CVD 法による各種金属上へのモリブデンコーティング — ニッケル, 軟鉄, 銅, SUS へのコーティング —

伊藤 滋*, 上島 聡史*, 米田 登*

Molybdenum Coatings on Nickel, Iron, Copper, and Stainless Steel Obtained by CVD Method

Shigeru ITO*, Akifumi KAMIJIMA* and Noboru YONEDA*

Molybdenum coatings having a thickness of 5–30 μm were chemically deposited on $10 \times 13 \times 0.5$ mm substrates of nickel, iron, copper and 18–8 stainless steel for 60 minutes, using the following CVD reaction ;

The molybdenum coatings on nickel substrates were obtained at 550–750 $^{\circ}\text{C}$ and resisted peeling even under a thermal shock of 600–700 $^{\circ}\text{C}$. A diffusion layer 3–10 μm thick was observed at the interface between the molybdenum and the nickel substrate. Examination using a micro X-ray diffraction meter showed that the compound MoNi_4 formed in the diffusion layer.

Molybdenum coatings were also deposited on iron substrates at 750–800 $^{\circ}\text{C}$, on copper at 550–650 $^{\circ}\text{C}$, and on 18–8 stainless steel at 550–750 $^{\circ}\text{C}$. The molybdenum coatings on iron and copper were thicker than those on nickel. A diffusion layer was observed between molybdenum and each of the substrates.

The use of nickel-plated iron substrates made it possible to obtain molybdenum coatings on iron substrates at temperatures as low as 550 $^{\circ}\text{C}$.

Key Words : Molybdenum, CVD, Molybdenum Chloride, Metal Substrate

1. 緒 言

前報では、各種金属基板上に CVD 法によりタングステンコーティングを行った¹⁾。このタングステンと同じ高融点金属の 1 つにモリブデンがある。モリブデンは、その融点が 2620 $^{\circ}\text{C}$ と高く、高融点金属としては展性と延性があるという特徴をもっている。さらに、熱膨張係数が小さく(線膨張係数 $5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (25~500 $^{\circ}\text{C}$)), 熱および電気の良導体で(熱伝導度 $0.328 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)), 比抵抗 $5.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (0 $^{\circ}\text{C}$)), 耐食性にも優れている。このようなことからモリブデンは電子材料²⁾、管球材料など各方面で用いられてきた。その他モリブデンは、その耐熱性から核融合炉の内壁材としても検討されている³⁾。さらに、Na-S 電池の容器材料として耐食性の面からモリブデンが注目されている^{4),5)}。このようなことから、軟鉄、ニッケル、銅など一般的な金属へのモリブデンコーティングは意義深いことと考えられる。モリブデン皮膜は、現在までに CVD 法により黒鉛^{4),6)}、モリブデン⁷⁾、バナジウム⁸⁾、 SiO_2 ⁹⁾ 基板上に

得られている。しかし、上記以外の物質を基板とした場合の報告はほとんどない。なお、モリブデンコーティングの CVD 試薬としては五塩化モリブデン (MoCl_5)^{8),10)}、六ふっ化モリブデン (MoF_6)^{4),7)}、モリブデンカルボニル ($\text{Mo}(\text{CO})_6$)^{6),9)} が用いられてきた。

前報¹⁾ のタングステンコーティングでは、基板としてニッケルが最も優れていた。そこで本報では、まずニッケル基板上にモリブデンコーティングを行い CVD 条件などについて調べた。次いで本法のニッケル以外の金属基板への適用について検討するため、軟鉄、銅、ステンレス基板上へのモリブデンコーティングを試みた。また、得られた皮膜について、基板の違いによる表面形態、皮膜と基板との界面状態についても検討した。

2. 方 法

2.1 基 板

基板として市販の軟鉄 (SS 41 (0.30% C 以下) 相当、以下鉄と呼ぶ)、ニッケル (添川理化学精製、純度 99.45%)、銅 (添川理化学精製、純度 99.99%)、市販の 18–8 ステンレス鋼 (以下 SUS と呼ぶ) を使用した。また基板の大きさは各基板とも $10 \times 13 \times 0.5$ mm とした。これをエメリーペーパーで研磨し、アルミナ粉を用いてバフ研磨して鏡面に仕上げた。その後、基板をアセトン中

* 東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Sci. & Tech., Science Univ. of Tokyo (2641,
Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

にて超音波洗浄して脱脂した。

2.2 装置および析出方法

前報¹¹⁾とまったく同じ装置を使用した。基板を小型ヒーター部に取り付け、これを管状電気炉の中心に設置した。ついで、アルゴンガス（鈴木商館精製，純度99.9995%以上）で炉内を置換したのち，電気炉を500℃に昇温し，さらに基板表面を小型ヒーターにより500～750℃に加熱した。その炉に隣接した低温用の炉内で10gの五塩化モリブデン（添川理化学精製，純度99%）を150～250℃に加熱し，発生した五塩化モリブデン蒸気をアルゴンガス（30 mL/min）により基板上へ導入した。次いで，別に導入した水素ガス（鈴木商館精製，純度99.99%以上）と次式

の反応を起こさせてモリブデンを60分間基板上に析出させた。なお，五塩化モリブデン蒸気の発生速度は発生部の温度により1～7 g/h に調節した。

2.3 析出層の評価

得られたモリブデン析出層の同定をX線回折装置を使用し，直接析出面にCrK α 線を当てることにより行った。また，析出層の表面および断面の形態をSEMにより観察したのち，析出層の厚さを断面のSEM写真より測定した。そして，EPMAにより，析出層と基板界面における各元素の拡散状態を測定した。さらに，その界面における生成物相を微小部X線回折装置により同定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ニッケル基板上へのモリブデンコーティング

3.1.1 ニッケル基板上へのモリブデンの析出

(a)最適水素流量：まず，五塩化モリブデン気化速度を7 g/h，アルゴンキャリアガス流量を30 mL/minと固定し，基板温度650℃と700℃で水素ガス流量を50～200 mL/minに変化させてモリブデンの析出を試みた。なおこの場合(1)式より計算した水素ガスの理論流量は約24 mL/minである。図1に，この場合のモリブデン皮膜の平均厚さと水素ガス流量との関係を示す。モリブデン皮膜は，水素ガス流量100 mL/minのときに最も厚く60分で15 μm 程度析出した。前報¹¹⁾のタングステンコーティングの場合と同様に水素ガス流量が100 mL/minより少ないときにはモリブデンは基板よりも水素ガス流の風上に，100 mL/minより多いときには風下に析出する傾向が観察された。さらに，タングステンとモリブデンの析出の場合共に水素ガス流量が100 mL/minのときに最大膜厚を示したことは装置上の因子によるものと考えられる。以上のことから水素ガス流量を100 mL/minとして以下の実験を行った。

(b)Mo皮膜の表面形態および厚さと五塩化モリブデン気化速度との関係：モリブデン皮膜は，基板温度550

Fig. 1 Relation between thickness of Mo layer and flow rate of H₂.

(Evaporation rate of MoCl₅ : 7 g/h

Flow rate of Ar : 30 mL/min

Deposition time : 60 min)

Substrate temperature ; ○ : 650℃, ● : 700℃

～750℃で得られた。さらに，ニッケル基板上に60分間析出させたモリブデン層には基板の周辺部のごく一部を除いてはく離およびクラックは観察されなかった。得られたモリブデン皮膜の表面の色は，基板温度550℃と600℃のとき，すべての五塩化モリブデン気化速度において暗い灰色であった。さらに，基板温度650～750℃では五塩化モリブデン気化速度が1 g/hと3 g/hのときには灰色であり，5 g/hと7 g/hのときに明るい灰色となった。図2に，得られたモリブデン皮膜の表面のSEM写真を基板温度650℃，五塩化モリブデン気化速度3 g/hおよび7 g/h，基板温度750℃，五塩化モリブデン気化速度7 g/hそれぞれの場合について示す。得られた膜の表面は，各基板温度の場合とも五塩化モリブデン気化速度が1 g/hと3 g/hの比較的遅いときには，直径0.5～1 μm 程度の細かい結晶から成っていた。そして，5 g/hと7 g/hの速いときには直径3～10 μm 程度の稜の部分が丸みを帯びた角状の粒子から成っていた。また，粒子の大きさは，五塩化モリブデン気化速度と基板温度が増すにつれて大きくなる傾向にあった。しかし，これらの表面粒子は，前報のタングステン皮膜の場合のようなはっきりとした結晶面は示さなかった。次に，モリブデン皮膜の厚さは五塩化モリブデン気化速度が大きいほど厚く，気化速度7 g/h，基板温度700℃のとき，約15 μm であった。以上の表面形態および膜厚の観点から，五塩化モリブデン気化速度は7 g/hが適当であると考えられた。

(c)Mo皮膜の生成過程：図3に，モリブデン層の表面のSEM写真を基板温度650℃，処理時間1分と10分の場合について示す。これらの写真からモリブデン皮膜

(A) 650°C, 3 g/h

(B) 650°C, 7 g/h

(C) 750°C, 7 g/h

Fig. 2 Surfaces of Mo coating on nickel substrate (SEM).

の成長過程は次のように推測された。まず、厚さ1~2 μm 程度の薄いモリブデン皮膜が基板上に平面的に広がり、それから部分的に突起上に成長する。さらにそれらの突起の1つ1つが太りながら角状になってゆき、隣同士が接触して膜状になり、最後に図2(B)に示したような表面形態を持つ皮膜に成長するものと考えられた。また、膜の成長はタングステンのときと同様に時間とともに遅くなる傾向が見られ、処理時間50分付近ではば12 μm と一定になった。

以上のことから以下、断りのない場合には表1に示した析出条件で実験を行った。

なお、表面をX線回折法により同定した結果、上記の

Table 1 CVD conditions for Mo deposition.

Evaporation rate of MoCl_5 : 7 g/h
Flow rate of H_2 : 100 mL/min
Flow rate of Ar : 30 mL/min
Deposition time : 60 min

(A) 1 min

(B) 10 min

Fig. 3 Surfaces of Mo coating on nickel substrate at the initial stages of deposition.

(Substrate temperature : 650 °C
Evaporation rate of MoCl_5 : 7 g/h
Flow rate of Ar : 30 mL/min)

条件で生成した析出層はすべてモリブデンから成っていた。

3.1.2 モリブデン層とニッケル基板との密着性およびそれらの界面状態

次に、これらニッケル基板上に得られたモリブデン層の密着性評価のために熱衝撃によるはく離特性¹⁾を調べた。モリブデンとニッケルとでは熱膨張係数は大きく異なる¹²⁾。しかし、基板温度550°Cと600°Cで得られたモリブデン層は約600~700°Cの温度差の熱衝撃まではく離しなかった。さらに、基板温度650~750°Cで得られたモリブデン層は約700~800°Cの温度差の熱衝撃まで耐え、この熱衝撃の温度差は基板温度550°Cと600°Cで作成したものに比べて100°Cほど大きかった。これらのことから得られたモリブデン層は十分な耐熱衝撃性をもっていたと考えることができる。

図4に、ニッケル基板上に基板温度650°Cで得られたモリブデン層の断面とそのEPMAによる元素分析結果を示す。モリブデン層はニッケル基板上に均一に得られており、かつニッケル基板-モリブデン層間には気孔は観察されずよい界面状態を示していた。また、EPMAによる元素分析結果からはニッケル基板-モリブデン層間に拡散層があることもわかる。さらに、このニッケル基板とモリブデン層の界面における生成物相を同定するため、微小部X線回折装置により直径約50 μm のX線

Fig. 4 SEM photograph and EPMA line profiles of the cross section of Mo coated nickel substrate.
(Substrate temperature : 650 °C)

をニッケル基板とモリブデン層の界面に当てて、回折パターンを測定した。図 5 (A) にその回折パターンを示す。なお、図 5 (A) の Fe と (B) (C) の Cu のピークは試料を樹脂に埋め込む際に各試料間に挿入したスペーサーによるものである。界面には MoNi_4 が生成していた。図 6 に、EPMA により測定したニッケル-モリブデン界面における拡散層の厚さおよびニッケル基板上に得られたモリブデン層の厚さをそれぞれ基板温度に対して示す。拡散層の厚さは基板温度が高いほど厚かった。特に、耐熱衝撃性で温度差にして 100 °C ほどの向上の見られた基板温度 600 °C から 650 °C にかけては拡散層が急激に増加していた。すなわち、この拡散層の増加によりモリブデン皮膜の耐熱衝撃性が向上したものと考えられる。

3.2 鉄, 銅, SUS 基板上へのモリブデンコーティング

3.2.1 鉄, 銅, SUS 基板上のモリブデン層の表面形態

鉄を基板とした場合、基板温度が 700 °C より低いと析出したモリブデン層は放冷後にはく離した。これより温度の高い、基板温度 700 °C と 750 °C においてはモリブデン層のはく離は見られなくなり、モリブデンコーティングが可能となった。このときのモリブデン層の孔欠陥の検出をフェロキシル試験法 (JIS 準拠)¹³⁾ により試みたが、孔欠陥は検出されなかった。銅を基板としたときには鉄とは逆に基板温度 550 ~ 650 °C のときはく離が見られず、それより高い基板温度ではく離した。SUS を基板とし

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the interface between Mo layer and substrate by micro X-ray diffraction meter.
(40 kV, 150 mA, collimator : 50 $\mu\text{m}\phi$, preset time : 2000 s)
(A) Ni-Mo (substrate temperature : 650 °C)
(B) Fe-Mo (substrate temperature : 700 °C)
(C) Fe-Ni (ca. 2 μm)-Mo (substrate temperature : 700 °C)
○ : Fe, ● : Mo, △ : Ni, □ : Cu,
▲ : MoNi_4 , ● : Fe_3Mo , ● : γ -(Fe, Ni)

Fig. 6 Thicknesses of Mo layer and diffusion layer on nickel substrate.
○ : Mo layer, ● : diffusion layer

Fig. 7 SEM photographs and EPMA line profiles of the cross section of Mo coated iron, copper, and stainless steel substrates.
(Substrate temperature ; Fe : 700 $^{\circ}\text{C}$, Cu : 650 $^{\circ}\text{C}$, SUS : 650 $^{\circ}\text{C}$)

た場合には、すべての基板温度 (550~750 $^{\circ}\text{C}$) においては離はまったく観察されなかった。

鉄基板の場合の表面は、基板温度600 $^{\circ}\text{C}$ では直径0.5 μm 程度の角状の1次粒子からなる直径5 μm 程度のドーム状2次粒子からなっていたが、この2次粒子は基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ 以上で稜の部分が丸みを帯びた角状の結晶粒子に成長し、加えて基板温度が上がるにつれて結晶粒子が大きくなる傾向にあった。次に銅基板の場合には、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ 以下では直径3 μm 程度の球状粒子から成っていたが、基板温度が上がるにつれて粒子が大きくなり角状を帯びていった。SUS基板の場合には、基板温度550 $^{\circ}\text{C}$ で2 μm 程度の丸みを帯びた粒子が見られ、基板温度の増加にしたがって粒子が大きくなり、基板温度750 $^{\circ}\text{C}$ では直径3~5 μm であった。

3.2.2 モリブデン層と各種金属基板との界面状態

図7に、鉄基板上に基板温度700 $^{\circ}\text{C}$ で得られたモリブデン層および銅とSUS基板上に基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ で得られたモリブデン層の断面とそのEPMAによる元素分析結果を示す。基板に鉄を使用した場合には鉄基板-モリブデン層界面に厚さ30 μm 程度の拡散層が観察された。この界面の生成物相を微小部X線回折装置により調べ、

その回折パターンを図5(B)に示す。これより鉄基板-モリブデン層界面の厚い拡散層に Fe_3Mo が生成していることがわかった。銅基板の場合には基板温度550 $^{\circ}\text{C}$ と600 $^{\circ}\text{C}$ では膜質は均質であったが、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ のときには層中に気孔が観察された。しかし、タングステンのときに観察された¹⁾大幅なモリブデン層中への銅の拡散は観察されなかった。SUS基板の場合にはすべての基板温度においてSUS基板-モリブデン層界面に気孔が観察された。

図8に、EPMAにより測定した各基板-モリブデン層界面における拡散層の厚さとモリブデン層の厚さをそれぞれ基板温度に対して示す^{*1}。鉄基板の場合、拡散層の厚さは基板温度700 $^{\circ}\text{C}$ のときに約34 μm と他の基板のときに比べて非常に厚かった。一方、モリブデン層の厚さは、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ で約50 μm と最大値を示し、700 $^{\circ}\text{C}$ 以上では減少する傾向が見られた。しかし、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ 以下ではモリブデン層のはく離が観察されたことから、鉄を基板とする場合、基板温度700 $^{\circ}\text{C}$ が適当であ

*1 鉄基板の基板温度550~650 $^{\circ}\text{C}$ の場合および銅基板の基板温度700 $^{\circ}\text{C}$ と750 $^{\circ}\text{C}$ の場合には、モリブデン層が放冷後にはく離したため、拡散層の厚さは測定できなかった。

Fig. 8 Thicknesses of Mo layer and diffusion layer on iron, copper and stainless steel substrates.
○: Mo layer, ●: diffusion layer

と考えられる。銅基板の場合、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ で厚さ30 μm 程度の皮膜ははく離することなく得られた。したがって、銅にモリブデンをコーティングするには基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ が適当であると考えられる。また、SUS基板の場合、拡散層の厚さは約6 μm から約15 μm まで基板温度が増すにつれて厚くなっている。また、モリブデン層の厚さは基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ のときに約17 μm と最大値を示した。このことから、SUS基板の場合には基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ 程度が適当であると考えられる。

以上、同一条件でコーティングしたにもかかわらず、基板の種類によって析出層の厚さおよび形態は異なっていた。一度基板上にモリブデン層ができてしまえば、その後はモリブデン上にモリブデンが析出することになるので、析出層の厚さ、形態は原理的には基板の種類には関係しないはずである。そこで、現実には何らかの形で基板物質が析出反応に関与しているものと考えられる。この関与のし方としては、①基板の種類、配向性によって析出するモリブデン層の配向性が異なり、その配向性の違いによって析出層の成長速度が異なる、②基板を構成している原子がモリブデン層の粒界を通して層の表面に移動し、CVD反応に影響を与える、等が考えられたが、両者とも確証は得られなかった。

他方、拡散層の厚さも基板の種類によって異なっていた。これについては、モリブデンと基板との相互反応性が基板の種類により異なるためと考えられる。

3.3 ニッケルめっきを施した鉄基板上へのモリブデンコーティング

3.3.1 ニッケルめっきを施した鉄基板上へのモリブデンの析出

3.1で述べたように、ニッケル基板の場合には基板温度が低温のときにもモリブデン層のはく離はまったく見られず、かつニッケル-モリブデン界面の状態もよかった。それに対して、鉄を基板とした場合、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ 以下のとき析出したモリブデンははく離した。そこで次にニッケルめっきを施した鉄基板上にモリブデンコーティングを試みた。ニッケルめっき浴としては前報¹⁾と同じ組成のワット浴を用いて約0.6~約55 μm の厚さのニッケルめっきを行った。

この鉄基板について基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ でモリブデンコーティングを行ったところ、モリブデン層のはく離およびクラックはニッケルめっきの厚さが約1 μm 以上のとき試料の全面にわたりまったく見られなくなった。しかし、ニッケルめっきの厚さが約0.8 μm 以下のときにはモリブデン層ははく離しなかったものの表面にクラックが観察された。また、ニッケルめっきの厚さを約55 μm とし、基板温度を550~750 $^{\circ}\text{C}$ の各温度とした場合にもモリブデン層のはく離およびクラックは見られなかった。これらのことから鉄にニッケルをアンダーコートすることにより550 $^{\circ}\text{C}$ の低温でもモリブデンコーティングが可能であることがわかった。これらの表面形態は、表面の粒子径が多少小さいものの先のニッケル基板上に得られたモリブデンと同様の傾向を示した。

また、これらのモリブデン層の孔欠陥は検出されなかった。

3.3.2 ニッケルめっきを施した鉄基板とモリブデン層との界面状態

図9に、ニッケルめっきの厚さ約2 μm 、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ で得られたモリブデン層の断面とEPMAによる元素分析結果を示す。鉄基板-モリブデン層界面には気孔がまったく観察されず、ニッケル基板を使用した場合と同様の良好な界面状態が得られた。また、この他の条件においても界面に気孔は観察されなかった。さらにEPMAの結果より鉄基板表面にめっきしたニッケル層は主に鉄基板側に拡散しており、ここでニッケル、モリブデン、鉄により反応層を形成しているようであった。そこで、この界面の生成物相を微小部X線回折装置により調べ、その回折パターンを図5(C)に示す。図5(C)より鉄基板-モリブデン層界面には γ -(Fe, Ni)と Fe_3Mo が生成していることがわかった。すなわちこのことが鉄基板に比べてより低温ではく離することなくモリブデンコーティングができた理由であると考えられる。

4. 結 言

本研究では、CVD法によるニッケル上へのモリブデ

Fig. 9 SEM photograph and EPMA line profiles of the cross section of Mo coated iron substrate (under-coated with Ni).
(Thickness of Ni : ca. 2 μm
Substrate temperature : 650 $^{\circ}\text{C}$)

ンコーティングを行い、次いでこれを他の金属、軟鉄、銅、SUS上へのモリブデンコーティングへと発展させた。結果を以下にまとめる。

(1) ニッケル基板上へのモリブデンコーティング

アルゴンキャリアガス流量：30 mL/min、水素ガス流量：100 mL/min、五塩化モリブデン気化速度：7 g/h、基板温度：650 $\sim$ 750 $^{\circ}\text{C}$ のときに明るい灰色の厚さ12 $\sim$ 15 μm 程度のモリブデン皮膜がニッケル基板上に得られた。ニッケル基板-モリブデン層界面には気孔は観察されずよい界面状態であった。これらのモリブデン層は、約700 $\sim$ 800 $^{\circ}\text{C}$ の温度差の熱衝撃を与えてもはく離しなかった。

(2) 鉄、銅、SUS基板上へのモリブデンコーティング

(1)に示した条件で各基板上にモリブデンコーティングを試みたところ、鉄を基板としたときには、基板温度700 $^{\circ}\text{C}$ と750 $^{\circ}\text{C}$ でモリブデンコーティングが可能であった。また、ニッケル基板を使用したときに比べて膜厚、拡散層の厚さ共に厚かった。銅を基板としたときには基板温度550 $\sim$ 650 $^{\circ}\text{C}$ でコーティングが可能であり、ニッケル基板に比べて膜厚が厚かった。SUS基板を使用したときには、ニッケル基板使用時とまったく同条件でモリブデンコーティングが可能であった。

(3) ニッケルめっきを施した鉄基板上へのモリブデンの析出

ニッケルめっき層をアンダーコートすると鉄基板上に低温(550 $\sim$ 650 $^{\circ}\text{C}$)でモリブデンコーティングが可能となった。

(昭和63年3月、金属表面技術協会第77回講演大会にて一部発表)

(1988-3-28 受理)

文 献

- 1) 上島聡史, 伊藤 滋, 百谷 浩, 米田 登; 金属表面技術, **39**, 315 (1988)
- 2) 中西清隆; 日経ニューマテリアル, **11-24**, 52 (1986)
- 3) 直江正彦; 金属表面技術, **30**, 216 (1979)
- 4) 渡辺信淳, 鄭 容宝; 電気化学, **49**, 784 (1981)
- 5) N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, M. Okada, R. Watanabe; *J. Nuc. Mater.*, **73**, 105 (1978)
- 6) M. Miyake, Y. Hirooka, T. Imoto, T. Sano; *Thin Solid Films*, **79**, 75 (1981)
- 7) A.M. Shroff, G. Delval; *High Temperatures - High Pressures*, **3**, 695 (1981)
- 8) M. Fukutomi, M. Okada, R. Watanabe; *J. Less-Common Metals*, **48**, 65 (1976)
- 9) L.H. Kaplan, F.M. d'Heurle; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 693 (1970)
- 10) B. Pinteau; *Proc. Int. Vac. Congr.*, **4**th, p.437 (1969)
- 11) 伊藤 滋, 上島聡史, 米田 登; 金属表面技術, **39**, 34 (1988)
- 12) Y.S. Touloukian, H. Cho-Yen; IFI/Plenum, New York (1977)
- 13) JISH 8617-1977, 34