イオン窒化過程における N_2^+ 電界加速の モンテカルロシミュレーション

斎藤 秀俊 土屋 文†
持田 達也† 浦尾 亮一

茨城大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 3 (1994), pp. 318-323

Monte Carlo Simulation for Behavior of Accelerated N_2^+ in Ion Nitriding Process

Hidetoshi Saitoh, Bun Tsuchiya,
Tatsuya Mochida and Ryoichi Urao

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi

A Monte Carlo computer simulation was performed to investigate the fundamental roles of N_2^+ acceleration in an ion nitriding process. The calculation results showed incident energy of N_2^+ to the cathode was mainly affected by the changing gas temperature when the electric field was assumed to be unchanged. Therefore incident energy increases with increasing gas temperature in a cathode fall region. In addition, two major roles of N_2^+ acceleration were proposed; (1) direct gas heating in the region near the cathode and (2) sputtering for the surface of the cathode. In order to reveal the effects of the increasing gas temperature or sputtering rate on well-nitriding, the samples of SCM420 were treated using dc plasma reactor with a tungsten hot filament. In this equipment, the reactant gas is heated directly by the hot filament settled around the cathode. Therefore incident energy of cations can be controlled with changing filament temperature. The nitriding speed of the sample increased with increasing filament temperatures in the range of ≤ 1610 K, suggesting that the amount of radicals required for nitriding becomes larger with increasing gas temperature. However nitriding was inhibited over 1610 K because of the increase in sputtering rate by cations incident on the sample. These results suggest that the optimum acceleration of N_2^+ affects for well-nitriding through gas and sample heating. However, exceeded acceleration gives the sample severe sputtering, resulting in the inhibition of well-nitriding.

(Received June 28, 1993)

Keywords: ion-nitriding, Monte Carlo simulation, direct current plasma, hot filament, ion acceleration, sputtering, ion-molecule collision, SCM420

I. 緒 言

金属の表面改質技術の発展とともに、鉄鋼や他の金属材料に対するイオン窒化技術は大きな注目を集めている。これまで、直流、高周波およびマイクロ波放電を用いたプラズマ発生装置を活用して、窒化処理条件の最適化ばかりでなく、イオン窒化の機構解明に関する研究も活発に行われてきた。プラズマ中の活性種の分析はその一例である。窒素と水素の混合ガスを用いたイオン窒化法の場合、プラズマ中には分子イオン、原子イオン、励起種や原子等の存在が明らかにされている。質量分析計を用いた実験によれば、質量スペクトル上で H^+ 、 N^+ および NH_3^+ に対応するピークが得られており、窒化過程において窒素や水素の解離反応のみならず、アンモニア合成反応も生じることが明らかにされている⁽¹⁾。このような活性種が窒化を促進するため、イオン窒化法が一般的なガス窒化法に優る特性を示

すものと考えられる⁽²⁾⁽³⁾。

イオン窒化に関する多くの実験結果は、試料加熱は試料内部での窒素の拡散を促進し、効率のよい窒化を行うのに重要であることで一致している⁽⁴⁾。一方、陽イオンの役割については様々な議論がなされている。直流プラズマでは、プラズマ空間は陰極より電位が高い。それゆえ、陽イオンは陰極に向かってドリフトする。特に、陰極近傍のシース内では電界強度が急激に増し、陽イオンは強く加速される。Hudis は試料表面でのイオン衝撃が窒化促進のために重要であると報告した⁽¹⁾。それに対して Tibbetts は陰極に正バイアス電圧を印加しイオン衝撃を排除しても窒化は生じるとして、イオン衝撃の重要性を否定した⁽⁵⁾。Edenhofer は鉄鋼の窒化において気相中で窒化鉄が生成しそれが試料表面に再吸着するモデルを提案した⁽⁶⁾。この中で、試料表面のスパッタリングにより気相へ飛び出した鉄原子が気相で窒化すると仮定している。しかしながら、Brokman と Tuler はスパッタ原子が再び試料に戻らない条件でも窒化が進行することを示し、スパッタリングはイオン窒化の必要条件でないと報告した⁽⁷⁾。近年、水素が試料表面における窒素の

† 茨城大学大学院生

吸着を促進するというモデルが提案された⁽⁸⁾。このモデルによれば、原子状水素および原子状窒素が反応に大きな役割をもつが陽イオンの振る舞いはそれほど重要でなくなる。

本研究では、イオン窒化法における陽イオン電界加速の重要性についての知見を得ることを目的とする。はじめに、イオン窒化のモンテカルロコンピュータシミュレーションを開発しシース内での N_2^+ の運動をシミュレートした。続いて直流プラズマを用いたイオン窒化装置で実際の窒化処理を行った。本稿では、シミュレーション結果と実験結果を総合し、イオン窒化法における加速された N_2^+ の役割について考察する。

II. 実験方法

1. シミュレーションモデル

陰極降下部内における N_2^+ の運動過程をモンテカルロ法に従いシミュレートした。本研究で用意されたモデルの解析は、イオン窒化過程における N_2^+ 電界加速の基本的な役割を明らかにするための初期手段であると考えている。そのため、メモリ容量ならびに計算速度等の制約があるもののパーソナルコンピュータで対処可能と判断した。モデルには以下に示すような制限を設けた。典型的な計算には 10^4 個の N_2^+ を準備した。実際のイオン窒化過程では窒素原子イオンや水素イオン等が存在しているが、存在数が少なかったり気体の発熱過程に対する影響が少ないと考えられたので、これらは考慮しなかった。個々の N_2^+ にはマクスウェル-ボルツマン分布に従う初期速度を与えた。 N_2^+ は陰極より陰極降下部長だけはなれた位置から陰極方向へ加速される。ここで陰極降下部長 δ は気体温度と気体圧力の関数である。一般的に気体温度の増加または気体圧力の低下に伴い伸長する。陰極降下部内では平等電界 E を仮定した。すなわち、

$$E = V_s / \delta(T, p) \quad (1)$$

ここで V_s は陰極降下電圧である。なお、気体温度は陰極降下部内で位置に依存せず一定であると仮定した。

N_2^+ の飛行軌跡を計算するためにモンテカルロ法を用いた。計算上では単純化された二次元モデル中を陽イオンが陰極に向かって移動することになる。途中、マクスウェル-ボルツマン分布に従い運動する中性窒素分子 N_2 との衝突を繰り返す。グロー放電中の N_2^+ の生成率は非常に小さいため、 N_2^+ 同志の衝突は考慮しなかった。対向電極面に並行な軸を x 軸にとった。電極はイオンや電子の平均自由行程に比べ十分大きい。 y 軸は電極面に対して垂直に定義した。このような x - y 座標系をもとに N_2^+ の位置および速度を求めた。 N_2 と N_2^+ の質量は同じものとして仮定した。そのため、 N_2^+ の平均自由行程や衝突後の速度は気体温度の影響を強く受けることになる。三次元モデルにおいてイオンの平均自由行程は

$$\lambda_i = 1 / (dN_g q(v_d)) \quad (2)$$

$$v_d = \{v_i - v_g\} \quad (3)$$

で表現される。ここで、 dN_g は単位体積あたりの速度 v_g をもつ N_2 の数、 v_i は N_2^+ の速度および $q(v_d)$ は積分衝突断面積である。実際、 N_2^+ と N_2 の衝突は平均自由行程内で1回期待できる。本モデルでは式(2)で求めた平均自由行程を1/10に分割し、イオンが $\lambda_i/10$ 飛行するたびに衝突判定を行う。 N_2 と

の衝突が生じたと乱数を用いて判定されたら、衝突が弾性か非弾性か直ちに決定される。弾性または非弾性衝突の衝突断面積はイオンの運動エネルギーに依存する。非弾性散乱と判定された場合さらに衝突の種類を決定しなければならない。 N_2^+ と N_2 の衝突において、 N_2 の振動励起、解離、電離および解離性電離などが予想される。しかしながら、イオン運動エネルギーはせいぜい振動励起を生ずる程度であるので、それ以外の非弾性散乱については考慮しなかった。衝突断面積には Phelps の求めた値を引用した⁽⁹⁾。

N_2^+ は弾性散乱によってその運動量を N_2 に移行する。衝突後のイオンの速度 v_{i2} は、

$$v_{i2} = (v_{i1} + v_{g1})\xi \quad (4)$$

で、 v_{i1} と v_{g1} は衝突前のイオンと分子の速度である。また、 ξ は $0 \leq \xi \leq 1$ の範囲内での乱数である。非弾性衝突ではイオンの運動エネルギーは分子の内部エネルギーに移行する。振動励起の場合、実際のエネルギー損失はいくつかある振動励起準位のひとつに一致する。Rapakoulis と Gerassimou の計算によると 1.6×10^{-18} J (10 eV) 程度の運動エネルギーをもった N_2^+ は非弾性衝突後にそのエネルギーの約60%を失う⁽¹⁰⁾。詳細な振動励起準位が求められていないので本モデルではそれにしたがった。入射方向に対する衝突後の散乱角 θ は以下のように仮定した。

$$\cos \theta = 1 - 2\xi \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (5)$$

散乱されたイオンが再び衝突判定を受けながら陰極へ到達するまで、その軌跡と運動エネルギーが繰り返し計算される。

2. イオン窒化

約50個の試料を Fig. 1 に示すイオン窒化装置によって窒化処理した。本実験に用いた装置は、基本的にはガラスベルジャ内に組み込まれた対向電極方式の直流プラズマ発生装置である。気体温度を増加することを目的として、直径 0.5 mm のタングステン熱フィラメントを試料から約 10 mm 離れた所に装着した。試料表面の高さと熱フィラメントの高さは一致してい

Fig. 1 Schematic diagram of dc ion-nitriding apparatus having a tungsten hot filament.

る。熱フィラメントは接地電位とは直流的に導通していない。そのため熱フィラメントからの熱電子放出はほとんど無視できる。代表的な窒化条件と手順は以下のとおりである。導入ガスとして99.9%水素と99.9%窒素を用いた。油回転ポンプならびに油拡散ポンプを用いてチャンパー内を 10^{-3} Pa の真空まで引く。650 Pa まで水素を導入し水素プラズマを発生してそれにより試料表面の清浄を 300 s 間行う。再びチャンパー内を 10^{-3} Pa まで減圧し、窒素および水素を流量比で 4:1 に混合して導入する。電極間に 500 V の直流電圧を印加してグロー放電プラズマを発生し、さらに熱フィラメント温度を適当な値に設定する。窒化する試料はすべて窒化鋼 SCM420 である。5.4 ks の窒化時間内では全ガス圧力を 930 Pa 一定とした。以上の値は、本装置における窒化の最適条件である。フィラメント温度は単波長赤外線光温度計(測定波長 $\lambda=0.65 \mu\text{m}$)で測定した。温度計の読値はタングステンの放射率を用いて補正した。試料温度として陰極上の温度をクロメルアルメル熱電対を用いて測定した。窒化中、試料温度は常に 850 K 前後に調節した。

III. 結果および考察

1. シミュレーション

モンテカルロ法を用いて、気体温度および気体圧力の変化が N_2^+ の運動エネルギーにどのような影響を与えるか検討する。次に加速された N_2^+ の役割を気体および陰極の加熱、陰極表面のスパッタリングにわけて議論する。

N_2^+ が陰極表面に入射したときの入射エネルギー分布を Fig. 2 に示す。ガス圧は 931 Pa 一定で気体温度を 373 K から 973 K まで変化した。気体温度の増加に伴い入射エネルギーのピーク位置は高エネルギー側へ移動し、エネルギー分布それ自

Fig. 2 Energy distributions of N_2^+ ions incident on cathode.

Fig. 3 Average incident energy of N_2^+ ions on cathode as a function of gas temperature.

体も高エネルギー成分を増加させた。 10^4 個のイオンのもつ入射エネルギーを平均し気体温度の関数として求めたのが Fig. 3 である。入射エネルギーは気体温度とともに明らかに増加している様子が理解できる。

陰極降下部長の変化は、電極ギャップ間に火花放電を生じる条件を示したバッシュンの法則にはば従う。そのため、陰極降下部長は気体分子の密度に反比例することになる。例えば、気体圧力を徐々に減少していくと陰極降下部長は伸長する。このとき陰極降下部における電位降下に変化がないなら、陰極降下部における電界強度が減少することになる。これによりイオンの加速度は小さくなるが、気体圧力が低下することでイオンの平均自由行程は長くなるので、結局気体圧力の変化がイオンの運動エネルギーに与える影響は少なくなる。この様子を確認するため、陰極降下部内の気体温度を 823 K 一定として、気体圧力を 133 Pa から 931 Pa まで変化して入射エネルギーをシミュレートした。得られた入射エネルギー分布は気体圧力の変化にほとんど依存せず、平均入射エネルギーにも Fig. 4 に示すように大きな変化が現れなかった。以上のように、イオンの入射エネルギーは主として気体温度の変化による影響を受けることをシミュレーションは示唆した。

気体温度の上昇過程として、①陰極に入射したイオンの運動エネルギーが熱に変換して陰極を加熱し、陰極に触れた気体が加熱されるプロセス、②陰極降下部で加速されたイオンが中性分子に衝突する際、中性分子に運動エネルギーを与えることで気体の温度が上昇するプロセスに大別される。イオン窒化過程において、どちらが支配的であるかポテンシャルエネルギーの消費割合を求めた。 N_2^+ の運動エネルギーは、中性分子との衝突による運動量の移行、中性分子の振動励起および陰極への入射エネルギーとして消費される。1 個の N_2^+ が N_2 との衝突の

Fig. 4 Average incident energy of N_2^+ ions on cathode as a function of gas pressure.

際に失った運動エネルギーを衝突の種類ごとに積算し、 10^4 個の N_2^+ について平均した。結果は Fig. 5 に示すように、陰極降下部における電位降下が 500 V のとき、ポテンシャルエネルギー全体の約 95% が N_2 との衝突による運動量の移行として

Fig. 5 Energy consumption during N_2^+ acceleration. E_k , E_v , E_i and E_e represent the energy transfer for momentum transfer to N_2 , N_2 vibration, penetration to cathode and electron excitation of N_2 , respectively.

消費されることを示した。われわれが行った実際のイオン窒化過程で約 500 V の印加電圧では消費電力はただか 50 W 程度である。消費電力のすべてがイオン加速に用いられたとしても、入射エネルギーとして直接陰極を加熱する電力は 1 W 程度で、上に述べた気体温度の上昇過程①が支配的であるとは考えにくい。それゆえ、イオン窒化過程において加速イオンの運動エネルギーが直接気体温度の上昇に寄与する過程②が支配的であると結論できる。

陰極へのイオンの入射は、陰極加熱の他に陰極表面原子のスパッタリングに寄与すると考えられる。一般的にスパッタリングを生じるためのイオン入射エネルギーのしきい値は実験的に求められている。鉄陰極の場合、しきい値はイオン種の違いによる大きな変化を示さず、ほぼ $3.5 \times 10^{-18} \sim 3.8 \times 10^{-18}$ J (22~24 eV) 程度である⁽¹¹⁾。これ以上のエネルギーをもつイオンの衝撃によって、陰極よりスパッタされる原子の数が急激に増大する。Fig. 2 の結果では、 N_2^+ が陰極表面に入射したときの入射エネルギー分布のうち、 3.2×10^{-18} J (20 eV) 付近より上のエネルギーをもつ N_2^+ が十分存在することが明らかである。この結果を用いて、入射イオン全体のうちのスパッタリングに寄与することのできるイオンの割合 (R) を求めた。Fig. 6 は気体温度 T_g に対する R の関係を表した結果である。この結果は、イオン窒化過程において試料のスパッタリングが十分に起こり得ること、スパッタリングの程度は気体温度の上昇に従い大きくなることを示している。

以上のシミュレーション結果から、印加電圧一定の条件で加速された N_2^+ は中性分子との衝突で気体を直接加熱すること、気体温度の上昇で陰極への N_2^+ の入射エネルギーが増加すること、さらに求められた入射エネルギー程度で陰極表面を十分スパッタリングし得ることが推測できる。

2. イオン窒化

イオン窒化実験では、試料への入射エネルギーを変化することで試料表面のスパッタリングの程度がどのように変化する

Fig. 6 Ratio (R) of the number of N_2^+ with energy of $\geq 3.2 \times 10^{-18}$ J (20 eV) to the total number of N_2^+ incident on cathode as a function of gas temperature.

か、さらに Edenhofer⁽⁶⁾が指摘したようにスパッタリングは窒化過程を促進するのか確認した。

シミュレーション結果が示したように、陰極降下部内の気体温度を増加すれば、陽イオンの試料表面での入射エネルギーが増大するので、イオン窒化装置の加熱方法に改良を加えた。試料を電熱器等で直接加熱すれば陰極降下部での気体温度を簡単に増加できるが、窒化鋼のように試料によっては加熱温度の上限のあるものが多い。そこで陰極表面に置かれた SCM420 試料の周囲をタングステン熱フィラメントで囲み、試料温度の増加を押さえながら陰極付近の気体温度を増加した。この方法により、フィラメント温度 2230 K の時、試料温度は 870 K であった。

試料表面に作製された硬化層を X 線回折法により同定した。回折実験には $\text{CoK}\alpha$ 線を用いた。Fig. 7 に示したスペクトルのうち、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ および $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の回折線に注目する。熱フィラメントを使用しない条件では $\alpha\text{-Fe}$ のピークが優勢であった。48.5° に現れた $\text{Fe}_4\text{N}(111)$ のピークはフィラメント温度の増加に従い明らかになってきた。フィラメント温度 1610 K では Fe_4N に加えて Fe_{2-3}N の回折ピークが現れた。この事実は、フィラメント温度の増加に伴い試料中の窒素濃度が確実に増えていることを示唆している。この結果から、熱フィラメントによる気体加熱は窒化に効果を及ぼすことが明確になった。フィラメント温度 1930 K 以上で再び $\alpha\text{-Fe}(110)$ ピークが優勢となってきた。試料の角や稜線部で金属光沢を示し、このような箇所では入射イオンによるスパッタリングが行われたことが明らかになった。特に、2230 K では試料表面全体にわたってスパッタリングされた様相を示した。そして X 線回折ではもはや窒化物のピークは得られなかった。

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of SCM420 samples nitrided with changing the filament temperature.

Fig. 8 Hardness depth profile of SCM420 samples nitrided with changing the filament temperature.

窒化された試料を深さ方向に向かって2つに切断し、その断面を用いて深さ方向の硬さ分布を測定した。各フィラメント温度で処理された試料の結果は X 線回折で得られた結果に良い一致を示した。Fig. 8 に微小ビッカース硬度計を用いた結果を示す。硬度計で使用した荷重用おもりの質量は 0.2 kg であった。最大硬さはフィラメント温度 1610 K で処理された試料表面で得られた。一方、2230 K で処理された試料は硬さが SCM420 の本質的な硬さより大きく増加せず、ほとんど窒化されていないことがわかる。硬化層厚は最大で約 0.3 mm で、これもフィラメント温度の影響を受けている。

以上の結果から、試料へのイオンの入射エネルギーを増加することでスパッタリングの程度が増し、窒化を阻害する方向に進むことが明らかになった。

3. 加速された N_2^+ のイオン窒化に与える影響

シミュレーションにより求めた気体温度の変化と試料表面のスパッタリングの関係は、実際のイオン窒化実験の結果をよく説明している。しかしながら、1610 K までのフィラメント温度の増加に従い窒化速度の増大した理由は、本研究で用いた単純なシミュレーションモデルでは説明できない。

イオン窒化速度を速めるならイオン窒化に必要な活性種の陰極への到達量を増加すればよいとされている⁽⁷⁾。窒素イオン、窒素原子、水素イオンおよび水素原子等活性種の多くは陰極降下部で電子衝撃により発生する。それらの発生数を増加するなら、活性化に必要なエネルギーをもつ電子の数を増やせばよく、また適切な気体密度を維持すれば多くの活性種が陰極に到

達する。例えば、気体密度が低いと気体と電子の衝突は陰極から離れた広範囲な場所で生じるため、ドリフトによって陰極に到達する活性種の量は減少する。実際、イオン窒化では気体圧力を減少すると陰極に到達するイオン量の減少がカソード電流の減少として観測される。このような実験条件では窒化速度は著しく減少する。

気体圧力を一定にしたとしても、陰極付近の気体温度を増加すれば分子密度が減少するため、同様に陰極に到達する活性種の量が減少すると思われる。しかしながら、次のような理由で影響は少ないと考えた。陰極よりある距離だけ離れれば、急激に気体温度が低下するため気体分子密度は急激に増大する。極端な場合、陰極降下部内の気体温度だけが高ければ、陰極降下部の外にある気体密度は十分高い状態を維持するため、電子と気体分子の衝突は陰極からそれほど離れない位置で集中して起こることになる。このような現象が生じているなら、陰極に到達する活性種の量が極端に減少することはない。一方、気体温度の上昇により電子の平均自由行程は陰極降下部において伸長するので、活性に必要なエネルギーをもつ電子が増え、生成する活性種量は増加する。事実、実験ではフィラメント温度の増加に従う数%程度のカソード電流の増加がみられ、入射イオン量は増大した様子がうかがえた。

このように、実験においてフィラメント温度 1610 K まで窒化の進行することは、試料表面に到達する窒化に必要な活性種量が増加したとして説明できる。活性種のうち窒素原子および水素原子は高温の熱フィラメント表面での解離反応や、あるいは熱フィラメントより放出された熱電子衝撃によっても生成することが知られている。しかしながら、本研究で試料の最大硬さの得られた 1610 K 程度では、フィラメント表面での解離はほとんど起きない⁽¹²⁾。また、フィラメントは電極と直流回路を形成しておらず熱電子電流は流れなかった。よって活性種のほとんどはプラズマ中や陰極降下部で電子衝撃により発生したと結論できる。

以上の考察を基に窒化過程における加速された N_2^+ の役割を説明すると次のようになる。陰極降下部で加速された N_2^+ は N_2 や H_2 との衝突を繰り返し気体温度を増加する。温度上昇により窒化に必要な活性種量が増え、また試料温度も上昇する。このとき、スパッタリングに必要なエネルギーをもったイオンが十分な量に達していなければ窒化は促進される。しかしながら、必要以上の N_2^+ 加速は試料に対するスパッタリングを生じ窒化を阻害する。

N. 結 言

イオン窒化過程における N_2^+ 加速の基本的な役割を明らかにするための初期手段として、陰極降下部内における N_2^+ の運動過程をモンテカルロ法に従いシミュレートした。また、陰極表面に置かれた SCM420 試料の周囲をタングステン熱フィラメントで囲み、陰極付近の気体温度を増加しながらイオンの運動エネルギーを変化して、実際にイオン窒化を行いシミュレーションの結果と比較した。

(1) シミュレーション結果より、 N_2^+ の陰極への入射エネルギーは気体温度の変化による影響をうけると予測される。また N_2^+ 加速の役割は陰極降下部の気体を直接加熱すること、および陰極表面原子をスパッタリングすることと推測される。

(2) 実際のイオン窒化実験で、フィラメント温度 1610 K までは温度の増加に従い窒化速度が速くなる。これは気体温度の増加で窒化に寄与する活性種の発生数が増加するとして説明できる。

(3) フィラメント温度 1930 K 以上で陽イオンのエネルギーがさらに増大し、試料に対するスパッタリングが激しくなる。そのため、1930 K 以上では窒化速度が遅くなる。

(4) N_2^+ の加速は気体温度を増加して窒化効率の向上に作用するが、必要以上の加速は試料に対するスパッタリングを生じ窒化を阻害する。

文 献

- (1) M. Hudis: J. Appl. Phys., **44**(1973), 1439.
- (2) B. Edenhofer: Heat Treatment of Metals, **1**(1974), 27.
- (3) 山中久彦: イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1976), 35.
- (4) E. Metin and O. T. Inal: Metal. Trans. A, **20A**(1989), 1819.
- (5) G. G. Tibbetts: J. Appl. Phys., **45**(1974), 5072.
- (6) B. Edenhofer: Fachber. Oberflächentech., **12**(1974), 97.
- (7) A. Brokman and F. R. Tuler: J. Appl. Phys., **52**(1981), 468.
- (8) A. Szasz, D. J. Fabian, A. Hendry and Z. Szaszne-Csih: J. Appl. Phys., **66**(1989), 5598.
- (9) A. V. Phelps: J. Phys. Chem. Ref. Data, **20**(1991), 557.
- (10) D. E. Rapakoulias and D. E. Gerassimou: J. Appl. Phys., **62**(1987), 402.
- (11) 和左清孝, 早川 茂: スパッタ技術, (1988), 13.
- (12) 斎藤秀俊, 弘津禎彦, 一ノ瀬幸雄: 日本金属学会誌, **54**(1990), 562.