蒸発量で d を真空中 1 パルス間での成膜量約 0.04nm, M_T をタンタル原子量とすると次式で表せる.

$$D_{vac} = \frac{d \pi r^2 \cdot \rho \cdot N_A}{M_T} \quad (6)$$

室温での酸素分子の密度 n_0 は, P : 圧力, k : ボルツマン定数, T : 室温とすると次式で表せられている.

$$n_0 = \frac{P}{kT} \quad (7)$$

式 (5) と式 (7) より酸素分子の密度がアブレーションタンタル粒子の密度より少なくなり, アブレーションタンタル粒子がすべて酸素分子と衝突し, 必ず O 原子を取り込むと仮定しても, $\text{O}/\text{Ta}(= n_0/n_T)$ 比は, 100mPa で 0.1, 10mPa では 0.01 となる. この値は, きわめて実験値より小さく, この領域ではアブレーションタンタル粒子の飛行中の衝突反応以外に他の因子が影響していると考えられる.

PLD 法による薄膜形成は, レーザアブレーションが 1 パルス毎に完結する現象であり蒸着法などの連続成膜と異なり, パルス成膜である. 本実験の条件ではアブレーションにより発生し基板に堆積するタンタル粒子は, 1 パ

ルス間当たり 1 原子層程度であり, 表面に堆積したアブレーションタンタル薄膜は, パルスオフの間酸素ガスに曝されると考えられる. パルスオフ間は, パルスオン間に比べ 4 桁程度も長いので, 本研究では, 他の因子としてアブレーションタンタル薄膜表面での酸素ガス入射による反応を考えた.

ガス分子の表面への入射頻度 Z_0 は,

$$Z_0 = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \quad (8)$$

で表せる.⁷⁾ ここで, m_0 : 酸素分子 1 個当たりの質量, T : 室温とする. アブレーションタンタル粒子は, 前述のように高運動エネルギーを有しており, 1Pa 以下では衝突による減速を生じず, 表面上で非常に活性状態であると考えられる. したがってこの領域では, アブレーションタンタル薄膜に酸素ガスがパルスオフ間に吸着および結合する表面反応によって O 原子を取り込むと考えられる. アブレーションタンタル粒子の表面への入射頻度 Z_T は,

$$Z_T = \frac{d \cdot \rho \cdot N_A}{M_T} \quad (9)$$

で表せる. ここで成長表面へ入射した酸素分子が離脱することなくタンタル粒子と反応する. すなわち付着反応率を 1 と仮定した場合, $\text{O}/\text{Ta}(= 2Z_0/Z_T)$ 比はガス圧力の増加に伴い上昇し, 1mPa で既にほぼ化学量論比となる. しかし, いずれのガス圧力での値も実験値に比べて大きく付着反応率が 1 以下であると考えられる. この表面反応領域においてオゾンガスの添加効果が著しく認められており, 表面反応のみでも O/Ta 比が約 2.0 になるまで O 原子を取り込んだ. これはオゾンが自然界ではフッ素に次いで強力な酸化剤であり, 25℃での酸化ポテンシャルが 2.07V で酸素に比べ約 2 倍¹²⁾ であるためと考えられる. このように市販のオゾナイザで容易に作製しうる僅か 5mass% のオゾンガスを添加することによって酸素雰囲気下の場合に比べ表面反応が促進し, 高真空領域においても薄膜の O/Ta 比が上昇することが明らかとなった.

3・2 アノード分極特性

PLD 成膜した酸化タンタルは, ガス圧力に依存して O/Ta 比が変化し, アブレーションタンタル粒子が O 原子を取り込む過程に影響する反応がガス種によって異なることが分かった. そこで 3.5mass% NaCl 水溶液中での腐食試験を行い, 耐食性に及ぼす薄膜の O/Ta 比の影響について検討した.

基板に用いた SUS304 は, Fig. 3 に示すように不動態膜を形成した後, 電位が約 0.25V になると電流密度が急激に増加し孔食が発生した. 酸素雰囲気下 10mPa で作製した薄膜は, Fig. 4 に示すように電流密度が増加し始め電位約 0.25V で急激に上昇した. 腐食後の薄膜表面は, Fig. 5 に示すように基板である SUS304 が露見した. このことから電流密度の急激な増加は, 薄膜の腐食が基板に到達したためである. 以下この電位を貫通電位とする.

5mass% オゾン雰囲気下の場合, 10mPa で作製した薄膜の電流密度は, 約 -0.45V から上昇した後停滞し, さ

Fig. 3. Anodic polarization curve of the SUS304.

Fig. 4. Anodic polarization curve of the films.

Fig. 5. Appearance of corrosion attack on the surface of the film after anodic polarization test.

らに電位を貴にすると約 1.1V で急激に増加した。この貫通電位は酸素雰囲気下の場合に比べ、著しく貴でありオゾンガスを添加することによって耐食性が向上したことが認められた。このことは、Fig. 2 に示したようにオゾンガスの添加によって高真空領域で薄膜の O/Ta 比が酸素雰囲気下に比べ著しく上昇したと関連があると考えられる。さらにガス圧力を化学量論組成を有する薄膜が得られる 10Pa にまで増加させると電流密度は、アノード分極しても変化せず $0.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の値を示した。この不動化電流密度はバルクタンタルよりも低く、タンタル表面に形成される不動態膜と同等以上の耐食性を有す

Fig. 6. Effect of gas pressure on penetration potential.

ること考えられる。¹³⁾ この薄膜の貫通電位は、1.4V で 10 mPa の場合に比べて貴であった。

このように貫通電位は、オゾンガスの添加および薄膜の O/Ta 比に依存しており、Fig. 6 に貫通電位とガス圧力の関係を示し耐食性の比較評価を行った。酸素雰囲気下で作製した薄膜の貫通電位は、ガス圧力が 10mPa ~ 1Pa まで増加するに伴い急激に上昇した。1Pa 以上では、ガス圧力の増加に伴い僅かであるが上昇し、5Pa~10Pa で最も貴であった。5mass% オゾン雰囲気下では、10mPa ~ 100mPa までほとんど変化しなかったが、100mPa 以上になると上昇し 5Pa ~ 10Pa で最大となった。5mass% オゾンの添加によって薄膜の耐食性は、1Pa 以下の高真空領域にて顕著に向上することが認められた。このような貫通電位とガス圧力の関係は、Fig. 2 に示した O/Ta 比の増加曲線と良い相関性が認められ、薄膜の貫通電位は、O/Ta 比が上昇するほど貴になり、化学量論組成に近いほど耐食性が向上することが明らかとなった。僅か 5mass% のオゾンガスを添加したことによって酸化タンタル薄膜は、O/Ta 比が広範囲の圧力領域に渡って上昇し、延いては耐食性が向上した。

3・3 アノード溶解挙動

薄膜の腐食進行過程を調べるために SUS304 において孔食電位である電位 0.2V までアノード分極した後、腐食面を観察し薄膜表面に生成したピットの数および深さを測定した。ピット数と貫通電位の関係を Fig. 7 に示すように貫通電位は、ピット生成数が少ないほど貴になった。よって薄膜は、 Cl^- イオンの局所的な腐食によって表面にピットが生成し、アノード分極するとピットが成長してある臨界電位になると貫通するという過程を経て腐食が進行すると考えられる。薄膜の耐食性は、前述したように O/Ta 比に依存して向上するが、防食および不防食の臨界となる貫通電位は、腐食進行中に生成するピットの数に依存することが認められた。薄膜の O/Ta 比とピット数の関係を Fig. 8 に示すようにピット数は、O/Ta 比が上昇するに伴い減少し、化学量論組成で最少となった。このことから、薄膜の貫通電位に影響を及ぼす腐食進行過程で生成するピットは、O/Ta 比が上昇するに伴いその数が減少し、耐食性が向上することが明らかとなった。

Fig. 7. Effect of number of pits on penetration potential.

Fig. 8. Effect of O/Ta on number of pits.

Fig. 9. Effect of O/Ta on depth of pits.

さらにピットの深さは、Fig. 9 に示すように O/Ta 比が上昇するとともに浅くなり、化学量論組成で最も浅くなる傾向が認められた。しかし、O/Ta = 2.5 以上に上昇すると深くなった。これは、薄膜の組成が最も安定な化学量論組成比からずれたためと考えられる。同一組成を有する薄膜を比較するとオゾン雰囲気下の薄膜は、ピット深さが酸素雰囲気下の場合に比べて浅く、腐食進行中のアノード溶解速度が小さいと考えられる。

Fig. 10. XPS spectra of the film deposited in O₂ gas at 10a. Fig. 11. XPS spectra of the film deposited in 5mass% O₃ gas at 10mOa.

3・4 PLD 成膜した酸化タンタル薄膜の XPS 分析

薄膜の耐食性は、O/Ta 比に依存したが、腐食進行過程で生成するピットの深さは、5mass% オゾン雰囲気下と酸素雰囲気下で異なることが分かった。これは 3・1 節で述べたようにアブレーションタンタル粒子が O 原子を取り込む過程に影響する反応がガス種によって異なっており、このことが腐食進行形態に関連していると考えられる。そこで、PLD 成膜した酸化タンタル薄膜の Ta-O 結合状態を調べ、腐食進行過程との関連性を検討した。

酸素雰囲気下 1Pa で PLD 成膜した薄膜の Ta(4f_{7/2}, 5/2) スペクトルを Fig. 10 に示す。表面では、ブロードな Ta⁵⁺ スペクトルおよび Ta⁰ スペクトルが認められたが、表面から 240sec 間スパッタすると Ta⁵⁺ スペクトルは、強度が減少し、消失する傾向が認められたが、Ta⁰ スペクトルは、スパッタに関係なく認められた。5mass% オゾン雰囲気下 10mPa で PLD 成膜した酸化タンタル薄膜の XPS スペクトルを Fig. 11 に示す。スパッタ後 Ta⁵⁺ スペクトルは、ブロードとなったが、酸素の場合に認められたように消失するまでは至らなかった。

酸化物のイオンスパッタリングについて、O 原子の選択スパッタリングが生じることが報告されている。¹⁴⁾ 我々の結果において Ar イオンスパッタによる Ta⁵⁺ スペクトルの相対強度の低下は、Ta-O 結合の安定性に関連すると考えた。つまり 5mass% オゾン雰囲気下で PLD 成膜した酸化タンタル薄膜は、酸素雰囲気下の場合に比べ Ta-O 結合状態が安定であり、溶解速度が小さかったと考えられる。

さらに酸素ガス圧力 1Pa および 5mass% オゾンガス圧力 10mPa で PLD 成膜した薄膜は、Fig. 2 からほぼ同程度の O/Ta 比を有した。しかし、O/Ta 比が同じにもかかわらず Fig. 10 と Fig. 11 から 5mass% オゾン雰囲気下での薄膜は、高エネルギー側に化学シフトしておりタンタル粒子が 5 価まで酸化されていた。酸素雰囲気下で作製した薄膜が安定した Ta-O 結合を得るためには、ガス圧力をアブレーションタンタル粒子が衝突反応によって酸化しうる 5Pa 以上導入する必要があった。しかし、オゾ

ンガスを添加することによって, アブレーションタンタル粒子の酸化に衝突反応がほとんど生じない1Pa以下でも安定なTa-O結合を有したため酸素雰囲気下に比べ広範囲のガス圧領域において溶解速度が小さくなったと考えられる。

4 結 言

酸化タンタル薄膜は, PLD法を用い酸素雰囲気下および5mass% オゾン雰囲気下で作製した。得られた薄膜は, 3.5mass% NaCl溶液中でアノード分極し, 分極特性および腐食過程を調べ腐食形態に及ぼすO/Ta比およびTa-O結合状態の影響について検討した。本研究で得られた結果は, 以下のようにまとめられる。

(1) 市販のオゾナイザで容易に作製できる僅か5mass%のオゾンガスを添加することによって酸素雰囲気下の場合に比べ表面反応が促進し, 高真空領域においても薄膜のO/Ta比が著しく上昇することが明らかとなった。

(2) 薄膜の貫通電位は, O/Ta比が上昇するほど貴になり, 化学量論組成に近いほど耐食性が向上することが明らかとなった。オゾンガスを添加したことによって, 広範囲の圧力領域に渡って薄膜の耐食性が向上した。

(3) 薄膜の貫通電位に影響を及ぼす腐食進行過程で生成するピットは, O/Ta比が上昇するに伴いその数が減少し, 深さが浅くなった。同一組成を有する薄膜を比較するとオゾン雰囲気下の薄膜は, ピットが酸素雰囲気下の場合に比べて浅かった。

(4) 酸素雰囲気下で作製した薄膜が安定したTa-O結合を得るためには, ガス圧力をアブレーションタンタル粒子が衝突反応によって酸化しうる5Pa以上導入する必要があった。しかし, オゾンガスを添加することによって, アブレーションタンタル粒子の酸化に衝突反応がほとんど生じない1Pa以下でも安定なTa-O結合を有した

ため酸素雰囲気下に比べ広範囲のガス圧領域において溶解速度が小さくなった。

参 考 文 献

- 1) D. J. Smith and L. Young, IEEE Trans. Electron Device, **ed-28**, 22 (1981).
- 2) W. H. Kuausenberger and R. N. Tauber, J. Electrochem. Soc., **120**, 927 (1972).
- 3) S. Kimura, Y. Nishioka, A. Shintani and K. Mukai, J. Electrochem. Soc., **130**, 2414 (1983).
- 4) D. Dijkkamp, Appl. Phys. Lett., **51**, 619 (1987).
- 5) S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, 133 (1990).
- 6) 矢野哲夫, 大家利彦, 米田理史, 勝村宗英, 日野孝紀, 荒木孝雄, 日本金属学会誌, **61**, 71 (1997).
- 7) 神山雅英, 菅田栄治, “薄膜工学ハンドブック”(1964) オーム社.
- 8) 応用物理学会編, “応用物理データブック”(1994) 丸善.
- 9) W. Marine, V. Tokarev, M. Gerri, M. Sentis and E. Fogarassy, Thin Solid Films, **241**, 103 (1994).
- 10) D. Fried, T. Kushida, G. P. Reck and E. W. Rothe, J. Appl. Phys., **73**, 7810 (1993).
- 11) C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton and A. Catherinot, Appl. Phys. Lett., **54**, 2035 (1989).
- 12) 日本化学学会編, “化学便覧第3版基礎編”(1991) 丸善.
- 13) T. Hino, H. Mitsumoto, S. Mustofa, M. Nshida, T. Araki, T. Ooie, T. Yano, M. Yoneda and M. Katsumura, ICALEO'97 Proceeding, section-E, 185 (1997).
- 14) 染野 檀, 安盛岩雄, “表面分析”(1981) 講談社.