CVD法による軟鋼板および石英板上への VB₂皮膜の合成*

三 上 博 史¹ 周 伝 久² 高 橋 千 一 郎¹
佐 藤 忠 夫³ 嶋 影 和 宜⁴

Synthesis of VB₂ Film on Mild Steel and Transparent Quartz Substrates by CVD Method

by Hiroshi MIKAMI¹, Chuan-jiu ZHOU¹, Senichiroh TAKAHASHI¹,
Tadao SATO¹ and Kazuyoshi SHIMAKAGE¹

1. Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology,
Mizumoto-cho, Muroran 050

Vanadium diboride (VB₂) film has been synthesized on mild steel and transparent quartz substrates by CVD method, which was carried out at the temperature range of 1073 to 1223K with the hydrogen reduction of VOCl₃-BCl₃ mixture under the chemical equivalent ratio regions of 10 to 40 for H₂-VOCl₃ gases and of 40 to 120 for H₂-BCl₃ gases. VB₂ film involving both Fe₂B and FeB was synthesized on a mild steel substrate because a mild steel plate was borided with BCl₃ gas. On the other hand, pure VB₂ layer film was prepared on a transparent quartz substrate at the temperature above 1173K. Furthermore, VB₂ film having high orientation and crystallization could not be prepared on a mild steel substrate. However, smooth surface VB₂ film having high crystallization and micro-vickers hardness of about 2800Hmv could be synthesized on a transparent quartz substrate at the temperature of 1173K under the conditions of chemical equivalent ratio of 40 for H₂-VOCl₃ gases and of 80 for H₂-BCl₃ gases.

KEY WORDS : CVD, Mild Steel Substrate, Quartz Substrate, VB₂ Film, Synthesis

1. 緒 言

金属ホウ化物は高融点、高硬度で熱伝導性がよく、金属単体よりも電気抵抗が小さいなどの特性を有し^{1)~5)}、次世代の機能性セラミックスとしてその一翼を担うものと期待されている。金属ホウ化物皮膜の作成法には直接蒸発法⁶⁾、スパッタリング法^{7)~8)}およびイオンプレーティング法^{9)~10)}などがあり、CVD法による金属ホウ化物皮膜作成の研究においてもTiB₂^{11)~14)}およびZrB₂^{15)~16)}の皮膜に関するものが比較的多く報告され、これらの皮膜については耐食性に優れた保護皮膜としての特性も報告されている^{17)~18)}。しかし、CVD法によるその他の金属ホウ化物皮膜の作成に関する報告は極めて少ないのが現状である。

著者らはCVD法による軟鋼板上への金属ホウ化物皮膜の作成に関する一連の研究を行っており、すでに周期表第4族のTi、Zrのホウ化物皮膜およびTiB₂-ZrB₂の複合皮膜合成に関して報告し^{19)~20)}、また第5族のバナジウムホウ化物皮膜の軟鋼板上への作成についても報告した²¹⁾。本研究ではそれらの研究の一環として

CVD法により軟鋼基板および透明石英基板上へのVB₂皮膜の作成を試み、軟鋼板および石英板の基板の違いによるVB₂皮膜の生成条件、硬度およびその形態について比較検討を行った。

2. 皮膜生成のCVD反応

VB₂皮膜生成のCVD反応は(1)式で与えられる。

(1)式の生成反応の温度に対する標準生成自由エネルギー変化をBarinらの熱力学データ表²²⁾を用いて計算すると、VB₂の生成は温度が高いほど容易に進行することが示唆される。また生成反応式から分かるように、VB₂皮膜の生成には反応に関与するVOCl₃、BCl₃およびH₂などの各ガス濃度が影響することが考えられる。そこで本研究ではCVDパラメータとして原料ガスに対するH₂ガスの化学当量比[H₂/VOCl₃]および[H₂/BCl₃]の影響および基板温度の影響について主に調べた。

3. 実験装置および方法

3・1 反応装置

本実験で使用したCVD装置の概略図をFig. 1に示す。反応室は軟鋼基板および透明石英基板を加熱するヒーターを内蔵させた

* 1993年8月18日受付 10月27日受理

1. 室蘭工業大学大学院

2. 室蘭工業大学 客員研究員

3. 工博 室蘭工業大学助教授 工学部材料物性工学科

4. 正会員 工博 室蘭工業大学教授 工学部材料物性工学科

キーワード : CVD, 軟鋼基板, 石英基板, VB₂皮膜 合成

Fig. 1 Schematic diagram of the reaction apparatus used for chemical vapor deposition of vanadium boride.

め横型（石英ガラス製、内径36mm）とした。VOCl₃ガスは液体VOCl₃を423Kに加熱された蒸発容器（VOCl₃ボイラ）内にポンプで単位時間当たり一定量送ることによって気化され、反応室へH₂ガスにより搬送される。BCl₃ガスは308Kに加熱されたBCl₃ポンベからバルブ付き流量計を通して一定量が反応室へ供給される。また反応ガスの凝縮を防止するためVOCl₃ガスの搬送路は約473K、BCl₃ガスのそれは約333Kに加熱保温した。H₂ガスの供給量は 1.57×10^{-3} mol/sと一定にして実験を行った。VOCl₃ガスの供給量はH₂ガスに対する化学当量比 $[H_2/VOCl_3]$ に換算して10-40、BCl₃ガスのそれは化学当量比 $[H_2/BCl_3]$ 40-120の範囲とした。基板の加熱にはニクロム線による抵抗加熱を用いた。軟鋼基板（170mm×10mm×1mm）は耐水研磨紙により#1000まで研磨した後アセトンで脱脂し、透明石英基板（100mm×10mm×1mm）はアセトンにより充分に脱脂して使用した。

3・2 皮膜作成方法

実験は次の手順で行った。

- (1) 反応室、VOCl₃ボイラおよび反応ガス経路を油回転ポンプによって吸引する。
- (2) 反応室、VOCl₃ボイラおよび反応ガス経路をArガスによって置換する。
- (3) 基板、VOCl₃ボイラ、BCl₃ポンベ、VOCl₃搬送経路およびBCl₃搬送経路を所定の温度に加熱する。
- (4) H₂ガスによってVOCl₃ガスを搬送し、途中BCl₃ガスで混合して反応室へ供給し、CVD反応により基板上へVB₂皮膜を生成させる。
- (5) 所定時間経過後、反応ガスを止め、反応室にArガスを流し、室温まで冷却して生成試料を回収する。

3・3 作成皮膜の評価

作成した皮膜に対して、X線回折による生成皮膜の同定、マイクロビッカース硬度測定（荷重 10^{-1} kg、負荷時間15s、圧痕400倍光学顕微鏡測定）およびSEMによる表面観察を行った。

4. 実験結果

4・1 軟鋼基板上への皮膜の作成

4・1・1 温度依存性 反応温度を変化させて作成した皮膜のX線回折図形をFig. 2に示す。皮膜生成の条件は反応ガス中のVOCl₃ガスのH₂ガスに対する化学当量比 $[H_2/VOCl_3]$ を30およびBCl₃ガスのH₂ガスに対する化学当量比 $[H_2/BCl_3]$ を40と一定にして行った。いずれの皮膜のX線回折図形中にもVB₂に対応する回折ピークの他にFeBおよびFe₂Bに対応する回折ピークが認められ、軟鋼基板もホウ素化されていることが分かる。そこで各温度において作成した皮膜のX線回折結果から、VB₂(101)面、FeB(021)面およびFe₂B(121)面の回折ピークをともに選り、各温度におけるX

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of films synthesized on mild steel plates at various reaction temperatures.

Fig. 3 Effect of the reaction temperature on the X-ray relative intensity ratio of VB₂(101) plane to VB₂(101) + FeB(021) + Fe₂B(121) planes.

線回折ピークの強度比から皮膜中におけるVB₂のX線回折強度比 $(VB_2(101)/VB_2(101) + FeB(021) + Fe_2B(121))$ を求めた。そのX線回折強度比の温度依存性の結果をFig. 3に示す。VB₂のX線回折強度比は0.75から0.8の値を示し、また反応温度の上昇とともに増大する傾向が認められる。この結果は前報²¹⁾の結果と同様な傾向を示した。

4・1・2 反応ガスの化学当量比依存性 反応ガス中のBCl₃ガスのH₂ガスに対する化学当量比 $[H_2/BCl_3]$ を40と一定とし、VOCl₃ガスの化学当量比 $[H_2/VOCl_3]$ を変化させてVB₂皮膜を軟鋼基板上に作成した。 $[H_2/VOCl_3]$ の化学当量比を変化させて作成した皮膜のX線回折図形をFig. 4に示し、そのときのVB₂皮膜のX線回折強度比の変化をFig. 5に示す。Fig. 4によれば、いずれの $[H_2/VOCl_3]$ 比の場合にも、VB₂に対応する回折ピークとともに基板のホウ素化によるFeB、Fe₂Bなどの回折ピークが認められる。また、各X線回折図形におけるVB₂の回折ピークは生成

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of films synthesized on mild steel plates at various reaction gas ratios.

Fig. 5 Effect of the chemical equivalent ratio of H₂ gas to VOCl₃ gas on the relation X-ray intensity ratio of VB₂(101) plane to VB₂(101) + FeB(021) + Fe₂B(121) planes.

条件に依存せず、同じ回折角にピークが認められ、皮膜生成の配向性は同一であることが示唆される。またFig. 5によればVB₂生成の程度は化学当量比 $[H_2/VOCl_3]$ の増加とともに増大する傾向にあることが示唆される。

4・1・3 生成皮膜の硬度 生成温度の違いによるVB₂皮膜の硬度測定結果をFig. 6に、また反応ガスの化学当量比 $[H_2/VOCl_3]$ の違いによるVB₂皮膜の硬度測定結果をFig. 7に示す。これらの硬度測定値は生成皮膜中任意に選んだ10箇所の平均値をプロットしたものである。Fig. 6によれば生成皮膜の硬度は温度が高くなるに従い減少する傾向を示している。この結果はFig. 3に示した生成温度が高くなるに伴いVB₂皮膜のX線回折強度比が増大する結果と必ずしも一致しないが、これは作成したVB₂の結晶粒が粉末状であることおよび生成温度が高くなるに従い結晶粒が粗大化することによると考えられる。このことは生成温度が高くなるに伴い硬度測定値のパラッキが大きくなることから推測できる。また、

Fig. 6 Effect of the reaction temperature on the microvickers hardness of VB₂ film synthesized on mild steel plate.

Fig. 7 Effect of the chemical equivalent ratio of H₂ gas to VOCl₃ gas on the microvickers hardness of VB₂ film synthesized on mild steel plate.

Fig. 7によればVB₂皮膜の硬度は反応ガスの化学当量比 $[H_2/VOCl_3]$ の増加とともに増大し、化学当量比が30以上ではほぼ一定値を示すようになる。

4・2 透明石英基板上への皮膜の作成

4・2・1 温度依存性 軟鋼板を基板に用いVB₂皮膜を作成した結果、反応ガスとしてVOCl₃ガスに対するH₂ガスの化学当量比 $[H_2/VOCl_3]$ 30-40とした場合にVB₂皮膜のX線回折強度比が高い皮膜が得られ、その上硬度が2100-2200 H_{mV}と高硬度の皮膜を作成することができた。そこで石英板を基板に用いた実験では $[H_2/VOCl_3]$ の化学当量比を30-40と固定して、温度依存性および $[H_2/BCl_3]$ の化学当量比依存性について調べた。まず最初に反応時間を1.8ksと一定とし、反応温度を変化させて石英板上に作成した皮膜のX線回折図形をFig. 8に示す。各反応温度ではVB₂の各面指数に対応する回折ピークが認められるが、1073Kおよび1123Kの低温において作成した皮膜のX線回折図形中にはホウ素単体の回折ピークが認められる。これはバナジウムと反応せず、BCl₃のH₂ガスによる還元によって生成したと推定されるホウ素が系外に排出されず基板状に堆積したものと考えられる。また1173Kおよび1223Kの温度においてはVB₂皮膜のみが生成されていることが分かる。これらのX線回折による温度依存性の結果はFig. 3に示した軟鋼板上に作成した皮膜の温度依存性と良く対応している。

4・2・2 反応ガスの化学当量比依存性 $[H_2/VOCl_3]$ の

化学当量比を40と一定とし、 $[\text{H}_2/\text{BCl}_3]$ の化学当量比を変化させて析出させた皮膜のX線回折図形をFig. 9に示す。いずれの各化学当量比においても VB_2 に対応する回折ピークのみが認められ、生成皮膜が VB_2 の単一層を形成していることを示す。また、 $[\text{H}_2/\text{BCl}_3]$ 比が40の場合には VB_2 の各回折面に対応するピークが認められるが、化学当量比が80では VB_2 (110)面において強い配向性を示している。化学当量比が120では回折強度が低下するが、これは反応ガス全体に対する BCl_3 の供給量が少ないため皮膜の成長速度が低下したこと起因する。これらの合成された VB_2 皮膜生成の配向性に関する

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of films synthesized on quartz plate at various reaction temperatures.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of films synthesized on quartz plates at various reaction gas ratios.

傾向およびSEM観察による皮膜表面の外観は、前報における軟鋼基板上の皮膜と同様であった²¹⁾。

4・2・3 反応時間依存性 透明石英基板を用い、 VB_2 皮膜生成に関与する反応ガスの化学当量比 $[\text{H}_2/\text{VOCl}_3]$ を40および $[\text{H}_2/\text{BCl}_3]$ を120と一定にし、生成時間を1.8ksから5.4ksまで変化させたときに作成した皮膜のX線回折図形をFig.10に示す。また、その皮膜のSEMによる表面観察写真をFig.11に示す。Fig.10のX線回折図形によれば合成時間1.8ksにおいて VB_2 (001), (002)お

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of VB_2 films synthesized on quartz plates.

Fig. 11 Scanning electron micrographs of the surface of VB_2 films synthesized at 1173K. (1) 1.8ks, (2) 3.6ks, (3) 5.4ks.

Fig. 12 Relation between the microvickers hardness of VB₂ film and reaction gas ratio.

Fig. 13 Relation between the microvickers hardness of VB₂ film and the synthesized time.

および(110)面に対応する回折ピークが認められ、合成時間3.6ksではVB₂(001)および(110)面への回折ピークが残存し、また合成時間5.4ksでもVB₂(001)および(110)面の回折ピークが認められている。このことは皮膜の成長に伴い生成皮膜の配向性が異なることを示唆しており、VB₂皮膜の成長では(110)面への配向性が強いことが分かる。これは前報²¹⁾で軟鋼基板上に作成した皮膜と同様な挙動である。Fig. 11のSEM観察によれば生成時間の経過により結晶粒径が増大することが確認され、時間とともに皮膜が成長することが認められる。

4・2・4 生成皮膜の硬度 VOC₁₃ガスに対するH₂ガスの化学当量比 [H₂/VOC₁₃] を40と一定にし、[H₂/BCl₃] の化学当量比を変えて作成した場合の皮膜の硬度変化をFig. 12に示す。皮膜の硬度はFig. 7に示したVOC₁₃ガス濃度を変えて軟鋼基板上に作成した皮膜の硬度よりも高く、化学当量比 [H₂/BCl₃] が80の生成条件では2800H_{mv}と最も高い硬度が得られた。このことは皮膜のX線回折結果から分かるようにVB₂皮膜の形成が(110)面に強く配向して成長するからである。また、生成時間の変化によって作成した皮膜の硬度測定結果をFig. 13に示す。生成皮膜の硬度はバラツキが大きく一概には言えないが、その値は2300から2700H_{mv}と高硬度であることが分かる。このことはFig. 10のX線回折結果から判断する

と生成時間によらず皮膜はVB₂(110)面へ強く配向しており、この配向性の違いから高硬度の皮膜が生成されたと推測される。また、生成時間を変えることは皮膜厚さを変化させることになるが、このことは生成する皮膜の厚さによって硬度は変わらないことを示唆している。

5. 考 察

軟鋼基板上へのVB₂の生成においてはFig. 3に示すように合成温度が高いほどVB₂の生成反応が起こりやすく、皮膜の生成には温度依存性があることが認められる。これらの結果はBarinらの熱力学的データ²²⁾に基づく評価とよく対応している。反応ガスの化学当量比を変化させて軟鋼基板上に析出した皮膜は、Fig. 4に示すように [H₂/VOC₁₃] の化学当量比が増大するに従いVB₂に対応する回折ピークの強度が増大している。しかし、いずれの条件においても軟鋼基板のホウ素化が認められ、また化学当量比の増大によりその回折強度は減少するが、VB₂の生成がFeBおよびFe₂Bの生成を完全には抑制していない。この原因は次のように考えられる。VB₂の生成反応は(1)式に示した様にVOC₁₃、BCl₃およびH₂の各ガス濃度によって影響を受ける。反応式の化学量論比よりBCl₃ガス濃度が高いと配向性が低下した皮膜の成長が起こり、VOC₁₃ガス濃度が高いと配向性に富む皮膜が成長すると推測される。例えば、前報では [H₂/BCl₃] の化学当量比を53と一定とし、[H₂/VOC₁₃] の化学当量比を減少させることによりVB₂の単相皮膜が得られた²¹⁾。それはVOC₁₃ガスの供給量がBCl₃ガスの供給量よりも多い場合、VB₂の生成速度が基板の軟鋼板がホウ素化される速度より大きいからである。すなわち、VB₂(110)面に配向したVB₂の生成反応が基板の軟鋼板のホウ素化よりも優先的に進行するからであると推定された。しかし本研究結果は [H₂/BCl₃] の化学当量比が40と前報²¹⁾の化学当量比の53よりも反応に関与するBCl₃ガス濃度が高く、その上BCl₃ガス濃度に対するVOC₁₃ガス濃度が低いので、軟鋼基板上におけるVB₂の生成が低下し、基板表面を完全に覆うことができなかったため、基板のFeとBCl₃ガスが反応して鉄のホウ化物を形成し、その鉄ホウ化物がVB₂(110)面に配向する皮膜の成長を抑制したからであると考えられる。また生成した皮膜の硬度測定結果について検討すると、Fig. 6およびFig. 7に示したように皮膜の硬度はおおよそ1000-2200H_{mv}の範囲で変化している。VB₂皮膜のX線回折強度比が低いほど生成皮膜の硬度は小さく、これは鉄ホウ化物の混在が硬度の値に反映したものと考えられ、これに対してVB₂皮膜のX線回折強度比が高い皮膜ほど高い硬度が得られていることが分かる。

一方、石英板上へVB₂皮膜を生成させる際の温度依存性について検討すると、Fig. 8から分かるようにいずれの生成温度においてもVB₂に対応する回折ピークが認められ、各温度でVB₂皮膜が生成されていることが分かる。しかし、1073Kおよび1123Kの低い温度でVB₂皮膜が生成する場合にはBの回折ピークも認められ、これらの温度における生成皮膜にはBが混在していると推測される。これらのBは生成反応に関与しないBCl₃のH₂ガスによる還元によって生成したものと考えられ、それが透明石英基板上に堆積したものと推定される。したがってVB₂皮膜の単相皮膜を生成させるにはこれらの温度より高い1173K以上の温度でVB₂皮膜の生成を行う必要があることが分かる。次に石英板上のVB₂皮膜生成に及ぼす [H₂/BCl₃] の化学当量比の影響について検討すると、Fig. 9のX線回折図形から分かるように [H₂/BCl₃] の化学当量比が増大するとVB₂皮膜の生成において前報²¹⁾で軟鋼基板上におけるVB₂皮膜の成長と同様にVB₂(110)面への強い配向性が認められる。特に [H₂/BCl₃] の化学当量比が80の場合に著しい配向性を示す。化学

当量比を120と増大するとその配向性は低下するが、その理由は反応ガス全体の流量が少なくなるため、基板上の核生成数が減少したため皮膜の成長速度が低下したことによるからであると推測される。したがって石英板上へのVB₂皮膜生成の最適条件は、生成温度1173 K、化学当量比 [H₂/VOCl₃] 40および化学当量比 [H₂/BCl₃] 80の条件でVB₂皮膜を生成した場合である。この生成条件で配向性の良好なVB₂皮膜の作成が可能である。

VB₂皮膜の成長におけるVB₂(110)面への配向性についてはFig.11に示した反応時間の変化による皮膜の成長においても認められた。すなわち反応時間の経過に従って生成されるVB₂皮膜の(110)面への配向性が增大している。このことは反応初期に生成するVB₂皮膜よりも時間の経過によるVB₂皮膜の結晶性が良好であることを示唆している。結晶性が高くなるとFig.13に示したように反応時間の変化による生成VB₂皮膜の硬度測定結果にもその影響が認められ、反応時間とともに生成皮膜の硬度は増加する傾向にある。したがって石英板上で結晶性の良好なVB₂皮膜を生成させるためには[H₂/BCl₃]の化学当量比が120の場合は、反応時間を1.8ksから5.4ksと反応時間を長くする必要があることが分かる。また軟鋼板および石英板と基板の違いによるVB₂皮膜の密着性について比較してみると、軟鋼基板上に生成したVB₂皮膜の方が石英板上のものより密着性が良好であった。その理由として軟鋼基板では基板-皮膜界面で鉄のホウ化物層が接合界面となり、それらが密着性の向上に寄与すると考えられる。高本²³⁾はBCl₃によりホウ素化された軟鋼基板は針状組織の鉄ホウ化物が生成すると報告しているが、このような鉄ホウ化物上に生成するVB₂皮膜は界面の面積が増大し、密着性が向上すると考えられる。軟鋼基板上に得られたVB₂皮膜はFig. 4のX線回折図形から示されるように、FeBおよびFe₂Bが混在しているため、VB₂皮膜と軟鋼基板との密着性は良好であると推測される。一方、このような鉄ホウ化物が混在しない透明石英基板上のVB₂皮膜は、生成終了後の冷却時に熱膨張率の差によって基板から剥離しやすく密着性のよい皮膜が得られなかった。さらにホウ化物の分子構造はホウ素原子の含有状態により結晶の形態が決まると考えられ^{24,25)}、本研究では反応ガス組成比の違いによりVB₂以外のバナジウムホウ化物皮膜の生成も予想されたが、軟鋼板および石英板の両基板においてその生成は認められなかった。

6. 結 言

反応ガスにVOCl₃およびBCl₃ガスを使用し、軟鋼基板および透明石英基板上にVB₂皮膜を作成し、基板の違いによるVB₂皮膜の生成条件、硬度および形態について調べた。軟鋼板を基板に用いた場合には基板がホウ素化され、VB₂の他にFeB、Fe₂Bが混在した皮

膜が生成された。これに対し石英板を基板に用いた場合には、1173 K以上の温度でVB₂単相の皮膜が得られた。また軟鋼基板では配向性のある結晶性が高いVB₂皮膜は生成されなかったが、透明石英基板では反応ガス中のBCl₃濃度を化学量論比よりも小さくした場合にVB₂(110)面に配向性を有するVB₂皮膜が生成され、その皮膜の硬度は約2800Hmvと高い値を示した。生成VB₂皮膜の密着性は軟鋼基板上に生成したVB₂皮膜の方が石英板上のものより良好であった。軟鋼基板では基板-皮膜界面でFeB、Fe₂Bなどの鉄ホウ化物層が接合界面となり、それらが密着性の向上を図ると考えられた。

引 用 文 献

- 1) 沖 猛雄：表面技術，Vol. 41, p.462-470, (1990)
- 2) 高木研一：金属，Vol. 63, No. 1, p. 23-33, (1993)
- 3) 渡辺忠彦・徳永洋一：日本金属学会会報Vol. 25, p. 1018-1025, (1986)
- 4) ゲ・ヴェ・サムソフ，イ・エム・ヴィニッキー：高融点化合物便覧，(1977)，日・ソ通信社
- 5) Metals Handbook, Vol. 7, 9th ed, (Am. Soc. for Metals, 1977)
- 6) Bunshah, R. F., Nimmugadda, R. and Bunford, W.: Thin Solid Films, Vol. 54, p. 85-106, (1978)
- 7) Shappirio, J. R. and Finnegan, J. J.: Thin Solid films, Vol. 107, p.81, (1983)
- 8) Chakrabarti, U. K., Barz, H., Dautvremont-Smith, W. C., Lee, J. W. and Kome-tani, T. Y.: J. Vac. Sci. Technol., Vol. A5, p. 196, (1987)
- 9) 佐藤忠夫・工藤政尚・太刀川哲平：電気化学，Vol. 55, p. 542-543, (1987)
- 10) 嶋影和宜・佐藤忠夫・戸田茂雄・菊池達也：表面技術，Vol. 41, p. 514-518, (1990)
- 11) Takahashi, T. and Kamiya, H.: J. Crystal Growth: Vol. 26, p. 203-209, (1974)
- 12) Besmann, T. M. and Spear, K. E.: J. Electrochem. Soc., Vol. 124, p. 786-790, (1977)
- 13) Besmann, T. M. and Spear, K. E.: J. Electrochem. Soc., Vol. 124, p. 790-797, (1977)
- 14) Pierson, H. O. and Mullendore, A. W.: Thin Solid Films, Vol. 95, p. 99-104, (1982)
- 15) Gebhardt, J. J. and Cree, R. F.: J. Am. Ceram. Soc, Vol. 48, p. 262, (1965)
- 16) Randich, E.: Thin Solid Films, Vol. 63, p.309, (1979)
- 17) Motojima, S. and Hotta, H.: J. Less-Common Metals, Vol. 141, p. 327-333, (1988)
- 18) 高木研一：鉄と鋼，Vol. 78, p. 1422-1430, (1992)
- 19) 佐藤忠夫・太刀川哲平：電気化学，Vol. 55, p. 762-766, (1987)
- 20) 佐藤忠夫・西野宇太郎・宮川俊二・嶋影和宜：表面技術，Vol. 41, p. 549-554, (1990)
- 21) 三上博史・周伝久・高橋千一郎・佐藤忠夫・嶋影和宜：資源と素材，Vol. 108, p. 808-811, (1992)
- 22) Barin, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, (1972), Springer-Verlag, (Berlin), its Supplement, (1977)
- 23) 高本信次郎・片桐敏夫・藤井京子・片桐義雄：日本金属学会誌，Vol. 31, p. 338-341, (1967)
- 24) 河合七雄：電気化学，Vol. 41, p. 746-752, (1973)
- 25) Kiessling, R.: Acta Chem. Scand., Vol. 4, p. 209-227, (1950)