レーザー解説

気相合成法によるダイヤモンド薄膜の形成

後藤 令幸*・八木 俊憲*・永井 治彦*

(1988年6月22日 受理)

Gas Phase Synthesis of Diamond Films

Yoshiyuki GOTOH*, Toshinori YAGI* and Haruhiko NAGAI*

(Received June 22, 1988)

Many attempts to synthesize diamond films have been made recently because of the high potentiality for various applications. The films were produced by a variety of methods, including thermal chemical vapor deposition (CVD) using a hot tungsten filament, plasma CVD and photo-induced CVD. Among these techniques, photo-induced CVD seems promising for the deposition of microelectronic materials at low temperatures.

This paper reviews the properties of diamond, its evaluation methods and the progress in the synthesis of diamond by gas-phase deposition. Detailed descriptions are presented on the laser-induced CVD developed by us, in which diamond films are deposited on Si wafers by decomposing a gaseous mixture of CCl_4 and H_2 with an ArF excimer laser. The structures of the deposited films were characterized by Raman scattering and reflection electron diffraction analysis. The experimental results obtained from an optical emission spectroscopic study and the reaction mechanism are discussed.

Key Words: Diamond synthesis, Chemical vapor deposition, Excimer laser, Diamond film, Emission spectra.

1. はじめに

ダイヤモンドの人工合成は長い間人類の夢であったが、1955年に米国GE社の研究グループが金属触媒を用いて高温高压下で成功して以来、広く工業的に行われるようになった¹⁻²⁾。現在では、ダイヤモンドは宝飾用のみならず、使用量の大部分が研磨材等の有用な工業材料として用いられており、工業用のほとんどは高温高压法によって人工的に合成・供給されている。

一方、低圧域でのダイヤモンド合成が注目さ

れるようになったのは、Aisenberg³⁾らのイオンビーム蒸着法によるダイヤモンド様炭素膜の形成(1971年)、あるいはDerjaguin⁴⁾らの化学輸送法によるダイヤモンド合成(1976年)以来のことである。日本においては1980年代に入り、瀬高・松本らの研究⁵⁻⁹⁾に触発され、低圧気相合成法は活発に研究されるようになった。この方法によるダイヤモンドは、粒子状となる高温高压法とは異なり膜状に形成可能であり、対象材料表面に膜として被覆できる。このため、機能性材料等その応用はバルクでは考えられな

* 三菱電機(株)応用機器研究所 (〒661 尼崎市塚口本町8丁目1-1)

* Product Development Laboratory Mitsubishi Electric Corp. (1-1, Tsukaguchi-honmachi 8-chome, Amagasaki, Hyogo 661)

い範囲まで広がるものと期待されている。ダイヤモンド薄膜が注目を集めている理由はその優れた物性にあり¹⁰⁾、その特性を用いて切削工具の耐摩耗性保護膜、LSIの放熱板、スピーカ振動板等多岐にわたる応用が考えられている。

さて、低圧気相合成法では、熱フィラメント⁷⁾、プラズマ¹¹⁾、イオンビーム¹²⁾等の方法が研究されているが、紫外光¹³⁾・エキシマレーザ^{14~17)}など光を用いた方法も試みられている。これら光による薄膜形成法は、(1)低温・低損傷での合成、(2)高速堆積化、(3)局所的あるいは3次元構造対象物への適用の可能性があるため、今後研究開発が活発化するものと予想される。

本報告では、ダイヤモンドの物性と応用および評価法を解説し、各種気相合成法での最近の研究動向について、筆者らがエキシマレーザを利用して行った実験の結果と併せ紹介する。

2. ダイヤモンドの物性と評価

2.1 ダイヤモンドの物性

ダイヤモンドは物質中最大の硬度を持つだけでなく、室温で銅の5倍以上の高い熱伝導性を示す。また赤外領域の一部を除いて紫外、可視、赤外の広い波長範囲にわたって光透過性があり、化学的にも安定である。高剛性で密度が小さいため、音の伝搬速度が物質中で最高の値を示し、スピーカ振動板として最良の材料と考えられている。さらに、ホウ素等の不純物をドーピングすることにより半導体としての可能性も指摘¹⁸⁾されている。ダイヤモンドは絶縁性に優れ、誘電率も比較的小さい等、究極のデバイス材料ともいえる良好な物性を備えている。LSIでは放熱の問題があり、より熱伝導性の優れたダイヤモンドが電子材料としても注目されている。

2.2 ダイヤモンド薄膜の評価法

ダイヤモンド薄膜の評価には、硬度等の物性と構造の同定がある。種々の方法で合成された薄膜が、本当にダイヤモンドであるかの評価法には問題点が多い。これはダイヤモンドの気相合成法が、相平衡的にはダイヤモンドの準安定

領域で行われるため、種々の形態の炭素が形成されることになり、その同定をより複雑なものにしている。炭素にはよく知られているように、結合状態に応じ3種類の同素体が存在する。立体構造のダイヤモンド (sp^3)、平面的なグラファイト (sp^2)、そして直鎖状のカルベン (sp^1)、であり、それぞれに結晶性のものと非晶質なものが存在するが、 sp^3 構造の非晶質炭素は自然界には存在しないとされる。そこで様々の形態・構造をした炭素膜の評価には、このような違いを明確に区別できる方法が必要となる。ダイヤモンドの評価方法は、ラマン分光と反射形高速電子線回折 (RHEED) が主に用いられているが、赤外分光やプラズモン損失スペクトル、ESCA等も知られている。ラマン分光は、分子構造に関する多くの物理定数の評価が可能で¹⁹⁾、しかも簡便に大気中で測定できる利点もあり、その結晶方位や結晶が受けている応力の定量的な計測もできる²⁰⁾。このラマン分光は結晶性の相違に鋭敏であるため、ダイヤモンドと非晶質な炭素成分の検出に有効な手法となっている²¹⁾。Fig.1に高圧法人工ダイヤモンドのラマンスペクトルを示した。ダイヤモンドに特有な 1333cm^{-1} のピークは鋭く、その半値幅は約 3cm^{-1} 以下である。これに対し、グラファイトは 1600cm^{-1} 付近にピークを有しており、非晶質炭素のグラッシーカーボンには 1360cm^{-1} と 1600cm^{-1} 付近に2つのブロードなピークがある²²⁾。この2つのピークは、欠陥の多い活性炭や、グラファイトに

Fig.1 Raman spectrum of diamond.

Fig.2 Raman spectrum of i- carbon.

ホウ素等をイオン注入した試料でも観測され²³⁾、結晶構造に欠陥を有する炭素に特有のものである。

一方、イオンビーム法で作成した膜のラマンスペクトルをFig.2に示した²⁴⁾。この膜は硬度や熱伝導性の点からダイヤモンドと同等な物性を持っているが、そのスペクトルは 1550cm^{-1} 付近に帰属不明の大きなピークを有している。

電子線回折は、その結晶構造を直接決定できるため、ダイヤモンドの評価に有用な方法である。特に、反射形高速電子線回折は電子の試料内部への実効的な侵入深さが小さいため、薄膜表面の情報を得るのに適した方法である。この方法は炭素膜の同定によく用いられるが、リング状の回折パターンより微結晶構造をもっていると評価される試料でも、ラマン分光的には不完全なダイヤモンドである場合もある。

ダイヤモンドは光透過性が優れているが、唯一 $5\mu\text{m}$ 付近に吸収があるため、赤外スペクトルにより評価可能である²⁵⁾。また気相合成法によるダイヤモンドは、水素を含有することが多く、C-H結合による 3000cm^{-1} 付近の赤外吸収より炭素の結合状態を決定できる²⁶⁾。プラズモン損失スペクトルでは炭素の電子状態を測定可能で、その結合状態の割合も算定できる²⁷⁾。その他、ダイヤモンドの物性値として有用な情報には硬度、熱伝導度、密度等がある^{28~32)}。

3. 低圧気相合成法

ダイヤモンドの気相合成法における本質的な問題点は、ダイヤモンドと同時に非晶質炭素の析出が起り、ダイヤモンドの成長が阻害され

Fig.3 Schematic diagram of the deposition apparatus with tungsten filament.

ることである。そこで、非晶質炭素を選択的に除去し、ダイヤモンドの結晶成長を促進することが重要となる。これに対し原子状態に活性化された水素が、この抑制と促進に重要な役割を果たしているとされており³³⁾、この活性化水素存在下でのダイヤモンド形成が、現在主流となっている。研究例の多い熱フィラメント法、プラズマCVD法等も、活性な炭素と水素を生成してダイヤモンドを合成する点で共通している。

一方、黒鉛を原料とした炭素イオンビームを基板表面に衝突させて膜を作成する方法もある。以下では、これらの合成法の研究例とともに、筆者らのレーザーCVD法についても紹介する。

3.1 熱フィラメントCVD法

熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド合成装置の構成をFig.3に示す³⁴⁾。通常の熱CVD法では、反応管を外部から加熱するが、この方法では基板上部にタングステンフィラメントが設置されている。また原料ガスは、水素希釈したメタンが用いられる。その概略の合成条件は、基板温度が $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ 、メタン濃度が0.5

—2%, 圧力は数10Torrである。フィラメント温度は2000℃以上に保持されており、フィラメントとシリコン等の基板間の距離は数mm程度である。この合成法における膜堆積速度は数 $\mu\text{m/hr}$ 程度であったが、広瀬らは³⁵⁾、原料ガスとしてアルコール等含酸素有機化合物を用いることにより数十 $\mu\text{m/hr}$ の堆積速度を達成した。また犬塚らは³⁶⁾、フィラメントと基板間に100—150V程度の電圧の印加により生成できる熱電子を用い核発生量を増大させ、堆積速度の向上を図っている。この他、燃焼炎中でのダイヤモンド合成や³⁷⁾、水素ガスのない、 $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ 系でもダイヤモンドの合成可能なが報告されている³⁸⁾。

3.2 プラズマCVD法

放電によるエネルギーによって原料ガスを分解して膜形成を行うもので、放電の形態により種々の方法がある。現在、最も数多く研究されている方法は、マイクロ波(2.45GHz)を用いたマイクロ波プラズマCVD法であり³⁹⁾、装置概要をFig.4に示した。この方法では、加熱なしでも誘導により700—1000℃に基板を保持することが可能であり、この温度は投入電力と基板、ホルダ等の材料や装置構成に依存している。ダイヤモンドの合成条件は、熱フィラメント法の場合と類似している。この合成法によるダイヤモンドの堆積速度は、数 $\mu\text{m/hr}$ 程度であり、熱

フィラメント法と大差はない。しかし最近、より高密度なプラズマを発生させて、高速堆積化する試みがなされている。それらの堆積速度はDCプラズマ法で20 $\mu\text{m/hr}$ ⁴⁰⁾、高周波熱プラズマ法で60 $\mu\text{m/hr}$ ⁴¹⁾、DCプラズマジェット法により数百 $\mu\text{m/hr}$ ⁴²⁾という注目すべき結果が続々と報告され、高速合成の可能性が大きく広がっている。さらに大面積化を目指した有磁場法も研究されている⁴³⁾。これらの結果から、堆積速度は反応空間でのエネルギー密度に依存しており活性種を多量に生成させると、ダイヤモンドの核発生量が增大するものと推察される。

3.3 イオンビーム蒸着法

Aisenbergらは³⁾、原料に黒鉛を用いて炭素イオンビームを発生させ、基板表面への衝突を利用して薄膜を作成した。この方法の特徴は、Arガスのアーク放電中で発生した炭素イオンをビーム状に絞り、比較的高真空中で成膜するところにある。この膜は透明で非常に電気抵抗が大きく、高硬度といったダイヤモンドに近い特性を持っているためにi-カーボンと呼ばれるようになった。その後、Spencer⁴⁴⁾らが構造を検討した結果、膜中にダイヤモンド等数種の炭素系結晶を含んでいることを確認した。

一方、難波らはイオン蒸着法を用いて、膜形成を行った⁴⁵⁾。これは基本的にはイオンスパッタ法であり、基板がターゲット部分に置かれている点に特徴がある。したがって、加速電圧を変えることにより、膜を堆積させることもエッチングすることも自由に制御できる。使用するガスはメタンであるが、エチレン等でも膜形成が可能である。反応容器内の圧力は0.1Torr程度で、イオンの加速電圧は数百Vである。

また石川らは、運動エネルギーを正確に制御し、質量分離した炭素の負イオンビームを用いてカーボン膜の製作を行った²⁴⁾。その膜は、従来非晶質膜では劣るとされていた熱伝導度が、天然ダイヤモンドと同程度の大きな値を示した。

Fig.4 Schematic diagram of the deposition apparatus with microwave (2.45GHz) power supply.

3.4 光・レーザーCVD法

Fig. 5 Schematic diagram of the photo-CVD apparatus.

熱フィラメント法、プラズマ法は改良が加えられ、大幅な堆積速度の向上を達成しているが、いずれの方法もその基板温度は1000℃といった高温が必須である。しかし、ダイヤモンド膜の応用分野の拡大を図るためには、プロセスの低温化は重要な課題である。この点で、紫外光、エキシマレーザー等光によるダイヤモンド合成法には、そのプロセス低温化の可能性がある。

Fig. 5は英らが用いた装置で¹³⁾、低圧水銀ランプを用い、 C_2H_2 を材料ガスとして、185nmの光で分解しカーボン膜を形成した。この装置では、光入射窓の曇りが大きな問題となるために、Arガスを窓内面に吹き付けている。基板材料としては、シリコン、石英等を用いており、室温から300℃で膜形成が可能である。この方法で作成された膜は、透明で電気抵抗も大きいが、硬度的には軟らかいものであった。またエキシマレーザーを用いたダイヤモンド膜形成も試みられている。河合らは¹⁴⁾、 C_2H_2 ガスをArFエキシマレーザー（波長193nm）により分解し、加熱された基板上に膜を形成した。この装置でも、光入射窓内の反応生成物の付着防止のため、 H_2 ガスを吹き付けている。この方法により得られた膜は、SEM像と電子線回折の評価によって結晶性が確認された。光CVD法、レーザーCVD法ともに、 C_2H_2 ガスを光分解し、基板上に薄膜を形成するものであり、室温から300℃の低温域での膜形成が可能である。ただし、いずれの方法も、ラマン分光による $1333cm^{-1}$ のダイア

Fig. 6 Schematic diagram of the laser CVD apparatus.

モンドのピークは未だ確認されていない。この原因としては、低圧水銀ランプあるいはエキシマレーザーの波長では、 H_2 が光分解できず、活性化水素の生成が十分行われていないためと考えられる。

3.5 活性化水素付与レーザーCVD法

筆者らは、活性化水素付与レーザーCVD法によるダイヤモンド形成を試みた。Fig. 6に装置の概要を示した。このArFエキシマレーザーの出力は100—200mJ/Pulse、繰り返し50—75pps（平均出力5—12W）である。実験方法としては所定の温度、ガス流量、圧力に保持した状態で、レーザー光をシリンドリカルレンズ（焦点距離300mm）により基板上に水平に照射して薄膜を堆積させた。標準的な合成条件は反応圧力が6 Torr、 H_2 のガス流量が1000 SCCMであり、 CCl_4 濃度は0.1—1%である。曇り防止用に H_2 ガスの一部を入射窓に吹付けている。膜を堆積させる基板は、主にシリコンを用い、ヒータにより室温から600℃まで加熱制御した。また原料ガスには CCl_4 と水素との混合ガスを用いた。その理由は CCl_4 が他の炭化水素と比較して、ArFエキシマレーザーの波長における吸収係数が大きく、効率よく光分解できるためである。この方法は、前述のレーザーCVD法と基本的には同じであるが、活性化水素をプラズマ発生源やタングステンフィラメントにより生成し供給する点に特徴がある。これはレーザー照射のみではラマン分光でダイヤモンドと同定されなかったためである。この活性化水素は、反応を促進させるとともにグラファイトを効率

Fig.7 Scanning electron microscopy (SEM) photograph of the diamond particles of $1\sim 2\mu\text{m}$.

Fig.8 Raman spectrum of the diamond film by the laser CVD with atomic hydrogen.

よく除去でき、高品質なダイヤモンド膜を得ることが可能である。この方法により得られた膜のSEM像をFig.7に示し。これより $1\sim 2\mu\text{m}$ の粒子の成長が観測され、また一部はダイヤモンドの自形を有している。Fig.8に、ラマンスペクトルを示した。これより、主ピークは 1333cm^{-1} であり、 $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$ にいわゆるi-カーボンと呼ばれている成分に起因するブロードなピークが、極めて僅かではあるが確認できる。主ピークのダイヤモンドの半値幅は約 15cm^{-1} であった。これはFig.1と比較して約5倍ほど大きく、この薄膜の結晶性の不完全さを反映しているものと考えられる。Fig.9は、電子線回折像と面間隔を示したものである。その回折パタ

Diamond (ASTM)		Observed
hkl	d(Å)	d(Å)
111	2.06	2.07
220	1.261	1.27
311	1.075	1.06
222	—	1.03
400	0.892	0.89
331	0.818	0.81
422	0.728	0.73
511,333	0.686	0.69
440	0.631	0.63
531	0.603	0.60
620	0.565	0.56

Fig.9 Reflection high energy electron diffraction (RHEED) pattern of the diamond film formed on Si.

ーンは明確なリング状であり、多結晶質となっている。回折半径から得られる値は、それぞれ測定誤差の範囲内でASTMのダイヤモンドの面間隔と一致した。以上の点から、活性化水素付与レーザーCVD法で合成した薄膜はダイヤモンドであるといえる。またメチル基構造のない塩素系炭化物を用いてダイヤモンドが合成できたことは、今後その生成機構を解明していく上で興味ある示唆を与え、レーザーCVD法についても新しい展開が期待できるものと考ええる。

4. 反応プロセス

低圧下でのダイヤモンド形成については現在も各方面で研究が行われており、その反応の分析や⁴⁶⁾、反応シミュレーション⁴⁷⁾、結晶成長の量子化学的な検討が行われ⁴⁸⁾、ある程度明らかにされてきてはいるが、そのプロセスが解明されたと云うにはほど遠い状態である。このような非平衡状態からの物質形成は、反応の研究だけでなく実用上も興味ある問題であり、いくつかの

モデルが提案されている。イオンビーム法において、イオンの運動エネルギーが合成に関与しているという衝突説がある。これは、電界等によって加速された炭素等のイオンが基板に衝突すると、その瞬間局所的にダイヤモンドが熱力学的に安定相となる高温高压状態が達成され、ダイヤモンドの合成条件が満たされると考える。Weissmantel⁴⁹⁾らの計算によると、基板に衝突するイオンのエネルギーが100 eV程度あると、 7×10^{-11} 秒の短時間内に微小領域ではあるが3800K、 1.2×10^5 気圧という高温高压状態が実現される。この時、局所的にダイヤモンドの核が形成され、成長していくと考えられる。この衝突説は可能性の一つを示したもので、例えば、熱フィラメント法による系では、このように100 eVもの大きなエネルギーを持った分子種の存在は考えにくく、他法への適用は困難である。活性種説は、ダイヤモンドが励起状態のメチルラジカル($\cdot\text{CH}_3$)から形成されるとする説である。熱フィラメント法・プラズマ法等ではその条件によって各種の励起種が生成されるが、この分子種によって堆積する形態が異なる。すなわち、その活性種が、 sp^3 状態であればダイヤモンドが堆積すると考える。これは、Derjaguin⁵⁰⁾らおよび瀬高らによって提唱され、その後も多くの研究者に支持されている。さらに瀬高らは、そのプロセスにおいて原子状に活性化された水素が重要な役割を果たしていることを指摘し、活性化水素は sp^3 形成に関与しているが、さらに

生成した非晶質炭素と反応して、その除去作用を選択的に行うことも実験的に示した⁵¹⁾。

ところで、活性化分子種を生成する方法としては光も利用できる⁵²⁾。光は適当な波長を用いると炭化水素等を低温で分解でき、選択的に励起状態へ遷移させることが可能なため、活性種の生成法として優れている。Derjaguin⁵³⁾らもXeランプの光照射によりダイヤモンドが形成できることを報告している。筆者らの試みたレーザーCVD法では、メチル基構造のない四塩化炭素と水素の混合ガスを用いてダイヤモンドが確認できた。そこで、この反応系での生成物について検討するために、CVD合成実験と同一条件にて発光分光実験を行った。その発光スペクトルをFig. 10に示した。一般に発光スペクトルは極めて僅かな条件の違いで一変してしまうこともあり、図中の帰属については不明な点もあるが、反応生成物として CCl_2 、 CCl とともに、 C_2 、 C 、 CH が検知された。一方、 CCl_4 純粋系では、 CH は検出されなかった。この反応系での初期過程は、 CCl_4 からの CCl_3 と CCl_2 形成であるが、その反応確率は193 nmではほぼ1対1とされる⁵⁴⁾。

その後、水素と塩化物の反応、塩素の脱離や H や Cl との複雑な反応が進行するものと考えられる。生成された C_2 は非晶質炭素に、 CH はダイヤモンド形成に関与しているとされるが⁵⁵⁾、活性化水素付与の条件下ではFig. 11に示すように、 CH/C_2 の相対比が1.5倍以上と大きく増

Fig. 10 Emission spectrum from gaseous mixture of CCl_4 and H_2 irradiated at 193 nm.

Fig.11 Effect of the CCl_4 concentration on the intensity ratio of CH to C_2 .

大することより、その比はダイヤモンド形成と関連性があると考えてよい。しかし、非発光種である CH_3 、 CH_2 等の活性種の挙動が、より大きくダイヤモンドの形成に影響を及ぼしている可能性もある。したがって、これらの活性種について質量分析法等他の方法を併用することにより、総合的に形成プロセスを解析する必要がある。

5. まとめ

ダイヤモンド薄膜に関して、まずその物性と応用例および薄膜評価方法について解説し、現在も研究が続けられている各種の低圧気相合成法について最近報告された実験成果も含め紹介した。さらに、筆者らの行っている活性化水素付与レーザーCVD法についても述べ、 CCl_4 を原料ガスとして用いてシリコン基板上にダイヤモンド薄膜を形成できた。現在、種々の炭素源を用いた方法が発表されているが、ダイアモン

ド薄膜は高機能材料としては未だに産業レベルでの実用化に至っていない。これらの原因としては、いくつかの問題点が指摘できる。まず、ダイヤモンド膜形成の再現性が望めないことがある。これはCVD条件等に再現性の点で問題があり、膜形成が基板表面の処理に大きく依存している等プロセスに不明な点が多いことも、再現性に悪い影響を与えている。また、切削工具等への応用に際しては、硬度的には問題のないレベルにあるが、実用に耐えるほどの付着力が得られていないこと、その膜形成温度が750—1000℃程度とかなり高いことも材料選択の観点から問題点として指摘できる。さらに大面積成膜、3次元加工、膜平滑性、コスト等の技術課題も解決されなければならない。

以上、問題点は多いがダイヤモンドは魅力的な物質だけに、これらを解決するための研究が行われ、新材料への展望は開けるであろう。

参 考 文 献

- 1) F.P. Bundy, H.P. Bovenkerk, H.T. Hall, H.M. Strong and R.M. Wentorf: *Nature* **184** (1959) 1049.
- 2) R.H. Wentorf: *J. Phys. Chem.* **33** (1963) 631.
- 3) A. Aisenberg and R. Chabot: *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2953.
- 4) B.V. Derjaguin: *Sov. Phys. Dokl.* **21** (1976) 676.
- 5) 瀬高, 赤石, 神田, 松本, 加茂, 佐藤: 無機材研究報告第39号 (1984)
- 6) N. Setaka and S. Matsumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) L1831.
- 7) 瀬高, 松本, 加茂, 佐藤: *応用物理* **52** (1982) 412.
- 8) 佐藤, 松本, 加茂, 瀬高: *表面科学* **5** (1984) 54.
- 9) 瀬高: *化学工業* **49** (1985) 223.
- 10) J.E. Field (ed): *Properties of Diamond* (Academic press, London, 1979).
- 11) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and S. Setaka: *J. Cryst. Growth* **62** (1983) 642.
- 12) Y. Namba and T. Mori: *J. Vac. Sic. & Technol.* **A3** (1985) 319.
- 13) M. Danno and M. Hanabusa: *Materials Letters* **4** (1986) 261.
- 14) K. Kitahama, K. Hirata, H. Nakamatsu, H. Kawai, N. Fujimori, T. Imai, H. Yoshi-

- da and A. Doi: Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 643.
- 15) 後藤, 八木, 永井: 電気学会研究会資料 OQD-87-70 (1987) p.37.
- 16) 八木, 後藤, 永井: 第47回応用物理学会, 予稿集 (1986, 秋) p.148.
- 17) 後藤, 八木, 永井: 第8回レーザー学会, 予稿集 (1988) p.125.
- 18) 瀬高: 機能材料 (1986) No. 4, 28.
- 19) 中島, 三石: 用物理 **53** (1984) 558.
- 20) 井上, 西村, 赤坂: 日経マイクロデバイス (1987) No.30, p.173.
- 21) 佐藤: 無機材研究報告第39号 (1984) p.50.
- 22) 佐藤: New Diamond **2** (1987) 12.
- 23) B.S. Elman, M. Shayegan, M.S. Dresselhaus, H. Mazurek and G. Dresselhaus: Physical Review B **25** (1982) 4142.
- 24) 石川: 第48回応用物理学会シンポジウム『機能性ダイヤモンドフィルムへのアプローチ』 (1987) p.42.
- 25) 片山, 乗松, 井沢, 中井, 中山: レーザー学会研究会報告 RTM-85-32 (1985) p.39.
- 26) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl: Solid State Commum. **48** (1983) 105.
- 27) 小間: 表面科学 **7** (1986) 51.
- 28) 矢津: New Diamond **2** (1987) 18.
- 29) 清水, 三平, 沢辺, 犬塚: 第47回応用物理学会予稿集 (1985, 秋) p.288.
- 30) 船本, 西川, 小野, 馬場: 第33回応用物理学会予稿集 (1986, 春) p.288.
- 31) 加茂, 伊東, 佐藤, 瀬高: 第46回応用物理学会予稿集 (1985, 秋) p.236.
- 32) 小駒, 岡崎: 金属表面アカデミック研究討論会講演概要集 (1986) p.19.
- 33) 瀬高: 化学工学 **49** (1965) 223.
- 34) 犬塚, 沢辺: 応用物理 **55** (1986) 642.
- 35) Y. Hirose and Y. Terasawa: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L519.
- 36) A. Sawabe and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 146.
- 37) 広瀬, 近藤: 第35回応用物理学会予稿集 (1988, 春) p.434.
- 38) 広瀬, 高橋, 岩崎, 小巻, 藤巻: 第35回応用物理学会予稿集 (1988, 春) p.435.
- 39) 加茂, 佐藤, 瀬高: 日本化学会誌 (1984) 1642.
- 40) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 728.
- 41) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 737.
- 42) K. Kurihana, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino: Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 437.
- 43) Kawarada, K. S. Mar and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1032.
- 44) E.G. Spencer, P.H. Schmidt and D.C. Joy: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 118.
- 45) 毛利, 熊田, 難波: 表面科学 **3** (1982) 75.
- 46) 松本, 片桐, 神崎: 第2回プラズマプロセスング研究会資料 (1985) p.168.
- 47) K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano: J. Phys. D **17** (1984) 1727.
- 48) M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L527.
- 49) C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietich, H.J. Erler, H.J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowich and G. Reisse: Thin Solid Films **72** (1980) 19.
- 50) B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Derjaguin: J. Crystal Growth **25** (1981) 219.
- 51) 瀬高: 金属表面アカデミック研究討論会講演概要集 (1986) p.1.
- 52) 英: 真空 **27** (1984) 37.
- 53) B.V. Derjaguin and D.V. Fedossev: Science American (1975) p.11.
- 54) D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, J. Troe, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr and R.T. Watson: J. Phys. Chem. Ref. Data **11** (1982) 478.
- 55) Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi: J. Mater. Sci. **22** (1987) 1557.