最近のイオン・インプラネーション技術

プラズマ窒化における励起種の役割

桑 原 秀 行*

1. はじめに

産業機械、工作機械、工具・金型、あるいは装飾品の表面改質にプラズマが関与するプロセスが多く用いられている。これらのプロセスは半導体の絶縁膜や回路を形成するプロセスとして開発されたものを進化・応用したものが多い。これに対してプラズマ窒化[†]は、古くから鉄鋼材料の表面改質用プロセスとして研究されてきた歴史がある。即ち、1923年に Fry がアンモニアガス窒化を発明⁽¹⁾した直後からグロー放電プラズマを用いた「プラズマ窒化」の研究⁽²⁾が行われている。しかし、当時の電気・電子部品では装置を工業化するに至らず、1950年代後半まで待つことになった。特に、1970年前後に我が国において新しい窒化プロセスとして注目されて以来、装置開発、その工業化、そしてプロセスとしての確立が全国規模で行われた。中でも大阪府総合科学技術委員会イオン加工応用専門部会(部会長、故高瀬孝夫)がこの技術の開発・普及に果たした役割は大きく、山中は成書⁽³⁾にまとめている。

このプラズマ窒化プロセスは、工業的利点が大いことから研究もこの利点を強調することに重点が置かれてきた。いくつかの研究例⁽⁴⁾⁽⁵⁾を除くと反応機構についての研究は少ない。

そこで、本稿では著者らのプラズマ窒化に関する一連の研究の中からグロー放電プラズマによる窒化に励起種の役割に

ついて材料組織学的立場から発光分光分析結果を交えて概説することにする。

2. プラズマ窒化に利用されるプラズマ

(1) プラズマの定義とその特性

プラズマは、放電によって作られることが多く、その特性は、“プラズマ”の温度(エネルギー)と密度によって異なる。種々のプラズマの温度とイオン密度の領域を図1⁽⁶⁾に示す。

通常、プラズマ窒化ではグロー放電と呼ばれる最も一般的な方法を用いてプラズマを作り出す。このプラズマ中には電子、イオン、および中性ガスが存在し、それぞれの温度を T_e , T_i , および T_g と表わすと、

$$T_e \gg T_i > T_g$$

の関係がある。電子、イオン、中性ガスのそれぞれのエネルギーが異なるために、グロー放電によるプラズマを非平衡プラズマあるいは低温プラズマと呼ぶ。

直流放電の電圧-電流特性(V - I)の概略を $\text{Ne}(P=133 \text{ Pa})$ の場合について図2⁽⁷⁾に示す。主として電流値によって、正規グロー放電、異常グロー放電およびアーク放電の3種類に分類される。プラズマ窒化は、この中の異常グロー放電を用いて行われている。異常グロー放電の特徴は、

① $dV/dI > 0$ であること、

② 負グローが陰極全表面を覆い、かつ電流の増加は電流密度の増加によって消費されるので陰極降下が大きくなるこ

* (株)応用科学研究所第1研究室室長(〒606-8202 京都市左京区田中大堰町49)

Role of Excited Species in Plasma Nitriding; Hideyuki Kuwahara (Research Institute for Applied Sciences, Kyoto)

Keywords: plasma, nitriding, mixture gas, nitrogen, hydrogen, ion, sputtering, excited molecular species, glow discharge

† イオン窒化は、クロックナーイオン社の“Ionitriding”という商標から、日本国内では従来“イオン窒化”という用語が一般的に使われてきた。気相の状態は、グロー放電によるプラズマ状態であること、反応はイオンだけでなく電氣的に中性な励起種も関与すること、更に、イオン注入法による窒化などの実用化も予測され、将来の混乱を避けるために、著者はイオン窒化とプラズマ窒化を1980年代後半から分けて表現している。

1998年11月2日受理

図1 種々のプラズマの存在範囲。

図2 低圧ガス($P=133$ Pa の Ne)のグロー放電における電圧-電流特性の代表例⁽⁷⁾。

とである。

実際のプラズマ窒化処理の概略は、次のようにして行われる。真空容器中へガス[†]を 13.3 Pa $\sim$ 1.33 kPa 程度導入し、直流電圧を印加してグロー放電を発生させることによって導入したガスをプラズマ化する。この時、被処理物を陰極に、真空容器と対向電極を陽極(通常、接地する)に配置する。発生したプラズマ中のイオンが被処理物表面へ衝突し、被処理物を加熱するので特別の加熱源は不要であり⁽⁸⁾⁽⁹⁾、このイオンの衝突によって窒素を侵入・固溶・拡散させる。

プラズマ窒化に用いる直流グロー放電の V - I 特性の一例を図3⁽¹⁰⁾に示す。図中の各 V - I 特性はすべて正の勾配を示

図3 N_2 と H_2 の種々の混合ガス比を用いたグロー放電中の V - I 特性の代表例⁽¹⁰⁾。
(a) $N_2=1.7 \times 10^{-6}$ m³/s と $H_2=3.5 \times 10^{-6}$ m³/s の混合ガスによる V - I 特性. (b) $N_2=2.3 \times 10^{-6}$ m³/s と $H_2=5.8 \times 10^{-6}$ m³/s の混合ガスによる V - I 特性. (c) $N_2=4.5 \times 10^{-6}$ m³/s と $H_2=6.0 \times 10^{-6}$ m³/s の混合ガスによる V - I 特性. (d) $N_2=4.2 \times 10^{-6}$ m³/s と $H_2=12.5 \times 10^{-6}$ m³/s の混合ガスによる V - I 特性。

し、正特性であることが認められ、プラズマ窒化で用いるグロー放電は図2に示した異常グロー放電であることがわかる。

(2) イオンの試料内部への影響

プラズマ窒化は、試料表面近傍(通常の場合、高々1 mm 以内)で加速されたイオンが試料表面へ衝突して窒化反応を促進させると言われている⁽⁹⁾。この場合、加速されたイオンの浸透深さはその後の窒化層の形成に大きな影響を及ぼすことになる。例えば、試料表面から試料内部の深くまで直接侵入すれば、窒化層の成長は見掛け上速くなる。そこで、プラズマ窒化におけるイオンの浸透深さについて以下に検討する。

イオンの浸透深さは、浸透するイオンの原子番号または質量に反比例し、加速エネルギーと注入イオンのエネルギーに比例する。例えば、400 keV の $^{14}N^+$ を Fe-18Cr-9Ni 合金に 43.2 ks (12 h) 注入すると窒素イオンは表面から $0.6 \mu m$ の深さまで到達する⁽¹¹⁾。しかし、10 keV の N^+ を Fe に注入した場合、イオンの到達距離は 10 nm、1 keV の N^+ の場合には 1 nm である⁽¹¹⁾。プラズマ窒化における最大印加電圧は 1.5 kV であるので、電離した電子のエネルギーは最大でも 1.5 keV であり、これと同じエネルギーのイオンが試料に衝突したとしても、イオンの浸透深さは高々 10 nm 以下と見積られる。したがって、プラズマ窒化では試料表面から内部深くまで窒素が侵入することはない、窒化反応に有効なプラズマ中の反応種が試料表面に吸着し、この吸着した窒素が試

[†] 一般的に窒化用ガスとして N_2 を、反応促進用ガスとして H_2 を導入する。 NH_3 と H_2 、更にこれらに N_2 と Ar (或いはその他の不活性ガス) を適当な比率で混合したガスを用いることができる。

料表面層に固溶した後、試料内部へ合金中を拡散すると考えられる。

3. プラズマ窒化における励起種役割

(1) 純鉄の窒化

323 K において純鉄をアンモニアガス気流中で 32.4 ks (9 h) 加熱保持した断面組織と N_2-H_2 混合ガスプラズマ中に 90 ks (25 h) 暴露した純鉄の断面組織を図 4(a)⁽¹²⁾ および図 4(b)⁽¹²⁾ にそれぞれ示す。図からわかるようにアンモニアガス窒化による外部窒化層の厚さは約 22 μm であるのに対して、同じ 323 K で 32.4 ks プラズマ窒化によって形成された外部窒化層の厚さは約 10 μm で、アンモニアガス窒化の約 1/2 の厚さである。また、アンモニアガス窒化した外部窒化層表面は、プラズマ窒化した表面よりも滑らかである。このようにプラズマ窒化とアンモニアガス窒化とは、外部窒化層の形成機構、即ち、気相-固相界面での反応機構に違いがあることを示唆している。

アンモニアガス窒化では鉄を触媒として NH_3 (圧力 0.1 MPa) の解離反応によって N を生成し、これが鉄表面に吸着・固溶して、内部へ拡散侵入することで窒化が進行する。余剰の N は、再結合して N_2 となる。

図 4 純鉄の窒化層組織に及ぼす窒化方法の違い⁽¹²⁾. (a) 823 K で 32.4 ks アンモニアガス窒化した純鉄の断面組織. (b) 823 K で 90 ks プラズマ窒化した純鉄の断面組織.

式(2)の $Fe(N)$ は試料の Fe 表面に吸着した N が Fe 中に固溶した状態を示す。窒化反応は、式(2)の反応後に試料内部への拡散によって律速されるので、式(1)~(3)は窒化に対して十分な速度を持っていると言える。

これに対してプラズマ窒化では、 N_2-H_2 混合ガスプラズマ中で

の反応によって種々の励起種を発生している。直流グロー放電プラズマによる窒化では、試料は陰極に配置されているため陽イオンは試料表面に衝突する。この衝突によって試料表面からの原子の離脱、即ち、スパッタリングを生じる。このスパッタリングを生じる衝突イオンは N_2^+ (約28) であり、 Ar^+ (約39) と Ne^+ (約20) の中間の質量を有するイオンである。また、Fe 原子をスパッタするために必要な加速電圧の閾値は、 Ne^+ で 22 V, Ar^+ で 14~20 V とされている⁽¹³⁾。プラズマ窒化では、グロー放電を点弧した後も 100 V 以上の直流電圧が印加されており、 N_2^+ による Fe 表面のスパッタリングを生じている。スパッタされた Fe 原子の一部は陰極グロー中で N^+ , $N_2H_j^+$, N^* と衝突して Fe-N 化合物を生成し、その一部は試料表面に吸着すると推測されている⁽⁹⁾。また、プラズマ中の N^+ , $N_2H_j^+$, N^* はスパッタリングを生じている試料表面で直接的に窒化反応を起こすものと考えられる。

(2) Fe-Cr 合金の窒化

823 K においてアンモニアガス気流中で 32.4 ks 加熱保持した Fe-19Cr 合金の X 線回折結果を図 5(a)⁽¹⁴⁾ に、 N_2-H_2 混

図 5 窒化層形成に及ぼす窒化方法の違い⁽¹⁴⁾. (a) 823 K で 32.4 ks アンモニアガス窒化した Fe-19Cr 合金の X 線回折結果. (b) 823 K で 32.4 ks プラズマ窒化した Fe-19Cr 合金の X 線回折結果. Δ : γ' - Fe_4N , $\star$: ϵ - $Fe_{2-3}N$, $\square$: CrN, $\odot$: α -Fe.

合ガスプラズマで32.4 ks 窒化したX線回折結果を図5(b)⁽¹⁴⁾にそれぞれ示す。図からアンモニアガス窒化処理を行っても、Fe-19Cr 合金表面には窒化物の析出は全く認められず、窒化が進行していないことを示している。

一方、Fe-19Cr 合金のプラズマ窒化処理の場合、 ϵ -Fe₂₋₃N、 γ' -Fe₄N、および CrN 相の析出物が認められる。即ち、823 K ではアンモニアガス窒化できなかった Fe-19Cr 合金でもプラズマを用いることで窒化は進行することがわかる。

アンモニアガスの場合、解離した N が試料表面に吸着しても、試料表面を覆う酸化クロムの保護膜が吸着した N を Fe-19Cr 合金中への固溶を阻止していると推測される。これに対してプラズマによる場合、N₂ によるスパッタリングがこの保護膜を破壊するために Fe-19Cr 合金に窒化反応に有効な励起種が吸着し、窒化反応が進行する。

因みに、プラズマを点弧しないで低圧の N₂ と H₂ の混合ガス(全圧力 0.3 kPa)中で Fe や Fe-19Cr 合金を加熱保持しても窒化反応は生じない。しかし、0.1 MPa の窒素ガス中で Fe-Cr 合金を 843 K 以上に加熱保持すると、窒化クロムを析出する⁽¹⁵⁾。

(3) Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化

プラズマ窒化におけるスパッタリングの役割は、その特徴の根源とも言える。そこで、このスパッタリング作用を調べるために、図6に示すようにオーステナイト系試料(Fe-18Cr-9Ni 合金)を<100>Si 単結晶の上に配置してプラズマ窒化を行った。プラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の X 線回折結果を図7⁽¹⁶⁾に、また、Fe-18Cr-9Ni 合金の側に置いた Si の窒化後の X 線回折結果を図8⁽¹⁷⁾に示す。図7からわかるように、Fe-18Cr-9Ni 合金表面には外部窒化層の形成は認められない。しかし、試料合金の側に置いた<100>Si 単結晶表面上に γ' -Fe₄N が存在することがわかる。この Si 上の γ' -Fe₄N は、以下のいずれかの過程により形成されたものと考えられる。

(a) Fe-18Cr-9Ni 合金表面上で形成された鉄窒化物(γ' -Fe₄N と推定される)がスパッタされて Si 表面上に堆積した。

(b) Fe-18Cr-9Ni 合金表面上で形成された鉄窒化物の Fe がスパッタされて Si 表面上に堆積し、これが窒化されて γ' -Fe₄N となった。

(c) 上記(b)において気相中で Fe が γ' -Fe₄N となって Si 表面上に堆積した。

(4) プラズマ窒化の発光分光分析

窒化後の試料の評価からプラズマ窒化反応を検討した結果、試料表面の Fe 原子がスパッタされることが明らかとなった。そこで、このスパッタリングを生じるイオンについて以下に実験結果を示して、プラズマの役割を明らかにする。

試料温度 823 K において放電電圧 350 V、放電電流 0.28 A、窒素ガス圧 37.24 Pa、および水素ガス圧 186.20 Pa の条

図6 プラズマ窒化によるスパッタリングの検討するための試料配置。

(1) <100>Si, (2) Fe-18Cr-9Ni 製試料, (3) 試料温度測定制御用試料, (4) 石英製保護管, (5) 熱電対, (6) 試料台陰極。

図7 823 K で 147.6 ks (41 h) プラズマ窒化した図6の試料(2)の X 線回折結果⁽¹⁶⁾。

□ CrN, ⊙ γ -Fe。

図8 823 K で 147.6 ks プラズマ窒化した図6の<100>Si の X 線回折結果⁽¹⁷⁾。

□ γ' -Fe₄N。

件で Fe-18Cr-9Ni 合金をプラズマ窒化中に試料表面におけるグローを発光分光分析した結果を図9⁽¹²⁾に示す。分光分析は波長 260~560 nm で行った。

図からプラズマ窒化用ガスとして導入した窒素および水素の混合ガスは、直流グロー放電によって電離し、窒素原子イオン N⁺、水素原子(H_α, H_β, H_γ)⁽¹⁸⁾および窒素分子イオン N₂⁺になっていることがわかる⁽¹⁹⁾。例えば、波長 λ =486.1 nm のピークは水素原子(H_β)を、波長 λ =434.0 nm のピークは(H_γ)をそれぞれ示している。その他多くの窒素イオン(N₂⁺)を示すピークが検出されている。また、窒素と水素の

図9 N_2 と H_2 の混合ガスプラズマの発光分光分析結果⁽¹²⁾.
Fe-18Cr-9Ni 合金を 823 K で窒化中に測定.

混合ガスがプラズマによってイオンや励起種を合成し、波長 $\lambda=462.8$ nm にイオン NH^+ を示すピークを、波長 $\lambda=380.7$ nm, 364.2 nm, および 349.2 nm に励起種 N_2H_2 を示すピークを、波長 $\lambda=336$ nm⁽¹⁹⁾ に励起種 NH をそれぞれ検出している。励起された分子 N_2 も検出している。更に、波長 $\lambda=458.4$ nm および 501.8 nm のピークは Fe^+ を示している。一方、Ni や Cr の中性原子やイオンは観察されていない。

ここで、検出された鉄イオンが、Fe-18Cr-9Ni 合金からスパッタされた Fe^+ であるか、あるいは Fe-18Cr-9Ni 合金表面上に形成された鉄窒化物からスパッタされた Fe^+ であるかについて簡単に検証を試みることにする。

1 個のイオンが陰極に衝突して陰極からたたき出す原子の数をスパッタリング率(=atoms/ion)と呼んでいる。プラズマ窒化におけるスパッタリング率を直接測定することは以下の点で困難である⁽²⁰⁾。

(1) スパッタされた原子が気体と衝突して再び元の試料表面に再付着する逆拡散現象がある。

(2) 入射イオンのエネルギーおよび入射角度が不明である。

(3) 電流が正イオン電流だけでなく、 γ 作用に伴う二次電流も含む。

このため、定量的な議論はできないが、定性的な議論は以下のように可能である。

スパッタ率 S は次式で表わされる⁽²¹⁾。

$$S = (3\alpha/4\pi^2) \cdot (4m_i \cdot m_t / (m_i + m_t)^2) \cdot (E/U_0) \quad (5)$$

ここで、 m_i は入射イオンの質量、 m_t は衝突原子の質量、 E は入射イオンのエネルギー、 U_0 はスパッタ物質の表面結合エネルギーとすると、 α は m_i/m_t の関数として表わされるパラメータである。 U_0 は Fe, Cr および Ni のイオン化エネルギーに等しいとみなされる。各原子に対するイオン化エネルギーは、 $U_{Fe}=7.90$ eV, $U_{Cr}=6.766$ eV, $U_{Ni}=7.635$ eV⁽²²⁾ である。 α については、 $\alpha_{Fe}=0.67$, $\alpha_{Cr}=0.63$, および $\alpha_{Ni}=$

0.69 と報告されている⁽²¹⁾。したがって、スパッタ率は、式(5)から

$$S_{Fe}=4.15 \times 10^{-3} \times E$$

$$S_{Cr}=4.73 \times 10^{-3} \times E$$

$$S_{Ni}=4.27 \times 10^{-3} \times E$$

と評価される。これらより3種類の原子のスパッタリング率はほぼ同程度であることがわかる。

Fe, Cr, および Ni のスパッタ率が互いにほぼ等しいので、 Fe^+ が Fe-18Cr-9Ni 合金からスパッタされたのであれば、Ni については、 Ni^+ (代表的ピーク位置 $\lambda=225.4$, 226.4, 227.0, 228.7 nm) を、又 Cr についてはその励起種を示すピーク($\lambda=520.8$, 520.6, 520.4 nm など)を検出するはずである。しかし、260~560 nm の範囲でこれらを検出することはできなかった。したがって検出された Fe^+ は、Fe-18Cr-9Ni 合金がスパッタされプラズマ中でイオン化されたものではなく、Fe-18Cr-9Ni 合金表面でプラズマ窒化によって形成された鉄窒化物(γ' - Fe_4N と推定される)からスパッタされた Fe^+ であると判断される。この外部窒化層 γ' - Fe_4N は、酸化膜を除去した Fe-18Cr-9Ni 合金を 823 K で 68.4 ks (19 h) アンモニアガス窒化することによって形成することは報告されている⁽¹⁷⁾⁽²³⁾。

(5) プラズマ窒化におけるイオンの反応性

プラズマ窒化の反応性についても触れておきたい。導入した N_2 と H_2 の混合ガスをイオン化しない(プラズマを発生しない)状態で、装置に内蔵したヒーターで試料合金を 823 K に加熱し合金の窒化を試みた。その結果、合金の窒化反応による硬化、X 線回折による窒化物析出物の同定、組織観察による窒化層の形成は全く認められなかった。このことから N_2 と H_2 との混合ガスで 823 K 以下の温度に加熱保持するだけでこの合金を窒化することはできないことがわかる。即ち、Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化反応を進めるためには N_i^+ , $N_iH_j^+$ ($i=1, j=1\sim 5; i=2, j=2$), 水素原子 H や N_iH_j ($i=1, j=1\sim 5; i=2, j=2$) の生成が必要不可欠であることを示している。

Hudis⁽⁴⁾ は AISI 4340 のプラズマ窒化で N_i よりも $N_iH_j^+$ ($i=1, j=1\sim 5; i=2, j=2$) が重要な役割を果たしている指摘している。 $N_iH_j^+$ ($i=1, j=1\sim 5; i=2, j=2$) はガス窒化での N_2 や H_2 よりも高エネルギーで反応性が大であるので、ガス窒化では Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化が不可能であった低温 (823 K) でもプラズマ窒化では窒化反応が進行すると考えられる。

4. プラズマ窒化の今後の展開

プラズマ窒化法の特徴を低エネルギーイオンの役割に注目して述べた。気相中に励起種を多量に発生させることによってこれまでになく窒化反応を利用できる可能性があることを

図10 高エネルギーイオンと低エネルギーイオンを制御して行うプラズマ窒化の印加電圧の方式⁽²⁴⁾.

ご理解願えたと思う。

本稿では励起種の寿命については触れていないが、反応性の高い励起種の寿命を制御することによってプラズマ窒化のみならずプラズマプロセッシングの材料表面改質の技術展開が大きく変貌する可能性が高い。既述のように N_2^+ によるスパッタリング作用はプラズマ窒化において大きな役割を担っているが、これは窒化反応の前駆の役割であって窒化反応そのものではない。また、異常グロー放電プラズマは図2に示したように高電圧にするとアーク放電へ移行する可能性が高くなる。そこで、図10⁽²⁴⁾に定性的に示すような高電圧と低電圧を適当に組合わせた電圧パルス印加することによって、新しいプラズマ窒化を可能にすると予測される。 V_1 の電圧を印加して N_2^+ や N_2H^+ を高エネルギーにして高エネルギー N_2^+ によるスパッタリングを行わせる。しかし、プラズマが点弧すると電気抵抗が低下するため高電圧を印加することができないので、一旦電圧を下げて気相の電気抵抗を高くしてから電圧 V_2 を印加する。この電圧では低エネルギーの N_2H^+ や N^+ を試料と反応させて窒化を進める。

このような方式の一例として、最近注目されている高電圧プラズマ(Plasma Immersion)による窒化プロセスがあり、高エネルギー励起種をプラズマのまま窒化反応に利用できる点で期待されている⁽²⁵⁾。

また、プラズマトーチを用いた平衡プラズマによるチタンの窒化について研究が行われている。 N_2/H_2 比が0.2~0.4の範囲で NH 分子種が最大量になること、試料温度1673 Kで1.8 ksのプラズマ照射して窒化反応を行うと N_2/H_2 比が

0.4~0.5の範囲において窒化チタン層の厚さが70 μm と最大厚さを示すことなどが報告されている⁽²⁶⁾。これは、成長速度: 41.7 nm/sで窒化チタン層を成長させることが可能であることを示しており、このようなアーク放電を利用したいわゆる平衡プラズマによる窒化法も励起種、特にイオンの大量輸送を実現できる点で今後研究が進み工業化されることが期待される。

プラズマ窒化における励起種の役割を主として材料組織学的立場から述べた。ガス消費量が少ない低圧下で直接加熱を行い反応させるプラズマ窒化法の反応機構の理解や、新しいプラズマ窒化法の開発への喚起の一助になれば幸いである。

文 献

- (1) A. Fry: Stahl und Eisen, **43**(1923), 1271.
- (2) B. Berghaus: Patent, DRP668636, (1932).
- (3) 山中久彦: イオン窒化法, (1976), 日刊工業新聞社, 東京.
- (4) M. Hudis: J. Appl. Phys., **44**(1973), 1489.
- (5) 松本 修, 神崎 愷: 電気学会放電研究会資料 ED-82[10-16] (1982), 59.
- (6) 後藤憲一: プラズマの世界, (1976), 29. 講談社, 東京.
- (7) 電気学会編: 放電ハンドブック, (1965), 134. オーム社.
- (8) H. Knuppel, K. Brotzmann and F. Eberhard: Stahl und Eisen, **78**(1958), 1871.
- (9) B. Edenhof: Heat Treatment of Metals, (1974), 23.
- (10) 桑原秀行, 八戸 優, 空 伸之助: 日本熱処理技術協会第3回講演大会概要集, (1975), 19.
- (11) M. Baron, A. L. Chang, J. Schreurs and R. Kossowsky: Nuclear Instruments and Methods, **182/183**(1981), 531.
- (12) 桑原秀行, 高田 潤: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 1341.
- (13) 金原 繁: スパッタリング現象, 東京大学出版会, (1989), 20.
- (14) 未発表.
- (15) 魏 彦林, 桑原秀行, 中村宗祐, 高田 潤: 第42回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (1996), 1.
- (16) 未発表.
- (17) H. Kuwahara, H. Matsuoka, J. Takada, S. Kikuchi, Y. Tomii and I. Tamura: J. Mater. Sci., **29**(1992), 637.
- (18) G. R. Harrison: Wavelength Tables, MIT Press, Cambridge, (1939).
- (19) R. W. B. Pears and A. G. Gaydon: The Identification of Molecular Spectra, Chapman and Hall, London, (1976).
- (20) 電気学会編: 放電ハンドブック, (1984), 114.
- (21) B. N. Chapman: Glow Discharge Processes-Sputtering and Plasma Etching, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- (22) 石川順三: イオン源工学, アイオニクス, (1986).
- (23) 桑原秀行, 松岡裕明, 高田 潤, 菊池潮美, 富井洋一: 日本国特許第2732403号.
- (24) 未発表.
- (25) 板谷良平: 私信.
- (26) 玉置昌哉, 富井洋一, 山本直一, 桑原秀行, 西川 勲: 粉体および粉末冶金, **44**(1997), 712.