モリブデンを基材にした活性化イオンプレーティング による炭化ケイ素皮膜の作製

福富勝夫*, 北島正弘*, 岡田雅年*, 渡辺亮治**

Preparation of Silicon Carbide Films on Molybdenum by R. F. Reactive Ion Plating

Masao FUKUTOMI*, Masahiro KITAJIMA*, Masatoshi OKADA*, Ryoji WATANABE**

As application of SiC-coated molybdenum to the first wall components of a fusion reactor has begun to attract much attention from the view point of plasma contamination. Silicon carbide films up to $12\mu\text{m}$ in thickness was synthesized for this purpose by RF glow discharge of the mixture of Si vapor and C_2H_2 gas. The deposits were characterized by X-ray diffraction, electron microprobe analysis, Auger electron spectroscopy and IR absorption spectroscopy. Control of Si/C ratio of the deposits was readily achieved only by changing the substrate temperature, holding the other coating process variables constant. Nearly stoichiometric SiC was found to be formed at the deposition temperature of 800°C , when silicon was evaporated at a rate of about 0.04g min^{-1} under an acetylene gas pressure of about 5×10^{-3} Torr. Preliminary examination on thermal stability of the deposits showed that a mixture of C+SiC was desirable rather than stoichiometric compound only. The inclusion of free silicon in the film seemed to be responsible for the degradation of nearly stoichiometric film above 1300°C . The synthesis mechanism of SiC films in the RF reactive ion plating was also discussed mainly by the ductility change and fractography of the molybdenum substrate coated under various coating conditions.

1. 緒 言

SiCは高温における機械的、化学的特性に優れ、バルク材としてはもとより基材上に被覆した薄、厚膜として広範な分野への応用が期待されている。SiC被覆に関する従来の研究は化学蒸着法(CVD: Chemical Vapor Deposition)によるものが大半をしめる。これは繊維強化複合材料²⁾、高温ガス炉用被覆燃料粒子²⁾などにSiC被覆が期待されており、その被覆法としては繊維束間隙への浸透被覆性、粒子全面の均一被覆などの点でCVD法が有利であるためである。これに対してイオンプレーティング法などの物理的蒸着法(PVD, Physical Vapor Deposition)によるSiCの研究は主に電子材料としてのSiC薄膜の作製³⁾に興味の重点が置かれている。

一方、現在開発が進められている核融合炉材料の分野において、プラズマに面する第一壁材料(リミター、ライナーなどを含む広義の第一壁)にSiC, TiCなどの低

原子番号元素からなる耐熱性セラミックを被覆した材料の適用が検討⁴⁾されている。これはプラズマと壁との相互作用により、プラズマ中に不純物となって混入する炉壁材料に起因するエネルギー損失が、原子番号Zに依存して大きくなるためである。我々はSiC皮膜の核融合炉第一壁材料としての適応性を検討する一連の実験的研究^{5),6)}を行なっている。本研究は、高周波励起型の活性化イオンプレーティングにより、比較的高い蒸着速度で数ミクロンから十数ミクロンの厚い炭化ケイ素皮膜を作製し、得られた被覆材料の諸特性を調べることが目的とした。従来の結晶学的に健全な電子材料薄膜の作製の研究とは若干視点を異にしている。基材には第一壁候補材料となっているモリブデンを用いた。被覆条件と生成する皮膜組成、結晶性との関連を先に報告したCVD-SiC皮膜を参照に検討した。更に被覆後のモリブデン基材の破面観察、X線解析結果から皮膜の生成過程について簡単な考察を行なった。

2. 皮膜の作製

用いた基材は焼結モリブデン材で、 $10 \times 1 \times 0.05\text{cm}$ に切出し、エメリー04仕上げを行なった。蒸発用Siは半導体級Si塊(99.999%)、炭素源のアセチレンガス純度は99.5%である。イオンプレーティングにおける活性化の方法は村山⁷⁾らの考案した高周波励起法によった。用

* 金属材料技術研究所 (〒305 茨城県新治郡桜村千現 1-2-1)

National Research Institute for Metals (2-1, Sengen-1chome, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

** 金属材料技術研究所 (〒153 目黒区中目黒2-3-12) National Research Institute for Metals (3-12, Nakameguro-2chome, Meguro-ku, Tokyo 153)

いた装置の詳細は、既に報告⁸⁾ しているのでここでは省略する。基板の加熱は直接通電によった。蒸着時の基板温度（以後、蒸着温度と略記する）は試料の中央に圧着した Pt-PtRh 熱電対により測定、制御した。温度分布を考慮して試料の中央部分 3cm を切り取り、その蒸着

温度における被覆材として以後の実験片に供した。被覆に先立ち、 2×10^{-2} Torr の Ar ガスのグロー放電中で 600V の負バイアス電圧を印加し、20 分間基板のスパッタクリーニングを行なった。炭化ケイ素の被覆条件は、反応アセチレンガス分圧 $4 \sim 6 \times 10^{-3}$ Torr, 蒸発用電子ビーム出力 0.9~2kW (Si 蒸発量が 0.01~0.15 g/min), 基板印加直流電圧 -200V, 蒸着温度 250~1000°C である。

3. 結果および考察

3-1 皮膜の表面および破面観察

本実験で扱った皮膜の厚みは蒸着条件により変わるが、被覆前後の重量増加および断面の顕微鏡観察により 5~12 μ m の範囲にあった。蒸着速度は 0.1~1 μ m/min である。図 1 に得られた被覆材の皮膜の表面形態と破断面の走査型電顕による観察結果を示した。皮膜はやや緑色をおびた黒色を呈しており、ほぼ平滑な蒸着膜が得られる。破断面には明白な結晶粒界は見られ

ず、ガラス状の破面を示している。蒸着温度が 800°C 以下のものでは曲げ応力を加えることにより皮膜にクラックが生じ、一部皮膜のはく離が生じる。1000°C で得られたものは基板がぜい性破断するため、被覆層が部分的にはく離して生じる皮膜の破断面は得られなかった。

3-2 皮膜の組成

皮膜の組成は α -SiC の単結晶を標準試料として X 線マイクロアナライザー (EPMA, 島津 EMX-SM) により分析した。図 2 は Si 蒸発用の電子ビーム出力を約 1 kW, アセチレンガス分圧を 5×10^{-3} Torr に保って、蒸着温度のみを 250°C, 800°C, 1000°C に変えた場合に得られる皮膜組成の線分析および皮膜断面の顕微鏡写真を示す。試料のエッチングは村上試薬 (NaOH/K₃Fe(CN)₆ 水溶液) により行なった。基板温度 800°C の場合に得られる皮膜は SiC の化学量論組成 (Si 70wt%, C 30wt%) に近い組成比を有することがわかる。一方、250°C, 1000°C の蒸着膜は各々 Si 過剰, C 過剰の組成を示している。皮膜断面の顕微鏡写真で

Fig. 1 Morphology of SiC layers ion-plated on molybdenum at different temperatures, holding the other coating process variables constant.

(a) 250°C, (b) 800°C, (c) 1000°C.

Fig. 2 Cross-sectional view of SiC coated molybdenum and its concentration profile using electron probe microanalysis. The deposition temperature was (a) 250°C, (b) 800°C, (c) 1000°C.

は一部縞状の析出状態が観察された。これは線分析プロフィールが示している組成の変化に対応しているように思われるが詳細は明らかでない。1000°Cで得られたものはMo基材に、再結晶による結晶粒の粗大化が観察される。これは、前節で述べたように、蒸着温度1000°Cで得られた被覆材に曲げ応力を加えた場合、基材がぜい性破断を示す事実とよく一致している。図3には各蒸着温度で得られた皮膜のオージェ電子分光分析(AES) (Cylindrical Mirror Analyzer, PHI社製)の結果を示した。オージェスペクトルは、30分間Arスパッタエッチング(Ar分圧 5×10^{-8} Torr, 1.5kV $\times$ 30mA)を行なった後に得られたものである。Si-LMMとC-KLLの相対ピーク強度Si/Cを比較すると、EPMA分析とよく対応した結果が得られる。即ち800°Cの蒸着膜ではSi/Cが1.6で、化学蒸着法で得られたCVD-SiCに対する1.5に極めて近い値を示している。一方、低温蒸着膜ではSiが、高温蒸着膜ではCが過剰になっている。ここでEPMAの線分析から求めた皮膜の平均の組成比とAES分析結果によるそれを比較してみる。AES分析ではSi, C, Oのピーク強度と各元素の感度係数を用いる通常の方法⁹⁾によって濃度を算出した。250°C, 800°C, 1000°Cの各蒸着膜に対し、EPMAではSi/C(wt%)の値が各々90/10, 75/25, 52/48であるのに対し、AESではSi/C/O(wt%)が各々90/9.7/0.3, 72.3/27/0.7, 47/48/5となっている。EPMAでは酸素の正確な分析値が得られなかったためここには示していない。1000°Cの皮膜で両者に差がみられるのは、皮膜中の酸素濃度が高いことによると思われる。概して両分析結果はよく一致することがわかったので以後の考察にはAESの結果を利用した。

3-3 皮膜の結晶構造

X線ディフラクトメータ(理学電機, Geiger-flex, IG-A)により皮膜の同定を行なった。測定条件はCuターゲット, Niフィルターを使用し, 管電圧および電流は30kV $\times$ 20mAである。主要な結果を表1にまとめて示した。250°Cの低温蒸着膜は非晶質状態であり, 明瞭な回折ピークは認められない。SiCは立方晶(3C)の β -SiCと2H, 4H, 15Rなどの六方晶, 菱面体構造の結晶多形である α -SiCが数多く知られている¹⁰⁾。800°Cの蒸着膜の回折パターンは先に報告したCVD-SiCのそれに良く一致しており β -と α -SiCの混合相と考えられる。 β -と α -SiCの回折パターンは相互に類似しており, 本研究の分析結果からは両者の存在比率など詳細は求められなかった。250°Cと800°Cの蒸着膜を 5×10^{-6} Torr下で1400°Cに5分間加熱した後X線回折を試みた。250°Cの蒸着膜はこの加熱処理で相当はく離および変色が認められた。X線回折の

Fig. 3 Auger spectra from r.f. reactive ion-plated (PS 12, 15, 16) and chemically vapor deposited (CVD) silicon carbide film (After 30 min Ar sputter-etching).

結果, 強度は弱いがほぼSiCおよびSiに対応する回折ピークが得られることがわかった。一方, 800°Cの蒸着膜の回折ピークは全体的に強度が増加する傾向を示した。1000°Cの蒸着膜には, SiC以外にグラファイトに対応する回折ピークが認められている。次に高周波放電の影響を検討するために, 蒸着温度800°Cの場合他の蒸着条件を一定にしてグロー放電だけを行わなかった場合に生成した皮膜のX線パターンを検討した。この場合には, 明らかに遊離のSi, Cの弱いピークが認められた。蒸気種の活性化がSiC合成被覆の要因となっていることがわかる。この様な皮膜の生成傾向は, 村山ら⁷⁾が既に報告した結果と良く一致している。

3-4 結合性の評価

Table 1 Results of X-ray diffraction analysis of ion-plated silicon carbide film on molybdenum (s; strong, m; medium, w; weak, vw; vey weak)

Run No. and Deposition temp.	As coated	Heat-treated at 1400°C x 5 min
PS-12 (250°C)	amorphous, unknown(vw)	α , β -SiC(m), Si(m)
PS-15 (800°C)	α -SiC(w), β -SiC(vw)	α , β -SiC(s), unknown(vw)
PS-20 (800°C, no RF discharge)	Si(m), C(m), β -SiC(m), α -SiC(w), unknown(w)	
PS-16 (1000°C)	C(s), α , β -SiC(m), unknown(w)	

図4 本研究により得られた代表的な皮膜とCVD-SiC 参照皮膜の赤外線分光スペクトル (JASCO A-3, 日

Fig. 4 Typical infrared spectra of ion-plated and chemically vapor deposited silicon carbide film.

Fig. 5 Effects of vaporization rate of silicon and deposition temperatures on the stoichiometry of ion-plated SiC films.

本分光社製)を示す。測定は皮膜をモリブデン基板から機械的にはく離させ、微粉末にした後KBrと混合後ペレットにする通常の試料作製法によった。波長9μmの吸収はSi-O結合に対応し¹¹⁾、スペクトルからイオンプレーティング膜はCVD-SiC膜のそれと比較して酸素による汚染が少ないことがわかる。250°Cの低温蒸着膜では波長12.0μm近傍のSi-Cの吸収帯¹¹⁾が非常に弱いながら認められている。これは、X線回折結果と併せ考察すると250°Cの低温基板上にも、プラズマ反応によってSi-Cが生成していることを示している。これに対して800°Cの蒸着膜では明白なSi-C結合の吸収がみられる。

オージェスペクトルのピーク形状および化学シフトからも結合性に関する情報が得られる。Cのピーク形状に関しては、Grantら¹²⁾の報告と一致し、典型的なカーバイドのCによるピーク形状を示している。一方、Siピークに関する従来の報告¹³⁾では、Si-LMMピークがSiCでは、単体Siの91eVより2eVだけ低エネルギー側にシフトするといわれている。使用したオージェ分光装置のエネルギー分解能が約0.5%であることを考慮すると、この程度の化学シフトは検出可能である。しかし本研究で扱ったイオンプレーティング膜およびCVD-SiC膜のSi-LMMピークは図3に示されているように、ともにほぼ単体Siのそれ(90~91eV)に一致し、シフトは認められなかった。しかしながら250°Cの低温蒸着膜のSiピークが、やや高エネルギー側にシフトしている。これがSiの過剰皮膜であることを考慮すると、高温蒸着膜は相対的に低エネルギー側にシフトする傾向にあると思われる。

3-5 皮膜の組成制御と熱安定性

以上の皮膜の解析結果から、皮膜の組成比が蒸着温度に顕著に依存していることがわかった。本研究の被覆条件では、放電エネルギーをもらったC₂H₂ガスが放電空間で活性化したC蒸気種になり、反応による以外に、熱分解により基板上に遊離して皮膜中にとり込まれるCがあるとと思われる。図5に実線で示した曲線は、C₂H₂ガスを放電が安定に持続する分圧である1.5×10⁻²Torrに保つように供給しながら50Wの高周波パワーでグロー放電を起こし、Cの析出速度をモリブデン基板の温度に対して求めたものである。Cの析出速度は、試験前後の基板の単位面積当たりの重量増加量から求めた。グロー放電を行なった場合は250°Cの基板温度でも黒褐色のC析出が認められた。一方、グロー放電を起こさない場合には、基板温度500°C近くまで重量増加は殆んど認められず、Moは金属光沢を保っている。基板温度800°C近くからグロー放電の有無にかかわらず図のような顕著な重

量増加が認められた。次に SiC の被覆条件である C_2H_2 ガス分圧 $4 \sim 6 \times 10^{-8}$ Torr においても C の皮膜中への供給速度に上述の様な温度依存性があると仮定して, Si の蒸発量をパラメータに各基板温度で得られた皮膜の組成と蒸着温度との関係を調べた。オージェ分光分析で Si/C (原子比) を求めて整理した結果を同図に破線で示した。Si の蒸発速度は, 実験前後のルツボ中の Si の重量差から求めたため $\pm 10\%$ 程度の誤差がみこまれる。実際の被覆操作では, Si 蒸気を安定に供給することが比較的難しいが, 本実験では電子ビーム蒸発技術上 $0.03 \sim 0.05$ g/min の条件でもっとも再現性よく被覆が行えた。図から, 他の条件は一定にして, 基板温度のみを変えることにより, 容易に皮膜組成を制御できることがわかる。Si の蒸発量および C_2H_2 ガス分圧は可変領域が狭くかつ放電状態に大きく影響するのに対し, 基板温度は独立にし

かも広範囲に操作できる点が本法の特長である。この様にして得られた組成の異なる被覆材を 1cm 角に切出し, 熱安定性を調べる予備的な試験を行なった。試料をタンタルのバスケットに入れ, 3×10^{-6} Torr 下で 30 分間一定温度に加熱保持した後, 重量変化および皮膜の状態を観察した。重量変化は皮膜の損傷程度(クラックのみか, はく落があるかなど)により実験毎にかなりバラツキを示したため, 組成のバラツキも併せて結果は図 6 の様に矩形領域で表示した。SiC の蒸気圧は 1300°C で 10^{-6} Torr であるから Langmuir の自由蒸発の式¹⁴⁾を使って蒸発量を計算すると, $0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ (30 分間) の値が得られる。化学量論比に近い皮膜の重量減は, この値に比べて 1 桁大きい。SiC の密度を $3.21\text{g}/\text{cm}^3$, 膜厚を $5\mu\text{m}$ として単位面積当たりの皮膜の重量を求めると約 2mg となる。従って約 10 % の皮膜のはく落が重量減の原因となることが伺える。同様に単体 Si の蒸発量を計算すると 1150°C で $0.015\text{mg}/\text{cm}^2$, 1340°C で $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ と大きな値になり, Si 過剰皮膜が大きな重量減を示す結果と対応している。この様に Si の蒸気圧が高いことは未反応 Si の存在が高温下での膜の安定性を阻害する原因となることを示唆している。図からわかるように, 熱的な安定性の点からは C 過剰皮膜が良い結果を示している。しかし基板温度 1000°C で C 過剰膜を作製すると Mo 基材

の再結晶により被覆材が著しくぜい化する。より低温で SiC-C 膜を作る工夫が必要である。

3-6 モリブデン基材のぜい化から考察した SiC の生成機構

3-3 で高周波グロー放電を起こさないで被覆した場合は, 皮膜中に未反応の C, Si が入ることを述べたが, この場合しばしば Mo 基材のぜい化が認められた。そこでグロー放電の役割, 反応の場所などに関しての知見を得るためにモリブデンの薄板(厚さ 0.08mm)を基板に用いて被覆操作の各段階で基板 Mo の延性の有無を調べた。表 2 に結果をまとめて示す。Mo の延性, ぜい性の判断は室温で 90° 以上に曲げた時の基材のぜい性破断の有無によった。本実験では基板温度を 800°C , C_2H_2 ガス分圧は 5×10^{-8} Torr の一定値に保った上で, Si の蒸発およびグロー放電の有無による基材の曲げ特性の差を比較し

Fig. 6 Weight change vs. atomic fraction of silicon in the ion-plated silicon carbide films when the specimens were heated at the indicated temperature for 30 min under vacuum.

Table 2 Relation between coating conditions and the ductility of the molybdenum substrate.

Evaporation of silicon	RF glow discharge	Results of X-ray diffraction of the specimen surface	Bend test (room temperature)	Fracture mode *
(a) No	Yes	Mo_2C	brittle	Intergranular
(b) No	No	Mo_2C	slightly ductile	Intergranular/Cleavage
(c) Yes	Yes	α - β -SiC	ductile	Cleavage
(d) Yes	No	Si, C, α - β -SiC	slightly ductile	Cleavage/Intergranular

* Specimens were bent to fracture in liquid nitrogen

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the molybdenum substrate bent to fracture in liquid nitrogen. (a) The substrate was heated in a glow discharge of C_2H_2 gas without the evaporation of silicon. (b) The substrate was coated with SiC by conventional r.f. reactive ion plating.

た。Siを蒸発させない場合は放電の有無によらず、X線解析の結果表面にもろい Mo_2C 層が生成することがわかった(表2(a), (b))。その結果、曲げに対してMo基板は常に破断した。放電を起こさない場合には、幾らか延性がみられる場合もあった(b)。一方、Siを蒸発させ且つグロー放電を行うと、Mo基板の延性が失われることはない(表2(c))。今、SiとMoのCに対する親和性をSiC, Mo_2C の生成自由エネルギーで比較すると1073°Kで各々-10.7kcal/g atom C, -1.1 kcal/g atom C¹⁵⁾であり、Si蒸気存在下ではモリブデン炭化物の硬化層生成が抑制されると考えられる。一方、グロー放電による活性化が行われないとSiCの生成が不完全となり未反応CがMo基材と反応し硬化層がある程度成長した場合にぜい性破断を示すようになる(表2(d))。図7に基材Moの代表的な破面の走査型電顕写真を示す。破面観察用の被覆材料は全て液体窒素中で曲げて破面を出したものである。(a)はSi蒸気を発生させずに、 C_2H_2 ガスの放電中で加熱したもので表2(a)に対応し、全体が粒界割れである。他方、(b)はSiを蒸発させグロー放電を行なった通常の被覆処理後のもので、表2(c)に対応し、粒内割れが主となっている。両者ともに処理温度は800°Cであるが Mo_2C 層の生成したものは、破面観察から内部まで結晶粒の粗大化が認められる。

先のX線回折、赤外線分光分析などの結果と併せ、被覆中の反応場所として「プラズマ空間」と「加熱基板」のどちらに重点があると考えられるか実験事実と対応させて以下に整理してみる。

1. 高周波グロー放電を行わないと遊離のSi, Cが膜中に残る(プラズマ中)。
2. 放電を行うとCはモリブデンよりもSiと優先的に結合し、モリブデン炭化物層の生成による基材のぜい化がなくなる。一方、放電を行わない場合

は、Siを蒸発させても基板のぜい化が起こる場合がある(基板上かプラズマ中か判定できない)。

3. 基板温度によって皮膜の結合性が変化する(基板上)。
4. 250°Cの低温蒸着膜でもSi-Cの結合に対応する赤外線吸収がみられる。皮膜の焼鈍によりSiCのX線回折ピーク強度が増加する(プラズマ中)。

4. 結 論

被覆条件と生成皮膜の組成、結合性、基材モリブデンのぜい性延性について検討し次のことを明らかにした。

(1)高周波グロー放電中でのプラズマ反応がSiCの生成に大きく寄与している。(2)しかしながら、本研究で扱った被覆条件では、アセチレンガスの基板上での熱分解による適量のCの供給が、厚い膜を得るのには必要である。(3)他の被覆条件は一定にして基板温度のみを変化させることにより、Si-SiC、化学量論組成を有するSiC, SiC-Cの皮膜が得られる。(4)高温での安定性に関しては、C過剰膜が優れているが、本法によるSiC皮膜は概して基板との密着性、皮膜の強度に問題がある。

得られた被覆材の核融合炉第一壁材料としての適用性について今後検討されねばならない。プロトン照射によるスパッタリングなどの耐照射特性は日本原子力研究所で既に試験結果¹⁶⁾が得られている。熱サイクル、蒸発などの高温熱安定性に対する試験評価およびその改善が今後の課題である。

終りに、XMAの標準試料に用いた α -SiC単結晶は無機材質研究所 猪股吉三博士から御提供いただいた。また、モリブデンフラクトグラフィーに関する実験では金属材料技術研究所平岡裕博士に多くの助言をいただいた。ここに深謝いたします。

(昭和54年5月、本協会第59回学術講演大会にて一部発表)
(1981-8-17 受理)

本論文中的非S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
力	Torr	1 Torr = 1.33×10^2 Pa
密度	g/cm ³	1 g/cm ³ = 10^3 kg/m ³
熱量	kcal	1 kcal = 4.18×10^3 J
長さ	μ	1 μ = 10^{-6} m

文 献

- 1) E. Fitzer, D. Kehr, D. Morin, and M. Sahebkar ;
Deposition of Silicon Carbide on Carbon Mono-

- filaments, *5th Int'l Conf. on CVD, Proc.* p. 589 (1975)
- 2) J.I. Federer; Parametric Study of Silicon Carbide Coatings Deposited in a Fluidized Bed, *Thin Solid Films*, **40**, 89 (1977)
- 3) A.J. Learn and K.E. Haq; Low-Temperature Epitaxy of β -SiC by Reactive Deposition, *Appl. Phys. Letters*, **17**, 26 (1970)
- 4) R.A. Langley and T.S. Prevender; First-Wall Coatings for Tokamak Fusion Reactors, *Thin Solid Films*, **45**, 235 (1977)
- 5) M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada and R. Watanabe; Silicon Carbide Coating on Molybdenum by Chemical Vapor Deposition and Its Stability under Thermal Cycle Conditions, *J. Nucl. Mater.* **87**, 107 (1979)
- 6) T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, H. Yoshida, and R. Watanabe; Characteristics of PVD- and CVD-SiC Films Irradiated by Ar Beams, *Proc. of the 4th Symposium on Ion Sources and Ion Application Technology*, p. 189 (1980)
- 7) Y. Murayama and T. Takao; Structure of a Silicon Carbide Films Synthesized by R.F. Reactive Ion plating, *Thin Solid Films*, **40**, 309 (1977)
- 8) M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, and R. Watanabe; Silicon Nitride Coatings on Molybdenum by RF Reactive Ion Plating, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1420 (1977)
- 9) L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, and R.E. Weber; Handbook of Auger Electron Spectroscopy, (1976, 2nd ed., Physical Electronics Industries, Inc.)
- 10) 科学技術庁無機材質研究報告書第1号, 炭化けい素に関する研究 (1972)
- 11) H.A. Szymanski; Infrared Band Handbook, IFI/Plenum, New York (1970)
- 12) J.T. Grant and T.W. Haas; Identification of the Form of Carbon at a Si (100) Surface Using Auger Electron Spectroscopy, *Phys. Letters*, **33A**, 386 (1970)
- 13) A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, and A. Van Tooren; Leed and Auger Electron Observations of the SiC (0001) Surface, *Surface Sci.*, **48**, 463 (1975)
- 14) J.L. Margrave; The Characterization of High Temperature Vapors, Wiley, New York, p. 33 (1967)
- 15) C.E. Wicks and F.E. Block; Thermodynamics Properties of 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides, Bulletin 605, Bureau of Mines, Washington (1963)
- 16) K. Sone, M. Saitoh, K. Nakamura, R. Yamada, Y. Murakami, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima, and M. Okada; Sputtering of Silicon Carbide Coatings by Low-energy Hydrogen Ions, *J. Nucl. Mater.*, **98**, 270 (1981)

実務表面技術'82—2月号の紹介

<今月のことば>

余白の効用 大野 渥 (東京工業大学)

<解説>

カラーめっきについて 林 忠夫 (大阪府立大学)
各種の高速度めっき法 内飯安男 (上村工業㈱)
金色の窒化チタンめっきの時計外装部品への応用
笹沼恭友, 山崎 徹 (シチズン時計㈱)

水性常乾型塗料について

笠松和美 (日本ペイント㈱)

<技術論文>

熔融亜鉛めっきラインの亜鉛付着量制御

安藤成海, 前原一雄, 岩崎清俊, 小野泰太郎

福田豊史, 笠井研治 (新日本製鉄㈱)

<現場の知恵>

鉄鋼の黒色皮膜処理 青木 司 (青木技術士事務所)

鈴木康登 (大阪フェルマイト)