

マイクロ波グロー放電 CVD による a-Si:H 薄膜の生成

加藤 静一* 青木 彪* 安田 佳之**
北村 光芳*** 宮島 雅彦**** 芳野 孝志****

Microwave Plasma Deposition of Amorphous Silicon Films

Seiichi KATO, Takeshi AOKI, Yoshiyuki YASUDA
Mitsuyoshi KITAMURA, Masahiko MIYAZIMA, Takashi YOSHINO

Microwave plasma of SiH_4/H_2 gas has been produced by glow discharge in direction of microwave propagation along a ridge waveguide and investigated by observing distribution of optical emission from the plasma. Optimum position of gas inlet has been obtained. Deposited film possesses more or less microcrystalline phase, but its photoelectric property differs whether it is prepared inside or outside the plasma. Photoelectric property of the film obtained inside the plasma is poor but it is improved by hydrogenation or intermittent discharge. The film obtained outside the plasma has fairly good photoelectric property and growth rate of 20 \AA/s . It is postulated that the former film is affected by high substrate temperature and the latter is grown partly by chemical transport.

I. はじめに

現在、水素化アモルファスシリコン薄膜 (a-Si:H) は、太陽電池をはじめとして電子写真用感光体、撮像管、光や歪センサ、薄膜トランジスタ、発光素子、メモリなどに広く応用されつつある。a-Si:H 膜の製造工程には、主にグロー放電法が採用されている。グロー放電法とは反応ガスをグロー放電により低温プラズマにし、化学的活性な化学種に分解し、気相反応ないし基板表面反応により膜を成長させる分法である。a-Si:H 膜のグロー放電法による生成は、ダンディ大学のグルー

プが pn 制御を可能にしたため、多大な注目を浴びるようになった¹⁾。しかし、太陽電池、電子写真用感光体などの製造工程では膜の成長率が問題となっており、成長速度を大きくするために、ジシランガス (Si_2H_6) の使用²⁾や反応チャンバーの改良^{3,4)}などの努力がなされている。

一方、マイクロ波グロー放電法は、高周波グロー放電法に比較してマイクロ波とプラズマの結合法が複雑であるなどの短所もあるが、次に示すような特徴をもっており⁵⁾、成長率の改善の一手段と考えられる。

- 1) 通常のグロー放電法に比較して、プラズマの高い電離度と分解率が得られる。
- 2) 無電極放電なので、電極や反応管の内壁からの汚染が少ない。
- 3) ガス温度と電子温度の比が非常に大きくできるので、電子温度を比較的高くしてもガ

* 電子工学科

** (現在) 富士ゼロックス株式会社 (FUJI XEROX)

*** (現在) シャープ株式会社 (SHARP)

**** 電子工学科 4 年生
昭和 59 年 9 月 26 日

- ス温度を低くできる。
- 4) 比較的高い圧力でも放電できる。
 - 5) 高周波電極が露出しないため、高電圧や電磁波の漏れによる危険が少ない。
 - 6) 放電領域で、陽光柱が全体に広がり、プラズマが均一になる。
 - 7) 電力を増加しても、放電領域を限定できる。
 - 8) 磁界により電子サイクロトロン共鳴(ECR)を利用でき、プラズマの電力吸収効率ひいては電子温度を変化できる。

特に、マイクロ波グロー放電法による a-Si:H 膜の生成は Meija らが空洞共振器や短絡導波管を使用し約 17 \AA/s の成長率を⁶⁾、Mailhiot らは遅波回路を用い約 30 \AA/s の成長率を得ている⁷⁾。また加藤らは、空洞共振器と二重ガス注入管方式を用いて、約 3 \AA/s の成長率を得ている⁸⁾。それらはすべて反応ガスに Ar ガスを含んでいる。Ar 希釈 SiH_4 を使用することで、成長率は増大するが膜中にポリシラン $(\text{SiH}_2)_n$ を含み、局在準位を生じる⁹⁾。このため通常、 H_2 希釈 SiH_4 がよく用いられる。Meija らによる a-Si:H 膜の暗導電率 σ_d は約 $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 、光導電率 σ_{ph} は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であり、暗導電率 σ_d に対する光導電率の比 σ_{ph}/σ_d は約 10^3 である。若菜らは H_2 希釈 SiH_4 を使用して、a-Si:H 膜を生成したが、Ar 希釈 SiH_4 の場合に比較して成長率が 1/3 程度になったと報告している¹⁰⁾。ところで、さきに述べたマイクロ波放電の特徴である 7) 項のため放電領域が狭いので、Mailhiot らは遅波回路を用いてプラズマ領域を広げている⁷⁾。

我々は通常よく用いられる H_2 希釈 10% SiH_4 を使用して、なるべく放電領域を広げるためにマイクロ波の進行方向にプラズマをつくった。また反応ガスの注入口の位置とプラズマに対する基板の位置は膜の生成に重大な影響を及ぼすことがポリマーのプラズマ重合において知られているので¹¹⁾、それらや放電状態などを変化して生成された a-Si:H 膜の膜質を調べた。その結果、マイクロ波グロー放電法としてはかなり良い光電特性と

20 \AA/s 程度の成長率を得たが、得られた膜は微結晶相を含むもの、すなわち $\mu\text{-Si:H}$ 膜であることがわかったので報告する。

2. 実験方法

本実験装置は、ガス系統 (図 1)、反応系 (図 2)、マイクロ波系 (図 3) から構成されている。

ガス源、流量制御および排気系は、図 1 のような構成で、ガス源には H_2 希釈 10% SiH_4 を使用している。図 1 のマスフロー・コントローラ (M. F. C) は、ガス流量を 0°C 、1 気圧の流量 (単位 sccm) に換算した値にし、かつ、反応管内のガス圧力に無関係に流量を調節できる。 SiH_4 ガスは空気との接触で、 SiO_2 の微粒子を生じ配管を汚染するため、配管材として安定で十分な強度が得られる SUS 316 ステンレスを使用している。 H_2 、 SiH_4 ガス系の漏れは $10^{-5} \text{ Torr}\cdot\text{l/s}$ 程度に抑えてある。 H_2 により空気あるいは反応ガスなどの残留ガスを追い出す操作すなわちパージ (purge) を繰り返し行ない、空気と反応ガスが接触しないようにしている。ガスポンベの出口にはパージ専用の配管を行い、残留ガスと H_2 の交換を確実にしている。

反応管を通った排気ガスは、メカニカルブースタ M. B. と油回転ポンプ R. P. に導かれる。 N_2

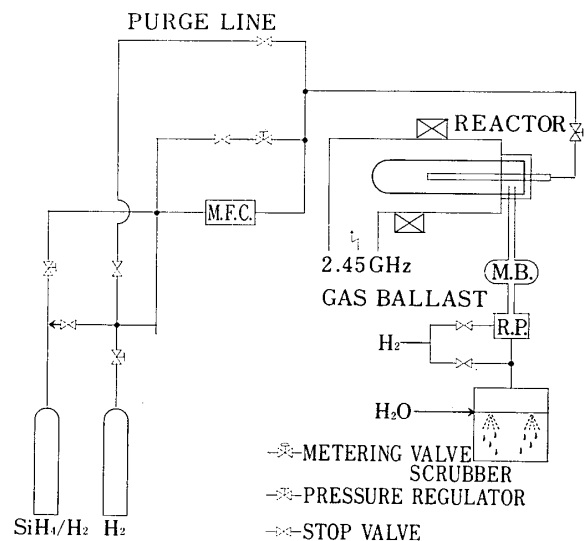


図 1 ガス系

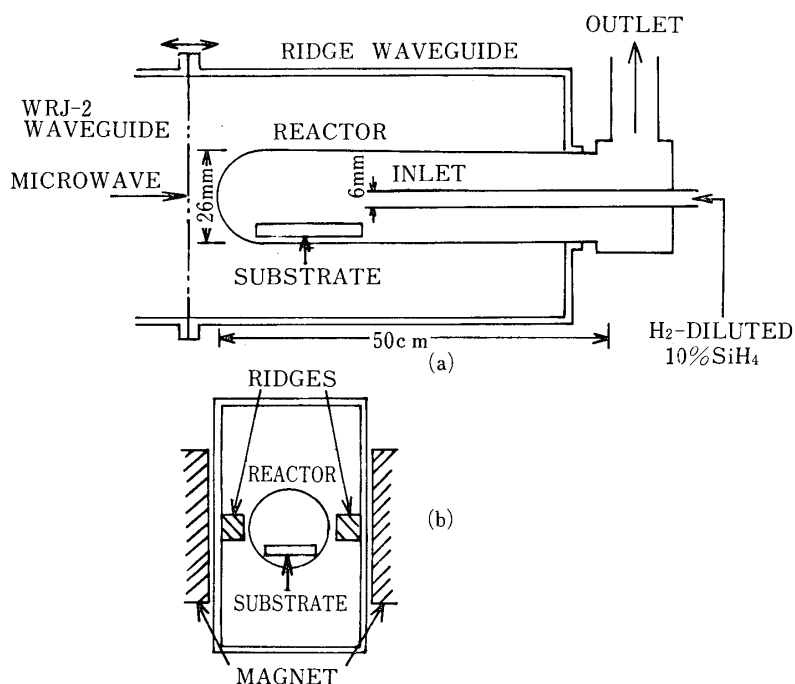


図 2 反応管とリッジ導波管の概略図

ガスを油回転ポンプのガス・バラストに流し、ポンプ内の SiH_4 の凝縮による固化を防止している。さらに、 SiH_4 は大気と多量に接触すると発火するため、油回転ポンプの排気口で、 N_2 で希釈し、スクラバーにおいて水と反応させ SiO_2 と H_2 にして外部に廃棄している。図 2 (a) に示すように、反応管は内径 26 mm、長さ 50 cm の透明石英を使用し、反応ガスは直径 6 mm の石英ガス注入管により供給される。排気側には口径 23 mm の大形ニードルバルブを使用して排気速度を制御し、ガス流量一定の状態での反応管内の圧力を調整できる。

図 3 のように、マイクロ波源である 2.45 GHz のマグネトロン出力はアイソレータ、方向性結合器、3スタブ整合器を通りリッジ導波管内の反応管に加わる。リッジ導波管は図 2 (b) のような構造を持ち、反応管にマイクロ波電界を集中させる目的で採用されている。放電領域をなるべく大きくとるため、すなわち、電力密度を小さくするために、反応管はマイクロ波の進行方向に平行に挿入されている。またマイクロ波とプラズマの整合がとりやすいように、リッジは管内波長すなわ

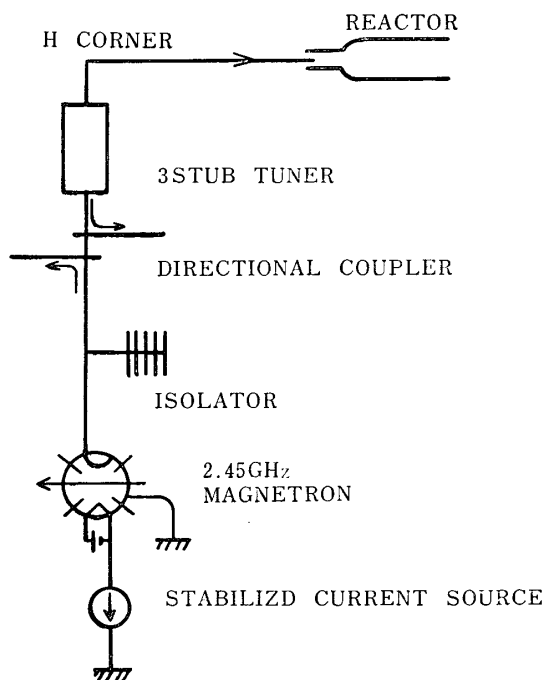


図 3 マイクロ波立体回路系

ち 15 cm 程度の距離にわたりテーパをつけてある。マグネトロン出力を可変にし、かつ安定化するため電源は電子制御による高電圧定電流源を用いている¹²⁾。マイクロ波電力の測定は、方向性結合器より分岐した出力をマイクロ波ポロメータ

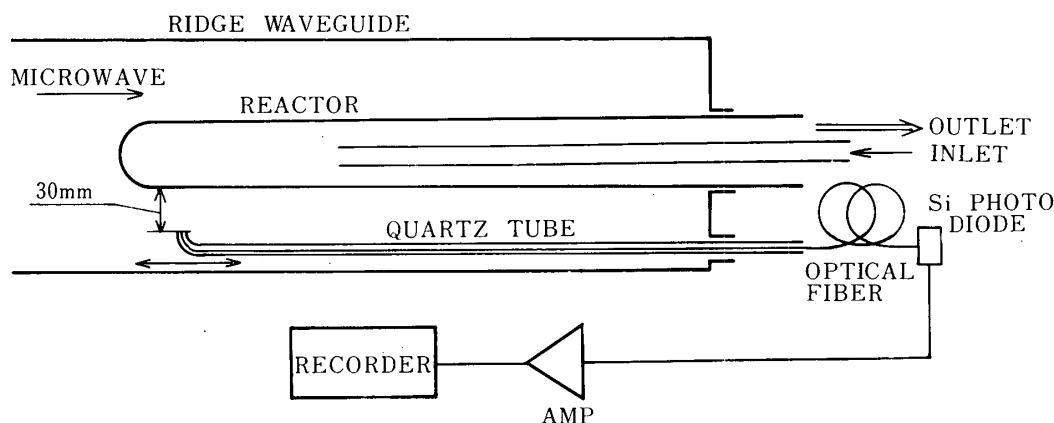


図 4 発光分布測定装置

光ファイバを通した石英管の前後移動により、反応管中のプラズマ発光分布を測定する。

で測定するが、比較のため水負荷を使用したカリリメータ法によっても測定し、大差のないことを確認した¹²⁾。

図 2 (b) のように電磁石により 1~2 kG の磁界をマイクロ波電界と平行にプラズマに印加し、横磁界での電子サイクロトロン共鳴 (ECR)¹³⁾ を起こし放電開始電力を下げている。

プラズマの発光分布は図 4 に示すように先端を曲げた石英管に光ファイバを通し、それを反応管の長さ方向に移動できるようにした。さらに光ファイバの他端に Si フォトダイオードを接続し受光量を観測した。反応管と光ファイバの先端との距離は 30 mm である。ちなみに 30 mm 離れた点光源の真下に光ファイバの先端を置いたときに比べ、先端を横方向に 15 mm ずらしたときの受光量は半減した。従って発光分布測定には 15 mm 程度のボケが含まれていると考えねばならない。

3. 実験結果および検討

3.1 ガス注入口位置による膜成長の変化

最初に、100% H₂ ガスを用い、ガス圧力と放電維持電力の関係を測定し、図 5 に示すようにガス圧力 0.8 Torr のときに最小電力 18 W で放電を維持できることがわかった。H₂ 希釈 10% SiH₄ を使用した場合は 0.8 Torr での放電維持電力は 40 W 程度であり水素プラズマの場合より高くな

る。また、圧力が低いほど放電維持電力は下り、最小値は本実験では見られなかった (図 5)。膜生成の実験では 3.2 の場合を除いてすべて、ガス圧力 0.8 Torr 流量 100 sccm とし、安定な放電状態を保つためにマイクロ波電力 50 W、磁束密度 2 kG の条件で、成長領域、成長率および生成膜の諸特性について調べた。

試料基板として厚み 0.8 mm、面積 10×(10~20) mm² の無アルカリ金属ガラス (コーニング 7059) を使用した。ガス注入口の位置を図 6 に示すように反応管の先端から、(a) 0 cm, (b) 5 cm, (c) 15 cm, (d) 30 cm の 4 カ所に置いた場合について実験した。図 7 の曲線は図 4 の装置を用いて、各々の場合についてプラズマからの発光分布を測定したものである。横軸は反応管の先端に対する距離、縦軸は発光強度を各々の場合の最高値で規格化している。また図 6 (a)~(d) いずれの場合にも放電は先端より生じているので、放電領域は反応管の先端におけるそれぞれの規格化発光強度を基準として求めた。まず、ガス注入口を図 6 (a) のように先端にした場合は、図 7 の曲線 (a) のプラズマ発光分布から、放電領域は反応管の先端より 4.5 cm 以内の範囲となった。反応管の内壁への付着状態より、膜の成長領域は反応管の先端より 4 cm 以内になっており、プラズマ発光分布で観測された放電領域にほぼ一致した。生成された膜は写真 1 のように灰色で、X線回折のデー

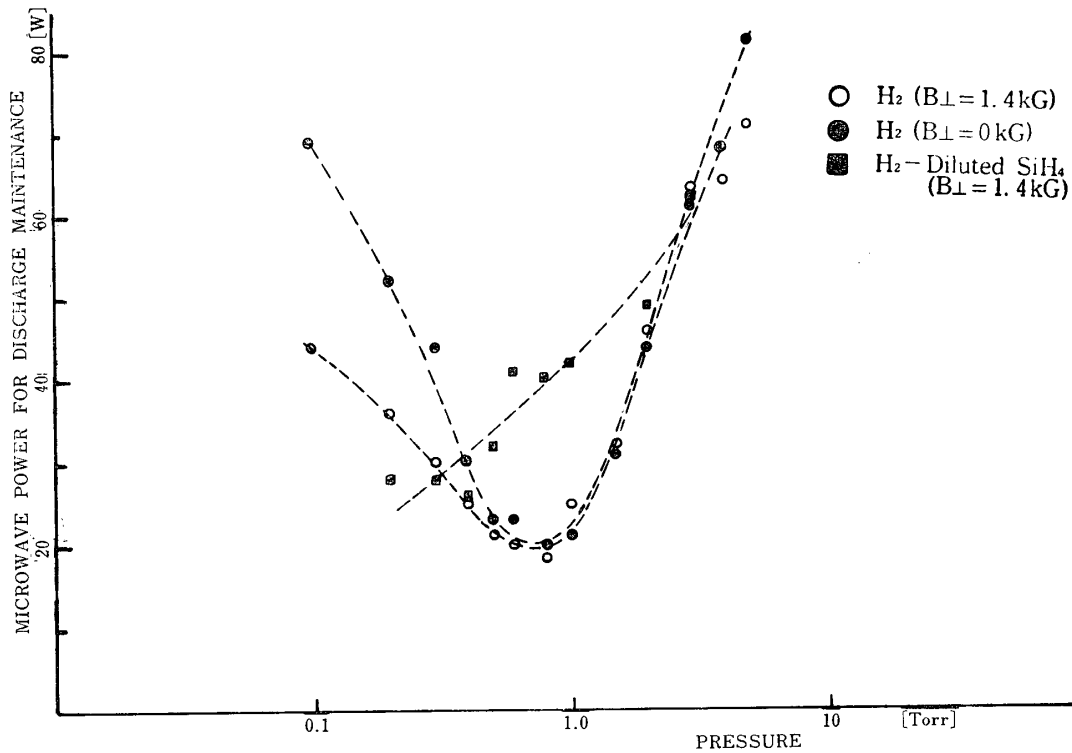


図5 ガス圧力と放電維持電力関係曲線

○ H₂ 放電 B_⊥=1.4 kG, ● H₂ 放電 B_⊥=0 kG, ■ H₂ 希釈
10% SiH₄ の放電, B=1.4 kG 流量はすべて 50 sccm

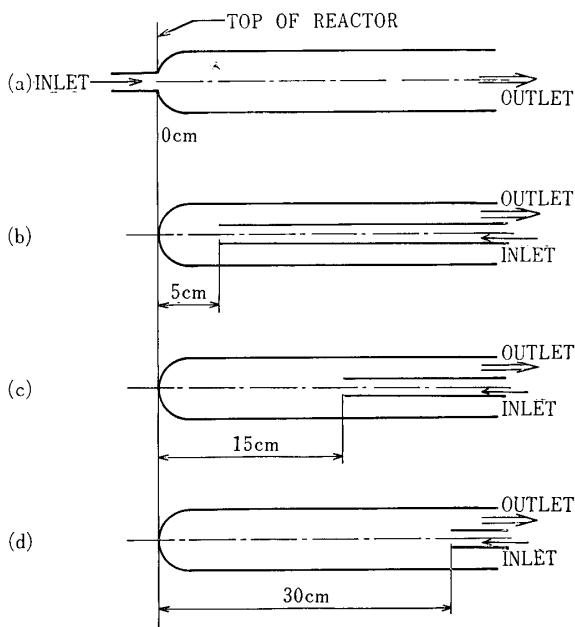


図6 ガス注入口の位置

a) 先端からガスを注入, b) 先端から 5 cm のところ
に排気口側から注入, c) b) と同様に 15 cm から,
d) 30 cm から

膜 ($\mu\text{c-Si:H}$) である. この膜の暗導電率 σ_d は $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度で, この値からも明らかに $\mu\text{c-Si:H}$ であり¹⁴⁾, 30 mW/cm^2 のタングステンランプによる照射で光導電率 σ_{ph} を測定したが光による導電率の変化は見られなかった. しかし, 成長した膜をガス圧力 0.8 Torr, マイクロ波電力 50 W (電力密度 10 W/cm^2) で放電させた水素プラズマ中に 10 分間置いたところ, 暗導電率 σ_d はほとんど変化なく, σ_{ph} が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度に増加し, $\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^2$ となって, 光電特性が 2 桁程度に増加した. 図 6 (a) の場合, 成膜時の放電維持電力は 50 W で電力密度が 10 W/cm^2 と推定され, 後述するように放電領域の中心温度は 500°C 程度である. 従って, ガス温度が高く熱 CVD¹⁵⁾ と同様の反応により大部分の SiH₄ が熱分解するため, 成長領域が反応管の先端より約 4 cm 以上に拡大しないものと考えられる. 熱 CVD による膜は水素含有率が低く光電特性が悪いが, 水素プラズマ中に置くことにより光電特性が改善さ

タは (111) 面を示し, 結晶化が進んでいる微結晶

れることが報告されている¹⁶⁾. このことも、図 6 (a) の場合に放電領域で生成された膜は、熱CVD による膜と類似した特性を持つことを示唆している.

図 6 (b) のように、ガス注入口を反応管の先端から 5 cm に置き、ガスを排気口側から注入すると、放電領域は図 7 (b) からわかるように、(a) の場合より多少排気口側へずれて、反応管の先端より 6.5 cm 以内となり、放電領域外には成長領域は認められなかった. 次にガス注入口を (c) のように反応管の先端より 15 cm にした場合は放電領域はさらに広がって 7 cm 以内となり、放電領域より排気口側に写真 2 のような茶褐色の膜が成長する領域が見られ、成長領域は全体として反応管の先端から 15 cm 程度まで広がった. さらにガス注入口を (d) のように先端より 30 cm の位置にした場合は図 7 (d) からわかるように放電領

域は先端から 5 cm 以内とほぼ (a) の場合にもどおり、成長領域も 12 cm 程度となって (c) の場合に比べ縮小した. このようにして膜の成長領域が最も広範囲に得られるのは (c) の場合であることがわかった. 次に直径 1.6 mm のステンレス・シース形熱電対を用いて、反応管の温度分布を測定した. 700 W 程度のマイクロ波電力を供給しても、プラズマがなければ熱電対の出力電圧は 1 mV すなわち 25°C 程度しか増加しないことから、熱電対はマイクロ波の影響を直接受けていないことがわかった. この熱電対によると、反応管の先端より約 4 cm 以内のプラズマ発光強度が強い放電領域では 500°C 程度であった. 一方、発光分布から観測される放電領域の境界での温度は 100~200°C 程度であった. また本実験で見られるプラズマの発光色は水素プラズマに近く、通常の H₂ 希釈 SiH₄ のグロー放電よりも赤味がかって

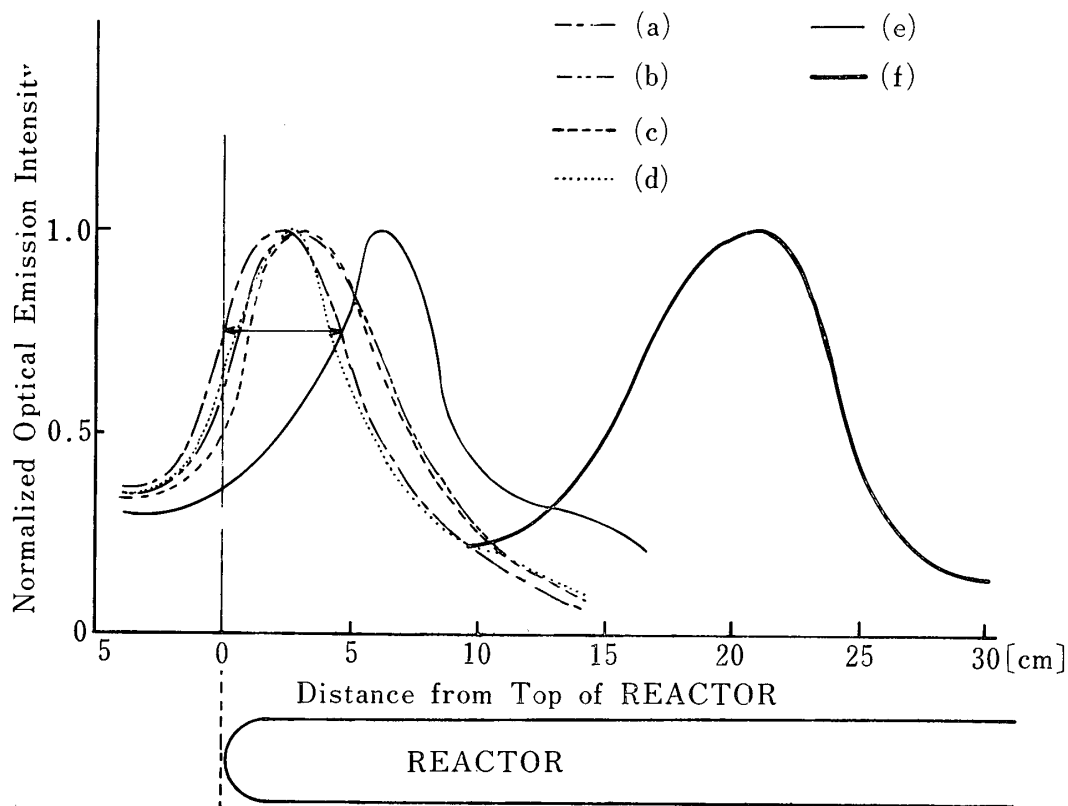


図 7 発光分布図

(a), (b), (c), (d) は図 6 のガス注入口の位置に対応する. 放電領域は先端における発光強度と同じ発光強度の点までの範囲 (矢印は (a) の場合の放電領域を示す) (e), (f) は図 8 の金属棒による放電領域の変化

る。これは電力密度が 10 W/cm^2 と高いため SiH_4/H_2 プラズマ中の発光種 SiH からの 414 nm (紫色) より、発光種 H からの発光 656 nm (赤) の強度が強く、 H ラジカル密度が高いことを示し、従って生成膜は微結晶を含むものと考えられる¹⁴⁾。以上放電領域で生成される膜が $\mu\text{c-Si:H}$ で光電特性が悪いのは、電力密度が高いためプラズマのガス温度が高く、熱 CVD と同程度に基板温度が上昇することと、 H ラジカルが多いことが原因と考えられる^{14,15,17)}。次に、放電領域外で成長した膜の成長率は 20 \AA/s であり、暗導電率 σ_d は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 以上で、光導電率 σ_{ph} と σ_d の比は 10^3 程度であった。通常の高周波グロー放電による遅い成長率 ($2\sim 4 \text{ \AA/s}$) の a-Si:H 膜では、 σ_{ph}/σ_d が 10^4 程度であるが、Mejia らのマイクロ波グロー放電法による 20 \AA/s の高速成長 a-Si:H 膜でも σ_{ph}/σ_d が 10^3 程度であり⁶⁾、また我々の場合の照射光強度が標準の $\text{AM1 } 100 \text{ mW/cm}^2$ に比較して 30 mW/cm^2 と小さいこともあって、かなり良い光電特性の膜が得られたといえる。

暗導電率 σ_d が $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の膜は微結晶相を含むとされているが¹⁴⁾、写真3に示すように、放電領域外の膜の電子線回折像はリング状になっており、結晶化が生じていることを示している。しかし、 σ_d が $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度という値はアモルファス相と微結晶相との境界値であるが、 $\mu\text{c-Si:H}$ というには σ_d はまだ低くむしろ a-Si:H に近いと言えよう。なお放電領域外の成長領域

での成膜は放電領域のプラズマからのラジカル種の輸送が関係すると推察される^{18,19)}。

この領域の膜の水素含有量を求めるため、赤外吸収特性を測定した。 a-Si:H 膜は、 Si と Si または Si と H の結合から構成されているため、 SiH , SiH_2 の伸縮モードによる赤外吸収特性から積分操作によって、水素含有量 C_H を得ることができる²⁰⁾。しかしながら、この方法で求めた C_H は必ずしも正確な値ではないとする主張もある¹⁷⁾。我々は高抵抗シリコンウェハー上に a-Si:H 膜を成長させた試料の C_H を赤外吸収特性より求めたところ、 $C_H \approx 5\%$ という結果を得た。通常のグロー放電法による a-Si:H 膜の C_H は $5\sim 35\%$ であり、得られた膜の C_H が 5% であるのは、微結晶化のため水素が離脱しているものと考えられる。 SiH , SiH_2 の伸縮モードによる共鳴吸収はそれぞれ 2000 cm^{-1} , 2090 cm^{-1} であるが、この試料の赤外吸収特性には 2090 cm^{-1} の SiH_2 の吸収は明確に表われていなかった。

3.2 反応管中の金属棒の効果

3.1 の実験では電力密度が 10 W/cm^2 と高いため、プラズマのガス温度が、 500°C 程度に達している。放電領域に適切な条件で直径 1.6 mm の金属棒を挿入することによりマイクロ波電界分布が変化し、放電領域の移動により放電維持電力の減少が見られる。これにより電力密度の減少が可能と考え、次のような実験を行なった。

ガス圧力 0.8 Torr , 流量 100 sccm , 磁束密度 2 kG の放電条件で、図8のように、直径 1.6 mm

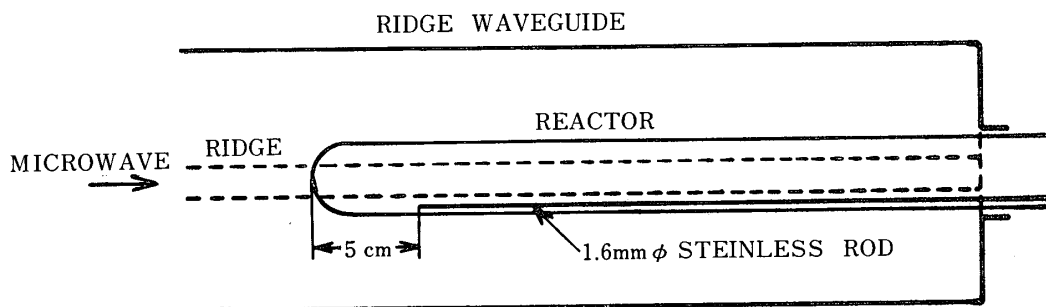


図8 金属棒を挿入した反応管の概略図

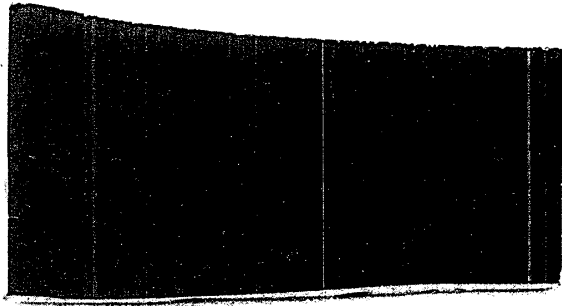


写真 1 放電領域内で生成された膜

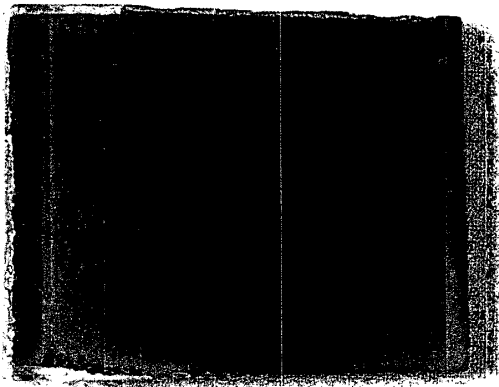


写真 2 放電領域外で生成された膜

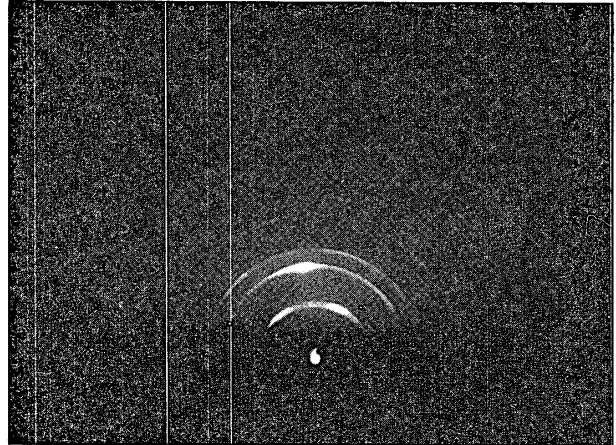


写真 3 放電領域外の膜の電子線回折像

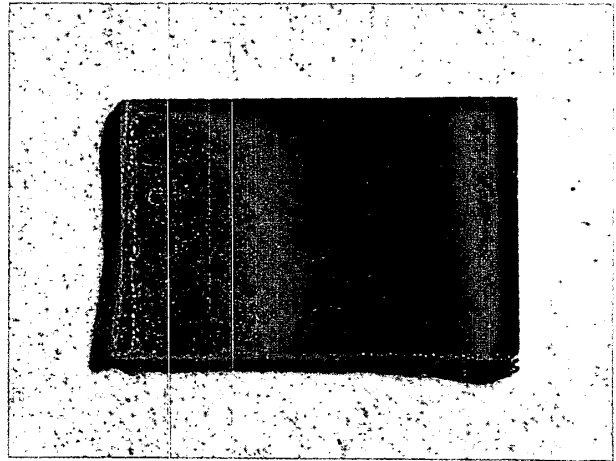


写真 4 間欠放電時の放電領域内で生成された膜

のステンレス棒の先端に反応管の先端より 5 cm に設置し、ステンレス棒全体を導波管のリッジと平行にすると放電維持電力を 50 W から 7 W 程度に下げることができる。この場合図 7 の (e), (f) の曲線のように放電領域は反応管の先端より、排気口側に 5~20 cm 移動し、プラズマの幅が 5~10 cm 程度に広がる。一方 80 W 以上の電力を加えると放電領域は、かえって反応管の先端に固定されたままとなる。また、図 7 (e), (f) のように放電領域が排気側に移動した状態では、磁束密度を約 1 kG 以下にすると放電は消失する。

供給電力を 7 W 程度にした場合、見かけ上の電力密度は 1 W/cm^2 程度と推定されるが、成長した膜の暗導電率 σ_d は $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、光導電率 σ_{ph} と暗導電率 σ_d の比 σ_{ph}/σ_d は 10^1 程度で、光電特性はあまり向上しなかった。放電領

域中央での膜が、X線回折のデータにより前記の放電領域の膜と同様、結晶化していることがわかり、放電が同軸状に金属棒に集中し、実際の電力密度はさほど低くなっていないものと考えられる。

3.3 間欠放電による成膜

プラズマのガス温度上昇による基板の加熱をさけるために、放電を30秒間続け、次に1分間停止することをくり返す間欠放電を5分間行なった。放電条件は 3.1 の場合と同じにして、ガス注入口の位置は図 6 (c) のように反応管の先端より 15 cm にした。

放電領域で生成された膜は写真 4 のように赤色で暗導電率 σ_d は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度、光導電率 σ_{ph} との比 σ_{ph}/σ_d は 10^3 程度であり、連続放電の場合より著しく光電特性が良くなった。この場合、放電領域外の膜は放電領域内の膜の膜厚の薄い状

態であって、外見上もまた光電特性にも放電領域内のものと差は認められなかった。間欠放電の場合は、放電時に基板温度は上昇するが放電停止時は下り、連続放電よりは基板温度は平均して低くなると考えられる。故に間欠放電により低い基板温度で成膜が行われ、基板表面でのHの離脱が緩和され¹⁷⁾、それが光電特性の増加をもたらしたのである。

4. 結 論

H₂ 希釈 10% SiH₄ を反応ガスとして、リッジ導波管を用いてマイクロ波の進行方向と平行にマイクロ波プラズマをつくり、a-Si:H 膜の生成を行なった。

反応管のガス注入口の最適位置は、反応管の先端より約 15 cm であることがわかった。このとき、放電領域は反応管の先端より 7 cm 程度以内で、この領域に成長した膜は微結晶膜 ($\mu\text{c-Si:H}$) で暗導電率 σ_d は $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と高く、光電特性は良くない。しかし、水素プラズマによる後処理ないし間欠放電により、放電領域の膜の光電特性は3桁程度改善された。このことは、放電電力密度が 10 W/cm^2 と過大であるため、連続放電でのプラズマ中に生成される膜は、熱 CVD と同様に水素含有量の少ない局在準位密度の高い膜が生成されるためと考えられる。放電領域外でも反応管の先端より 15 cm 以内には膜の成長領域があり、得られる膜は茶褐色をしており、光電特性すなわち σ_{ph}/σ_d は 10^3 程度である。またこの膜の成長率は 20 \AA/s 程度と良好であった。さらに σ_d は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であり、赤外吸収特性による水素含有量 C_H が 5% 程度であることと、電子線回折像により膜に微結晶が生じていることがわかった。しかし σ_d が $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度ということからこの膜はアモルファスに近いと考えられる。なお放電領域外の膜の生成には、放電領域のプラズマからのラジカル種の輸送が関係するものと思われる。

最後に、より良質の a-Si:H 膜を得るには電力

密度の低いマイクロ波プラズマあるいは放電のパルス化などを実現することや、プラズマ輸送を積極的に促進させる工夫が必要であることがわかった。

謝 辞

この研究を進めるにあたり数多くの御助言を頂いた広島大学工学部広瀬全孝教授、浜崎利彦博士(現東芝)、上田将人氏に感謝します。また透過型電子顕微鏡を使用させて頂いた厚木電気通信研究所の荒井英輔室長、広田昭一氏に感謝します。さらに赤外分光、X線回折、膜厚測定、ガス流量測定などで、本学工学部の黒崎寿一教授、寺本武郎助教授(現新日本製鉄)、小川誠講師、白井靖男講師、植村允勝助教授、森紀夫講師に御援助頂き感謝いたします。なお本研究は可燃性ガス検知器など保安設備に対して昭和 58 年度本学学長調整費の補助を受けており、ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Spear, W. E., LeComber, P. G.: Solid State Commun. **17** (1975) 1193
- 2) Scott, B. A. *et al.*: Appl. Phys. Letters **37**(1980) 725
- 3) Hamasaki, T. *et al.*: Japan. J. appl. Phys. **23** (1984) L 81
- 4) Hamasaki, T. *et al.*: Appl. Phys. Letters **44** (1984) 600
- 5) Bosisio, R. G. *et al.*: J. sci. Instrum. **6** (1973) 628
- 6) Mejia, S. R. *et al.*: J. Non-Cryst. Solids **59** & **60** (1983) 727
- 7) Mailhot, C. *et al.*: J. Non-Cryst. Solids **35** & **36** (1980) 207
- 8) Kato, I. *et al.*: Japan. J. appl. Phys. **22** (1983) L 40
- 9) Knights, J. C. *et al.*: Appl. Phys. Letters **38** (1981) 331
- 10) 若菜他: 応用物理学会全国大会予稿集 (1984) 春 31 a-Q 8
- 11) Yasuda, H., Hirotsu, T.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **16** (1978) 313
- 12) 北村: 東京工芸大学工学部卒業論文 (1984)
- 13) 桂井, 関口: 電子通信学会論文誌 **54-B**(1971) 8
- 14) Mishima, Y. *et al.*: Phil. Mag. B **46** (1982) 1
- 15) Taniguchi, M. *et al.*: J. Cryst. Growth **45**(1978) 126

- 16) Sol, N. *et al.*: J. Non-Cryst. Solids **35 & 36** (1980) 291
- 17) Kampas, F. J., Griffith, R. W.: Appl. Phys. Letters **39** (1981) 407
- 18) Iqbal, Z. *et al.*: Appl. Phys. Letter **36** (1980) 163
- 19) Richter, H., Ley, L.: J. Appl. Phys. **52** (1981) 7281
- 20) Freeman, E. C., Paul, W.: Phys. Rev. B **20**(1979) 716