

赤外フェムト秒レーザーによるシリコンの非線形3D微細加工

長岡技術科学大学 機械創造工学専攻

教授 伊藤義郎

(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012214)

キーワード：赤外フェムト秒レーザー，シリコン，微細加工

1. 研究の目的と背景

シリコン（以下 Si）は現代 ICT 社会の基盤となる半導体材料であり、これを用いた MEMS やマイクロチップなどの製造、開発も盛んに行われている。Si の精密・微細な 3D 加工法に対する要求は極めて大きい。

Si の確立された微細加工技術はリソグラフィであるが、これは、本質的に 2 次元加工であり、アスペクト比の大きな 3 次元（3D）加工はできず、かつ、多くのステップと化学物質が必要であるため、環境負荷も大きい。この技術とは別の Si の 3D 加工技術が開発されれば、その有用性は非常に大きいと期待される。そのような技術の候補として、非線形吸収現象による材料内部の 3D 加工が考えられる。この技術は、ガラスなどの透明材料においては既に実現されており、ホトニクス構造の創成や μ -TAS 素子の作製、高密度データ記録方法の開発など様々な分野で研究開発が盛んに行われている。短パルスレーザーを用いた透明材料の非線形吸収現象による加工は、レーザー光密度の非常に高い部分でのみ吸収が起こるため、試料の内部や裏面においても、レーザーを集光した部分のみを局所的に加工できる、位置選択性の高い、高精度な 3D 加工法である。しかし、この加工方法はこれまで誘電体材料に対してのみ適用されて来た。加工に用いられる短パルスレーザーの発振波長が可視から近赤外の波長範囲のものが多かったためである。Si などの半導体材料はこの波長領域の光を吸収するため、非線形吸収による加工を行う事はできなかった。

本研究の最終的な目的は、Si に対して、非線形吸収現象による高精度 3D 加工を実現し、新しい 3D 微細加工法を提供することにある。

Si などの半導体は、普通用いられる近赤外から可視、紫外領域の光に対しては不透明であるが、バンドギャップエネルギーに対応する吸収端より長波長の光に対しては、透明体となる¹⁾。この領域の波長の短パルスレーザーを用いれば、Si に対しても、集光点でのみ非線形吸収による局所加工を行えるはずであり、さらに焦点径よりも微小な領域の加工が可能になるはずである。このために必要なレーザーは、光子エネルギーが Si のバンドギャップエネルギーよりも小さい赤外領域の波長であり、かつ、非線形現象を生起できるナノ秒以下のパルス幅のパルスレーザーである。幸い、近年、波長が 1.5~2 μ m 領域の高出力フェムト秒レーザーが利用できるようになり、Si の非線形加工の可能性が拓けた。

我々のこれまでの研究では、波長 1552.5nm、パルス幅 800fs のファイバーレーザーを用いて Si 基板の表面、裏面、および背後に設置した別基板の加工を試みた。そして、Si で作られたパッケージ中の水晶振動子の周波数調整を、素子を真空封止した後に、Si のパッケージ越しにレーザーを照射し、内部の水晶振動子上の金膜を除去加工することにより実現した²⁾。これは、1552nm のフェムト秒レーザーを用いて、Si 基板の背後にある水晶振動子を精密に加工する技術である³⁾。そして、この技術開発を端緒として、Si の非線形吸収による加工について開発、研究を進め、その成果を国際学会等で発表してきた⁴⁻⁸⁾。Si は 1552nm の光は吸収しない。しかし我々は、このレーザーパルスを基板表面に集光すると非線形吸収が起こり、Si を加工できることを実証した。このような非線形吸収加工を、Si 試料内部や裏面で行えれば新しい 3D 加工法となる。

これらの研究を通して、赤外フェムト秒レーザーによるシリコンの非線形 3D 微細加工技術の確立には、Si の内部あるいは裏面に集光する際に生じる収差を如何に解消するか、が重要であることが明確になった。

Si の内部や裏面にレーザー光を集光しようとする時、Si の高い屈折率 ($n \sim 3.5$) による大きな収差のため、レーザー光を強く集光することが出来ない。非線形吸収による加工を行うためには、集光位置に合わせて Si の収差を補正する必要がある。赤外用対物レンズには、収差を補正するための補正環が付いているものがある。このような対物レンズを用いた場合、基板の裏面へ集光すると、直径 3 μ m の穴加工が実現できるが、試料を移動させると 5 μ m 程度の移動で収差補正がずれてしまうことが分かった。Si の非線形加工には、高精度の連続的な収差補正が必須であることを明らかにしたのは、我々独自の結果である⁶⁻⁸⁾。本研究の目的の一つはこれを、空間光位相変調器を用いて実現することである。

2. 実験方法

2.1 レーザー照射システムの概要

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。使用したレーザーは、パルス幅 800 fs、波長 1552.5 nm で、繰り返しは最大 500 kHz まで可変である。レーザーの集光には赤外用対物レンズ（倍率:100, N.A.:0.85）を使用した。顕微鏡の鏡筒内にはダイクロイックミラー（波長 1552 nm は反射, 1100~1300 nm は透過）があり、上部に観察用の赤外カメラ（有効最長感度 1100 nm）を設置することで、赤外レーザー加工と赤外観察を同時に行うこと

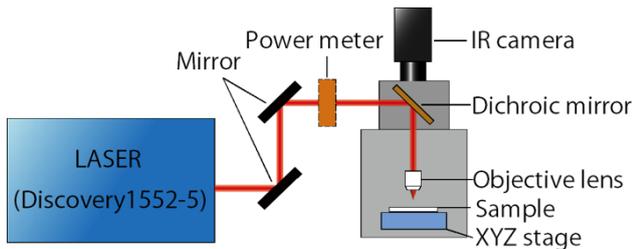


Fig.1 赤外カメラと補正環付レンズを用いた実験装置⁷⁾

ができる。これまでの研究では、Si の高屈折率による収差のため、基板を透過したレーザーの焦点位置を正確に把握することが困難であった。本加工システムでは、焦点位置を観察しながら実験が行える。また、補正環付きの対物レンズによって、焦点位置を補正できるようにした。このシステムを用いて、Si 基板裏面のアブレーション加工を試みた。

2.2 LCOS-SLM について

補正環による収差補正の方法は、Si の厚さが一定の場合には有効であるが、Si の内部に集光し、かつその位置を制御しながら照射することは困難である。これを行うにはレーザー光の位相分布を制御することで収差を補正することが必要になる。そのため、我々は空間光位相変調器の一つである LCOS-SLM の導入を試みた⁹⁾。LCOS は Liquid Crystal on Silicon, SLM は Spatial Light Modulator を意味しており、液晶の配向を電圧で制御することで通過する光の位相を制御する装置である。素子数は 800×600 、階調は 256 (8bit) であり、計算機合成ホログラム (Computer Generated Hologram, 以下 CGH) によって、反射光の位相差を制御できる。LCOS-SLM を組み込んだレー

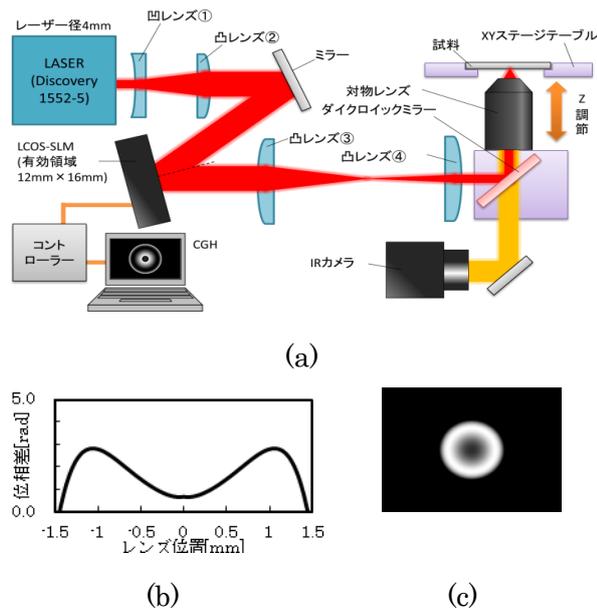


Fig.2 (a) LCOS-SLM を組み込んだ照射システム, および (b) 収差補正のための位相変調パターンと (c) その CGH

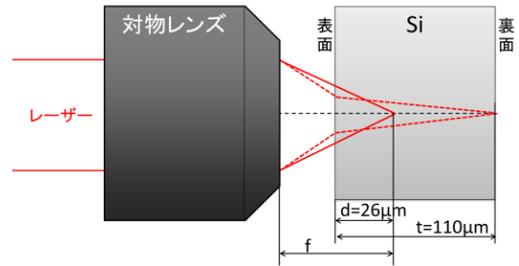


Fig. 3 Fig. 2 の CGH を計算した際のレンズの位置と収差補正の結果得られる集光位置の関係

ザー加工システムを Fig. 2 に示す。

LCOS-SLM に出力する CGH は伊藤らの逆光線追跡法⁹⁾を用いて作成した。110 μm 厚の Si 基板の収差を補正した場合の、計算で得られたレーザービームに対して与えるべきレーザー位相差の分布を Fig. 2(b) に、これに基づいて作成した CGH を Fig. 2(c) に示す。Fig. 2(b) の計算によると、Fig. 3 に示すように Si の収差を無視した名目の焦点位置 D が Si 表面より 26 μm 内側になるように対物レンズを配置した場合に、裏面に集光されることになる。

収差補正を行わない場合と、これまでの補正環付き対物レンズ、および LCOS-SLM による収差補正の場合の比較を行った。

2.3 加工方法について

Fig. 4 にレーザーの走査方法を示す。加工する Si 基板には、あらかじめ裏面に目印となる加工を施しておいた。補正環リングと焦点位置の調整によって赤外カメラのピントを裏面の目印に合わせ、その条件で加工を行うが、実際にはカメラの観察波長 (1100nm) とレーザーの波長 (1552.5nm) が異なるため、レーザー照射の際には付加的な色収差が発生する。この収差を補正するため、補正環リングを裏面にピントが合った状態からさらに動かすことによって、レーザーの焦点が裏面に合うようにした。この大きさは補正環の表示において 25 μm であると計算されたが、実際には照射実験によって裏面の加工痕が最少となる条件として決定した。計算値とは、補正環の設定精度の範囲で一致していた。この焦点位置を $\pm 0 \mu\text{m}$ とした。焦点位置を Si 基板の表面側に動かす場合をプラス方向、裏面側に動かす場合をマイナス方向とした。焦点位置を、マイナス方向へ適当に移動させた後、電動ステージで速度 0.4 mm/sec で 500 μm 走査した。ラインとラインの間隔は 50 μm

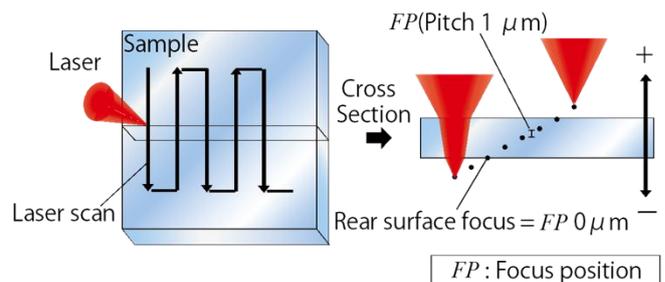


Fig.4 レーザーの走査経路と焦点位置の移動方法

とし、ひとつのラインを加工する毎に $1\ \mu\text{m}$ ピッチでプラス方向へと焦点を移動させた。Si 基板は厚さ $320\ \mu\text{m}$ の両鏡面のものを使用し、レーザーの光軸に対し垂直に取り付けた。パルスエネルギーは顕微鏡の前で $4\ \mu\text{J}$ となるように調整した。

3. 実験結果

3.1 補正環を用いた収差補正による Si 基板の裏面および内部加工

Si 基板裏面にレーザーを集光した際の焦点位置の影響について検討した。Fig. 5 に試料裏面の加工痕を裏面側から観察した結果を示す。左の図は赤外光を遮断し、可視光のみで顕微鏡観察したものである。レーザーは試料の左側から走査し、右側に進むにつれ焦点位置がプラス方向へと移動している。焦点位置 $-2\ \mu\text{m}$ から $+2\ \mu\text{m}$ の範囲で加工痕が観察できた。加工痕は試料基板の裏面側のみに見られ、レーザーが入射した表面側には変化がなかった。赤外光で観察すると Fig. 5 の右に示すような、可視光での観察で見られた加工痕に加えて、色の薄いラインが走査軌跡の全体に見られた。また、赤外光で観察できる色の薄いラインは可視光で観察できたラインよりも幅が広がった。

顕微鏡の観察では可視光のみの観察と、赤外光での観察で加工痕の見え方が異なった。ラインの表面をより詳しく見るために、SEM による観察を行った。Fig. 6 の左に裏面加工痕の全体像、右に焦点位置 $\pm 0\ \mu\text{m}$ の加工痕を高倍率で観察した像を示す。可視光での観察でラインが途切れていた位置は、SEM による観察でも変化は見られなかった。焦点位置 $\pm 0\ \mu\text{m}$ では幅 $12\ \mu\text{m}$ 程のライン上に粒径 500nm 程の粒状の構造が見られた。裏面の加工痕が観察できたところでは、ラインの幅が $8\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ で焦点位置がプラス方向に移動するほど細くなっていたが、すべて焦点位置 $\pm 0\ \mu\text{m}$ と同じ粒径 500nm 程の粒状構造となっていた。

Si 内部への影響を調べるため、断面観察を行った。ラインに垂直に試料を切断し、断面を研磨、その後 KOH によるエッチングを施した。Fig. 7 に図の下部に示したそれぞ

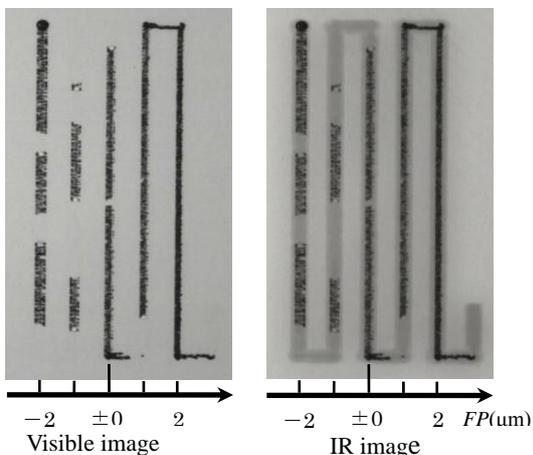


Fig.5 可視光(左)と赤外光(右)で観察した照射部裏面の顕微鏡写真

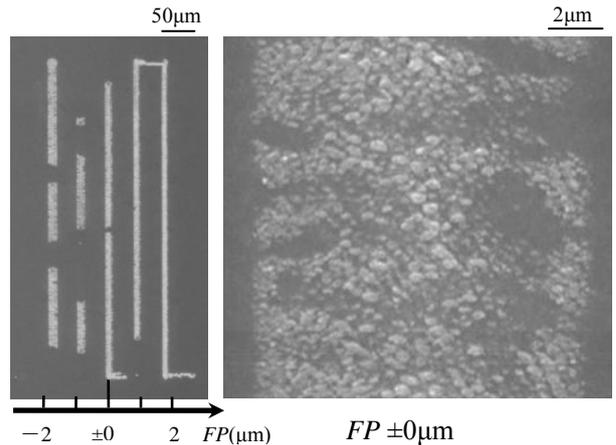


Fig.6 焦点位置が $\pm 2\ \mu\text{m}$ の範囲で形成された Si 裏面加工痕の SEM 写真と、 $0\ \mu\text{m}$ での加工痕の高倍率 SEM 写真。

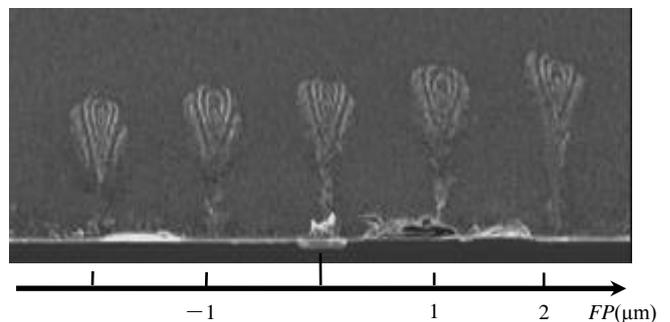


Fig.7 加工部の断面 SEM 像、照射間隔は $50\ \mu\text{m}$

れの焦点位置における、断面の SEM 観察像を示す。レーザー集光によって生じた裏面の変化は基板内部へ伸展していた。焦点位置 $-2\ \mu\text{m}$ では、裏面から約 $51\ \mu\text{m}$ 内側まで変化領域が伸びていた。Si 内部に変化が見られた範囲では、焦点位置が $1\ \mu\text{m}$ プラス方向へ移動するにしたがって、加工痕の内部への伸展が約 $6\ \mu\text{m}$ 内側へ移動していた。レンズの開口数と Si の屈折率から計算すると、焦点位置を $1\ \mu\text{m}$ 移動させると、Si 内部では $6.4\ \mu\text{m}$ 焦点位置が変化することから、この結果は妥当である。また内部に見られた変化領域は幅が広がっており、赤外光での顕微鏡観察にみられた色の薄い部分の幅とほぼ一致していることから、赤外観察による顕微鏡画像は、基板内部のこの変化を透過的に観察したものと考えられる。断片的に、裏面に加工痕が無く基板内部のみに変化が生じた部分がある。この理由としては、Si 基板裏面で約 30% のレーザー光が反射されるため、反射したレーザーと表面側からのレーザーが、裏面近くの基板内で重なり、その部分のエネルギー密度が高くなり、その部分での加工が生じたため、裏面に達するレーザーエネルギーが減少してしまい、加工されなかったのではないかと考えている。

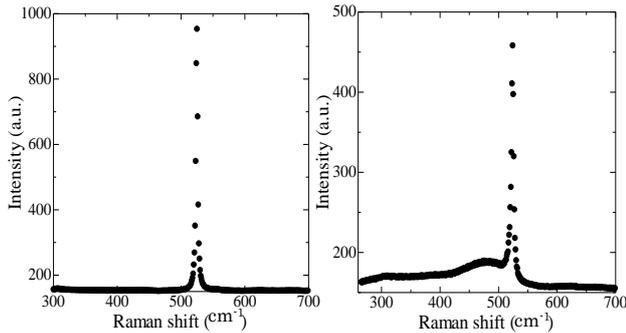


Fig.8 非照射部(左)と照射痕(右)の顕微ラマンスペクトル

3.2 ラマン顕微分光による Si 基板の裏面および内部加工の構造解析

レーザーの照射によってどのような変化が生じたのかを調べるため、顕微ラマン分光法による解析を行った。Fig. 8の左に Si 基板裏面のレーザー照射していない部分、右に粒径 500nm 程の粒状構造が形成された部分のラマンスペクトルを示す。

レーザー照射の無い位置では、単結晶 Si のラマンシフトである 525cm^{-1} の位置でピークが得られた。一方、粒状構造が形成された位置では、これに加えて 480cm^{-1} 付近にブロードなピークをもつ、アモルファス Si 特有のラマンスペクトルが得られた¹⁰⁾。レーザーを裏面に集光することによって、その部分で Si が単結晶からアモルファスへの構造変化が生じていた。断面 SEM 観察でグレーに変色して見えた部分からも、Fig. 8 の右側のようなラマンスペクトルが得られ、この部分の構造が一部アモルファス Si に変化している事が分かった。

3.3 LCOS-SLM を用いて収差補正した場合の基板の裏面加工

Si 基板 (厚さ $110\mu\text{m}$) の裏面に焦点を合わせ、走査速度 $100\mu\text{m/s}$ 、繰返し数 500kHz 、照射設定パルスエネルギー $4\mu\text{J}$ で走査加工を行った。また、収差補正を行わない場合と、これまでの補正環付き対物レンズによる収差補正の場合との比較も行った。Fig. 9 に LCOS-SLM により収差補正した際の裏面と表面の SEM 画像を示す。表面には何らの変化も観察されず、裏面のみ加工することが出来たが、裏面の加工痕は溝加工ではなく微細な粒状構造になっていた。これは、これまでの補正環付き対物レンズによる収差補正の結果と同様だった。

Fig. 10 に収差補正無し、補正環付き対物レンズ及び LCOS-SLM で収差補正した場合のそれぞれの裏面加工痕

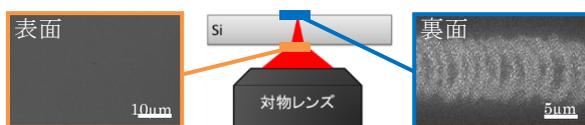


Fig. 9 裏面に集光した際の表面と裏面の SEM 画像

収差補正方法	無し	補正環付き対物レンズ	LCOS-SLM
走査方向 → 5μm			
加工幅 [μm]	15.5 (0.3)	9.5 (0.2)	9.3 (0.5)

Fig. 10 各収差補正方法により形成された裏面加工痕の比較。裏面から撮影した SEM 画像。

の SEM 画像を示す。いずれの場合も、表面に加工は入っておらず、裏面のみ加工されていた。収差補正無しに比べ、補正環付き対物レンズと LCOS-SLM による収差補正では加工幅が小さくなっており、ほぼ同程度の幅あることから、LCOS-SLM で補正環付き対物レンズと同等の収差補正ができることが分かった。しかし、LCOS-SLM による加工痕は、微細な粒状構造の密度が同心円状に高くなっているように見える。これは、ビーム強度に分布があるためではないか、と考えられ、LCOS-SLM により位相変調されたレーザー光の集光が、まだ不十分である可能性を示唆している。レーザー波長が LCOS-SLM の使用波長範囲よりわずかに長波長であることや、Si 基板の厚さの均一性、対物レンズ瞳への CGH 像の転写光学系の精度など、いくつか検討すべき課題が残されている。

3.4 Si 基板裏面での微細周期構造の形成：裏面 LIPSS の発見

これまでの研究過程において、レーザーのフルエンスや繰返し数を下げると、Si 基板裏面の照射部に、微細な粒状構造ではなく、周期間隔 300nm 程度の微細な周期構造が形成されることを発見した⁸⁾。Si 基板表面にもレーザーのフルエンスや繰返し数を下げて集光、照射したところ、少しデフォーカスした場合に、周期間隔 1100nm 程度の微細周期構造が形成された。この構造は、従来から報告のあるレーザー誘起表面微細周期構造 (Laser Induced Periodic Surface Structure : 以下 LIPSS)³⁾ にきわめて類似しているため、以下 LIPSS と表記する。これまで報告されている LIPSS は、通常は試料の吸収波長域の短パルスレーザーの照射によって、試料表面にレーザーの偏光面に対して垂直方向の溝が形成されるもので、応用を含めて盛んに研究されている。今回、Si 表面に形成された LIPSS は非吸収波長のレーザー光により形成されているが、形成方向は従来から報告のある LIPSS と一致していた。しかし、裏面に見出された LIPSS はレーザーの偏光面に対して平行に形成されており、かつレーザー波長の $1/5$ 程度という短い周期間隔で形成された。これは、従来知られていた LIPSS とは異なる特徴である。そこで、光路中に $1/2$ 波長板を設置し、任意の角度に回転させることでレーザーの偏光面を変化させ、その裏面及び表面の LIPSS に与える影響をみた。Si 基板 (厚み $303\mu\text{m}$) の表面または裏面に焦点を合わせ、走査速度 $100\mu\text{m/s}$ 、繰返し数 1kHz 、照射設定パルスエネルギー $4\mu\text{J}$

1/2波長板角度 [°]	0	22.5	45
走査方向 5 μ m			
加工幅 [μ m]	20.3 (0.3)	14.8 (0.3)	13.8 (0.3)
周期間隔 [nm]	1100 (200)	1080 (140)	1000 (100)

Fig. 11 偏光面を変えた時の表面加工痕のSEM画像

1/2波長板角度 [°]	0	22.5	45
走査方向 1 μ m			
加工幅 [μ m]	12.4 (0.1)	12.0 (0.2)	10.8 (0.2)
周期間隔 [nm]	360 (20)	370 (40)	400 (60)

Fig. 12 偏光面を変えた時の裏面加工痕のSEM画像

で走査加工を行った。また、表面加工の際は、レーザーのフルエンスを下げるために焦点位置を表面より 10 μ m ほど離して加工した。なお、収差補正は LCOS-SLM ではなく、補正環付き対物レンズで行った。

Fig. 11 に試料に入射するレーザーの偏光面方向を走査方向に対して変えた時の Si 基板表面の加工痕の SEM 画像を、Fig. 12 に Si 基板裏面の加工痕の SEM 画像を示す。各画像中の矢印はレーザーの偏光面を示している。加工幅、周期間隔はランダムに 10ヶ所測定し、その平均値を示した。括弧内は標準偏差を示している。

表面、裏面共に偏光面を変えても LIPSS が形成されていた。表面 LIPSS は偏光面の方向が変化しても、常に偏光面に対して垂直に形成されていることが分かった。周期間隔は偏光面による影響はほとんどなく、1050nm 程度であった。この周期間隔は、照射レーザー波長 1552nm の 70%程度であり、これまで報告されている LIPSS の間隔と照射レーザー波長の関係におおよそ一致している。加工幅は偏光面が走査方向に対して垂直の方が平行よりも約 30%広がっていた。

一方、裏面 LIPSS は偏光面の方向の変化に伴って、常に偏光面に対して平行な方向に形成された。周期間隔は偏光面によらず、380nm 程度であった。これは、レーザー波長の 25%以下であり、非常に小さくなっている点が、従来の LIPSS とは異なる特徴である。ただし、屈折率が n の媒体中の光の波長は $1/n$ 倍になる事を考慮すると、Si 基板内部から裏面へ入射するレーザー光の波長は 488nm となっているはずであり、この値と比べると周期間隔は波長の 85%程度であり、一般的な LIPSS の特徴と矛盾はしない。加工幅は偏光面が走査方向に対して垂直の方が平行より

も約 10%広がっていた。しかし、表面の場合と比べて差が小さいことから、偏光面と走査方向の相対関係による加工幅の変化は少ないことが分かった。

4. 研究のまとめ

単結晶 Si の裏面のアブレーション加工を目的として、赤外フェムト秒レーザーと赤外顕微鏡を組み合わせた加工システムによる、局所的な微細加工を試みた。

- (1) Si の大きな屈折率による収差を補正する方法として、赤外対物レンズに装備されている補正環を用いる方法と、空間光位相変調器である、LCPS-SLM を用いた方法の 2つを試みた。
- (2) 補正間で収差補正した場合、焦点位置が裏面近傍にあるとき、裏面に粒径 500nm 程の粒状構造が形成された。またレーザー照射によって起こる変化は Si 基板内部にも見られ、内部のみの変化が見られる部分もあった。ラマン測定の結果、変化した部分からアモルファス Si のラマンスペクトルが検出された。赤外レーザーの照射によって、Si の結晶構造を単結晶からアモルファスへと、位置選択的に変化させることができた。
- (3) LCOS-SLM を用いた実験装置で収差補正を行い、Si 基板 (厚み 110 μ m) 裏面に赤外フェムト秒レーザーで走査加工を行った。表面に加工を入れずに、裏面のみ加工できたが、加工痕は補正環付き対物レンズでの補正と同様に粒状構造だった。加工幅は収差補正無しよりも小さく、10 μ m 以下にできた。補正環付き対物レンズとほぼ同程度の幅であることから、同等の収差補正が出来ていることが分かった。しかし、加工痕は、微小な粒状構造の密度が同心円状に高くなっており、これは、ビーム強度に分布があるためではないか、と考えられ、LCOS-SLM の位相変調による集光が、まだ不十分である可能性がある。対物レンズ瞳への CGH 像の最適化や、転写光学系の精度向上など、いくつか検討すべき課題がある。
- (4) 今回の条件では、裏面に深さのある加工はいずれの収差補正の方法でも実現できなかった。
- (5) Si には吸収されない波長の短パルスレーザーを用いて、基板表面と裏面に LIPSS を形成することができた。
- (6) 表面ではデフォーカスの条件で、周期間隔が 1050nm 程度の微細構造が形成され、その方向はレーザーの偏光面に垂直であった。これは、従来報告されている吸収波長帯のレーザーによって形成された LIPSS と同様の性質である。
- (7) 裏面に集光した場合にも、LIPSS が形成されたが、周期間隔は 380nm と非常に小さく、その方向は偏光面に平行になった。LIPSS に対応する位置の基板表面 (レーザー光入射面) には何らの変化も観察されず、裏面にだけ位置選択的に LIPSS を形成することができた。

謝辞

本研究の遂行にあたり、LCOS-SLM の使用に関して貴重な助言をいただいた、宇都宮大学の早崎教授、長谷川博

士に感謝する。また、研究分担者である助教の田辺里枝博士、修士課程の学生として本研究に協力してくれた、坂下寛樹、植和田充、片岡大熙、Chiah Sin Ying の各氏に感謝する。

本研究は公益財団法人天田財団の平成 24 年度一般研究開発助成 (AF-2012214) の助成を受けて行われた。また、本研究の一部は科学研究費補助金、挑戦的萌芽研究 (26630023) の援助もを受けて行われた。

参考文献

- 1) See for example, M. Shur 'Physics of Semiconductor devices', Prentice-Hall Inc., New Jersey, (1990)
- 2) Y. Ito et.al., Proc. SPIE Vol. **7584**, 75840 M-1-7 (2010)
- 3) 特願 2011-052580
- 4) Y. Ito et.al., MRS Symposium Proceedings **1365**, 31-42 (2012)
- 5) Y. Ito, et.al., [DOI: 10.2961/jlmn.2014.02.0004] JLMN- Journal of Laser Micro/Nano- engineering Vol. **9**, No. 2, 98-102 (2014)
- 6) 植和田充, 片岡大熙, 田辺里枝, 伊藤義郎, 2014 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, 171-172 (2014)
- 7) 坂下寛樹 他, 2013 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, I64, 599 - 600, (2013)
- 8) 星海斗 他, 精密工学会大会学術講演会論文集, vol. 2011, B75 (2011)
- 9) 片岡大熙 他, 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, N16, 693 - 694, (2014)
- 10) H. Ito, etc, Opt. Express **17**, 14367 - 14373, (2009)
- 11) Jiwang Yan, J. Appl. Phys., Vol.**95**, No.4, 2094-2101 (2004)
- 12) M. Siegrist, etc, Appl. Phys. **2**, 45 - 46. (1973)