



# 物理的蒸着法及びその周辺技術の現状と展望

明 石 和 夫\*

## The Present Situation and Perspectives of Physical Vapor Deposition and Its Related Techniques

Kazuo AKASHI

### 1. はじめに

現在の基本的な物理的蒸着法 (Physical Vapor Deposition, PVD と略記) 技術は, 真空蒸着法, スパッタ法, イオンプレーティング法の三つである。いずれも薄膜作製のドライプロセスに属し, 半導体及びその関連産業を中心に目覚ましい発展を遂げ, 最近は他の分野にも広く応用され始めている。いまや新素材, 新材料開発を旗印に掲げている企業で, PVD 装置の一つや二つを持たないところは, 皆無に等しい状況になっている。正しく PVD 技術は軽薄短小時代の寵児である。

PVD 技術の中では真空蒸着法が, 古くから多方面で使われてきた。しかしこの 10 年来著しく発展したのは, プラズマやイオンを利用した蒸着技術である。ごく最近では分子線蒸着技術の研究が脚光を浴び始めた。PVD 技術と並んで注目すべきは, プラズマ化学的蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, CVD と略記), 光 CVD, MOCVD などである。PVD も最近では物理的過程に化学反応を積極的に介在させる方式が多くなり, 反応性 (Reactive) という語を冠して, 本来の PVD と区別する。

薄膜堆積技術ではないが, 金属表面の改質法として, イオン窒化, イオン滲炭などのプラズマ応用技術が開発され, 続いてイオン注入技術が, 半導体プロセスへの応用研究から出発して, 金属やセラミックスの分野にも入り始めた。いうまでもないが, 表面処理プロセス用のプラズマの主流は, 低圧, 低温のグロー放電気体であり, プラズマ中の電子温度は 2~3 万 K に達しているが, 気体温度は高々 1000 K 程度で, 常温以下の場合もある。従って有機重合膜の合成やプラスチックの表面改質処理にも応用されている。

PVD 技術は, 真空技術, プラズマ発生・制御技術, イオン発生・制御技術, 各種測定・評価技術などの進歩に支えられて発展し, 応用が多様化しつつある。発表される文献数は, 毎年うなぎ上りに増加し, 全体を統一的に見通すことは不可能に近い状況である。従って以下の

解説も, きわめて限られた範囲のことを, 断片的に述べるに止めた。なお堆積 (Deposition) 成膜技術だけでなく, 表面改質法の動向についても簡単に述べることにする。

表面処理, 薄膜作成に関するドライプロセスについては, すでに多くの著書が出版されている。筆者が気が付いたもののみ, 和書を主体に文献 1)~14) (PVD にとくに関連の深い個所) に挙げておいた。ただしこれらの著書は半導体プロセスを中心としたものが大部分である。

### 2. 薄膜形成と表面改質に関するドライプロセスの分類

1. で述べたことと多少前後するが, 薄膜形成・表面改質に関するドライプロセスを, 物理的プロセスと化学的プロセスに分けて並べてみたのが表 1 である。それぞれの詳しい内容については, 前述の著書やさまざまな学会誌の総説, 解説で説明されている。

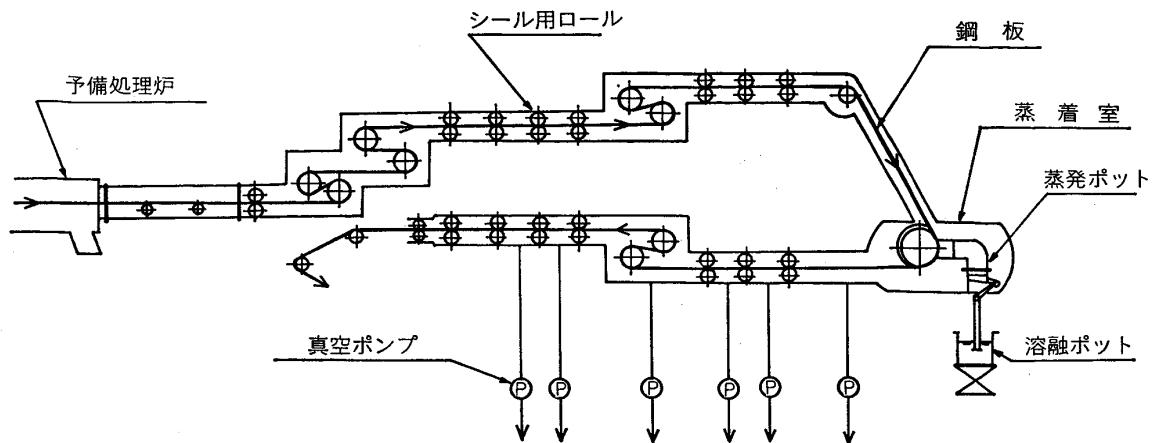
プラズマ・イオンプロセスは, ドライプロセスの中核

表 1 成膜ドライプロセスの分類

	分 類	種 類
物 理 的 方 法	蒸 着 法	直接, 反応性, 電界 反応性電界, フラッシュ, ガス散乱, ラジカルビーム, 分子線
	イオン プレーティング	直流型 (Mattox 法), 熱電子活性化, HCD (Hollow Cathod Discharge 法) ARE (Activated Reactive Evaporation 法) 高周波励起, クラスタイオンビーム
	スパッタ リング	直流, 高周波, マグネトロン, イオンビーム
	イオン注入	イオン注入法
化 学 的 方 法	拡 散	イオン滲炭, イオン窒化, プラズマ酸化
	CVD	常圧, 減圧, プラズマ, 光 Mo (Metal Organic) ・ プラズマ重合

昭和 60 年 11 月 18 日受付 (Received Nov. 18, 1985) (依頼解説)

\* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

図1 連続蒸着亜鉛めつきライン<sup>16)</sup>

を形成しているが、一般的にプラズマ中の励起分子やラジカルが中心的役割りを果たす場合をプラズマプロセス、おもにイオンが関与する場合をイオンプロセスと呼んで、両者を区別する。プラズマプロセスにおける気体の電離度は低く、イオンよりむしろ励起状態の中性化学種の密度が高い。しかし膜形成や膜の結晶化には、イオンの衝突が大きな影響を及ぼす。中性の励起種とイオンの複合的效果があると現象は複雑化し、プラズマ内やプラズマに接する固体表面における反応過程の厳密な解析は困難となる。プラズマ中からイオンを、あるいはラジカルを分離し、これらをビームとして膜形成に利用すれば、複雑なプラズマプロセスを単純化できる。現在イオンビームプロセス、ラジカルビームプロセスの特徴を生かした応用研究が急速に進んでいる。

工業的成膜プロセスとしては、できるだけ単純なものが望ましいので、真空蒸着法で十分なところに、わざわざプラズマやイオンを利用する必要はない。従つてプラズマやイオンによる特有の効果が、どの点にどのように現れるのか、また何を期待しているのか、慎重に考慮しつつ研究を進めるべきである。以下表1に示した方法を中心に、最近の話題の一部について概説する。

### 3. 各種プロセスの特徴とその応用

#### 3.1 真空蒸着法

詳細は BUNSHAH らの著書<sup>15)</sup>や薄膜ハンドブック<sup>9)</sup>を参照されたい。

ストリップやシート上への連続的蒸着システムの開発、それに伴う生産ライン上での高真空槽・低真空槽間の特殊なシール構造や、差動排気系の開発などが興味深い。わが国でも真空蒸着亜鉛めつき法の試験ラインが完成し操業されている<sup>16)</sup>。雰囲気窒素を用い、 $10^{-2} \sim 1$  Torr の比較的高い圧力範囲で、品質、密着性の優れた亜鉛めつき鋼板が製造されている。図1が、このラインの概略である。

面白い応用として斜め蒸着の方法<sup>17)18)</sup>がある。例えば

図2 斜め蒸着による分離金属膜電極の作製<sup>20)</sup>

高分子フィルム(カプトン)上に鉄やコバルトを蒸着して磁気記録媒体を作製する場合、入射角(膜表面に垂直な方向と入射ビームのなす角度)を大きくすると膜構造が顕著に変化し、入射ビーム方向に長い柱状構造が形成され、通常塗布型  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  テープと比較して短波長域での出力が大きくなり、記録密度が向上する<sup>19)</sup>。入射角の変化のみで蒸着法自体の本質的改変でなくても、膜の特性が著しく変化する点が興味深い。また図2のように、レジスト、誘電体あるいは金属から成る凸状のストリップに、斜め方向から金属膜を蒸着すると、ストリップの影の部分には金属は蒸着せず、電極間の分離と空隙の形成が可能となる。この方法により、種々の構造の单相型一方向性弾性表面波変換器を作成することができる<sup>20)</sup>。

蒸発源の加熱にレーザービームを用いる方法がある。レーザーの収束による高融点物質の蒸発や、照射位置の制御による特定部分の選択的蒸発が可能であり、また真空室の外側からレーザービームをその波長に透明な窓を通して導入できるので真空の質が向上するなど利点が多い反面、窓の材料の選択や蒸着物の付着による窓の曇りに問題があり、まだ確立された方法にはなっていない。変わった応用として、ダイヤモンド母材をレーザービーム加熱し、対向する基板上に、ダイヤモンド微結晶を含む非晶質炭素膜を堆積させた実験例がある<sup>21)</sup>。ダイヤモンドの微少破片が、基板上に到達したのではないかと考えられている。イオンを同時照射すると膜中のダイヤモンドが増加する傾向が認められた。

#### 3.2 分子線蒸着法

分子線の研究の歴史は古いが、薄膜形成法としての応用は、1969年における Bell 研の ARTHUR, LEPORE<sup>22)</sup>

らの単原子層 GaAs 薄膜の研究が最初とされている。ついで 1973 年の IBM における CHANG, ESAKI ら<sup>23)</sup>の研究結果が、その後の急速な発展の引金となつた。

この方法は MBE (Molecular Beam Epitaxy の略) 法とも呼ばれる高度に制御された超高真空蒸着法 ( $\sim 10^{-10}$  Torr) である。蒸発源を含むセルが、液体窒素で冷却された蒸発室中に納められており、蒸発分子はビームを形成して基板上に到達し、このとき蒸着に関与しなかつた分子はただちに蒸発系から除去されるので、基板表面には絶えず新しい分子線が到達する。装置内には各種の in-situ 分析装置、測定装置が組み込まれ、そこからの情報を即座にフィードバックして、薄膜成長過程の制御を行う。成長速度を非常に遅くでき、数 Å の層を周期的に堆積させつつ、成長層間の任意の位置に不純物をドーピングすることができる。すなわち通常の真空蒸着法に比較して、超低速成膜法といつてよい。ガスセルや熱分解ガスセルを組み込めば MOMBE (Metal Organic MBE の略) や CBE (Chemical Beam Epitaxy の略) が、光照射源を組み込めば PCBE (Photo Assisted CBE の略) が可能となる。

MBE の応用でもつとも注目されるものの一つは、異なる物質の極薄膜 (数原子層から数十原子層程度) を周期的に積み重ねた“超格子”の作製である。半導体超格子として例えば GaAs や AlGaAs 系では、両者の格子定数がきわめて近く、良質のヘテロ構造を形成させることができるので、もつともよく研究されている。いろいろな新しい機能や新しい物理現象の発現及びその予測が可能であるとして大きな期待が持たれている<sup>24)</sup>。

半導体超格子に続いては金属超薄膜が注目されており、以下のような結果が報告されている<sup>25)</sup>。磁性体と非磁性体の組合せである Fe-V 多層膜では、Fe (0.2 nm) - V (2 nm) の周期膜が得られ、類似の元素同志なので単結晶成長が可能であるが、界面で混合が生じやすい。Fe, Mg のような異質の金属の組合せでは非平衡物質の典型ともいえるきわめて短い周期の多層膜の形成ができる。Mn-Sb の組合せでは、蒸着しただけで MnSb が形成され、Mn 層を 0.2 nm にしても周期性が良好で、低温で強磁性を示すことが確認されている。

現在小型で比較的低価格の MBE 装置が開発され、いくつかの大学の研究室でも装置が動き始め、基礎研究の態勢がようやく整おうとしている。どのような人工格子物質が合成されるか、それがどのような特性を示すか、理論的予測がどこまで可能か等々、研究者にとつては願つてもない興味深い研究テーマが、次々と生まれる気配が感じられる。

### 3.3 イオン窒化法とイオン浸炭法

鉄鋼の表面硬化法としてのガス窒化法では、約 500°C の NH<sub>3</sub> 気流中で鋼の表面に窒素を浸透させ、窒化鉄の硬化層を生成させる。一方イオン窒化法は、窒素を含む

低圧ガス中に試料を置いてそれを陰極とし、対極との間に数百ボルトの直流電圧を印加して異常グロー放電 (電流の上昇とともに電圧も上昇する領域) を発生させ、この状態で試料表面を窒化させる方法である。低圧放電プラズマの応用としては、もつとも古い例に属する。1967 年に西独で企業化されたが、わが国でこの方法が工業的に実施されたのは、1973 年以降である。詳細は、山中の著書<sup>2)</sup>にまとめられている。また最近のイオン窒化技術の動向は、浦尾の総説<sup>26)</sup>に紹介されている。

この方法は従来の窒化法に比較して、窒化時間の短縮、低温・省エネルギー、無公害、経済性などの特徴を有する。イオン窒化の機構については、ガス圧 1~数 10 Torr のグロー放電条件下で存在する N<sup>+</sup> と H<sup>+</sup>、NH<sup>+</sup> (N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系を用いた場合) などのイオンによる表面の衝撃、衝撃による鉄原子のスパッタリング、鉄原子とプラズマ中の窒素の結合による FeN の生成、FeN の表面への再付着、FeN から供給される窒素原子の内部への浸透という数段階の過程と、N<sup>+</sup> や NH<sup>+</sup> による鉄の直接窒化の過程の同時進行が考えられているが、厳密な解析はなされておらず、定性的議論に止まっている。ただしイオン窒化した表面に突起が生じ窒化時間とともに成長することから、スパッタ再付着説が有力視されている。窒素の高周波グロー放電中に、電気的にはフローティングの状態で置かれた純鉄試料は、直流グロー放電の場合より遙かに低い圧力 (21 Pa) 下で効率よく窒化される<sup>27)</sup>。このときも試料表面の組織は、直流グロー放電の場合に類似している。

実用的には、窒化鋼のみならず構造用鋼、工具鋼、耐熱耐食鋼など各種の非合金鋼、合金鋼について、適当な処理条件が設定されている。チタンやチタン基合金への適用も、以前から期待され研究されている。Ti, Zr の高周波プラズマ窒化の例<sup>28)</sup>もあるが、小規模実験の段階に止まっている。

イオン浸炭は、イオン窒化と比較すると実用化が遅れている。その原因としては、イオン窒化より処理温度が高いこと、そのために印加電圧を高くして入力を大きくしなければならず、安定した均一なグロー放電の維持が困難なこと、反応ガスの炭化水素が分解して C が煤として析出するなどが挙げられている。しかし最近外部加熱方式や補助陰極方式など新しいイオン浸炭技術が開発され、工業化の可能性が高まつた。それらの動向は、浦尾、朝日らの総説<sup>29)</sup>にまとめられている。

イオン浸炭にはキャリアーガスとして H<sub>2</sub>, Ar, 反応ガスとして CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> などが用いられ、圧力は 10~2000 Pa, 陰・陽極間の電圧は 200~1500 kV に調節される。イオン浸炭のメカニズムは、イオン窒化のメカニズムに類似した説明がなされている。反応ガスが多過ぎると C が煤として析出しやすい。イオン浸炭では、被処理体表面への炭素の注入量が大きいので、他の浸炭法に

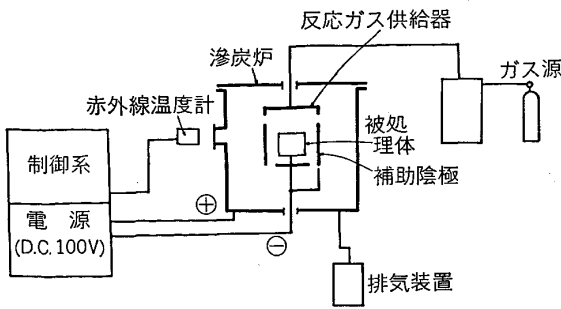


図 3 高速プラズマ浸炭処理装置の概要<sup>31)</sup>

表 2 2種類のイオン浸炭法の比較<sup>29)</sup>

項目	イオン浸炭	
	補助陰極方式	外熱方式
主要設備	イオン放電用真空炉, 高圧直流電源, ガス制御系	イオン放電用真空抵抗炉, 高圧直流電源, ガス制御系
浸炭処理時間	0.3	0.3
消費エネルギー	小(電力)	中(電力)
煤の発生	少	少
反応ガスの浸炭効率	20~60%	20~50%
浸炭温度	923~1373 K (650~1100°C)	923~1373 K (650~1100°C)
炉内におけるクリーニング	可 (スパッタリング)	可 (スパッタリング)
浸炭面の光輝性	有	有
浸炭の均一性	優	優
浸炭異常層の発生	無	無
歪み	小	小
部分処理	補助陰極部のみ浸炭マスク	マスク
維持費	小	小
ランニングコスト	0.4	0.5

比較してきわめて短時間で浸炭が進行すると考えられている<sup>30)</sup>。被処理体の加熱のために、浸炭室の内部あるいは外部にヒータを設置することがよく行われるが、図3には、加熱装置を持たなくても被処理体を高温に維持してイオン浸炭が行えるように工夫した高速プラズマ浸炭処理装置<sup>31)</sup>を示す。この方法の要点は、被処理体の周囲を補助陰極板で囲み、両者を等電位に保ちつつ処理室の壁を陽極としてグロー放電を発生させることにある。補助陰極の役割は、被処理体からの放熱を防ぐこと、同時に陰極内部に負グロー放電を発生させ、ガス原子、分子の電離度を高めることにある。その結果陽・陰極間の電位差が低下し入力が小さくはなっても、十分に被処理体を高温に維持でき、ガス消費量も目立って節約できるといわれている。表2<sup>29)</sup>には2種のイオン浸炭法を比較して示したが、従来のガス浸炭、真空浸炭に比較して優れた特長をもっており、今後の応用、発展が期待されている。

以上イオン窒化、イオン浸炭の概要を述べたが、水素

のグロー放電プラズマを利用した被処理体表面や反応室内壁のクリーニング(いわゆる放電洗浄)、酸素のグロー放電プラズマを利用した低温酸化、低温燃焼技術などは、種々の新しい応用が考えられる。低温プラズマ処理やイオン処理の効果が顕著に現れる例が、まだ多く残されているように見える。

### 3.4 イオン注入法

イオン窒化やイオン浸炭では、被処理体である陰極前面に存在する電位降下部において、放電部で生成した陽イオンが加速されて陰極表面に衝突する。このとき陰・陽極間の電位差は、前述のように数100V以下である。イオン注入法は、数10~数100kVの静電界で加速されたイオンビームを固体表面に衝突させ、内部に注入する方法である。この技術は1960年代に入ってから本格的に研究され始めたが、その後半導体産業において、Siへの不純物ドーブ法として実用化され、GaAsへの不純物ドーブ法としても注目された。さらに半導体以外の材料にも適用され、興味ある結果が続々と報告されるに至った。イオン注入のメカニズムや、半導体及びそのデバイスへの応用については、難波の著書<sup>3)</sup>を参照されたい。

イオン注入法の特徴としては、注入イオンや基板の選択が自由、低温非平衡プロセスである、添加粒子の純度が高い、注入深さは加速電圧で正確に制御できる、注入量はイオン電流、注入時間で正確に制御できる、イオンビームの走査で表面全体に均一な注入ができる、被処理体の寸法変化は無視できる、表面からのイオンの到達距離は高々1μm程度である、注入元素の分布に鋭い変化はない、などが挙げられている<sup>32)</sup>。注入の深さが浅いのは長所でもあり欠点でもある。装置が高価であることが、半導体以外の応用に対する大きな阻害要因となっている。また金属表面の改質には10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>程度の注入量が必要であるが、これは半導体の電子的特性の変化に必要な量の約1000倍であり、従って半導体の処理には数秒間で足りるとしても、金属に対しては1時間以上を要することになる<sup>33)</sup>。しかし従来法では作れないような組成比の薄層を材料表面に形成させたり、全く新しい性質を付与させたりすることができるので、半導体業界以外からも大きな期待が寄せられている。安定で長寿命の大電流イオン源、特に金属イオン源の開発が望まれる理由でもある。高周波放電や低電圧アーク放電を利用して金属素材を金属蒸気に変え、WやTaのフィラメントを有するプラズマ室内でイオン化するので、フィラメントの消耗で寿命が決まる。現在μA~mAオーダーのイオンビームの利用が一般化しつつある。フィラメントのないマイクロ波イオン源も開発されている。

注目される応用例の一部を挙げてみると、鉄へのMo、Sの注入によるMoS<sub>2</sub>の形成と摩擦係数の減少<sup>34)</sup>、同じくCrの添加による摩擦係数の減少<sup>35)</sup>、各種鋼へのN、

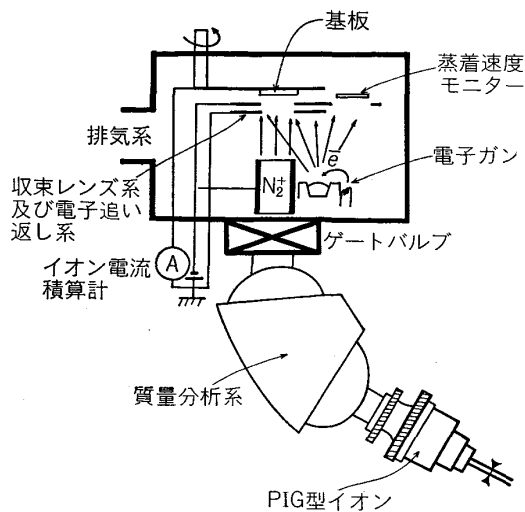


図4 イオン注入併用真空蒸着装置<sup>48)49)</sup>

C, B などの注入による耐摩耗性や硬さの向上<sup>36)</sup>, 鉄への Ti, C の注入による非晶質層の生成と摩擦特性の改善<sup>37)</sup>, Ti-6Al-4V 合金に対する N, C の注入による耐疲労特性の向上<sup>38)</sup>, 鉄への Cr, Ta, Mo の注入<sup>39)</sup> や Si, Ti の注入<sup>40)</sup> による耐食性の改善, 合金鋼への Y や Al の注入による耐酸化性の向上<sup>41)42)</sup>, ニオブへの N の注入, パラジウムへの H の注入による超伝導遷移温度の上昇<sup>43)44)</sup> などがある。イオン注入によるセラミックス材料の強化<sup>45)</sup> やアルミニウム表面への N の打込みによる絶縁性・熱伝導性にすぐれた AlN 基板の作成<sup>46)</sup> などとも試みられている。

通常のイオン注入法の場合より低い加速エネルギー (1~10 keV) の  $N_2^+$  イオンビームを, 573~873 K に加熱した純鉄中に注入すると, グロー放電を利用するイオン窒化法におけるよりも, 窒素濃度の高い窒化層が容易に形成される<sup>47)</sup>。長時間注入を続けると生成した窒化層のスパッタリングを生じるので現象は単純とはいえないが, 通常のイオン窒化に比較して若干エネルギーの高いイオンの利用も考えられてよい。

図4に示すような装置を用い, 真空蒸着とイオン注入を同時に進行させる方法により, 化合物薄膜を形成させることができる<sup>48)49)</sup>。基板上にほう素を蒸着させながら窒素イオンを 25~40 keV のエネルギーに加速して注入すると, 立方晶の BN を含む膜の合成が可能であると報告されている。イオンが打ち込まれた近傍の極微少領域において, 高温高压の条件が実現するのではないかと考えられている。いわゆるサーマルスパイク説であるが, 確証はない。このような複合的プロセスによる非平衡相や準安定相の合金, 化合物薄膜合成の試みは, 今後益々活発化するものと予想される。大電流イオン注入蒸着装置の開発も進んでいる模様である。

イオン注入による金属の非晶質化の研究も興味深い<sup>50)</sup>。なお個々の詳しい事例については解説<sup>51)~56)</sup>を参

照されたい。そのほかイオン注入関連技術として重要なものに, イオンビームミキシング法がある。基板上的の蒸着物質に不活性ガスイオンを照射すると, 蒸着物質の原子が反跳して基板中に浸入し, 新しい層が形成される。

### 3.5 イオンプレーティング法

最近のイオンプレーティング法とその応用に関しては, 文献<sup>57), 58)</sup>に詳細な記載がある。この方法は, 蒸発源からの蒸発粒子を, 残留ガス (通常は Ar,  $10^{-2}$  ~  $10^{-3}$  Torr の真空度) の放電プラズマ中を通過させ, そのある割合をイオン化させ, 蒸発源に対し負のバイアス電圧 (数 kV 以下) を印加した基板の上に衝突付着させる技術である。1964年に MATTOX<sup>59)</sup>により発表され, その後現在までに放電方式や蒸発方式等を変えた数種類の新しい方法が開発され, 基本的な PVD 技術としての地歩が築かれた。本法の特長として, 蒸着材料の選択の自由度が大, スパッタリングによる基板表面の清浄効果, 高純度膜の生成, イオン注入効果, 基板への膜の良好な密着性, 基板温度による膜質のコントロール, 良好な膜表面の仕上がりなどを挙げることができる。残留ガスに反応性のガスを導入し, プラズマ活性化反応の促進により, 基板上に蒸発粒子の化合物 (窒化物や炭化物など) の膜を, 低温で形成させることができ, 活性化反応性蒸着, 反応性イオンプレーティング, あるいは化学イオンプレーティングなどと呼ばれ, 広く利用されるようになった。

装置の構造の説明はすべて省略し, 各種方式の特徴を比較して示したのが表3<sup>60)</sup>である。わが国でもつと多く利用されているのは, HCD 法 (Hollow Cathode Discharge) すなわち中空陰極放電により形成させたプラズマを利用する方法と, 蒸発源とコイル間の高周波電界により発生させたプラズマを利用する高周波励起法であろう。アーク放電法では, 装置内部が他の方法より高真空 ( $10^{-5}$ ~ $10^{-7}$  Torr) であり, Ar などの残留作動ガスを用いない点に特徴がある。具体的な被膜生成の実験結果の比較により, 各種装置の利点がそれぞれ強調されているようであるが, 今一步説得力に欠ける。例えば蒸発物質のイオン化率の値なども正確とはいえない。性能についての厳密な比較実験結果が提示されないと, ユーザー側も装置選定に迷ってしまう。装置の大型化, プロセスの連続化, 大面積の均一な膜形成, 複雑形状物へのコーティングなど, PVD プロセスに共通した問題点も多く残されている。

表3の最後の欄にあるクラスターイオンビーム蒸着法は, TAKAGI<sup>61)</sup>により提唱された方式で, 原子や分子の1個1個をイオン化しないで, 塊状原子集団をイオン化してクラスターイオンを形成させ, 高真空下でイオン源から基板までビームとして直進させる。高真空と入射イオンの制御による高品質の膜形成を目指して, 数多くの実験研究が行われた。イオンのエネルギーとしては数

表 3 各種イオンプレーティング方式の比較<sup>60)</sup>

方式	イオン化法	作業圧力 (Torr)	蒸発源加熱法	雰囲気ガス	イオンの加速	反応イオンプレーティング性	基板昇温	光輝性膜、透明膜の形成法	用途
MATTOX 法	被着体を陰極とする高電圧直流プラズマ放電	$5 \times 10^{-3} \sim 10^{-2}$	抵抗 EB*	Ar または他の希ガス	数百~数千 kV でイオン化と連動操作	可	大	可	耐蝕, 潤滑機械部品
活性化反応蒸着法 A. R. E.	バイアスプローブと EB* ガン間の低圧プラズマ放電	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	EB*	反応ガス $C_2H_2, CH_4, N_2, O_2$	加速せず	良	小または基板加熱	同上	機械部品 電子部品 装飾品
HCD 法	低電圧高電流, 電子ビーム衝撃	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	HCD	Ar 及び反応ガス	0~数百 V でイオン化と独立操作	同上	同上	同上	装飾, 耐摩耗機械部品
RF 励起法	高周波プラズマ放電	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	抵抗 EB*	同上	0~数千 kV でイオン化と独立操作	同上	小	良	光学, 半導体装飾 自動車部品
多陰極法	熱電子発生, 陰極から放出される電子衝撃	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	同上	— (反応ガス)	同上	良	小または基板加熱	可	精密機械部品 電子部品 装飾品
電界蒸着法	電子ビームによる金属プラズマ	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	EB*	—	数百~数千 kV でイオン化と連動操作	不可	同上	良	電子部品 音響部品
高真空アーク放電法	イオン化電極と電子衝撃によりプラズマ放電	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	同上	反応ガス $C_2H_2, CH_4, N_2, O_2$	0~700 kV でイオン化と独立に操作	良	小	同上	機械部品 電子部品 装飾品
クラスターイオンビーム法	電子放射, フィラメントからの電子衝撃	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	クラスターイオン源	— (反応ガス)	0~数千 kV でイオン化と独立操作	可	同上	良	電子部品 音響部品

\* EB: Electron Beam の略

eV~100 eV の領域を用いると, 基板表面の原子との結合が生じて生成膜の密着性が向上する<sup>62)</sup>。このエネルギーが 1 keV を超えると密着性はさらに向上するが, スパッタリングがある程度生じる領域に入り, 10 keV を超えると, すでに述べたように, イオン注入が可能なエネルギー領域に入る。

表 4 は黄<sup>63)</sup>によつてまとめられた応用例の一覧表である。最近の注目すべき進歩の一例として, イオンプレーティングによる被覆超硬合金の開発がある。CVD 被覆超硬合金の欠点を補うものとして実用に供され始めた。Ti を蒸発源,  $N_2$  を反応性ガスとして, HCD 法により TiN を被覆した WC-Co 系超硬合金につき, また  $C_2H_2$  及び  $N_2-C_2H_2$  を用いて TiC 及び Ti(N, C) を被覆した同種合金につき詳細な検討が行われ, 工業的な材料設計, 形状設計が可能となりつつある<sup>64)</sup>。直流アーク方式によるイオンプレーティング法により, Ti(N, C) を被覆した高速度鋼について試験が行われ, 被覆処理温度が低くても (773 K 以下) 切削に十分耐える密着性のよい被膜が得られること, 韌性の低下が認められないこと, 切削速度が向上すること (20~100%), 工具寿命が延びること (2~10 倍), 切削仕上げ面粗さが向上するなどが証明され, ポブ, フォームドバイトなど, すくい面再研削型の工具に大きな効果をもたらされている<sup>65)</sup>。

TiN 被膜は金色硬質耐食耐酸性装飾被膜として賞用されている。このほかにも炭化物, 窒化物被膜の色調には, 色々のものがある<sup>66)</sup>。また色のみならず各種の機能を生かしたセラミックスコーティングのための方法とし

て, 反応性イオンプレーティングは, さらに発展を続けるものと考えられる。

金属のイオンプレーティングの興味深い例として, Cd の湿式めつきに代わる Al の乾式めつきがあり, 優れた防食効果を示す。H-11 合金鋼母材に適用した場合, その物性に何らの悪影響も及ぼさず, 水素ぜい化の危険が全くない上に, 引張り疲労テスト, セン断テストの結果も Cd めつきに優っている。高疲労強度アルミニウム部材に, 陽極酸化処理に代えてこの処理を施すと, 疲労寿命が低下しないなど多くの利点が認められている<sup>67)</sup>。

反応性イオンプレーティングの最新の応用でもつとも注目されるのは, 図 5 (A) の装置を用い, ほう素を蒸発源として立方晶 BN 膜の堆積に成功したことである<sup>68)~71)</sup>。基板温度約 400°C,  $N_2$  分圧  $6.5 \times 10^{-2}$  Pa, Ar 分圧  $1.3 \times 10^{-1}$  Pa の条件で, 反応ガス導入ノズルに正の電位を印加し, その先端部に高密度のプラズマを発生させること, 基板に高周波電源を接続してバイアス電圧を印加することなど, 実験上の要点が指摘されている。図 5 (B) は図 5 (A) の方法の変形で, ほう素は電子ビーム加熱で蒸発させ, W フィラメントに電流を通じて電子のエミッターとし, 放電の安定化を図っている。一方低圧水素の高周波誘導的放電を用いるプラズマ CVD の方法でも, 高密度相 BN 膜合成の可能性が認められている<sup>72)~74)</sup>。3.4 でも述べたようなイオン注入蒸着法, あるいはイオン化蒸着法<sup>75)</sup>による成功例も報告されており, 今後この種の研究には益々拍車がかかることが予想される。応用研究のみならず, 反応機構, 堆積機構, 結晶成

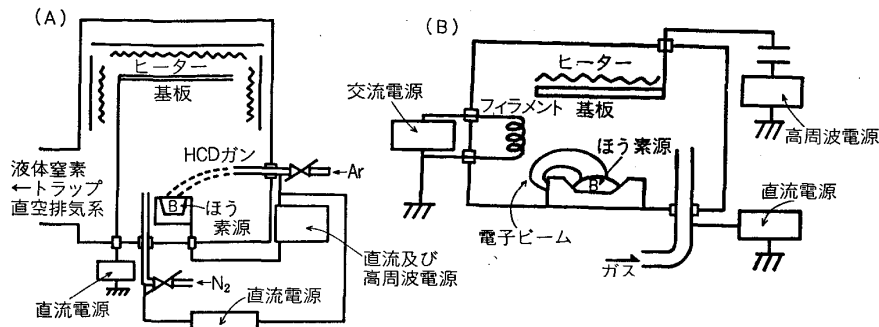


図 5 立方晶窒化ほう素膜の堆積装置<sup>68)~71)</sup>, (A) HCD-ARE 法, (B) 高圧電子ビーム法

表 4 イオンプレATINGの応用例<sup>63)</sup>

応 用	めつき膜	基板との組合せ	目的用途
耐 食	Al, Zn, Cd	Zn, Al/高張力鋼 Al/軟鋼ボルト類	航空機, 船舶 一般構造用材料
耐 熱	Al, W, Ti, Ta	Al/鋼, ステンレス鋼	排気ガス管, 耐火材料 自動車, 航空機エンジン
装 飾	Au, Ag TiC Al ガラス	Au/ステンレス鋼, Au/黄銅 TiC/ステンレス鋼 Al/黄銅, 軟鋼板 ガラス/プラスチック	装身具, 時計など 装身具, 時計などの 表面硬化 着色コーティング ガラスコーテッド プラスチックレンズ
表 硬 化	Cr, CrNx, CrC <sub>2</sub> TiN, TaN TiC	Cr/型鋼, 軟鋼 TiN/ステンレス TiC/鋼材, WC スローアウェイ チップ	金型, 機械部品 時計ケースなどの着色 コーティング 超硬工具
プ ラ ス チ ッ ク	Ni, Cu, Cr	ABS 樹脂	自動車部品, 電気部品, 装飾品
電 子 業	Au, Al, Cu, Ni, W, Pt Cu Ni-Cr SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe, Co, Ni Be Pt Au, Ag Nb 酸化物, Ag	Au, AlNi/Si ウエハ W/銅合金 Cu/セラミック, 樹脂 Ni-Cr/セラミック 板, ポピン SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 金属 Fe, Co, Ni/プラス チックテープ Be セルフスタン ディングフォイル Pt/Si ウエハ Au, Ag/コパール 酸化物, Ag/ 石英	電極付, 導電膜 接点材料 プリント板, 薄膜 IC 基板 抵抗体 コンデンサ, ダイオード 磁気テープ 音響用振動板 ビームリード リードフレーム セラミック 金属のろう付
光 学	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> などガラス	酸化物/ガラス ガラス/透明 プラスチック	レンズなどの無反射, 耐摩耗コーティング 眼鏡用レンズ
原子力	Al Mo, Nb Au	Al/ウラニウム Mo, Nb/Zr-Al 合金, インコネル, ハステロイ Au/Cu シェル	原子炉 核融合実験装置 加速器, 核融合実験装置

長機構解明の基礎研究の進展が待たれる。

3.6 スパッタ蒸着法

数 100 eV から 100 keV の範囲のエネルギーをもつイオンや中性原子を固体表面に衝突させると、表面から固体を形成している原子が放出される。これがスパッタリングと呼ばれる現象である。現象そのものは 1852 年に発見されたが、最初にスパッタリングを用いた薄膜作成が行われたのは 1877 年と伝えられる。従つて 100 年以上の歴史があり真空蒸着よりも古い方法であるが実用

化は真空蒸着が先行した。1970 年代後半に半導体プロセスにおける合金蒸着の必要性から、スパッタ蒸着が注目され始め、装置性能の大幅な改善、大型化、連続化、自動化などが行われ、その結果半導体産業以外の分野にも、新材料創製の気運に乗つて急激に進出した。表 5 にはスパッタリング法の代表的方式の特徴を比較して示した。詳細については、文献 9), 15) や福島, 細川の解説<sup>76)</sup>を参照されたい。

電流 2 極方式や高周波 2 極方式の装置は、初期のものも現在のものも、構造的にはほとんど同じであるが、性能は大幅に向上している。1974 年にプレナーマグネトロンスパッタ法が開発され、膜の堆積速度が格段に高められた。ちなみに表 6 には PVD プロセスにおけるおおよその成膜速度を比較して示した<sup>15)</sup>。現在実用化されている高速マグネトロンスパッタ装置は、最低の消費電力で最大の生産性を得るための理想的放電特性を持っている。また基板に入射する電子エネルギーも、運動エネルギーが低下しているの、基板での熱の発生が抑えられており、低温スパッタリングとも呼ばれる<sup>76)</sup>。基本的なマグネトロンスパッタ装置の改良型として、磁界圧着型マグネトロンスパッタ装置<sup>77)</sup>、対向ターゲット式スパッタ装置<sup>78)</sup>などが開発され、それらの特徴を生かした成膜法の進歩が期待されている。マグネトロンスパッタ法では、蒸発源すなわちターゲットの材料の透磁率が高いと、裏面のマグネットからの磁力線が内部に収束されるので、表面上での放電プラズマの形成が困難になる。従つてそれを避けるために種々の工夫が施されている。

スパッタ法により形成させた膜の種類を、用途別に列挙してみると以下のようなになる<sup>76)</sup>。すなわち半導体デバイスの電極配線材料 (おもに Al)、透明導電膜 (おもに ITO 膜)、Ta 薄膜、金属皮膜抵抗、各種磁性膜、光ディスク用メモリー膜、薄膜ヘッドの耐摩耗膜 (おもに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、サーマルヘッドの耐摩耗性膜 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> など)、硬質膜 (Cr, Cr-C, Cr-N など)、工具刃コーティング (TiC, TiN など)、防食コーティング (アモルファス合金)、固体潤滑皮膜 (MoS<sub>2</sub>+Au)、IC 用クロムマスク、硬質炭素膜、ジョセフソン素子機能薄膜などである。

磁性膜として注目されるのは、垂直磁気記録用スパッ

表 5 各種スパッタ法の比較

スパッタ方式	スパッタ材料	アルゴン圧力 (Pa)	スパッタ電圧 (kV)	生成速度 (Å/s)	特 徴
直流 2 極	導 電 体	1~10	1~7	~1	構成が簡単
直流 3 極 または 4 極	"	0.1~1	0~2	~数	低圧力, 低電圧, 4 極は 3 極より放電開始電圧低い
高 周 波	ほとんどすべての材料	~1	0~2	~20	金属のスパッタには電極に直列にコンデンサを入れる
マグネトロン	"	~0.1	0.2~1	数+~300	高速, 低温, 電場と磁場直交, 強磁性体には工夫要す
直流バイアス	導 電 体	1~10	1~7	~1	基板を陽極に対し 0~500V の範囲でバイアス, 高純度膜
非対称交流	"	1~10	1~5	~1	高純度膜
ゲ ッ タ	活 性 金 属	1~10	1~7	~1	プレスパッタで活性ガスを除去
イオンビーム	ほとんどすべての材料	$\leq 10^{-2}$	~5	~数	差動排気を用いる
反 応 性 スパッタ	"	0.1~10	~7	~数	アルゴンに活性ガスを混入, 化合物膜をつくる

表 6 PVD 法における成膜速度 (Å/min) の比較<sup>15)</sup>

蒸 着	100~250 000*
イオンプレーティング	100~250 000
スパッタリング	25~ 10 000

\*特殊な場合にはこの3倍程度に達することもある。

タ薄膜である。岩崎, 大内ら<sup>79)80)</sup>は, Co-Cr 系垂直記録媒体を, 高周波スパッタ法で作製することに成功したが, 成膜速度が 1000 Å/min 以下で, 電着法や蒸着法と比べて遅いので, 最近では GT ターゲット式マグネトロン法と呼ばれる方式を採用し, 1.2 μm/min の高速化を達成している。図 6 に示すような連続スパッタ装置による量産化の試験も行われている<sup>81)</sup>。対向ターゲット方式や蒸着法も高速成膜に有利であり, 各方式間の競合が興味深い。一方電着法有利の声も聞かれないわけではない。現在実用されているハードディスクやフロッピーディスクのメモリー材料 ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Co- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の成膜にもスパッタ法は欠かせないし, 垂直磁気記録と競合するであろう光ディスクのメモリー材料 (Fe-Tb, Se-Tl, Cd-Tb-Fe など) でも, スパッタ法が真空蒸着法とともに本命視されている。

藤森<sup>82)~86)</sup>は図 7 に示す二元スパッタ装置を用い, 微細多層膜 (人工周期膜) を作製した。この方法を真空蒸着法と比較すると, るつぼとの反応性や蒸発用材料の蒸気圧差の問題がなく, CVD と比較すると気相反応を必要としないなどの利点があるが, スパッタに用いるガスや不純物ガスの膜中への混入による二次汚染が問題となる。また基板上に到達する原子の運動エネルギーが, 真空蒸着の場合より 1 けた以上高くなる (10 eV 以上) ので, 多層膜界面に乱れを生じる恐れがある。Mo/Si 多層膜や Nb/Ti 多層膜の超伝導特性, Co-Nb-Ti と SiO<sub>2</sub> (絶縁層) とを積層した高透磁率アモルファス合金の磁気特性の測定などで興味深い結果が得られている。

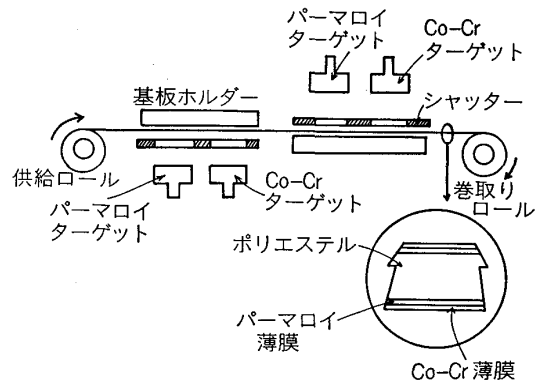


図 6 Co-Cr 系垂直磁気記録媒体の連続スパッタ装置<sup>81)</sup>

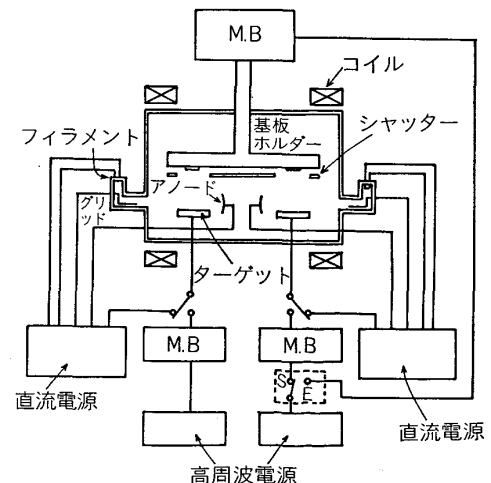


図 7 二元スパッタ蒸着装置<sup>86)</sup>

一層の厚さの制御など, スパッタ法の限界を極めつつある研究と考えられる。

話題のダイヤモンド状炭素膜の低温合成を狙ってスパッタ法が試みられている。イオンビームスパッタ法<sup>87)</sup>や水素中スパッタ法<sup>88)~90)</sup>である。特に後者はアルゴンの



代わりに水素を用い、化学スパッタリングと呼ばれる現象を利用して、黒鉛ターゲットの効率的スパッタリングを行つている。このとき水素原子と炭素の反応で、 $sp^3$ 状態が安定化された分子が存在すると考えられている。ただし両法とも完全に近いダイヤモンド膜の生成には至っていない。

上述のようにスパッタリングを利用した新しい研究の芽が次々と生まれているので、他の PVD, CVD 技術と競合しつつ、スパッタ法はさらに発展を続けるものと思われる。

#### 4. お わ り に

筆者の力不足のため、PVD 技術についての大きな、また筆者のみが興味を持つような話題に偏つてしまった恐れがある。引用文献も和文のものを主体にした。読者の方々にお許しを乞うたいである。

PVD 技術と並んで CVD 技術の進歩、応用も注目され、プラズマ CVD 技術、MOCVD 技術にも多少触れる必要があつたかもしれないが、ページ数の都合で省略した。杉山の解説<sup>91)</sup>を参照していただきたい。プラズマ CVD に準ずる方法で作成されるダイヤモンド膜や有機重合膜<sup>92)</sup>など、新しい話題には事欠かない現状である。大学の研究者が中心になつて取組むに格好な基礎的課題も山積している。大学の PVD, CVD 関係の基本的設備はお粗末極まるものが多く、研究に取組む勇気を失わせるほどであるが、それでも手造りの装置で立派な研究成果を挙げている研究者も少なくないということを述べて終りとしたい。

#### 文 献

- 1) 金原 繁: 薄膜の基本技術 (1976), p. 25 [東京大学出版会]
- 2) 山中久彦: イオン窒化法 (1976), p. 17 [日刊工業新聞社]
- 3) 難波 進: イオン注入技術 (1979), p. 1 [工業調査会]
- 4) 高木俊宜: 半導体プラズマプロセス技術 (1980), p. 60 [産業図書]
- 5) 早川 茂, 和佐清孝: 薄膜化技術 (1982), p. 69 [共立出版]
- 6) 前田和夫: 最新 LSI プロセス技術 (1983), p. 231 [工業調査会]
- 7) 穂積啓一郎: 超 LSI 時代のプラズマ化学 (工業調査会電子材料編集部編) (1983), p. 1 [工業調査会]
- 8) 長坂秀雄: 無機コーティング (1983), p. 198 [近代編集社]
- 9) 神山雅英, 靖 輝雄: 薄膜ハンドブック (日本学術振興会薄膜第131委員会編) (1983), p. 119 [オーム社]
- 10) 麻蒔立男: 薄膜作成の基礎 (1984), p. 78 [日刊工業新聞社]
- 11) 畑 明延: プラズマ化学 (1984), p. 130 [日刊工業新聞社]
- 12) 小林春洋, 岡田 隆, 細川直吉: ドライブプロセス応用技術 (1984), p. 53 [日刊工業新聞社]
- 13) 高橋 清: 分子線エビタキシー技術 (1984), p. 7 [工業調査会]
- 14) 金原 繁: スパッタリング現象 (1984), p. 137 [東京大学出版会]
- 15) R. F. BUNSHAH: Deposition Technologies for Films and Coatings (1982), p. 7 [Noyes Publications]
- 16) 橋高敏晴: 金属表面技術協会第 71 回講演大会講演要旨集 (昭和60年 9月), p. 48
- 17) D. E. SPELIOTIS: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 1207
- 18) G. BATE: J. Appl. Phys., 52 (1981), p. 2447
- 19) 小沢和典: 学振 131 委-No. 129 (昭和60年 9月)
- 20) 山之内和彦, 陳 卓輝, 目黒敏清: 同上
- 21) 藤森 進: 炭素系薄膜の作製と応用の研究, 東京大学大学院工学系学位論文 (昭和60年 6月)
- 22) J. R. ARTHUR and J. J. LEPORÉ: J. Vac. Sci. Technol., 6 (1969), p. 545
- 23) L. L. CHANG, L. E. ESAKI, W. E. HOWARD and R. LUDEKE: J. Vac. Sci. Technol., 10 (1973), p. 11
- 24) 権田俊一: 化学と工業, 38 (1985), p. 737
- 25) 新庄輝也: 化学と工業, 38 (1985), p. 741
- 26) 浦尾亮一: 高温学会誌, 9 (1983), p. 170
- 27) 谷口平光, 明石和夫: 電気化学および工業物理解, 46 (1978), p. 560
- 28) M. KONUMA, Y. KANZAKI and O. MATSUMOTO: Proc. 4th Int. Symp. on Plasma Chem. (1979), p. 174
- 29) 浦尾亮一, 朝日直達: 金属表面技術, 36 (1985), p. 1
- 30) W. L. GRUBE: J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979), p. 335
- 31) 朝日直達: 工業材料, 33 (1985), p. 101
- 32) 岩木正哉: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 380
- 33) N. BASTA, H. SHORT and S. USHIO: Chem. Eng (Aug. 6, 1984), p. 21
- 34) N. E. W. HARTLEY, G. DEARNALEY and J. F. TURNER: Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials (1973), p. 423 [plenum]
- 35) M. IWAKI, H. HAYASHI, A. KOHNO and K. YOSHIDA: Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981), p. 31
- 36) N. E. W. HARTLEY, W. E. SWINDLEHURST, G. DEARNALEY and J. F. TURNER: J. Mater. Sci., 8 (1973), p. 900
- 37) D. M. FOLLSTAEDT, F. G. YOST, L. E. POPE, S. T. PICRAUX and J. A. KNAPP: Appl. Phys. Lett., 43 (1983), p. 358
- 38) R. G. VARDIMANN and R. A. KANT: J. Appl. Phys., 53 (1982), p. 690
- 39) V. ASHWORTH, D. BAXTER, W. A. GRANT, R. P. M. PROCTER and T. C. WELLINGTON: Corros. Sci., 16 (1976), p. 775
- 40) K. TAKAHASHI, Y. OKABE and M. IWAKI: Nucl. Instrum. Methods, 182/183 (1981), p. 1009
- 41) J. E. ANTILL, M. J. BENNETT, R. F. A. CARNEY, G. DEARNALEY, F. H. FERN, P. D. GOODE, B. L. MYATT, F. TURNER and J. B. WARBURTON: Corros. Sci., 16 (1976), p. 729
- 42) U. BERNABAI, M. CAVALLINI, G. BOMBARA, G.

- DEARNALEY and M. A. WILKINS: *Corros. Sci.*, 20 (1980), p. 19
- 43) K. GAMO, H. GOSHI, M. TAKAI, M. IWAKI, K. MASUDA and S. NAMBA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16 (1977), p. 1853
- 44) 西 秀敏: *化学と工業*, 36 (1983), p. 462
- 45) T. HIOKI, A. ITOH, S. NODA, H. DOI, J. KAWAMOTO and O. KAMIGAITO: *J. Mater. Sci. Lett.*, 3 (1984), p. 1099
- 46) 実務表面技術ニュースダイジェスト, 32 (1985), p. 522 [金属表面技術協会]
- 47) U. EBERSBACH, F. HENNY, U. WINCKLER, G. REISSE and C. WEISSMANTEL: *Thin Solid Films*, 112 (1984), p. 29
- 48) M. SATOU, K. YAMAGUCHI, Y. ANDOH, Y. SUZUKI, K. MATSUDA and F. FUJIMOTO: *Nucl. Instrum. Methods*, B7/8 (1985), p. 910
- 49) 佐藤 守, 藤本文範: *応用物理*, 53 (1984), p. 195
- 50) P. ZIEMANN: *Mater. Sci. Eng.*, 69(1985), p. 95
- 51) 岩木正哉: *応用物理*, 8 (1984), p. 700
- 52) 斎藤一男: *表面*, 22 (1984), p. 361
- 53) R. E. FROMSON and R. KOSSOWSKY: *Manuf. Eng. Trans.*, 12 (1984), p. 247
- 54) 川本淳一, 土井晴夫, 野田正治, 日置辰視: *自動車技術*, 38 (1984), p. 868
- 55) P. SIOSHANSI: *Thin Solid Films*, 118 (1984), p. 61
- 56) 斎藤一男: *金属表面技術*, 35周年記念増刊号 (1985), p. 690
- 57) *金属表面技術*, イオンプレーティング特集, 35 (1984) [金属表面技術協会]
- 58) *プレーティングとコーティング*, イオンプレーティング特集, 4(1984) [日本プレーティング協会]
- 59) O. M. MATTOX: *J. Appl. Phys.*, 34 (1963), p. 2493
- 60) 大塚寿次: *金属表面技術*, 35 (1984), p. 25
- 61) T. TAKAGI: *Proc. 2nd Int. Conf. Ion Sources* (1972), p. 790
- 62) 高木俊宜: *応用物理*, 53 (1984), p. 695
- 63) 黄 燕清: *プレーティングとコーティング*, 1 (1981), p. 94
- 64) 澁木邦夫: *イオンプレーティング法によって硬質相を被覆した超硬合金の性質に関する研究*, 東京大学大学院工学系学位論文 (昭和60年11月)
- 65) 土井良彦: *被覆超硬合金に関する研究*, 東京大学大学院工学系学位論文 (昭和60年11月)
- 66) 黄 燕清: *プレーティングとコーティング*, 5 (1985), p. 37
- 67) 町田清二: *実務表面処理*, 31 (1984), p. 11
- 68) 田中一郎, 渡辺一弘, 斎藤一也, 稲川幸之助, 伊藤昭夫: *昭和60年春季第32回応用物理学関係連合講演会講演予稿集* (1985), p. 227
- 69) 稲川幸之助, 渡辺一弘, 田中一郎, 斎藤一也, 伊藤昭夫: *日本金属学会第96回大会一般講演概要* (1985), p. 241
- 70) 田中一郎, 渡辺一弘, 斎藤一也, 稲川幸之助, 伊藤昭夫: *昭和60年秋季第46回応用物理学学会学術講演会講演予稿集* (1985), p. 230
- 71) 斎藤一也, 渡辺一弘, 田中一郎, 稲川幸之助, 伊藤昭夫: 同上, p. 230
- 72) 小松正二郎, 吉田豊信, 明石和夫: *日本金属学会第96回大会一般講演概要* (1985), p. 241
- 73) S. KOMATSU, K. AKASHI and T. YOSHIDA: *Proc. Int. Symp. Plasma Chem.* (1985), p. 142
- 74) 小松正二郎, 吉田豊信, 明石和夫: *日本金属学会第97回大会一般講演概要集* (1985), p. 291
- 75) 周 鵬飛, 毛利敏男, 難波義捷: *昭和59年秋季第45回応用物理学学会学術講演会講演予稿集* (1984), p. 226
- 76) 福島志郎, 細川直吉: *金属表面技術*, 36(1985), p. 218
- 77) 畑 朋延, 高橋隆一, 大坪勝沼, 喜多 豊: *学振131委研究会資料* (昭和60年9月), p. 1
- 78) 直江正彦, 星 陽一, 松岡茂登, 寺田教男: *日本金属学会シンポジウム* (昭和59年2月), p. 5
- 79) 大内一弘, 岩崎俊一: *日本金属学会シンポジウム* (昭和59年2月), p. 9
- 80) 大内一弘, 岩崎俊一: *金属表面技術*, 35(1984), p. 160
- 81) 小林春洋: *金属表面技術協会春季セミナーテキスト* (昭和60年6月), p. 26
- 82) N. S. KAZAMA and H. FUJIMORI: *J. Magn. Magn. Mater.*, 35 (1983), p. 86
- 83) N. S. KAZAMA, H. FUJIMORI, S. YAMAGUCHI and Y. FUJINO: *J. Magn. Magn. Mater.*, 35 (1983), p. 214
- 84) M. IKEBE, N. S. KAZAMA, Y. MUTO and H. FUJIMORI: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-19 (1983), p. 204
- 85) 藤森啓安: *学振131委研究会資料* (昭和58年10月), p. 24
- 86) 藤森啓安: *金属表面技術協会超硬質皮膜作成スパッタリングプロセス研究分科会資料* (昭和60年11月), p. 1
- 87) 北島 真, 和佐清孝: *学振131委研究会資料* (昭和60年7月), p. 1
- 88) T. MIYASATO, T. KAWANO and A. HIRAKI: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23 (1984), L. 234
- 89) 平木昭夫: *学振131委研究会資料* (昭和60年7月), p. 16
- 90) 平木昭夫: *金属表面技術協会超硬質皮膜作成スパッタリングプロセス研究分科会資料* (昭和60年11月), p. 11
- 91) 杉山幸三: *金属表面技術*, 35 (1984), p. 538
- 92) 長田義仁, 太田文彦: *金属表面技術*, 36(1985), p. 434