低圧領域におけるダイヤモンド合成

瀬 高 信 雄*

(昭和57年7月20日 受理)

Diamond Synthesis at Low Pressure

Nobuo SETAKA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials,
1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

(Received July 20, 1982)

1. はじめに

ダイヤモンド合成に関連する多くの逸話があるが、確実なダイヤモンド合成法は1955年 General Electric 社の研究グループが高圧力発生装置の開発と金属触媒の発見によって達成されたことは有名な話である。他方炭素の温度—圧力状態図における黒鉛とダイヤモンドの平衡曲線の位置が Bridgman の初期の実験、および理論的考察から推定され、この平衡曲線は後の研究で実験的に確認された。それ以来、ほとんどのダイヤモンド合成実験はその安定領域内の高圧・高温下で行われている。

しかしながら、GE 社の研究グループがその合成を発表した当時においても、低い圧力条件下でダイヤモンドを合成し得ることを示唆した研究者もあり、また Union Carbide 社の Eversole¹⁾ が最初に低圧領域のダイヤモンド合成を具体的な実験事実によって示したのはその頃である。ソ連の科学アカデミー物理学研究所の Derjaguin らの研究グループも、すでにその研究に着手していたようである。Derjaguin らはそれ以来現在に至るまで低圧領域の合成に熱情を傾けて執拗にその研究を続け、最近、化学輸送法²⁾を用いて、銅、金などの基板表面に低指数面で囲まれた結晶、あるいは膜状ダイヤモンドの合成に成功している。

現在、低圧領域のダイヤモンド合成に関する研究には2つの流れがある。その一つは熱エネルギーを利用し、炭化水素などの炭素を含む化合物の気体を熱分解してダイヤモンドを析出させる化学気相析出法 (CVD 法)、他

は放電中の高エネルギーを持った荷電粒子を利用し、炭素の正イオン、あるいは励起状態の炭素、炭化水素を生成し、これからダイヤモンドを析出させるイオンビーム法、プラズマ CVD 法などがある。初期の研究は主として CVD 法による合成研究が主体であったが、最近では後者による合成研究が盛に行われている。Fig. 1 は金属触媒を用いた高圧合成、ならびに低圧領域における各種合成法のダイヤモンド生成領域を図示したものである。

低圧領域のダイヤモンド合成の歴史的発展の経緯を振り返り見ることは今後の展開を探索する上で重要な手掛りを得るものと考えられるので、その足跡と現況について紹介する。

CVD 法によるダイヤモンド合成

低圧領域におけるダイヤモンド合成を最初に発表したのは Eversole である。彼は減圧状態の石英管内にダイヤモンド粉末を置き、外部から1050°C以下に加熱、その表面に CH₄ ガスを通じ、下地結晶表面、あるいはその近傍での熱分解反応によって、新しいダイヤモンド層を析出させる方法である。後に Angus³⁻⁵⁾ らは Fig. 2 に示す装置を用いて、Eversole の実験を追試し、低圧領域でダイヤモンドが成長し得ることを確認している。成長層は多結晶質、あるいは下地結晶に対してエピタキシャルに成長していると推測している。

CVD 法によるダイヤモンド合成の本質的な欠陥は熱力学的に黒鉛が安定な領域の合成であるため、ダイヤモンド構造を持った炭素と黒鉛状炭素の析出が同時に進行することである。基板、あるいは新に析出したダイヤモ

* 科学技術庁無機材質研究所 (茨城県新治郡桜村並木1-1)

Fig. 1 Schematic representation of diamond synthesis regions at high pressure and low pressure.

ンド表面がこの黒鉛状炭素で覆われると、その表面にダイヤモンドの臨界核形成が困難となり、ダイヤモンドの析出が阻害される。従って、析出の操作をある時間行った後に中止し、析出した黒鉛状炭素を除去するクリーニング操作とを繰返し行う必要がある。またその成長速度は非常に遅い。黒鉛状炭素を除去する方法は HNO_3 と H_2SO_4 を 1 : 3 の割合で混合した溶液中で化学処理するか、あるいは時々水素ガスを送ってクリーニング操作を行っている。その合成条件の一例をあげると、1.0 μm 以下のダイヤモンド粉末を下地結晶とし、1050°C、メタン圧 0.5 Torr で析出操作とクリーニングの操作を 9 回繰返し、延べ 24 時間でダイヤモンドの重量が 24% 程度の増加を得たと報告している。しかしながら、彼等は析出したダイヤモンドの検出方法として、重量増加とその密度、あるいは気相成長中に硼素をドーブし、半導体ダイヤモンドとして析出せしめ、その電気的特性から間接的にその析出を認定し、析出層の結晶構造に関して決定的なデータを示さなかった。

Derjaguin らの初期の研究は Angus らと同様な装置で研究を行っていたようであるが、その後、改良を加え連続的にダイヤモンドを合成する方法を考案している。その合成法⁶⁻⁷⁾の特徴は Fig. 3 に示すようにキセノン放電

Fig. 2 Flow system for the deposition of diamond (a), and details of diamond sample chamber (b).

Fig. 3 Schematic diagram of deposition apparatus by periodic heating.

- 1) Xenon lamp, 2) allipsoidal reflection, 3) substrate, 4) quartz reaction chamber, 5) pyrometer, 6) motor, 7) rotating disc, 8) slit, 9) methan gas.

管から発する光を集光する方法で、基板を加熱していること、また光源とダイヤモンド基板との間にスリットを有する円板を駆動し、光を周期的に遮断し、基板を間歇的に加熱している点である。この系にメタンガスを導入、下地結晶表面に Fig. 4 に示すような針状、あるいは球状ダイヤモンドを育成している。針状結晶の平均成長速度は約 10 μm /時で、250 μm /時の速度で成長するものもある。

この間歇的加熱の効果は基板表面に過飽和度のパルスが発生する役割をするとともに、ダイヤモンドと同時に析出する黒鉛状炭素の除去に有効であると主張してい

Fig. 4 Diamond whisker grown on the (111) face of diamond

る。ダイヤモンド基板表面に生成するダイヤモンドの臨界核形成エネルギーは黒鉛状炭素のそれよりも小さい。従って、加熱の周期が適切ならばダイヤモンドの臨界核は形成するが、黒鉛状炭素の核は臨界サイズまで到達せず光が遮断されている期間にこの不安定な黒鉛状炭素は副生した水素ガスと反応し、炭化水素ガスとなって除去され、その析出は抑制されるという見解である。

最近の注目すべき Derjaguin の研究は化学輸送法⁹⁾で金、銅、シリコンなどの基板表面に多結晶の膜、低指数面で構成されたダイヤモンド結晶を育成し、電子回折で立方晶ダイヤモンドなることを同定している。しかし彼等はその合成装置、ならびに合成条件については未発表でその詳細は明らかでない。文面から推測すると、炭化水素のソース領域といわれる高温部に黒鉛状炭素を置き、析出領域といわれる低温部に基材を置き、水素ガスを入れて封入する方法であるが、彼等の特徴は熱的、あるいは放電などの手段で封管内に原子状水素を生成せしめていることである。この原子状水素は、ダイヤモンドより結合力の弱い黒鉛状炭素と選択的に反応して炭化水素ガスを生成、対流で低温部に移送され、基板表面で解離してダイヤモンドを析出する。副生する水素ガスは再び高温部に還流するサイクルを繰り返す。また基体表面にダイヤモンドと同時に析出する黒鉛状炭素の選択的除去を行う作用があり、原子状水素の分圧はダイヤモンドの成長速度に関与すると報告している。

最近、松本⁹⁾らは Fig. 5 に示すような簡単なCVD装置でモリブデン、シリコンウエハーなどの基板表面に膜状、あるいは低指数面で囲まれたダイヤモンド結晶 (Fig. 6) を合成することに成功している。Angus らの

Fig. 5 Schematic diagram of deposition chamber

CVD 装置と異なる点は基板表面の近傍に2000℃以上に加熱したタングステン・フィラメントを設置し、メタンと水素の混合ガスを加熱処理して基板表面に通じていることである。

ダイヤモンドの析出はタングステン・フィラメントの温度、基体の温度、メタンと水素ガスの混合比、ガス流速、石英管内の圧力などの諸条件に依存するが、特にメタンガスと水素ガスの混合比、ガス流速、フィラメントの温度などが顕著に影響するようである。その合成条件の一例をあげると、タングステン・フィラメントの温度；2000℃、基板温度；980℃、メタンガスの濃度；1 vol. %、ガス流速；10 ml/min、石英管内の圧力；数十 Torr である。

Fig. 6 に示す試料は反射電子回折、あるいはラマン分光法で立方晶ダイヤモンドであることを同定している。析出したダイヤモンドの外観は Derjaguin らが化学輸送法で合成したダイヤモンドと非常に類似した形態を示している。

Eversole, Angus, Derjaguin らの CVD 法によるダイヤモンド合成の根底には下地結晶としてダイヤモンドを用い、1100℃以下の温度に加熱、減圧下でメタンなどの炭化水素を熱分解することによって、下地結晶表面にダイヤモンドが析出することが可能であるという観念を持って研究を進めていたような感がある。従って、その合成の重点はダイヤモンドと同時に析出する黒鉛状炭素の除去と、その析出をいかに阻止するかにあった。

Derjaguin らの間歇加熱法はその一例である。彼等の考え方の妥当性を確認することは、CVD 法によるダイヤモンド合成研究を遂行する上で重要な課題である。

Fig. 6 Scanning electron micrograph of diamond deposited on silicon: a) film-like diamond and b) diamond particles.

加茂, 佐藤¹⁰⁻¹¹⁾らは Angus らの実験方法に改良を加えて追試を行っている。彼等は析出したダイヤモンドを結晶構造的な面から検出することを目的とし、反応ガスとして ^{13}C で標識付けしたメタンガス、基体には ^{12}C のダイヤモンド粉末を用い、 ^{13}C と ^{12}C の格子振動の同位体シフトが信号に現われるラマン分光法によって析出層を詳細に検討している。

ダイヤモンド、黒鉛単結晶、ならびに黒鉛状炭素のラマンスペクトルを ^{12}C , ^{13}C とからなる試料について比較したものを **Fig. 7~9** に示す。同位体シフトは充分に大きくそのピーク位置の相違から ^{12}C , ^{13}C は容易に識別できる。 ^{12}C の場合はダイヤモンドのラマン線は $1,332\text{ cm}^{-1}$ 、黒鉛単結晶の場合は $1,580\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ1本のラマン線が現われる。黒鉛状炭素は図9に示すように約 $1,600\text{ cm}^{-1}$ の他に $1,360\text{ cm}^{-1}$ に新しい線が現われ、結晶性の低下に伴って、後者の相対強度比が増加するとともに、これらのラマン線の半値幅が広がることが知られている¹²⁻¹⁴⁾。 ^{13}C のラマン線は対応する ^{12}C のラマン線の波数より約3.6%低波数側にシフトしている。**Fig. 10** は ^{13}C のダイヤモンド基板表面に ^{13}C のダイヤモンドと黒鉛状炭素が析出した場合のラマンスペクトルの模式図を示す。これらのラマン線のピーク位置は相互に接近しているが、(^{12}C のダイヤモンド; $1,332\text{ cm}^{-1}$, ^{13}C の黒鉛状炭素; $1,307\text{ cm}^{-1}$, ^{13}C のダイヤモンド;

Fig. 7 Raman spectra of diamond: ^{12}C is natural and ^{13}C is synthetic.

$1,284\text{ cm}^{-1}$) ^{13}C のダイヤモンドのラマン線の低波数側の肩の形状を観察することによって、その析出を判定することが可能である。

Fig. 11 はメタン圧 ($^{13}\text{CH}_4$) 1 Torr; $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のダイヤモンド粉末を 800°C に加熱、45時間析出の操作を行った試料のラマンスペクトルである。 $1,285\text{ cm}^{-1}$ 付近に極大を示すラマン線は単一なものではなく、 $1,307\text{ cm}^{-1}$ 付近に極大をもつ幅の広い黒鉛状炭素のラマン線と、微量な ^{13}C ダイヤモンドとの2つから成っていることが

Fig. 8 Raman spectra of graphite single crystals

Fig. 9 Raman spectra of highly defective carbons

Fig. 10 との対比から判る。これらの結果はある条件下で、CVD 法によりダイヤモンドの析出が可能であること、ならびに Angus, Derjaguin らの考えが妥当性のあることを暗に示している。

低圧領域下のダイヤモンド合成は Eversole, Angus, Derjaguin らの独立した研究グループによって確認され、黒鉛の熱力学的に安定な領域内でダイヤモンドが成長することは殆んど疑問視する余地のない事実となって来た。これらの研究結果が背景となって、最近、ダイヤモンド合成に関する新しい理念が芽ばえ始めている。その骨子は、1) 個々に分離した炭素原子を作ること、2) これらの炭素原子はある励起状態にあること、すなわち個々に分離した炭素原子はダイヤモンドの化学結合を作るに充分なエネルギーを持つ必要のあることを意味する。3) この励起状態の炭素がダイヤモンドの核を形成、あるいは下地結晶に組み込まれるまで持続するなどの条件を満たす必要がある。これらの条件が満たされるならば、黒鉛が安定な領域内でもダイヤモンドは成長し得るという見

Fig. 10 Raman spectra model of a sample, consisting of ^{13}C graphitic carbon and ^{13}C diamond on a ^{12}C diamond substrate.

Fig. 11 Raman spectra of diamond powders heated at 800°C in 1 torr of methane CH_4 . (a) unheated, (b) 10 hrs. and (c) 45 hrs.

解である。従来ダイヤモンドは高圧・高温の条件下で合成し得ると考えられていたが、上述の条件が設定されるような合成方法を開発することが必要である。言葉を変えて言えば、高圧力はダイヤモンドを合成する必要条件を満たしているが、必須条件ではないという見解である。

GE 社が開発した金属触媒を用いた高圧合成において、その金属触媒の作用に関して多くの説が提案されているが、まだ十分な説明がなされていない。金属触媒は単純な炭素を溶解する溶媒としての作用以外に、炭素を

Note: All feed-throughs are swagelock or Goddard fittings.

Fig. 12 Illustration of coaxial source for carbon ions

正にイオン化する効果があるという説、また金属触媒は高圧、高温下で準安定な炭化物を形成する。この炭化物が分解するとき、個々の炭素原子にダイヤモンドを形成に必要なエネルギーを与えるという説などがある。熱力学的にダイヤモンドが安定な領域内の高圧合成においても、このような励起状態の炭素原子を必要とする。

高圧力は反応物質を圧縮して閉じ込め、生成した励起状態の炭素原子間の反応速度を速める効果がある。低圧領域でダイヤモンド合成が困難な理由は、励起状態の炭素の寿命が短いことに起因する。すなわち励起状態の炭素原子が気相中で生成、あるいは基体表面で生成し、これがダイヤモンドの臨界核を形成する前にそのエネルギーを失う確率が非常に高い。低圧領域の合成を確立するためには励起状態の炭素原子の寿命を長くするか、あるいは励起状態の炭素原子間の反応速度を早める合成方法を開発することが必要である。

励起状態の炭素原子を生成する方法として、炭素を含む化合物の熱分解、放電中の高エネルギーの荷電粒子を利用する方法、その他、強力な紫外線、レーザー光、放射線、衝撃波などが考えられる。

3. イオンビーム、プラズマ CVD 法による合成

最近、放電中の高エネルギーを持った荷電粒子を利用し、炭素の正イオン、あるいは励起状態の炭素、炭化水

素を生成せしめ、これら粒子からダイヤモンドを合成する研究が盛に行われている。

最初に炭素の正イオンビームを利用してダイヤモンド合成を試みたのは米国の Aisenberg¹³⁾ らの研究グループである。その装置は Fig. 12 に示すようにプラズマ発生室と析出室に別れ、その間は1.5 mmφの開孔によって接続されている。プラズマ発生室は炭素棒電極と、これを囲む空洞炭素電極間で、アルゴンガスを通して放電を起す。両室の真空度の差圧によって、プラズマは析出室に引き出され、軸方向の磁界により集束される。炭素電極からスパッタされた炭素はプラズマ中でイオン化され、析出室の負電界、あるいは高周波電界を印加されている基板に衝突して膜を形成する方法である。基体はステンレス鋼、ガラス、シリコンウエハーなどの基板表面に、しかも常温で膜を形成している。その膜は硬く透明で、高い屈折率 (2.0) を示し、電気抵抗は $10^{11} \Omega \text{ cm}$ 、誘電率は 8 ~ 14 で、天然ダイヤモンドに近い ($n=2.4$, $\epsilon=5.8$) 値を示している。しかしその結晶構造に関して立方晶ダイヤモンドである決定的なデータを示していない。

その後 Spencer¹⁴⁾ らは同様な実験装置を用いて追試し、シリコンウエハー、NaCl, KCl などの基板表面に膜を形成した後、基板を溶解、除去し、その膜の構造を電子顕微鏡で詳細に調べている。膜は 50 ~ 100 Å の微細な粒子からなる結晶体で、このマトリックス中に 5 μm

25 x 16. 4003.

程度の結晶粒子が分散した構造で、立方晶ダイヤモンドであることを同定している。しかし、消滅則によって消失する100, 110の回折像が観察されている。これらの回折像の出現する理由として、放電持続用に使っている不活性ガスの原子が結晶格子中に取り込まれ、超格子像を形成するためであると考えられている。

これらの研究発表が契機となって、低圧領域におけるダイヤモンド合成はイオンビーム、プラズマ CVD 法による合成研究が盛に行われるようになった。しかしながら、これらの技術によるダイヤモンド合成において、まだ多くの問題が残されている。たとえばこれらの技術で合成された膜の構造の評価が研究者¹⁷⁻²¹⁾によって異なっていることである。

Holland¹⁹⁾あるいはVora²⁰⁾らはイオンビーム法、高周波プラズマ CVD の技術を用いて膜を形成し、その構造を詳細に検討している。彼等はこれらの技術で合成した膜は硬く透明で、高い屈折率を示し、また電気抵抗は非常に高く、ダイヤモンドと類似した特性を示すが、その構造は本質的にアモルファスで、このマトリックス中にダイヤモンドと類似した結晶が分散しているような構造であると主張し、Spencer らとは異なる結果を得ている。最近これらの技術で合成された特異な物性を持つ膜に対して“i-Carbon”なる名称が付されている。Fig. 13 は Vora らが実験に用いた高周波プラズマ CVD 装置の概略図を示す。この方法は半導体、絶縁体を基板として用いることができ、大きな面積に膜を形成することができるなどの利点がある。

Spencer 以外にもこれらの技術でダイヤモンドが析出し得ることを主張する研究者もいる。英国のFreemanら¹⁸⁾はダイヤモンド基板表面に新しいダイヤモンド層をエピタキシャル成長を行っている。この研究において他の研究者と異なっている点はダイヤモンドを基板とし、これを700℃に加熱していること、また炭素イオンを900 eV に加速していることである。最近 Mania²¹⁾らは炭化水素と水素の混合ガスを用い、0.15~0.08 Torr の減圧下で、黒鉛、Cu, Ti, Mo などの電極間に100~10⁷ Hz の高電界を印加して電極間にグロー放電を起す、いわゆるプラズマ CVD でダイヤモンドの合成を行っている。これらの合成条件で得た膜は黒鉛状炭素とダイヤモンドからなり、周波数が高く低電界の場合は針状結晶が析出し、低い周波数で高電界の場合は板状、多面体の形状を持ったダイヤモンドが析出することを報告している。

放電空間の高エネルギーを持った荷電粒子を利用したダイヤモンド合成において、その膜の構造は合成条件によって著しく影響を受けるようである。基体の温度、電源の周波数、電界強度が放電空間の分子種にどのような効

Fig. 13 Schematic diagram of r.f. plasma reaction chamber

果を与えているかはほとんど明らかにされていない。

イオンビーム、プラズマ CVD 法によるダイヤモンド膜の生成機構に関して、いくつかの説が提唱されているが、まだ推測の境を脱していないのが現況である。これらの数例をあげると次の通りである。(1)電界によって加速された炭素イオン、あるいは炭化水素イオンが基板、または粒子相互が衝突し、そのエネルギーが解放される際に、局部的にダイヤモンドが熱力学的に安定な領域内の高圧・高温に達し、ダイヤモンドが生成するという圧力効果説、(2)黒鉛が熱力学的に安定な条件下の合成であるため、黒鉛状炭素とダイヤモンドが同時に析出することを前提とし、電界によって加速されたイオンが基板と衝突する際に、先に析出した膜の弱い結合を持った炭素原子は選択的にスパッタされ、除去されるというスパッタ説で、間接的効果をあげている。黒鉛の六角網平面内の結合エネルギーは7.43 eV であるのに対し、ダイヤモンドの{111}面は11 eV, {100}面は>11 eV, {110}面は7.4 eV である。(3)低圧領域のダイヤモンド合成において、強い電界が必要欠くべからざる要素であるとし、プラズマ空間で中性炭化水素と高エネルギー荷電粒子との衝突で生成された励起状態の分子種がダイヤモンド析出の重要な要素となっている。その分子種がσ結合を持ったメチルラジカルなどである場合はダイヤモンドが析出し、π結合を持った炭化水素のラジカル、たとえば二重結合(—C=C—)、三重結合(—C≡C—)を持った分子種からは黒鉛状炭素が析出するという説である。

イオンビーム法、プラズマ CVD 法などは、炭化水素ガスに強電界を作用させることによって、熱力学的な制約を受けることなしに、低温で化学的に活性な炭化水素イオン、不対電子を持ったラジカルの形成、あるいは熱力学的な手段では得られない、高エネルギー状態の中性

Table 1 Calculated a amount of atomic hydrogen at 2200, 2400 and 2800°K.

Temperature (°K)	Pressure (atm)	Atomic hydrogen (%)
2200	0.5	0.4
	0.1	0.9
	0.04	1.5
2400	0.5	1.2
	0.1	2.6
	0.04	4.2
2800	0.5	6.0
	0.1	11.5
	0.04	21.2

炭素原子、または炭素イオンなどの生成を可能にする。これらの高エネルギーの原子、分子種などを利用することによって、熱力学的には不可能であった置換型固体、あるいはアモルファス状物質を合成することができる可能性があり、今後の発展が期待される。

Derjaguin らは化学輸送法によるダイヤモンド合成において、原子状水素が重要な役割を演じていることを主張している。また松本らの合成方法において、タングステンフィラメントがダイヤモンドの析出に重要な役割を果たしているものと推測される。その加熱温度は1700°C以上の高温が必要で、それ以下では黒鉛状炭素のみが析出し、また反応ガスとしてメタンと水素の混合ガスを用いることが一つの要因となっていることから、メタンのみならず水素ガスも解離するものと考えられる。Table 1 は 2200, 2400, 2800°K における原子状水素の生成量を算出した値である。原子状水素がダイヤモンド合成に直接、あるいは間接的に何如なる作用をしているかはまだ推測の境を脱していないが、CVD 法においてもイオンビーム、プラズマ CVD 法と同様に励起状態の分子、原子を生成せしめることがダイヤモンド合成に重要な要因となっているようである。

4. おわりに

ダイヤモンドは他の物質では得られない、いくつかの優れた性質がある。極めて硬いこと、電気的絶縁体でありながら良く熱を伝え、また赤外、可視、紫外部の広い領域に渡って透明であり、音波の伝播速度もすぐれている。さらに特定の不純物をドーブすると半導体特性を示すなど工業材料として広い分野で利用できる可能性を持った重要な材質である。

低圧領域のダイヤモンド合成は長い暗中模索の期間を

脱し、熱力学的に黒鉛が安定な領域でダイヤモンドが合成し得ることが数個所の研究グループによって示され、その合成は疑問視する余地のない事実となった段階である。このダイヤモンドが天然、人工ダイヤモンドと対比して、どのような特性を示すかはほとんど明らかにされていない現況である。従って低圧合成のダイヤモンドが材料として発展するためにはその物性を明らかにすること、ならびにその析出過程を解明し、材料合成に適した合成装置を開発することが必要である。

〔文 献〕

- 1) W. G. Eversole: U.S. Patent, 3030187, 3030188 (1958)
- 2) B. V. Derjaguin et al.: Sov. Phys. Dokl. **21** (1976) 676.
- 3) J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko: J. Appl. Phys. **39** (1968) 2915.
- 4) W. S. Stako and J. C. Angus: J. Chem. Eng. **14** (1969) 223.
- 5) S. P. Chouhan, J. C. Angus and N. C. Gardner: J. Appl. Phys. **47** (1976) 4746.
- 6) B. V. Derjaguin and D. V. Fedoshev: Sov. Phys. Dokl. **18** (1974) 771.
- 7) B. V. Derjaguin et al.: Zh. Fiz. Khim. **24** (1968) 2360.
- 8) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin: J. Cryst. Growth. **52** (1981) 219.
- 9) S. Matumoto, Y. Sato, M. Kamo and Setaka: J. J. Appl. Phys. **21** (1982) L-183.
- 10) 加茂睦和: ダイヤモンドに関する研究, 無機材質研究所, 1979 p. 64.
- 11) 佐藤洋一郎, 加茂睦和, 神田久生, 瀬高信雄: 表面科学, **1** (1980) 60.
- 12) M. Nakamizo, H. Honda, M. Inagaki and Y. Hihiyama: Carbon **15** (1977) 295.
- 13) R. Vidano and D. B. Fischbach: J. Am. Ceram. Soc. **61** (1978) 13.
- 14) Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Carbon **16** (1978) 279.
- 15) A. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. **42** (1971) 2953.
- 16) E. G. Spencer, P. H. Schmit, D. J. Joy and F. J. Sanssalone: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 118.
- 17) Weissmantel et al.: Thin Solid Films **72** (1980) 19.
- 18) J. H. Freeman, W. Temple and G. E. Gard: Nature **275** (1978) 634.
- 19) L. Holland and S. M. Ojha: Thin Solid Films **48** (1976) L17.
- 20) H. Vora and J. J. Moravec: J. Appl. Phys. **52** (1981) 6151.
- 21) R. Mania, L. Stobierski and R. Pampuch: Cryst. Res. & Tech. **16** (1981) 785.