

# 解説

## 高出力真空紫外レーザーと新しい物質プロセス

佐々木 亘・黒澤 宏

宮崎大学工学部電気工学科 〒889-21 宮崎市学園木花台西 1-1

(1991年5月13日受理)

### High Power VUV Lasers and a New Method for Material Processing

Wataru SASAKI and Kou KUROSAWA

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering,  
Miyazaki University, 1-1, Gakuen-kibanadai, Miyazaki 889-21

#### 1. はじめに

近年、LSIの集積度が急速に高くなるにしたがって、紫外レーザーによる半導体プロセス技術の確立に多大の努力がなされているが<sup>1)</sup>、将来はさらに波長の短い真空紫外レーザーの高集光性を生かした極微細プロセス技術の開発に向かうことは明白であろう。

真空紫外レーザーによるプロセスは、その短波長の特性を生かした微細な加工ばかりでなく、高い光子エネルギーを生かすことにより、従来になかった全く新しい原理に基づく物質プロセスの可能性がある。さらに、高出力でコヒーレンスのよい真空紫外レーザー光によるプロセスは、半導体ばかりでなく、その特徴である高集光性と高い光子エネルギーを利用した種々の応用が考えられる。ほとんどの化学結合の結合エネルギーは10 eV以下にあり、波長120 nm程度の真空紫外レーザーを用いれば、1光子で効率よくその結合を切断できる。例えば、C-Cの3重結合でも約9 eV、波長130 nmに相当する。このように光子を直接物質に作用させてプロセスを行う方法は、従来のように、エッチング液や反応ガスを使用しないので、製作した微細構造の境界のぼけがなく、極微細造のプロセスには非常に有利である。

このように真空紫外レーザーは応用は物質プロセスだけを取り上げても大きな可能性を有しているが、高性能のレーザーの開発が困難であったため、数年前までは、あまり盛んでなかった<sup>2-4)</sup>。真空紫外域のレーザーにおいては、レーザー上準位の短い励起寿命に打ち勝って反

転分布を生成することが重要な鍵となる。それには従来急速な強励起によって、短時間に反転分布を得ようとするのが一般的であった。われわれは、希ガスエキシマレーザーの励起機構を詳細に検討し、精度よいシミュレーションコードを開発し、このコードを用いて、電子ビーム励起希ガスエキシマレーザーの励起条件を検討した。その結果、比較的ゆっくりとした長い励起による方がよいことが明らかになり、電子ビーム励起レーザー装置を設計・製作し<sup>5)</sup>、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザーとKr<sub>2</sub>エキシマレーザーの高出力化を達成した<sup>6)</sup>。

次に、真空紫外レーザーの高出力化のもう一つの問題点に共振器鏡の光損傷がある。真空紫外域では反射率の高い共振器鏡が開発されていないことと、全ての物質の吸収係数が大きくなるので、光損傷しきい値が、可視・紫外域に比べて低くなる。われわれは、光損傷耐力の高い共振器鏡を開発し安定な高出力動作の技術を確立しての現状を打開した。

この高出力希ガスエキシマレーザーを用いて、レーザー光のエネルギーの大きな光子が物質に直接作用して、その物質を改質する新しい現象を見いだした。すなわち、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー光を石英(SiO<sub>2</sub>)基板に照射すると、照射を受けた表面に薄いSi層が形成される。これを物質プロセスの観点で捉え、その物理的機構を調べ従来にない新しい原理による物質プロセスの端緒を開いた。

本解説では、真空紫外レーザーとして特に希ガスエキシマレーザーに焦点を絞り、その高出力共振と、応用の

一つとして、新しい物質プロセスの原理について述べる。表題からすると、真空紫外レーザー全般について、従来からの研究成果を広く報告し、物質プロセスへの応用についても、他の方法と比較した解説をすべきであると考えられるが、編集委員会から、われわれの研究を中心に紹介して良いとのご依頼なので、真空紫外レーザー全般については他の解説記事に譲ることにし<sup>7,8)</sup>、われわれの最近の成果を中心に紹介することをお断りしておく。

2. 希ガスエキシマレーザー

真空紫外領域で発振する高出力レーザーとしては、表1に示すように、希ガスハライドエキシマレーザー、希ガスエキシマレーザー、および分子レーザーがある。この中で特に高出力発振の開発が進んでいるのは希ガスハライドエキシマレーザーと希ガスエキシマレーザーである。ArF レーザーは放電励起で数百 Hz の高繰返し発振が実現され有用であるが、波長としてはやっと真空紫外領域に入ったばかりで真空紫外レーザーというよりむしろ紫外レーザーと考えられている。最近、F<sub>2</sub> 分子レーザーの高出力化が注目されはじめ、開発が進めば、放電励起で発振するので今後応用面で期待が持てる。

本稿では、希ガスエキシマレーザーの高出力発振に限定し、最近のわれわれの成果を中心に解説する。希ガスエキシマレーザーは高出力発振が可能ばかりでなく、中心波長の前後数 nm にわたって波長可変であるため、応用面からも注目すべきレーザーである。そのうえ、希ガスエキシマレーザーはハロゲンなどの化学的に活性の強いガスが不要で、不活性の希ガスのみで発振するので、レーザーガスの寿命の点、および、レーザーヘッド

製作の際の材料選択など技術的に非常に楽である。

希ガスエキシマレーザーは、波長の長い方から、Xe<sub>2</sub> エキシマレーザーの 172 nm, Kr<sub>2</sub> エキシマレーザーの 146 nm, Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーの 126 nm があり、Ne<sub>2</sub> エキシマと He<sub>2</sub> エキシマではそれぞれ 83 nm と 50 nm に中心波長を持つ幅の広い蛍光スペクトルが観測されているが、レーザー発振の報告はない。

次に、希ガスエキシマレーザーのエキシマ生成機構を、Ar<sub>2</sub> エキシマを例に説明する。その他の Kr<sub>2</sub> エキシマ, Xe<sub>2</sub> エキシマでも主量子数がそれぞれ1ずつ増加するだけで全く同様である。

Ar<sub>2</sub> エキシマは図1に示すように励起状態でのみ安定な分子を形成し、基底状態では解離的ポテンシャル曲線を有する。エキシマ分子の形成は、電子衝突によって励起されたアルゴンイオン, Ar<sup>+</sup>, および高い励起状態のアルゴン原子, Ar<sup>\*\*</sup> (4p) が、基底状態のアルゴン原子2個との3体衝突によって、それぞれイオンエキシマ, Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>, および、高い励起状態のエキシマ, Ar<sub>2</sub><sup>\*\*</sup>, を生成する。これらは解離過程を経て Ar 原子の第一励起状態, Ar\* (4s <sup>3</sup>P<sub>1,2</sub>), に至り、さらに基底状態のアルゴン原子との3体衝突を経てエキシマを形成する。これらの反応過程を図1中に番号を付した点線で示すと同時に、対応する反応過程を式(1)~(6)で示す。

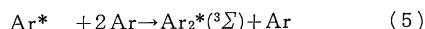
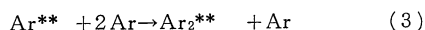
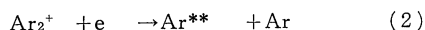
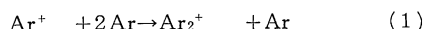


表 1 真空紫外レーザー

	Laser wavelength (nm)	Excitation
ArF	193	e-beam discharge
Xe <sub>2</sub>	172	e-beam
Kr <sub>2</sub>	146	e-beam
Ar <sub>2</sub>	126	e-beam
Ne <sub>2</sub>	83 (f)	
He <sub>2</sub>	50 (f)	
F <sub>2</sub>	157	e-beam discharge
H <sub>2</sub>	110	discharge

(f): Fluorescence only

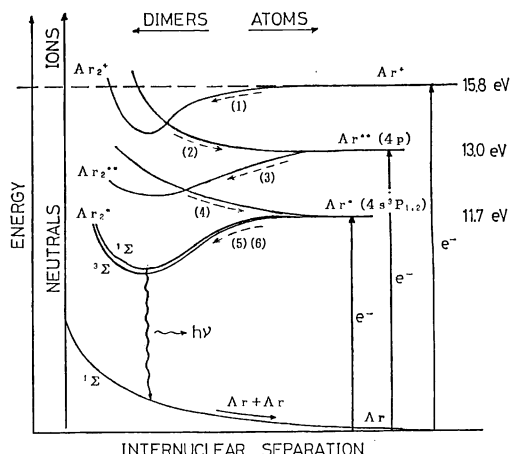


図 1 電子ビーム励起希ガスエキシマレーザー

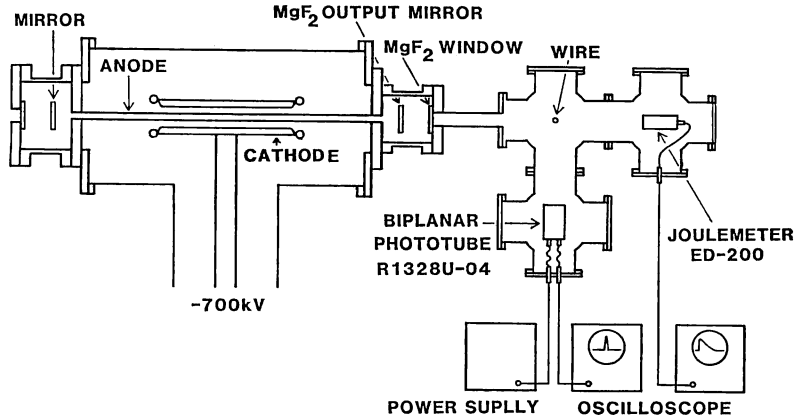


図2 アルゴンエキシマレーザーのポテンシャル曲線と励起機構

エキシマ準位は自然放出寿命が  $4.2 \text{ ns}$  の 1 重項 ( $^1\Sigma_u$ ) と  $3 \mu\text{s}$  の 3 重項 ( $^3\Sigma_u$ ) からなり、レーザー発振は 1 重項から基底状態 ( $^1\Sigma_g$ ) への遷移で生じる。基底状態が解離的であるため、基底状態からエキシマ状態への光吸収による遷移がないので、反転分布が生成しやすい。誘導放出断面積は、スペクトルの最大点で、約  $10^{-17} \text{ cm}^2$  で<sup>9)</sup>、希ガスハライドエキシマレーザーに比べて 1 桁小さい。エキシマの生成機構には 3 体衝突過程が多く含まれるため、高気圧状態の希ガスを励起することによって、高いエキシマ生成効率を得られ、高利得 ( $\sim 13\% \text{ cm}^{-1}$ ) が得られる。

一般的にガスレーザーの励起方法としては放電、電子ビームおよび光励起などが考えられるが、希ガスエキシマレーザーにおいては、前述のエキシマの生成機構から、高い生成効率を達成するためには、10 気圧以上の高圧ガスを均一に励起しなければならない。しかし、10 気圧以上の高気圧で均一な放電を得ることは非常に困難で、希ガスエキシマレーザーの発振は、現在のところ電子ビーム励起による発振のみが報告されている。

図 2 にわれわれの電子ビーム装置の概略を示す。700 kV の高電圧パルスを、陽極と陰極を同心円状に配置したダイオードに供給する。中心の陽極管は、肉厚 80~100  $\mu\text{m}$  のステンレススチール管でその中に高気圧のレーザーガスが封入されている。高速の電子は加速電圧が 400 kV を越えると陽極パイプの壁を貫通して中のレーザーガスを励起する。壁の厚さが薄いほど低エネルギーの電子でも貫通することができるが、レーザーガスの圧力に機械的に耐えなければならないので余り薄くすることはできない。上記の値がこの両者の条件を満足する最適値に近い値である。

陽極管の両端は共振器鏡を配置する高圧室に接続され

ている。真空紫外域では光学窓の透過率が低いので、内部鏡方式の共振器を用いなければならない。使用した共振器鏡については次節で詳しく述べる。出力鏡を出たレーザー光は MgF<sub>2</sub> の圧力窓を通して外部に取り出される。106 nm より長波長の領域では、LiF、または、MgF<sub>2</sub> の窓材を用いることができる。LiF は強い真空紫外光の照射によって色中心ができ、すぐに失透と言われているが、われわれの経験では数 MW レーザー光による光損傷の程度は MgF<sub>2</sub> とあまり相違はなかった。出力窓を通して出たレーザー光は、 $10^{-6} \text{ mmHg}$  以下の真空室に導かれる。この真空室の中に検出器を配置し、レーザーの特性を測定する。

### 3. 高出力化の方法と出力特性

希ガスエキシマレーザーは反転分布が容易に得られることと、レーザー上準位が基底状態のすぐ上の準位であるため、真空紫外領域に発振波長があるにもかかわらず、非常に高い効率を得られる可能性が指摘されていた。Lorents はエキシマの生成効率を理論的に計算し、電子ビーム励起に対して 50% の効率でエキシマ放射の量子効率が、Ar, Kr, Xe のいずれの場合も約 50% になることを示した<sup>10)</sup>。しかし、実際にはエキシマの生成効率は上がらず、高出力発振さえ Xe<sub>2</sub> エキシマレーザーを除いては、達成が困難な状況であった<sup>11,12)</sup>。われわれは Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーの高出力発振を得るため、精度のよいシミュレーションコードを開発し、電子ビーム装置を設計製作して 126 nm で 1 MW 以上の高出力発振を得た<sup>13)</sup>。

希ガスエキシマレーザーの高出力発振における問題点は、励起方法と共振器鏡である。表 1 に示すように希ガスエキシマレーザーの発振波長は構成原子の原子番号と

共に減少する。一方、電子ビーム励起において、入射電子のエネルギーが原子に与えられる割合は原子の阻止能で表されるが、それは原子番号と共に小さくなる。したがって、同程度の励起を得るためには原子番号の小さいほど、すなわち、短波長を得ようとするほど発振のスレッシュホールドは高くなり、ガス圧を高くしなければならない。従来は、1 MeV 以上に加速された非常に高速の電子を数 ns 発生し、短時間で強い励起を得ていたが、われわれは Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーのシミュレーションを行い、レーザー利得の立ち上がりが個々の素過程から想像されるよりはるかにゆっくり立ち上がることを突き止め、長パルス励起の方が有利なことを明らかにした<sup>9)</sup>。この結果に基づき、有効な励起時間が 100 ns の電子ビーム装置により従来より効率のよい励起を得、上記の出力をさらに向上させ、16 MW の高出力発振を Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーの 126 nm で達成した<sup>14)</sup>。その

ときの、励起パルス波形 (a) とレーザー出力波形 (b~g) のガス圧による変化の一例を図 3 に示す。励起パルスは、陽極管の壁を電子が透過する 400 kV 以上のところで、約 100 ns の持続時間を有する長パルス励起になっていることを示している。レーザー発振はアルゴンガス圧 22 気圧から始まり、ガス圧の増加にしたがって急激に増大する。35 気圧のときピーク出力 16 MW を得、40 気圧ではやや飽和が見られる。

真空紫外域においては、共振器鏡の反射膜として可視・紫外域におけるように誘電体多層膜の製作が困難で、素材そのものの反射率を利用しなければならない。その上、真空紫外域では、波長が短くなるにしたがって共振器鏡の反射率が下がるばかりでなく、表面粗さによる散乱損失が増加する。したがって、共振器鏡の研磨は、平面度をよくするだけでなく、表面粗さを小さくしなければならない。

われわれは、表 2 に示す種々の物質で共振器鏡を製作し、この波長域における高出力レーザーの反射鏡としての特性とその光損傷機構をしらべ、高耐力鏡の評価法を確立した。光損傷しきい値の測定と損傷面の観察から、この波長域においても数 MW、パルス幅 10 数 ns のレーザーパルスに対しては、損傷機構は熱作用が支配的であることを明らかにした。この結果に基づき、損傷機構として熱作用のみを考慮して、簡単なモデルにより損傷しきい値を評価する理論式を導出した。損傷しきい値を決める物質定数は、熱伝導率、融点および反射率であることが示され、算出した損傷しきい値は実験値と非常に一致を見た<sup>15)</sup>。すなわち、この波長域ではほとんど全ての物質が大きな吸収係数を持ち、反射率は複屈折率の虚数部と実数部の両方の値によって決まる。また吸収係数が大きいので、光の侵入深さはせいぜい 10 nm 以下で、入射光エネルギーの (1-R) の割合のエネルギーが、表面近傍の非常に薄い層で吸収され、表面の温度上昇に寄与する。したがって、熱伝導率が大きくかつ融点

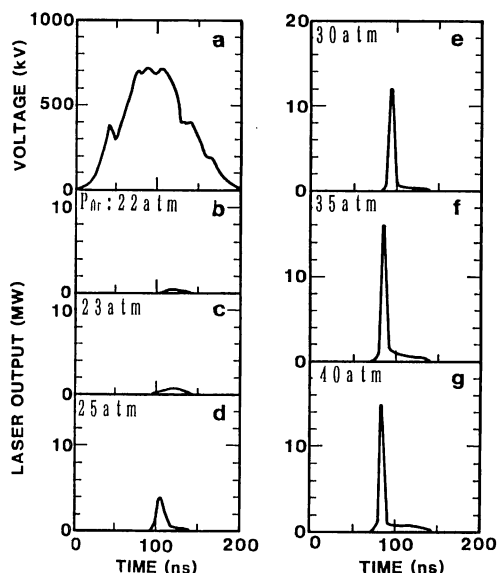


図 3 励起パルス波形とレーザー発振波形

表 2 共振器鏡の光学的特性

Mirror material	Optical constants		Reflectivity		Measured roughness $\sigma_{rms}$ (nm)
	$n$	$k$	Calculated $R_c$ (%)	Measured $R_o$ (%)	
Al/SiO <sub>2</sub>	0.046	1.23	92.9	80	—
Si	0.32	1.44	66.9	52	0.6
SiC	1.26	2.15	48.3	47	0.2
W	1.09	1.37	30.1	19	1.2
Mo	0.74	1.05	28.4	27	0.3
SiO <sub>2</sub>	2.26	0.19	15.3	14	1.3

が高い物質ほど損傷しきい値が高くなる。ここで $R$ は強度反射率である。

このような理由から、われわれが現在までに開発した反射鏡のなかでは、SiC が  $1 \text{ Jcm}^{-2}$  の損傷しきい値を持ち、反射率も 48% と最良の共振器鏡であることが、前述のモデル計算からも実験結果からも示された。実際、SiC の単結晶をスーパーポリッシュした共振器鏡で<sup>16)</sup>、Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーの最高出力 16 MW を共振器鏡の損傷なしに得たことは先に述べた。さらに、表面酸化のない Al 膜を熱伝導のよい基板の上に 100  $\mu\text{m}$  程度の厚さに作ることができれば、反射率が 80% 以上で融点は約 660°C と低いが、熱伝導率が大いのでさらに損傷耐力の高い(約  $3 \text{ Jcm}^{-2}$  と予想される)共振器鏡が得られる可能性があることがモデル計算から予見できる。

#### 4. 新しい物質プロセスへの応用

真空紫外レーザーの応用としてはレーザー光共通の特徴であるコヒーレンスに加えて、波長の短いことを利用した非常に広い応用分野が考えられる。中でも物質のプロセスはその将来性と社会的必要性から非常に興味深い分野である。

半導体集積回路のプロセスにおいては最近ますます集積度が高くなり、描かれるパターンの線幅が細くなっている。将来さらに微細な加工の要求が高まることを予測し、現在、紫外波長の KrF エキシマレーザー (249 nm) の開発とそれによるプロセス技術の開発が盛んに行われている。しかし、さらに高い集積度が将来要求された場合に、より波長の短い真空紫外レーザーが必要になることは明白である。

レーザービームの広がり角が等しければ、集光できる最小スポット径は波長に比例して小さくなるので、希ガスハライドエキシマレーザーよりさらに短波長の希ガスエキシマレーザーは、極微細プロセスのための光源として非常に有力な候補である。われわれは、希ガスエキシマレーザーのもう一つの特徴である、高い光子エネルギーを利用した全く新しいプロセス法を提案した<sup>17)</sup>。

SiO<sub>2</sub> 基板に強い Ar<sub>2</sub> エキシマレーザー光を照射すると、照射された表面の酸素が離脱し Si が析出することを実験的にみいだした。図 4 に、Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーおよび Kr<sub>2</sub> エキシマレーザーで照射した石英ガラスの XPS スペクトルを示す。●印を付したスペクトルがレーザー光が照射された部分からのもので、Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーに対して 4~9 が、Kr<sub>2</sub> エキシマレ

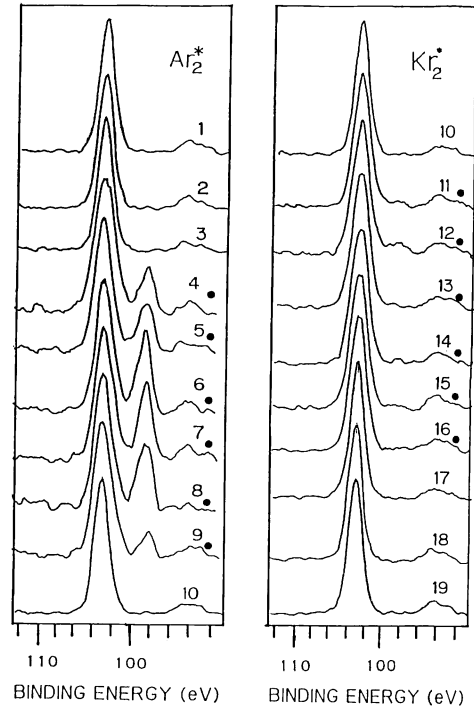


図 4 被照射部 (●印で示す) と照射されていない部分からの Si の 2p 軌道の XPS スペクトル

ザーに対して 11~16 がそれぞれ対応する。全てのスペクトルにみられる 103 eV の山は、SiO<sub>2</sub> 中の Si (2p) のスペクトルである。Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーを照射した部分からのスペクトルには、SiO<sub>2</sub> の Si (2p) のスペクトルに隣接して、Si 中の Si 2p のスペクトルが現れているが、Kr<sub>2</sub> エキシマレーザーを照射した部分からは SiO<sub>2</sub> の Si スペクトルのみである。いずれの場合も照射されていない部分からは SiO<sub>2</sub> の Si スペクトルのみが現れている。

次に、視野制限 XPS によって Si 中の Si (2p) スペクトルでマッピングを行ったものを図 5 に示す。ここでも Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーで照射された部分からは強い Si スペクトルが得られ、その領域は照射したレーザービームの径 5 mm ときわめてよい一致がみられる。Kr<sub>2</sub> エキシマレーザーによる照射では全く Si によるパターンは現れない。

われわれは、この現象に注目し種々の実験を行い Si の析出する機構を考察した。図 6 は Si のバンドギャップと照射レーザー光の 1 光子のエネルギーの関係を図示したもので、一般に SiO<sub>2</sub> のバンドギャップと言われていた 9 eV を挟んで上下に Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーの光

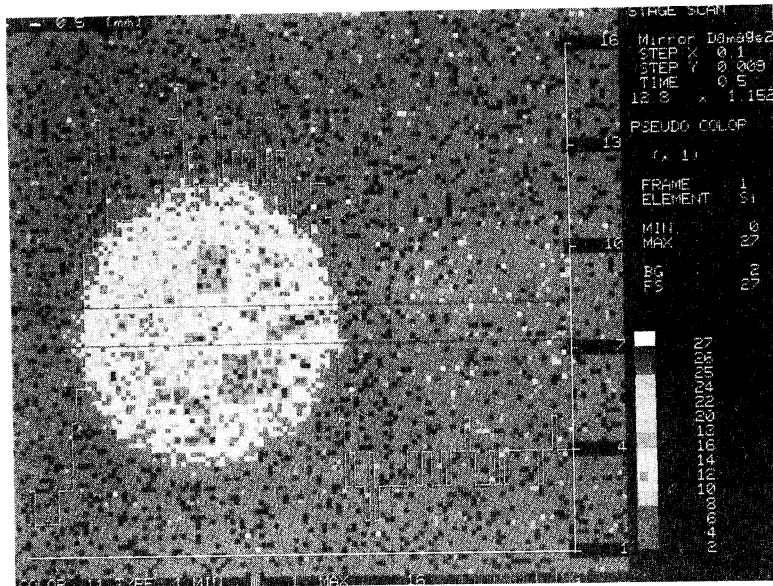


図 5 SiO<sub>2</sub> ガラス表面の、バルク Si 中の Si 2p 軌道からの放射 (99 eV) スペクトル強度による二次元像。Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーおよび Kr<sub>2</sub> エキシマレーザーで照射された両方のビームパターンが示されている。

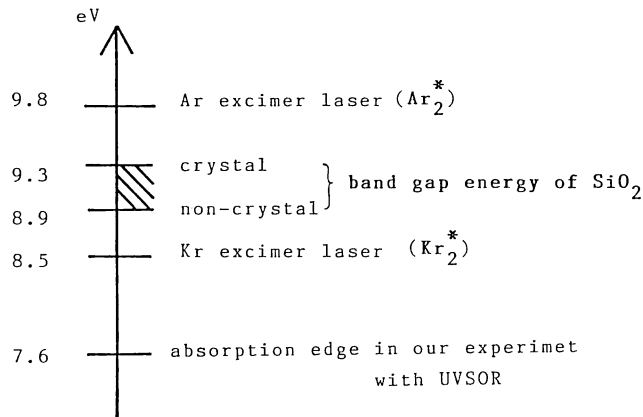


図 6 SiO<sub>2</sub> のバンドギャップ、Ar<sub>2</sub> および Kr<sub>2</sub> エキシマレーザー光子と吸収端などのエネルギーの関係

子エネルギー 9.8 eV と Kr<sub>2</sub>\* エキシマレーザーの 8.5 eV がある。すなわち、Ar<sub>2</sub> エキシマレーザーで SiO<sub>2</sub> を照射した場合は効率よく価電子帯から伝導帯へ電子が励起されるが、Kr<sub>2</sub> エキシマレーザーではエネルギーが不足して励起が行われない。

石英ではバンド間遷移によって自己捕獲励起子が生成されそれが介在して酸素離脱が生ずることが報告されており、われわれの Ar<sub>2</sub> エキシマレーザー照射によって自己捕獲励起子を介在した酸素離脱により、Si が析出したと解釈できる。Kr<sub>2</sub> エキシマレーザーではバンド間遷移は起こらず Si の析出がみられなかったものと思

れる<sup>18)</sup>。このようにレーザー光子が直接物質に作用してプロセスを行う方法は初めてのもので、われわれはこれをスーパードライプロセスと呼んでいる。

このプロセス機構は従来のレーザー CVD 法やプラズマ CVD 法のように反応ガスの化学反応によるプロセスではないので、極微細加工に非常に適している。すなわち、レーザー光が照射された部分のみがプロセス作用を受けるので、レーザー光を制御することによって基板表面に直接図形を描くことができる。したがって、描かれた線の幅は集光されたレーザービームの最小スポット径に等しく、原理的にはぼけがなくなる。

このスーパードライブプロセス機構と真空紫外レーザーの集光性を利用すれば、従来にない極微細構造の加工が実現できるものと考えられる。現在、われわれの研究室ではこのスーパードライブプロセス技術を確立するために、析出した Si の物性評価、照射条件と加工層の様子などプロセスの基礎実験を進めると共に、レーザー光の波長を変えて、他の物質への適用も検討している。

### 5. おわりに

高出力真空紫外レーザーとして、希ガスエキシマレーザー、特に Ar<sub>2</sub> エキシマレーザー (126 nm) と Kr<sub>2</sub> エキシマレーザー (146 nm) を中心に解説した。これらのエキシマレーザーの最高出力は共振器鏡の光損傷によって制限されることを指摘し、共振器鏡の光損傷しきい値を支配的に決定する物質定数を明らかにすると共に、簡単なモデルでこの損傷しきい値が推定できることを示した。またこれらの損傷しきい値は実験で得られた損傷しきい値とよく一致する。SiC 共振器鏡による高出力発振についても述べた。

つぎに、真空紫外レーザーの重要な応用として、高エネルギー光子による石英の直接プロセスとして、照射表面に Si 層を形成できることを示し、その原理を紹介した。さらに、将来の半導体極微細加工への可能性を評価した。

### 文 献

- 1) 例えば、第2回超先端加工システム技術シンポジウム予稿集 (1990).
- 2) P. W. Hoff, J. C. Swingle and C. K. Rhodes: Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 245.
- 3) W. M. Hughes, J. Shannon and R. Hunter: Appl. Phys. Lett., **24** (1974) 488.
- 4) W. G. Wrobel, H. Rohr and K. H. Steuer: Appl. Phys. Lett., **36** (1980) 113.
- 5) 上原洋一, 藤原関夫, 笠井正三郎, 土田一輝, 佐々木 亘, ほか: レーザー研究, **13** (1985) 335.
- 6) Y. Uehara, *et al.*: Opt. Lett., **9** (1984) 539.
- 7) 佐々木 亘: レーザー研究, **13** (1985) 912.
- 8) 佐々木 亘, 黒澤 宏: レーザー研究, **16** (1988) 200.
- 9) M. Diegelman, W. G. Wrobel and K. Hohla: Appl. Phys. Lett., **33** (1978) 525.
- 10) D. C. Lorents: Physica, **82 C** (1976) 19.
- 11) E. R. Ault, *et al.*: unpublished.
- 12) R. O. Hunter, J. Shannon and W. Hughes: Maxwell Lab. Report, MLR-378 (1975).
- 13) Y. Uehara, W. Sasaki, S. Kasai, S. Saito, E. Fujiwara, Y. Kato, C. Yamanaka, K. Tsuchida and J. Fujita: Opt. Lett., **10** (1985) 487.
- 14) K. Kurosawa, Y. Takigawa, W. Sasaki, M. Okuda, K. Yoshida, E. Fujiwara and Y. Kato: IEEE J. Quantum Electron., **QE-27** (1991) 71.
- 15) 瀧川靖雄, 黒澤 宏, 奥田昌宏, 佐々木 亘, ほか: レーザー研究, **18** (1990) 814.
- 16) K. Kurosawa, W. Sasaki and M. Okuda: Rev. Sci. Instrum., **61** (1990) 728.
- 17) Y. Takigawa, K. Kurosawa, W. Sasaki, K. Yoshida, E. Fujiwara and Y. Kato: J. Non-Cryst. Solids, **116** (1990) 293.
- 18) Y. Takigawa, K. Kurosawa, W. Sasaki, M. Okuda, K. Yoshida, E. Fujiwara, Y. Kato and Y. Inoue: J. Non-Cryst. Solids, **125** (1990) 107.