反応性スパッタリング法による Al-Cr-N 系皮膜の作製[†]

井手 幸夫* 岸 武勝彦** 中村 崇***

*山口県産業技術センター材料技術部

**九州工業大学工学部物質工学科

***東北大学素材工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 12 (1999), pp. 1576-1583

Formation of Al-Cr-N Coatings by DC Reactive Sputtering

Yukio Ide*, Katsuhiko Kishitake** and Takashi Nakamura***

*Material Engineering Department, Yamaguchi Prefectural Industrial Technology Institute, Ube 755-0151

**Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyusyu 804-8550

***Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8577

It is expected that an Al-Cr-N composite nitride film may have a higher resistance to oxidation at elevated temperatures than the well-known Ti-Al-N films because both AlN and CrN possess good oxidative resistance. Al-Cr-N films were formed by a dc reactive sputtering process, while the plasma condition being monitored with an optical emission spectroscopy and a mass spectrometer. The effect of the sputtering power and applied probe current on the emission intensity and ion current of reacting species in the plasma were investigated by using the monitors. The formed films were characterized by X-ray diffraction, electron microprobe analysis and auger electron spectroscopy. The results are summarized as follows.

(1) AlN^+ and CrN^+ were observed in the plasma by mass spectroscopy, suggesting that nitrides formed partly in the plasma before depositing on a substrate.

(2) The emission intensity of reacting species increases with increasing sputtering power and applied probe current.

(3) The atomic ratio of Al/Cr in the Al-Cr-N films is found to be proportional to the ratio of the emission intensities of aluminum and chromium measured by optical emission spectroscopy.

(4) The crystal structure of Al-Cr-N films is B1 (NaCl) type in the range up to 50 at% of aluminum and B4 (Wurtzite) type over 75 at% of aluminum.

(5) The distribution of aluminum, chromium and nitrogen is very uniform in the films compared with the film formed by an activated reactive evaporation process.

(Received June 24, 1999; In Final Form September 30, 1999)

Keywords: optical emission spectroscopy, mass spectrometry, reactive sputtering, aluminum chromium nitride, hard coating

I. 緒 言

金属窒化物はTiNに代表されるように高硬度で熱的、化学的にも非常に安定な物質である。近年、PVD(Physical Vapor Deposition)法によって作製されたTiNとAlNとを端成分とするTi-Al-N複合皮膜が、優れた耐高温酸化特性を持つこと⁽¹⁾が見いだされ、工業的にも重要な位置を占めるようになった。このようにPVD法によれば、従来困難とさ

れていた化学結合や配位状態の著しく異なる窒化物を端成分とする固溶体の形成が可能となる。現在、Ti-Al-N, Ti-Cr-N, Ti-Zr-N, Ti-Hf-N, Ti-Nb-N系等のTi-N系を中心とした皮膜についての研究⁽²⁾⁻⁽⁴⁾が精力的に進められている。しかし、これらの複合窒化物のうちで耐高温酸化特性が最も優れているTi-Al-N皮膜でも800°C以上の雰囲気では酸化が激しくなり、その性能が著しく低下することが報告されている⁽⁵⁾。著者らは、Ti系窒化物の高温における酸化特性の低下の主因は、形成されるTi酸化物の密着性にあるものと推察し、Tiの代わりに密着性の良い酸化物を持つ金属窒化物を用いれば、さらに高温での酸化に耐えうる材料が創製できる可能性

[†] 1997年3月日本金属学会春期大会において発表

があると考えた。様々な組み合わせを考慮した結果、AlN と CrN は高温酸化雰囲気中でも優れた耐酸化特性を示す⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾ので、両者を複合化した窒化物は有望であると推定された。そこで活性化反応性蒸着法⁽⁹⁾(以下 ARE 法)を用いて AlN と CrN を複合化させた Al-Cr-N 系膜を作製したところ、1000°C でも酸化されにくい優れた耐高温酸化特性を有することが明らかとなった⁽¹⁰⁾。一般に PVD 法では、金属を気化させる方法で大きく 2 つに分類される。すなわち一つは真空中で金属を溶融して気化させる方法で、ARE 法やホローカソード法がこれに当たる。もう一つはスパッタリング現象やアーク放電現象を用いてターゲットから直接金属を気化させる方法である。現在、Ti-Al-N 系膜に関しては、どちらの方法を用いても成膜が可能であることが数多く報告⁽³⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾されている。しかしながら、Al-Cr-N 系皮膜については著者らが ARE 法で成膜可能であることを示したのみで、スパッタリング法で形成した報告は見当たらない。また、反応性スパッタリング法では、ARE 法よりも安定したプラズマ状態で成膜できるので、皮膜形成が可能ならば ARE 法より品質の良い皮膜が期待できる。

一方、新しい機能を有した皮膜の創製のためには、複数の元素の組み合わせや、窒化物以外の酸化物、炭化物の新しい組成の化合物の検索も必要になると予想される。そのためプラズマ中の反応も、さらに複雑になると成膜のためのプラズマ制御はより複雑で困難になると考えられる。そこで以前より著者らは PVD 法においてプラズマ中の反応種の挙動を発光分析法(以下 OES)および質量分析法(以下 MS)によってモニタリングする方法を提案し、そのプロセス制御における有用性を指摘した⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。Al-Cr-N 系膜についてもプラズマ中の反応種の挙動はさらに複雑になると予想されるので、これらのモニタリングはプロセス制御のために重要な情報を提供してくれるものと考えられる。

そこで本報告では、耐高温酸化特性の優れた皮膜を創製する目的で、反応性スパッタリング法により Al および Cr を複合窒化させた Al-Cr-N 系膜の形成を試みた。まず OES および MS によるプラズマのモニタを行い、その反応種の挙動と得られる皮膜との関係を明らかにすることを目的とした。さらに作製した Al/Cr 比の異なる Al-Cr-N 系膜について、皮膜組成や結晶構造を調べて比較検討した。

II. 実験方法

1. 皮膜作製方法

Fig. 1 に示すようなプローブ電極とフィラメントを有した直流マグネトロンスパッタリングより構成された反応性スパッタリング装置により、Al-Cr-N 皮膜の作製を試みた。装置の主な構成は、油回転ポンプと油拡散ポンプを有する排気系、基板加熱用ヒータ、ターゲット(直径 102 mm)、反応ガス導入口、プローブ電極とフィラメントおよび電源である。本装置の特徴は、ARE 法と同様な原理で反応種の励起およ

Fig. 1 Schematic diagram of sputtering system.

びイオン化を促進するためにプローブ電極とフィラメントを有していることである。ただし ARE 法では、電子銃で生じた電子がプローブ電極に捕獲されプラズマを生じるが、スパッタリング法ではスパッタにより生じた一部の電子が ARE 法と同じようにプローブ電極に捕獲されプラズマを生じると考えられる。ターゲットのスパッタから供給される電子が不足しプラズマが生じない場合には、フィラメントを用いて補助的に熱電子を供給すると安定したプラズマが保持できる。特に Cr 含有量の多いターゲットでは、スパッタだけではプラズマが生じにくい現象が認められたが、プローブ電極およびフィラメントを併用すれば安定して成膜が可能であった。また、このようにプローブ電極とフィラメントを用いれば、通常のスパッタリング法ではプラズマが不安定となりやすい 0.133 Pa 以下での反応圧力でも安定してプラズマを生じさせることができた。0.133 Pa 以下の反応圧力で成膜する理由は、それ以上の圧力ではモニタリングの一つである MS の測定が不安定になるからである。本装置では、図に示すような位置に OES 装置と MS 装置を配置してプラズマのモニタリングを行った。モニタリング装置の詳細は既報⁽¹²⁾に述べている。

基板材料は、市販の鏡面仕上げした SUS304 板 100 mm × 60 mm × 2 mm および SKH51 板 20 mm × 20 mm × 4 mm を用いた。なお、SKH51 板は SUS304 板に取り付けて成膜を行った。成膜順序は、基板をアセトン中で超音波洗浄 60 min 間行い試験片とし、真空槽内に取り付け約 2.67×10^{-3} Pa まで真空引きした後、表面の清浄化のため Ar によるイオンボンバードを 10 min 行った。従来のスパッタリングの到達真空度と比較して低い真空度であるが、本装置の加熱用ヒータは反応槽全体を 250°C に保持できるので、不純物酸素の原因となる水分が軽減され良質の皮膜が成膜できると考えられる。その後、Table 1 に示す成膜条件にて皮膜を作製した。なお成膜は、プローブ電流およびフィラメント電流を調整しプラズマが安定した後 60 min 行った。ターゲットの Al と Cr の組成比は、作製された皮膜の特性に重要な影響を及ぼすと考えられるので、Table 2 に示すように Al と Cr の

Table 1 Experimental conditions for Al-Cr-N films.

Sputtering power	300 W
Probe current	0~2.0 A
Bias voltage	-50 V
Ar gas flow rate	5.0×10^{-7} m ³ /s
N ₂ gas flow rate	2.5×10^{-7} m ³ /s
Substrate	SUS304, SKH51
Substrate temperature	250°C

Table 2 Chemical compositions of Al-Cr target.

	(at%)	
	Al	Cr
Type A	75	25
Type B	50	50
Type C	25	75

組成比を異にする3種類のターゲットを用いた。また比較のため、純Alおよび純Crのターゲットを用いてAlN膜およびCrN膜も同様に作製した。

2. 発光分析(OES)および質量分析(MS)によるプラズマ観察

OESによる測定では、Al, Cr, および窒素のスペクトル線をお互いに重なることなく同時に計測可能でなくてはならない。タイプBのターゲットを用いた時のプラズマを、理論分解能0.15 nmのOES装置にて測定した例をFig. 2に示す。ARE法で行った既報⁽¹⁰⁾の結果と同様な位置にスペクトル線が観察されるが、スパッタリング法ではターゲットをスパッタするためArガスを使用しているため、プラズマ中にArのスペクトル線が観察される。図よりAl396 nm, Cr429 nm, N₂⁺392 nm および Ar420 nm のスペクトル線を選択すれば、それぞれ重なることなく測定可能であることがわかる。そこで、これらのスペクトル線の強度変化を観察し、プラズマ中の各励起種の挙動を調べた。

本実験で用いたMS装置は、従来の質量分析計と異なりイオンエネルギーフィルタを装着しているため、反応性スパッタリング法の重要な反応種であるプラズマ中のイオン種のみを観察が可能である。Fig. 3にターゲットタイプBを用いたときのMSによるプラズマ観察例を示す。図よりN⁺, Al⁺, N₂⁺, Ar⁺, AlN⁺, Cr⁺ および CrN⁺ のマススペクトルが認められる。ここで興味あるのは、反応生成物であるAlN⁺ および CrN⁺ が観察されることである。これは、プラズマ中ですでにAlN⁺ および CrN⁺ が生成されていることを示している。同様な観察結果がARE法⁽¹⁰⁾やスパッタリング法⁽¹⁴⁾による実験でも得られている。しかしながらAlN⁺ および CrN⁺ のイオン電流はいずれも小さいことから、反応生成物の大半は、プラズマ中よりも基板上で形成さ

Fig. 2 Typical spectrum of Al-Cr-N in sputtering. (Target type B)

Fig. 3 Typical mass spectrum during Al-Cr-N film formation by sputtering.

れると考えられる。このように反応生成物のイオン電流は小さいので、MSによる観察は主にN⁺, Al⁺, N₂⁺, Ar⁺, Cr⁺の5つのイオン種について行った。なおAl⁺(質量数27)のマススペクトルは、N₂⁺(質量数28)の大きなスペクトル線の隣にあるため、その影響を受けやすいので注意が必要である。

以上の2つのモニタリング法を用いて、反応性スパッタリング法において重要なプロセスパラメータであるスパッタリング出力およびプローブ電流とプラズマ中の各反応種との関係について論じ、あわせてプラズマモニタリングの工業的な利用も視野に入れた検討を加えた。

3. 皮膜の評価

作製したAl-Cr-N皮膜の組成は、EPMAにより標準試料Al, Cr, AlN および CrN を用いたZAF補正から求めた。皮

膜の結晶構造解析は、基板からの回折を避けるために低角入射 X 線回折法を用いた。皮膜の硬さを評価するため、微小硬度計(荷重 0.245 N)を用いて硬さ測定を行った。さらに、Al/Cr 比の異なる Al-Cr-N 皮膜の深さ方向の組成分布を、スパッタリングを併用したオージェ電子分光法を用いて、それぞれ Al223.7 aJ, Cr84.8 aJ および窒素 61.0 aJ のスペクトルについて測定し比較検討した。

III. 結果および考察

1. プラズマ特性

反応性スパッタリング法におけるプラズマ中の励起種やイオン種の挙動は、得られる皮膜の組成や特性に大きく影響を

及ぼすと考えられる。しかし、従来の研究ではプラズマ中のこれらの反応種の挙動と得られた皮膜の関係について検討した例は少ない⁽¹⁵⁾。これは、プラズマ中の反応種の挙動が非常に複雑であるためと考えられるが、プラズマパラメータと反応種との関係を解明できれば、皮膜作製のために有用な知見が得られるものと期待できる。そこで、重要なプラズマパラメータであるスパッタリング出力およびプローブ電流を変化させた場合の、励起種およびイオン種の挙動を観察した。

スパッタリング出力は、プラズマ中の反応種の濃度に大きな影響を及ぼすと考えられる。Fig. 4 にターゲットタイプ B を用いて、スパッタリング出力を変化させた場合の、励起種およびイオン種の変化を示す。OES ではスパッタリング出力が増加するに従い、4 つのスペクトル線の強度はいずれ

Fig. 4 Relation between sputtering power and both emission intensity by OES and ion current by MS in sputtering. (Probe current=0.3 A, N₂ flow rate=2.5 × 10⁻⁷ m³/s). (a) OES, (b) MS.

Fig. 5 Relation between probe current and both emission intensity by OES and ion current by MS in sputtering. (sputtering power=300 W, N₂ flow rate=2.5 × 10⁻⁷ m³/s). (a) OES, (b) MS.

も増加する．特に Al, Cr のスペクトル強度の増加が著しく，スパッタリング出力が 100～500 W では，ほぼスペクトル強度とスパッタリング出力が直線関係になる．この性質を効果的に利用すれば，多くの反応種を含む複合皮膜の製造や品質管理での OES の応用が期待できる．MS によるモニタリングでは凸凹はあるものの，いずれのイオン種においてもスパッタリング出力の増加に従いイオン電流が増加する傾向が認められる．これはスパッタリング出力が高いほどプラズマ中の反応種はイオン化されやすいことを示している．

前述したように本実験装置では，反応種の励起とイオン化の促進を目的としてターゲットと基板間にプローブ電極を有しているのが大きな特徴である．そこでターゲットタイプ B を用いて，プローブ電流を変化させた場合の励起種およびイオン種との変化を Fig. 5 に示す．OES では，プローブ電流が増加するに従い，いずれの励起種のスペクトル強度もほぼ直線的に増加する．このことよりプローブ電流は励起種を増加させる働きがあることがわかる．一方 MS では， Cr^+ 以外のイオン種は，プローブ電流 0.3 A でイオン電流が最大となり，それ以上のプローブ電流では急激に減少して一定値になる． Cr^+ のイオン電流の変化が他のイオン種の挙動とやや異なり，プローブ電流 0.3 A での明白なピークが現れない．これは Fig. 3 で示したように Cr^+ のイオン電流が他のイオン種と比較して小さいためと考えられる．プローブ電流 0.3 A でイオン電流にピークが現れる原因については，プローブ電極そのものの特性であるのか本実験装置固有の特性であるのか不明である．このようなプローブ電流の変化に対する励起種とイオン種との挙動の違いは，ARE 法においても同様に観察された⁽¹⁰⁾．すなわちプローブ電流が増加するとともに，OES ではいずれの励起種のスペクトル強度も増加するのに対し，MS ではイオン電流にピークが認められ，イオン化が最大となるプローブ電流が存在する．このように金属を気化させる方法が異なっても，プローブ電極を用いた場合ほぼ同じ現象が観察されたことは大変興味深い．

2. Al-Cr-N 皮膜の形成とその特性

OES および MS で観察される発光スペクトル強度やイオン電流の平均値は，プラズマ中の励起種やイオン種の濃度に対応していると考えられるので，これらの値は形成される皮膜の組成に深く関わっていると推察される．そこで各ターゲットの Al/Cr 原子比と，スパッタリング出力 300 W，プローブ電流 0.3 A の条件で成膜時のプラズマを OES および MS でモニタリングして得られる Al/Cr 比との関係を求めた．その結果 Fig. 6 に示すように，OES では比較的良い比例関係が認められる．MS ではばらつきが大きいが両者はほぼ直線関係にある．MS でのばらつきが大きいのは， $\text{Al}^+(27)$ が $\text{N}_2^+(28)$ の隣であるため正確な Al の値が得られ難いためと考えられる．また，OES による発光スペクトル強度の Al/Cr 比と EPMA で求めた皮膜の Al/Cr 原子比との関係を Fig. 7 に示す．図のように OES による Al と Cr の

Fig. 6 Relation between Al/Cr ratio in the targets and Al/Cr ratio by both OES and MS at 300 W of sputtering power.

Fig. 7 Relation between Al/Cr ratio by EMPA in Al-Cr-N films and Al/Cr ratio by OES in sputtering.

スペクトル強度比と皮膜の Al/Cr 原子比には，良好な比例関係が認められる．このように，プラズマを利用した成膜方法において，OES や MS 等のモニタリング方法を積極的に活用すれば，得られる皮膜組成の推定や工業的な生産管理がより容易にできる可能性がある．

次にスパッタリング出力 300 W，プローブ電流 0.3 A にて作製した 5 つの皮膜の Al, Cr および N の各組成を EPMA により測定した結果を Fig. 8 に示す．ターゲット中の Al が増加するとともに，皮膜中の Al は直線的に増加し，逆に Cr は直線的に減少する．窒素はターゲット組成に関わらずほぼ 50 at% である．純 Al のターゲットで得られる膜では，Al : N がほぼ 1 : 1 であることより，AlN が形成されているものと考えられる．一方純 Cr のターゲットで得られ

Fig. 8 Relation between Al in Al-Cr targets and composition in Al-Cr-N films deposited for 60 min.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Al-Cr-N films deposited using different target.

る膜も、Cr:Nがほぼ1:1であるので、CrNが形成されていると推定される。タイプBのターゲットで作製された皮膜の組成比は、ほぼAl:Cr:N=1:1:2である。また、図より皮膜のAlとCrの組成比は、ほぼターゲットの組成比に一致しているのがわかる。これはArイオンに対するスパッタ率が、それぞれAlで1.05、Crで1.18と近い値であるためと考えられる。

一般に、結晶構造の異なる窒化物を複合化させると、ターゲットの組成比により得られる結晶構造も変化すると考えられる。Ti-Al-N系では、TiNがB1(NaCl)構造なのに対して、AlNはB4(ウルツ鉱)構造であり、AlN固溶度が約75 mol%で結晶構造が変わることが示されている⁽³⁾。そこでAl-Cr-N系皮膜についても、組成の異なる5つのターゲットを用いてスパッタリング法により作製した皮膜の結晶構造を薄膜用X線回折装置で測定した。Fig. 9に示すように、75 at% AlのタイプAではAlNと同じB4構造を示し、50 at% Al(タイプB)および25 at% Al(タイプC)の組成では、CrNと同じB1構造であることが認められた。すなわち、Alが50 at%以下ではB1構造となり、Alが50 at%と75 at%の間でB1構造からB4構造に変化することがわかる。この結果は、巻野ら⁽¹⁶⁾がバンドパラメータにて予測した臨界濃度の予測値77 at%とほぼ一致している。X線回折ピークから求めた結晶の格子定数をFig. 10に示す。図からCrNのB1構造においてはAlの増加により格子定数が小さくなり、AlNのB4構造ではCrの固溶により格子定数が大きくなるのがわかる。同様のことがB1構造のTiNおよびB4構造のAlNを端組成に持つTi-Al-N系膜でも観察されている⁽³⁾。従って、この格子定数の変化は、Ti-Al-N系膜の場合と同じように、AlとCrイオンのイオン半径の差に起因していると考えられる。

Fig. 10 Lattice parameter as a function of Al at% in metallic atoms of films.

3つのターゲットを用いスパッタ出力300 W、プローブ電流0.3 AにてSUS304基板上に60 min成膜した皮膜における膜厚方向へのAl、CrおよびNの分布を調べるために、オージェ電子分光により分析した結果をFig. 11に示す。図のように、いずれのターゲットを使った皮膜もAl、CrおよびNが、ほぼ均一に分布していることがわかる。ただしタイプAのターゲットの皮膜は、ややAlとNに不均一な分布が認められる。これはタイプAの場合、形成されるAlNが相対的に多いので成膜が進むにつれて導電性が悪くなり、その結果反応が不安定になるためと推定される。また、基板組成であるFeが急増している約450 min付近が皮膜の膜厚約2 μmに対応している。比較のためFig. 12にARE法で作製したAl-Cr-N膜におけるAl、CrおよびNの分布を測定し

Fig. 11 Auger depth profiling of the deposited Al-Cr-N films of different compositions. (sputtering power=300 W, substrate SUS304)

た例を示す。図のように Al, Cr および N の分布はスパッタリング法による膜と比較するとかなり不均一である。基板境界付近では Al 濃度が高く、逆に皮膜表面近くでは Cr が増えているのが観察される。これは ARE 法では Al-Cr 合金を坩堝で溶解して成膜したため、成膜の初期には蒸気圧の高い Al が多く蒸発し、時間の経過とともに溶融合金中の Al 濃度が低下し、逆に Cr の蒸発量が増加したのが原因と推察される。このように複合硬質皮膜を作製する場合、スパッタリング法では、ARE 法と比較して均一な組成分布の皮膜を比較的容易に作製可能なことがわかる。

次に、作製した Al-Cr-N 系膜のヌープ硬さ(Hk)を微小硬度計により測定した結果を Fig. 13 に示す。なお硬さ測定用の基板は、基板の硬さの影響を少なくするため高硬度の SKH51 を使い、これに厚さ約 2 μm の皮膜を成膜し荷重 0.245 N にて測定した。タイプ A のターゲットから作製された B4 構造の皮膜の硬さは約 Hk1460 である。一方 CrN

Fig. 12 Auger depth profiling of the Al-Cr-N film deposited by ARE. (probe current=1.9 A, EB emission current=0.17 A, N_2 flow rate= $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)

Fig. 13 Knoop hardness of Al-Cr-N films as a function of Al at% in metallic atoms of films, measured at a load of 0.245 N.

系の B1 構造の皮膜は Hk2000 以上を示し、Al の固溶により硬さが増大する。特に Al/Cr 比が 1:1 のタイプ B のターゲットから作製された皮膜は約 Hk2500 の高硬度となる。B1 構造の窒化物に Al が固溶した複合窒化物の硬さが高くなる現象は、Ti-Al-N 系膜⁽³⁾についても認められている。その原因のひとつとして、前述した CrN 格子の一部をイオン半径の小さい Al が置換して歪みが大きくなるためと考えられる。

IV. 結 言

Al-Cr-N 系硬質皮膜を作製するため、発光分光計および質

量分析計を装備した反応性スパッタリング装置を用いてプラズマ中の反応種の挙動とプロセスパラメータとの関係を明らかにするとともに、作製した皮膜の組成や結晶構造の変化を比較検討した。得られた結果を要約すると次のようである。

(1) MS により、Al-Cr-N 系のプラズマ中に反応生成物である AlN^+ および CrN^+ が、検出されたことから、プラズマ中ですでに窒化物が形成されていると考えられる。

(2) スパッタリング出力およびグローブ電流が増加するに従い、OES によるスペクトル強度は増加する。

(3) EPMA で求めた皮膜の Al/Cr 原子比は、OES により求めたスペクトル強度の Al/Cr 比と比例関係が認められた。

(4) Al-Cr-N 系膜の結晶構造は、皮膜中の全金属原子に対する Al の割合が 0~50 at% では B1 構造であり、75 at% 以上では B4 構造となる。

(5) いずれの組成比のターゲットを用いても Al-Cr-N 系膜中の、Al, Cr および N はほぼ均一に分布している。

文 献

- (1) W.-D. Münz: J. Vac. Sci. Technol., **A4**(6) (1986), 2717-2725.
- (2) H. A. Jehn and F. Thiergarten: Surface and Coatings Technol., **50**(1991), 45-52.
- (3) T. Ikeda and H. Satoh: Thin Solid Films, **195**(1991), 99-110.
- (4) M. G. Fleming and M. S. J. Hashmi: J. Materials Processing Technol., **32**(1992), 481-488.
- (5) A. Kawana and H. Ichimura: SHIGEN-TO-SOZAI, **108**(1992), 868-872.
- (6) Y. Ide, Y. Kawasaki and T. Nakamura: *Metallurgical Proc. for Early Twenty-First Century*, Ed. by H. Y. Sohn, TMS, (1994), 121-130.
- (7) B. Navinsek and P. Panjan: Thin Solid Films, **223**(1993), 4-6.
- (8) H. Benien, J. Maushart, M. Meyer and R. Suchentrunk: Mater. Sci. and Engineering, **A139**(1991), 126-131.
- (9) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol., **9**(1972), 1385-1388.
- (10) Y. Ide, K. Inada and T. Nakamura: International Journal of High Temperature Materials Processing, to be submitted.
- (11) K. Hattori and H. Maehara: Hyomen Gijutsu, **41**(1990), 30-34.
- (12) Y. Ide, K. Inada, T. Nakamura and M. Maeda: J. Japan Inst. Metals, **62**(1998), 98-105.
- (13) Y. Ide and T. Nakamura: J. Japan Inst. Metals, **57**(1993), 926-931.
- (14) M. Ishihara, S. J. Li, H. Yumoto, K. Akashi and Y. Ide: Thin Solid Films, **316**(1998), 152-157.
- (15) S. Inoue, Hi. Uchida, Y. Tokunaga, K. Takeshita and K. Koterazawa: J. Japan Inst. Metals, **58**(1994), 194-200.
- (16) Y. Makino: Materia Japan, **36**(1997), 996-1003.