総 説

プラズマを用いた薄膜形成技術

神崎 愷*, 松本 修*

Plasma Processing Technologies for Thin Film Formation

Yasushi KANZAKI*, and Osamu MATSUMOTO*

1. はじめに

Plasma=Physics というイメージが長い間我々を支配し、プラズマと言えば「難解」を意味した。しかし近年半導体産業においてウェットプロセスに代るドライプロセスの手段としてプラズマが登場しプラズマが我々にとって急速に親しみ易いものになってきたことはプラズマ化学に携わる我々化学屋にとってうれしい限りである。プラズマとは簡単に言えば「気体がイオンと電子に解離している状態」と定義することができ、電気化学的には液体電解質、固体電解質と並ぶ「気体電解質」と見なすことができる。一方熱的にプラズマ状態を作るためには 10^4C 以上の温度が必要であり、温度の順では固体、液体、気体の次に位置するので「第四の状態」と呼ばれることもある。しかしこのような高温をそのまま取り扱うことは工学的にははなはだ非現実的であり、プラズマ化学がこれまであまり注目されなかった点もまさにここにある。一方蛍光灯やネオンサインで代表されるようにプラズマは非常に身近なものでもある。それは「放電」によってだれにでも簡単にプラズマを作ることができ気体を低圧状態にすれば手で触れるような低温で高温（高エネルギー）状態が作れることを意味している。半導体産業でプラズマプロセスが急速に普及したのもこの「低温プラズマ」の特徴を利用したからに他ならない。薄膜形成におけるプラズマプロセスのほとんどはこの低温プラズマに関連したものであるが、本稿では薄膜を広くとらえプラズマについては熱プラズマから低温プラズマまで、放電形成についても種々のものを取り上げ、薄膜にとらわれずより一般的な表面処理技術としてプラズマがどのように利用されているのかを述べてみたい。

2. プラズマ化学反応の特徴

プラズマの関与する化学反応の特徴を示すためにまず通常の化学反応（熱化学反応）と光化学反応との比較をしてみよう。熱化学反応は Eyring の絶対反応速度論で代表されるように反応は活性化状態を経て進むと考えられる。このとき原系と活性化状態とは熱力学的に平衡にあると近似され、活性化状態の数は Boltzmann 分布に従うので反応速度は Arrhenius の式に従って温度の上昇とともに指数関数的に増大する。光化学反応の主要素である励起状態やラジカル、プラズマ化学反応の主要素であるイオンの十分量を熱化学的に作るには数万度の温度が必要となる。一方光化学反応やプラズマ化学反応の特徴の第一は反応の原系が熱力学的に安定な状態になり励起種やイオンであることである。図1にこの様子を模式的に示す。これらの反応では反応式に光エネルギーや、イオンの場合は電場のエネルギー（数～数十 eV、温度に換算して $1\text{万} \sim 10\text{万 K}$ ）が入るため熱化学的に進行しない反応を起すことが可能であり、また反応の平衡を一方的に生成系に傾かせることも可能となる。無声放電

図1 熱化学反応(a)と光およびプラズマ化学反応(b)のちがひ。(点線はイオン-分子反応)

* 青山学院大学理工学部化学科 (〒157 東京都世田谷区千歳台6-16-1)
Dep. of Chem., College of Sci. and Engin.,
Aoyama Gakuin University (16-1, Chitosedai
6-chome, Setagaya-ku, Tokyo 157)

図2 直流放電の場合の典型的な電圧-電流曲線 (数 Torr).

による O_2 から O_3 の生成などは典型的な例で、面白いところでは N_2-H_2 プラズマでは NH_3 の生成量が平衡定数から予測されるよりかなり大きくなるという報告もある。第二にこれらの反応の多くは活性化エネルギーが低いということである。たとえばイオン分子反応ではほとんどの場合活性エネルギーは0で、拡散支配の反応となる。

さてこれらのうちでプラズマ化学反応の特徴は何であろうか。第一はプラズマ化学反応ではイオン（および電子）が必ず関与してくることでありそれらは電場により加速され高い運動エネルギーを持つ。このことはプラズマ中（特に低圧下）では軽い粒子（電子）と重い粒子（イオン）とのエネルギーが大幅に異なる（通常電子温度とガス温度で表わされる）ことを意味し、この性質を利用すると（これが工学的に最も重要な点であるが）熱的（量的）な温度と反応を行なわせる上での質的な温度を独立に容易に制御できる。さらに重要な点は、固体サンプルをプラズマ処理するとき、気体側と同様にサンプル温度も誘導加熱等の方法で広範囲に制御できることである。

3. プラズマの種類とその特徴

3-1 プラズマの種類

プラズマは主に放電により発生させられる。図2に示す数 Torr の減圧下、直流放電を行なった場合の良く知られた電流と電圧の関係を示す。Bの部分は電流が変っても電圧は変化しない。この部分をグロー放電領域と称し、Dで示す電流が増加して電圧が急激に下った状態をアーク放電領域と称する。定常的に発生しているプラズマはこの二者に大別される。図3に圧力に対するガス温

図3 電子温度(T_e), ガス温度(T_g)と圧力の関係

度と電子温度との関係を示す。圧力の高いときは両者は一致（つまり電子とガスとは熱的に平衡にありガス温度は高いので「熱プラズマ」と呼ばれる）し、圧力が下るにつれてガス温度は低くなり、反対に電子温度は高くなる。この領域では電子とガスの温度は異なる（平衡にならない）ので「非平衡プラズマ」またはガス温度が低いので「低温プラズマ」と呼ばれる。一般にアーク放電は熱プラズマとして、グロー放電は低温プラズマとして利用される場合が多い。この二者の他に無声放電、コロナ放電があるがこれはパルス状の放電に対して名づけられている。これはパルス状であるがゆえに高圧下でもガス温度の低いプラズマを作ることができるので最近では「高圧低温プラズマ」¹⁾とも言われる。この他衝撃波によってもプラズマ状態を作ることが可能であるし、日常親しんでいる高温の炎もプラズマの一種であるが本論をはずれるので詳述はさける。

3-2 プラズマ発生装置

プラズマ発生装置にはいくつかの分類法がある。電極の設置法で分けると、電極を系内に置く方法と、系外に設置する無電極方式とがある。前者は直流放電に多く用いられ薄膜形成にはサンプル自身が電極となる。後者は高周波放電やマイクロ波放電など交流法に用いられるもので反応系内にはプラズマガスとサンプルのみが置かれるので不必要な汚染がないという特徴をもつ。次に放電を行う電源から分類すると、直流と交流放電（低周波 (3kHz, 400kHz), 高周波 (13.56MHz), マイクロ波 (2.45GHz)), またこの両者を適当に組み合わせる方式も考えられる。マイクロ波はレンズを用いて集光することもできるので、無電極で局所的なプラズマ処理も可能である。常圧で行なう熱プラズマの発生にはプラズマトーチが良く用いられる。それらは移送式（陽極を用いる方式）と非移送式（外部に陽極を用いない）に分類される²⁸⁾。前者は主に閉じた容器内で用いられ、後者はプラズマスプレーに代表されるようにオープンで用いるのに

図4 高周波放電プラズマ発生装置のいろいろ。(a)ベルジャー型, (b)誘導結合方式, (c, d)²⁷⁾ 容量結合方式

図5 マイクロ波放電プラズマ発生装置のいろいろ。(a)導波管方式, (b)導波管方式(オープンエンド), (c)放射器方式

便利である。これらの他にレーザーを用いてプラズマを発生する装置もある³³⁾。

4. プラズマを用いた薄膜形成技術

本論に入る前に従来からある薄膜形成技術について簡単に触れてみる³⁰⁾。ドライプロセスとしての薄膜形成は真空蒸着法に代表されるPVD(Physical Vapor Deposition)から発展してきた。PVDには単純な蒸着法他に直流電圧をかけるイオンプレATING, 加速したイオンをターゲットに打ち込み, 膜形成物質を気化するスパッタリング, さらに進んで真空蒸着とプラズマ励起を併用した反応性蒸着法など種々の方式がある。現在「薄膜」と言われるものの多くはこのPVD法により形成されている。一方気相において化学反応を起し, これを目的とする基板上へ析出させる方法をCVD(Chemical Vapor Deposition)といい, 始めは常圧で行なわれていたが後にPVDの技術と融合して減圧または真空下で行なわれるようになってきた。たとえば $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}$, $\text{TaCl}_5 + \text{NbCl}_5 \rightarrow \text{Ta-Nb}$, $\text{TiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 \rightarrow \text{TiC}$ 。CVDはPVDに比べ多様的で応用分野も広い。PVDの場合プラズマは単にAssistantであるのに対し, プラズマがその本来の特徴を発揮するのは主にこのCVDにおいてであろう。以下プラズマを用いるより一般的な成膜技術について具体的な例をあげて示すことにする。

4-1 低温プラズマによる薄膜形成

4-1-1 半導体素子上での絶縁膜の形成(酸化および窒化)^{29), 81)}

SiO_2 はシリコン素子における絶縁膜の最も代表的なものであるしその後登場した Si_3N_4 は絶縁性, 耐酸化性, 耐熱性, アルカリイオンブロックなど SiO_2 に代る絶縁膜として実用化されている。従来これらの絶縁膜は, 通常のCVD, 高温での化学的酸化または窒化などで形成されてきた。しかしながら不純物ドーピングを主プロセスに含む半導体プロセス中ではこれら高温処理は致命的な欠点である。従来 900°C で行なわれてきた Si_3N_4 膜形成に対し $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ プラズマ中で行なうCVDでは基板温度 300°C で高信頼性の Si_3N_4 膜(この膜は $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ の組成を持つ)を作ることができる。またこれより高温ではあるがグロー放電を用いた O_2 プラズマによる直接酸化, N_2 または $\text{N}_2 + \text{H}_2$ プラズマによる直接窒化も行なわれている²⁾。プラズマ酸化は最近になって高速素子に用いられているGaAsの絶縁膜形成において特に重要である。つまりAsの酸化物の蒸気圧が高いので高温処理は不可能で, この場合低温で行なえるプラズマ酸化が不可欠な手段となっている。

4-1-2 アモルファスシリコン膜²⁹⁾

現在太陽光発電の目玉商品であり電卓などにも積極的に取り入れられているアモルファスシリコン膜は SiH_4 系のプラズマCVDにより生成されている。この膜は「アモルファス状態のシリコン」ではなく格子中にSi-H結合を多く含むアモルファス状態の「水素化ケイ素」といった方が正しく, 従来のシリコン太陽電池より安価で効率が良い。このアモルファス膜はプラズマを用いて始めて合成できたもので析出機構などにはまだ不明の点も多いが, プラズマ化学反応の特徴を十分発揮したものといえる。

4-1-3 複合薄膜形成および不純物ドーピング

材料の特性が複合化により飛躍的に向上することは良く知られている。シリコンにおいて従来の純粋なSi,

SiO_2 , Si_3N_4 から SiH_x , $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ などの複合膜が高い性能をもつことがわかって²⁹⁾, 複合膜形成の容易なプラズマ CVD の利用は増々活発となっている。一方 a-Si 太陽電池の作成には、同時に B_2H_6 などを微量混合し、シリコン析出と同時に微量の不純物ドーピングを行なう技術もある。このようにプラズマ CVD による複合膜の形成は上記半導体関係だけでなく、TiC, TiN, Si_3N_4 , SiC などの超硬質コーティングにおいても同時または交互の膜形成に利用されている。この分野はその実用性からみて今後各方面で利用されるようになるであろう。

4-1-4 プラズマ重合膜^{27), 29)}

炭化水素やケイ化水素などはプラズマ中におかれるとその高エネルギーのために分解し、種々のラジカルを生成する。これらはプラズマから出れば当然再結合する。最も簡単な例をあげれば CH_4 や C_2H_4 プラズマでは、プラズマから少し離れた所にポリエチレン膜が器壁に析出する。ポリエチレンの他にシリコン系³⁰⁾, テフロン系⁴⁾の重合膜形成も試みられている。応用面としてはレンズのコーティング, 逆浸透膜, 選択性気体透過膜, 高分子被覆電極などがある。半導体関係ではレジスト膜³⁾の形成がある。たとえばキャリアーに不活性ガスを用いモノマーとしてメタクリル酸メチルを用いるとポリメチルメタクリレート類似膜形成ができる。(メタクリル酸メチルはプラズマ開始重合⁶⁾(プラズマを開発剤として液体中で重合を行う)に用いられており分子量3000万にも達する超高分子が合成できる。)またスチレンなどとの共重合も試みられている。

従来溶液系で行なわれてきた重合膜の多くが今後プラズマ法で1プロセスで行なわれるようになるのもそう遠くない未来のことであろう。

4-1-5 グロー放電による金属の直接窒化, 炭化

従来直流放電で行なわれていた金属のイオン窒化, イオン浸炭を, 交流プラズマを用い無電極方式で直接窒化または炭化を行なおうとするものである。Ti の窒化を例にとると, 高周波プラズマを用いた場合, 誘導コイル中にサンプルを置くと, 約 900°C まで誘導加熱され, プラズマにより励起した窒素分子, 窒素分子イオンなどが窒化を促進し, 約1時間の窒化で厚さ数 μm , 表面硬度 2000kgmm^{-2} の TiN の膜が得られる⁷⁾。Zr の場合は膜厚は Ti より薄いが超伝導性を示す化学量論組成に近い ZrN_{1-x} が得られている⁸⁾。また分解温度が 680°C と低い鉄の窒化物 (Fe_4N , Fe_3N) も容易にでき, 硬度はバルクの鉄の4倍 ($800\sim 1000\text{kgmm}^{-2}$) に達している^{9), 10)}。

4-1-6 ダイヤモンド状薄膜

良く知られているようにダイヤモンドは熱力学的には超高压 ($10^4\sim 10^5$ 気圧以上) で安定で, 黒鉛をダイヤモンドに変えるには触媒を用いても 2000°C , 70000 気圧が必

要とされている。一方ダイヤモンドは高絶縁性でかつ熱伝導率が非常に大きい数少ない物質であり, 集積化の進む半導体素子の放熱材として注目されている。もしダイヤモンド薄膜が作成可能となればまさに革命的である。ダイヤモンド薄膜の形成^{11), 12)}は CVD, 高周波やマイクロ波プラズマ¹³⁾, イオン化蒸着法¹⁴⁾などで試みられている。炭素源としてはメタン, アセチレンなどが用いられる。現在までのところ結晶状のものについては数 μm 径のものが報告されているが, これらの微粒子中には水素がかなり含まれており熱伝導性については疑問が残る。一方膜状のものも得られておりこれは水素含有率も少なく¹⁵⁾, 今後の発展が期待される。もし高品位のダイヤモンドの作成が可能となれば, プラズマを用いればマイルドな条件下で「極限状態」²⁶⁾を再現できることの確かな証明ともなる。

4-1-7 フッ化黒鉛薄膜¹⁵⁾

フッ化黒鉛は $-(\text{CF})_n$ または $-(\text{C}_2\text{F})_n$ で表わされる高分子の炭素のフッ化物で, 我国で開発された代表的な無機材料である。この物質はテフロン以上に潤滑性が良く, 撥水性も良い。フッ化黒鉛は現在代表的な3V電池であるリチウム電池の陽極材料として商品化されている。フッ化黒鉛は $400\sim 500^\circ\text{C}$ で黒鉛をフッ素と反応させることにより生成するが, これを SF_6 , CF_4 などの反応性の低いガス中でグロー放電により黒鉛を処理することにより常温で作ることができる。

4-1-8 プラズマによる表面処理

これは膜形成ではないが, 薄膜形成のプロセスの一つとして利用される可能性があるので取り上げた。黒鉛やプラスチック表面をプラズマ処理すると荒さされる。たとえば黒鉛を減圧下アルゴンプラズマ処理すると, あらかじめ存在する末端の $=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 基などは除去される。逆にこれを O_2 プラズマ処理すると活性な $-\text{COOH}$ や $-\text{OH}$ 基を導入できる¹⁶⁾。またアルゴンプラズマ処理したものにアルキルアミンを接触させるとアミノ基など各種の官能基を導入でき, 化学修飾電極に利用され¹⁷⁾, イオンセンサー, 酵素センサー, 燃料電池など多方面に応用されている。プラスチックでは, 物によっては10秒程度の短時間の処理で, 単純なエッチング, 表面の架橋反応, 化学修飾, バルク-表面重合などを行なうことができる。これらの処理による表面の改質, 塗装膜の密着性の強化などにとどまらず, プラスチック上への直接化学めっきが可能になり, パターンニングを施せば1回のプロセスでプリント板の化学めっきも可能になるであろう。

4-2 高圧低温プラズマの利用¹⁾

低温プラズマは上記のように減圧下で作られる。一方無声放電またはコロナ放電はパルス状の放電であるため

図6 高温プラズマ発生装置，(a)直流アークプラズマ（非移送式），(b)高周波誘導プラズマ（いずれもスタートは高圧高周波により行なわれる。bの上部の電極はスタート用に用いられる。）

常圧または加圧状態でガス温度の低いプラズマを作ることができる。この放電では高価で取り扱いに経験の必要な真空系が不要であり，かつ励起種の濃度も高いので実用上のメリットが大きい。前節で述べたプラスチックの表面処理などはわざわざ低圧で行なわなくても，この方式を用いれば試料温度を下げたままで容易に処理できる¹⁸⁾。この放電の膜形成技術への応用研究はまだ少ないが，常圧，低温，高濃度の特徴を生かし今後の発展が期待される。

4-3 熱プラズマの利用

熱プラズマは低温プラズマと異なりガス（炎）自身が高温であるため目的とする試料は融解状態となることが多く，反応速度も大きいので薄膜というよりはむしろ厚膜形成に適している。この手法による耐熱性膜や超硬質膜の形成技術は現在急速に進んでおり応用分野も広い。

4-3-1 プラズマスプレー法¹⁹⁾

現在熱プラズマによる膜形成はこの方法が最もポピュラーなものである。一般的な方法は該当する物質の微粒子またはロッドをプラズマトーチ内に導入し，トーチ内で融解または気化させたものをスプレー溶射する方法である。図6に代表的な導入方法を模式的に示す。この場合炎は熱ピンチ効果を利用して超音速のジェットとなっ

て吹き出す。（ほとんどの物質はこの炎の中では溶融状態にある。）高融点物質，断熱材，超硬物質のライニング，純金属や合金の薄膜形成など多方面に利用されている。セラミックス化の進む自動車エンジンのピストンヘッド，シリンダー内壁，ヘッド，ターボチャージャーハウジングなどにも用いられているし，新しい所では最近注目を集めている光透過性（透明）セラミックスの表面コーティングなどもこの方法により可能である。

通常プラズマスプレーはアルゴンのような不活性ガスをキャリアーとして空気中で行なわれるが，酸素を極端に嫌う物質等は密閉チャンパー内で行なう。さらに最近では，減圧下ではプラズマトーチが大きく広がることを利用して広い面積を均一に溶着の可能な減圧プラズマスプレー法（LPPS），さらに高真空中で純金属等を高速で溶射できる真空プラズマスプレーを用いれば半導体レベルの高品位の薄膜を高速で作ることも可能である。表1に現在市販されている代表的なスプレー材料のリストを載せておく。

4-3-2 高温安定相の析出²⁰⁾

立方晶 BN，立方晶 MoC，立方晶 WC，立方晶 TaN，六方晶 MoB₂などは高温安定相であり，高温で合成できても冷却速度が遅いと他の結晶系へ転移してしまう。このため従来は Splat Cooling や溶融スズ中におとして急

表1 プラズマスプレー用粉末

金 属	Cu, Al, W, Ta, Mo
合 金	Stainless steel, Ni-Cr, Ni-Cr-Mo, Cu-Ni-In, Co-Mo-Cr, Ni-Al
炭 化 物	WC, Co-WC, Ni-C, CrC, SiC
ケイ化物	Si-Al
ホウ化物	BN, Si ₃ N ₄
酸 化 物	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ ZrO ₂ -CaO, ZrO ₂ -MgO, ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂ ,
そ の 他	Aluminum bronze+Polyester Si-Al+Polyester

冷する方法がとられてきた。一方上記のスプレーと同様な方法によりトーチ内で高温相になった粉末を冷気（これら粒子は音速の2倍以上の速さで吹き出す）または冷金属板上に吹き着け急冷することができ、高温安定相を得ることができる。たとえば六方晶 MoC の粉末をプラズマトーチ内に導き急冷することにより、高温のトーチ内で立方晶となった MoC をそのまま得ることができる²¹⁾。このときの冷却速度は $10^5 \text{ deg} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積られている。したがってプラズマスプレーはこのような高温安定相を析出させるのにそのまま利用できる。

その他の利用法としては、高融点物質の微粒子がプラズマトーチ内で融解することから、これら微粒子の表面を平滑（球形）にすることもできる。

4-4 減圧プラズマの利用

これまで両極端の低温プラズマと熱プラズマについて述べてきた。始めに概説したようにプラズマは外部からの制御が容易で、温度についても高低だけでなく、圧力を適当に選べば中間の温度も容易に再現できる。4-1-5で述べたグロー放電中で Ti の窒化を行なう（試料温度約 900°C ）のに比べ、減圧下でプラズマトーチを用いて窒化を行えば（約 100 Torr ，試料温度 1200°C ）窒化速度は前者に比べ約 100 倍も大きくなり、かつ超伝導性を示すような化学量論組成に近い TiN_{1-x} が得られる²²⁾。この減圧プラズマジェットは試料を $1000^\circ\text{C} \sim 2500^\circ\text{C}$ の範囲で自由に調節できるので、遷移金属の炭化、窒化、ホウ化などを、試料を溶かさないうかつすみやかに行なうことができる。

4-5 膜形成の制御³⁰⁾

先に述べたようにプラズマ自身、または試料温度などは、放電の種類、圧力、電力（電流または電圧）によって容易に制御できる。しかしながら生成する膜について再現性を得ることは意外にむずかしい。このためには放電中の成膜速度、温度、プラズマの状態などを適時チェックする必要がある。膜厚については干渉などを利用した光学的方法、電気抵抗によるもの、マイクロバランスなどがあるが、プラズマ自身が発光していること、伝導性の気体であること、プラズマ内かなりの電位勾配が存在すること、電磁氣的ノイズが大きいことなど、測定をむずかしくしている点が多い。温度測定についても同じことが障害となる。一方プラズマ自身については反応機構の解明のための各種のプラズマ診断法（発光スペクトル、マッススペクトル、探針法など）があるが膜成長の制御に使うことはあまり望めない。また生成膜を *in situ* かつ非破壊で調べることでできるオーージェ分光、XMA、IMA などもあるが、高価であること、本稿で主として取りあげた比較的高圧で行なうようなプラズマプロセスにおいてはこれらを膜形成の制御に用いることは不適当

である。したがってプラズマ成膜技術を手軽に利用するためにはそれぞれの場合に応じた膜生長の制御法を開発することが一つのポイントとなると思われる。

5. おわりに

以上化学に携わる者の立場に立って各種プラズマの多方面への応用およびその可能性について雑駁に述べてきた。これからプラズマが意外と身近なもので取り扱い易いものであると感じ取っていただければ幸である。またここで述べたような「プラズマ化学」の分野はまだ研究者が少ないのでその裾野が少しでも広がることに役立つことを望むものである。本稿では現在先端技術として脚光をあびている半導体産業におけるプラズマプロセスについての詳述は避けた。これらの技術については別途その方面の専門家による解説が企画されることをお願いする次第である。

最後に本総説を書くにあたり多くの御助言および資料の提供をいただいた上智大学理工学部工業物理学講座（岡崎幸子教授、小駒益弘博士、高周波およびマイクロ波プラズマ技術の資料を提供していただいた日本高周波株式会社水英治氏、プラズマスプレー技術について資料を提供していただいた第一メテコ㈱、表面処理技術について御助言をいただいた田代電化工業㈱塩田裕治氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 岡崎幸子；日本工業新聞，昭和59年1月11日号
- 2) O. Matsumoto and Y. Yatsuda; Proc. 5th Int. Symp. Plasma Chem., p. 382, Edinburgh (1981)
- 3) 原口俊秀，井手俊輔，狩猪重雄，金崎健児；電気化学協会第51回大会講演要旨集 p. 274 (1984)
- 4) 寺田一郎，梶山千里，高柳素夫，原口俊秀；電気化学協会第51回大会講演要旨集 p. 275 (1984)
- 5) S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, and M. Ieda; *J. Appl. Phys.*, **51**, 3938 (1980)
- 6) 長田義仁；応用物理，**50**, 1205 (1981)
- 7) M. Konuma and O. Matsumoto; *J. Less-Common Metals*, **52**, 145 (1977)
- 8) M. Konuma and O. Matsumoto; *ibid.*, **55**, 97 (1977)
- 9) M. Konuma, Y. Kanzaki, and O. Matsumoto; *Denki Kagaku*, **47**, 597 (1979)
- 10) Y. Taniguchi and K. Akashi; *ibid.*, **46**, 560 (1978)
- 11) 瀬高信雄；真空，**26**, 7 (1983)
- 12) 松本精一郎；日本結晶学会誌，**25**, 212 (1983)
- 13) O. Matsumoto, H. Toshima, and Y. Kanzaki; *Denki Kagaku*, **52**, 128 (1984)
- 14) 鄭海濤，毛利敏男，難波義捷；真空，**26**, 622 (1983)
- 15) 小駒益弘，森脇隆夫，岡崎幸子；電気化学協会'82秋季大会講演要旨集 p. 183 (1982)
- 16) N. Oyama, A.P. Brown, and F.C. Anson; *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 435 (1978)

- 17) R. Nowak, F.A. Schultz, M. Umana, H. Abruna, and R.W. Murray; *ibid.*, **94**, 219 (1978)
- 18) 角田光雄, 小石真純; 工業材料, **29**, 105 (1981)
- 19) Proc. 7th Int. Conf. Vac. Metall. Coat. 1982 Paper Metall. Coat., Japan (1982) 中に多くの論文がある。
- 20) 松本修; 金表誌, **33**, 635 (1982)
- 21) O. Matsumoto and Y. Mitarai; *Denki Kagaku*, **43**, 145 (1976)
- 22) 速気英治, 神崎愷, 松本修; 電気化学協会第48回大会講演要旨集 p. 71 (1981)
参考書および解説
- 23) Proc. Int. Symp. Plasma Chem., IUPAC, 1st (1973)-6th (1983)
- 24) 松本修; セラミックス, **11**, 1093 (1976)
- 25) 明石和夫, 吉田豊信; 電気化学, **44**, 140 (1976)
- 26) 極限の化学, 「化学と工業」36巻, 11号 (1983)
- 27) 穂積啓一郎編, 「低温プラズマ化学」南江堂 (1976)
- 28) 早川保昌, 松本修; 「プラズマ化学とその応用」裳華房 (1971)
- 29) 「電子材料」編集部編, 「超 L S I 時代のプラズマ化学」工業調査会 (1983)
- 30) 麻蔭立男; 「薄膜作成の基礎」日刊工業新聞社 (1977)
- 31) 菅野卓雄編「半導体プラズマドライプロセス技術」産業図書 (1980)
- 32) 電気学会編「電離気体論」電気学会 (1969)
- 33) 玉河元編「放電」共立出版 (1975)