二源成膜装置による Ni-C 複合膜の作製とその場分析

史 蹟*・橋場 裕治*・芳賀 由美子*・入戸野 修*

(受理1996年11月16日, 掲載決定1997年3月1日)

Preparation and In-Situ Characterization of Ni-C Composite Films Utilizing a Dual-Source Deposition System

Ji SHI, Yuji HASHIBA, Yumiko HAGA and Osamu NITTONO

(Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo)

(Received November 16, 1996, Accepted March 1, 1997)

Ni-C composite films were prepared by codeposition using a combined technique of plasma CVD and ion beam sputtering deposition. The structure of these films was characterized by *in-situ* energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. It was found that a nickel carbide phase, Ni_3C (hcp), formed as very fine crystallites over a wide temperature range when Ni-C films were deposited at low HC_4 flow rates. The thermal stability of this nonequilibrium carbide Ni_3C was also studied. As a result, the Ni_3C carbide was found to decompose into nickel and graphite at around 400°C . With high HC_4 flow rates (>0.2 sccm), the structure of the Ni-C films became amorphous. The formation behavior of the carbide and amorphous Ni-C phases are discussed in relation to the electrical resistivity of the films.

1. はじめに

遷移金属-炭素系は古くから研究されてきている。このような系についてのこれまでの研究は主に以下のよう
にまとめられる: 1) 非平衡炭化物の形成挙動および結晶
構造¹⁻⁴⁾, 2) 高温高圧条件下における金属触媒の作用に
よるダイヤモンドの合成ならびに低温で金属触媒の作用
によるアモルファス・カーボンの結晶化機構⁵⁻⁷⁾, 3) こ
のような系の工業的応用, たとえば X 線に対して高い
反射率を示す Ni や Co と C の多層膜など⁸⁻¹¹⁾。一方,
水素化アモルファス・カーボン (a-C:H) 膜は作製条
件によってダイヤモンドと類似な物性を有することがわ
かったので, それについての研究も盛んになっている¹²⁻¹⁴⁾。

われわれはこのようなアモルファス・カーボンと遷移

金属 (Ni, および Co) の複合膜は新しい材料特性を示
すものと考えそれを作製し, 膜構造および物性を研究す
ることとした。本論文では後述する二源成膜装置を用い
て作製した Ni-C 複合膜の合成法, 膜構造および膜物性
について報告する。

2. 実験方法および解析法

本研究で用いた成膜装置は二源成膜装置である
(Fig. 1)。この装置はわれわれが PVD と CVD の複合
合成法として提案したものである¹⁵⁾。Fig. 1 に示すよ
うに同じ真空チャンパー (stainless steel 製, $\phi 400 \times 600$
mm) に二つの蒸着源が設置されている。一つはマイク
ロ波プラズマ源 (アメリカ Astex 製 Compact ECR
source, 245 GHz, Max. 250 W) で, これはプラズマ
CVD でダイヤモンドあるいはダイヤモンドライクカー
ボン (DLC) 膜を作製するときによく使われているも
のである^{16,17)}。プラズマ源の出口 ($\phi 12.75$ mm) から基
板までの距離は 80 mm である。もう一つは Kaufman 型

* 東京工業大学金属工学科 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Fig. 1 Schematic of the dual-source deposition system equipped with an *in-situ* energy-dispersive X-ray diffractometer.

のイオン源（エイコー・エンジニアリング製，先端部φ94 mm）である．イオン源とターゲットおよびターゲットと基板の距離はそれぞれ10および30 mmである．この装置は，ECR マイクロ波プラズマと Kaufman 型のイオン蒸着源を利用して2成分元素をCVD法とPVD法により交互に，あるいは同時に堆積することができる．真空チャンバーの排気にはロータリポンプでバックアップしたターボモレキュラーポンプ（TMP）を使い，堆積前の背圧を 1.0×10^{-5} Paまで引くことができる．また，この装置では，基板ホルダーの後方に取付けた抵抗ヒーターにより，基板（耐熱ガラス，シリコンウェハー）を900°Cまで（真空は 10^{-4} Pa程）加熱することができる．基板温度は基板ホルダーに接触させた熱電対でモニターした．この装置のもう一つの特徴としてはエネルギー分散型のX線回折（Energy-dispersive X-ray diffraction, EDXRD）系機能が付いていることである．したがって，この機能を利用して成長中の膜の結晶構造をその場で解析することができる．エネルギー分散型のX線回折法では特性X線とゴニオメーターの代わりにエネルギーの異なる連続X線とマルチチャンネル分析器（MCA）を使用して，半導体検出器（solid state detector, SSD）により短時間で回折データを集めることができる．すなわち $2d \sin \theta = hc/E$ より格子面間隔 d ，したがって格子定数 a （物質に固有，物質同定可能）が求まる．使用したSSDの分解能は約185 eV（ $E=5.9$ keV 近傍）である．

本実験では，実験目的に合わせて三種類の材料を基板として使った，すなわち，石英ガラスとコーニング7059ガラスで，寸法はいずれも25×25 mm，それとNaClの

Table 1 Conditions for the preparation of Ni-C composite films

Base pressure	$< 5 \cdot 10^{-7}$ Torr.*
Deposition pressure	$6-8 \cdot 10^{-3}$ Torr.*
Substrate temperature	RT, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C
Accelerating voltage for sputtering	2 KV
Ion beam current for sputtering	20 mA
Microwave power	245 W
CH ₄ flow rate (CVD)	0.02–0.5 sccm
H ₂ flow rate (CVD)	25 sccm

* 1 Torr. = 1.333×10^2 Pa.

(001)へき開面（5×5 mm）である．CVD法ではカーボン膜を成長する反応ガスとしてメタン（CH₄）と水素（H₂）の混合ガスを用い，いずれもその流量を質量流速制御器（mass flow controller, MFC）で制御した．一方，PVD法すなわちIBS（ion beam sputtering）法では純Ni（99.99％）のターゲットを使い，スパッタリング用のアルゴンガスを精密バルブによって，チャンパー内に導入した．

成膜の操作としては，まず真空チャンパーの背圧が 6×10^{-5} Pa以下でアルゴンガスを 2.5×10^{-2} Paまで導入し，チャンパーの圧力が安定してから，MFCによって必要な流量のCH₄とH₂ガスを流す．次にイオンガンに加速電圧（2 kV）をかけ，イオンビームを出し，Niのスパッタリングを始める．その堆積速度を水晶振動子法でモニターする．それと同時にプラズマ源にマグネット電流を流し，マイクロ波の電源を入れ，プラズマを励起させる．成膜時間は2–4時間である．本実験で採用した成膜条件をTable 1に示す．

作製した膜の組成はEDS及びAESによって分析した．また，膜の組織と構造は透過型電子顕微鏡（TEM），EDXRDおよびXRD（ θ - 2θ ）法によって評価した．炭素の結合状態はラマン分光法（Raman spectroscopy）で分析した．

3. 結果及び考察

3.1 堆積したままの複合膜

CH₄流量0.1 sccm，基板加熱無しの条件で石英ガラス上に3時間Ni-C膜を成膜した．この試料を成膜装置内の基板ホルダーに取り付けたままの状態で測定したEDXRDの結果をFig. 2に示す．エネルギー10 keV近傍に現われるいくつかのピークは金属Niとターゲット材（Cu）による蛍光X線ピークである．15–20 keVの範囲のピークは形成膜からの回折ピークで，膜の結晶構造

Fig. 2 Energy-dispersive X-ray diffraction profile of Ni-C film deposited at ambient temperature.

の情報を提供する。この膜について3つの回折ピークが検出でき、解析の結果、膜の中に非平衡のhcp構造の炭化物 Ni_3C が生成したことがわかった。このNi-C炭化物の生成については、われわれはプラズマ中よりもむしろ基板表面上の反応によって生成したものと考えている。すなわち、膜の生成は単純に反応スパッタで生成したように見えるが、後述するように基板にとどいた炭素の原子、炭素イオンおよびラジカルはNi原子と反応するとともにアモルファスカーボンの形で成長する。この意味から本実験の成膜法はCVDとPVDの複合成膜法と言える。

Fig. 3にこの形成膜の電子回折パターンとTEM明視野像を示す。電子回折の結果はEDXRDの結果と一致していることが確認できる。すなわち、炭化物 Ni_3C はhcpの構造であり、電子回折パターンから計算した格子面間隔と格子定数はTable 2に示すとおりである。表中の d_{exp} は回折パターンのデータから求めた格子面間隔の値で、高次反射の11・1と20・1反射面から求めた格子定数を表の下に示す。 d_{cal} はその格子定数から逆に計算した格子面間隔の値である。TEM明視野像からNiの炭化物(Ni_3C)は微小結晶粒子の形で膜の中に均一に分布していることがわかる。これらの結晶粒子の平均粒径サイズは約10 nmである。またNiとCについて膜の深さ方向の分布をオージェ分光分析法(AES)でアルゴンスパッタしながら分析した結果、膜の深さ方向にNiとCの濃度がそれぞれ均一分布になっていることがわかった。以上の結果から、 Ni_3C 炭化物は膜中に均一に生成したことがわかった。この炭化物は熱力学的には非平衡な相であり、以前の研究でも幾つかの生成方法で得られたとの報告がある。例えば純Ni膜をCOガス雰囲気で炭化したもの^{1,2)}、Ni粉末とグラファイト粉末のMA (mechanical alloying)³⁾、および純Ni膜へのカーボンイオン注入⁴⁾によって生成したものなどである。これ

Fig. 3 Electron diffraction pattern and TEM bright-field image of Ni-C film deposited at ambient temperature.

Table 2 Electron diffraction data of Ni_3C

Reflections, $h \cdot k \cdot l$	d_{exp} (Å)	d_{cal} (Å)	d_{ref} (Å)
10・0	2.295	2.286	2.2808
00・2	2.162	2.162	2.1563
10・1	2.030	2.021	2.0189
10・2	1.566	1.571	1.5731
11・0	1.323	1.320	1.3228
10・3	1.226	1.219	1.2213
20・0	—	1.143	1.1420
11・2	1.127	1.127	1.1277
20・1	1.105	1.105	1.1076

$$a = 2.640 \text{ Å}, c = 4.323 \text{ Å}, c/a = 1.638$$

らの結果はhcpの炭化物 Ni_3C が生成できたことを示したが、組織、例えば分散状態、サイズなどについての詳しい報告はなかった。また、以上の生成方法はいずれも熱力学的に非平衡な生成方法である、このことはこの炭化物が本質的に非平衡な相であることと関係しているように思われる。本実験で使われたECRプラズマは磁場によって電子サイクロtron共鳴を起こすことより、プラズマ中の電子は大きなエネルギーを得ることができる。普通のグロー放電プラズマより電子温度、電離度とプラズマ中に多価イオンが多数発生する可能性がさらに高い、つまり反応性は高いと言える。そのため通常は進行しにくいあるいはしない反応を容易に起こすことができたと考えている。本実験の複合成膜法は非平衡な相の膜、例えば炭化物、窒化物などの薄膜を合成するには有効な合成法と思われる。

3.2 基板温度の影響

基板温度を変化させて炭化物 Ni_3C の生成する温度範囲をEDXRDを用いて調べた。Fig. 4に異なる基板温度で作製した膜のEDXRDプロファイルを示す。この結果から Ni_3C は400℃以下で生成するが、成膜温度が

Fig. 4 Energy-dispersive X-ray diffraction profiles showing the structures of Ni-C films deposited at different temperatures. The profile from Ni-C film deposited at ambient temperature is also included for reference.

400°C以上になると炭化物が不安定になり、500°Cではもはや炭化物ができずfccのNiがそのまま堆積しており、膜はNiとアモルファスカーボンからなっていることがわかる。この結果は既に報告した θ -2 θ 法の結果と一致する¹⁵⁾。TEMで観察した膜の組織をFig. 5に示す。200と300°Cで作製した膜はNi₃C結晶粒子とアモルファスカーボンからなるグラニューラ組織を示す。炭化物粒子の間は主としてアモルファスカーボンになっている。またNi₃C結晶粒子のサイズは基板温度の増加とともに大きくなる。400°C以上になると膜の組織は(Ni₃C(hcp)+アモルファスカーボン)から(Ni(fcc)+アモルファスカーボン)に変わる。それとともに膜はNiとアモルファスカーボンからなる迷路状の組織を示す。注目すべきことは、この場合は炭化物が形成する場合と違って、Niとアモルファスカーボンとが膜の厚さ方向に分離することである。Fig. 6に示すように基板温度500°Cで作製した膜のAES深さ分析から膜の表面側がNiに富み、基板側がCに富むことがわかる。これに対応して挿入したSEM断面写真にも2層になっている様子がみられる。膜の最表面でCの濃度が高いが、スパッタがはじまると急速になくなったことからこれは汚染

Fig. 5 TEM bright-field images showing the microstructures of Ni-C films deposited at a) 200°C, b) 300°C, c) 400°C and d) 500°C. The dark and grey areas are Ni₃C carbide grains (Ni₃C carbide and/or Ni grains for films deposited at 400 and 500°C), and the light areas are amorphous carbon.

Fig. 6 AES depth profile of the Ni-C film deposited at 500°C (sputtering rate: 1.1 nm/min). The inset shows a SEM cross-sectional image of the film.

物によるものである。この分離現象はNiとアモルファスカーボンが平衡状態では混合しないため、成膜及び冷却過程にNiが表面へ、Cが基板の方向へ移動したためと考えられる。この移動の駆動力は主として界面エネルギーの減少によるものだと考えている。また、濃度分析プロフィールではNiとアモルファスカーボンの間に非常に幅広い界面の存在を示唆する。このことについて2つの場合が考えられる。一つはNiとCの分離が不十分ため、膜の深さ方向に濃度勾配ができた場合、すなわち界面付近にNiとアモルファスカーボンとがある程度混合している場合である。もう一つはNi側にあるCがfccNiの格子中に固溶する場合である。500°CではNi中のCの固溶度は非常に小さいこと、また本実験のX線回折実験でもCがNi格子に侵入固溶したことによる

格子定数の変化が顕著に認められる結果は得られなかったこと、さらに成膜後冷却速度が比較的速いこと (1.5°C/s)などを考慮すると、測定された幅広い濃度分布はNiとアモルファスカーボンが界面付近で混合しているものと解釈した。Fig. 7に膜の成長速度と基板温度の関係を示す。真空チャンバーに設置している水晶振動子ではNiの成長速度しかモニターできないので、膜の全体の成長速度は作製した膜の厚さを触針式膜厚計で測って求めた。図からわかるように、常温から200°Cまでに膜の成長速度は成膜温度の増加とともに少し増加し、300°C以上になると急に増加する。しかしながら、TEMおよびSEM観察では成膜温度が高いときには膜の中に小孔と割溝が生成した。したがって、触針法で測定した膜厚が大きくなったのは膜の緻密性の低下およびNiとアモルファスカーボンの分離による体積変化のためと考える。

3.3 アモルファスカーボンの結合状態

常温で作製した膜をAESで測った組成では炭素量が約35 at.%である。この炭素量はNi₃Cの化合物組成より大きい。これは炭素がNiと結合している以外に、未反応のまま存在することを示唆する。X線及び電子回折の結果では結晶質の炭素の存在を示す回折ピークあるいはリングは観察されないで、未反応の炭素はアモルファス状態で存在すると解釈した。そこでラマン分光法を用いてこの部分の炭素の結合状態を調べた。Fig. 8に常温、200と300°Cで作製した膜のラマンスペクトルを示す。3つの膜とも1360と1590 cm⁻¹あたりに2つの広がった低いピークを示し、これらはガラスカーボン (glassy carbon) の特徴的なスペクトルである。つまり、このようなカーボンは主にsp²結合したdisorderグラファイトの形で存在することがわかる^{12,18)}。図中のGモードはグラファイトのC=C結合の振動モードによるもので、Dモードはdisorderグラファイトによる振動モードである。以上の結果から過剰なカーボンはガラスカーボンの形で膜の中に存在することがわかる。400°Cおよびそれ以上で作製した膜に対してはNiが表面に偏析したため測定できなかった。

3.4 Ni₃Cの熱安定性

Ni₃Cは非平衡の炭化物と報告されている。そこで、本実験で作製したNi₃C膜の熱安定性をEDXRDを用いて調べた。Fig. 9に常温で作成したNi₃C膜をそのまま真空チャンバー内に加熱しながら測定したEDXRDの結果を示す。350°Cまで加熱しても膜の構造は変わらず、400°Cで30分間加熱するとNi₃Cの00・2ピークの強度が減少し始め、逆に10・1ピークの強度が増大する。Ni₃Cの10・1ピークとNiの111ピークのエネルギー差は

Fig. 7 The relationship between the deposition rate for Ni-C films and the deposition temperature. Insets are SEM cross-sectional images of the films deposited at corresponding temperature regions.

Fig. 8 Raman spectra of Ni-C films deposited at different temperatures. (The abnormal sharp peak at around 1600 cm⁻¹ for the A.T. sample is a noise peak.)

検出器の分解能より小さいのでピーク分離はできない。すでに分解過程にあることからこの強度の増加はNi₃Cが分解して生成されたNiの111反射に付加されたものと考えて測定された。Ni₃Cの分解とともにNiの002とグラファイトの00・2反射が出はじめた。400°Cで60分間加熱するとNiとグラファイトによる反射はさらに強くなり、Ni₃Cからの反射はほとんど見えなくなった。以上の結果からNi₃Cが400°C以上でNiとグラファイトに完全に分解すると結論した。事実500°Cで30分間加熱するともはやNiとグラファイトの反射しか現われず、分解反応が完全に終わっていることを示した。Fig. 9(a)~(e)で示した測定は検出器と試料表面のなす角度はθ=20°であった。この測定角度ではグラファイトの00・2反射とX線源の蛍光ピークが重なって見にくい。そこでこの測定角度を18°に設定して測定したところ、グラファイトの00・2反射がはっきり分離して検出できた (Fig. 9f)。

Fig. 9 Energy-dispersive X-ray diffraction profiles taken during the decomposition process of Ni_3C carbide: a) as-deposited, b) $350^\circ\text{C} \times 30$ min, c) $400^\circ\text{C} \times 30$ min, d) $400^\circ\text{C} \times 60$ min, e) $500^\circ\text{C} \times 30$ min and f) $500^\circ\text{C} \times 30$ min, with 2θ varied from 20° to 18° .

この Ni_3C の分解によるグラファイト結晶の析出は普通の θ - 2θ 法でも確認された。

炭化物 Ni_3C が 400°C 以上の温度で分解し、その分解反応によって結晶態の Ni とグラファイトが生成したが、 400°C 以上の温度で成膜した場合はグラファイトの生成が観察されなかった。この事実は前述した Ni_3C の生成反応が基板の表面上に進行することを強く示唆する。つまり、もしこの炭化物の生成反応がプラズマ中で進行するとなると、 400°C 以上で成膜する場合に、プラズマ中でできた Ni_3C は基板の表面上で Ni とグラファイトに分解するはずである。事実、X 線回折と電子回折の結果ともこのような膜についてグラファイトのピーク（リング）は観察されなかった。

3.5 CH_4 流量の影響

CVD の反応ガス中の H_2 に対する CH_4 流量も膜の構造と組織に影響を与える。3.1 で述べたように CH_4 流量を小さくした場合（ <0.2 sccm）は常温でも膜の中に

Fig. 10 Electron diffraction patterns and TEM bright-field images of Ni-C films deposited at ambient temperature with CH_4 flow rates of a) 0.35 sccm and b) 0.5 sccm.

Ni_3C の結晶粒子が生成する。しかし、 CH_4 流量をそれ以上に増加させると膜の構造がアモルファスに変わる。

Fig. 10 は CH_4 流量を 0.35 と 0.5 sccm にして常温で作製した膜の TEM 明視野像と電子回折パターンを示す。このような膜について、EDXRD ではアモルファスの幅広のピークとバックグラウンドとが区別できないが、電子回折パターンでは、Ni の 111 回折リングと Ni_3C の 10・1 回折リング位置の近傍に幅広の回折リングの出現したことから膜はアモルファス状態（アモルファスカーボンの中に微小サイズの Ni_3C クラスタが分散分布したもの）にあることがわかる。また、TEM の観察からこのような膜の組織は緻密で均質であり、 CH_4 の流量が増えるほどアモルファスカーボン相が増え、組織はさらに均質化することがわかった。一般的にカーボンの融点（約 4300 K）が高いため、熱的な方法で金属とカーボンの二元系アモルファス合金はできにくいと言われている、特に Ni の場合は第三元素を入れない限りアモルファス相が形成できない¹⁹⁾。本複合合成法は液体急冷法とは生成条件が異なるが、Ni-C 二元系についてアモルファス合金ができたという事実は、われわれの知っている限り、今回が初めてである。これはイオンビームスパッタ法による Ni 堆積とプラズマ CVD 法によるカーボン堆積とを同時に行なったことによるものと考えている。**Fig. 11** に CH_4 の流量と膜の成長速度の関係を示す。ここでの成長速度は全膜の堆積速度である。成膜速度は CH_4 の流量の増加とともに増加する。特に 0.2 sccm 以上に増加の速度は急に増加する。ここで注意すべきことはいずれの流量でも Ni のスパッタリング条件、つまり Ni の堆積量が同じであることである。したがって、この成膜速度の増加は主にアモルファスカーボンの成長速度の増加によるものと考えている。

以上の結果からアモルファス Ni-C 合金膜の形成過程について以下のように説明できる。膜の構造と組織は Ni_3C の成長速度とアモルファスカーボンの成長速度に

Fig. 11 Electric resistivity and deposition rate of Ni-C films as functions of CH₄ flow rate.

よって決まる。CH₄ 流量が低いときにはアモルファスカーボンの成長速度は遅く、この状態では Ni₃C の結晶粒子がある程度のサイズ (<20 nm) にまで成長できる。一方、CH₄ の流量が大きくなるとアモルファスカーボンの成長速度は速く、Ni₃C のクラスターの周りにアモルファスカーボンが多量に成長して Ni₃C クラスターの成長を抑制することになる。その結果、膜の組織はアモルファスカーボン中に微小サイズの Ni₃C クラスターが分散分布したものとなる。この形成過程は膜の電気抵抗の特性変化をも説明できる。Fig. 11に示すように CH₄ 流量が0.2 sccm までは膜の電気抵抗は比較的低いが、流量を増やすとともに緩やかに増加する。このことは次のように定性的に解釈できる。流量が0.2 sccm 以下では膜の組織は Ni₃C の結晶粒子とアモルファスカーボンである。このとき膜の電気抵抗の増加は主に膜中のアモルファスカーボン量の増加と Ni₃C 粒子サイズの減少の影響と考えられる (Ni 堆積量は同一なので全体積は同じと考える)。CH₄ 流量が0.2 sccm を超えると膜の電気抵抗が急に高くなる。この現象は主に膜の構造の変化、つまり、この流量以上になると膜全体の構造がアモルファス Ni-C 合金膜に変わり、膜中の電子平均自由行程が急に下がるためである。また、未反応のアモルファスカーボンも存在するので流量を増やすほど Ni の膜の中の分布が希薄になり、膜中の伝導電子の密度が減少するためである。

4. まとめ

1) 本研究では CVD と PVD の同時堆積による炭素と Ni の複合膜の合成方法を確立した。この方法は非平衡炭化物 Ni₃C の形成、ナノ複合膜及びアモルファス合

金膜合成法として有力である。

2) Ni-C 複合膜について成膜条件の制御することにより、膜の構造と組織を幅広く制御することで電気抵抗を変化できることを示した。

3) エネルギー分散型 X 線回折法は成膜過程および膜を加熱中のその場分析に有効であり、成膜条件を制御することにも利用できる。

〔文 献〕

- 1) S. Nagakura: J. Phys. Soc. Japan, 12 (1957) 482.
- 2) S. Nagakura: J. Phys. Soc. Japan, 13 (1958) 1005.
- 3) T. Tanaka, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: Metall. Trans. 23A (1992) 2431.
- 4) J. Wang, X. F. Wu, B. X. Liu and Z. Z. Fang: Acta Metall. Mater. 40 (1992) 1417.
- 5) R. Lamber: Surface Science, 197 (1988) 402.
- 6) T. Itoh and R. Sinclair: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 349 (1994) 31.
- 7) T. J. Konno and Sinclair: Acta Metall. Mater. 42 (1994) 1231.
- 8) C. Sella, M. Kaabouchi, R. Krishnan and M. Naili: Vacuum, 41 (1990) 1247.
- 9) S. Tajima and S. I. Hirano: J. of Materials Science Letters, 11 (1992) 22.
- 10) R. Krawietz, B. Wehner, T. Sebal, H. Mai and R. Dietsch: Materials Science Forum, 166-169 (1994) 331.
- 11) C. Sella, K. Youn, R. Barchewitz, M. Arbaoui and R. Krishnan: Appl. Sur. Sci. 33 (1988) 1208.
- 12) J. Roberson: Sur. & Coatings Tech. 50 (1992) 185.
- 13) Richard L. C. Wu, Sur. & Coatings Tech. 51 (1992) 258.
- 14) H. Sjostrom, L. Hultman, J. E. Sundgren and L. R. Wallenberg: Thin Solid Films, 232 (1993) 169.
- 15) J. Shi and O. Nittono: J. of Materials Science Letters, 15 (1996) 928.
- 16) J. Suzuki, H. Kawarada, K. Mar, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki: Japan. J. Appl. Phys., 28 (1989) L281.
- 17) K. Hammer, S. Roth, B. Mainz, O. Stenzel, W. Scharff, W. Dworschak, R. Kleber, A. Kruger, K. Jung and H. Ehrhardt: Mater. Sci. Eng., A140 (1991) 784.
- 18) T. A. Friedmann, M. P. Siegal, D. R. Tallant, R. L. Simpson and F. Dominguez: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 349 (1994) 501.
- 19) A. Inoue, S. Furukawa and T. Matumoto: J. Mater. Sci. 22 (1987) 1670.