表面波プラズマ装置と新直流バイアス印加法を用いた 薄膜ナノクリスタルダイヤモンド低気圧合成

桂 井 誠*, 金 載 浩**

*東京大学名誉教授(連絡先：〒151-0066 東京都渋谷区西原 3-36-15)

**東京大学 新領域創成科学研究科(〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 5-1-5)

Surface Wave Plasma Device and Low Pressure CVD of Nanocrystalline Diamond Film in New DC Bias Method

Makoto KATSURAI* and Jaeho KIM**

*Professor Emeritus of the University of Tokyo(3-36-15, Nishihara, Shibuya-ku, Tokyo 151-0066)

**Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo(5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882)

Keywords : Surface Wave Plasma, Nanocrystalline Diamond Film, Plasma CVD, DC Bias, Microwave Discharge

1. 緒 言

出力 kW レベルの 2.45GHz 商用マグネトロンを用いた 10mTorr~10 Torr 領域での低気圧マイクロ波励起プラズマ装置は各種プロセス装置に用いられてきた。この 2.45GHz の周波数に対する遮断電子密度は $7.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であって、通常は注入電力を上げてそれ以上の高電子密度プラズマ(以下、高密度プラズマと呼ぶ)を得ることは困難である。しかし、回路内で絶縁破壊が起きないように工夫をしてマイクロ波入射電力密度を上げると、遮断電子密度以上の高密度プラズマが発生される。平均して $3 \sim 5 \text{ Wcm}^{-2}$ 以上の電力が表面に注入できれば、ほとんど確実にガスの種類によらず高密度表面波プラズマが生成される。そのときの誘電体窓の部分で評価したマイクロ波の反射は 10~20% 以下であり、マッチングをとることは容易であって定常放電が維持される。

代表的な構造例を図 1 に示す。(a) はスロットアンテナ形、(b) は軸対称同軸マルチスロットアンテナ形である。いずれの構造においても誘電体窓は気密構造を必要として、力学的および熱的に耐える程度の厚みを必要とするが、特定の厚みでマイクロ波の反射が増大して透過を阻害するので、厚みの選定は設計上の課題である。

この表面波プラズマは、装置構成の単純さが利点となっており、また種々の変形された構成でも高密度プラズマ生成が可能であるために、図 1 以外にも多様な構造を持つ装置の開発が進んでいる。ここでは筆者らの経験をもとにその基本的な特徴とダイヤモンド薄膜 CVD への応用について解説する。

2. 表面波プラズマ装置とその原理

2. 1 高密度プラズマ生成の原理

およそ 0.1 Torr 程度のアルゴンにおいては入射電力密度

を約 1 Wcm^{-2} 、解離性の反応性気体においてはその 2 倍程度、以上を入射させると、遮断密度を超える高電子密度が発生される。

一旦、高密度プラズマが生成されると 1~2 cm 程度のプラズマ空間分布が不均一な表皮層領域が作られ、プラズマと誘電体界面にマイクロ波エネルギーが局在した高電子密度、

(a) 矩形導波管スロットアンテナ結合形

(b) 円筒同軸マルチスロットアンテナ結合形

図 1 平板形表面波プラズマ装置の構造例

および高電子温度のプラズマが発生される。この表面領域で生成された高密度プラズマは内部へと拡散していく。一方マイクロ波はこの領域で遮断されて内部へ向かっては急激に減衰して電子温度も低下する。

界面に局在する表面マイクロ波は「表面波」と呼ばれて誘電体とプラズマの境界に沿って伝搬する性質をもつので、スロットアンテナ方式で誘電体窓の局部にマイクロ波電力を注入した場合でも、電力が十分供給されれば、生成されたプラズマと表面波は相互励起の関係をもって境界面に沿って広がって、窓表面に沿って一様な分布を達成できる。

しかし、実際には周波数が一定の場合「表面波」の波長は密度に依存し、誘電体窓の表面上で固有モードを形成して密度もそのモードに対応した不均一性を持つ。また時には運転中にモードの突発的な変化なども起こる。これはモードジャンプと呼ばれている。このように表面では特定の構造を有する周期的な密度の空間不均一が生じるが、これは表皮厚程度の表面層に局在するもので、プラズマ内部においてはマイクロ波は減衰しておりプラズマの拡散によってそのような固有の密度変動は実用上問題にならない程度に減衰する。

2.2 表面波プラズマの空間的二重構造

ここで表面層と容器内部では性質の異なる2種類のプラズマが空間的に分離して存在するという、いわゆる二重構造となる。すなわち図1の容器内に記入したように、

(a)電子温度が高く(約5 eV以上)、電離と再結合が活発に起こる表面領域、および

(b)電子温度が低く(約2 eV以下)、マイクロ波電界が減衰してしまっているバルク領域、

表面での高密度プラズマ発生は界面での特定の電磁波モードのみによっているわけではなく、各種プラズマ表面効果と各種電磁モード、静電モードの運動論的な相互作用によるものであって単純なものではないことが理解されるにいたっている。そこで、放電プラズマに共通の方法論であるが、理論よりもまずは実験、という考えで開発が進められている。

3. 表面波プラズマ装置の具体例

実用装置として表面波プラズマが注目されたのは20年程度前に住友金属(当時)の小町らによって開発された半導体プロセス用のアッシャーであろう¹⁾。この方式は図2のような簡易な構造を有していることから実用化装置開発の先導役を果たした。その後、菅井らは図1(a)に原理を示すような円筒放電容器上部に置かれたスロットアンテナの直下に直径70 mmの石英板をはめ込むことで、直径200 mm以上の高密度プラズマを得た²⁾。類似の構造で、チャンバ上部に直径500 mmの巨大な1枚の石英板を設置し、図1(b)に示すようにマルチスロットアンテナを通して、この石英板にマイクロ波を照射して円筒型チャンバ内に直径500 mmの大面积プラズマを発生する装置も開発されている³⁾。同じくスロットアンテナを用い1×1 m²の大面积直方体チャンバを擁する表面波装置⁴⁾も出現している。また、マルチスロットアンテナの代わりに、単純なホーンアンテナを用いて、真空容器の上部に設置された大面积の窓を通してマイクロ波を直接照射する装置⁵⁾など、様々な大面积プラズマ装置^{6)~10)}が開発さ

図2 平板型誘電体線路結合形表面波プラズマ装置の構造

れている。

4. 平板型表面波プラズマ装置の特徴

4.1 誘電体線路を用いる表面波プラズマ装置

我々は、小町らによって開発された図2に具体的構造を示す誘電体線路を用いた平板型表面波プラズマ装置を用いて、一様性の高いプラズマ発生に関する基本的特性を調べてきた。この装置においては20×20 cm²の天板(石英あるいはアルミナ)を通して最大1.5 kWのマイクロ波を入射している。上部テフロン板はマイクロ波の入射方向への伝播を助けるものであって、これを取り外した構造だと、左側の入射部で局所的にマイクロ波が吸収されて右方向にプラズマは延びて行かない¹¹⁾。しかし、このテフロン板設置による均一性向上は万能というわけではなく、気体の種類(たとえば酸素など)によっては不均一性を改善する効果は小さく、さらに誘電体窓の上に周期的に帯状金属板を互いに平行に設置する方法が併用されている。金属帯の設置による均一性の向上はFDTD数値シミュレーションの助けを借りて研究されている¹²⁾。また前述したように天板の厚みにも最適値が存在する。なお数値シミュレーションに関して、表面領域のエネルギー吸収機構を超粒子コードによって解明した小越らの研究が着目されている¹³⁾。

4.2 さらに大口径化への挑戦

大口径装置において、1枚の大きな誘電体板を用いて真空を封じる方法に代わって、図3(a)のように、複数の小さい誘電体板を窓とする細長いモジュールを作り、それをさらに横方向に多数並置することによって、加熱による天板の破損を防ぎ、装置の超大口径化を達成する方法が考えられる。しかし新たな問題として誘電体板を支持する金属製梁部分がプラズマ表面部から内部へと突出し、表面波プラズマの均一な発生、伝播を阻害する。実際このような装置を製作して、寸法は誘電体窓を通過する電力密度の平均値が先の20×20 cm²と同様になるような実験装置を製作した¹⁴⁾。具体的には、モジュールとしてチャンバ実効長40 cm、幅10 cmの縦長装置には4枚の誘電体窓を支える梁がプラズマ中に突起する構造で梯子状に存在する。このようなプラズマ表面波にとって障害物の存在があっては均一なプラズマを生成することが困難である。

そこで、この解決法として、(b)に示すように梁の間の窪み部分に、梁の高さと同一寸法の厚みを有する石英板をはめ

込み、チャンバ上面の凹凸を失くし平滑化して、プラズマ生成実験を行った。さらに、誘電体板上に導体を格子状に置き、その間隔の最適化を図ることによって、マイクロ波伝搬方向電子密度分布の均一性がより改善されることを確認した。

ここで示した方法はスロットアンテナ方式、ホーンアンテナ方式など他方式の表面波プラズマ装置においても電源を多重並列化して超大口径化を狙う際には有効であると思われる、表示パネルなどにますます大口径のプロセス装置が必要とされる今日、この方向での発展が期待される。

5. CVD への表面波プラズマの応用：ダイヤモンド薄膜 CVD

マイクロ波放電プラズマによるダイヤモンド薄膜、さらにはダイヤモンド板の生成は、すでに長い歴史をもって実用化レベルに達しているが、ここでは表面波プラズマを用いた低圧力領域での新たな可能性について述べてみたい。

5. 1 低圧力領域における CVD ダイヤモンド薄膜合成

マイクロ波プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド薄膜合成は、図 4 に示すような、基板温度と動作気体の圧力をそれぞれ横軸、縦軸とする特性図によって動作条件が整理される。従来はこの図の右上に示すように水素雰囲気でのプラズマを用いて数十 Torr の圧力領域で行われてきており、現在でもこの領域でのマイクロクリスタル薄膜生成は、その製造装置が商品化されて普及しているのが主流となっている。

しかし、この領域での生成については長年の研究の結果、種々の限界も指摘されるようになっており、近年、100 mTorr 以下のガス圧で粒径寸法が 10 ナノメートル程度のナ

ノクリスタル薄膜を合成するメリットが注目されている^{15)~19)}。特長をまとめてみると下記のとおりである。

- ① 拡散によってプラズマが広がるので大面積のプラズマ発生が可能になり大面積の薄膜合成が可能。
- ② 中性ガスの熱容量が小さいのでダイヤモンド合成に必要な基板温度が低くできる。
- ③ 中性ガスの温度が低いので放電容器壁からの不純物の混入が減少。
- ④ CVD のパラメーター(ガス圧力、基板温度、電力など)が独立および精密に制御可能。
- ⑤ ダイヤモンドの核密度が効果的に増える。
- ⑥ 薄膜厚みの原子レベルでの制御が可能。
- ⑦ さまざまなプラズマ測定技術が使えるのでダイヤモンド合成原理の測定が可能。
- ⑧ 不純物ドーピング濃度の精密な制御が可能。

一方ではこのような低圧力では原料粒子密度の減少によって結晶成長速度が遅くなることが欠点である。しかしナノクリスタルでは表面平坦度がナノスケールとなってマイクロクリスタル薄膜で不可欠の長時間かかる表面平坦化工程が不要となるので、表面が超平坦な板状製品完成までの時間は同等との報告もなされている。また微小素子の製造では膜厚が薄いので製膜速度は問題にならないであろう。

5. 2 表面波プラズマの二重構造の活用

低圧力での薄膜合成には、半導体プロセスで用いられている ICP とか ECR 装置の活用が考えられ、実際に多くの実験が行われてきた。実際に図 4 の右下の領域であるが、ここに注記したように ICP とか ECR プラズマを用いた過去の実験においては、ダイヤモンド粒子は生成されるものの、薄膜の生成は困難といわれている。

その理由は以下のように考えられている。

高品質のダイヤモンド薄膜合成に関わる CVD 機構においては、ダイヤモンド結晶粒のみならずグラファイト粒子が同時生成される。後者を H, O, OH などのラジカルでエッチングして基板表面からそれらを除去することによってダイヤモンド膜が選択的に生成される。そこで、原理的には以下の条件が望まれる。

(a) 基板より離れた場所のバルクプラズマ中では原料分子を効率よく分解し、大量の水素原子とかラジカルを生成する

(a) モジュール構造の原理と多重窓構造

(b) 多重窓を有する装置におけるプラズマ表面平坦化による密度均一性の向上

図3 モジュール構造による表面波プラズマ装置の大口径化

図4 ダイヤモンド薄膜 CVD の生成条件と本研究の位置づけ

必要があるので高い電子温度が必要である。

(b)基板前面においては、プラズマからのイオン衝撃による表面での不要反応の抑制と結晶生成へのダメージを低減することが必要で、シース電位を下げる、および電子温度が低いこと(～2 eV 以下)が要求される。

このようなダイヤモンド CVD における膜質の向上のための条件を放電物理の観点からみると、低圧力動作には難点があることがわかる。すなわち、よく知られている定常放電プラズマ理論に基づく、一般に圧力を下げると電子温度は上昇して、浮遊電位とシース電位も上昇して上記の(b)の条件に反してしまう。従来の ICP とか ECR プラズマにおいては、プラズマが空間的に一様であって、上記の相反する条件を同時に満たすことができず、これが薄膜生成を困難にしていた主要原因と考えられる。

ところが2.2節に述べたように、空間的に温度の異なる二領域を合わせ持つ表面波プラズマでは、上記の相反する CVD 条件の最適化を空間の異なる領域で個別に実現することが可能となる。

5.3 円形誘電体線路形表面波装置の適用

筆者等は、図5に示す円形誘電体導波路型の表面波励起プラズマ(RDL-SWP: Ring Dielectric Line Surface Wave Plasma)装置を用いてダイヤモンド薄膜生成の研究を行ってきた^{20)~25)}。この装置は円形誘電体の周囲からマイクロ波を容器内に注入するもので、いったんプラズマが生成されると、その円形誘電体窓の表面径方向中央部に向かって表面波が伝搬するので断面内に一様なプラズマ生成される、という考え

で考案されたものである。しかし、実際に実験してみると確かにアルゴンでは思惑通りに行くが、ダイヤモンド生成に必要な各種解離性気体においては中央まで密度を上げることは不可能であって、密度分布はホローとなってしまふ。しかしこの状態でも 100 mTorr 圧力において本装置でのダイヤモンド薄膜の生成に成功した。ただし結晶粒径はマイクロメートルサイズであってナノクリスタルにはならない。

なお、容器内壁の内側に沿って金属円筒容器(Metal vessel)が設置されているがこの容器は絶縁物で支持されており、リード線が外部に出ていてスイッチの on-off で接地/非接地が選択できる。通常は off として動作させている。この金属円筒の役目については5.7節にて説明されている。

5.4 上部金属板(上部電極)の設置

ここで誘電体窓の下に特殊形状の導体板を密着させて導波路としてマイクロ波電力の中心への供給を可能とした。図5の上部に電極構造の一例を示す。これによってマイクロ波は誘電体窓の中心部まで伝搬して、中央部で最大となるような密度分布が実現される。なお、本装置におけるプラズマ発生原理と上部電極板の形状最適化については文献22)に述べられている。

この状態でダイヤモンド薄膜生成を試みたところ、薄膜どころかダイヤモンドの粒も基板上に生成されることが判明した。この原因を調べると、従来 10 V 程度の空間電位が 30 V 以上となっていて、イオン衝撃によって薄膜が破壊されていることが推察された。さらにこの空間電位上昇の原因は、高い電子温度にさらされている上部電極が、支持のために放電容器と電気的に接触されているためであると判明した。これについては後述する。そこで、上部電極の支持法をかえて、放電容器との接触をなくしたところ空間電位は正常の 10 V 程度に戻って、再びダイヤモンド薄膜生成が行われるようになった(詳しい説明は文献25), 29), 30)を参照のこと)。

5.5 CVD におけるバイアス印加の効果

ところで、各種 CVD において基板にバイアスを加えることで生成される薄膜の質を制御することがおこなわれている。単純にはバイアスを加えると基板電位とプラズマ空間電位との電位差(これがシース電位となる)が変化してそれが CVD に影響を及ぼすと解釈されている。しかし、基板が絶縁体である場合、シース電圧は浮遊電位となり電子温度のみで一意的に決定されてしまう。そこでこのような状況ではバイアスを印加してもシース電位の制御を期待できず、バイアス効果はないとの予想がなされる。しかしながら八田らの実験によってダイヤモンド薄膜合成過程においてバイアスによる効果が確認されることから、生成中のダイヤモンド膜は実際には絶縁体ではなくダイヤモンドとグラファイトの混合膜であって、導電性を有しており、バイアスの効果でシース電位の制御が可能であることが明らかにされている²⁶⁾。

従来のプラズマ CVD においては、基板面へのイオン衝撃を減らす方法とし、図6(a)に示すように、基板への正バイアス印加を利用している^{15), 16), 27), 28)}。すなわちアースとなっている放電容器に対して基板を絶縁してそれに正バイアスを印加して空間電位に近付ける方法である(従来の高気圧動作では負バイアスの場合もある)。しかし、この方法を実験し

図5 RDL-SWP CVD 装置の断面図およびプラズマ発生原理図
容器側壁は絶縁皮膜で被覆、内部金属円筒(Metal vessel)設置

てみると、プラズマが不安定になってしまうとか、放電容器の内部壁にアーク放電が発生する等の問題が報告されている^{28),29)}。原因はプラス DC バイアスの増加によりシース電位の低下が実現されるものの、それ以上にバイアス電圧の上昇にともなって(b)に示すようにプラズマ空間電位が高くなって、容器壁とプラズマの対向面において突発的にアークが飛んだりして放電が不安定になってしまうため、30 V 程度までしかバイアス電圧を上昇させることは出来ず、顕著なバイアスの効果は観測されなかった。

5. 6 上部金属板を用いた負バイアス法

ここで新たなバイアス電圧の印加法として、我々の装置においては誘電体窓に導波用の上部電極を容器壁からは離して設置してあるので、その支持法を工夫して電氣的に放電容器から絶縁して、それにバイアスを印加することを実施した。すなわち、図 7 (a)に示すように従来の基板に対するバイアス電圧の印加の代わりに、放電容器と基板支持台を接地電極として、上部電極に負バイアスを加える方法である。この場合、空間電位はシース電位に一致する。実際にバイアス電圧(上部電極に加える負電圧)を増大させて、そのときの特性変化を調べた。その主な結果を示したものが図 7 中の比較的大きな○内に▲をつけた曲線である

この図に示すように上部電極に加える直流バイアス電圧がゼロのとき、すなわち、上部電極と放電容器が等電位で、両者が接触している状態とみなされるときは、(b)図の A 点にしめすようにバイアス電流は負(上部電極から基板の方向へ

流れる)であって、空間電位は(c)図の A 点に示すように 35 V の空間電位=シース電位が生じている。これが 5.4 節に述べた薄膜生成の障害となっていたことは明らかである。

バイアス電圧を負側に大きくしてゆくと、当初、負のバイアス電流は徐々に減少して、B で示す -40 V 程度で電流は 0 となり上部電極は浮遊電位 10 V 程度となる。これが先に上部電極を電氣的に容器壁から切り離して浮遊電位とした場合に相当して、薄膜生成が可能であった状態である。

さらにバイアス電圧を負方向に増大させると電流は正(基板側から上部電極に向かう方向)となり、さらに増大されると飽和する。一方、プラズマ空間電位は 5 V 程度まで大幅に低下する。図には示していないが、このバイアス電圧の変化に応じて電子温度は数分の 1 に低下する。同図からも判るとおり、-90 V 程度のバイアスで空間電位=シース電位は十分に低下して、ダイヤモンド CVD に好ましいプラズマ条件

(a) 上部電極に対する負バイアス印加の原理

(a) 基板に対する正バイアス印加の原理

(b) 正バイアス印加によるシース電位 V_{sheath} の低下と空間電位 V_s の上昇

図 6 基板に対する正バイアスの効果

(b) バイアス電流

(c) 中央部での空間電位

図 7 上部電極に対する負バイアス方式による効果

が実現されることが判明する。実際にこの条件によって粒径数 10 ナノメートルのナノクリスタルダイヤモンド薄膜生成に成功した。

最近では、さらにバイアス電位を負側に大きくして -190 V まで加えて製膜実験を行っている。実際に数十時間にわたって安定な放電を維持することができ、その結果、圧力 30 mTorr、基板温度 430°C、さらに基板表面に対してスクラッチ等の特殊前処理なし、という条件において平坦な表面を有する薄膜生成に成功している³¹⁾。図 8 にその断面の SEM 写真をしめす³¹⁾。目下この膜の特性を調べているが稠密なナノクリスタルダイヤモンド膜であることが確認されている。その物性についての測定は今後の課題である。

5. 7 バイアス電極の面積比

上記で紹介した上部電極を用いた負バイアス法において、空間電位=シース電位はバイアス電流によって制御される。基板接地のもとで上部電極への負バイアス電圧印加による空間電位制御機構は文献 30) にて解説されている。もし陽極である基板側(接地電極)へ流れ込む電子電流が電子熱速度で決定される電子飽和電流まで増大できれば原理的には空間電位はゼロとなる。単純な計算だと、上記の実験で電子飽和電流を見積もると 150 A であって、この値は本実験での最大バイアス電流は 1 A 以下であることを考えると、とても流せる大きさではない。しかし、上部電極の面積に対して接地電極の面積を極端に小さくできれば、接地電極に流れ込む電子電流の密度を飽和電子電流の密度に近づけるとことが可能であり、さらなる空間電位の低下が期待される。接地電極の面積を小さくするには放電容器内壁とか基板支持構造物の表面(い

れも接地電極として機能)を絶縁膜あるいは絶縁物で覆ってしまうことである。

別の方法として、内部に金属容器(Metal vessel)を壁と接触しないように設置することである。この場合プラズマと接するこの金属容器は電氣的に孤立しているので、電流は流れずに浮遊電位に保たれるので絶縁壁として機能する。このような浮遊金属容器を設置して、それを孤立させた場合と接地させた場合とを比べたのが図 7 であって、先に参照した大きな○内に▲をつけた曲線は接地させない場合、小さな黒丸印の曲線は対比のために接地させた場合の特性であって、(b) 図、(c) 図ともに測定結果に違いがみられる。理論で予測されるように孤立させて正側の接地電極の等価面積を減少させたほうが空間電位低下の効果が大きい。

このような原理を応用すると、内部に設置する金属電極の面積を積極的に変化させることによって、一定のバイアス電圧のもとで空間電位=シース電位を制御することができ。このような原理でナノクリスタルダイヤモンド以外にカーボンナノウォール、カーボンナノ粒子などのカーボンナノ物質の合成が可能となる²⁴⁾。

6. まとめ

この研究で明らかにしたように、表面波プラズマ CVD 装置において、基板は接地とする一方、電子温度の高い誘電体窓下部に導波路を兼用する電極(上部電極)を設置し、それに負バイアスを印加することによって、バルク部の電子温度を 2 eV 以下にまで下げられ、またシース電位に相当する空間電位を基板電位である接地電位に対して 5 V 程度まで近付

図 8 低圧、低温、前処理無しで生成されたナノクリスタルダイヤモンド薄膜の SEM 写真
基板：n-type Si(スクラッチ処理せず、清浄処理のみ行った)
マイクロ波電力：1.5 kW
圧力：30 mTorr
ガス：H₂CO(2%)
基板温度(ヒーターなし)：405°C
上部電極バイアス電圧：-190 V
基板：アース
CVD 時間：21 時間
成長速度：約 50 nm/h

けることができた。さらにバイアスのこれら効果はバイアス電極の面積比によって調整することができ、従来は不可能であった、30 mTorr 領域において、基板温度 430°C、さらに基板表面に対して特殊な前処理なしでも、平坦な層状のナノクリスタルダイヤモンドの生成に成功した。図 4 に本研究で達成した、基板温度と気圧の領域を左下の領域にしめす。圧力低下による膜質の変化については今後の課題であるものの、ナノクリスタルダイヤモンド薄膜の研究に新たな分野を開くものと期待している。

なお表面波プラズマを含めたマイクロ波プラズマの技術全般については文献 32) に詳しい。

(2006-7-7 受理)

文 献

- 1) K. Komachi ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 164 (1993) および 12, 769 (1994).
- 2) S. Morita, M. Natagsu, I. Ghanashev, N. Toyoda and H. Sugai ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L 468 (1998) および M. Nagatsu, G. Xu, I. Ghanashev, M. Kanoh and H. Sugai ; *Plasma Sources Sci. Technol.*, p. 427 (1997).
- 3) Y. Yasaka, D. Nozaki, K. Koga, M. Ando, T. Yamamoto, N. Goto, N. Ishii and T. Morimoto ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, p. 4309 (1999).
- 4) K. Senda, K. Umehara and Y. Sakamoto ; *IEICE Trans. on Flect, E* 86-C, **12**, 2479 (2003).
- 5) M. Furukawa, N. Saito, K. Kawamura, T. Koromogawa and H. Shindo ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L 1005 (1998) および K. Kusaba, K. Shinagawa, M. Furukawa, K. Kawamura and H. Shindo ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L 1179 (2001).
- 6) Y. Okamoto ; *J. Analytical Atomic Spectroscopy*, **9**, 745 (1994).
- 7) T. Kimura, Y. Yoshida and S. Mizuguchi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L 1076 (1995).
- 8) D. Korzec, F. Werner, A. Brochhaus, J. Engemann, T. P. Schneider and R. J. Nemanich ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 13**, 2074 (1995).
- 9) I. Odobina, J. Kudela and M. Kando ; *Plasma Source Sci. Technol.*, **7**, 238 (1998).
- 10) H. Murohachi, T. Okamoto and Y. Okamoto ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L 1188 (2003).
- 11) 柳田憲史, 板垣敏文, 桂井 誠 ; 電学論 A, **121**, 44 (2001).
- 12) 森野達郎, 桂井 誠 ; 電学論 A, **120**, 583 (2000).
- 13) T. Omaru, F. Komiyama and S. Kogoshi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 2690 (2004).
- 14) 鳥羽孝幸, 板垣敏文, 桂井 誠 ; 電学論 A, **125**, 969 (2005).
- 15) K. Teii and T. Yoshida ; *J. Appl. Phys.*, **85**, 1864 (1999).
- 16) H. Jeon, C. Wang, A. Hatta and T. Ito ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4500 (1999).
- 17) S. Matsumoto ; *Thin Solid Films*, **368**, 231 (2000).
- 18) M. J. Chiang, B. H. Lung and M. H. Hon ; *J. Crystal Growth*, **211**, 216 (2000).
- 19) T. Shiomi, H. Nagai, K. Kato, M. Hiramatsu and M. Nawata ; *Diamond and Related Materials*, **10**, 388 (2001).
- 20) 金 載浩, 板垣敏文, 桂井 誠 ; 電学論 A, **122**, 639 (2002).
- 21) 金 載浩, 板垣敏文, 桂井 誠 ; 電気学会プラズマ研究会, PST-02-37 (2002).
- 22) J. Kim and M. Katsurai ; Proceeding of Japan-US Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications, Hawaii p. 127, 電気学会プラズマ研究会資料, PST-02-87 (2002).
- 23) J. Kim and M. Katsurai ; IEEE Conference Record-2003 IEEE International Conference on Plasma Science, p. 127, Jeju, Korea (2003).
- 24) 金 載浩, 寺嶋和夫, 桂井 誠 ; 電気学会プラズマ研究会, PST-05-51 (2005).
- 25) J. Kim and M. Katsurai ; (投稿準備中).
- 26) 八田章光 ; ニューダイヤモンドフォーラム誌, **11**, 7 (1995).
- 27) A. Hatta, K. Kadota, Y. Mori, T. Ito, T. Sasaki and A. Hiraki ; *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1602 (1995).
- 28) K. Teii and Ph.D. thesis ; University of Tokyo (1998) (in Japanese).
- 29) J. Kim and Ph.D. thesis ; University of Tokyo (2004).
- 30) M. Katsurai and J. Kim ; Proceedings of the 4th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology, p. 7, National Yunlin University of Science and Technology, Taiwan, Dec (2005).
- 31) J. Kim, H. Ohsaki, M. Katsurai, N. Kashima and S. Nagaya ; Poster Abstract, 8th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Cairns, Australia (2006).
- 32) 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会編 ; マイクロ波プラズマ技術 (オーム社, 2003).