熱プラズマを利用した堆積技術の展開 —高速CVDと溶射に重点を置いて—

明 石 和 夫*

Development of Deposition Techniques by Using Thermal Plasma —Laying Stress on CVD and Spray Coating—

Kazuo AKASHI*

Key Words : Plasma, CVD, Plasma Spraying, Surface Treatment, Surface Modification

プラズマ発生の原理、プラズマ発生装置の構造と特性、
熱プラズマCVDの超微粒子製造と厚膜堆積への応用、
プラズマ溶射法、低圧プラズマCVD等について概説する。

1. はじめに

常圧あるいは減圧下の熱CVDによる膜（例えば硬質皮膜）形成法は、実用面は限定されてはいるが、ほとんど確立されたといえる技術である。最近低沸点の有機金属化合物を用いる低温のMOCVD技術が、半導体デバイス製造や高温酸化超伝導膜、その他機能性薄膜の堆積に関連して注目されている。ここ十年来急速に発展したのは低圧低温のプラズマCVDプロセスであり、アモルファスシリコンやセラミックス薄膜（シリコンデバイス関連が大部分）の堆積法として、すでに多くの実績がある。最近マイクロ波プラズマに適当な磁界を印加したECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマを利用したCVDの研究が盛んになりつつある。各種金属やセラミックスの超微粒子（粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下）の製造や膜の堆積に高温の熱プラズマを利用する研究も世界的に注目され始め、新技術の開発が盛んになった。一方CVDに対応する物理的厚膜堆積プロセスとしてプラズマ溶射法が実用化されているが、従来の直流プラズマジェット法に対して、高周波熱プラズマ法が登場して、その特徴が明らかにされつつある。

材料合成や表面処理に利用されるプラズマは、2種類に分類されて論じられることが多い。すなわち低圧（ $10^{-3}\sim 100\text{Torr}$ 程度の圧力範囲）で気体温度（気体分子、原子、イオンの温度）の低い（通常 $1,000\text{K}$ 程度以下）プラズマと、常圧近辺で気体温度の高い（最高 $15,000\text{K}$ 程度）プラズマである。本解説では後者すなわち熱プラズマに重点を置き、筆者らが開発してきた装置、プロセスを主体に話題を展開したい。なお各種表面処理

図1 磁界印加型交流または直流アークプラズマトーチの一例²⁾

改質法において気相中の粒子（分子やイオン）一個あたりに投入されたエネルギーと堆積層、改質層の厚さとの関係図が求められており、各種表面処理法を分類し比較するのに便利である¹⁾。

2. プラズマ発生の原理と装置の構造

熱プラズマの発生には、電極間の直流アーク放電を利用する方式と三相交流アーク放電を利用する方式が一般的である。電流値が 7kA に達する大電流トーチも開発され、主に金属の溶解に用いられている。図1に示すように、コイルにより磁界を発生させて水冷銅電極上のアークの起点、終点を回転させる方式など、いろいろな構造が工夫されている²⁾。 $2,000\text{kW}$ クラスまでのトーチの開発実績があり、 SiCl_4 の還元による Si 粉末の堆積実験に用いられた。

図2にはもう一つの汎用的な方式として、筆者らの設計による高周波誘導放電を利用したプラズマトーチ（高周波誘導プラズマトーチ、以下RFプラズマトーチと呼ぶ）の基本構造を示す。石英管に巻いた銅製のコイルを流れる高周波電流により高周波磁界が管内のプラズマに印加され、これに伴う誘導電流によりジュール熱が発生し、プラズマが高温に維持される。石英管の二重壁の間には冷却水を流す。原料はキャリアガスとともに、水冷金属プローブからプラズマの中心軸に沿って導入される。ガスの流し方（吹き出し口の位置、ガスの方向と流量）の微妙な調節によって、プラズマを安定した状態に

* 東京理科大学理工学部（〒278 千葉県野田市山崎2641）
Fac. of Sci. and Eng., Science Univ. of Tokyo (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

図2 高周波誘導プラズマトーチの一例

図3 ハイブリッドプラズマトーチの構造

維持できる。最もよく利用される周波数帯は数MHz以下で、プラズマの径が大きくなるほど周波数は低くてよいが、その理由は誘導電流の表皮効果により大略説明でき、適当な周波数を計算できる³⁾。50~100kWレベルの実験では優れた実績が得られており、現在さらに高出力化の方向にあり、用途にもよるが数100kWレベルのプロセスの開発が望まれる。電源も真空管（マグネトロン）方式に加えてトランジスタ方式が採用され、周波数を可変にし、かつプラズマと自動的に負荷整合がとれる装置も開発されている。今後プロセス用として発展する楽しみが多い。

図3は同じく筆者らが開発したハイブリッドトーチと呼ばれるプラズマ発生装置で、直流プラズマトーチとRFプラズマトーチを一体化した構造を有し、両者の特

図4 タンデム型RFプラズマトーチ⁴⁾ 図5 同軸変換式マイクロ波プラズマジェットトーチ⁵⁾

徴が複合されて、体積の大きい安定したプラズマが得られる。プロセス用として高く評価されている。最近図4に示すような、RFプラズマトーチを上下二段に複合化したタンデム型トーチが開発され⁴⁾、化学プロセスへの応用が期待されている。

図5には周波数が2,450MHzのマイクロ波(MW)を利用した新形式のプラズマジェットトーチを示す。MW変換立体系子と同軸式導波管とから成り、MW搬送モードを矩形モードから同軸モードへ変換する。同軸導波管の内管(中心電極、直径20mm程度)もそれを囲む外管(直径50~60mm)も銅製(水冷)とし、内管の先端は絞って径を細くしてあるので、全体の形状は直流プラズマジェットトーチに似ている。プラズマ形成用のガスは接線方向と半径方向から独立に制御して導入するが、この手法は図2のRFプラズマトーチの場合と似ており、トーチの形状とともにプラズマの安定化に重要な役割を果たす。マイクロ波プラズマは通常10Torr以下の減圧下で発生させるが、入力を大きくして大気圧下の圧力で熱プラズマを発生させることができるように工夫してあ

図6 直流アークプラズマトーチ断面図

図7 直流プラズマジェットの中心軸に沿っての温度変化の実測値⁶⁾

図8 直流プラズマジェットの中心軸に沿っての流速変化の計算値⁷⁾

る⁸⁾。

以上述べたほかにも、いろいろな構造のものがあるが、原理的には共通のものも多く、それらについては、具体的な応用のところで適宜触れることにする。

3. プラズマ発生装置の特性

プラズマの温度、流速分布は一般に軸対称として解析できる。図6のような構造のトーチで発生させた直流プラズマジェットでは、同じレベル（断面内）では中心の温度、流速が最大になる。図7はその実測値（アルゴンプラズマジェット）の一例⁶⁾であるが、雰囲気圧力を下げて行った場合の変化が明瞭に示されている。図8は

図9 高周波誘導プラズマの流れと温度の分布⁸⁾

ガス：Ar，
トーチの寸法： $R_1, R_2, R_3=20, 25, 30\text{mm}$
 $L_1, L_2, L_3=30, 60, 160\text{mm}$
 $W_1, W_2, W_3=2, 2, 1\text{mm}$
 $Q_1=10\text{L/min}, Q_2=20\text{L/min}$
と仮定，入力：9.48kW

図10 ハイブリッドプラズマの流れと温度の分布⁹⁾

ガス：Ar，Ie：高周波コイルの電流，その他計算に必要な前提条件の詳細は省略

流速についてのシュミレーションの結果⁷⁾である。この場合も圧力の影響が極めて顕著に示されている。

図9はRFプラズマ，図10はハイブリッドプラズマ，図11はタンデム型RFプラズマのいずれも温度と流れのシュミレーションの結果（アルゴンプラズマについて）である^{8)~10)}。実測のデータは少ないが，シュミレーションの結果はほぼ妥当なものといえる。それぞれの特徴，差異が明らかで，RFプラズマでは中心軸に沿って逆流が見られ，ハイブリッドプラズマでは，直流プラズマジェットの効果が現れてこれが消える。図12は，Kitamura¹¹⁾によって測定されたハイブリッドプラズマの誘導コイル位置での温度プロファイルである。アルゴンに僅か水素，窒素を添加したプラズマで，アルゴンと水素，窒素のス

図11 タンデム型高周波誘導プラズマの温度分布（左）と流れ分布（右）のシュミレーション結果¹⁰⁾

図12 ハイブリッドプラズマの温度実測例¹¹⁾

ペクトルを利用している。半径方向の温度はかなり均一であり、理論解析の結果を裏書きしている。

図5のトーチによると、大気圧下で純水素のプラズマを僅か2kW程度の入力で発生させることができる。通常の大気圧RFプラズマでは、100kWを超えてもむずかしいとされており、プラズマへのエネルギーが局所的に効率よく投入されていることを示している。各種装置のプラズマの特徴をうまく生かして反応系を構成すれば、いろいろな応用の展開が期待できる。なお表1¹²⁾に直流アークプラズマと高周波誘導プラズマの得失を比較したが、応用に当たっては、それぞれの特長を充分生かすような事前の検討を充分しておく必要がある。

4. 熱プラズマCVDの主な応用（超微粒子製造と厚膜堆積への応用）

(1)超微粒子の製造

乾式法として蒸発・凝縮法とCVD法に大別できるが、反応性蒸発・凝縮法はCVD法とは同じジャンルに属するので、ここでは蒸発・凝縮法から説明する。

金属を蒸発させる熱源としてプラズマは極めて優れて

表1 プラズマ法の比較

	直 流	高 周 波
装 置 価 格	≪	≫
電 力 効 率	≫	≪
プラズマ発生	易	難
プラズマ領域	≪	≫
プラズマ密度	≫	≪
プラズマ安定性	≫	≪
使用雰囲気	限 定	無制約
プラズマ流速	≫	≪
不 純 物 混 入	≫	≪

図13 セラミック超微粒子製造用直流プラズマジェット炉¹⁸⁾（Alcoa社、100kW級）

いる。反応性気体のプラズマを利用すると金属蒸気からセラミックス超微粒子が合成でき、反応性蒸発・凝縮法と呼ばれる。最近の話題の一つは、アルゴンに多量の水素を含むプラズマアークにより効率よく超微粒子を製造する方法（いわゆる活性水素・金属反応法¹³⁾）の開発である。プラズマへの窒素の混合により、AlN、TiNなどの窒化物超微粒子やNi、TiNが接合した亜鈴形の複合微粒子も得られ¹⁴⁾、ある種の触媒としての特性が注目される。

反応性RFプラズマ蒸発・凝縮法の先駆的研究¹⁵⁾として、チタン粉末を出発原料とする窒化チタン超微粒子の合成実験がある。金属と反応性ガスの多様な組み合わせにより、幅広い展開が期待できる。タンデム型のRFプラズマ炉を利用し、W粉とCH₄からWC_{1-x}超微粒子が効率よく合成され、その触媒特性が注目されている¹⁶⁾。ハイブリッドプラズマを利用する蒸発・凝縮法によるW、Mo、Ta、Nbなどの高融点金属超微粉の製造プロセスが実用化された¹⁷⁾。プラズマCVD法の著名なものとしては、詳細は明らかでないが、英国でTiO₂微粉末の直流プラズマジェットを利用した工業生産が行われており、米国のAlcoa社では、図13に示すような100kW級の直

図14 直流プラズマジェットを利用したダイヤモンド微粒子作製装置¹⁹⁾

流プラズマ炉を用いて、 TiB_2 、 SiC 、 B_4C の微粒子の半工業的生産が実施された¹⁸⁾。図14の直流プラズマ反応装置を用い、Arのプラズマジェット中に $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ を導入して、粒径 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ のダイヤモンド微粒子が反応器の内壁（冷却板近傍）上に堆積することが見出され、気相反応によるものと推定されている¹⁹⁾。圧力を $50 \sim 200 \text{ Torr}$ と低圧に保つ必要があり、 1 atm ではグラッシーカーボンかグラファイト質の粒子が生成する。

RF酸素プラズマによる SiCl_4 からの SiO_2 微粒子の合成法は超高純度石英合成法へと発展し、実用化された²⁰⁾。この開発には、筆者らの装置がプロトタイプとなっている。 Si_3N_4 や SiC の超微粒子の合成研究は、主としてRFプラズマを利用して比較的多く行われているが、Siの原料として SiH_4 を用いる場合が多く、安価な SiCl_4 を用いる例は少ない。その理由としては、 SiH_4 は容易に熱分解できることと、生成物中に塩素が混入しないことによる。筆者らが開発したハイブリッドプラズマによる SiCl_4 、 NH_3 及び CH_4 からの Si_3N_4 、 SiC 超微粒子の合成研究は、豊富な実績がある^{9), 21)}。代表的装置の一例を図15に示す。プラズマの周囲からスリットを通して吹き込むガス量及びガス流速を独立に制御して、生成する超微粒子の粒径を制御できる²²⁾。粒径 $10 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲の超微粒子を得るのは容易である。粒径 10 nm を切る超微粒子や、逆に $1 \mu\text{m}$ をぎりぎり切る程度の微粒子を効率的に得るのはむずかしいが、前者については木島らの報告²³⁾がその可能性を示し、後者については江口らの結果²⁴⁾が示唆的である。図15に示したガス吹き込みスリットを二段、三段に設けて、それぞれから異なる反応性ガスを吹き込み複合的なセラミックス超微粒子を合成したり、あるいは表面をコーティングした超微粒子を合成し

図15 セラミック超微粒子合成用ハイブリッド反応器（冷却ガス2段吹き込み）²²⁾

たりすることも可能である。セラミックス超微粒子の合成に関しては、今年イタリアで開催されたThe 9th Int. Symp. Plasma Chemistryにおいても、多くの発表があった。超微粒子の取り扱いのむずかしさ、焼結法、新用途の開発等いくつかの重要な課題が解決されれば、プラズマプロセスの工業的發展は大いに希望がある。

(2)高速CVD

熱プラズマCVDの膜堆積への応用例は、低圧グロー放電CVDやマイクロ波プラズマCVDに比較するとまだ極めて乏しいが、セラミックスの高速堆積法として特筆すべき結果が出始めている。

ダイヤモンド多結晶膜のCVDでは、マイクロ波プラズマを利用する方法が最も著名であり、良質の膜が得られるが、大気中のRFプラズマや直流プラズマジェットを用いる高速CVDも可能であることが分かり、一躍話題の中心となった^{12), 25)~27)}。図5のマイクロ波プラズマジェット発生装置を利用する $\text{H}_2 \sim \text{CH}_4$ 系プラズマからのダイヤモンド膜堆積の研究も進んでいる²⁸⁾。

ハイブリッドプラズマによる SiC 、 Si_3N_4 、 BN などの超高速CVD²⁹⁾も開発されつつある。図16はその装置の一例で、 SiC については $\text{Ar-SiCl}_4\text{-CH}_4$ の反応系を用い、圧力 200 Torr の条件で $10 \mu\text{m/min}$ の成膜速度が達成されており、一時間当たり mm オーダーも不可能ではなく、その機構としてプラズマ尾炎下における基板上へのクラスター堆積が考えられている。吉田³⁰⁾は、熱プラズマCVDにおけるプラズマ炎直下の基板の位置と、そこで生ずる堆積反応との関係について、数 nm 以下のクラスターの堆積・焼結作用により密な堆積層が形成される核生成領域、 10 nm 以上の粒子から成る堆積層が出現する成長領域、粒子が数 10 nm 以上に成長してしまい

図16 セラミック膜の高速CVD装置³⁹⁾

図17 定圧ICP-CVD装置の一例

膜の堆積は見られない領域の三領域に分けて、考察を加えている。系の圧力を0.1Torr程度の低圧に保ち、RF誘導放電を発生させCVDに利用する方法は、低圧ICP (Induction Coupled Plasmaの略) -CVDと呼ばれる。図17の装置と B_2H_6 - H_2 - NH_3 系ガスを用いる良質のh-BN膜の低圧ICP-CVDが報告されている³¹⁾。c-BN膜の堆積の可能性もある。

Ar- O_2 混合ガスのRF熱プラズマを利用した反応性蒸発・凝縮法により、MgO(100)基板(600~700℃)上にYBCO系の高 T_c 酸化物超伝導膜を高速堆積でき、As-grownのままで何らの熱処理も加えずに、87Kの T_c が得られることが実証されている³²⁾。

(3)プラズマ溶射法

プラズマを利用した厚膜堆積法として実用化されているのがプラズマ溶射法であり、大気圧下のDCプラズマジェットがもっぱら用いられてきたが、近年3.でも触

図18 DCプラズマ溶射(A)とRFプラズマ溶射(B)の比較³⁰⁾

れたような減圧DCプラズマジェット溶射法 (Low Pressure Plasma Spraying, 略称LPPS) が、ち密・高品質の金属厚膜の堆積法として発展しつつある³³⁾。さらに最近RFプラズマ溶射法 (RF Plasma Spraying, 略称RFPS), ハイブリッドプラズマ溶射法 (Hybrid Plasma Spraying, 略称HYPS) が開発され、その特長 (常圧プラズマ溶射法と比較して、遅い流速、原料粉末粒子のプラズマ内での長い滞留時間、長く延びたフレイム下での堆積) を生かしてセラミックスの高速堆積法として注目されつつある³⁴⁾。図18は吉田³⁰⁾によって示されたDCプラズマ溶射法とRFプラズマ溶射法の特長の比較である。RFPSによって従来法に勝る良質のアルミナの堆積膜が得られるのはもちろんであるが、良質の溶射膜を得るのは困難とされていたYSZについても、理論密度の98%に達する膜が、HYPSによりステンレス基板上に得られており、基板と膜の密着性も良好である³⁵⁾。さらにプラズマ中で溶融した粒子が基板上に衝突して偏平状に広がり凝固する過程が理論的に解析され、その結果直流プラズマ溶射法に対するRFPS, HYPSの特長がさらに明瞭となった^{36), 37)}。今後RFPS, HYPSはLPPSとともに、厚膜の高速堆積法として、それぞれの特長を生かしつつ、益々発展するものと期待される。

原料粉末をプラズマ内に供給する点で、プラズマ溶射法に似ているプラズマ肉盛溶接法が、プラズマの特長を巧みに利用して接合強度、耐衝撃性に優れた厚膜の被覆技術として注目されている。プラズマ溶射法では直流プラズマトーチの両電極間にのみ電圧を印加する非移送式アークを利用するのに対し、プラズマ肉盛溶接法ではプラズマトーチの電極と被処理材間に電圧を印加する移送式アークを利用し、被処理材へのアークの集中、熱の移行を容易にしている。原料に粉末を用いると、溶融しやすく溶着歩留りが向上し、多種多様な材料の肉盛りが可能となり、自動化もしやすい。原料粉末としてCo基、Ni基、Fe基合金、各種硬質セラミックスが利用されている³⁸⁾。

5. 補足 (低圧・低温プラズマCVDに関する二、三のトピックス)

低圧・低温プラズマCVDは、Si半導体上へのSi-N、Si-O、Si-O-N系薄膜の形成、SiH₄からのアモルファスシリコン (a-Si) 膜の堆積などに関連して著しく進歩した。これらのプロセスに用いられる装置の基本形は、反応器内に二枚の電極板が対向して平行に配置される平行平板型であり、このスタイルは、PVDプロセスの代表的なものの一つであるスパッタ蒸着の装置と基本的によく似た構成である。最近先行する応用研究を追って、ようやく大型の基礎研究が始まり、プラズマ制御パラメータとプラズマパラメータとの関連が、理論的、実験的に解析されつつあり、ブラックボックスのプラズマプロセスの解明が進んでいる。またマイクロ波プラズマと磁界を組み合わせたECRプラズマ (Electron Cyclotron Plasma) の発生装置が開発され、従来法よりも低い圧力下でのエッチング、CVD等が可能となり、応用研究が活発化している。

最近の機能膜CVDの話題の一つは高 T_c 酸化物超伝導膜の形成である。スパッター蒸着法による研究報告は膨大な数に上るが、プラズマCVDの報告例はまだそう多くない。MOCVDが主流でありエピタキシャル成長の例が報告され始めた。

ダイヤモンド膜のプラズマCVD技術の競合も一時ほどではないが、まだまだ鎮静化する様子は見られない。日本のCVDダイヤモンド研究に対する熱気は、世界的にも注目され、アメリカでの研究を刺激促進させる結果をもたらした。一昨年末には日本でダイヤモンドのサイエンスとテクノロジーに関する第一回の国際会議が開催され、代表的各種ダイヤモンド膜堆積法についての発表が行われたが³⁹⁾が、その後アメリカでもこの種の会議が活発に行われていると聞いている。研究の方向として、大面積の各種基板への均一堆積、基板との接着強度の改善、多様なガス系 (CH₄-H₂系等の炭化水素-水素系に加えて、CO-H₂、CO₂-H₂系など) の利用、堆積温度の低減化 (900℃から500℃を目指して)、単結晶化、半導体化 (不純物ドーピング) などを挙げることができる。

ダイヤモンド膜とともに、立方晶窒化ホウ素 (c-BN) 膜の堆積研究が盛んになりつつある⁴⁰⁾。イオンミキシング法が先行したように見えたが決定的結果を得るに至っていない。現在反応性イオンプレーティング法が膜質の点で一步リードしているが、プラズマCVDもそれに近いレベルに到達しつつある。結晶粒は非常に微細である。最近反応性スパッタリングにより、いままでは報告された中では最も結晶粒の発達したc-BNが得られるようになった⁴¹⁾。しかしダイヤモンド膜のように一個の結晶粒が1 μ m以上で結晶の自形が極めて明瞭な多結晶の集合体は、

まだ得られていない。しかも膜内の強い応力のため基板への密着性が極めて悪い。実用化にはまだ間があると思われるが、堆積機構の解明など興味をそそる課題が横たわっている。

以上のほか各種機能性薄膜堆積への低温・低圧プラズマプロセスの応用は、極めて多岐に渡り、多くの紙数を費やしても全貌を解説することは不可能に近い。

6. おわりに

熱プラズマ材料プロセスに対する客観的評価は、一部のプロセスを除いてまだ確立されていないが、その将来性は極めて豊かであると確信している。特定の材料を対象として、それに最も適合した反応系の選択、リアクターの設計・開発、プロセスの最適化が必要である。シュミレーションの結果も十分に利用されなければならない。既成の装置をそのまま利用する姿勢では、大きな成果は生まれない。熱プラズマプロセスのブレークスルーを心から期待して、おわりとする。

(1990-2-21 受理)

文 献

- 1) 伊藤 功, 橋本 操, 伊藤 勲, 才田誠四郎, 大久保尚武; 日本金属学会会報, 2, 520 (1989)
- 2) Int. Union for Electroheat (Paris); Arc Plasma Processes, pp.1-135 (1988)
- 3) 明石和夫, 石塚隆一; 日本金属学会会報, 13, 27 (1974)
- 4) T. Uesugi, O. Nakamura, T. Yoshida and K. Akashi; *J. Appl. Phys.*, 64, 3874 (1988)
- 5) Y. Mitsuda, T. Yoshida and K. Akashi; *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.*, 1, 201 (1988)
- 6) P. C. Wolf and F. N. Longo; *Proc. 9th Int. Thermal Spraying Conf.*, p.187 (1985)
- 7) K. Takeda, K. Hayashi and T. Ohashi; 7th Int. Symp. Plasma Chem., Paper No B-6-1 (1985)
- 8) T. Yoshida, K. Nakagawa, T. Harada and K. Akashi; *Plasma Chem. and Plasma Processing*, Plenum Press, 1, 133 (1981)
- 9) T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura and K. Akashi; *J. Appl. Phys.*, 54, 640 (1983)
- 10) T. Uesugi, O. Nakamura, T. Yoshida and K. Akashi; *J. Appl. Phys.*, 64, 3874 (1988)
- 11) T. Kitamura, K. Shibata, K. Takeda and M. Nakamura; 第2回プラズマ化学合同シンポジウム, アブストラクト集, 名古屋大学 (I), p.58 (1989)
- 12) 二木昌次, 白石勝造, 松本精一郎; セラミックス, 24, 416 (1989)
- 13) 宇田雅広; 日本金属学会会報, 22, 412 (1983)
- 14) 大野 悟, 本間一広, 奥山秀男, 尾沢正也; 日本金属学会誌, 53, 936 (1989)
- 15) T. Yoshida, A. Kawasaki, K. Nakagawa and K. Akashi; *J. Mater. Sci.*, 14, 1624 (1979)
- 16) K. Sakanaka, A. Motoe, T. Tsunoda, T. Kameyama, and K. Fikuda; 9th Int. Symp. Plasma Chem., Symp. Proc., Vol. 2, p.882 (1989)
- 17) 二木昌次, 植村美喜男; 昭和63年度資源・素材関係学会

- 合同秋季大会分科研究会資料 [E], p.45 (1989)
- 18) T. N. Meyer, A. J. Becker, J. F. Edd, F. N. Smith and J. Liu ; 8 th Int. Symp. Plasma Chem., Vol. 4 , p.2006 (1987)
- 19) S. Futaki, T. Chonan, M. Uemura, and S. Nishii ; 9 th Int. Symp. Plasma Chem., Symp. Proc., Vol. 3 , p.119 (1989)
- 20) 明石和夫, 吉田豊信 ; *Denki Kagaku*, **44**, 140 (1976)
- 21) 玉生良孝, 吉田豊信, 明石和夫 ; *日本金属学会誌*, **51**, 737 (1987)
- 22) 李 享植 ; 第一回プラズマ材料工学シンポジウム要旨, 東大(工), プラズマ材料工学研究室, p.11 (1989)
- 23) 木島弼倫, 小西幹郎 ; *窯業協会誌*, **93**, 511 (1985)
- 24) 江口敬祐, 高 仁用, 菅原龍男, 李 享植, 吉田豊信 ; *日本金属学会誌*, **53**, 1236 (1989)
- 25) S. Matsumoto, M. Hino, and T. Kobayashi ; *Appl. Phys. Letters*, **51**, 737 (1987)
- 26) M. Kawarada, K. Kurihara, K. Sasaki, A. Teshima, and N. Koshino ; 1st Int. Conf. New Diamond Sci. and Technol., Program and Abstracts, p.42 (1988)
- 27) 二木昌次 ; 日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会第2分科会第4回研究会資料, p.5 (1989)
- 28) Y. Mitsuda, T. Yoshida, and K. Akashi ; *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 249 (1989)
- 29) 村上秀之, 永井燈文, 色川 徹, 吉田豊信, 明石和夫 ; 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 49 (1989)
- 30) 吉田豊信 ; 日本学術振興会プラズマ科学第153委員会第5回研究会資料, p.1 (1989)
- 31) 中条和秀 ; 第一回プラズマ材料工学シンポジウム要旨, 東大(工), プラズマ材料工学研究室, p.7 (1989)
- 32) K. Terashima, K. Eguchi, T. Yoshida, and K. Akashi ; *Appl. Phys. Letters*, **52**, 1274 (1988)
- 33) 武田紘一 ; *日本金属学会会報*, **10**, 822 (1985)
- 34) 竹内 順, 岡田知久, 吉田豊信, 明石和夫 ; *日本金属学会誌*, **52**, 711 (1988)
- 35) 浜谷秀樹 ; 第一回プラズマ材料工学シンポジウム要旨, 東大(工), プラズマ材料工学研究室, p.27 (1989)
- 36) H. Hamatani, T. Okada, and T. Yoshida ; 9 th Int. Symp. Plasma Chem., Symp. Proc., Vol. 3, p.1527 (1989)
- 37) T. Okada, H. Hamatani, and T. Yoshida ; *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 211 (1989)
- 38) 加藤哲男, 竹内宥公 ; *鉄と鋼*, **75**, 42 (1989)
- 39) 1st Int. Conf. New Diamond Sci. and Technol., (Sponsored by Japan New Diamond Forum), Tokyo, Japan, pp.20~235 (1988)
- 40) 稲川幸之助 ; *金属表面技術*, **39**, 54 (1989)
- 41) 三重野正寛, 吉田豊信, 明石和夫 ; *日本金属学会誌*, **52**, 199 (1988)
- 42) 三重野正寛, 吉田豊信 ; 第37回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集, 1989年秋季, 第2分冊, p.390 (1989)
- ~~~~~